

Doktori értekezés

Dobrik Gergely

2014

Szén alapú nanoarchitektúrák kialakítása és jellemzése pásztázószondás módszerekkel

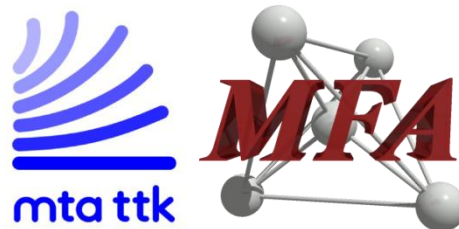
Dobrik Gergely

Témavezető

Prof. Biró László Péter,
az MTA levelező tagja

Konzulens

Dr. Tapasztó Levente



*Természettudományi Kutatóközpont
Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet*



*ELTE Fizika Doktori Iskola - mb. vezető: Dr. Palla László
[Anyagtudomány és szilárdtestfizika – vezető: Prof. Lendvai János]*

Tartalomjegyzék

Rövidítések jegyzéke	4
1.Bevezetés	5
1.1.Motiváció	6
1.2.A szén kristálytani módosulatai	9
1.3.Grafén	12
1.3.1.A grafén története	14
1.3.2.Grafén előállítása különböző módszerekkel	16
1.3.3 A grafén elektronszerkezete és ennek következményei	19
1.4.Grafén nanoszerkezetek	27
1.4.1.Grafén nanoszalagok szerkezete	29
1.4.2.Elektronszerkezeti tulajdonságok	30
1.4.3.Nanoszerkezetek létrehozása	35
2.Vizsgálati módszerek és berendezések	42
2.1.Pásztázószondás mikroszkópia	43
2.1.1.Pásztázó alagútmikroszkóp (STM)	44
2.1.2.Pásztázó atomerő mikroszkóp (AFM)	51
2.2.Ionimplantáció	53
3.Saját eredmények bemutatása	56
3.1 STM nanolitográfia	57
3.1.1.Vágási eljárás	57

3.1.2.Egyszerű struktúrák kialakítása és vizsgálata	63
3.1.3.Összetett struktúrák kialakítása és vizsgálata	73
3.1.4.Vágás különböző hordozókon	81
3.1.5. Összefoglalás	85
3.2.Karosszék élű szén nanoarchitektúrák kialakítása oxidáció segítségével	86
3.2.1.Kísérleti összeállítás	86
3.2.2.Oxidációs folyamat	93
3.2.3.Az oxidációs paraméterek hatása	95
3.2.4.Szennyezők hatása	97
3.2.5 Előre tervezett grafén nanoarchitektúrák és hálózatok kialakítása	99
3.2.6 Összefoglalás	108
4.Összefoglalás	109
5.Summary	110
6. Tézispontok	111
7. Köszönetnyilvánítás	114
8. Saját publikációk listája	115
Hivatkozások	117

Rövidítések szöszedete

AFM	–	Atomic Force Microscope	–	(Atomerő mikroszkóp)
CITS	–	Current Imaging Tunneling Spectroscopy	–	(Alagút spektroszkópai térképezés)
CNT	–	Carbon Nanotube	–	(Szén nanocső)
CTE	–	Carbo-thermal Etching	–	(Karbo-termikus marás)
CVD	–	Chemical Vapor Deposition	–	(Gőzfázisú kémiai leválasztás)
FLG	–	Few Layer Graphite	–	(Néhány rétegű grafit)-[10 réteg szám felett]
FLG	–	Few Layer Graphene	–	(Néhány rétegű grafén)-[10 réteg szám alatt]
GNR	–	Graphene Nanoribbon	–	(Grafén nanoszalag)
HOPG	–	Highly Oriented Pyrolytic Graphite	–	(Közel tökéletesen orientált pirolitikus grafit)
L(S)DA	–	Local (Spin) Density Approximation	–	(Lokális (spin) sűrűség közelítés)
MWNT	–	Multi Wall Nanotube	–	(Többfalú nanocső)
QHE	–	Quantum Hall Effect	–	(Kvantum Hall effektus)
SEM	–	Scanning Electron Microscope	–	(Pásztázó elektronmikroszkóp)
SPM	–	Scanning Probe Microscope	–	(Pásztázószondás mikroszkóp)
STL	–	Scanning Tunneling Lithography	–	(Pásztázó alagútáram lithográfia)
STM	–	Scanning Tunneling Microscope	–	(Pásztázó alagút mikroszkóp)
STS	–	Scannig Tunneling Spectroscopy	–	(Pásztázó alagút spektroszkópia)
SWNT	–	Single Wall Nanotube	–	(Egyfalú nanocső)
TEM	–	Transmission Electron Microscope	–	(Transzmissziós elektronmikroszkóp)
TRT	–	Thermal Release Tape	–	(Hőre elengedő ragasztószalag)

1. Bevezetés

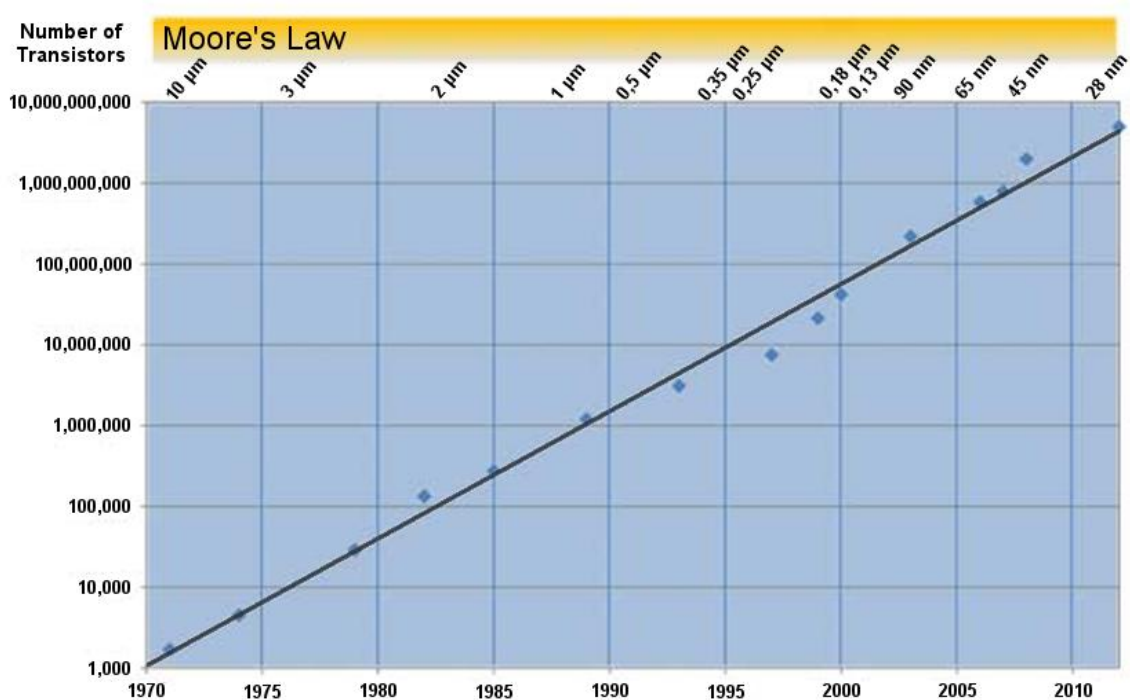
Rohamosan fejlődő világunk egyre újabb és újabb technológiákat és anyagokat hív életre. Ilyen anyagok például a szén nanoszerkezetek. Köztük is kiemelkedő szerepet tölt be a nemrégiben felfedezett grafén [1]. A grafén a grafit egyetlen atomi vastagságú rétege, egy szénatomokból felépülő kétdimenziós kristály. Jelentőségét jól példázza, hogy 2010-ben a fizikai Nobel díjat Konstantin Novoselov és Andre Geim kapták a grafénkutatás elindításáért. A grafén kutatása, azóta is töretlenül ível felfelé. Évről évre egyre több tudományos publikáció jelenik meg a témakörben (a Web Of Science alapján 2012-ben megjelent grafénnel foglalkozó cikkek száma: 7969).

Korunk egyik nagy kihívása a nanométeres méretskálájú világ meghódítása. A technológiai fejlődés megköveteli újabb módszerek kidolgozását, melyek lehetővé teszik, hogy a nanoméretű skálán is létre tudjunk hozni különböző szerkezeteket, és vizsgálni is tudjuk őket. Számtalan új lehetőséget nyit meg számunkra ez a terület. Talán érdemes felidézni a Nobel-díjas Richard Feynman gondolatait. Az Amerikai Fizikai Társulat 1959. márciusi találkozásán Feynman tömören, de igen előrelátó módon vázolta fel a jövő kihívásait: olyan számítógépek építését javasolta, melyekben a drótok vastagsága kevesebb, mint 100 atom, olyan mikroszkópot, amivel egyedi atomokat láthatunk, olyan eszközöket, melyekkel egyenként manipulálhatjuk az atomokat, olyan áramköröket, melyek a kvantált energiaszinteken, vagy a kvantált spin állapotokon alapulnak. Híressé vált mondása: "Rengeteg hely van még odalent" (There's plenty of room at the bottom).

Jelen munka elsődleges célja, olyan újszerű nanomegmunkálási módszerek kidolgozása és optimalizálása, melyek segítségével egy, illetve néhány rétegű grafén nanoszerkezetek hozhatók létre. Ezen módszerek részben a pásztázószondás mikroszkópok alkalmazására, részben, pedig szelektív kémiai marási eljárásokra épülnek. Az így kialakított nanoméretű objektumok vizsgálata elsősorban STM és AFM mikroszkópokkal történt, de jelentős szerepet kaptak más vizsgálati módszerek is, mint például az optikai mikroszkópia.

1.1. Motiváció

Napjainkban a mikro- és lassan a nano-elektronika az élet minden területén jelentős szerepet játszik. Az elmúlt évtizedekben töretlenül zajlott az integrált áramkörök méreteinek csökkenése a Moore törvény által megjósolt módon és várhatóan ennek megfelelően folytatódik (1.ábra).



1.ábra; Moore törvénye által meghatározott, várható tranzisztor méret csökkenés, az idő függvényében [2]

Eddig a felmerült technológiai korlátokon mindig sikerült túllépni, azonban a tíz nanométer alatti tartományban megjelenő fizikai korlátok áthághatatlanak tűnnek a jelenlegi, szilícium alapú technológiával. A manapság elérhető legkisebb tranzisztorméret 22 nm, ami már önmagában is lehetetlennek tűnt egy évtizeddel ezelőtt, ugyanis az ezt létrehozó fotolitográfias eljárás 193 nm-es hullámhosszúságú fényt használ. Várhatóan egy évtizeden belül elérjük viszont azt a küszöböt, ahol az elektronok érzékelnéi fogják a szilárdtest határait, amelyben mozognak, az eszközök nem fognak többé az eddig jól bevált elvek alapján működni. A további

méretcsökkentés tehát technológiai váltást fog kikényszeríteni. Szükségünk lesz olyan anyagokra, illetve kvantummechanikai folyamatokon alapuló működési elvekre, amikkel az adatfeldolgozási kapacitásunk töretlen fejlődését fent tudjuk tartani.

A szén nanocsövek felfedezésével (CNT) [3] új lehetőségek nyíltak meg a nanoméretű áramköri elemek kutatásában is. A szén nanocsövek szerkezetüktől függően elektromosan fémes vagy félvezető típusúak lehetnek (különböző átmérőjű, illetve kiralitású nanocsövek különböző szélességű tiltott sávval rendelkeznek). Természetesen adódik a gondolat, hogy például digitális elektronikában e tulajdonságuk kihasználható-e? Ehhez előre definiált szerkezetű nanocsöveket, előre meghatározott módon, nanométeres pontossággal egy adott helyre kell helyezni. Sajnos ez több, máig nem teljesen megoldott problémába ütközik. Először is, a mai napig nem megoldott, hogy adott kiralitású és átmérőjű (azaz adott tiltott sávú) nanocsövet előre tervezetten növelesszenek. Ugyanis, a különböző növesztési eljárások során többféle átmérőjű és/vagy kiralitású nanocső keletkezik. Ha valahogy ezt mégis sikerülne megoldani (vagy esetleg szét lehetne válogatni a nanocsöveket [4,5]) akkor is marad egy fontos probléma. Mégpedig az, hogy ezeket a nanocsöveket valahogy meg kell, tudjuk „fogni” és a megfelelő pozícióba (áramkörbe) rendezni. Ha figyelembe vesszük, hogy egy korszerű processzor hány tranzisztort tartalmaz, hamar kiszámolhatjuk, hogy egy nanocsövekből felépülő processzor legyártása rengeteg időt venne igénybe a jelenleg rendelkezésre álló eljárásokkal.

A fent vázolt nehézségek megoldásában játszhat szerepet a grafén [6], amelynek számtalan érdekes és különleges fizikai tulajdonsága van, ahogy azt a későbbiekben részletesebben tárgyalni fogom. Viszont az elektronikai alkalmazások szempontjából, van a grafénnek egy lényeges hátránya, mégpedig az, hogy nem rendelkezik tiltott sávval.

Ha a grafénben lévő töltéshordozó (elektron, lyuk) egy elektrosztatikus potenciálfallal találkozik, akkor közel 1-es (azaz teljes) valószínűséggel halad rajta keresztül (bizonyos beesési szögek esetén), a potenciálgát szélességétől és magasságától függetlenül (13.ábra). Ezt a jelenséget hívják Klein paradoxonnak [7]. Ennek következménye, hogy ha a grafén töltéshordozóit „csapdába” akarjuk zárni, akkor ezt nem lehet a félvezető technológiában megszokott módon, elektromos potenciálfallal (kapufeszültséggel), hanem csak a grafén fizikai felszabdalásával, azaz grafén nanoszerkezetek létrehozásával. Grafén nanoszerkezetek, például

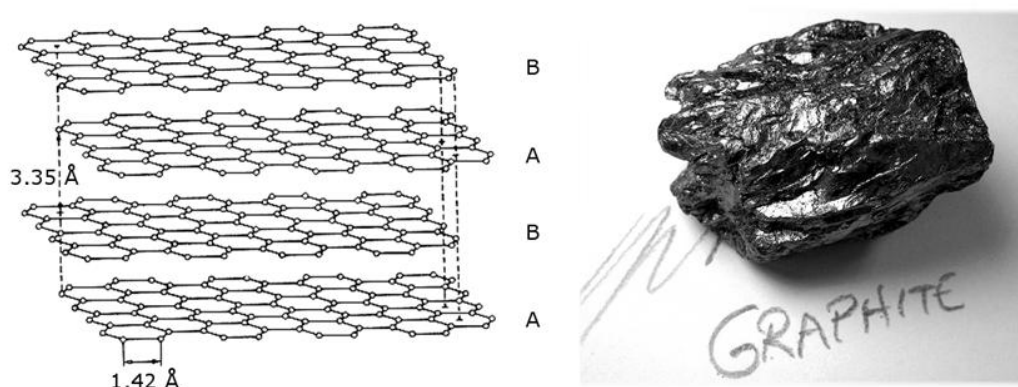
nanoszalagok létrehozásával lehetővé válik, hogy a grafén töltéshordozóit bezárjuk, és ezáltal egy tiltott sávot indukáljunk, amely elengedhetetlen feltétele a digitális elektronikai alkalmazásoknak.

Ehhez azonban képesnek kell lennünk a grafén atomi szerkezetét nanométeres pontossággal megmunkálni, ráadásul az így létrehozott grafén élek kristálytani irányát is szabályozni kell a tulajdonságok pontos kontrollálása érdekében [7]. Az itt bemutatott eredmények előtt nem léteztek olyan nanoskálájú megmunkálási eljárások, amelyek ezt lehetővé tennék. Doktori értekezésemben két olyan törekvés eredményeit is bemutatom, amelynek célja egy ilyen nagy pontosságú grafén nanomegmunkálási módszer kidolgozása.

1.2. A szén kristálytani módosulatai

A szénatom a periódusos rendszer hatodik eleme, elektronjainak száma hat, amelyek az alapállapotban a következő konfigurációt veszik fel: $1s^2 2s^2 2p^2$. Ezen atompályák keveredésével a szénatomok változatos kötéseket tudnak létrehozni, az eddig ismert szénvegyületek száma több mint 20 millió. Ezek az anyagok egymástól igen eltérő fizikai tulajdonsággal rendelkeznek. A szén magának az életnek is az alapeleme. Kötéseinek sokfélesége miatt jöhettek létre olyan bonyolult kémiai folyamatok, amik eredményeként az élet kifejlődhetett.

Talán a legismertebb szén kristály a grafit (2.ábra). A grafit alapja a szénatomok hatszöges rácsából felépülő kétdimenziós kristály. Ezen síkok egymásra rétegzett szerkezete a grafit.



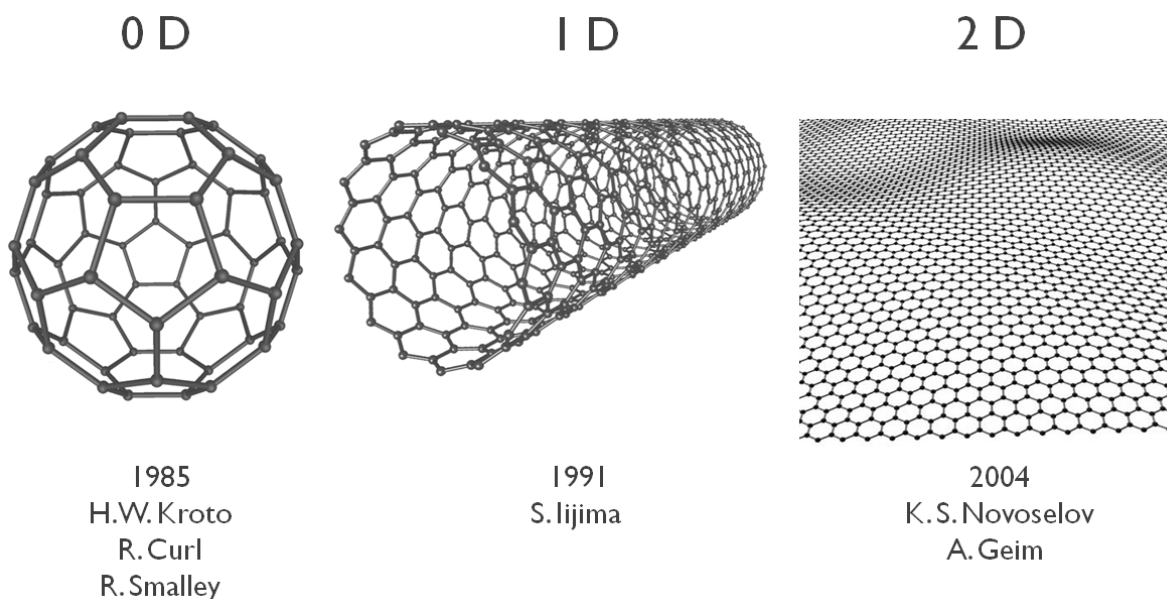
2.ábra; A grafit szerkezete [8]

A síkon belül a szénatomok közötti erős kovalens kötések 120° -ot zárnak be. A kötési távolság $1,42 \text{ \AA}$. A grafit hatszöges rácsát alkotó szénatomokat σ pályák kötik össze, amelyek sp^2 típusú hibridizáció során jönnek létre egy s és két p elektronpálya szuperpozíciójából. A fennmaradó p pályák által alkotott rendszert, amely merőleges a hatszöges rács síkjára, π pályáknak nevezzük. Mivel energiában ez esik legközelebb a Fermi-szinthez, ezen π pályákból alkotott delokalizált elektronrendszer játssza a döntő szerepet a grafit elektromos tulajdonságainak a meghatározásában. Az egyes síkok között Van der Waals erők hatnak. A síkok közötti távolság $3,35 \text{ \AA}$. A grafit síkok egymáshoz képest többféle elrendezést vehetnek fel. A

leggyakoribb az úgynevezett ABAB rétegződés. Ekkor a rétegek úgy helyezkednek el, hogy az egyik rétegben egy szénatom a másik réteg hatszögének közepére kerül, míg minden második szénatom mindkét síkban, ugyanabban a pozícióban található. A grafit szerkezete meghatározza tulajdonságait is. A grafit elektromosan jó vezető, fémes tulajdonsággal bír, bár vezetőképessége a síkok mentén több nagyságrenddel nagyobb, mint azokra merőlegesen. Színe fekete/szürke. Mechanikailag a síkokkal párhuzamosan „puha” anyagként viselkedik, mert a síkokat másodrendű kötések tartják össze, így könnyen elcsúsznak/szétválhatnak a rétegek. Ezért tudunk például a ceruzával írni a papírra.

A másik közismert szén allotróp a gyémánt. Bár ugyanúgy kizárólag szénatomokból épül fel, mint a grafit, tulajdonságai merőben eltérnek tőle. A gyémánt az egyik legkeményebb ismert anyag. Elektromosan szigetelő, tiltott sávja 5,5 eV. A kristályban a szénatomok elektronjai négy σ kötést hoznak létre (sp^3 -as hibridizáció), tetraéderes formában a kötések egymással bezárt szöge $109,5^\circ$.

A szén további kristálytani allotróp módosulatai, jóval újkeletűbbek és a dimenzionalitásuk kettő, egy vagy nulla (3.ábra). Ennek megfelelően kiterjedésük rendre egy, kettő, vagy három irányban is a nanométeres tartományba esik.



3.ábra; Szén nanoszerkezetek családja (felfedezőik és a felfedezés évszáma).

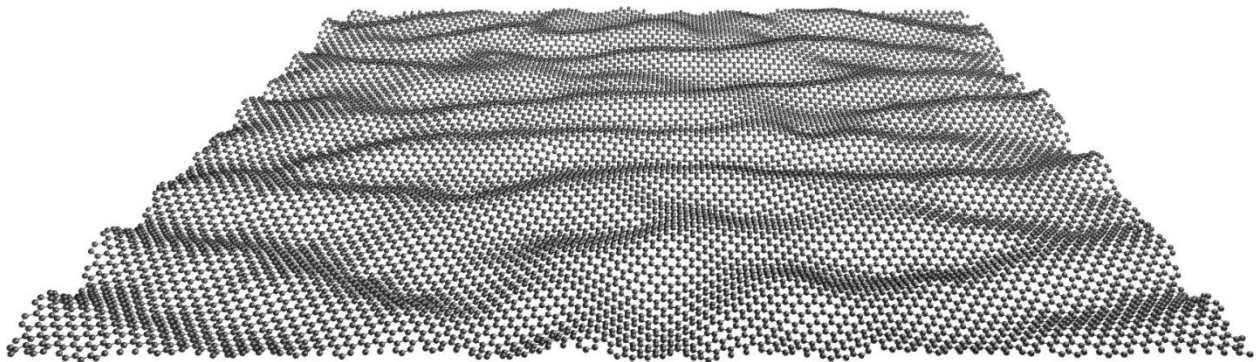
A szén nanoszerkezetek egy különleges csoportot alkotnak, amelynek időrendben első tagjai a fullerének. A fulleréneket 1985-ben fedezte fel Harold Kroto, Robert Curl, Richard Smalley, James R. Heath és Sean O'Brien, melyért 1996-ban Kroto, Curl és Smalley kémiai Nobel-díjat kaptak [9]. A fulleréneket hat, illetve ötszöges gyűrűkben elhelyezkedő szénatomok építik fel. Az egyik legstabilabb szerkezet a C_{60} , amiben minden ötszöget hatszögek vesznek körül. Ezt a fullerént hívják Buckminster-fullerénnek (3.ábra).

Időrendben, a szén nanoszerkezetek családjának következőként felfedezett tagjai a szén nanocsövek (3.ábra). Felfedezésük 1991-ben Sumio Iijima nevéhez köthető [3]. A nanocsövek mint ahogyan a nevük is sejteti nanométeres átmérőjű csövek, amelyek hossza a néhány mikrontól a centiméteres tartományig változik. Két fő nanocső típust különböztetünk meg. Vannak egyfalú nanocsövek (SWNT) és többfalú nanocsövek (MWNT). A nanocsöveket úgy is elképzelhetjük, mintha egy grafit (grafén) réteget elvágunk volna és különböző irányokban felcsavartuk volna, egy tökéletes hengerré. A többfalú nanocsövek növekvő átmérővel koaxiálisan egymásba helyezett egyfalú nanocsövek szerkezeteként képzelhetők el. A rétegek egymással Van der Waals kölcsönhatásban vannak, így kötéstávolságuk a grafit rétegtávolságához közelít. A szén nanocsövek átmérőjük és kiralitásuk (a szén-szén kötéseknek a cső tengelyéhez viszonyított iránya) függvényében, más-más elektronszerkezettel rendelkeznek. Így az egyfalú szén nanocsövek között egyaránt találunk fémes, illetve különböző nagyságú tiltott sávval rendelkező félvezető tulajdonságúakat is.

A szén nanoszerkezetek családjának legújabb tagja a 2004-ben kísérletileg létrehozott grafén [1] (3.ábra). Habár szigorúan véve a grafén a grafitból származtatható (a kötéseit azonosak a grafit síkbeli kötéseivel), de a fizikai tulajdonságai merőben eltérnek a tömbi grafit tulajdonságaitól. Így például különleges az elektronszerkezete [7], de a mechanikai tulajdonságai is egyediek [10]. A grafén tulajdonságainak tárgyalására a következő fejezetben térek ki részletesen.

1.3. Grafén

A grafén a grafit egyetlen atomi rétege, a létező legvékonyabb anyag. Kétdimenziós kristály, ami maga után vonja, hogy elektronrendszere egy valódi kétdimenziós elektrongáz [11]. Sokáig azt tartották, hogy szobahőmérsékleten nem létezhet ehhez hasonló kétdimenziós kristály. Landau és Peierls mutatta meg, hogy az ilyen kristály termodinamikailag instabil, azaz a termikus fluktuációk olyan mértéket öltenek, hogy az atomi kötések torzulnak, illetve felszakadnak [12,13]. Ezt bizonyították később Mermin [14] számolásai is. A grafén viszont rácsfoltni látszik ezekre. Felfüggesztve (tehát úgy, hogy nem érintkezik hordozóval) szobahőmérsékleten is stabil marad. Azonban szigorúan véve a grafén sem marad tökéletesen kétdimenziós, ugyanis, ha megvizsgáljuk, azt találjuk, hogy nanométeres skálán hullámossá válik véges hőmérsékleten [15] (5.ábra). Ezen hullámok között csatolások jönnek létre, amik stabilizálják a grafént, ezért úgy is tekinthetünk rá, mint egy 2+1 dimenziós anyagra.



5.ábra; Szuszpendált grafén lemez numerikus szimulációs képe [16]

A grafén számtalan okból tarthat igényt a kutatók figyelmére. Talán egyik legfontosabb és legkülönlegesebb tulajdonsága, az elektronszerkezetében rejlik. Alacsony energián (a Fermi szinthez közel) a diszperziós relációja lineáris [7,17]. Ezért a Fermi energia közelében a töltéshordozók hasonlóan viselkednek, mint a fotonok, azaz sebességük független az energiájuktól. A grafén elektronszerkezetének részletesebb tárgyalását az 1.3.3. fejezetben találhatjuk.

A grafén rendkívüli mechanikai és hővezetési tulajdonságokat mutat [10, 18]. E tulajdonságok kiaknázásának egyik lehetősége a különféle grafénnel adalékolt kompozitok és kerámiák [19]. A grafén szakítószilárdsága 200-szor nagyobb, hővezetési tényezője pedig 60-szor jobb, mint az acélé [10]. Optikai tulajdonságai is meglepőek [20,21]. Annak ellenére, hogy egy egyetlen atom vastag kristály, mégis a ráeső fény nem elhanyagolható részét elnyeli, így látható optikai mikroszkópban is. Az egyetlen réteg fényelnyelési értéke: $\pi * \alpha = 2,3\%$, ahol α a finomszerkezeti állandó [22]. Jó átlátszóságát és kiváló elektromos vezetőképességét több jövőbeli alkalmazás is kihasználja, például a grafén alapú LCD kijelzők, érintőképernyők vagy napelemek [23].

A grafén a jövő elektronikájának az építőköve lehet [24]. Az IBM 2010 februárjában bejelentette, hogy sikerült létrehozni olyan, grafén alapú tranzisztorokat (a vonalszélessége 240 nm volt), melyek működési frekvenciája 100 GHz [25]. Ez messzemenően meghaladja a jelenlegi szilícium alapú technológia paramétereit.

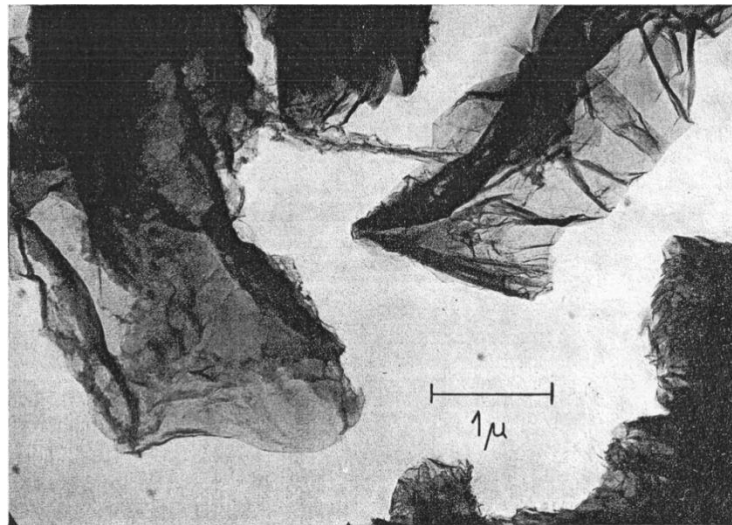
Egyéb érdekes és különleges tulajdonságait még lehetne sorolni, de anélkül is láthatjuk, hogy egy újszerű anyaggal van dolgunk, amely számtalan új fizikai tulajdonságot és alkalmazást hívhat életre. A témakörben megjelent publikációk száma évről évre, hatványfüggvény szerűen nő [26], így a grafén kutatás a mai napig egyike a legnagyobb figyelmet vonzó témáknak.

1.3.1. A grafén története

A 2010-es fizikai Nobel díjat Novoselov és Geim kapta a graféneen végzet úttörő munkásságukért [1,6,7,11,15,20,21,22, 27 , 28]. Pontosabban a Nobel díj bizottság a következőképpen fogalmazott: "for groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material graphene". Viszont a grafén története nem itt kezdődik.

P. R. Wallace amerikai elméleti fizikus már 1947-ben kiszámolta a grafén elektronszerkezetét [17]. Alapvetően a grafit elektronszerkezete volt a cél, de mint tudjuk a grafit, gyengén kölcsönható grafén rétegek sokasága. Ebben az időben még úgy tartották, hogy a grafén, mint önálló anyag nem létezhet.

Az első kísérleti előállítás Von Boehm nevéhez köthető, aki 1962-ben közölte eredményeit „Vékony szénfóliák” címen [29,30] (6.ábra). Grafit-oxid redukálásával állított elő grafit lemezeket, és köztük grafént is. Elektronmikroszkóppal vizsgálva meghatározta azok vastagságát és azt találta, hogy van egyetlen réteg vastag grafit lemez is.



6.ábra; Grafén lemezek, TEM kép [29,30].

Bár meg kell jegyezni, hogy a mai ismereteink szerint nem lehetséges a grafit-oxidból tökéletesen visszaállítani a hibátlan grafén (grafit) rácsot.

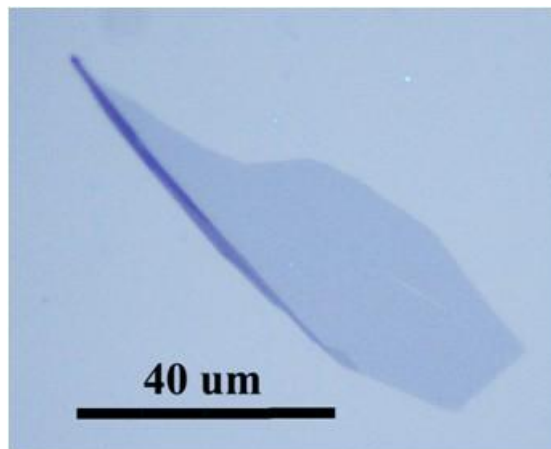
Majd eljött a 2004-es év és megjelent Novoselov és Geim cikke [1]. Ők a grafit rétegek mechanikai szétválasztásával állították elő a grafént és felismerték, hogy megfelelő felületen (olyan Si egykristály, amelynek tetején 300 nm vastag oxid réteg található), akár az egyetlen atomi réteg vastag grafén is észlelhetővé válik, egy optikai mikroszkópban [21]. A másik nagy előrelépés akkor történt, amikor elvégezték azokat a méréseket [11,31,32] melyekkel igazolták, hogy a grafénben a vezetés valóban, nulla effektív tömegű, Dirac-fermionoktól származik. Ez úgy történt, hogy kimutatták, hogy a kvantum Hall effektus (QHE) anomálisan viselkedik, ahogy az a tömeg nélküli Dirac fermionoktól elvárható. Ekkor kezdődött el a grafén igazi előretörése.

Bár a grafén létezésének felismerése nem a két manchesteri tudós egyedüli érdeme, de ők voltak azok, akik teljes mértékben felismerték különlegességét és a benne rejlő lehetőségeket, valamint széles körben hozzáférhetővé tették ezt az első 2D anyagot és ezzel elindították, a grafén felívelő karrierjét.

1.3.2. Grafén előállítása különböző módszerekkel

Az alábbiakban szeretném bemutatni a grafén legfontosabb előállítási módszereit.

