

**Grafén nanoszerkezetek és más kétdimenziós anyagok kialakítása
és vizsgálata pásztázószondás módszerekkel**

PhD téziszfüzet

Magda Gábor Zsolt

Témavezető: Dr. Tapasztó Levente

Konzulens: Dr. Csonka Szabolcs

MTA Energiatudományi Kutatóközpont

Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet

BME Fizika Doktori Iskola

2017

A kutatások előzménye

Napjainkban a tudomány és az ipar robbanásszerű fejlődését éljük, mely során egyre újabb anyagok és technológiák látnak napvilágot. Az egyik ilyen anyag a 2004-ben felfedezett grafén, amit a réteges szerkezetű grafit egyetlen atomi rétegének izolálásával állítottak elő. A grafén kiemelkedő elektromos [Neto, 2009], mechanikai [Lee, 2008] és optikai [Nair, 2008] tulajdonságokkal rendelkezik, valamint lehetőséget ad újszerű fizikai jelenségek megfigyelésére [Kim, 2011]. A grafént számos alkalmazás szempontjából is intenzíven vizsgálják: kompozit anyagok [Stankovich, 2006], átlátszó és hajlékony vezető elektródák [Kim, 2009], valamint, a jelenlegi szilícium alapú technológiával ötvözve, új, kis fogyasztású és gyors elektronikai eszközök kialakítását megcélozva.

A grafén digitális elektronikai alkalmazásai szempontjából fontos kérdés, hogy hogyan lehet félvezetővé tenni az eredetileg félfémes, tiltott sávval nem rendelkező anyagot. A kvantumos bezártság kihasználása kézenfekvő lehetőség tiltott sáv nyitására, mely során a grafén síkjában kiválasztott egyik irány mentén a grafénban lévő töltéshordozókat egy meghatározott szélességű területre zárjuk be. Ennek egyik módja, ha a grafén síkból nanoszalagokat „vágunk” ki, amelyek mindössze néhány nanométer szélesek. Elméleti számolások alapján a nanoszalagok tulajdonságai erőteljesen függenek a szalag szélességtől, valamint az élek kristálytani orientációjától [Fujita, 1996]. A szalag orientációja mellett az élek minősége is fontos, mert az élek rendezetlensége befolyásolhatja a tiltott sáv méretét, illetve az eszköz elektromos karakterisztikáit is nagymértékben ronthatja.

Számos grafén nanoszalag előállítási módszert javasoltak már korábban [Wang, 2014], de egy olyan módszer kidolgozása, amely mindhárom elvárást teljesíti (kontrollálható szalag szélesség, él orientáció és jó minőségű élek), sokáig komoly kihívás maradt. Egy ilyen módszert dolgoztak ki a Nanoszerkezetek Osztályon, pásztázó alagútmikroszkóp (STM) litográfias eljárás formájában [Tapasztó, 2008], amely teljesíti a kitűzött három kritériumot. Azonban az először alkalmazott grafit hordozó jelentősen megnehezítette a nanoszalagok tulajdonságaink vizsgálatát, a hordozóhoz való csatolás miatt. Ezért, a doktori munkám során, arany felületen alakítottam ki grafén nanoszalagokat STM litográfias eljárás segítségével, amely lehetővé tette a nanoszalagok elektromos tulajdonságainak szisztematikus feltérképezését.

A grafén sikere nyomán több réteges szerkezetű anyag esetében is megpróbálkoztak egyetlen réteg izolálásával, amely számos esetben sikerrel is járt, mint például a fekete foszfor,

a bór-nitrid és a különböző átmenetifém kalkogenid kristályok esetében. Utóbbi anyagok már tömbi formában is változatos fizikai tulajdonságokat mutatnak, vannak köztük félvezetők (MoS_2 , WSe_2), félfémek (TiS_2 , TiSe_2) vagy éppen szupravezető anyagok (NbS_2 , NbSe_2), így kétdimenziós változatuktól is arra számíthatunk, hogy új vagy az eddigieknél hatékonyabb eszközök alapját képezzék. Ilyen átmenetifém dikalkogenid egyrétegek atomi szerkezetét vizsgáltam STM segítségével a doktori munkám folyamán.

Célkitűzések

A doktori kutatómunkám egyik legfontosabb célkitűzése volt, hogy szisztematikusan feltérképezzem a grafén nanoszalagok atomi- (szélesség, él-orientáció) és elektronszerkezete között jósolt szoros összefüggéseket. Ezek, a grafén nanoszalagok fizikájának megértésén túl, azért is különösen fontosak, mert lehetővé teszik a nanoszalagok elektromos tulajdonságainak (tiltott sáv) széles tartományban történő hangolását, a szalag geometriája segítségével, amely a grafén nanoelektronikai alkalmazásainak az alapját képezheti. A vizsgálathoz szükséges grafén nanoszalagokat STM litográfias eljárással alakítottam ki nanométeres pontossággal és jól meghatározott él orientációval, majd alagútspektroszkópiai mérésekkel vizsgáltam a nanoszalagok elektronszerkezetét.