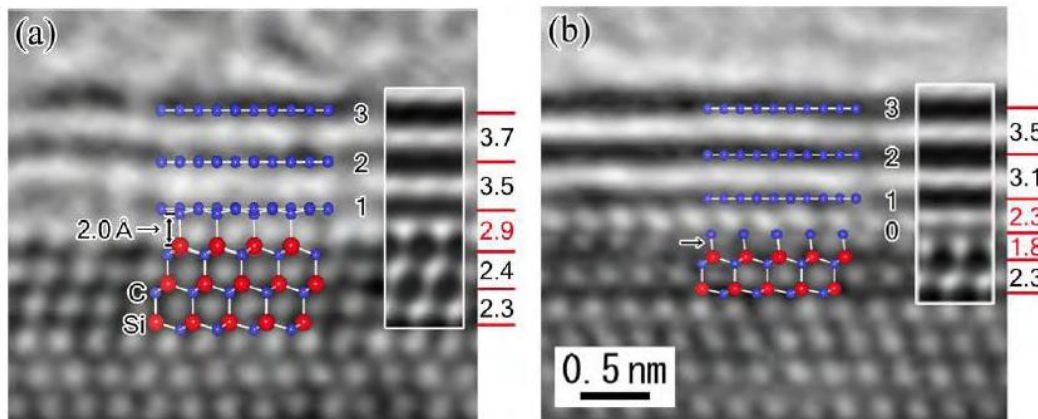
Az első és talán a legelterjedtebb, az úgynevezett mechanikai exfoliálás. Ezt az előállítási módszert alkalmazta Geim - Novoselov csoportja [1]. Az alapötlet az, hogy ha a grafén a grafit egyetlen rétege, akkor, ha addig hántjuk le a rétegeket a tömbi grafitról, amíg csak egyetlen réteg marad, grafént nyerünk. Ezt a „módszer családot” top-down módszernek is nevezik, ugyanis lebont egy makroszkópikus objektumot. Nem kell hozzá más, mint jó minőségű grafit (általában HOPG-t használnak, de hasonlóan jól használható a természetes bányászott grafit is) és cellux szalag. Először a celluxot ráragasztjuk a grafitra, rányomjuk, majd leválasztjuk róla. Így a celluxra ragad a grafit több száz vagy több ezer felső rétege. Ezek után a grafitos celluxunkat ismételten összehajtjuk (tehát a lehántott rétegeket két oldalról cellux fogja közre) és szétválasztjuk (és ezt a folyamatot néhányszor megismételjük). Majd fogjuk a különböző vastagságú grafit darabkákat tartalmazó szalagot és egy hordozó felületére nyomjuk. Ez a hordozó tipikusan egy szilícium szelet, rajta 300 vagy 90 nanométer vastag szilícium oxid fedőréteggel [21] (mely alkalmas arra, hogy a különböző rétegvastagságú grafén lemezeket megkülönböztessük egy optikai mikroszkóp segítségével). Ekkor a felületen visszamaradnak grafit és grafén lemezek. A hordozót optikai mikroszkóp alá helyezve beazonosíthatóak a grafénnel fedett területek (7.ábra).



7.ábra; Grafén lemez Si/SiO₂ hordozón, optikai mikroszkópos kép; (MTA TTK MFA)

A módszer nagy előnye, hogy olcsó, gyors és nem igényel semmilyen különleges berendezést. Továbbá az így előállított grafén jó minőségű, azaz kevés benne a hiba és a szemcsehatár. A legnagyobb hátránya az, hogy az így előállított grafén lemezek csupán néhány 10 esetleg 100 mikrométer átmérőjűek. Ez a méret alapkutatási célokra megfelelő, de alkalmazás orientált felhasználásra nem, ahhoz nagy felületű grafén előállítása szükséges.

A következő grafén előállítási mód, az epitaxiális növesztés szilícium-karbidra [33,34]. Ez a technika az úgynevezett bottom-up, tehát a lentől felfelé építkező módszerek csoportjába tartozik. A módszer a következő: egy szilícium-karbid egykristályt vákuumba (vagy inert gázba) helyeznek. Ezután magas hőmérsékletre (1200-1500 C°) hevítik a mintát. Ennek hatására a minta felületi rétegéből a szilícium elpárolog. A minta lehűlése során a visszamaradt szénatomok kikristályosodnak, és grafént, vagy néhány rétegű grafént (FLG) hoznak létre. A szilícium-karbid két felülete különbözik egymástól. Tipikusan az egyiket szén, míg a másikat szilícium oldalnak hívják, annak megfelelően, milyen típusú atomsor a felületi réteg. Ennek megfelelően a folyamat során keletkezett rétegek is különbözőek. A szén oldalon növvő réteg tipikusan 1-100 réteg vastag a szilícium oldalon növvő réteg, pedig 1-5 réteg vastag. Mindkét felületen az első grafén réteg erősen kötött a felülethez. Ez jól látszik TEM felvételeken [35]. A hordozó és az első réteg közötti kötéstávolság kisebb, mint a grafit rétegek közötti kötéstávolság (8.ábra).



8.ábra; SiC-ra növesztett grafén rétegek (Si-oldal), TEM felvételek különböző területekről [35]

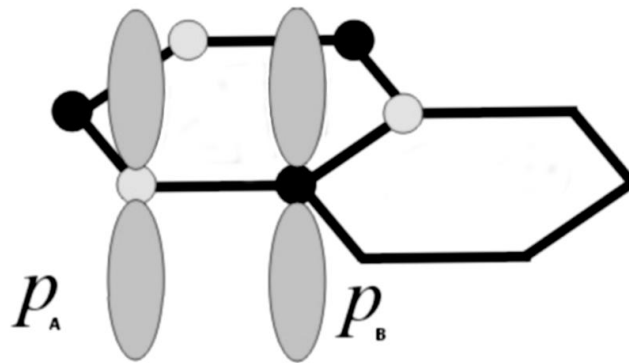
Ezért ezt az első réteget inkább nulladik rétegnek szokás nevezni, és az első „igazi” grafén réteg valójában a második réteg. Az így előállított grafén igen nagy felületű (akkora amekkora

egykristályt használunk). Viszont az előállított grafénben sok a kristályhiba [36], továbbá ez a módszer rendkívül technológia igényes és nagyon drága az alapanyag, ezért széles körben nem terjedt el.

Az utolsó módszer, amit részletesebben szeretnék bemutatni és amely talán a legfontosabb mind közül az az úgynevezett CVD növesztés [37,38]. A módszer lényege, hogy egy katalitikus szerepet játszó fém hordozót (Ni, Cu, Pt, Ir, stb.) kvarc csőbe helyeznek, amibe meghatározott összetételű gázkeveréket lehet juttatni. A gázkeverék többnyire valamilyen inert gázból, hidrogénből és valamilyen széntartalmú gázból (például metán) áll. A hőkezelési folyamat során a mintát felfűtik 900-1100 C°-ra és bizonyos ideig e hőmérsékleten tartják inert gáz és H₂ keverékében. Ezután a széntartalmú gázt is bevezeti a gáztérbe. Ebben a gázban található szénből nő a grafén. A pontos folyamat hordozónként eltér. Például a nikkell hordozóba magas hőmérsékleten beoldódik a szén. Miután elkezdik lehűteni, a beoldódott szénatomok a felületen kicsapódnak és grafén réteggé kristályosodnak. A rétegek számát a beoldott szén mennyiségével illetve a hűtési sebességgel [39] lehet kontrollálni. Így, ha túl sok szén oldódott be a nikkelbe, akkor nem csak egyetlen grafén réteg fog nőni, hanem néhány rétegű grafén (FLG), vagy grafit [37]. Ennél is nagyobb probléma, hogy a kristályhibáknál a diffúziós ráta magasabb, így ott általában több réteg is keletkezik. Ezáltal a Ni-en növesztett grafén rétegszáma változó, a minta inhomogén [37]. Másik tipikusan használt hordozó a réz (ez a legelterjedtebb, és talán a legbiztosabb eredményeket felmutató hordozó) [38]. Itt a grafén növekedési mechanizmusa alapvetően más. A réz felületén elbomlik a széntartalmú gáz. Mivel a C oldhatósága Cu-ben elhanyagolható a felületről nem deszorbeálódó szén grafénné kristályosodik [38]. Ez egy önszabályozó folyamat, így a teljes felületen, homogén módon csak egyetlen réteg grafén keletkezik. A hordozó nem csak réz egykristály lehet, hanem polikristályos rézfólia is, ami egy nagyon fontos szempont, ugyanis ezzel az előállítási költségek nagyban redukálhatók. A grafén a réz szemcsehatárokon és lépcsőkön folytonosan átnő [38]. Tehát, egy folytonos, homogén, egyrétegű grafén felületet kapunk. Viszont a növekedés a hordozó felületén nem egyetlen pontból indul ki, így a grafén polikristályos lesz [40,41]. Ezzel a módszerrel nagy felületű, makroszkópikus minták is aránylag könnyen előállíthatók [42], amik nagy jelentőséggel bírnak az alkalmazásoknál.

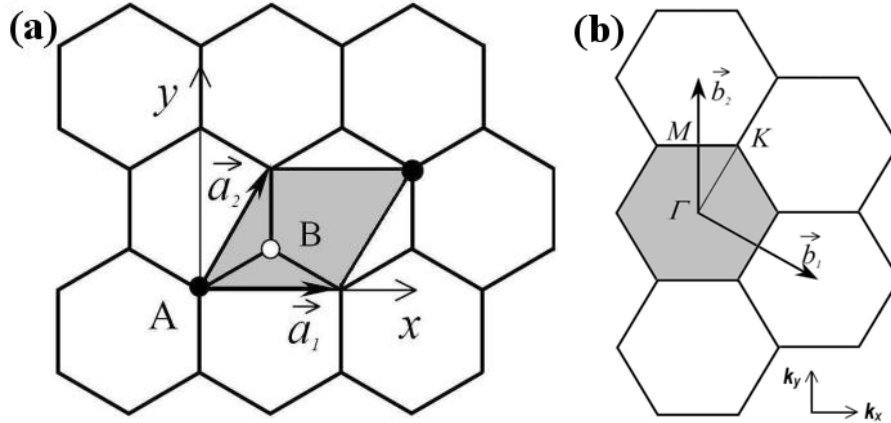
1.3.3. A grafén elektronszerkezete és ennek következményei

A grafén hatszöges rácsát alkotó szénatomokat σ pályák kötik össze, amelyek sp^2 típusú hibridizáció során jönnek létre egy s és két p elektronpálya szuperpozíciójából. A fennmaradó p pályák által alkotott rendszert, amely merőleges a hatszöges rács síkjára, π pályának nevezzük (9.ábra). Mivel energiában ez esik legközelebb a Fermi-szinthez, ezen π pályákból alkotott delokalizált elektronrendszer játssza a döntő szerepet a grafén fizikai tulajdonságainak a meghatározásában. A következőkben, a grafén π pályái által létrehozott sáv szerkezetet vizsgáljuk.



9.ábra; A p_z pályák elhelyezkedése grafénben.

A 2D grafén rács primitív cellája két szénatomot tartalmaz (A,B), (10.ábra), következésképpen hullámfüggvényeit a primitív cellában található két nem-ekvivalens szénatom π pályáiból felépített Bloch függvények lineáris kombinációjaként írhatjuk fel [7,17,43].



10.ábra; (a) A hatszöges rács elemi cellája és rácsvektorai. (b) A reciprokrács elemi rácsvektorai és nevezetes pontjai. Az első Brillouin zónát a (b) ábrán a sátrózott terület jelöli [44].

$$\Psi_{j(\vec{k}, \vec{r})} = \sum_{j'=A,B} C_{jj'}(\vec{k}) \Phi_{j'}(\vec{k}, \vec{r}) \quad (1)$$

, ahol a $C_{jj'}$ -k meghatározandó együtthatók, a $\Phi_{j'}$ Bloch függvényeket pedig a:

$$\Phi_{j'}(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_{j'}} e^{i\vec{k}\vec{R}_{j'}} \varphi_{j'}(\vec{r} - \vec{R}_{j'}); \quad (j' \in \{A, B\}) \quad (2)$$

kifejezés írja le, ahol szoros kötésű közelítésben $\varphi_{j'}$ a j' atomhoz tartozó atomi hullámfüggvényeket jelöli.

Az energia minimalizálására a $C_{jj'}$ együtthatókban felírt egyenletből és a hullámfüggvény létezési feltételéből kapjuk a diszperziós relációt meghatározó egyenletünket:

$$\det[\hat{H} - E\hat{S}] = 0 \quad (3)$$

A kapott (2x2) Hamilton mátrix diagonális elemeit felírhatjuk, mint:

$$\begin{aligned}
H_{AA}(\vec{r}) &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} e^{i\vec{k}(\vec{R}-\vec{R}')} \langle \varphi_A(\vec{r}-\vec{R}') | \hat{H} | \varphi_A(\vec{r}-\vec{R}) \rangle = \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}=\vec{R}'} \varepsilon_{2p} + \frac{1}{N} \sum_{\vec{R} \neq \vec{R}'} e^{\pm i\vec{k}\vec{a}} \langle \varphi_A(\vec{r}-\vec{R}') | \hat{H} | \varphi_A(\vec{r}-\vec{R}) \rangle
\end{aligned} \tag{4}$$

Amennyiben csak az első szomszéd kölcsönhatásokat vesszük figyelembe, a fenti kifejezés a $H_{AA} = H_{BB} = \varepsilon_{2p}$ összefüggésre egyszerűsödik. A nem-diagonális mátrixelemek számításánál:

$$H_{AB}(\vec{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} e^{i\vec{k}(\vec{R}-\vec{R}')} \langle \varphi_A(\vec{r}-\vec{R}') | \hat{H} | \varphi_B(\vec{r}-\vec{R}) \rangle \tag{5}$$

elsőszomszéd közelítésben (minden A típusú atomot három, B típusú atom vesz körül, amelyeket $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3$ vektorokkal írunk le):

$$H_{AB} = \gamma_0 \left(e^{i\vec{k}\vec{R}_1} + e^{i\vec{k}\vec{R}_2} + e^{i\vec{k}\vec{R}_3} \right) = \gamma_0 f(\vec{k}) \tag{6}$$

, ahol γ_0 az első szomszéd transzferintegrál, vagy hopping integrál, amit felírhatunk, mint:

$$\gamma_0 = \langle \varphi_A(\vec{r}-\vec{R}) | \hat{H} | \varphi_A(\vec{r}-\vec{R} \pm \vec{R}_l) \rangle \tag{7}$$

amelyet a számítások során általában paraméterként kezelnek. Ez az eljárás egy úgynevezett félempirikus módszer, ahol a paraméterek adott jelenségcsoportok leírásánál más-más értékeket vehetnek fel.

Hasonlóképpen eljárva az S mátrix elemeinek számításánál is a következő egyszerű alakokat kapjuk, ahol s az átfedési integrál értéke:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{2p} & \gamma_0 f(\vec{k}) \\ \gamma_0 f(\vec{k})^* & \varepsilon_{2p} \end{pmatrix} ; \quad \hat{S} = \begin{pmatrix} 1 & sf(\vec{k}) \\ sf(\vec{k})^* & 1 \end{pmatrix} \tag{8}$$

A fenti értékekkel megoldva az (3) egyenletet, a diszperziós relációra kapjuk, hogy:

$$E_{2D}(\vec{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm \gamma_0 w(\vec{k})}{1 \pm s w(\vec{k})} \quad (9)$$

, ahol a számlálóban és nevezőben szereplő „-“ értékre a π kötő pályát, míg a „+” értékre a π^* lazító pályát kapjuk, $w(\mathbf{k})$ pedig:

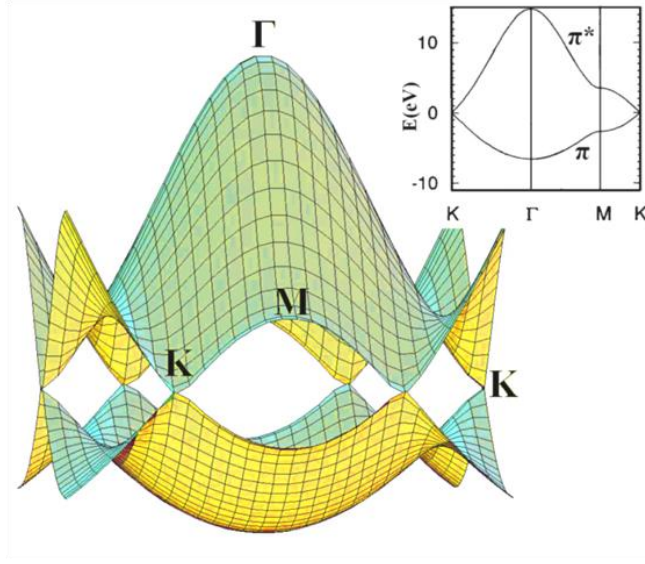
$$w(\vec{k}) = \sqrt{|f(\vec{k})|^2} = \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}} \quad (10)$$

A továbbiakban a paraméterek értékeit megfelelően megválasztva:

$$\varepsilon_{2p} = 0 ; \gamma_0 = 3.003 \text{ eV} ; s = 0.129 \quad (11)$$

a grafénnek az első elvekből kiinduló számításokkal jól egyező sávszerkezetét kapjuk (11. ábra). Jól látható az ábrából, hogy a vegyérték sáv és a vezetési sáv 6 pontban érintkezik a Brillouin zónában. Ezek a magas szimmetriájú pontok a K, K' pontok. A töltéssemleges esetben az érintkezés helye a Fermi szinten van, így a grafén egy nulla tiltottsávú félvezető, avagy félfém. A diszperziós reláció a K pontokban alacsony energián lineáris (11.ábra). Tehát itt az elemi gerjesztések Hamilton-operátorát a következő képpen írhatjuk: $\hat{H} = v_F \boldsymbol{\sigma} \mathbf{p}$, ahol v_F a Fermi sebesség, $\boldsymbol{\sigma}$ pedig a Pauli mátrixokból képzett vektor. Ez egy 2 dimenziós Dirac egyenlet, amely $m = 0$ tömegű kvázirészecskéket ír le [7,11].

További egyszerűsítések is bevezethetők a grafén sávszerkezetének leírásában. Amennyiben az átfedési integrál értékét nullának választjuk ($s=0$), a π és π^* sávok szimmetrikussá válnak a Fermi szintre. Ezt Slater-Koster-féle közelítésnek nevezzük.



11.ábra; A hatszöges grafén rács diszperziós relációja az első Brillouin zónában ábrázolva. A vegyérték (alsó felület) illetve vezetési sáv (felső felület) hat darab K-val jelölt pontban érintkezik a Fermi szinten. A betűk a Brillouin zóna magas szimmetriájú pontjait jelölik. A jobb felső sarokban lévő kis képen e pontokat összekötő egyenesek mentén van ábrázolva a diszperziós reláció [44].

A grafénben terjedő elektronok Fermi hullámhosszát legegyszerűbben a K (K') pontokhoz tartozó hullámszámvektor meghatározásával számolhatjuk ki (ami a (9)-es összefüggés, azaz a grafén diszperziós relációjának $E_{2D}(\mathbf{k})=0$ esete). Tekintsük a 10.ábrát, ami alapján a következő összefüggéseket írhatjuk fel K (K') –be mutató vektorokra:

$$\vec{K} = (2\vec{b}_2 + \vec{b}_1)/3 \quad \vec{K}' = (2\vec{b}_1 + \vec{b}_2)/3 \quad (12)$$

, ahol \mathbf{b}_1 és \mathbf{b}_2 a reciprokrács elemi cella rácsvektorai. A valós tér elemi cella rácsvektorai a következő összefüggés áll fent:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (13)$$

, ahol $i, j = 1, 2$. A \mathbf{K} (\mathbf{K}') vektor (továbbiakban csak \mathbf{K} vektor) valós térbeli vektorát (λ_K) meghatározzuk, felhasználva a (12) és (13)-as összefüggéseket:

$$\vec{\lambda}_K \vec{K} = \vec{\lambda}_K \left((2\vec{b}_2 + \vec{b}_1) / 3 \right) = 2\pi \quad (14)$$

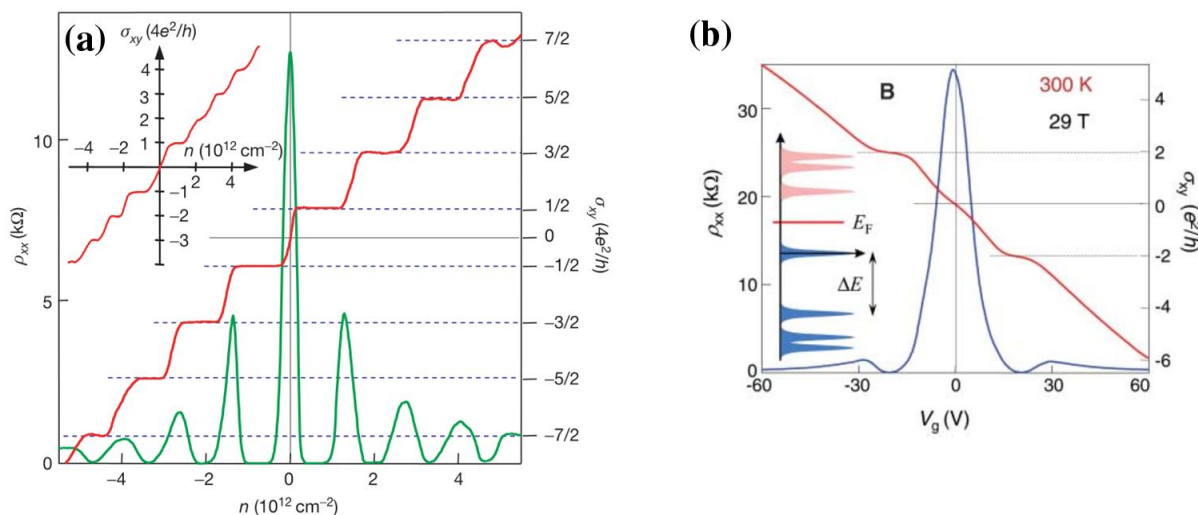
Ezután meghatározhatjuk λ_K vektor hosszát, tehát a valós térbeli Fermi hullámhosszat:

$$\lambda_K = \frac{2\pi}{\frac{4\pi}{3a}} = 3a/2 = 0,369 \text{ nm} \quad (15)$$

, ahol $a = 0,246 \text{ nm}$ azaz a valós térbeli kristályrács kisátlója.

A korábban bemutatott lineáris diszperziós relációnak több következménye is van. Az egyik legközismertebb az úgynevezett anomális kvantum Hall effektus. Von Klitzing és munkatársai 1980-ban, szilícium alapú MOSFET-en végzett mérésekben azt találták, hogy nagy mágneses térben, egészen alacsony hőmérsékleten σ_{xy} (az ellenállás nem diagonális eleme) nem lesz a mágneses térerősséggel (H -val) arányos, hanem a nem diagonális ellenállás értékében platók jelennek meg, ugyanakkor a diagonális ellenállás eltűnik (ez a hagyományos kvantum Hall effektus (QHE)). A platók a $\sigma_{xy} = (4e^2/h)N$ értékeknél jelennek meg, ahol N egész szám. A grafén egy olyan két dimenziós elektrongáz, ahol a töltéshordozók tömeg nélküli Dirac Fermionok (a grafén diszperziós relációja alacsony energián lineáris). Ennek hatására, a grafénben a kvantum Hall effektus anomális lesz, azaz a platók nem egész, hanem félegész értékeknél jelennek meg (12.a.ábra) [11]. A grafénben minden Landau-nívó 4-szeresen degenerált (2-es faktor a spin, 2-es faktor a K és K' pontok szerint degeneráció miatt), kivéve az $E = 0$ energiájú szintet, mely csak a spin szerint degenerált. Ennek hatására a platók a $\sigma_{xy} = (4e^2/h)(N + 1/2)$ értékeknél jelennek meg.

Kétrétegű grafénben a két réteg kölcsönhatása miatt a tömeg nélküliség már nem teljesül, így a platók, a hagyományos kvantum Hall effektushoz hasonlóan egész értékeknél találhatók (12.a.ábra képbeszúrás), ami a Landau-nívók 2-szeres degenerációja miatt van.



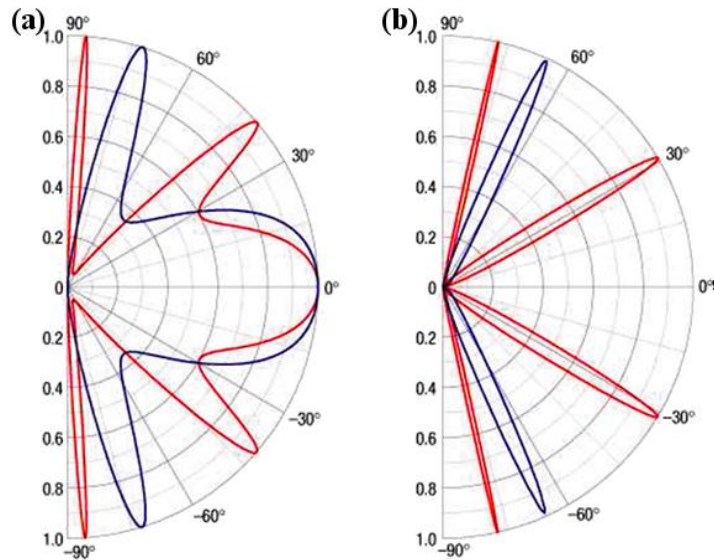
12. ábra; Kvantum Hall effektus grafénben. (a) Anomális QHE mért értéke [11], (képbeszúrásban) kétrétegű grafénben mért QHE. (b) Szobahőmérsékleten mért QHE grafénben [45].

További érdekesség, hogy a grafén volt az első anyag, amelyben a kvantum Hall effektust szobahőmérsékleten sikerült kimérni [45] (12.b.ábra). A QHE megléte ilyen magas hőmérsékleten a szokatlanul nagy ciklotron energiának ($\hbar\omega_c$) tulajdonítható, ami a grafénbeli tömegnélküli Dirac Fermionok jellemzője. Ez azt jelenti, hogy adott nagy mágneses térnél (12.b.ábra) a szomszédos Landau-nívók közti különbség nagyságrendileg 1000 K, ellentétben a nemrelativisztikus esethez, ahol ez az érték néhány K. Így a $\hbar\omega_c$ meghaladja a termikus energiát ($k_B T$), ezért a jelenség kimutatható marad szobahőmérsékleten is (12.b.ábra).

Másik következménye a tömegnélküli Dirac Fermionoknak, az úgynevezett Klein paradoxon [7,28]. A Klein paradoxon értelmében egy végtelen magas elektrosztatikus pontenciálgáton a grafén töltéshordozói a következő valószínűséggel haladnak át:

$$T_{(\phi)} \cong \frac{\cos^2 \phi}{1 - \cos^2(Dq_x) \sin^2 \phi} \quad (16)$$

Mint látható, $\phi = 0^\circ$ (merőleges beesés) esetében az átjutási valószínűség értéke 1, tehát nincs visszaverődés, a töltéshordozó akadálytalanul halad át a potenciálgáton (13.ábra). Ennek szemléletes magyarázata, egy a potenciálgáton keresztül alagutazó anti-részecske.



13.ábra; Áthaladási alószínűség elméleti számolása, (a) grafénben és (b) kétrétegű grafénben, különböző paraméterek mellett (kék illetve piros görbék), a radiális polárkoordinátán a transzmisszió szerepel [28].

Ennek az a következménye, hogyha a vezetési elektronokat csapdázni szeretnénk grafénben (hogy a kvantumozás által keltett tiltott sávot hozzunk létre), akkor nem elég csupán egy potenciálfalat létrehozni, például elektromos térrel (lokális kapufeszültséggel), mert az elektront nem tudjuk bezárni ez által, hanem ténylegesen ki kell „vágni” a nanoszerkezetet, így hozva létre egy a tömegtelen Dirac fermionok számára is áthatolhatatlan akadályt.

1.4. Grafén nanoszerkezetek

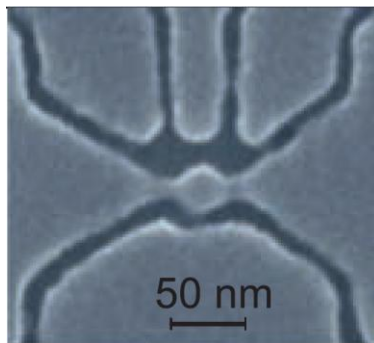
A grafén önmagában is egy figyelemre méltó anyag, de ha képesek lennénk kialakítani belőle különböző szerkezeteket nanométeres méretben, akkor újabb tulajdonságokkal, új funkciókkal ruházhatnánk fel. Ezeket a szerkezeteket összefoglaló néven grafén nanoszerkezeteknek hívjuk.

Tekintettel a grafén, korábbiakban már tárgyalt sajátos elektronszerkezetére, és az anyag félfémes voltára (nulla szélességű tiltott sáv), ahhoz, hogy olyan tranzisztort lehessen készíteni a grafénból, amelynek van teljesen kikapcsolt állapota - ami megkerülhetetlen a digitális és számos analóg elektronikai alkalmazások szempontjából - át kell alakítani a grafén elektronszerkezetét. Erre a legkézenfekvőbb módszer a fent említett grafén nanoszerkezetek létrehozása, amelyekben a kvantumos bezártságból eredően, szabályozható szélességű tiltott sáv nyitható [7].

Az egyik legígéretesebb ilyen nanoszerkezet a grafén nanoszalag [46,47]. Mint ahogy a neve is sugallja, a néhány nanométer széles grafénból kialakított szalagokat hívjuk így, melyeknek a hossza a szélességének a többszöröse. Ezeknek a szalagoknak a szélességük mellett az éleik kristálytani irányítottsága is meghatározó a tulajdonságaik szempontjából. Annak függvényében, hogy milyen az orientáltságuk, illetve a szélességük, sáv szerkezetükben különböző nagyságú tiltott sáv nyílik [48] (19.ábra). Ennek a tiltott sávnak a szélessége fordított arányban áll a szalag szélességével. Ezt a dolgot 1.4.2. fejezetében részletesebben is tárgyalom. A nanoszalagokon kívül, grafénból számtalan más nanoszerkezetet is létre lehet hozni. A teljesség igénye nélkül álljon itt még néhány rövid példa:

Grafénból lehet kvantum pöttyeket (dotokat) is készíteni [49] (14.ábra). Maga a „dot” két keskeny csatornával van csatlakoztatva a grafén lemezhez. Tranzisztor üzemmódban egy ilyen grafén kvantumpötty hangolásához oldal kapuelektrodákat használnak, amit ugyanabból a grafén lemezből alakítottak ki, elektronsugaras litográfia segítségével. Ez az elrendezés képes arra, hogy a „dot”-ban alacsony hőmérsékleten egyetlen elektron becsapdázódjon. Tehát úgy tud viselkedni ez a rendszer, mint egy egyelektronos tranzisztor. A vezetésének értéke a kapufeszültség növelésével periódikusan változik. Azáltal, hogy nagyon kicsi „dot” méretet

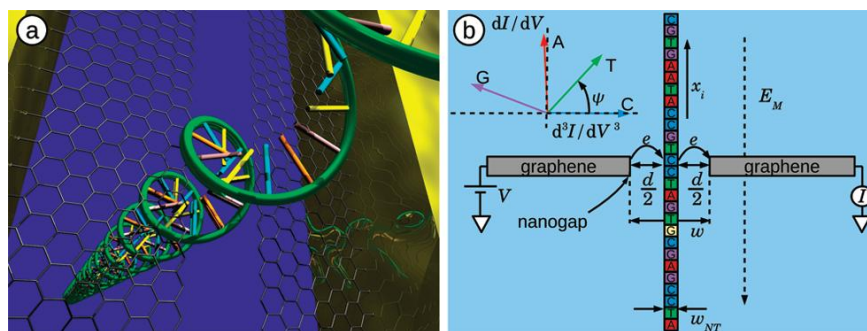
képesek voltak létrehozni, Pomonarenko és munkatársai [49] elérték, hogy hangolni tudták a becsapdázódott elektron egyes kvantumállapotait.



14. ábra; Grafén alapú, egyelektronos tranzisztor [49]

Az ilyen típusú egyelektron tranzisztorok nagy hátránya, azonban, hogy viszonylag lassú a működési sebességük.

Egy másik példa az úgynevezett grafén nanorés. A biotechnológia egyik nagy kihívása a roncsolásmentes vizsgálati módszerek alkalmazása. Az egyik kulcskérdés magának a DNS molekulának a feltérképezése, más néven szekvenálása. A grafén nanorés egy kiváló eszköz lehet egy gyors, pontos és olcsó DNS szekvenszer készítésére [50]. A működési elv a következő alapokon nyugszik. Vegyük a nanorést és kapcsoljunk a grafénre feszültséget (15.b. ábra). Ha a DNS szálat a résen keresztül vezetjük, a mért áram nagyságából és változásából következtethetünk a DNS szál összetételre. A mérés pontosságát az alagútáram exponenciális függése adja. Kiváló térbeli felbontását pedig az atomi vastag grafén réteg biztosítja (ugyanis ennél „vékonyabb” anyag nem létezik).



15. ábra; (a) Grafén alapú DNS szekvenszer fantázia képe és (b) elméleti térbeli vázlat [50].

Ezekon kívül számos példát fel lehet még sorolni, grafén nanoszerkezetre, illetve grafén alapú eszközökre, de ennek teljes körű ismertetése meghaladja a dolgozat kereteit és célját.