A grafén esetén használt vizsgálati módszerek jelentős része alkalmazható egyéb kétdimenziós anyagok vizsgálatára is. Doktori munkám másik fontos célkitűzése az volt, hogy az átmenetifém kalkogenidek családjának egyik legintenzívebben kutatott tagjának, a 2D MoS_2 kristálynak, az atomi hibaszerkezetét feltárjam STM mérések segítségével. Ez azért különösen fontos, mert szemben a grafénnal, MoS_2 egyrétegek esetében jelentős szerkezeti hiba koncentráció várható, amely nagymértékben befolyásolja tulajdonságaikat. Ehhez először még szükség volt egy olyan exfoliációs módszer kidolgozására, amellyel STM mérésekhez megfelelő méretű és minőségű MoS_2 egyrétegek állíthatók elő.

Vizsgálati módszerek

A grafén és MoS_2 egyrétegek vizsgálatához elsősorban pásztázó alagútmikroszkópot (STM) használtam, amely lehetővé teszi a 2D kristályok szerkezetének atomi felbontású leképezését, valamint elektronszerkezetének vizsgálatát alagútspektroszkópiai üzemmódban. Szintén STM segítségével alakítottam ki, közel atomi pontossággal, grafén nanoszerkezeteket. Ekkor, leképezés helyett, az STM tű és a minta között folyó alagútáramot a minta felületének

nagypontosságú lokális módosítására, kémiai marására alkalmaztam. Ez az eljárás a létező legpontosabb nanolitográfias módszer 2D anyagok megmunkálására.

Új tudományos eredmények

- 1) Arany (111) felületre transzferált kémiai gőzfázisú leválasztással előállított grafén pásztázó alagútmikroszkóp litográfias megmunkálásával karosszék élű grafén nanoszalagokat alakítottam ki a 3 – 10 nanométeres szélesség tartományban. Ezek a szalagokon, alagútspektroszkópiás mérésekkel, először sikerült kísérletileg szisztematikusan megfigyelni a kvantumos bezártság által nyitott tiltott sáv nagysága és a grafén nanoszalag szélessége közötti alapvető összefüggést, amely kitűnő egyezést mutat az első elvekből számolt elméleti eredményekkel.

Tézisponthoz tartozó cikkek: [T1], [T2]

- 2) STM litográfias eljárás segítségével, arany (111) hordozó felületén kialakított, különböző szélességű cikcakk élű grafén nanoszalagokon pásztázó alagútspektroszkópiás mérésekkel először figyeltem meg egy éles félvezető-fém átmenetet a szalag szélességének a függvényében. Azt tapasztaltam, hogy ezekben a grafén nanoszalagokban 7 nanométeres szélesség alatt tiltott sáv nyílik, melynek nagysága a grafén nanoszalag szélességtől függ, míg 8 nanométer szalagszélesség felett fémes viselkedést mutatnak.

A dőpolás és hőmérséklet hatását is figyelembe vevő Hubbard modell átlagtér közelítésén alapuló elméleti számolásokkal kimutatható, hogy az általam megfigyelt jelenség alapja, a cikcakk orientációjú grafén nanoszalagok élein kialakuló mágneses rend. A fém-félvezető átmenet pedig a két él közötti mágneses csatolás antiferromágneses (félvezető) és ferromágneses (fémes) konfigurációja közötti átmenetnek felel meg. Ezáltal a megfigyelésem elsőként szolgáltat indirekt, de egyértelmű kísérleti bizonyítékot cikcakk kristálytani orientációjú grafén éleken létrejövő szobahőmérsékleten is stabil mágneses rendeződésre.

Tézisponthoz tartozó cikk: [T2]

- 3) Egy új exfoliációs előállítási módszert dolgoztam ki MoS₂ egyrétegek előállítására, amely a kénatomok és az arany hordozó között fellépő kémiai affinitás miatt megnövekedett adhéziót használja ki. Kimutattam, hogy ez a módszer, a grafén esetében elterjedt ragasztószalagos módszerrel elérhető, néhány mikrométeres laterális

kiterjedésű MoS₂ egyrétegek helyett, tipikusan több száz mikrométer laterális kiterjedésű kétdimenziós MoS₂ kristályokat eredményez. Kísérletileg igazoltam, hogy a módszer általánosan alkalmazható 2D átmenetifém- szulfid, szelenid és tellurid kristályok létrehozására.

Tézisponthoz tartozó cikk: [T3]

- 4) Először sikerült pásztázó alagútmikroszkópos mérésekkel atomi skálán leképezni 2D MoS₂ kristályok szerkezeti ponthibáit. Az atomi felbontású felvételeken a ponthibák helye és a kénatomok rácspontjainak összehasonlításával megállapítottam, hogy a MoS₂ egyrétegekben megjelenő natív ponthibák kén vakanciák. Pásztázó alagútmikroszkópos mérések és sűrűség funkcionál elméleti számítások összehasonlításával sikerült azonosítani a kénatom vakanciák által a tiltott sáv belsejében létrehozott lokalizált elektronállapotokat, amelyek háromszöges és körkörös szimmetriájú állapotokként jelennek meg az STM mérésekben.

Tézisponthoz tartozó cikk: [T4]

Irodalmi hivatkozások listája

- [Neto, 2009] Neto, AH Castro, et al. "The electronic properties of graphene." Reviews of modern physics 81.1 (2009): 109.
- [Lee, 2008] Lee, Changgu, et al. "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene." science 321.5887 (2008): 385-388.
- [Nair, 2008] Nair, R. R., et al. "Fine structure constant defines visual transparency of graphene." Science 320.5881 (2008): 1308-1308.
- [Kim, 2011] Kim, Kinam, et al. "A role for graphene in silicon-based semiconductor devices." Nature 479.7373 (2011): 338-344.
- [Stankovich, 2006] Stankovich, Sasha, et al. "Graphene-based composite materials." nature 442.7100 (2006): 282-286.
- [Kim, 2009] Kim, Keun Soo, et al. "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes." nature 457.7230 (2009): 706-710.
- [Fujita, 1996] Fujita, Mitsutaka, et al. "Peculiar localized state at zigzag graphite edge." Journal of the Physical Society of Japan 65.7 (1996): 1920-1923.

- [Wang, 2014] Wang, Xinran, and Yi Shi. "Fabrication Techniques of Graphene Nanostructures." (2014): 1-30.
- [Tapasztó, 2008] Tapasztó, Levente, et al. "Tailoring the atomic structure of graphene nanoribbons by scanning tunnelling microscope lithography." *Nature nanotechnology* 3.7 (2008): 397-401.

A tézispontokhoz kapcsolódó tudományos közlemények

- [T1] P. Nemes-Incze, L. Tapasztó, G. Zs. Magda, Z. Osváth, G. Dobrik, X. Jin, C. Hwang, L. P. Biró: Graphene nanoribbons with zigzag and armchair edges prepared by scanning tunneling microscope lithography on gold substrates, *Applied Surface Science*, **291**, 48-52, (2014)
- [T2] G. Zs. Magda, X. Jin, I. Hagymási, P. Vancsó, Z. Osváth, P. Nemes-Incze, C. Hwang, L. P. Biró, L. Tapasztó: Room-temperature magnetic order on zigzag edges of narrow graphene nanoribbons, *Nature*, **514**, 608–611 (2014)
- [T3] G. Zs. Magda, J. Pető, G. Dobrik, C. Hwang, L. P. Biró, L. Tapasztó: Exfoliation of large-area transition metal chalcogenide single layers, *Scientific Reports*, **5**, 14714 (2015)
- [T4] P. Vancsó, G. Z. Magda, J. Pető, J. Y. Noh, Y. S. Kim, C. Hwang, L. P. Biró, L. Tapasztó: The intrinsic defect structure of exfoliated MoS₂ single layers revealed by Scanning Tunneling Microscopy, *Scientific Reports*, **6**. (2016)

További tudományos közlemények

5. P. Nemes-Incze, G. Magda, K. Kamarás, L. P. Biró: Crystallographically selective nanopatterning of graphene on SiO₂, *Nano Research*, **3**(2), 110-116 (2010)
6. P. Nemes-Incze, G. Magda, K. Kamarás, L. P. Biró: Crystallographic orientation dependent etching of graphene layers, *Physica Status Solidi (c)*, **7**(3-4), 1241-1245 (2010)
7. P. Süle, M. Szendrő, G. Z. Magda, C. Hwang, L. Tapasztó: Nanomesh type graphene superlattice formation on Au(111) substrate, *Nano Letters*, **15**(12), 8295-8299 (2015)

8. A. A. Koós, P. Vancsó, G. Z. Magda, Z. Osváth, K. Kertész, G. Dobrik, C. Hwang, L. Tapasztó, L. P. Biró: STM study of the MoS₂ flakes grown on graphite: A model system for atomically clean 2D heterostructure interfaces, *Carbon*, **105**, 408-415 (2016)

A tudományon publikációimra eddig több mint 300 független hivatkozás érkezett