1.4.1 Grafén nanoszalagok szerkezete

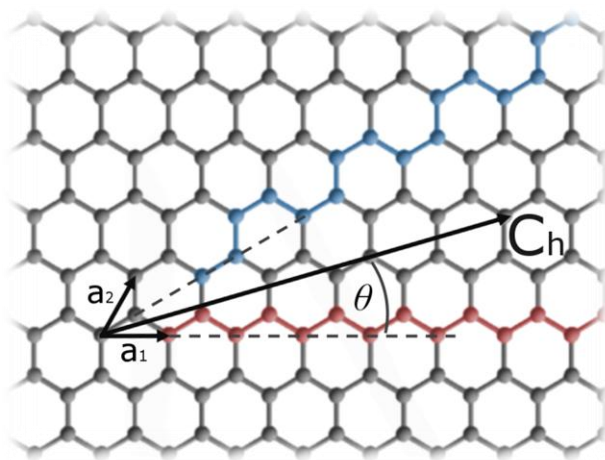
Tekintsünk először egy 2D grafén síkot (16.ábra). A grafén hatszöges rácsból épül fel, melynek minden pontjában egy szénatom ül. A két elemi rácsvektor (\mathbf{a}_1 és \mathbf{a}_2) a 16.ábrán látható. A szalag szerkezetének meghatározásához válasszunk ki egy kezdőpontot és egy végpontot. A két pontot összekötő vektort, kiralítási vektornak nevezzük és \mathbf{C}_h -val jelöljük, ez határozza meg a szalag éleinek a kristálytani irányát (a szalag hossz tengelyével párhuzamos). A rácsvektorokkal való összefüggése pedig a következő:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m) \quad (17)$$

, ahol n és m természetes számok. Tehát egy adott kiralitás az (n, m) számpárral reprezentálható. Így például egy cikk-cakk élű szalag $(n, 0)$, míg egy karosszék élű (n, n) kiralítási vektorral írható le (lásd az 16.ábrán). Az ettől eltérő (n, m) indexek pedig királis, azaz kevert cikk-cakk és karosszék élű szalagokat írnak le. Ha θ -val jelöljük a \mathbf{C}_h -nak \mathbf{a}_1 -gyel bezárt szögét akkor a következő összefüggés vezethető le az (n, m) indexek és a királis szög között:

$$\tan \theta = \frac{\sqrt{3}m}{2n + m} \quad (18)$$

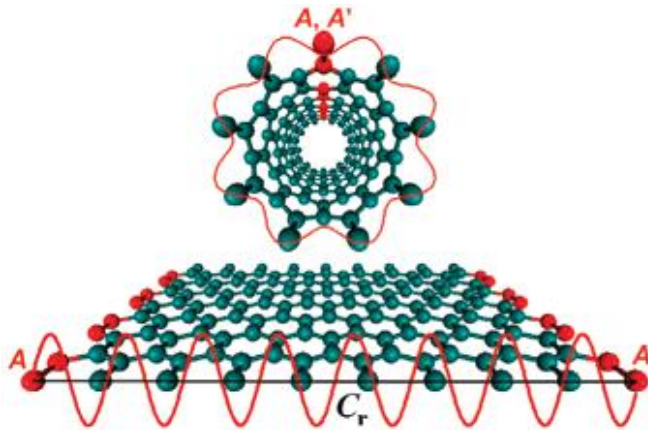
Az így definiált összefüggésekkel a karosszék szalag 30° , a cikk-cakk pedig 0° -os királis szöggel jellemezhető. A szalagok a nevüket a nanocsövekkel ellentétben nem a hossz tengelyükre merőleges mintázatról kapják, hanem az élük (a hossz tengelyükkel párhuzamos oldaluk) mintázatáról.



16.ábra; Grafén sík, elemi rácsvektorok, cikk-cakk (piros) és karosszék (kék) irányú élek.

1.4.2. Elektronszerkezeti tulajdonságok

A grafén nanoszalagok egyedülálló elektromos tulajdonságai két tényező együttes hatásából származtathatók: egyrészt a grafén különleges elektronszerkezetéből, másrészt a nanoszalagok méretéből eredő kvantumos mérethatásokból, amelyeket a következőkben fogok felvázolni. A grafén nanoszalagok elektronszerkezetének leírása hasonlatos a szén nanocsövek leírására használt formalizmussal. Van azonban egy lényeges különbség, ami első látásra nem nyilvánvaló. Ugyan a nanocsővé tekerés vagy a szalaggá vágás egyaránt periodikus határfeltételeket szab a nanocsőben, illetve a szalagban található elektronokra, ám amíg a nanocső esetében a hullámfüggvények nullpontjai a cső kerülete mentén tetszőleges pozíciókat felvehetnek addig a szalagok esetében a hullámfüggvények nullpontjai rögzítve vannak a szalag széleinél (17.ábra).



17.ábra; Az elektron hullámfüggvények határfeltétele nanocsőben és nanoszalagban [51].

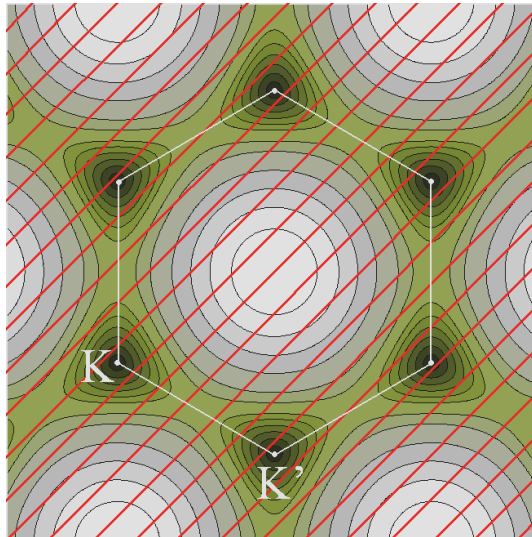
Így a szén nanoszalagokban az elektron hullámfüggvényének a határfeltétele a következőképpen alakul:

$$\vec{C}_e \vec{k} = \frac{n\pi}{L} \quad (19)$$

, ahol \mathbf{C}_e a \mathbf{C}_h irányába mutató egységvektor, L a szalag szélessége, $n= 1, 2, 3...$ egész szám, \mathbf{k} pedig az elektron hullámszámvektora. Tehát a grafén sík nem minden állapotát marad megengedett állapot a szalag létrehozása után. Mivel a hullámszámvektornak a szalag tengelyének irányához rendelhető reciprokrács térbeli irányához semmiféle megszorító feltételt nem alkalmaztunk (a szalagot végtelen hosszúságúnak tételeztük fel), az továbbra is tetszőleges értékeket vehet fel. A nanoszalagok megengedett állapotai a szalag tengelyével ekvivalens irányú reciprokrács belső metszetei lesznek a 18.ábrán látható 2D grafén sáv szerkezetének. Ez matematikailag belátható, ha a fenti egyenletet a következő alakban írjuk fel:

$$C_x k_x + C_y k_y = const \quad (20)$$

A (20) összefüggés a (k_x, k_y) síkban, azaz a 18.ábra síkjában fekvő egyenesek egyenletének felel meg.



18.ábra; A nanoszalag diszperziós relációjának a meghatározása a grafén diszperziós relációjából. Az egyenesek egy végtelen hosszú nanoszalag megengedett állapotait jelölik ki a reciprokrácsban (vízszintes tengely k_x , függőleges tengely k_y).

Tehát a grafén nanoszalagok sáv szerkezetét leíró egyenlet a következőképpen alakul, a grafén elektronszerkezetét és a fenti határfeltételt alkalmazva:

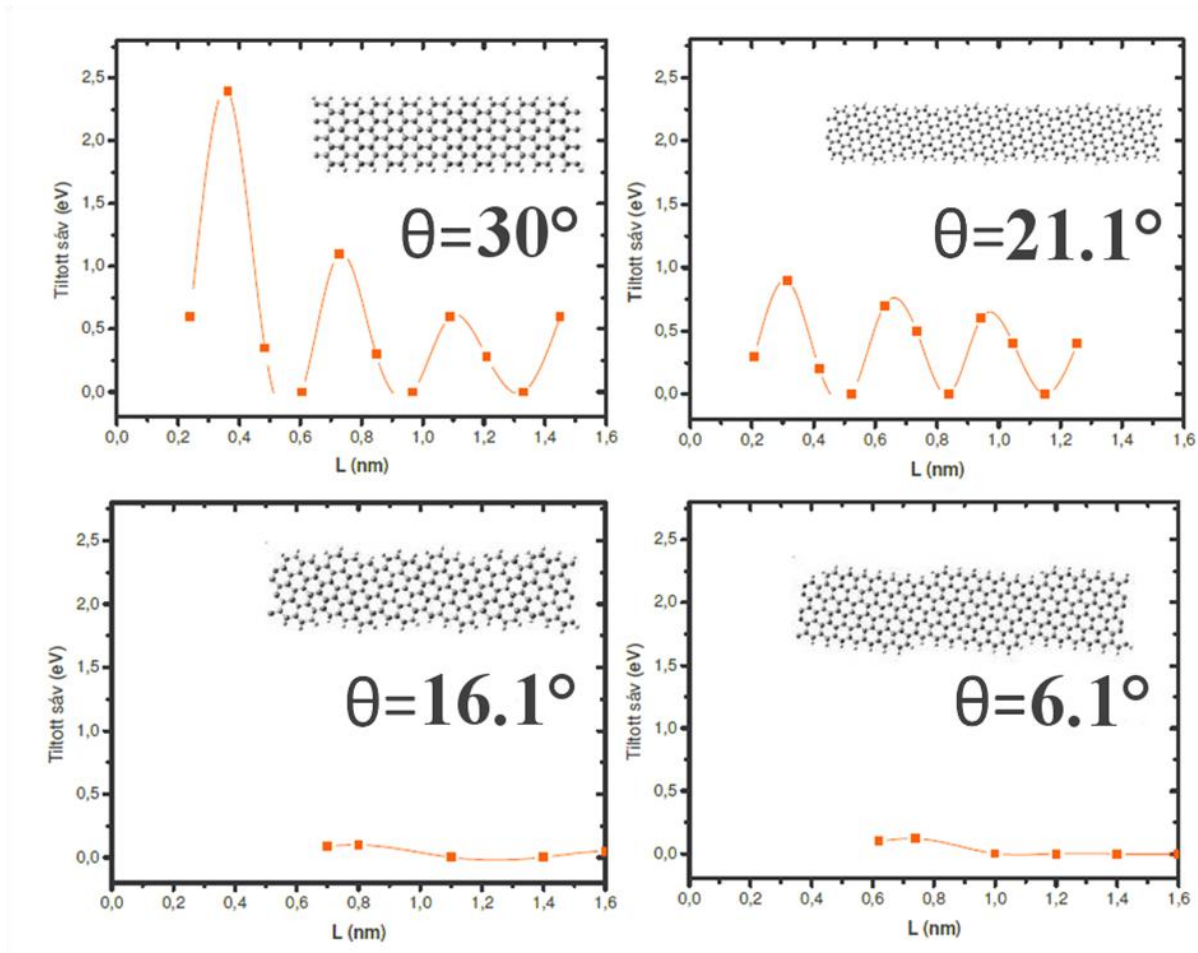
$$E_{(k_x)}^n = \quad (21)$$

$$= \frac{\pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{a(n\frac{\pi}{2} \cos \theta - k_x \tan \theta)}{2} + 4 \cos^2 \frac{a(n\frac{\pi}{2} \cos \theta - k_x \tan \theta)}{2}}}{1 \pm s \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{a(n\frac{\pi}{2} \cos \theta - k_x \tan \theta)}{2} + 4 \cos^2 \frac{a(n\frac{\pi}{2} \cos \theta - k_x \tan \theta)}{2}}}$$

, ahol a (9), (10), (19), (20) összefüggéseket használtam fel. A θ -t pedig a (18) összefüggés határozza meg. A k_x irányt pedig a 10.b.ábrának megfelelően választottam. Az $a = 0,142$ nm paraméter a szénatomok közötti kötés távolságot jelöli, az n pedig tetszőleges egész szám lehet. A fenti összefüggésből belátható, hogy az alkalmazott közelítésben a cikk-cakk típusú szalagok mindig nulla tiltottsávval rendelkeznek. Sokkal érdekesebbek a karosszék illetve királis szalagok. Ugyanis, a szalag szélességét változtatva különböző nagyságú tiltott sáv nyílik az elektronszerkezetében.

A sáv szerkezet számításokból világosan kitűnik, hogy szerkezetük függvényében a grafén nanoszalagok egyaránt lehetnek fémes, illetve félvezető jellegűek. A továbbiakban bemutatom, hogyan is függ össze az atomi szerkezet a tiltott sáv nagyságával. Ezért különböző szélességű és kiralitású szalagokban számítottam ki és ábrázoltam a tiltott sáv szélességét, amit a 19.ábrán láthatunk. Ilyen módszerrel történő számolás természetesen fellelhető az irodalomban is [48] és jó egyezés van az általam számolt értékekkel.

Az ábrán balról jobbra, illetve fentről lefelé a szalag a karosszék orientációval bezárt szöge csökken (az élék orientációja a karosszék típusából lassan cikk-cakk típusúvá válik). Az ábráról két nagyon fontos megállapítást tehetünk. Az első, hogy a szélesség növekedésével a tiltott sáv szélessége csökken, azonban ez a lecsengés nem monoton, hanem egy oszcilláció figyelhető meg benne. Belátható, hogy ez az oszcilláció a hatszöges gyűrűk hozzáadásának $3p+i$ periódusának köszönhető, ahol p egész szám, i pedig a 0, 1, illetve 2 értékeket veheti fel. Tehát ha szobahőmérsékleten működő elektronikát szeretnénk létrehozni, akkor ezt csak nagyon keskeny nanoszalagokkal lehet elérni. Általánosságban kijelenthető, hogy a lehetséges litográfiai eljárásoktól megkövetelendő a 10 nm alatti vonalszélesség.



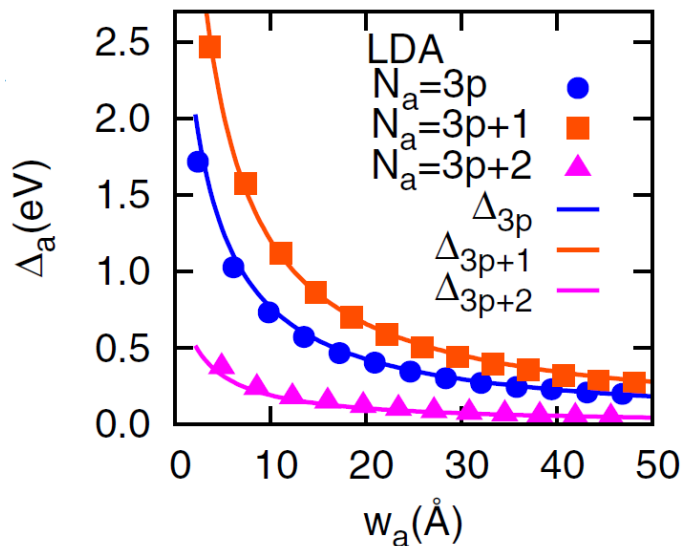
19.ábra; A tiltott sáv szélességének függése a szalag szélességétől, különböző kiralitású nanoszalagok esetében. Az ábrán a pontokat összekötő görbék nem hordoznak fizikai jelentést, csak a szem vezetésére szolgálnak.

Másik fontos megállapítás, hogy a királis szög csökkenésével a tiltott sáv szélessége rohamosan csökken. A karosszék típusú nanoszalagok adják a legnagyobb tiltott sávot, azonos szalag szélesség mellett, míg a cikk-cakk típusú szalagok fémes viselkedést mutatnak. Tehát megállapítható, hogy egy olyan litográfiai eljárásra van szükség, melynek során a szalag éleinek orientációja pontosan szabályozható.

A grafén nanoszalagok tiltott sávjának ilyen erős függése a szalagok szerkezetétől lehetőséget kínál a szalagok elektromos tulajdonságainak tervezésére, amely különösen jelentős az elektronikai alkalmazások szempontjából, ugyanis a szükséges tiltott sávú eszköz létrehozásához, elég a szalagot a megfelelő szerkezetűre szabni. Ugyanakkor megfigyelhetjük,

hogy a tiltott sáv szélességének kontrollálása megköveteli a szalagok szerkezetének majdnem atomi szinten pontos szabályozását. Ki kell emelni, hogy a szobahőmérsékleten is működőképes nanoelektronikai eszközökhöz egy minimálisan néhány 100 meV nagyságrendű tiltott sáv szükséges. Ugyanis, ahhoz, hogy egyértelműen meg lehessen különböztetni a ki és bekapcsolt állapotokat, a köztük levő energiakülönbség a szobahőmérsékletnek megfelelő termikus energia (26 meV) többszöröse kell legyen. Ezt a feltételt a karosszék orientációjú és 10 nm vagy az alatti szélességű szalagokkal lehet biztosítani.

A fenti számolás jó egyezést mutat az első elvekből kapott eredményekkel, kivéve a cikk-cakk élű nanoszalagokra, ahol egy mágneses élállapotból adódó tiltott sávot jósolnak. Alább láthatunk egy számolási eredményt [52], karosszék típusú grafén nanoszalagra (20.ábra). Az y tengelyen a tiltott sáv nagysága, míg az x tengelyen a szalag szélessége látható. A szerzők számolásuk során sűrűség funkcionál módszerrel számoltak, (pontosabban local (spin) density approximation [L(S)DA]). Az ábrán látható különböző színű görbék, a különböző szénatomszámú szélességű szalagoknak felelnek meg. Így rendre $3p$, $3p+1$ és a $3p+2$ szénatomszámú szalagokhoz tartozó görbék láthatók, ahol p tetszőleges egész szám.



20.ábra; Karosszék élű, grafén nanoszalag tiltott sávjának változása a szélességének függvényében [52].

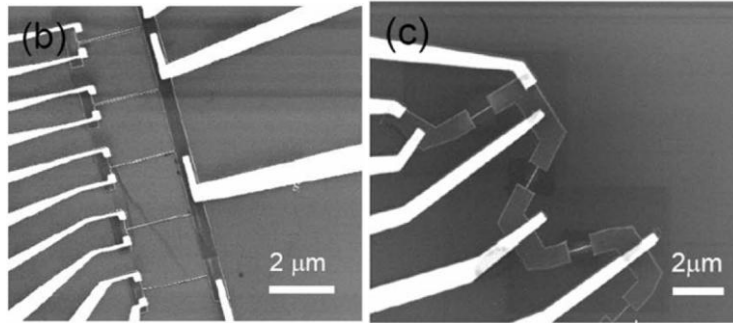
1.4.3. Nanoszerkezetek létrehozása

Mint ahogy azt az előző fejezetben részletesen tárgyaltam, a grafén megmunkálásához két alapvető követelményt szükséges támasztanunk a litográfiai módszerekkel szemben: pontos él orientáció és nanométeres vonalszélesség kontroll. Alább bemutatok néhány általánosan elterjedt litográfiai eljárást és megvizsgálom, hogy megfelel-e a fenti kritériumoknak.

A jelenlegi grafén litográfiai eljárásokat alapvetően két nagy csoportra lehet osztani: (i) mikroszkópiás litográfiai módszerek, (ii) kémiai reakción alapuló módszerek.

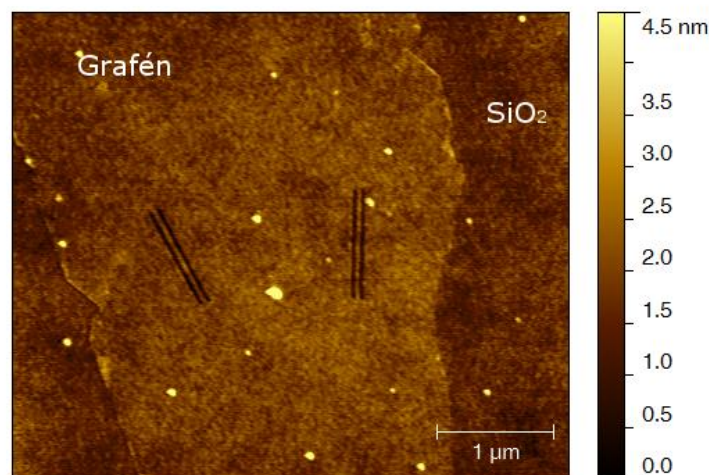
Mikroszkópiás litográfiai módszerek:

Az első és talán a legkézenfekvőbb az elektronsugaras litográfia használata grafén nanoszerkezetek létrehozására (21.ábra) [53,54,55]. Ez a módszer jól kiforrott, viszont sajnos nem teljesíti a tervezhető elektromos tulajdonságokkal rendelkező grafén nanoszerkezetek előállítására támasztott követelményeket. Ugyanis, a nanoszalagok éleinek orientációja nem, vagy csak nagyon körülményesen állítható be. SEM-mel ugyanis nem lehetséges atomi felbontás elérése, az orientáció csak közvetve állítható be, egy másik mikroszkóp (mondjuk STM) és valamilyen marker vagy irányjelző használatával. A másik ok, amiért nem teljesen kielégítő az elektronsugaras litográfia módszere a grafén nanoskálájú megmunkálására, az az, hogy nem érhető el vele a tíz nanométer alatti vonalszélesség. Néhány tíz nanométer széles az a legkeskenyebb szalag, amit elektronsugaras litografával sikerült létrehozni. Így láthatjuk, hogy az elektronlitográfia nem az a grafén megmunkálási módszer, amely lehetővé tenné a grafén alapú elektronikai eszközök előállítását. Továbbá az elektronsugaras litográfia során használt reziszt bizonyos mértékben szennyezi is a grafén felületét, amely szennyeződéstől nem egyszerű megszabadulni.



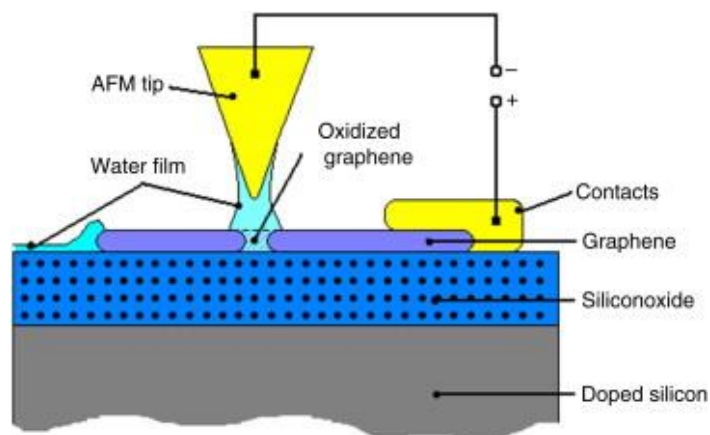
21.ábra; Elektronlitográfiával létrehozott grafén nanoszalagok [53].

Egy másik lehetőség, az atomerő mikroszkóp (AFM) használata [56,57,58] Ezzel a mikroszkóppal elérhető a rácsfelbontás (valódi atomi felbontás nem érhető el, viszont a tű érzékeli tudja az atomi rács által kialakított periodikus mintát), így van rá lehetőség, hogy a nanoszerkezetet orientáljuk. Magára a vágásra kétféle módszer adódik. Az első, az, hogy az AFM tűvel mechanikailag belevágunk/karcolunk a grafénbe. Ehhez, a tűt nagy erővel a grafénhez kell nyomni, azután pedig a kívánt irányba húzva az AFM tűt, „felhasítjuk” a grafént. A folyamat alkalmazhatóságának szempontjából nem mindegy, hogy a grafén milyen hordozón van. A 22.ábrán láthatók, ezzel a módszerrel általam készített grafén nanoszalagok, Si/SiO₂ hordozón. Ezek a szalagok orientáltak, az egyik cikk-cakk, míg a másik karosszék irányítottágú. Szélességük 23 nm, ami egyben a módszer gyenge pontját is mutatja. Ugyanis az AFM litográfia segítségével jelenleg nem sikerült ennél kisebb vonalszélességet elérni.



22.ábra; AFM litográfiával létrehozott, orientált (cikk-cakk illetve karosszék típusú) grafén nanoszalagok.

Másik AFM litográfiai módszer, a lokális anódos oxidáció (local anodic oxidation) [59]. Ehhez egy vezető AFM tűre van szükség. Feszültséget kapcsolva a tű és a minta közé, el lehet oxidálni a grafént lokálisan a tű hegye alatt (23.ábra) [56]. A feszültség változtatásával és a tű mozgatásával, létre lehet hozni különböző alakzatokat a grafénben. A vonalszélességgel ugyancsak nem lehet 10 nm alá menni, ráadásul a vezető AFM tűvel általában nem lehet rácsfelbontású képet készíteni, így a szalag élei véletlenszerűek. A legkeskenyebb szalag, amit ilyen módszerrel kivágtak 25 nm széles volt. Így ez a litográfiai módszer sem teljesíti a grafén megmunkáláshoz szükséges feltételeket.



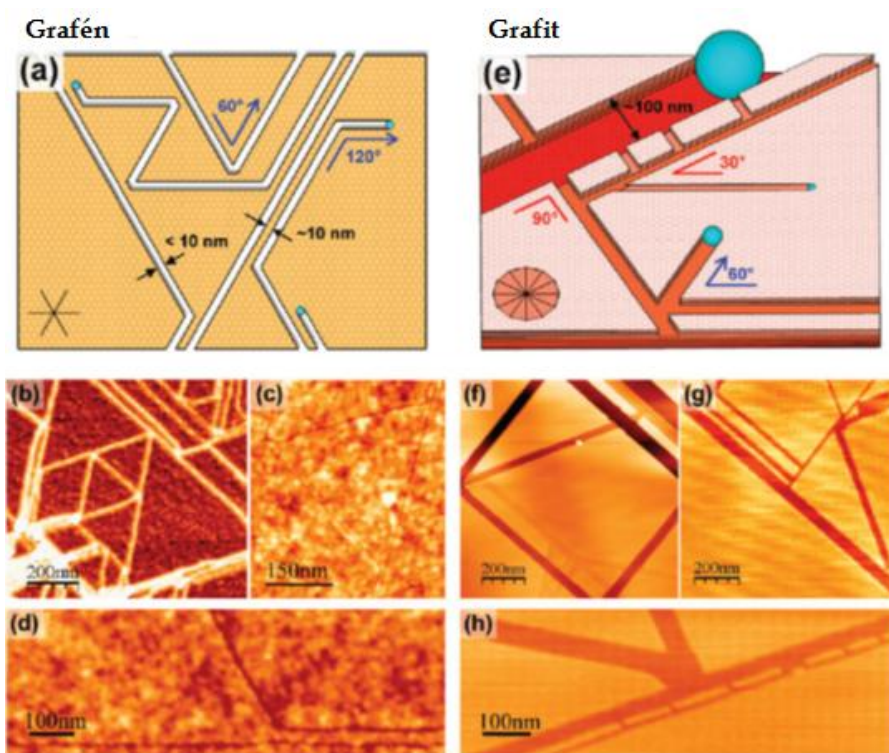
23.ábra; A grafén lokális anódos oxidációján alapuló AFM litográfia elméleti vázlatja [56]

A következő pásztázószondás mikroszkóp, amely ugyancsak használható a minta lokális módosítására, a pásztázó alagútmikroszkóp. Habár már huszonöt éve felismerték felületmódosító képességét, jelentős előrelépés ezen a területen nem történt. Erről részletesebben a 2.1.1. fejezetben lehet olvasni.

Kémiai reakción alapuló módszerek:

A grafit/grafén nanométer léptékű megmunkálásának másik jól ismert módszere a nano részecskékkel történő marás. Erre többnyire, különböző fém részecskéket használnak: Fe [60], Ni [61,62], Ag [63], Co [64,65], illetve SiO_x -ot is [66]. Két alapvető kémiai folyamatra épülnek a kémiai megmunkálási folyamatok: az egyik a szénatomok katalitikus hidrogénezése (24.ábra), a másik a szénatomok oxidációja.

A szén katalitikus hidrogénezése során grafit/grafén felületére nikkel, vas vagy kobalt nanorészecskéket juttatnak, majd magas hőmérsékleten (700-1100 C°) hidrogén jelenlétében hőkezelik. Ekkor a fém nanorészecske katalizátorként működik és „elgázosítja” a szénatomokat a gáztérben jelenlevő hidrogén segítségével. A folyamat fordítottja annak, mikor szén nanocsöveket növesztenek, fém katalizátorok segítségével, szénhidrogénből. Megfigyelhetjük, hogy a nanorészecskék a felületbe csatornákat vájnak, melyeknek az irányítottságuk korrelációt mutat a grafénrács hatszöges szimmetriájával. Ez valamilyen kristallográfiai szelektivitást sejtett. Ennek megfelelően a nanorészecskék által vájt csatornák cikk-cakk vagy karosszék irányítottságúak lehetnek [67].



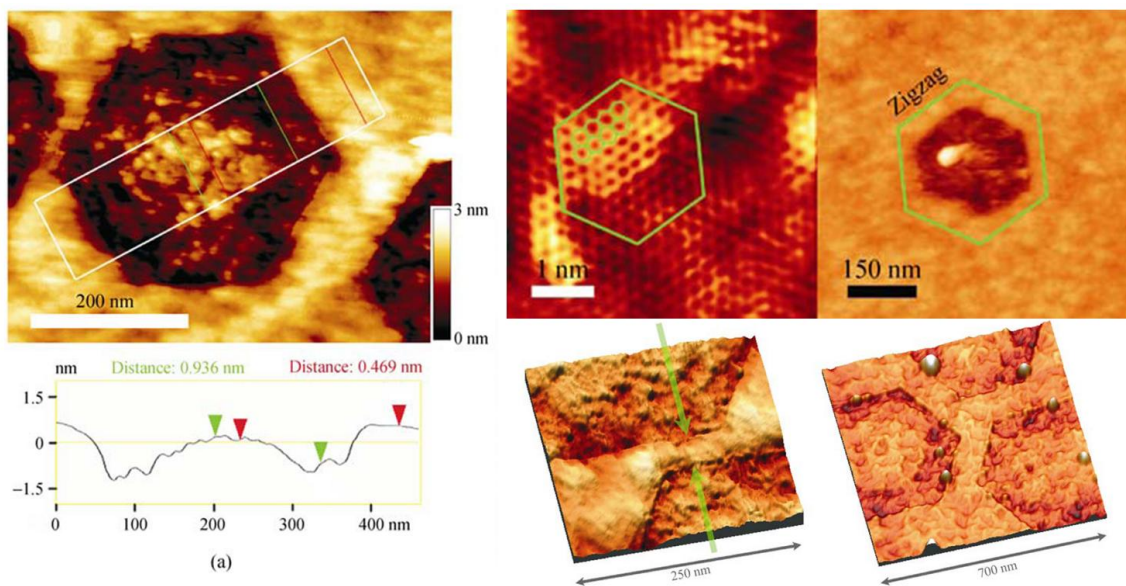
24. ábra; Grafén illetve grafit marása nikkel nanorészecskékkel [67,68]. (a) A grafén nikkel nano részecskékkel történő marásának főbb jellemzői, (b-d) AFM-es képek a létrehozott struktúrákról. (e) A grafit nikkel nano részecskékkel történő marásának főbb jellemzői, (f-h) AFM-es képek a létrehozott struktúrákról.

Az ezüst nanorészecskék esetében nem hidrogénezés zajlik, hanem oxidáció. A hőkezelés során körülbelül 650 C°-ra, oxigén környezetben fűtik fel a mintát. A marási folyamat során az

oxigén kémiaailag adszorbeálódik az ezüst nanorészecskére, ami aztán eloxidálja a környezetében lévő szénatomokat. Ahogy a nanorészecskék mozognak a felületen, vájatokat hoznak létre. A marási nyomok orientáltak, követik a grafén fő kristálytani irányait.

Mint láthattuk, a nanorészecskékkel történő marási folyamat során a marási nyomok éle rendszerint szerkezeti szelektivitást mutat, azaz cikk-cakk vagy karosszék típusú. Viszont összességükben a marási útvonalak nem kontrollálhatók, a nanorészecskék véletlenszerű irányváltoztatásainak következtében. A nanoszerkezetek vonalszélessége befolyásolhatatlan, véletlenszerű. Így ez a módszer sem alkalmas, előre tervezett grafén nanoszerkezetek kialakítására.

Egy másik kémiai maráson alapuló grafén megmunkálási módszer az úgynevezett karbon-termikus marás (CTE) [69]. A módszert az osztályunkon Dr. Nemes-Incze Péter dolgozta ki. A folyamat röviden a következő: a grafént Si/SiO₂ hordozón helyezük el. A marási folyamat a grafénben levő hibákból indul.

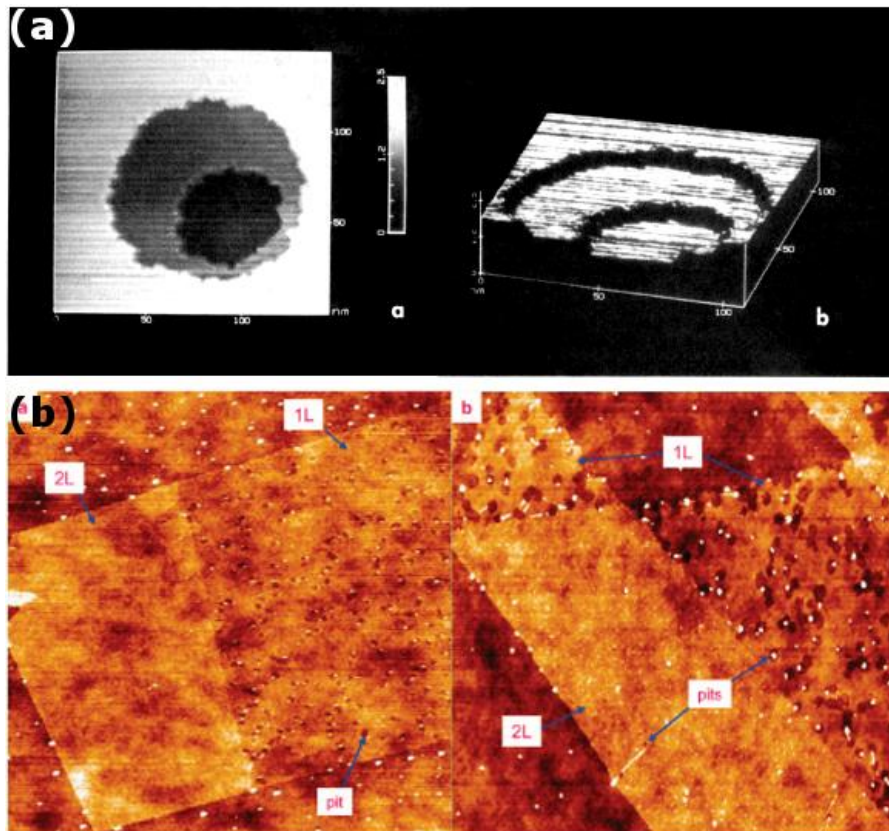


25. ábra; A CTE módszer révén hatszöges lyukak hozhatók létre a grafénben, Si/SiO₂ hordozón. Ezen lyukak éle cikk-cakk típusú [69].

Tehát szükség van a grafénben hibahelyekre, amik lehetnek az ott természetesen jelenlévő hibák, vagy mesterségesen létrehozottak is. Mesterséges hibákat például AFM indentációval kelthetünk [69]. A mintát 720 C°-on oxigén mentes környezetben (például argon gáz jelenlétében) hőkezelve, a hibák hatszöges lyukakká nőnek (25.ábra). Ezen hatszöges alakzatok élszelektivitást sejtetnek. Megvizsgálva a hatszöges lyukak életét, azt kapjuk, hogy az élek cikk-cakk típusúak [69,70].

A marási folyamat háttérében a szén oxidációja található. A folyamat során a szén redukálja a SiO₂-ot és szénmonoxid és szilícium monoxid keletkezik, amik gáz formájában távoznak a felületről. A marási sebesség jól szabályozható a hőkezelés időtartalmával. Ha a kiindulási hibákat megfelelően helyezzük el, akkor grafén nanoszalagokat, illetve Y-okat kapunk. A nanoszerkezetek élei pontosan orientáltak, és vonalszélesség is jól kontrollálható. A módszer hátránya, hogy az így létrehozott nanoszalagok mind cikk-cakk típusúak, így a szükséges mértékű tiltott sávot nem lehet létrehozni bennük.

Az utolsó kémia eljárás alapuló módszer, amit ebben a fejezetben tárgyalok, a szén oxidációján alapuló módszer. A jelenséget már többen is leírták eddig [71,72,73], habár, a folyamat teljes részletességgel való feltárása, még nem történt meg. Az eljárás lényege a következő: ha grafitot oxigén tartalmú környezetben felmelegítjük, akkor a felületén oxidációs lyukak keletkeznek, melyeket például pásztázó alagútmikroszkóppal jól lehet tanulmányozni (26.a.ábra) [71]. Viszont a folyamat esetleges nanomegmunkálásra való felhasználása nem merült fel, jelentős előrelépés ezen a területen nem történt. Az oxidációs eljárás alapuló módszerekkel kapcsolatban meg kell említeni még egy jelenséget: ha Si/SiO₂ hordozóra helyezzük a grafént vagy néhányrétegű grafitot, és hasonlóan oxigén tartalmú környezetben hőkezeltük, akkor szabálytalan élű, kör alakot közelítő lyukak képződnek a felületen [74] (26.ábra.b). Ezen kör alakú lyukak éle szabálytalan, így az orientáció kontroll nem megoldott. Továbbá a lyukak növekedésének szabályozhatósága sem feltárt.



26.ábra; Grafit/grafén oxidációja. (a) HOPG felületén képződött oxidációs lyuk STM képe [71].

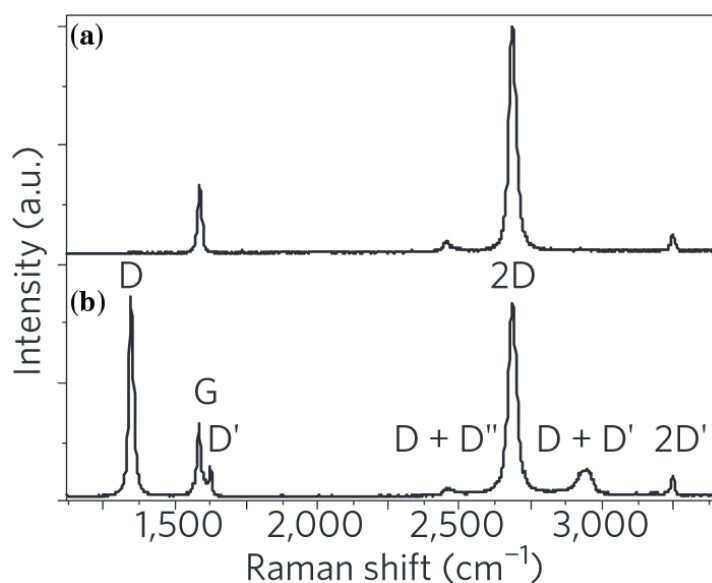
(b) Oxidált egy illetve kétrétegű grafén Si/SiO₂ hordozón (AFM kép) [74].

A fenti módszerek hiányosságait szemlélve, beláthatjuk, hogy milyen nagy az igény, olyan grafén nanomegmunkálási módszerek iránt, amelyek mind orientációban mind vonalszélességben is képesek a korábban felvázolt feltételeket teljesíteni és ez által létre tudjunk hozni olyan grafén nanoszalagokat, amelyek tervezett tiltott sáv szélességgel rendelkeznek.

2. Vizsgálati módszerek és berendezések

Munkám során többféle kísérleti módszert és berendezést használtam. Ezen módszerek közül csak a leglényegesebbeket, nevezetesen a pásztázószondás mikroszkópiás módszereket szeretném itt részletesen bemutatni. Továbbá, röviden tárgyalom az ionimplantációs technikát is.

A jelen dolgozatban ugyan nem használt, de a grafénkutatásban alapvető fontosságú karakterizációs módszer, a Raman spektroszkópia [75,76], ami többek között a különböző rétegszámú grafén azonosításának egyik legelterjedtebb módszere [76, 77]. A Raman spektroszkópiát az elektromágneses hullám és az anyag kölcsönhatásán alapul. A gerjesztéshez általában a látható tartományba eső hullámhosszú lézereket alkalmaznak. A fotonok többsége rugalmasan szóródik (Rayleigh szórás), azonban bár sokkal kisebb valószínűséggel, de rugalmatlan szórás (Stokes és anti-Stokes) is fellép. A rugalmatlan szórás a közeg elemi gerjesztésein (általában fononokon) történik. A Raman spektroszkópiában leggyakrabban a Stokes szórás által okozott frekvencia eltolódást detektálják, és ebből az anyag szerkezetére, illetve egyéb folyamatokra lehet következtetni, mint például mechanikai feszültség [78], dopolás [77], illetve szerkezeti hibák jelenléte [77].



27.ábra; (a) Grafén tipikus Raman spektruma (felső spektrum). (b) Szerkezeti hibákat tartalmazó grafén Raman spektruma (alsó spektrum) [79].

A grafén tipikus Raman spektrumát a 27.a.ábra mutatja. A grafén esetében elsődlegesen a rétegszám meghatározásra (a monoréteg azonosításra) használják a Raman spektroszkópiát, amelyre a 2D csúcs alakját használhatjuk. Egyetlen réteg esetében a csúcs alakja egyetlen Lorentz függvényvel írható le, míg magasabb rétegszám esetében csak több Lorentz függvényvel. A D csúcs nagyságából pedig a szerkezeti hibák koncentrációjára vonhatunk le következtetéseket (27.b.ábra).

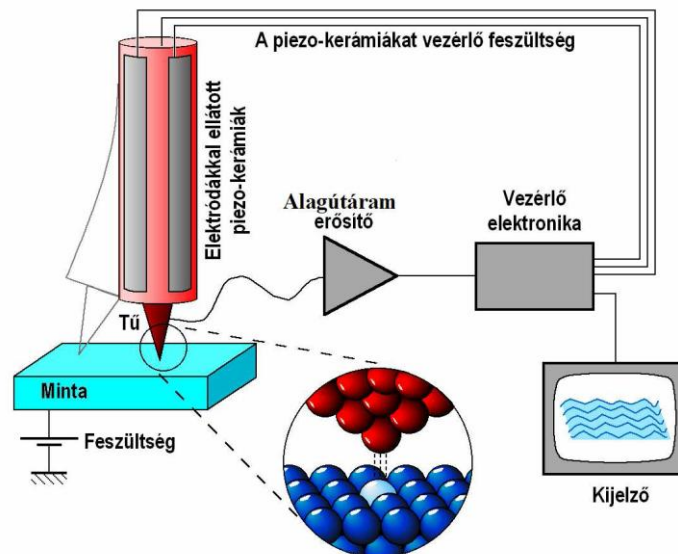
2.1. Pásztázószondás mikroszkópia

Binnig és Rohrer 1981-ben alkotották meg az első, atomi felbontásra képes pásztázó alagútmikroszkópot [80]. Munkájuk jelentőségét mutatja, hogy szokatlan gyorsasággal, már 1986-ban Nobel díjat kaptak érte. Az alagútmikroszkóp volt az az eszköz, amely egyszerre tette láthatóvá az atomokat és egyben lehetőséget adott a lokális elektronszerkezet tanulmányozására is. Ez a berendezés volt az első tagja a pásztázószondás mikroszkópok családjának. Az STM egyik hátránya, hogy csak elektromosan vezetőképes minták vizsgálhatók vele. Ezért viszonylag gyorsan kifejlesztették e család következő fontos tagját a pásztázó atomerő mikroszkópot (AFM), amellyel már szigetelő minták is vizsgálhatók, nagy felbontással, ami ugyan nem éri el az STM felbontását, de megközelíti azt.

A pásztázószondás módszerek lényege, hogy a vizsgált mikroszkopikus mintához egy szondával (atomi léptékkal mérve) közel kerülünk, majd a szonda segítségével lokális méréseket, illetve módosításokat végezhetünk a mintán. A tű és a minta egymáshoz képest végzett mozgásával, pontról pontra feltérképezhetjük a minta felületét. Annak függvényében, hogy milyen kölcsönhatásra alapul az adott pásztázószondás mikroszkóp, más-más módszerről beszélünk. Ennek megfelelően beszélhetünk pásztázó alagútmikroszkópról (STM) [80], pásztázó atomerő mikroszkópról (AFM), illetve az AFM további, különböző kölcsönhatásokon alapuló leszármazottairól, úgy, mint például a mágneses és elektromos erő mikroszkópokról.

2.1.1. Pásztázó alagútmikroszkóp (STM)

A pásztázó alagútmikroszkóp (STM) a lokális pásztázószondás módszerek legelső és egyik legelterjedtebb képviselője. Az elektromosan vezető és félvezető jellegű felületek atomi léptékű vizsgálatára és módosítására alkalmas eszköz [80]. Az STM koncepcionálisan meglehetősen egyszerű módszer (lásd 28.ábra). A közel egy évszázada ismert kvantummechanikai alagutazási [81] jelenségre épül: egy atomi szinten hegyes fém tűt nanométeres távolságra közelítünk a minta felületéhez, ezzel lehetővé tesszük az elektronok alagutazását a két elektróda (tű és minta) között. Alapesetben, a Fermi szintek kiegyenlítődése után, a két alagutazási irány (a tűből a mintába, illetve a mintából a tűbe) ekvivalens, ugyanannyi elektron alagutazik át a tűből a mintába, mint fordítva. Feszültséget kapcsolva a minta és tű közé az egyik alagutazási irányt preferálttá tehetjük, ezáltal az alagutazási jelenség mérhetővé válik alagútáram formájában.



28.ábra; Az STM elvi vázlata.

A nagyfelbontású leképezés csak akkor valósítható meg, ha a mért mennyiség (alagútáram) nagyon érzékeny a minta-tű távolságra, amely ennél fogva megfelelő visszacsatoló paraméterként használható a leképező rendszer számára. Az alagútáram alábbi módon írható [44,82]:

$$I_t(V_t) \propto \int_{E_F}^{E_F+eV_t} \rho_m(E) \rho_{t\ddot{u}}(E+eV_t) T(E) dE \quad (22)$$

, ahol V_t a t u és a minta k oz  kapcsolt feszültség, amelynek hatására a rendszerben egy I_t nagyságú alagútáram jelenik meg. A rendszeren átfolyó alagútáram első közelítésben, arányos a t u ($\rho_{t\ddot{u}}$), illetve a minta (ρ_m) elektron- llapots r s g vel, valamint a t u és a minta k oz tti alagutazási valószínűséggel ($T(E)$).

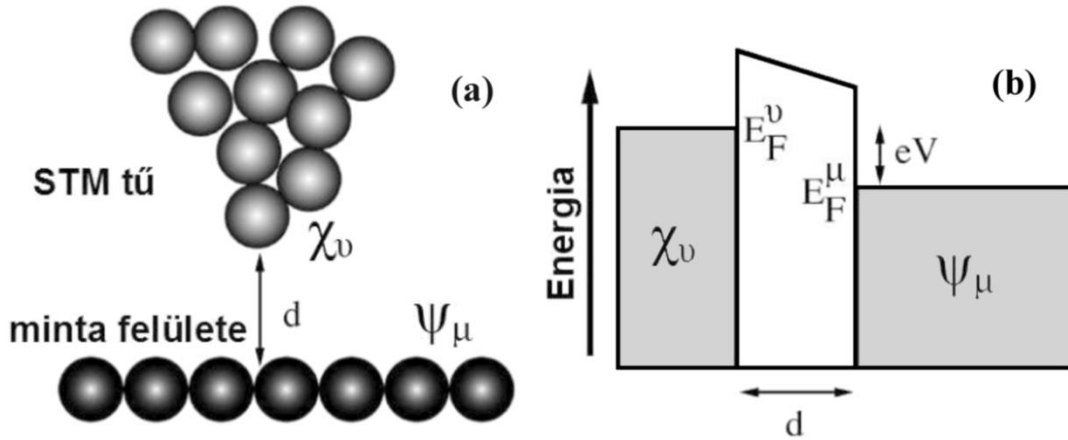
Az alagutazás legegyszerűbb egydimenziós elmélete szerint annak a valószínűsége, hogy egy elektron, amelynek E energiája kisebb a potenci l g t U_0 magasságánál, áthaladjon a számára klasszikusan áthatolhatatlan d szélességű, tartományon, jó közelítéssel leírható a

$$T \propto e^{-2\kappa d} \quad , \text{ ahol } \kappa = \frac{\sqrt{2m(U_0-E)}}{\hbar} \quad (23)$$

 sszef gg ssel. A fenti két egyenletből következik, hogy az alagútáram exponenciálisan függ a t u és a minta k oz tti távolságtól. Lényeges következménye az alagútáram távolságtól való exponenciális függésének, hogy az alagútáram nagy része az STM t u és a minta egymáshoz legközelebb elhelyezkedő „pontjai” között folyik. Mivel atomi skálán az STM t u felülete egyenetlen, jó esély van rá, hogy létezzen egy atom vagy atomcsoport, amely, akár csak egy atomt vols ggal is, de kiemelkedik a többi közül. Ekkor a távolabb található atomok hozzájárulása az alagútáramhoz jó közelítéssel elhanyagolható az exponenciális távolságfüggés miatt,  gy már ebben az esetben is atomi szinten hegyes t r l beszélhetünk. Ekkor az alag t csatorna szélessége, azaz az STM laterális felbontóképessége Angström nagyságrendű, amely lehetővé teszi a minta atomi felbontású leképezését. Az alagútáram exponenciális távolságfüggésének hiányában gyakorlatilag lehetetlen volna olyan t t „hegyezni”, amely képes volna megközelíteni az atomi felbontás tartományát.

Az elektronok alagutazása egy tipikusan kvantummechanikai jelenség. Egy elektron transzmisszióját jelenti egy klasszikusan megengedett tartományból egy másik klasszikusan megengedett tartományba, amelyeket egy harmadik, köztes, az elektronok tartózkodása

számára klasszikusan tiltott, tartomány (az elektron energiájánál nagyobb potenciálgát) választ el egymástól (29.ábra).



29.ábra; a.) Az alagutazás geometriája és b.) a megfelelő energia diagram.

A vizsgált esetben az elektron energiája kisebb, mint a potenciálgát magassága, azaz klasszikusan az elektron mindig visszaszóródna a potenciálgát faláról, ugyanis annak belsejében negatív mozgási energiával kellene rendelkeznie, ami klasszikusan nem értelmezhető. Az alagutazás jelenségének leírására az elektronok hullámtermészetének a formalizmusát használhatjuk.

Tersoff és Hamman, egy egyszerűsítő feltétel felhasználásával, olyan leírását adta az alagutazási folyamatoknak, amely lehetővé tette az STM mérések direkt és szemléletes értelmezését [82]. Az ötlet az ideális STM konfiguráció elképzeléséből származott. Ebben a konfigurációban az STM tű egy pontszerű objektum volna, ezáltal ugyanis kiküszöbölnénk a tű-minta kölcsönhatásokat. Matematikailag ez azt jelenti, hogy a tű hullámfüggvényei a térben tetszőlegesen lokalizáltak. Ebben az esetben az alagutazási mátrixelemeket a kizárólag a minta elektronállapot sűrűsége határozza meg, pontosabban ennek a pontszerű tű helyén mért értéke.

$$I(\vec{r}) \propto \int_{E_F}^{E_F+eV_t} |\Psi(\vec{r}, E)|^2 \quad ; \quad I(\vec{r}) \propto \int_{E_F}^{E_F+eV_t} \rho_{LDOS}(\vec{r}, E) \quad (24)$$

Ebben a közelítésben az alagútáram a minta minden egyes pontjában megegyezik a minta lokális elektron-állapotsűrűségének a Fermi-szint körüli energiaablakban vett integráljával a pontszerű STM tű helyén. Kis alagútfeszültségek határértékénél pedig az alagútáram értéke a minta Fermi-energián vett elektron állapotosságával lesz arányos. A Tersoff-Hamann modell, egyszerűsége ellenére, megbízható kvalitatív leírást szolgáltat a kísérletekben észlelt felületek STM képeit illetően és a mai napig is az egyik leggyakrabban használt módszer a kísérleti eredmények értelmezésében.

A fentiek alapján világossá válik, hogy még az STM legegyszerűbb elméleti modelljében sem értelmezhető úgy a mért STM kép, mint a felület atomi domborzatának térképe. A Tersoff-Hamann közelítésben azt mondhatjuk, hogy kis feszültség esetén, a mérés folyamán az STM tű a minta Fermi energián vett állandó elektron-állapotsűrűségi felületét képezi le. A hangsúly itt a Fermi-energián mért elektron-állapotsűrűsége van. Szemléletes példa erre a grafit felületének atomi felbontású STM képe. A HOPG felületének atomi felbontású leképezésékor csak minden második szénatomot látunk. Mégpedig azokat a szénatomokat, amelyek alatt a következő síkban közvetlenül nincs újabb szénatom. A magyarázat abban rejlik, hogy a felső hatszöges rács azon alrácsa esetében, amely alatt a következő síkban is szénatomok helyezkednek el a Fermi-energia körül egy 0,7 eV értékű tiltott sáv nyílik, így ez az alrács az STM számára láthatatlanná válik.

A tű és a minta közé kapcsolt feszültség polaritásával befolyásolni tudjuk, hogy a Fermi energia feletti, vagy az alatti elektronállapotokat kívánjuk vizsgálni. Ugyanis, ha úgy állítjuk be a minta és a tű közé kapcsolt feszültséget, hogy a tűből alagutazzanak az elektronok a mintába, akkor a minta betöltetlen állapotait térképezhetjük fel, ha pedig fordítva, a mintából haladnak az elektronok a tűbe, akkor a minta betöltött állapotait mérhetjük.

Meg kell még említeni, hogy mint fentebb láthattuk az alagútáram nem csak a minta elektronállapot sűrűségével arányos, hanem a tű elektronállapot sűrűségével is. Ezt a zavaró tényezőt a gyakorlatban úgy próbálják kiküszöbölni, hogy olyan tűt alkalmaznak, amelynek a Fermi-szint körül az elektronállapot sűrűsége jó közelítéssel konstans. Továbbá még fontos követelmény a tűvel szemben, hogy ne oxidálódjon. Ezen szempontok figyelembevételével az

alkalmazott tűk leggyakrabban wolframból (UHV készülék esetében), vagy platina-irídium ötvözetből készülnek.

STM mérési üzemmódok:

Az STM mérések leggyakoribb üzemmódjában az állandó áramú üzemmódban (vagy más néven topográfiai üzemmódban) a tű és minta közé kapcsolt V_t feszültség értékét rögzítjük, a tű távolságát a mintától pedig egy visszacsatoló rendszer úgy változtatja a piezomozgatórendszer segítségével, hogy az alagútáram nagysága állandó értéken maradjon. Az STM képet a minta felületére merőleges irányú piezomozgatóra kapcsolt vezérlőfeszültség helyfüggő ábrázolásával kapjuk.

Ezzel szemben létezik állandó magasságú üzemmód. Ebben a minta felületére merőleges (z) irányú piezo-mozgató ki van kapcsolva, az STM tű az (x,y) síkban pásztáz a minta felett, a STM kép kontrasztját, pedig az alagútáram mért értéke adja. Ennek az üzemmódnak az előnye, hogy sík minta esetében a tű és a minta közötti esetleges mechanikai kölcsönhatás első közelítésben állandónak tekinthető, hátránya viszont, hogy a domborzatkövetési képesség kikapcsolása miatt a tű tönkremehet, a minta egyenetlen felületébe ütközve.

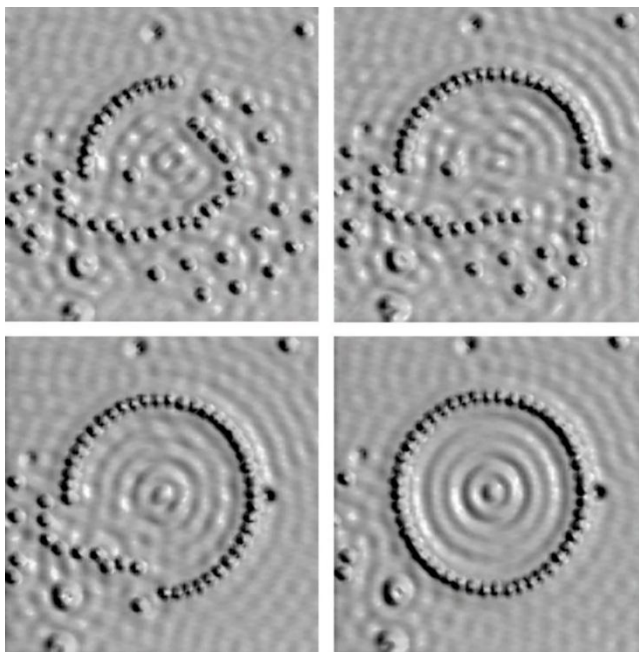
Áram-feszültség spektroszkópia vagy alagút spektroszkópia (STS) üzemmódban, a tű pozícióját rögzítjük, azaz a pásztázó és mozgató rendszer kikapcsol, a tű, egy adott helyen a mintától adott magasságban áll. Így a rögzített tű-minta távolság mellett a feszültséget $-V$ és $+V$ értékek között változtatva, a mért áramértékeket tároljuk. Az ebből származtatható dI/dV mennyiség (differenciális alagút-vezetőképesség) jó közelítéssel a következő:

$$\frac{dI}{dV} \propto |T_E|^2 \rho_m(E) \rho_{tű}(E + eV) \quad (25)$$

Az összefüggésben a tű állapot-sűrűségét, illetve az alagutazási valószínűséget energiatól függetlenül feltételezve a minta $\rho_m(E)$ lokális elektron-állapotsűrűségének a függvénye. Tehát a dI/dV , illetve V mennyiségek mérésével feltérképezhető a minta betöltött vagy betöltetlen elektronállapot-sűrűsége a Fermi-felület környékén.

A CITS üzemmód annyiban különbözik az STS-től, hogy nem csak egyetlen pontban, hanem minden képpontban készít STS méréseket, a megadott sűrűséggel, és paraméterekkel. Így tehát egy térképhez jutunk, amelynek minden pontja egy-egy STS görbe. Így felületi felbontással tudjuk ábrázolni a feltérképezett elektronállapot sűrűségét a feszültség (energia) függvényében.

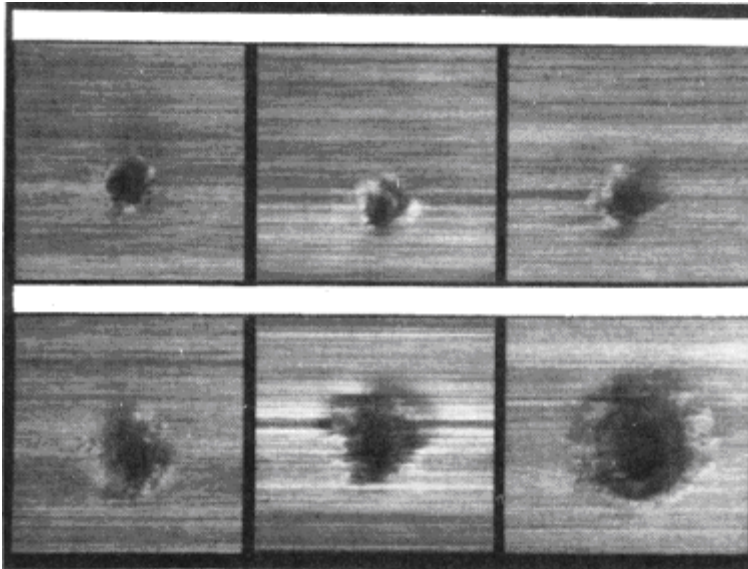
Az STM nem csak a felületek atomi felbontású leképezésére, hanem azok módosítására is alkalmas eszköz. Az STM és más pásztázószondás módszerek felületmódosító képességét már régóta felismerték [83,84,85]. Az STM tú segítségével akár egyedi atomokat is lehet mozgatni és pozícionálni a felületen [86,87]. Így, atomról atomra haladva különböző mintázatokat építhetünk. Ennek legismertebb példái a fém egykristály felületeken, atomokból felépített kvantum karámok (30.ábra).



30.ábra; 48 darab Fe atomból felépített kvantum karám, Cu (111) hordozón [88].

Egy másik lehetőség, hogy a minta felületét STM segítségével lokálisan oxidáljuk. Ekkor a tűre a leképezésnél használt feszültség többszörösét kapcsoljuk, amelynek eredményeként a lejátszódó összetett fizikai és kémia folyamatok hatására anyagot távolíthatunk el a mintából (31.ábra). A grafit felületén végzett STM módosításoknak már majdnem huszonöt éves története van [84]. Azonban, az STM felületmódosító képességét eddig arra használták, hogy a grafit felületébe lyukakat fúrjanak, és ezen keresztül tanulmányozzák a lejátszódó folyamatokat

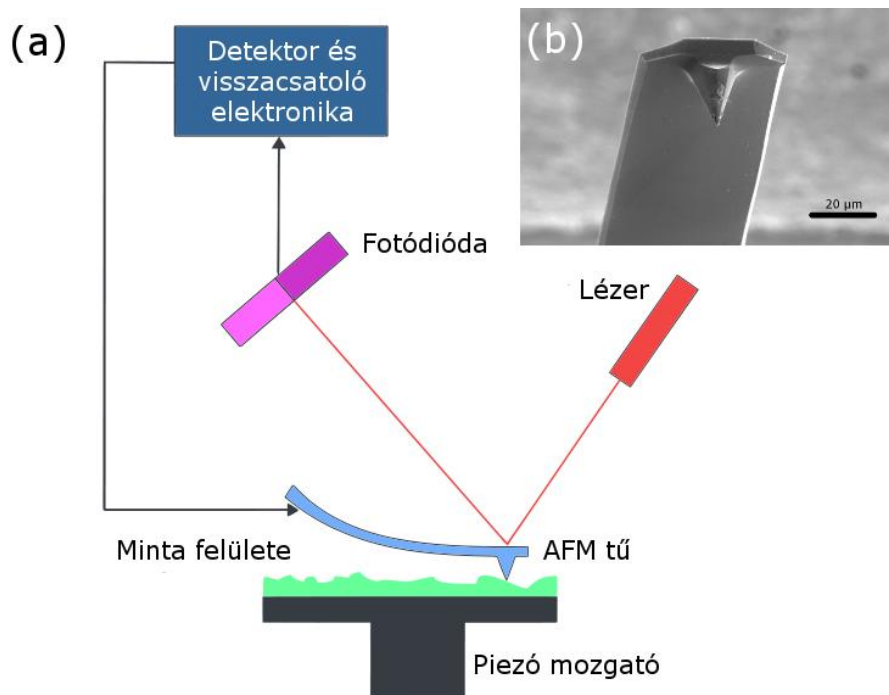
[85]. Habár az STM azon képességét is felismerték, hogy összefüggő vonalakat képes marni a grafit felületébe, további előrelépés ezen a területen nem történt.



31.ábra; Az STM túre kapcsolt különböző ideig alkalmazott feszültség impulzusok hatására létrejövő gödrök HOPG felületén [85].

2.1.2. Pásztázó atomerő mikroszkóp (AFM)

Az STM után nem sokkal megszületett, egy másik tű-minta kölcsönhatást kihasználó mikroszkópiás módszer, a pásztázó atomerő mikroszkópia (AFM) [89]. Ez a módszer első ránézésre hasonlatos az STM-hez. A pásztázás ugyanúgy piezoelektromos elven történik, viszont a szonda itt egy olyan tű, ami egy „laprugó” végén található (32.b.ábra). A tűt a minta felületéhez nyomják, aminek hatására a laprugó meghajlik. A visszacsatoló paraméter a laprugó meghajlása, amit egy lézer és egy több szegmensre osztott fotódióda segítségével detektálnak (32.a.ábra). A laprugó meghajlását állandó értéken tartva miközben a tűt a minta felülete mentén mozgatjuk (pásztázunk) minden (x,y) értékhez rendelhető egy z érték, ami a függőleges irányban történő elmozdulás. Így „letapogathatjuk” a minta felületét, amely során topográfiai információt kapunk. Ezt a típusú AFM-et kontakt AFM-nek nevezzük és akár rácsfelbontást is elérhetünk vele, bizonyos körülmények között.



32.ábra; (a) AFM vázlatos összeállítása, (b) AFM tű elektronmikroszkópos képe.

A kontakt AFM egy módosított változata az úgynevezett dinamikus AFM módszer [90]. Ennek a módszernek a felépítése lényegileg ugyanaz, mint a kontakt AFM-nek, viszont itt a laprugó tövében el van helyezve egy kis piezo-kristály, aminek a segítségével meg lehet rezgetni a tűt. A gerjesztés a tű sajátfrekvenciája közelében történik (többnyire a sajátfrekvencia alatt kicsivel). A rezgő tűt a minta felülethez közelítjük. A tűre, rezgés közben a tű-minta kölcsönhatásokból származó erők hatnak (úgy taszító, mind vonzó erők). Ezeknek az erőknek a függvényében a tű rezgési paraméterei (amplitúdó, frekvencia, fázis, stb.) megváltoznak. Ezeket a paramétereket visszacsatolási paraméterként használva fel lehet térképezni a minta felületét.

Az egyik legismertebb ilyen típusú AFM az úgynevezett kopogtató üzemmódú (tapping mode) AFM. Itt a visszacsatoló paraméter a rezgés amplitúdója. Egy több részre osztott fotodiódára a tűről egy lézerfolt vetül. A tű rezgésével összhangban a lézerfolt is mozog a fotodiódán. A rezgés amplitúdóját állandó értéken tartva a laprugó elhajlásának változtatásával, a minta felületét le lehet képezni. Ezzel a mikroszkóppal, néhány nanométeres felbontású képet készíthetünk a minta felszínéről.

2.2. Ionimplantáció

Az ionimplantáció egy sok évtizedes múltra visszatekintő anyag illetve vékonyréteg módosítási eljárás, gazdag irodalommal (néhány példa a teljesség igénye nélkül: [91,92,93,94,95,96]). Jelenleg elsődleges alkalmazási területe a félvezető integrált áramkörök előállításában van. Az eljárás lényege, hogy a gyorsítandó atomokat (amiket általában adalékatomoknak hívunk) először ionizáljuk, majd elektromos térrel felgyorsítva, bombázzuk vele a mintát (így bejutatva az ionokat az anyag belsejébe). Az ionimplantáció és a felület ionokkal történő porlasztása egymáshoz szorosan kapcsolódó jelenségpár. Az ionok lefékezéskor a mozgási energiájukat átadják a szilárd anyagnak, ami által egyes atomok kilökődhetnek az anyagból. Az ionok behatolásának mechanizmusa elsősorban az energiájuktól és a folyamatban szereplő valamennyi atom tömegének arányától függ. Érthető, hogy az ionok behatolásának mértékét a szilárd anyagba alapvetően a gyorsító feszültség szabja meg, így az ionimplantációval szabályozható mélységi eloszlást lehet létrehozni. Az ionok áramának mérésével, illetve szabályozásával pedig a felületbe csapódó ionok mennyisége mérhető, illetve szabályozható. Így dóziskontroll valósítható meg.

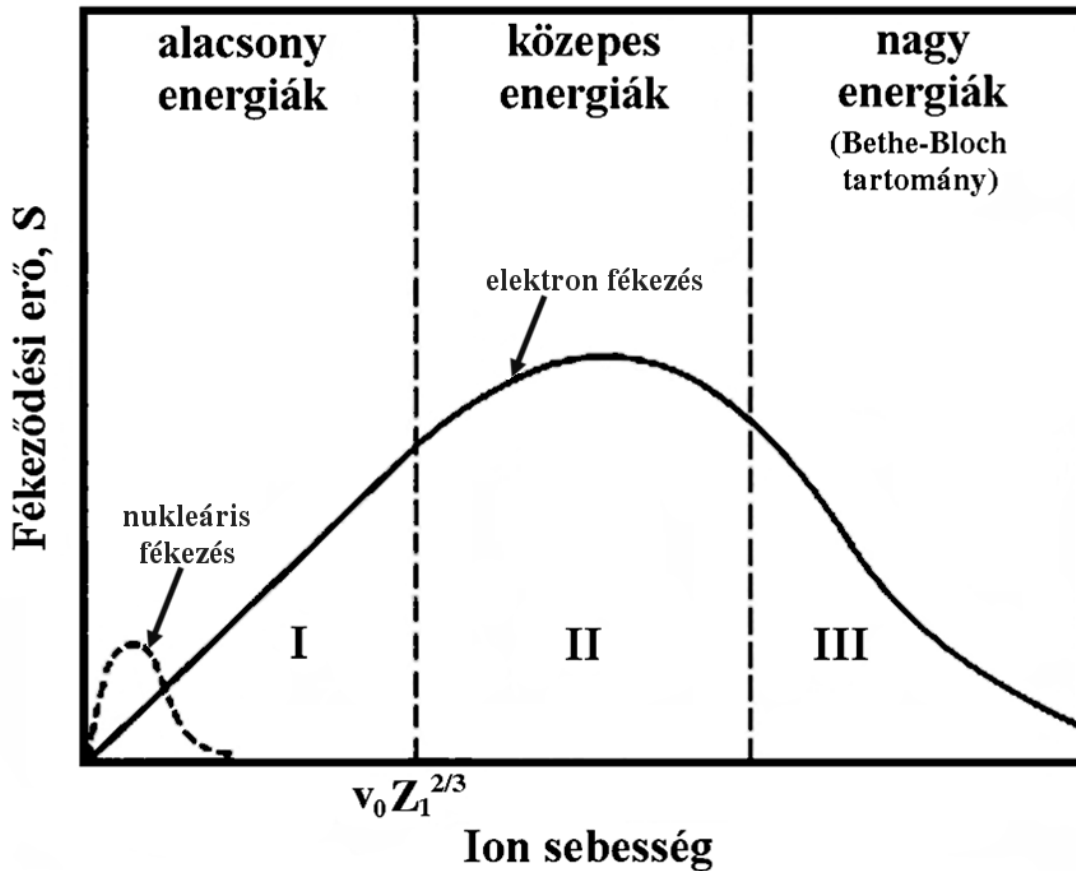
Az ionok a szilárd testekbe csapódva kétféle mechanizmussal adják át az energiájukat: az egyik - amelyet elektron fékeződésnek neveznek - az ionok és a céltárgy atomjainak elektronfelhői között rövid időre fellépő kölcsönhatás révén adják le energiájukat. Ez a mechanizmus leginkább a 100keV-MeV energiatartományban domináns (33.ábra). A folyamat rugalmatlan szórás, azaz az elektron mozgási energiája például elektrongerjesztések vagy foton kibocsátás révén csökken. Ez a mechanizmus kevés rácshibát kelt, és akkor is inkább a ponthiba keltése jellemző.

Alacsonyabb, illetve a magasabb energiájú, de már elektronfékeződéssel lelassult ionoknál a magok közötti Coulomb taszítás dominál (33.ábra), amit nukleáris fékeződésnek neveznek. Ez a mechanizmus rugalmas ütközés jellegű és ez felelős a kiterjedt rácshibák keletkezéséért.

Mivel a két folyamat egyszerre van jelen, csupán a jelentőségük eltérő a különböző energiatarományokban. Az egységnyi behatolási mélységre eső fékezési energiaveszteséget az alábbi módon számíthatjuk:

$$\frac{dE}{dx} = -N(S_n + S_e) \quad (26)$$

, ahol E az ion energiája, N az atom sűrűsége a bombázott anyagnak, S_n a nukleáris fékeződési erő, S_e pedig az elektron fékeződési erő.



33.ábra; Az ionra ható fékeződés függése az ion sebességétől. Alacsony energián a nukleáris fékeződés dominál, míg magasabb energián az elektron fékezés [97].

Kristályos anyag ionimplantációja során gyakran fellépő jelenség az úgynevezett csatornahatás. A jelenség lényege, hogy a kis szögben érkező ionok számára, a sorokba vagy síkokba rendezett atomok egyedi potenciálja úgy hat, mintha egy potenciálfal lenne, amely gyenge ütközések által fókuszálja az ionokat, azaz igyekszik azokat benntartani a csatornában. Megkülönböztethetünk axiális és planáris csatornahatást, atomsorok, illetve síkok esetén. Az axiális esetben a kölcsönhatások jóval erősebbek, mint a planáris esetekben. A csatornahatás befolyásolja a kaszkádban mozgó atomok trajektóriáit és ezáltal megváltozik az implant ion behatolási mélysége. A behatolási folyamat kezdeti szakaszán két jelentős eltérést tapasztalunk: egyrészt megnövekszik az elektronfékeződés által dominált szakasz geometriai hossza, így az ion mélyebbre tud behatolni, másrészt, ezen szakaszon kevesebb kristályhiba keletkezik.

3. Saját eredmények bemutatása

A következőkben szeretném bemutatni a doktori munkám során elért saját eredményeket. A munka elsődleges célja, új nanomegmunkálási módszerek kidolgozása és optimalizálása, melyek segítségével grafén illetve szén alapú nanoarchitektúrák hozhatók létre. Ezen eljárások elsősorban a pásztázószondás mikroszkóp családra épülnek, de más módszerek alkalmazására is sor került. Ennek megfelelően két módszer kerül bemutatásra.

Az első módszer a pásztázó alagútmikroszkópra épülő nanolitográfias eljárás, más néven STM nanolitográfia. Bemutom, hogyan alkalmazható az STM a grafén nanométeres pontosságú megmunkálásra, tárgyalom az eljárás mögött rejlő fizikai és kémiai folyamatokat, továbbá a környezeti hatások szerepét. Ezután demonstrálom, hogy hogyan lehet egyszerű, majd összetettebb nanoszerkezeteket létrehozni a módszer segítségével. Bemutok néhány mérési eredményt is az így létrehozott grafén nanoszerkezeteken. Tárgyalom a grafén különböző hordozókon történő STM nanolitográfiájának lehetőségeit és nehézségeit.

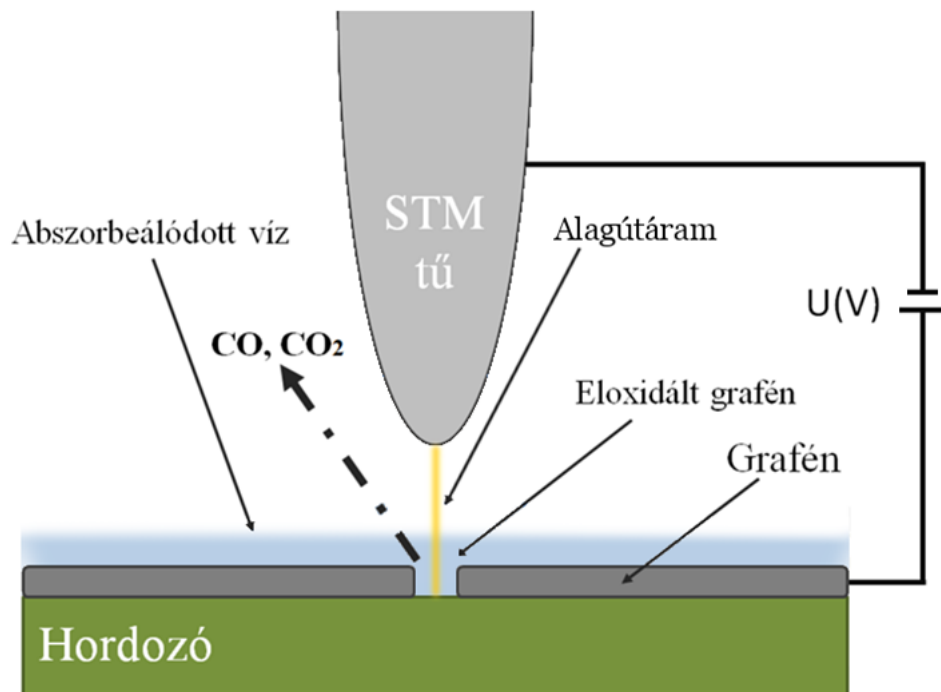
A második módszer, amely eredményeit bemutatom egy kémiai reakción alapuló élszelektív marási eljárás. A szén kontrollált oxidációjával elérhető, hogy hibahelyekből kiindulva, karosszék élű hatszöges lyukak képződjenek. Így ennek segítségével létrehozhatóak meghatározott nanoarchitektúrák, grafitban és grafénben. Bemutatásra kerül a kísérleti összeállítás és részletezem az élszelektív marási eljárás mögött rejlő kémiai folyamatokat. Ezután tárgyalom, a hőkezelési paraméterek hatását a hatszögek növekedésére. Majd végül bemutatom, hogyan lehet előre tervezett nanoarchitektúrákat (mint mondjuk nanoszalagok, Y elágazások illetve nanoszalag hálózatok) létrehozni ezzel az eljárással.

3.1. STM Nanolitográfia

Az STM nanolitográfia, mint ahogy a neve is mutatja egy pásztázószondás mikroszkópra épülő nanométeres pontosságú megmunkálási eljárás. A világon a mai napig ez a legpontosabb módszer grafén nanoszerkezetek litográfiás (top-down) kialakítására. A következőkben ennek a részletes bemutatására kerül sor.

3.1.1. Vágási eljárás

Az STM alapú felületmódosítás egyik lehetséges módszere a lokális oxidáció. Ez hasonló az AFM esetében bemutatott eljáráshoz, azzal a lényeges különbséggel, hogy itt nem a pontkontaktuson átfolyó áramot, hanem magát az alagútáramot használjuk a grafén szén-szén kötéseinek lokális felszakítására és eloxidálására. Ez a lényegi különbség eredményezi az STM litográfia páratlan pontosságát, ***ugyanis az alagútcsatorna átmérője tipikusan kisebb, mint 1 nanométer***. A folyamat elve a következő: a tű és a minta közé kapcsolt feszültség különbség hatására folyó alagútáram segítségével, a tű alatt található szén-szén kötések felszakíthatók. A részletes mechanizmust később ismertetem, azonban már itt érdemes megjegyezni a tényt, hogy kémiai folyamatok is fontos szerepet játszanak a vágási mechanizmusban, ugyanis az a tapasztalat, hogy vákuumban (oxigén és vízpára hiányában) STM-mel csak nagyon nagy feszültségek rákapcsolásával lehetséges a rombolás-szerű (pontatlan) vágás [84]. Szabad levegőn viszont jóval kisebb feszültségek hatására is végbemegy, illetve optimalizálás után jóval nagyobb pontosság (kisebb vonalszélesség) érhető el. Ez az oxigén jelenlétének, illetve a levegő páratartalmának hatására a felületre adszorbeálódott vízmolekulák szerepének tulajdonítható (34.ábra).



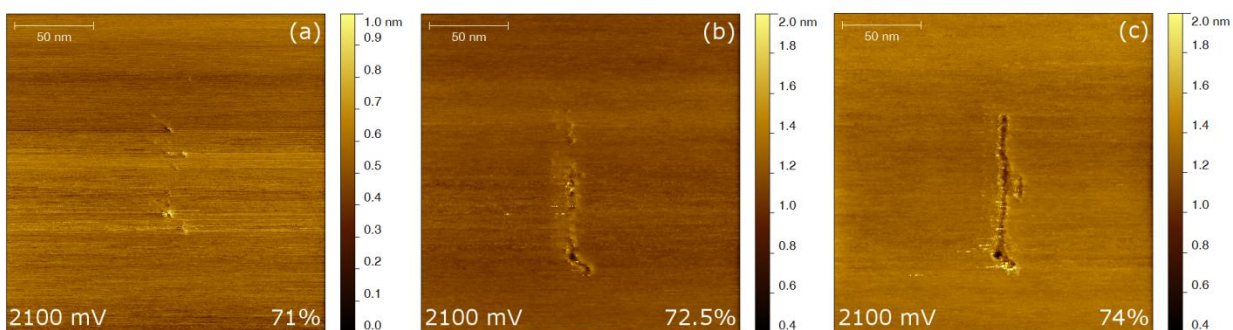
34.ábra; Az STM nanolitográfia szemléletes rajza.

Míg vákuumban az elektronok kinetikus energiája segítségével történik a vágás (10 V tű-minta feszültség környékén) addig szabad levegőn már, 2-2,5 V feszültségen is beindul a folyamat. Bár a szabad levegőn történő STM litográfia egy összetett fizikai/kémiai folyamat, az alábbi mechanizmus valószínűsíthető a vágás során, lásd 27. összefüggés, ahol a $C(H_2O)$ a grafén felszínén adszorbeált vízmolekulát jelenti, a $C(O)$ pedig a szénatomhoz adszorbeálódott, de kémiaailag nem reagált oxigént jelöli.



Páratartalom hatása az STM litográfiára

A kísérletek azt mutatják, hogy a levegő relatív páratartalma - és így a felületre abszorbeálódott vízmolekulák száma- jelentős szereppel bír a vágási folyamatban. Ha változtatjuk a környezet páratartalmát, akkor ezzel közvetlen befolyásolni tudjuk a vágási folyamatot. A kísérlet a következőképpen zajlott: a mérés előtt egy új STM tűt hegyeztem, ami az egész mérés során állandó volt, tehát minden vágás, illetve vágási kísérlet azonos tűvel zajlott. A mikroszkópba frissen hasított HOPG mintát helyeztem. Kerestem a felületen egy nagy több négyzetmikronos területet. Ezen a területen történt a vágási sorozat. A páratartalmat (és a vágási feszültséget) változtattam, és minden egyes értéknél egy 100 nm hosszú vonalat próbáltam vágni. Attól függetlenül, hogy sikerrel járt e a folyamat vagy sem (tehát, hogy a vágás a HOPG felső rétegét megsértette e vagy sem) a vágás után a pásztázási ablakot 200 nm-rel arrébb állítottam, hogy mindig sértetlen területen végezzem a vágást és az előzőleg esetlegesen módosított HOPG felület ne befolyásolja a következő vágási kísérletet. A HOPG felületének mikron skálájú homogenitása miatt, minden esetben azonos kezdeti feltételekkel történt a vágási kísérlet. A páratartalmat változtatva és a többi paramétert (feszültség, vágási sebesség, stb.) állandó értéken tartva láthatjuk (35.ábra), hogy a vágási folyamatra valóban közvetlen hatással van. Egy adott páratartalom alatt a vágás vagy nem történik meg adott feszültségen, vagy csak szakadozott, nem összefüggő vágási nyom keletkezik.



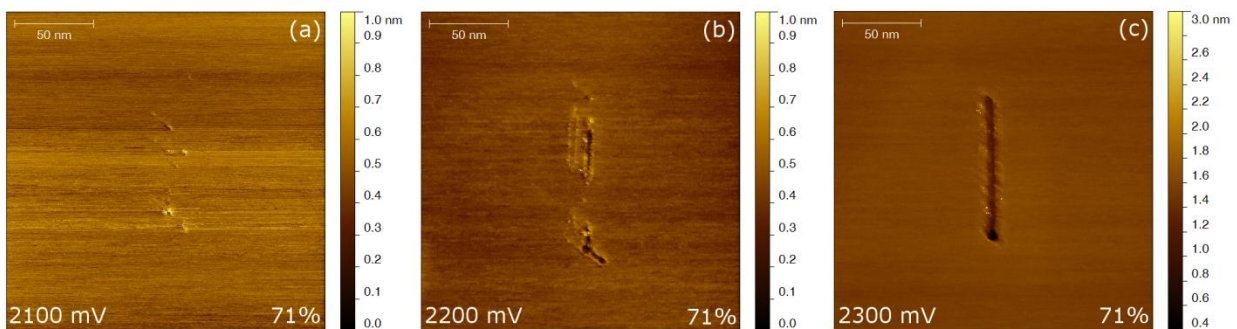
35.ábra; Állandó vágási feszültség mellett a relatív páratartalom növelésének hatása.

(Az ábrákon a mélységskála nem egységes!)

Növelve a páratartalmat a vágási nyom egyre folytonosabbá válik. Viszont, ha a páratartalmat túlzottan megnövelnénk, akkor a folyamat inkább rombol, a vágás kontrollálhatatlanná válik. Tehát van egy ideális relatív páratartalom tartomány (adott feszültség mellett) amiben a vágási mechanizmus megfelelően működik. Ez a tartomány körülbelül néhány százalék széles.

Tű-minta feszültség hatása az STM litográfiára

Egy másik, a vágást jelentősen befolyásoló paraméter a tű és a minta közé kapcsolt elektromos feszültség. Ez az a paraméter, amit legkönnyebben lehet változtatni, így a legcélszerűbb, hogy a vágás során az adott páratartalomhoz állítsuk be a megfelelő feszültséget. A 36.ábrán láthatunk egy vágási sorozatot, ahol a feszültséget változtattam és a többi vágási paramétert állandó értéken hagytam. Láthatjuk, hogy egy adott feszültség alatt nem keletkezik vágási nyom. Növelve a feszültséget a vágási nyom megjelenik, de nem folytonos. Ez a feszültség - az adott paraméterek mellett – a küszöbfeszültség, ahol megindul a vágás. A feszültséget tovább növelve a vágási nyom folytonossá, szabályossá válik. Ez az a tartomány, ahol az STM nanolitográfia működik. Feszültségben kifejezve ez néhány tíz millivoltot jelent. Tovább növelve a feszültséget, a vágási nyom egyre inkább kiszélesedik, majd roncsolásba megy át (akár több tíz nanométeres területen szabálytalanul eloxidálódik a tű alatti terület). A megfelelő vágási tartomány grafén esetében tipikusan a 2-2,5V tartományban található.



36.ábra; Állandó páratartalom mellett a feszültség növelésének hatása.

(Az ábrákon a mélységskála nem egységes!)

Tehát a litográfiai paraméterek optimalizálása után a tű képes az alatta levő szénatomokat lokálisan eloxidálni, így marási nyomot hagyva maga után. Ha a tűt mozgatjuk, úgy egy folytonos marási nyomot tudunk létrehozni. A tű mozgása kellően pontos a piezó mozgatóknak köszönhetően, akár szubnanométeres laterális felbontásra is képes. Magát a mozgatást (és az egész vágási folyamatot) egy az STM vezérlésére szolgáló, speciális programozási nyelv segítségével lehet tetszőlegesen vezérelni. Ez egy C alapú programnyelv, ahol egy utasításkészletből tetszőleges tűmozgatásokat és egyéb paraméter beállításokat is elvégezhetünk. Így bármilyen tű-pályát beprogramozhatunk, azaz a két-dimenziós grafén síkból tetszőleges geometriájú planáris nanoarchitektúra létrehozható.

A fent említetteken kívül van még egy fontos litográfiai paraméter, a tű mozgatási sebessége a vágás folyamán. Nem mindegy ugyanis, hogy mennyi időt tölt egy adott pont felett a tű, és ezzel mennyi energiát ad át a lokális környezetének. Kísérletekből, tapasztalati úton meghatároztam egy ideális tű sebességet, ami 1 nm/s nagyságrendű. Természetesen ettől kismértékben eltérő sebességgel is lehet mozgatni a tűt, úgy, hogy közben a feszültséget ennek megfelelően növelni vagy csökkenteni kell. Egy adott feszültség alatt a vágási mechanizmus nem jön létre, mert nem éri el az aktiválási energiát. Ezért nem lehet tetszőlegesen lassan mozgatni a tűt, ez megszab egy alsó határt. Ha viszont túlságosan megnöveljük a tű és a minta közé adott feszültséget, akkor a minta is és a tű is sérül, további leképezésre alkalmatlan lesz. Ez meghatároz egy sebességbeli felső korlátot. Ez a tartomány néhány nanométer másodpercenként.

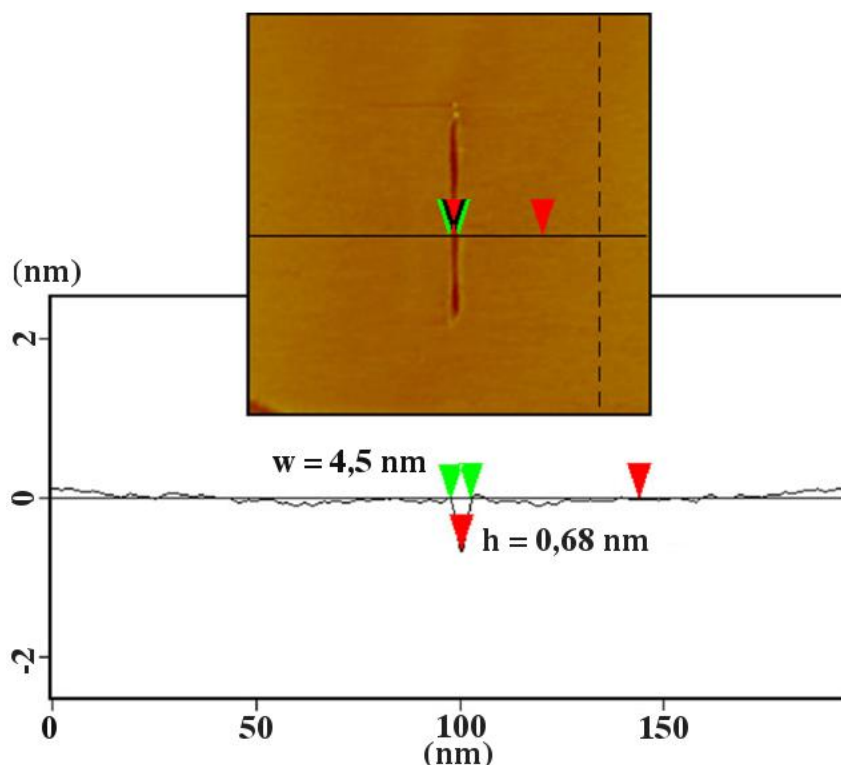
Fontos kíváncsi vagyok, hogy ne csak létrehozzunk mintázatokat, hanem meg is tudjuk vizsgálni azokat az STM segítségével. Mivel egy nanoszerkezet visszakeresése igen komoly kihívás, célszerű a karakterizálást rögtön a litográfiai eljárás után „in-situ” elvégezni. Ehhez szükséges, hogy a litográfia során használt tű ne sérüljön. Ez egy nagy kihívás, ami leginkább úgy teljesíthető, hogy a vágás során a vágási feszültséget minél alacsonyabb értéken tartjuk. A gyakorlatban egy STM litográfiai folyamat a következőképpen zajlik:

1. A grafén felületén keresünk egy megfelelően sima és hibamentes területet, ahol a nanoszerkezeteket létre szeretnénk hozni.
2. Itt atomi felbontású képet készítve, megállapítjuk a kristálytani irányokat.
3. Beforgatjuk a mintát abba a kristálytani irányba, amelybe a nanoszerkezet aktuális élét létre szeretnénk hozni.
4. Próbavágásokkal optimalizáljuk a vágási feszültséget.
5. Ezek után futtattjuk a litográfia vezérlőprogramot, ami a kívánt tú mozgatási pályáját, sebességét és a feszültséget beállítja.
6. A litográfiás eljárás után ismét leképezési üzemmódba kapcsoljuk az STM-et és ellenőrizzük a létrehozott grafén nanoszerkezetet.

3.1.2. Egyszerű struktúrák kialakítása és vizsgálata

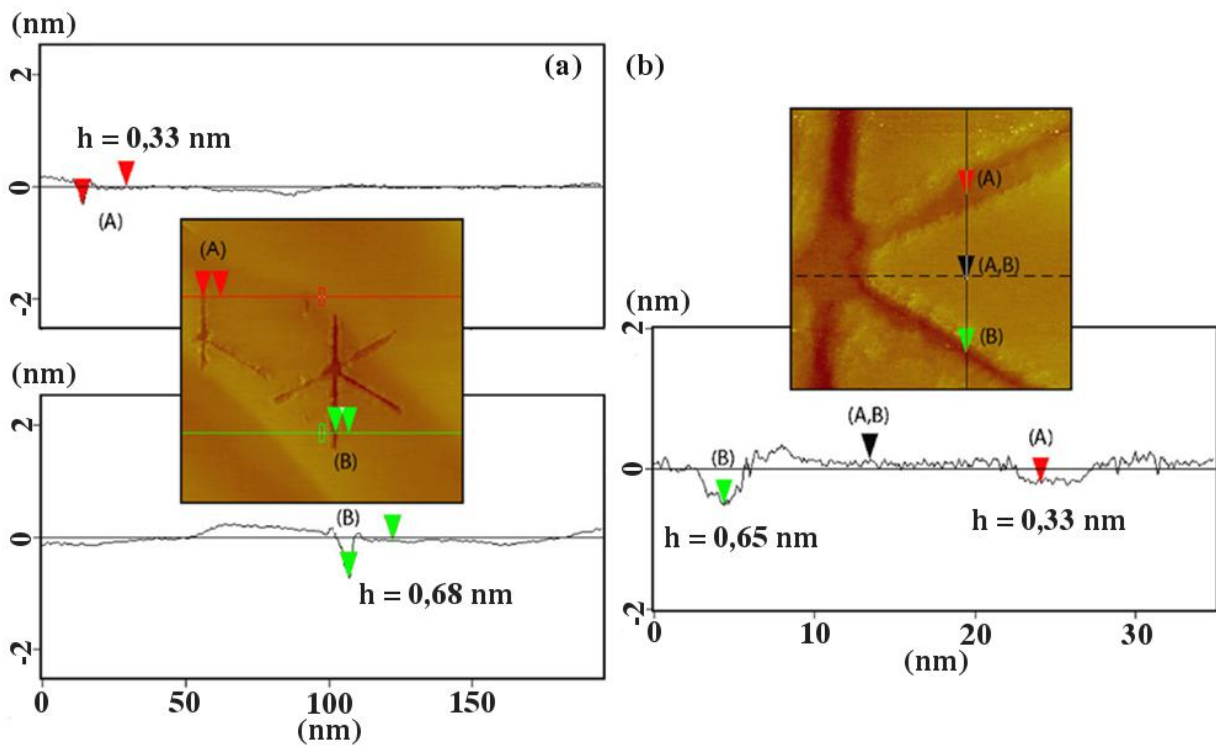
Mivel ez a litográfiás módszer a pásztázó alagútmikroszkópra épül, ezért ez egy nagyon fontos feltételt támaszt a mintával szemben. A mintának elektromosan vezetőnek kell lennie, hogy rajta méréseket, illetve magát a litográfiát végre lehessen hajtani. Ezt kétféle módon érhetjük el. Ha a grafén szigetelő hordozón van, akkor elektromos kontaktusokat kell létrehozni, amelyek biztosítják az átfolyó alagútáram útját (ennek részletesebb tárgyalása a 3.1.4. fejezetben található). Másik lehetőség, hogy elektromosan vezető felületre helyezzük a grafént. Azt is megköveteljük a hordozótól, hogy kellően „sima” legyen (ez nanométer alatti érdességet jelent), ugyanis az alagútáram exponenciálisan függ a minta-tű távolságától. Több hordozó is szóba jöhet, amelyeket részletesebben a 3.1.4 fejezetben tárgyalok. Jelen fejezetben egyetlen hordozót szeretnék bemutatni, amin az STM nanolitográfiát először kidolgoztuk és optimalizáltuk, és amely hordozó sok szempontból ideális a grafén számára. Ez nem más, mint a HOPG. Elektromosan jól vezet és atomilag sima. Ha a grafit felületére transzferálunk grafént, akkor szigorúan nézve ugyancsak grafitot kapunk, ám ha legfelső réteg nem követi a grafit ABAB rétegződését, akkor a köztük lévő csatolás elhanyagolható és a felső réteg továbbra is grafénként viselkedik [98]. Ezért első lépésben a HOPG legfelső grafén rétegét munkáltuk meg STM litográfia segítségével.

A litográfiás nanomegmunkálás során az alapvető struktúra, amit létrehozunk a vágási vonal (37.ábra). A képen láthatunk egy két atomi réteg mély (0,68 nm) egyenes, 4,5 nm széles vonal STM képét. A vágás egyenletes, a vágási él jól meghatározott. Mint látható ez nem egyetlen atomi mély vágás, ami a túl magas vágási feszültségnek köszönhető. A vágási árok szélessége néhány nanométer, ami tipikusnak mondható.



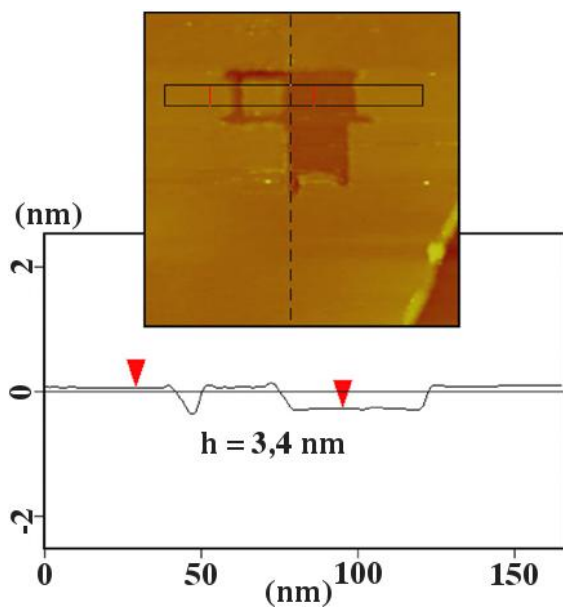
37.ábra; Két atomi réteg mély vonal STM litográfias vágása, HOPG hordozón. A vonalmetszet a jelzett egyenes mentén készült [99].

Változtatva a vágási feszültséget (10-100 mV-os lépésköz), a vágási mélységet befolyásolni lehet. Erre láthatunk egy példát a 38.ábrán. Próbaképpen több, különböző feszültséggel készült, 60°-ban keresztező vonalakat vágtam HOPG felületébe. A vonalmetszeteken látható, hogy mind egy, mind két réteg mély vonalat reprodukálhatóan létre lehet hozni, a vágási feszültséget változtatva. A 38.b.ábrán láthatunk egy nagyobb nagyítású képet a mart vonalak keresztződéséről. Két fontos megállapítást tehetünk az STM kép alapján: a vágási vonalak keresztződésénél megfigyelhetjük, hogy nem egy csúcsban találkoznak, hanem, a találkozás csúcsai lekerekítettek. A görbületi sugár 1,8 nm. Másik fontos megfigyelés, hogy az (A) metszeti pontban (38.b.ábra), ahol a vágási mélység egyetlen atom réteg mély (0,33 nm) a vágási nyom alja lapos. Tehát itt a második atomi réteg nem sérült az STM nanolitográfia során. Kijelenthető, hogy ezzel a litográfias technikával lehetséges a grafit felületén egyetlen atom vastag nanoarchitektúrákat létrehozni.



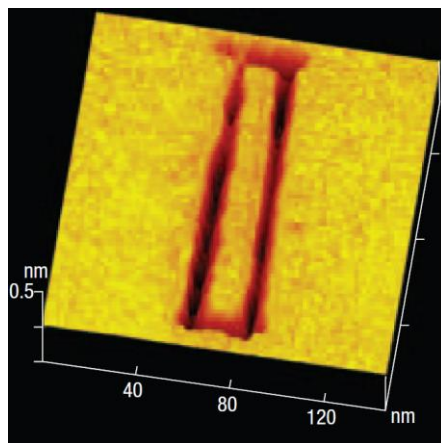
38.ábra; Különböző vágási feszültséggel készült vonalak, HOPG felületén. A különböző feszültségekkel különböző vágási mélység érhető el (különböző rétegszámú grafén nanoszerkezeteket hozhatunk létre) [99].

Az előbbi kijelentés további alátámasztásaként tekinthető a 39.ábra. Az STM képen láthatunk három darab kivágott 20 nm-es oldalhosszúságú négyzetet, HOPG hordozón. A három négyzetből kettő utólag eltávolításra került, az STM tű segítségével eloxidáltam őket. A visszamaradt marási terület alja érintetlen, szerkezeti hibákat nem fedezhetünk fel. A marási mélység precízen egyetlen atomi réteg mély ($0,34 \text{ nm}$).



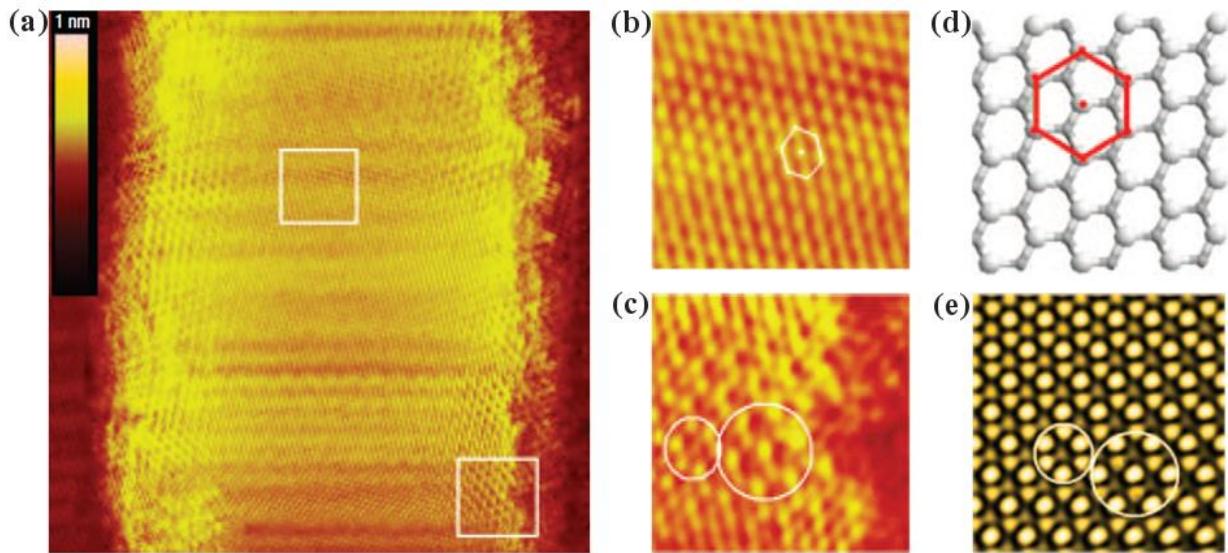
39.ábra; HOPG hordozón létrehozott 20 nm élhosszúságú négyzetek. Két négyzet esetében a grafénréteg el lett távolítva, így jól látható, hogy a vágás egyetlen atomi réteg mély. Az alsó réteg érintetlen maradt [99].

A paraméterek optimalizálása után, STM litográfiával létre tudunk hozni különböző grafén nanoszerkezeteket. Egyik legfontosabb ilyen szerkezet, a korábban részletesen tárgyalt grafén nanoszalag. Egy ilyen grafén nanoszalagot láthatunk a 40.ábrán. Az ábrán látható szalag karosszék típusú éllel rendelkezik, 10 nm széles és 120 nm hosszú.



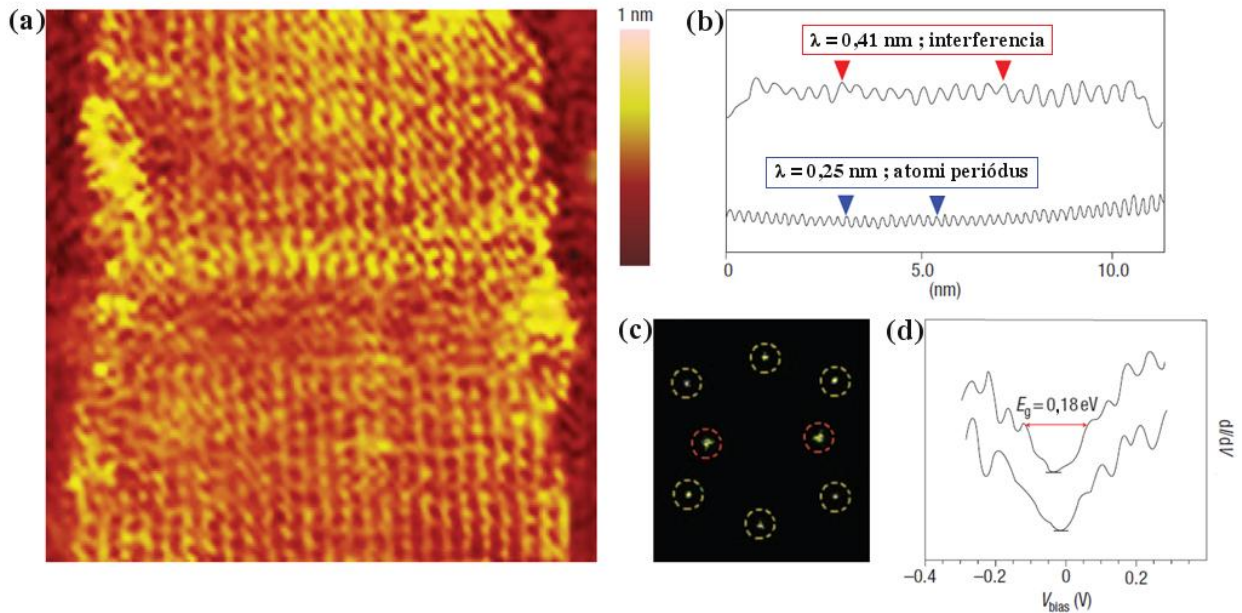
40.ábra; 10 nm széles és 120 nm hosszú grafén nanoszalag STM képe HOPG hordozón [100].

Nem csak kialakítani lehetséges a grafén nanoarchitektúrákat, hanem in-situ meg is lehet vizsgálni azokat. A következőkben szeretnék bemutatni néhány mérési eredményt, amelyek grafén nanoszalagokon készültek, közvetlenül kialakításuk után. A 41. ábrán láthatjuk egy 15 nm szélességű grafén nanoszalag STM képét, melynek orientációja közel cikk-cakk irányú (41.d. ábra). Az atomi felbontású képen láthatjuk, az élektől távol a szalag atomi szerkezetét (41.b. ábra), amely hibáktól mentes. Az éleken $\sqrt{3} * \sqrt{3} R 30^\circ$ típusú szuperstruktúrákat fedezhetünk fel (41.c. ábra), melyek az elektronoknak az élek egyenetlenségein való szóródásából erednek [101,102] (41.e. ábra). A jelenség hasonló a fémek felületi szennyezői körül megjelenő Friedel oszcillációhoz. A vezetési elektronok szóródnak és interferálnak a hibahely környezetében. A kialakuló mintázat hatszöges szimmetriáját a grafén Fermi felületének szimmetriája eredményezi [102].

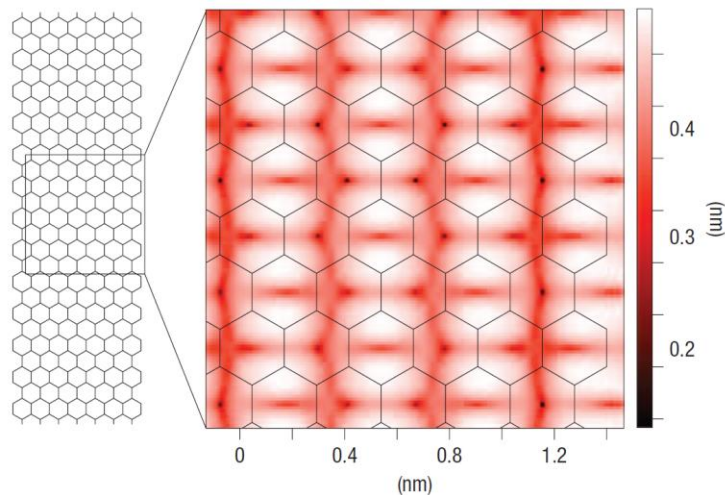


41. ábra; (a) Atomi felbontású STM kép ($20 \times 20 \text{ nm}^2$) egy 15 nm széles grafén nanoszalagról, (b-c) nagyított kép a szalag közepéről (hibamentes terület), illetve a szalag éléről (a területek az (a) képen jelezve vannak), (d) HOPG-n mérhető háromszögrács viszonya a hatszögrácséhoz képest, (e) az éleken szóródó elektronok által létrejött szuperstruktúra számolt STM képe [100].

Ha alacsony feszültségen (100 mV) képezünk le egy grafén nanoszalagot, akkor az atomi rácsból eltérő periódusú oszcillációkat fedezhetünk fel az STM képen (elektron állapotsűrűségben), a szalag tengelyével párhuzamosan, ami hasonlatos a Fabry–Perot rezonátorban kialakuló interferencia mintázatokhoz. A 42.ábrán egy ilyen, 10 nm széles karosszék irányított nanoszalag STM képét láthatjuk. A megfigyelt oszcilláció hullámhossza $\sim 0,4$ nm, ami jelentősen különbözik a grafén rácsának periódusától (0,246 nm) (42.b.ábra), viszont jól megfeleltethető az elektronok grafénbeli Fermi hullámhosszával, (0,37 nm) (lásd 1.3.3 fejezet). A szalag élével párhuzamos oszcilláció, hasonló a hibahelyek környezetében megfigyelt töltéssűrűség oszcillációkhoz, csak ebben az esetben a hatszöges szimmetria megtörik, a két él kiválasztja a karosszék élre merőleges hullámszámvektorú állapotokat, amelynek interferencia mintázata dominálja az STM képet. Ehhez természetesen arra is szükség van, hogy a koherencia hossz a szalag szélességével összemérhető legyen. A 42.c.ábrán láthatjuk az STM kép Fourier transzformált képét. Jól kivehető a kétféle periódus. A hat sárga körrel jelölt pont felel meg az atomi rács periódusának, míg a két pirossal jelölt, alacsonyabb frekvenciájú pont pedig, az észlelt oszcillációt mutatja. A mérési eredmények jobb megértését segítő, elméleti számítások készültek, grafén nanoszalagok STM képéről. A számítások szoros kötésű közelítésben készültek a [103] hivatkozásban részletezett módszer alkalmazásával. A 43.ábrán láthatunk egy ilyen módszerrel számított, állandó áramú STM képet, ami egy 1,7 nm széles karosszék típusú nanoszalagról készült. Jól kivehető az elektron állapotbeli oszcilláció, amely párhuzamos a szalag tengelyével, úgy, ahogy azt a kísérleti képen (42.ábra) is láthattuk. Az oszcilláció hullámhossza 0,37 nm, ami jó egyezést mutat a kísérleti eredményekkel (0,41 nm). A kismértékű eltérést feltehetőleg a szalag felületére és élére a levegőn abszorbeálódott molekuláktól származó töltésátvitel (dopolódás) eredményezi.



42.ábra; (a) Állandó áramú STM kép ($12 \times 12 \text{ nm}^2$) egy 10 nm széles, karosszék típusú grafén nanoszalagról, amelyen a kvantumos bezártságból eredő oszcillációk figyelhető meg. (b) Összehasonlító vonalmetszet az oszcillációról, illetve az atomi szerkezet periódusairól. (c) 2D Fourier képen látható 6 sárgával jelölt pont az atomi rácshoz tartozik, míg a 2 pirossal jelölt a szalagon mért állapotsűrűség oszcillációhoz. (d) A szalagon végzett STS mérésekből származó elektron állapot sűrűség (LDOS), amelyben egy 0,18 eV nagyságú tiltott sáv mutatható ki. ([100].

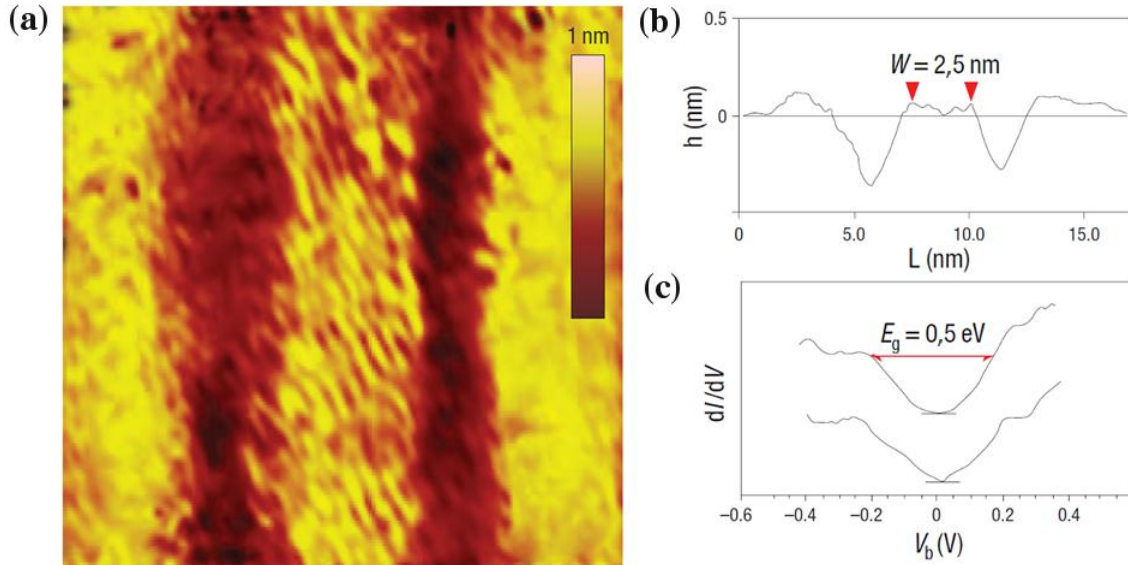


43.ábra; 1,7 nm széles, karosszék típusú grafén nanoszalag szoros kötésű közelítésben számolt állandó áramú STM képe [100].

Az alacsony feszültségen végzett STM mérések a Fermi szinthez közeli elektron állapotokat térképezik fel [82], így a mért oszcilláció az elektronoknak a szalag keresztmetszeti irányában való kvantummechanikai bezártságának tulajdonítható. A folyamatos interferencia mintázat jelenléte (álló hullámok) a szalag teljes hossza mentén (42.a.ábra) egy látványos bizonyítéka a szobahőmérsékleten kialakuló koherens kvantum karámnak.

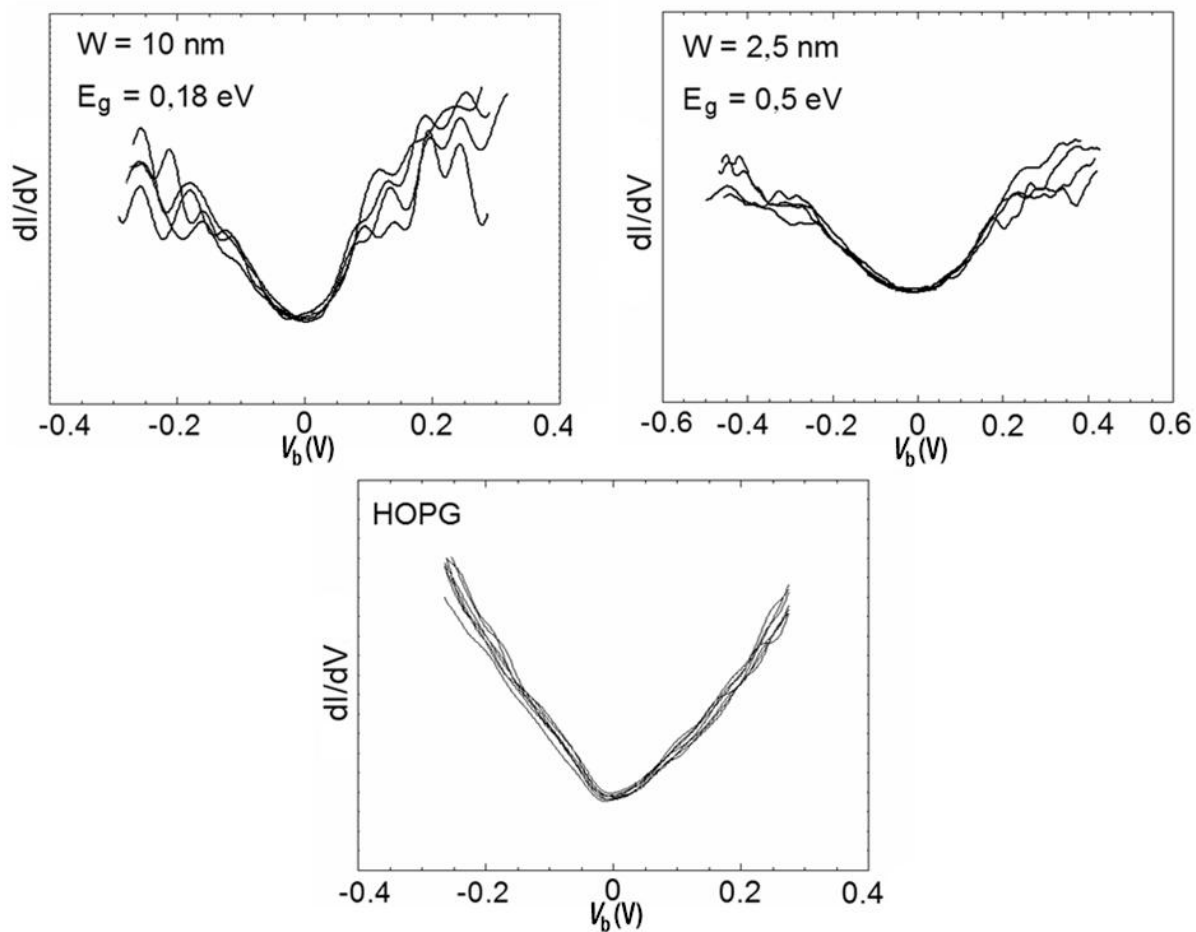
A grafén nanoszalag elektronszerkezetének feltérképezése céljából, alagút spektroszkópiai mérések is készültek a szalagon, melyet a 42.d.ábrán láthatunk. A mért $I(V)$ görbéből számítható a (25) összefüggés alapján a nanoszalag lokális elektronállapot sűrűségével arányos mennyiség (LDOS). Az első csúcs-pár távolsága adja a szalag tiltott sávjának szélességét [7,104]. Így, a mérések alapján a karosszék típusú, 10 nm széles grafén nanoszalag tiltott sávjának a nagysága 0,18 eV, amely jól megfelel a kvantumos bezártságból elméletileg adódó szabálynak [105]: $E_g(W) = \pi\hbar v_F/W \approx (2eV * nm)/W$, ahol W a szalag szélessége, v_F pedig az elektron Fermi sebessége grafénben. Az összefüggés alapján az elméletileg várt érték 0,2 eV.

A STM litográfia pontosságát kihasználva minél keskenyebb és jól meghatározott él orientációval rendelkező grafén nanoszalagok létrehozása a cél. Ez azért fontos, mert a tiltott sáv szélessége fordítottan arányos a szalag szélességével, ha pedig elektronikai eszközöket akarunk készíteni, a szobahőmérsékleten való működéshez több száz meV-os tiltott sáv szükséges, amelyet csak 10 nm alatti karosszék típusú szalagok esetében lehet elérni. A 44.ábrán láthatunk egy STM litográfiával készült karosszék élű, 2,5 nm széles grafén nanoszalagot, amely mindössze 10 széngyűrű széles szalagot jelent. STS mérések azt mutatják, hogy a szalag tiltott sávjának nagysága 0,5 eV körüli (44.c.ábra), ami jó egyezést mutat az első elvekből kapott értékkel [52]. Ez az érték összemérhető a germánium tiltott sávjának nagyságával (0,67 eV), így alkalmas arra, hogy belőle szobahőmérsékleten is megbízhatóan működő tranzisztorokat készítsünk.



44.ábra; (a) STM kép ($15 \times 15 \text{ nm}^2$) 2,5 nm széles karosszék típusú grafén nanoszalagról. (b) átlagolt vonalmetszet a szalagról, (c) a szalagon végzett STS mérési eredményekből számolt elektron állapot sűrűség (LDOS). A szalagon 0,5 eV nagyságú tiltott sáv mutatható ki (a nulla elektron állapot sűrűség vízszintes vonallal jelölve) [100].

Mind az STM nanolitográfia során, mind a mérések alatt levegőn és szobahőmérsékleten működő STM-met használtam. Azért, hogy a mért STS görbék megfelelően reprodukálhatók legyenek az alábbi módszert alkalmaztam: az STS görbék folyamatosan, valós időben a képernyőn nyomon követhetők. Egy átmeneti időszak elteltével (másodperc nagyságrend), a jelentős ingadozások eltűntek, a spektrum lassan stabilizálódik. Ezután átlagosan 10 görbét vettem fel, amelynek átlaga adja a feltüntetett STS spektrumokat. Az ilyen módszerrel felvett spektrumok reprodukálhatóan adják vissza az elektronállapotbeli különbségeket a különböző szalagokon (45.ábra).

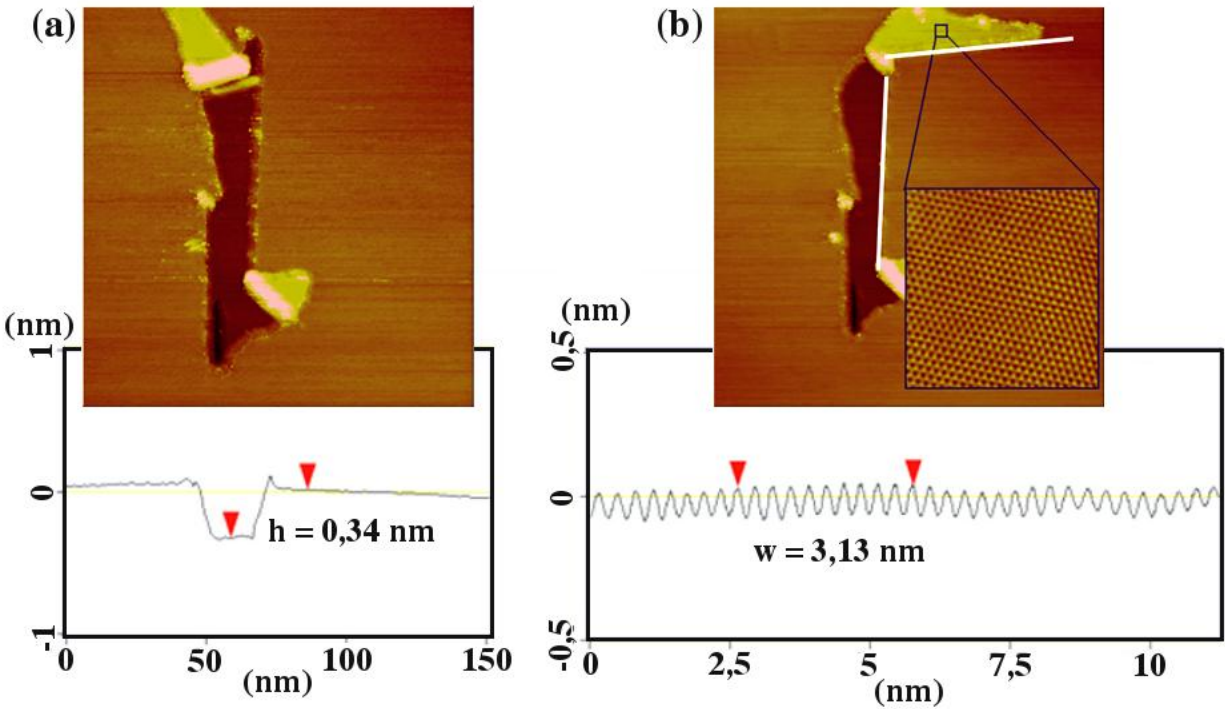


45.ábra; Karosszék élű grafén nanoszalagokon (10 nm és 2,5 nm) végzett STS mérési eredményekből kapott elektron állapot sűrűség (LDOS), összehasonlítva a módosítatlan 2D grafit síkon mért STS görbékkel [100].

3.1.3. Összetett struktúrák kialakítása és vizsgálata

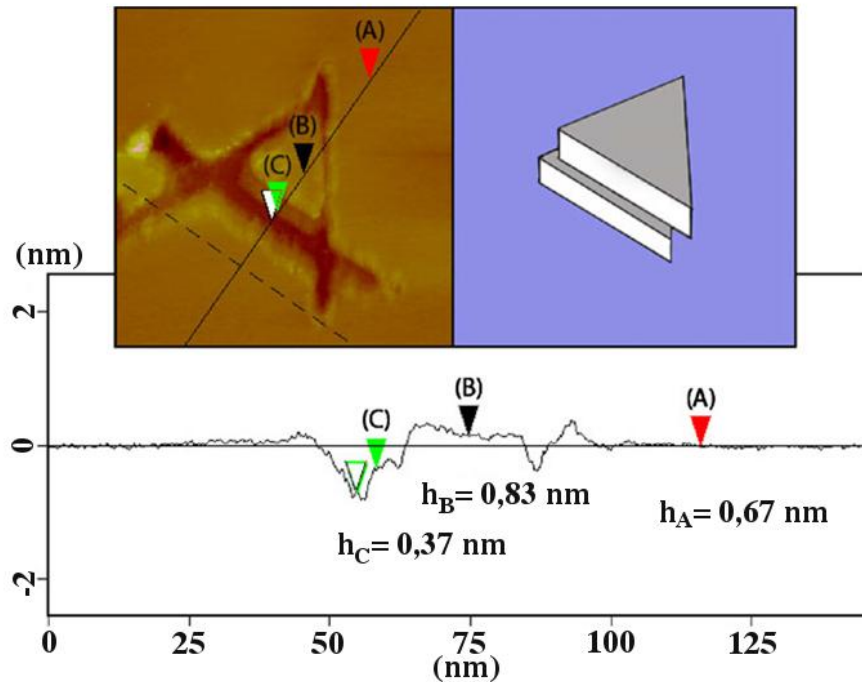
A következőkben szeretnék bemutatni STM nanolitográfiával létrehozott, összetettebb nanoszerkezeteket, nanoarchitektúrákat és az STM-re épülő egyéb módosítási, manipulációs lehetőségeket is.

Miután létrehoztunk az STM nanolitográfia segítségével különböző nanoarchitektúrákat a HOPG kristály legfelső rétegében, lehetséges ezen szerkezetek leválasztása a grafit hordozóról, úgy, hogy az STM tű hegyét használjuk "szerszámként". Az így létrehozott nanoszerkezetek kihajtás és elforgatás után már nem ABAB rétegződésben illeszkednek a grafit felületéhez, így elektromosan szétcsatolhatók, tehát az egyrétegű grafénre jellemző tulajdonságokat mutatják [98]. Annak érdekében, hogy ezt megtehesük, a pásztázási paramétereket úgy kell beállítani, hogy a tű-minta távolság csökkenjen, ezáltal a megszokotnál erősebb mechanikai tű-minta kölcsönhatás alakuljon ki. A 46.a.ábrán egy kivágott majd kihajtott grafén nanoszalag (lásd 46.a.ábra vonalmetszete) STM képét láthatjuk. A nanoszalag, ezek után el is lett forgatva a HOPG felületén (46.b.ábra). Így mind a szalag, mind a HOPG orientációja jól ismert, továbbá az elforgatási szög is. Mivel az elforgatás után a nanoszalag mechanikailag még kapcsolódik (ezáltal rögzítve van) a kivágott rész felső feléhez (lásd 46.b.ábrán) ezért a kifordított szalag nem tudja felvenni az ideális ABAB rétegződést. Ennek megfelelően a szalagon atomi felbontású képet készítve (46.c.ábra) egy Moiré mintázatot fedezhetünk fel, melynek periódusa 0,31 nm (lásd 46.b.ábra vonalmetszete). A kivágott és elforgatott élek (a 46.b.ábrán jelölve) egymással 98° szöget zárnak be, illetve a vágási él cikk-cakk típusú. A Moiré mintázatokra érvényes összefüggést használva [106,107]: $D = na/[2 \sin(\theta/2)]$, ahol D a Moiré periodicitása, $n=1,2,3,\dots$ egész szám, ami a lehetséges elforgatásokat reprezentálja, $a=0,246$ nm a grafit rács periodicitása, θ pedig az elforgatási szög. A mért periodicitás $D=0,32$ nm és $n=2$ esetén az elforgatás szögére $\theta = 98^\circ$ -ot kapunk, ami kiválóan egyezik a mérési eredménnyel. Mint látható az STM nanolitográfia megfelelő eszköz arra, hogy létrehozzunk különféle szögekkel elforgatott, több rétegű grafén szerkezeteket. Így tanulmányozható az elforgatás hatása az elektronszerkezetre.



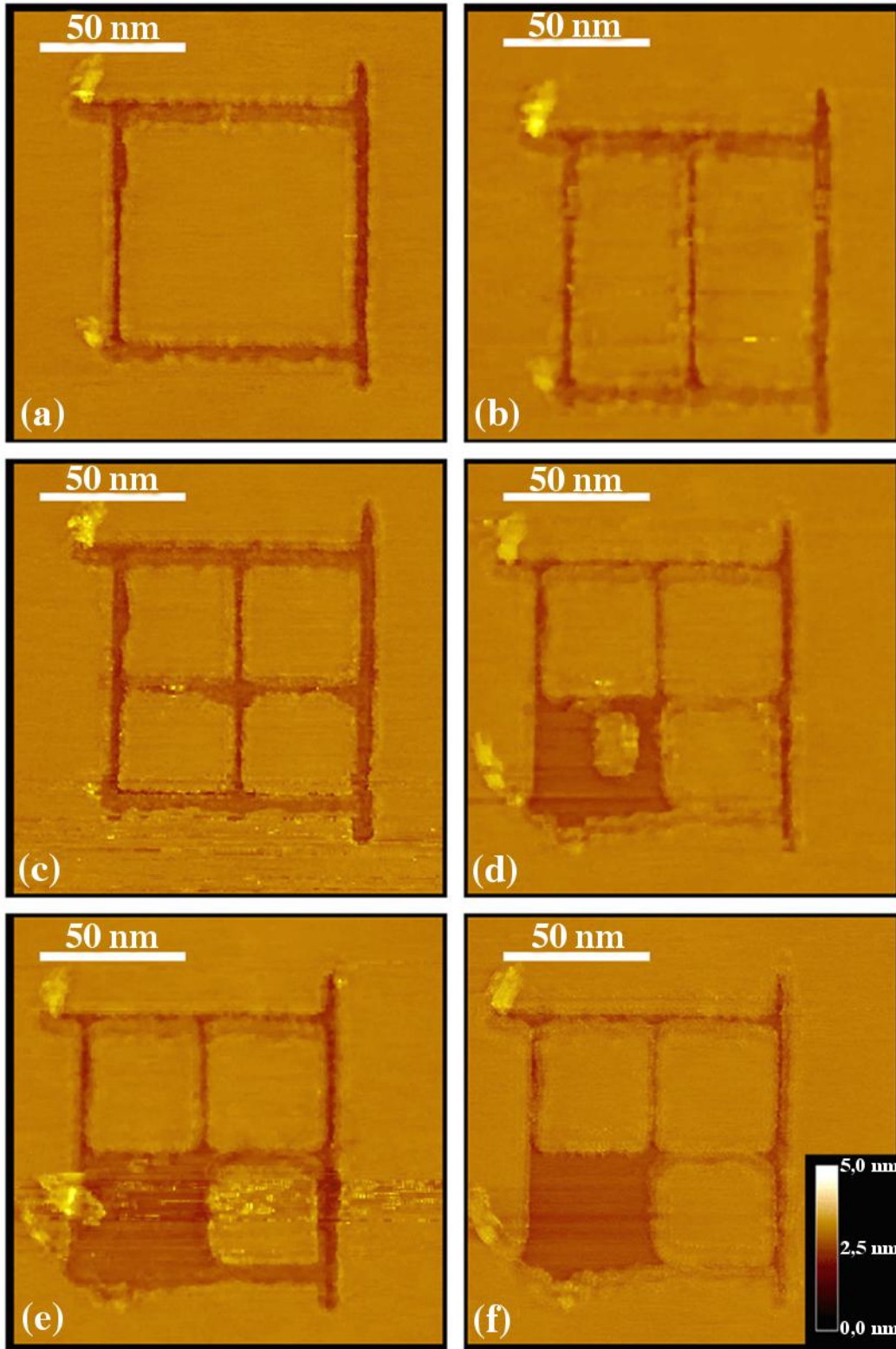
46.ábra; (a) STM-mel létrehozott majd kihajtott és elforgatott grafén nanoszalag. A vonalmetszet jól mutatja az egyetlen atomi réteg mély vágást. (b) Az elforgatott nanoszalag STM képén a megjelenő Moiré mintázat periodicitása $0,31 \text{ nm}$ [108].

Az STM-mel való módosításra/manipulálásra a következőkben még két példát mutatok be. A 47.ábrán láthatunk egy HOPG-n létrehozott két réteg mély egyenlő oldalú háromszöget. A két egymáson nyugvó grafén háromszög közül a felső réteget eltoltam, egészen a vágás széléig, míg az alsó a helyén maradt. Az eltolás hatására az eredeti ABAB rétegződés megszűnt, és a rétegek közötti távolság megnőtt $0,16 \text{ nm}$ -rel, ahogy azt a 47.ábra vonalmetszetén láthatjuk.



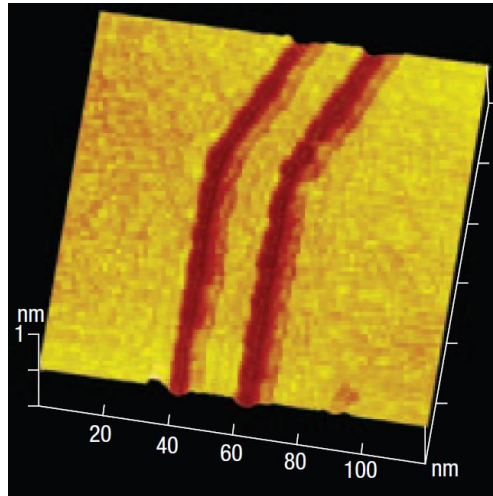
47.ábra; Kétrétegű grafén háromszög STM képe. A felső háromszög eltolása a rétegződést befolyásolja. A vonalmetszetről leolvasható, hogy az eltolás hatására a rétegek közötti távolság 0,16 nm-rel nőtt [99]. A magasságok referenciapontja a vágási csatorna alja. (A) a grafit felületén-, (B) az eltolt háromszög felületén- (0,83 nm), (C) az alsó el nem tolt háromszög felületén (0,67 nm) mértem.

Nem csak pásztázás közben lehet a grafén nanoszerkezeteket elmozdítani, hanem ezt el lehet végezni úgy is, hogy előre meghatározzuk a tű útját a litográfiához használt programozási nyelv segítségével. Ekkor azonban nem a tű-minta feszültséget, hanem a tű minta távolságot állítjuk be, majd a kívánt útvonalon mozgatjuk az STM tűt. Ehhez HOPG felületén létrehoztam egy 80 nm oldalhosszúságú grafén négyzetet (48.ábra), ami további négy részre lett osztva. A bal alsó négyzetet az STM tű segítségével eltoltam balra, a HOPG felületére, majd a pásztázás során a tű teljesen kiséperte a pásztázási ablakból. A teljes eltávolításhoz többszöri próbálkozás volt szükséges (48.d.e.f.ábra). A megtisztított felület érintetlen maradt, hibák nem keletkeztek.



48.ábra; (a-f) STM képek sorozata a grafén nanoszerkezetek manipulációjának lépéseiről [109].

Mint ahogy az 1.4.2. fejezetben láthattuk, a karosszék típusú grafén nanoszalagok a legalkalmasabbak tiltott sáv létrehozására, míg a cikk-cakk típusú szalagok fémes viselkedést mutatnak szobahőmérsékleten. Így ezt kihasználva létrehozhatunk grafénből egy félvezető-fém átmenet. Ezt egy könyök alakzattal tehetjük meg (49.ábra), amelynek két szára 30° szöget zár be. Ekkor egy karosszék – cikk-cakk típusú átmenetet kapunk, amely egy olyan fém-félvezető átmenetnek felel meg, amelynek az illesztése atomi szinten tökéletes [110].

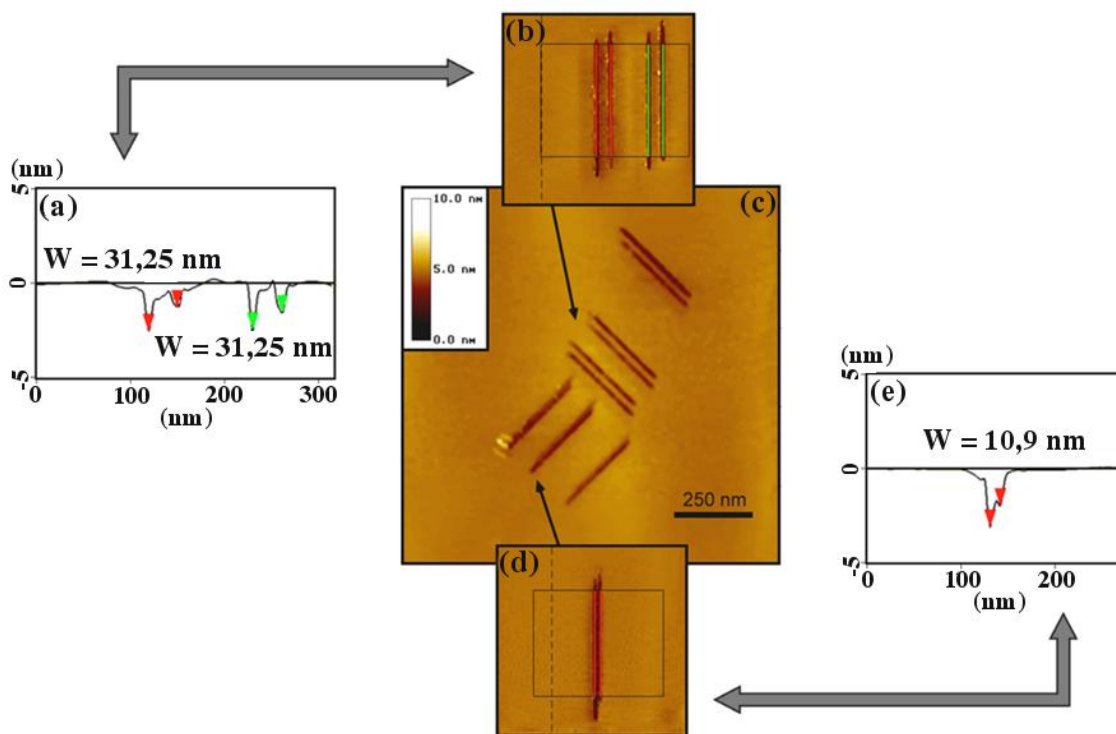


49.ábra; 8 nm széles, grafénnanoszalag könyök STM képe. A két szár 30° szöget zár be [100].

Az STM nanolitográfia számos előnye mellett két hátránya is van. Az egyik, hogy a mintának elektromosan vezetőnek kell lennie így nem mindegy milyen hordozót alkalmazunk. A másik a folyamat lassúsága. Mint korábban láthattuk a tű sebessége a litográfia során 1 nm/s körüli. Azaz egy 100 nm hosszú szalagot körülbelül 200 másodpercig tart kivágni. Ez nem probléma alap kutatás szemszögéből, viszont az esetleges alkalmazás orientált felhasználást jelentősen korlátozza. Ennek egyik megoldása lehet a párhuzamosítás, azaz egyszerre sok STM tű párhuzamos vezérlése a kívánt nagyfelületű mintázat (áramkör) kialakítására.

Az STM tű mechanikai hegyzésénél előfordul, hogy a tű többszörös hegygel rendelkezik. Ilyenkor annak függvényében, hogy az egyes csúcsok, milyen messze vannak a felülettől, különböző arányban adnak járulékot az alagútáramhoz. Az exponenciális függésnek

köszönhetően, elég pár atom távolságnyi különbség a tűhegy-minta távolságban, és a több csúccsal rendelkező tű a leképzésben úgy viselkedik, mint ha csak egyetlen csúcsa lenne (ugyanis az alagútáram döntő többsége abból az egy csúcsból származik, amelyik közelebb található a minta felületéhez). Esetenként előfordul, hogy két közel egyenértékű tű keletkezik egymástól néhány tíz nanométeren belül. Erre látunk egy példát a 50.ábrán.



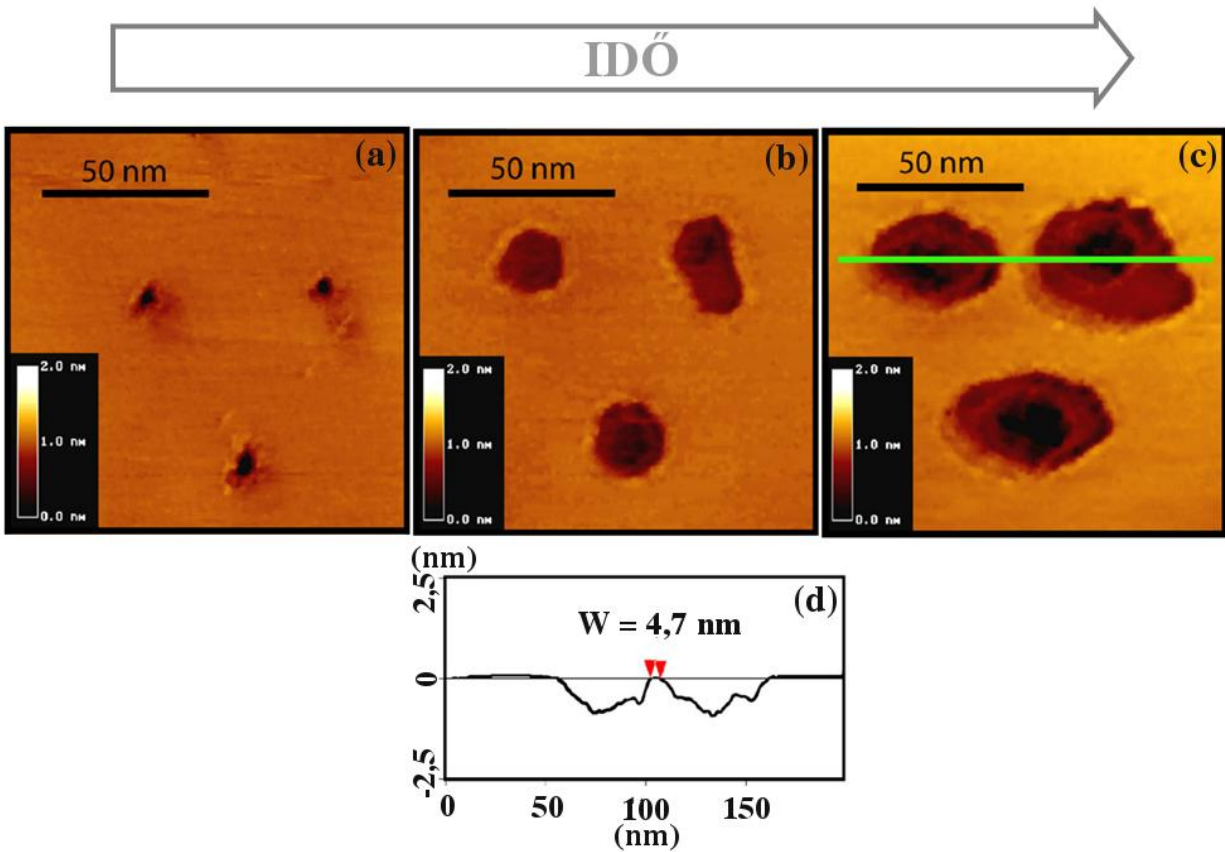
50.ábra; Duplahegyű STM tűvel létrehozott nanoszalagok STM képe. A csúcsok távolsága 33 nm. A vágási szöget változtatva (a képen a kétféle szalag közötti elforgatási szög 90°), változik a csúcsok relatív távolsága, így a kivágott nanoszalagok szélessége is. Mind a szalagok szélessége, mind a vágási profil jól reprodukálható [108].

Jelen esetben a tű végén lévő két csúcs távolsága 33 nm (ez egy számított érték, a vágási árkok távolságából és az elforgatás szögéből). A vágási folyamat alatt mindkét csúcs „aktív” így a nanoszalagok egyetlen vágási folyamattal hozhatók létre. Leképzés során viszont az

alacsonyabb feszültség miatt egyetlen „aktív” csúcs vesz részt a képzésben. A folyamat reprodukálhatóságát jól szemlélteti az 50.c.ábra. Ahogy a vágási szöget változtatjuk, úgy változik a két csúcson a vágási irányra vetített relatív távolsága, és ennek hatására hangolható a kivágott nanoszalag szélessége is. Mint ahogy láthatjuk az egyik pozícióban a vágás szélessége 31,25 nm (50.a.b.ábra), addig 90°-os elforgatás után ez 10,9 nm-re csökken (50.d.e.ábra). Az eredmények azt mutatják, hogy lehetséges reprodukálható módon a többszörös tűvel való párhuzamos STM nanolitográfia. Természetesen esetünkben a két csúcs fizikailag ugyanazon a tűn van így nem lehetséges őket külön vezélni, de már létezik olyan berendezés, amely több száz tűt képes párhuzamosan vezérelni [111,112]. Így, ha az egyes hegyeket külön vezéreljük, akkor nagy sebességgel fel lehetne „írni” a grafén felületére a nanoarchitektúrákat (áramköröket), hasonlóan ahhoz, ahogy a régebben használatos pontmátrixos nyomtatók is kialakították a betűket.

Az STM nanolitográfia során a tű hegyére a pásztázási feszültségnél nagyobb 2-2,5 V-ot kapcsolunk. Megfigyeltem, azonban, hogy hasonló feszültséggel a minta felületét le is tudjuk képezni, anélkül, hogy hibákat keltenénk benne. Hogyan lehetséges ez? Úgy, hogy a pásztázás során a tű egy adott pont felett jelentősen rövidebb időt tölt, mint a vágás folyamán, ezért egyszerűen nem tud elég energiát átadni a szén-szén kötések felbontására. Viszont más a helyzet, ha nem tökéletesen hibátlan felületet pásztázunk, hanem egy hibahely felett végezzük a pásztázást. E célból, mesterséges hibahelyeket keltettem HOPG felületében (51.a.ábra). Ezt a hagyományos STM litográfia segítségével tettem. Majd a pásztázási feszültséget 2 voltra állítva, az alagútáramot értékét, pedig 2 nA-re, a hibahelyek felett hosszú ideig (másfél napig) szkenneltem a tűvel. Bizonyos idő elteltével, látszódtott, hogy a hibahelyek átmérője megnő, tehát az éleken levő szénatomok lassan eloxidálódnak (51.b.ábra) a (szokásosnál nagyobb feszültségen végzett) pásztázás folyamán is. A folyamat rendkívül lassú, 1,5 nm/óra sebességgel történik, ami körülbelül 10 szénatomot jelent óránként. Ezáltal pontosan szabályozható a lyukak átmérője. Ha több hibahelyből indulunk ki, mint ahogy azt a 51.a.ábrán láthatjuk, úgy a lyukak lassan összeérnek és vékony nanoszalag keletkezik, melynek szélessége jól kézben tartható (51.c.ábra). A 51.d.ábra vonalmetszetén láthatjuk, hogy a két lyuk között 4,7 nm-es csatorna

maradt. A módszer lassú marási sebessége alkalmas arra, hogy nagyon kis vonalszélességű grafén nanoszerkezeteket hozzunk létre.



51.ábra; Pásztázás hatására növekvő lyukak, STM képe. (a) mesterségesen STM nanolitográfiával keltett hibahelyek, (b) 12 óra elteltével a lyukak 20 nm átmérőjűek, (c) a növekedés hatására a két lyuk között 4,7 nm-es csatorna alakul ki. (d) vonalmetszet a (c) ábráról (a vonalmetszet helye jelölve) [109].

3.1.4. Vágás különböző hordozókon

Grafén STM nanolitográfiája SiO₂ hordozón

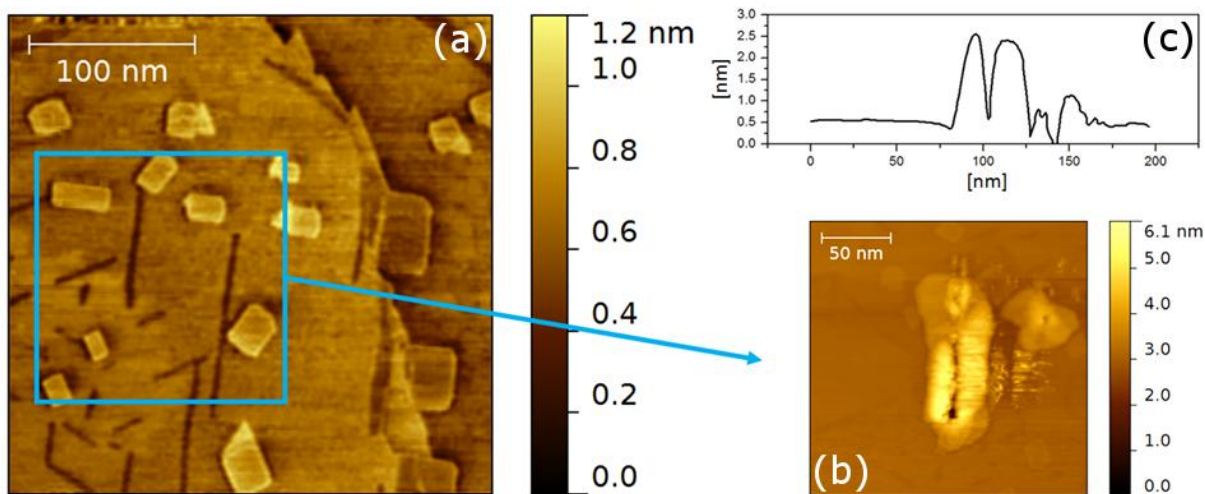
Az STM nanolitográfia a mintától megköveteli, hogy elektromosan vezető legyen. A nanoarchitektúrák későbbi felhasználásához illetve transzportmérésekhez viszont szigetelő felület szükséges. Ha tehát a grafént szigetelő felületen szeretnénk „megmunkálni” ahhoz a grafén lemezt előtte elektromosan ki kell kontaktálni. Ennek legelterjedtebb módszere az elektronlitográfia. Ez az eljárás jól kiforrott és elterjedt. Sajnálatos velejárója, hogy a folyamat során a mintára reziszt kerül, aminek teljes eltávolítása nem megoldott. A transzport mérések számára megfelelően meg lehet tisztítani a mintát, ám az STM esetében atomi felbontást kell elérni, amelyet már minimális szennyeződés is nehézkessé tesz. Másik lehetőség az elektromos kontaktusok előállításra, az indium tűskével való kontaktálás [113]. A mintát egy fűtőlapra helyezük, amit egy optikai mikroszkóp tárgyasztalához rögzítünk. Az optikai mikroszkóp segítségével pontosan nyomon követhető a folyamat. A mintát felmelegítjük körülbelül 170 C°-ra és a minta mellé helyezünk egy kis indium darabot. Az alkalmazott hőmérséklet átlagosan 20 C°-kal a fém olvadáspontja felett van. Az olvadékból egy mikromanipulátor segítségével, egy hegyes tűt húzunk. Ezután ezt a tűt a mikromanipulátor és az optikai mikroszkóp tárgyasztalának mozgatói segítségével a grafén lapka fölé visszük, majd nekinyomjuk. Ekkor a tűske újra megolvad, és elektromos kontaktus keletkezik a grafén és az indium között. Ezt a tűskét ezután már könnyedén kivezethetjük, a mintatartó korongra, például szénfesték segítségével. Az így előállított szigetelő hordozón lévő grafén mintán atomi felbontású STM mérések végezhetők [114]. A szigetelő hordozón található grafén lemezen az STM nanolitográfia reprodukálható módon történő alkalmazása jelenleg még nem megoldott. A létrehozott vonalak nem követik reprodukálhatóan a tű útját, nem egyenes vonal mentén képződnek. Az eddigi kísérletek alapján megállapítható, hogy az STM nanolitográfia egyelőre csak elektromosan vezető felületen működik megfelelően. Így olyan hordozót kell találni ami elektromosan jól vezet és megfelelően sima. Továbbá feltételül lehet szabni még, hogy a kivágott grafén nanoarchitektúrák későbbiekben, ha szükséges, aránylag könnyen átvihetők legyenek más hordozókra, így szigetelő hordozókra is. Legkézenfekvőbb megoldás, az, hogy a

CVD módszerrel előállított grafént használjuk litográfiai célokra, amely eleve vezető (leggyakrabban réz) hordozóra növesztenek. Ez a minta elektromosan vezető, rajta egyetlen réteg grafén helyezkedik el. Későbbi transzferálás lehetséges, a réz kémiai jól oldható.

Rézre növesztett CVD grafén STM nanolitográfiája

Grafén CVD módszerrel történő növesztéséhez az egyik leginkább elterjedt és ígéretes módszer a réz felületre történő növesztés (mind réz egykristályra, mind polikristályos réz fóliára). A létrejövő grafén folytonos, a hordozó fedettsége nagy (tipikusan több mint 90%). STM nanolitográfia szempontjából nincs alapvető különbség a két típusú réz hordozó között, bár az egykristály felületek gyakran atomi skálán simák. A következőkben réz (111) egykristályra növesztett grafén litográfiáját mutatom be.

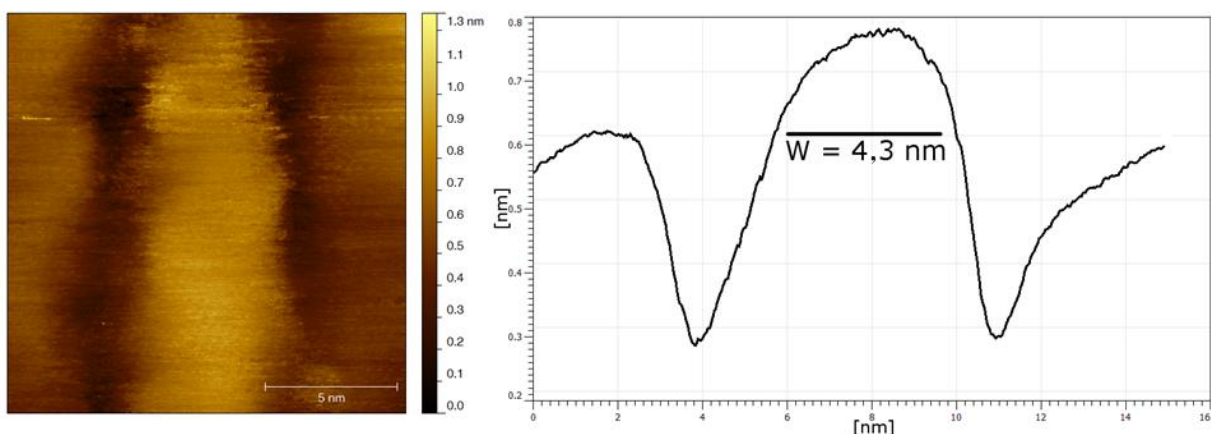
A Cu(111) felületen a grafén növesztés során keletkező felületi rekonstrukciók találhatóak (52.a.ábra). Ezek részletes tárgyalása nem képezi részét jelen dolgozatnak [115].



52.ábra; CVD grafén, réz (111) egykristály felületén. (a) Az atomilag sima felületen, felületi rekonstrukciók láthatók. (b) STM nanolitográfiával létrehozott vágás és (c) vonalmetszete.

A litográfiai eljárás lényegében nem különbözik a korábban bemutatottaktól. Így a CVD grafénbe is létrehozhatók különböző nanoarchitektúrák. A 52.b.ábrán láthatjuk, hogy a kivágott vonal mentén a felület megváltozik, kiemelkedés jön létre. Ez a kivágott vonalon készült

vonalmetszeten jól nyomon követhető (52.c.ábra). A jelenség szisztematikusan bekövetkezik minden Cu felületen található CVD grafén STL vágása után. A kiemelkedést a réz lokális oxidációja okozza. Azzal, hogy a grafént lokálisan eltávolítjuk a felületről, utat engedünk a réz oxidációjának (ugyanis eddig a folytonos grafén réteg biztosította azt, hogy a réz ne oxidálódjon a levegőn). A létrejövő oxid réteg a tű alatt szigetelő felületet képez, továbbá feldurvítja a nanoarchitektúra körüli területet, így nehezíti a további litográfiát, illetve a későbbi vizsgálatokat. Ennek ellenére létrehozhatók finomabb nanoarchitektúrák CVD graféne, azonban ezek utólagos leképezése és vizsgálata STM segítségével komoly akadályokba ütközik (53.ábra). A képen egy Cu 111 felületen létrehozott 4,3 nm széles grafén nanoszalag látható.



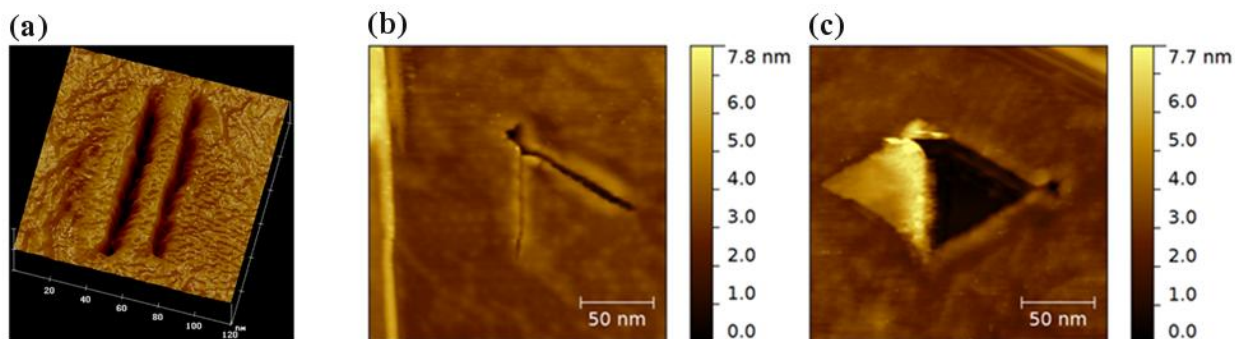
53.ábra; STM nanolitográfiával létrehozott grafén nanoszalag, réz hordozón. Vonalmetszetről leolvasható, hogy a szalag szélessége 4,3 nm.

Aranyra transzferált CVD grafén STM nanolitográfiája

Az arany egy ígéretes hordozó, ugyanis szabad levegőn sem oxidálódik és kitűnő elektromos vezető. A felületi simaság biztosítására úgynevezett "stripped" aranyat kell használni, ami a következő képpen állítható elő: csillám felületére aranyat párologtatnak, majd hidrogén lángban hőkezelik. Ennek hatására, a csillám felületén 150 nm vastag, arany (111) epitaxiális réteg jön létre. Az arany másik felületére ragasztó segítségével valamilyen hordozót

ragasztunk (például szilícium lapkát) és a ragasztó megszilárdulása után „letépjük” a csillám hordozóról. Ekkor egy tiszta, atomilag sima területeket mutató arany felület jön létre, ott ahol korábban az Au az atomilag sima csillám teraszokon rakodott le. Erre a hordozóra helyezzük rá a rézre növesztett CVD grafént. A transzferáláshoz több módszert is kidolgoztak [116,117,118,119].

Az így előállított mintán az STM litográfia lehetséges. Keresni kell egy kellően sima és hibamentes felületet. Majd atomi felbontású STM felvétel segítségével beorientáljuk a grafén mintát. A vágási mechanizmus és paraméter értékek optimuma hasonló a korábban, a 3.1.1. fejezetben bemutatotthoz. Vágás során a létrehozott vonalak egyenesek, és reprodukálhatóak. A vágási terület nem sérül, a grafén nanoszerkezetek a litográfia után leképezhetők. Az 54.ábrán láthatunk néhány példát CVD grafén aranyon történő STM litográfiájára.



54.ábra; Aranyra transzferált CVD grafén STM nanolitográfiája. (a) grafén nanoszalag illetve (b) grafén „háromszög” kivágása. (c) a kivágott „háromszög” kifordítása STM segítségével.

Miután létrehoztuk a kívánt mintázatot a grafénben, más hordozóra történő transzferálása lehetséges, így akár szigetelő hordozóra is.

3.1.5. Összefoglalás

Összefoglalásként elmondható, hogy sikerült kidolgozni egy pásztázó alagútmikroszkópra épülő litográfiai módszert, amellyel grafén lemezekben létrehozhatók különböző tervezett geometriájú és 10 nm alatti méretekkel rendelkező nanoszerkezetek. Ennek a litográfiai eljárásnak a pontosságát a mai napig nem sikerült más módszerekkel felülmúlni. A nanoarchitektúrák éleinek orientációja is előre meghatározható. Továbbá megmutattam, hogy a létrehozott grafén struktúrákat utólagosan mozgatni/manipulálni is lehet az STM tű segítségével. Az eljárás után a kivágott nanoarchitektúrák vizsgálata lehetséges, atomi felbontás is elérhető. Alagútspektroszkópiai mérések eredményeként láthattuk, hogy a kis szalagszélességek és meghatározott orientációk esetében a tiltott sáv nagysága akár szobahőmérsékleten is lehetővé teszi a belőle készülő elektronikai eszközök működését.

Megmutattam, hogy bonyolultabb grafén nanoarchitektúrák is létrehozhatóak az STM nanolitográfia segítségével, mint például az atomilag tökéletesen illeszkedő fém-félvezető átmenetek, illetve többszűcsű STM tű használatával a folyamat párhuzamosítható. Ezáltal hosszabb távon alkalmassá tehető bonyolultabb áramkörök elfogadható idő alatt történő létrehozására.

Az STM nanolitográfia előnyeiként említeni lehet a pontos és tetszőleges orientáció kontrollt, a minden eddiginél pontosabb vonalszélességet, illetve, tetszőleges előre programozható komplex geometriájú struktúrák létrehozását.

Hátrányként említhető, a lassú, 1 nm/s vágási sebesség, illetve a vezető hordozó szükségessége a litográfia során. Ahogy azt a jelen dolgozatban be is mutattam a sebesség kérdését párhuzamosítással, a vezető hordozó biztosítását pedig transzfer lépések közbeiktatásával lehet megoldani.

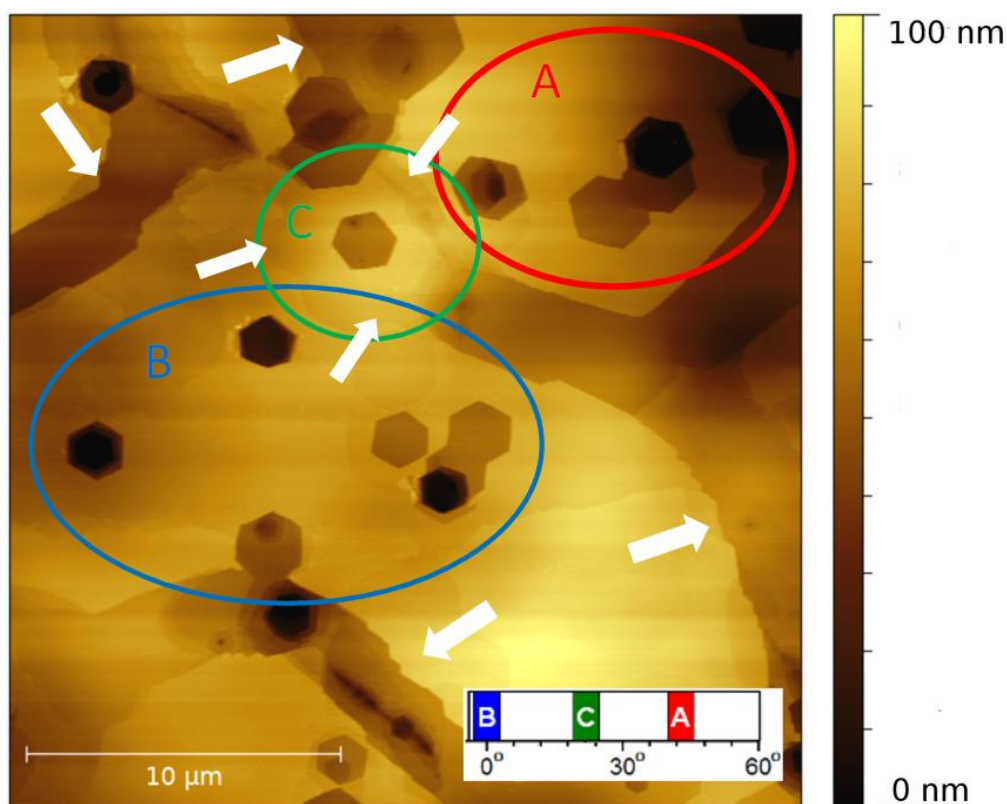
3.2. Karosszék élű szén nanoarchitektúrák kialakítása oxidáció segítségével

Ebben a fejezetben bemutatok egy gyors és egyszerű "párhuzamos" módszert, arra, hogy hogyan lehet előállítani grafén illetve néhány rétegű grafén nanoszerkezeteket, karosszék típusú élekkel.

3.2.1. Kísérleti összeállítás

Ha egy grafit (HOPG) mintát 600 C° hőmérséklet tartományba felmelegítünk szabad levegőn, akkor a felületén különböző marási, oxidációs nyomok keletkeznek. Ha a marási folyamatot megfelelően ellenőrzött körülmények között végezzük, akkor elérhető, hogy a felületen hatszöges marási nyomok (lyukak) keletkezzenek (55.ábra). Az ábrát tanulmányozva felfedezhetjük, hogy a felületen két tipikus morfológiai alakzat található. Az előbb említett hatszöges lyukak, amelyek véletlenszerűen helyezkednek el a felületen, illetve hosszú árokszerű képződmények (fehér nyilakkal jelölve). A kétféle felületi marási nyom eredete, hogy az oxidációs folyamat ebben a hőmérséklet tartományban mindig a grafit szerkezeti hibáiból indul ki, ugyanis a hibátlan grafénben a szén-szén kötések kötési energiája nagy [120]. A hosszúkás vágatok a grafit szemcsehatárainak eloxidálásából származnak, míg a hatszöges lyukak, ponthibákból, illetve a felületre merőleges vonalhibákból erednek. Ugyanis a kísérletekben alkalmazott HOPG nem egyetlen grafit kristályból épül fel, hanem polikristályos, mind laterálisan, mind vertikálisan különböző méretű grafén krisztalitokból áll, amelyek egymáshoz képest különböző szögekkel el vannak fordulva. A HOPG minőségét többek között az határozza meg, hogy ezeknek a krisztalitoknak mekkora a tipikus mérete. A kísérletekben alkalmazott HOPG átlagos szemcsemérete a néhány 10 µm tartományba esik laterálisan, vertikálisan pedig néhány 10 nm (a c tengelyek eltérése pedig 0,4° +/- 0,1° [121]). Ezen méreteket alátámasztják mind az STM-mel, mind az AFM-mel végzett mérések. Az 55.ábrát újra megismerve láthatjuk, hogy az eloxidálódott szemcsehatárok által közrefogott grafit szemcsék mérete valóban az

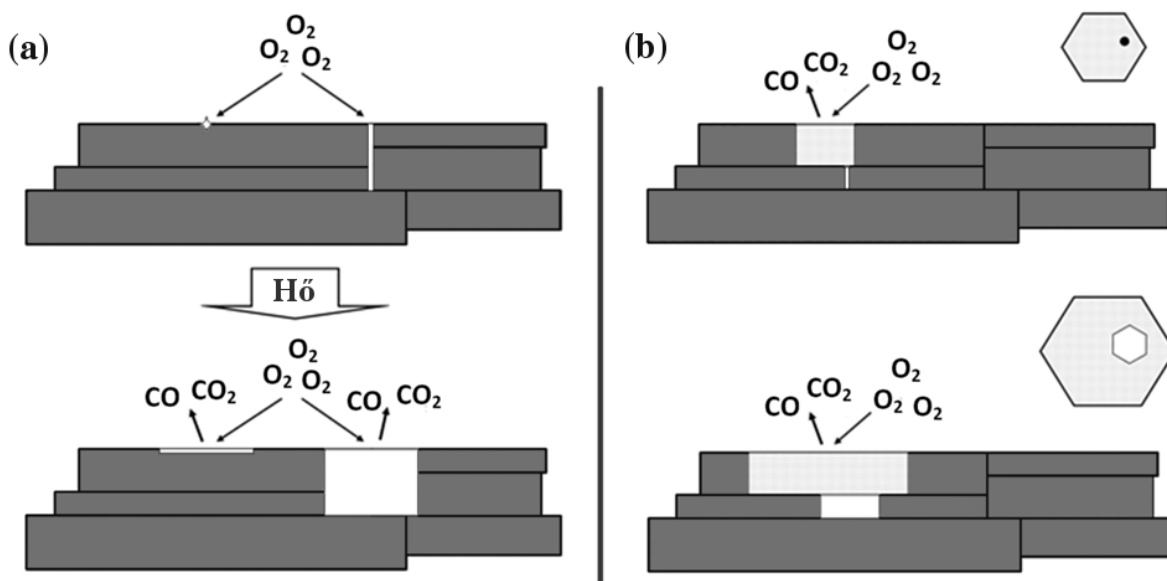
előbb említett tartományba esik. Az ábrán több különböző grafit szemcsét fedezhetünk fel. Három szemcsét jelöltem is az 55.ábrán (A,B,C szemcsék). Az A és B szemcse közötti szemcsehatár élesen kirajzolódik, míg a B és a C illetve a C és az A szemcsehatárok csak éppen, hogy látszanak a képen. Ennek egyik oka a vertikális skála (ami 100 nm), illetve az, hogy azon szemcsehatárok mélysége kisebb (szerkezetüktől függően, kevésbé oxidálódott), mint az A és a B közötti, így kisebb kontrasztot adnak. Ha jobban szemügyre vesszük az eloxidálódott szemcsehatárok élleit, felfedezhetjük még, hogy azok többnyire egyenes szakaszokból tevődnek össze.



55.ábra; HOPG felületén létrejövő oxidációs nyomok STM képe. A kép jobboldali alsó sarkában a jelölt kristalitek egymáshoz viszonyított szögelfordulása [122].

A felületen található hatszögek elhelyezkedése véletlenszerű, mivel kiinduló pontjaik véletlenszerűen elhelyezkedő különböző szerkezeti hibák. Tanulmányozva az ábrát a következő

megállapításokat tehetjük: a hatszöges lyukak különböző mélységűek. Néhány hatszögben további kisebb hatszögeket találhatunk (mint ahogyan az 57.ábrán is láthatjuk). A különböző szemcsékben a hatszöges lyukak orientációja különböző (a szögelfordulásokat leolvashatjuk az 55.ábráról). Az egy szemcsén belül található lyukak orientációja megegyezik. Ezen jelenségek részletesebb megértéséhez tekintsük az 56.ábrát, ahol sematikus ábrázoltam egy HOPG darabkát, amely több különböző orientációjú kristalitból áll.



56.ábra; HOPG polikristály sematikus ábrázolása. A különböző hibákból, oxidáció során létrejövő formációk folyamatábrája [122]. (a) HOPG felületén egy réteg mély ponthiba, illetve egy szemcsehatár oxidációjának folyamatábrája. (b) HOPG felületére merőleges két diszlokáció (egymáshoz közel, két különböző, egymás alatti kristaliton található) oxidációjának folyamatábrája.

Vegyük sorra a grafit kristályban előforduló különböző hibákat. Az 56.a.ábrán két különféle típusú hibát ábrázoltam, egy ponthibát, amely az egyik kristalit felületén található, továbbá egy szemcsehatárt. Ha most a mintával energiát közlünk, hő formájában, oxigéntartalmú atmoszférában, akkor ezeknél a hibáknál megindul a szén oxidációja és a hibahelyek

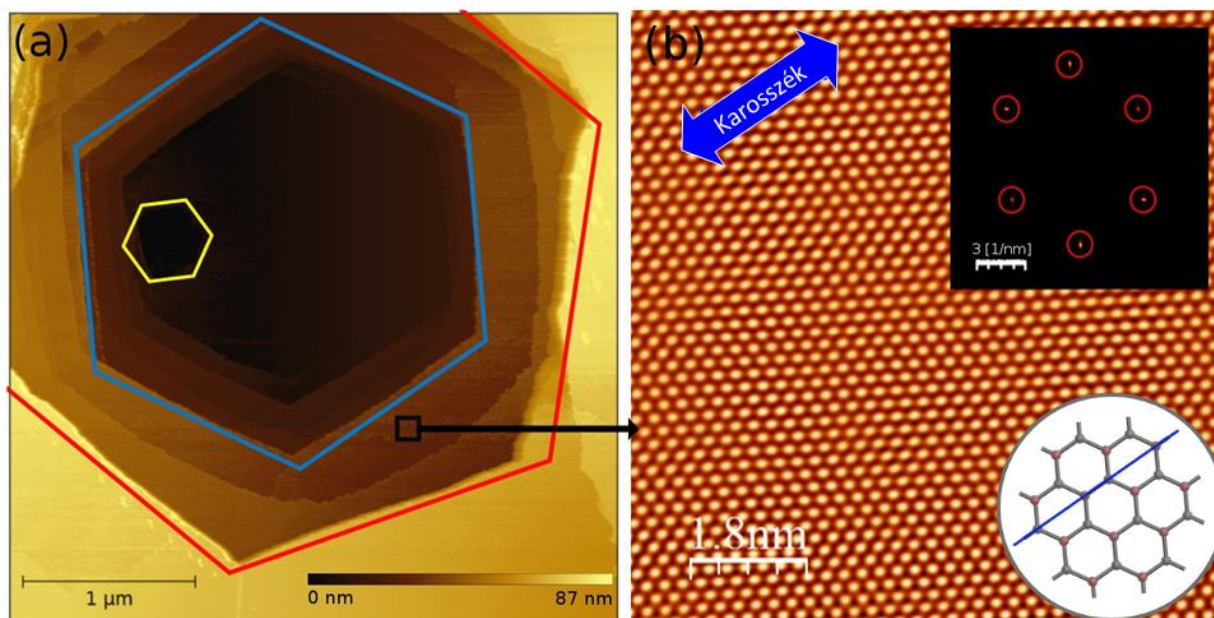
„növekedésnek indulnak”. A ponthibából képződik egy hatszöges lyuk, még hozzá egyetlen réteg mélységben. A folyamat során a szemcsehatár is eloxidálódik, olyan mélységben, amilyen mélységű az adott szemcse kiterjedése a HOPG-felületére merőleges irányban. Mivel az oxigén diffúziós ráta a hibák mentén több nagyságrenddel magasabb [123], mint a növekedési sebesség az eloxidált vájatok és lyukak fala merőleges lesz a felületre, amit az STM és AFM mérésekből is megfigyelhetünk. A felület a többi helyen sértetlen marad, mivel a hibák hiányában nem indul meg az oxidáció az adott kísérleti körülmények között. A következő lehetséges szerkezeti hiba a diszlokáció. Az 56.b.ábrán sematikusan ábrázoltam két darab, a felületre merőleges diszlokációt, amelyek egymáshoz közel, két különböző, egymás alatti krisztaliton találhatóak, de nem egyvonalban. A felső ábrán azt az állapotot láthatjuk, amikor a felső rétegben található hiba már részben eloxidálódott és a lyuk alja elérte az alsó rétegben található hibát. Ebben az állapotban a lyuk hatszöges és a mélysége a krisztalit vastagságával egyezik meg. Ilyen típusú hatszögekből többet is felfedezhetünk az 55.ábrán. Az ilyen típusú lyukak alja sima, és nincs további oxidációs képződmény benne. Az eltérő mélységek a krisztalitek különböző vertikális méretéből adódnak.

Ha ezután tovább folytatjuk a hőkezelést, akkor a lyuk alján található következő rétegben levő hiba is elkezd oxidálódni, miközben természetesen a felső rétegben található lyuk is tovább növekszik laterális irányban. A végeredmény egy több (jelenleg két) hatszöget tartalmazó lyukrendszer (ilyen típusú hatszöges lyukat is találunk az 55.- és 57.ábrán). A különböző egymásba ágyazott hatszögek hasonlóan vannak elfordulva egymáshoz képest, mint a különböző krisztalitonokon megfigyelhető, hiszen valóban itt is különböző orientációjú (síkbeli elforgatású) krisztalitonokon találhatóak a hatszöges lyukak. Továbbá annak függvényében, hogy hogyan helyezkednek el az egymás alatti krisztalitonokban a hibák, alakulnak ki egymáshoz képest eltolt hatszöges, illetve koaxiális hatszöges lyukrendszerek.

Mivel a valóságban a HOPG-szemcse szerkezete ennél a modellnél is összetettebb lehet, továbbá a hibák elhelyezkedése és típusa véletlenszerű, igen változatos oxidációs struktúrák is fellelhetők a minta felületén.

Az a tény, hogy az oxidáció a hibákból indul ki, egy kiváló eszközt ad a kezünkbe, hogy irányítsuk a folyamatot, tervezett helyeken hozzunk létre hatszöges lyukakat, azáltal, hogy mesterséges hibahelyeket keltünk a megfelelő pozíciókban. Így előre tervezetten tudunk például különböző nanoszerkezeteket, vagy nanoarchitektúrákat létrehozni. Ahhoz, hogy meghatározzuk az oxidáció kiindulópontját, valamilyen módon mesterséges hibákat kell létrehozni. Erre több módszer is létezik, az egyik például az AFM-mel történő indentáció [69]. Ezt a témakört a 3.2.5. fejezetben tárgyalom részletesebben.

Az a tény, hogy a képződő lyukak alakja hatszöges formát vesz fel, továbbá, hogy az egy krisztaliton található lyukak orientációja megegyezik, egy erős krisztallográfiai szelektivitást sejtet az oxidáció folyamatában. Ehhez hasonló jelenséget láthatunk ha grafént hőkezelünk SiO_2 hordozón, oxigénmentes környezetben [69]. Az ott kialakuló hatszöges lyukak éle cikk-cakk típusú. Az oxidációs folyamat során létrejövő élek orientációjának feltérképezéséhez STM méréseket végeztem (57.ábra).



57.ábra; HOPG hordozón kialakult (a) hatszöges lyukrendszer STM képe és (b) atomi felbontású kép a fekete négyzettel jelölt területen. Felső képbeszűrésben az atomi kép Fourier transzfomrmált képe, az alsó képbeszűrésben a HOPG-n készült atomi felbontású kép és a valódi kristályszerkezet egymáshoz való viszonya [122].

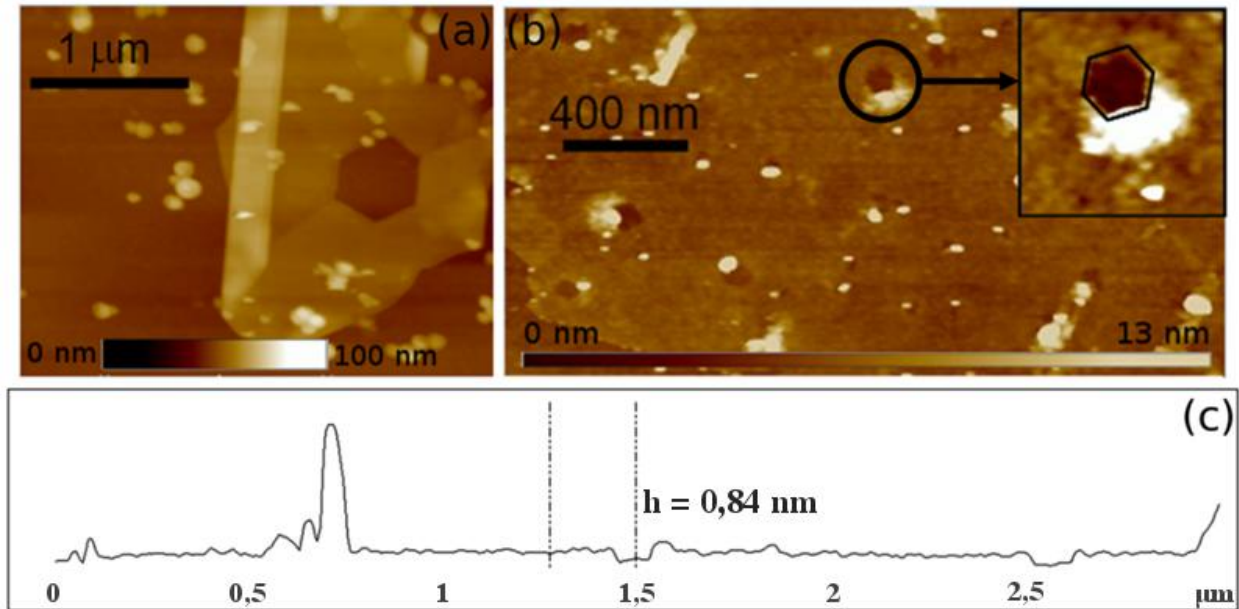
Az ábrán egy egymás alatt elhelyezkedő, HOPG kristalitonon kialakult, hatszögrendszer láthatunk. A különböző kristalitonokhoz tartozó hatszögek, különböző színű hatszögekkel vannak jelölve a képen. Az atomi felbontású STM kép az 57.a.ábrán fekete négyzettel jelölt területen készült, közel egy hatszög éléhez (a középső, kékkel jelölt hatszög). Az 57.b.ábrán láthatjuk az atomi felbontású képet, továbbá annak Fourier képét. Az STM mérések azt mutatják, hogy a kialakult hatszögek éle karosszék típusú (az 57.b.ábra jobb alsó sarkában láthatjuk, hogyan viszonyul egymáshoz a HOPG atomi felbontású STM képe és a valódi kristályrács). Tehát az ezzel a módszerrel létrehozott nanoarchitektúrák minden éle karosszék típusú. Mint ahogy azt a 1.4.2. fejezetben tárgyaltam, a kvantumozás segítségével, grafénben úgy lehet a legnagyobb tiltott sávot létrehozni, ha karosszék típusú nanoszalagokat hozunk létre. Így ez a módszer kiváló eszköz lehet erre.

Az 56.ábrán láthatjuk, hogy nem minden lyuk vette fel a hatszöges alakot (például a kék és a piros hatszög közötti lépcső él). Ez feltételezhetően a hőkezelés során jelenlevő különböző szennyeződéseknek köszönhető. Ennek részletesebb tárgyalását a 3.2.4. fejezetben találjuk.

A bemutatott módszerrel létrehozott karosszék élű hatszöges lyukak, illetve a köztük kialakuló nanoarchitektúrák a grafit legfelső vagy néhány felső rétegének a mechanikai leválasztásával, illetve más hordozóra való transzferálásával (például SiO_2) létrehozhatók grafén, illetve néhány rétegű grafit (FLG) nanoszerkezetek. Ilyen minták AFM képei láthatók az 58.ábrán, amelyek két különböző transzferálási technikával készültek

Az 58.a.ábrán látható néhány rétegű, oxidált minta egy módosított TRT (Thermal Release Tape) módszerrel készült. A módszer lényege a következő: HOPG felületére (amelyen előzőleg oxidációs módszerrel ki lettek alakítva a hatszöges lyukak) ráhelyezzük a TRT szalagot, és jó erősen rányomjuk. Így a szalag odaragad a minta felületére. Ezután leválasztjuk a szalagot, aminek hatására a HOPG-ről több száz rétegű grafitpikkelyek válnak le. Tehát a mintázott felület, közvetlenül a TRT szalag ragacsos felületére van tapadva. Ezután megfordítjuk a szalagot. Egy cellulux szalagot erősen rányomjuk a TRT-re ragadt grafit alsó felére (ami most felfelé néz), majd lehúzzuk, ezzel csökkentve a szalagra tapadt grafit rétegszámát. Ezt többször megismételve elérhető, hogy már csak néhány réteg grafit maradjon a TRT szalagon. Ezután a

TRT szalagot egy hordozó felületére (például Si/SiO₂) nyomjuk. Ha ezután felmelegítjük a szalagot a hordozóval együtt 90 C°-ra, akkor a ragasztó elenged, és a TRT szalag elválk a hordozótól, maga után hagyva a vékony grafén illetve FLG pikkelyeket, amelyek eddig hozzá voltak ragadva. Így a néhány rétegű „mintázott” grafén átkerült egy szigetelő hordozóra.

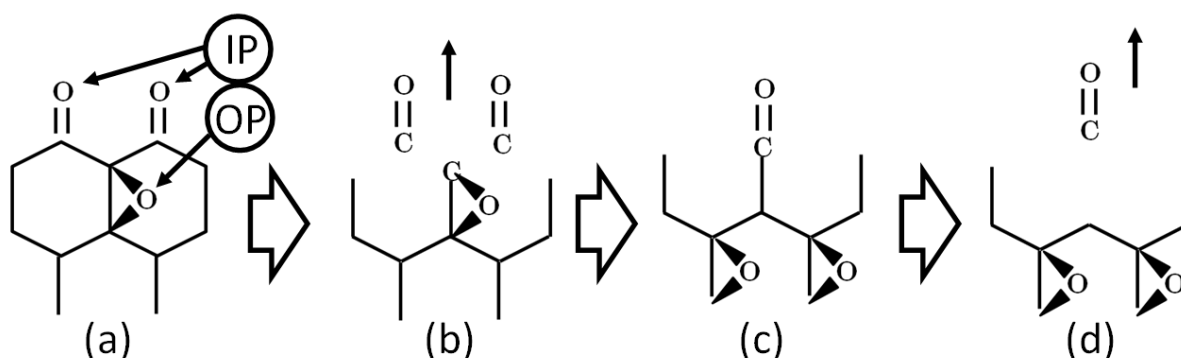


58. ábra; Si/SiO₂ felületre transzferált (a) FLG és (b) grafén nanoarchitektúra AFM-es képe, illetve a grafén lemezen készült (c) vonalmetszet [122].

A másik „transzferálási” lehetőség az, ha egyszerűen az 1.3.2. fejezetben leírt mechanikai exfoliálást alkalmazzuk, úgy hogy a kiinduló anyag ezúttal az oxidált HOPG. Így előállított grafén minta AFM képét láthatjuk Si/SiO₂ hordozón az 58.b.ábrán, amelyben egy 80 nm átmérőjű hatszöges lyukat fedezhetünk fel. Mindkét képen a világos alakzatok szennyeződések, amik a transzferáláskor kerültek a mintára (pl. ragasztó). Az 58.c.ábrán látható vonalmetszet a grafénben létrehozott hatszöges lyukon keresztül készült. A lyuk látszólagos mélysége 0,84 nm, ami jó összhangban van az AFM-mel mért egyetlen grafén réteg magasságával [1,124,125].

3.2.2. Oxidációs folyamat

Az élszelektivitás megértéséhez, tekintsük át az oxidációs folyamatot. Az 58.ábrán láthatjuk az alapfolyamat sematikus ábráját. A szénatomok oxidációs folyamatát a szakirodalomban található eredményekből kiindulva tárgyalom [126]. Vegyünk egy grafén darabot, amely hibát/élet tartalmaz (59.a.ábra) és helyezzük oxigén tartalmú közegbe. Ekkor az oxigén atomok, a grafénrács hibáin a szénatomokhoz kötődnek. Két típusú kötés keletkezik, az egyik a közvetlenül a hibákhoz kötődött oxigén atomok (ahol a szénatomok csak maximum két másik szénatommal vannak kötésben) kétszeres kovalens kötéssel síkon belüli (IP) kötést hoznak létre, illetve a másik típusú kötés az úgynevezett síkon kívüli (OP) kötés (59.a.ábra).

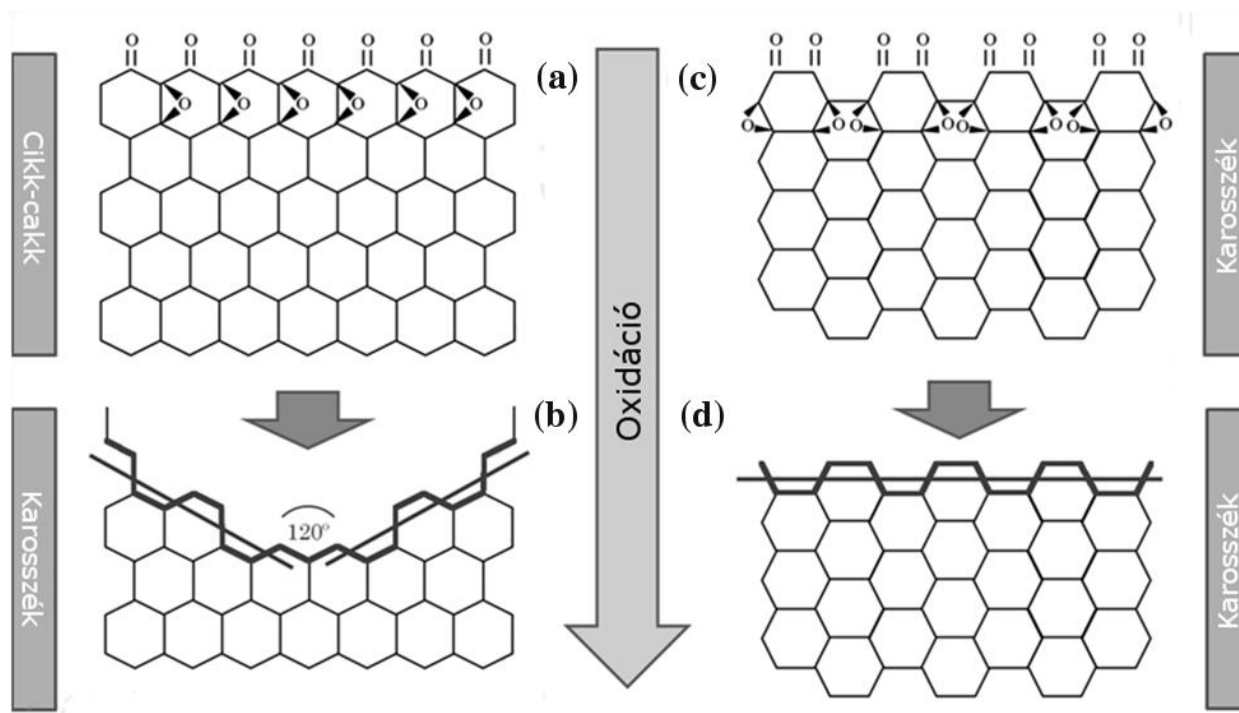


59.ábra; Az elemi oxidációs folyamat sematikus folyamatábrája [122]. (a) az oxigén atom kétféle (IP és OP) kötést hoz létre a grafén hibánál. (b) hő hatására az (IP) oxigének felbontják a szén-szén kötések és szénmonoxidot hoznak létre. (c) Az (OP) kötés az energetikailag kedvezőbb (IP) kötésbe „ugrik”. (d) a (b) folyamat ismétlődése, az (IP) oxigén felszakítja a szén-szén kötést.

Ha a rendszerrel elég energiát közlünk, például hő formájában, akkor a hibáknál levő szén-szén kötések felszakadnak (az oxigén atom elektronegativitása nagyobb, mint a széné). Első lépésként az (IP) oxigén felszakítja a szén-szén kötést és szén monoxidot képez, ami gáz formájában távozik a felületről (59.b.ábra). Következő lépésként az (OP) oxigén atom, kétszeres kovalens kötéssel hoz létre a visszamaradt szénatommal, így (IP) pozícióba „ugrik”, ami

energetikailag kedvezőbb számára (59.(c).ábra). Ekkor a már korábban leírt folyamat megismétlődik, és az (IP) oxigén atom újabb szén monoxidot képez (59.d.ábra).

Mint ahogy a kísérletekből láthattuk, az oxidációs folyamat eredményeképpen, a hatszöges lyukak éle karosszék típusú lesz. Ez a tény, az előbb bemutatott oxidációs folyamatból egyértelműen következik. Vegyünk egy nagyobb kiterjedésű grafén lemezt, aminek az éle cikl-cakk típusú (60.a.ábra). Ha alkalmazzuk rá a fenti folyamatot, lépésről lépésre ciklikusan ismételve, akkor az 60.b.ábrán látható formációhoz jutunk. A cikl-cakk él fokozatosan átalakul karosszék típusú élé. Ha ugyanezt a folyamatot végigvisszük, egy hasonló grafén lemezen, melynek kezdeti éle most karosszék típusú (60.c.ábra), azt tapasztalhatjuk, hogy az él menti szénatomok eloxidálódnak, úgy, hogy az él megmarad karosszék típusúnak (60.d.ábra). Tehát, hogyha van egy kezdeti hibánk a grafénben (aminek az éle véletlen orientációjú, hiszen tetszőleges orientáció kikeverhető cikl-cakk és karosszék típusú élek kombinációjából), akkor az előbb bemutatott oxidációs mechanizmus során növekvő hiba éle mindig karosszék típusú lesz.



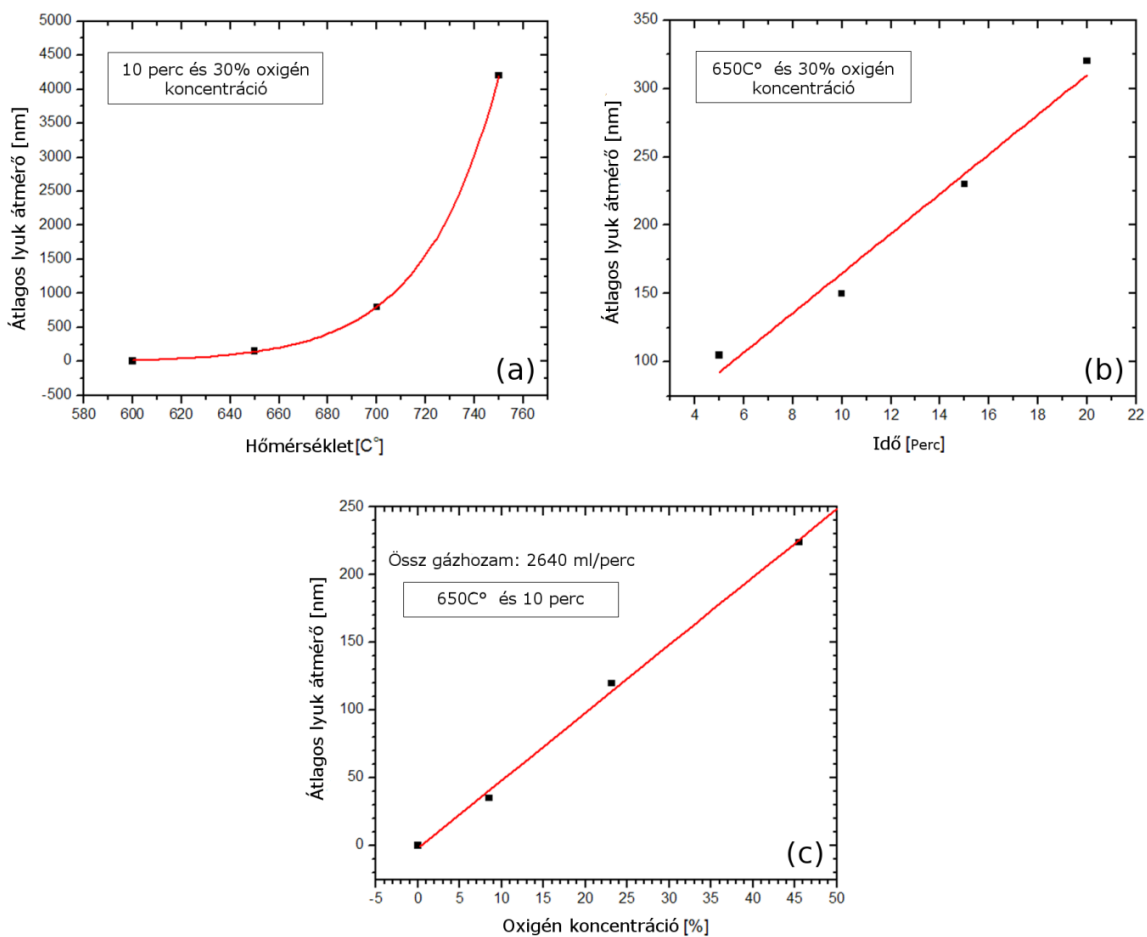
60.ábra; A különböző élű grafén lemezek oxidációs folyamatának sematikus ábrája [122].

3.2.3. Az oxidációs paraméterek hatása

A kísérlet során a HOPG minták hőkezelése a következő módon történt: a frissen tisztított (felső rétegek egy ragasztó szalag segítségével eltávolítva) a HOPG mintát egy kvarc csőbe helyeztem, ami egy ellenállás fűtésű kemencében található. Az alkalmazott hőmérséklet 300 és 800 C°-os intervallumban változtattam. A kvarccsőbe különböző gázkeveréket lehet juttatni. Az alkalmazott gázkeverék oxigén és inert gáz keveréke (az oxigén koncentráció 0-45% között változott), melynek nyomása egy kevéssel a légköri nyomás felett volt. A hőkezelés első lépéseként a kemencét a kívánt hőmérsékletre fűtöttem. Ezután a mintát a kemencébe toltam (így a felfűtési sebesség körülbelül 100 K/másodperc) inert gázban. Ezután az előre beállított koncentrációjú oxigén gázt kevertem az inert gázhoz. A hőkezelési idő letelte után az oxigén gázt elzártam és a mintát gyorsan lehűtöttem a minta kemencéből történő kihúzásával (a hűtési sebesség körülbelül 100 K/másodperc). A hőkezelési idő tipikusan 5-20 perc közötti időintervallum volt. Az így elkészített mintákat AFM és STM mikroszkópokkal vizsgáltam.

Azt találtam, hogy az oxidációs folyamat három fő paramétertől függ: az alkalmazott hőmérséklettől, az oxigén gáz koncentrációjától, illetve a hőkezelési időtől. Ezen paraméterek kontrollálásával a hatszögek növekedési sebessége, így a belőlük kialakított nanoszerkezetek méretei jól szabályozhatók. A folyamat pontosabb felderítése végett egy szisztematikus méréssorozatot végeztem, melyben az oxidációs paraméterek hatását külön-külön megvizsgáltam. A mért érték a hatszögek átlagos átmérője volt (a lyukak átlagos átmérőitől való szórása 5%, amit a 61.ábrán a pontok mérete reprezentál). Azt találtam, hogy az oxidációs hőmérséklettől exponenciálisan függ a lyukak átmérője (61.a.ábra), a többi paraméter konstans értéken tartása mellett (hőkezelési idő 10 perc, oxigén koncentráció 30%). Amennyiben a hőmérséklet 500 C° alatt volt, úgy oxidációból eredő marási nyomok nem voltak észlelhetők a minta felületén, 20 perc eltelte után sem (500 C° alatt a grafit nem oxidálódik szabadlevegőn [127]). Minél inkább növeljük a hőmérsékletet annál gyorsabban nő a hatszöges lyukak átmérője, ami azt jelenti, hogy egyre nehezebb pontosan kontrollálni a marási folyamatot. Azt találtam, hogy a 600-700 C° közötti intervallum a legmegfelelőbb a marási folyamat

kézbentartásához. A hőkezelési időt változtatva (a többi paramétert állandó értéken tartva: 650 C° és 30% oxigén koncentráció) a hatszöges lyukak átmérője lineárisan változik (61.b.ábra). Így ez az a paraméter, amivel a legkönnyebben kézben tartható a növekedési folyamat. A hőmérséklet megfelelő megválasztásával (600 C°-hoz közeli érték) elérhető a nagyon lassú oxidációs sebesség, így az egészen kicsi (nanométeres) vonalszélesség. Az alkalmazott gázkeverék (argon és oxigén) oxigén koncentrációjának változtatásával (0 és 45% közötti tartományon) a lyukak átmérője lineárisan változik, miközben az össz gázhozam állandó értéken volt tartva: 2640 ml/perc, illetve az alkalmazott oxidációs hőmérséklet 650 C°, a hőkezelési idő pedig 10 perc volt minden esetben (61.c.ábra). Természetesen abban az esetben, ha nincs jelen oxigén a rendszerben, oxidáció nem történik, marási nyomok nem képződnek.

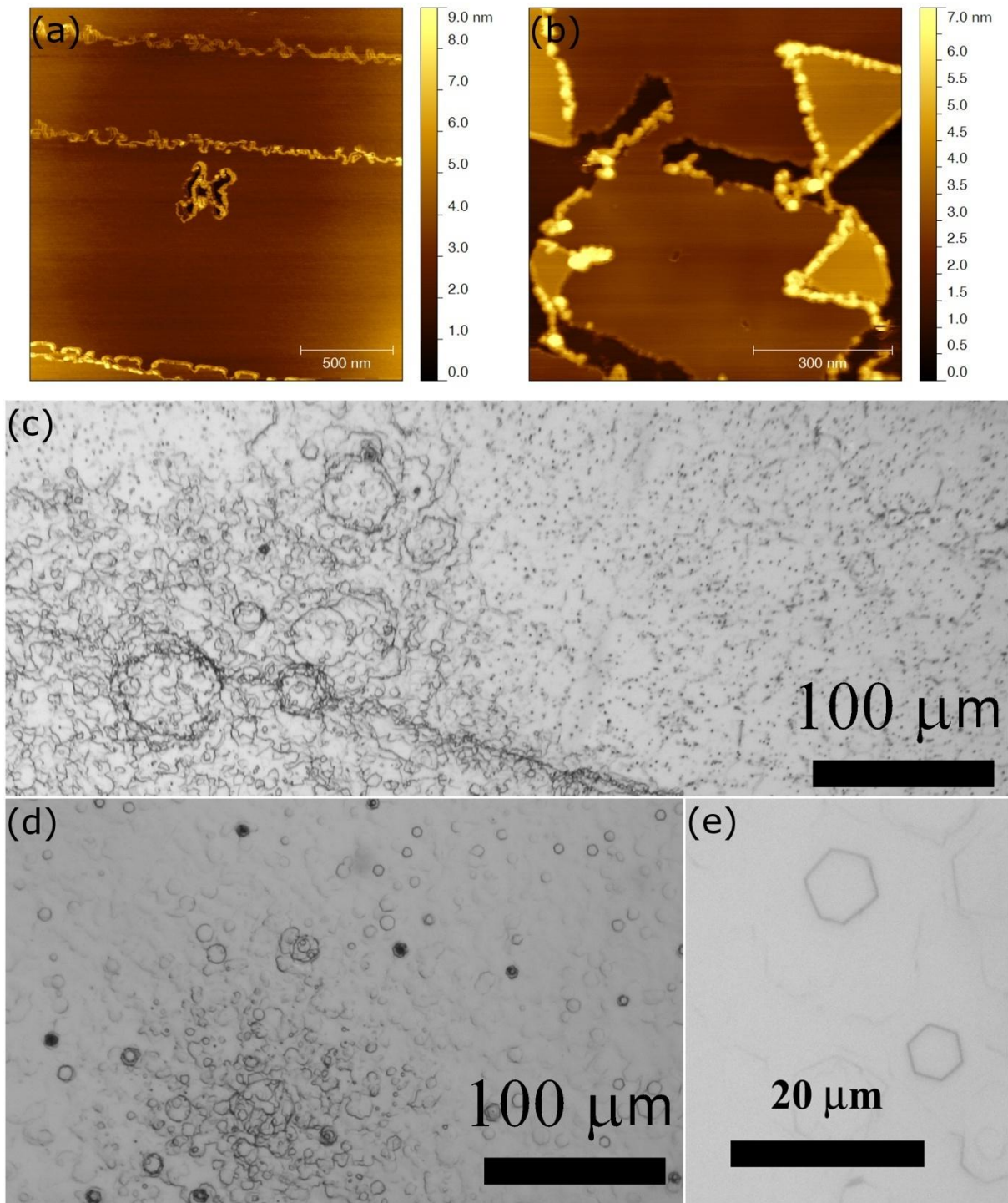


61.ábra; A karosszék élű hatszöges lyukak átmérőjének függése a (a) hőmérséklet, (b) hőkezelési idő és az (c) oxigén koncentrációjától [122].

3.2.4. Szennyezők hatása

A marási folyamat egy kémiai folyamat, ami rendkívül érzékeny a különböző szennyezők jelenlétére. A rendszerbe számtalan úton juthat szennyező anyag, ami elronthatja a folyamat élszelektivitását, mint ahogy azt már láthattuk az 57.ábrán, ahol az egyik lépcső a hatszöges alakzat helyett inkább kör alakot vett fel. A különféle szennyezők, más-más módon befolyásolhatják a folyamatot, de többnyire egyaránt elnyomják a folyamat élszelektivitását, és a mar lyukak kör, illetve teljesen szabálytalan alakot vesznek fel. Bizonyos nanorészecskék, a korábban az 1.4.3. fejezetben bemutatott módon marják a felületet, maguk mögött csatornákat létrehozva. Tipikusan a hőkezelés során, a gáztérben levő (és abba jutó) szennyezők az éleken, illetve a hibákon kondenzálódnak, így közvetlenül befolyásolják az oxidációs reakciót. Nagyobb szennyezetségi fok mellett STM felvételeken is láthatóvá válnak az élekre kirakódott szennyeződések (62.a-b.ábra.).

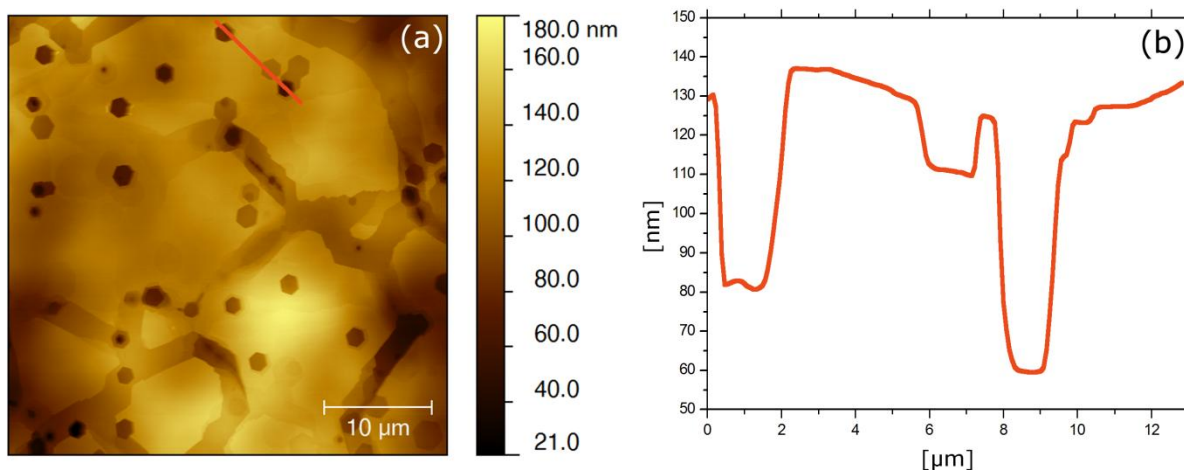
A szennyezők eredhetnek a kvarc cső "előéletéből", ezért lényeges, hogy minden alkalommal nagyon alaposan ki legyen tisztítva a cső. A gázrendszer tisztasága is rendkívül kritikus. Éppen ezért nagytisztaságú gázt használtam, teflonos reduktorokkal. Sok szennyező viszont magából a mintából származik, amit nem lehet teljesen kiküszöbölni, mint ahogy azt az 62.c-e.ábrán is láthatjuk. Az optikai mikroszkópos képen azt láthatjuk, hogy van olyan terület, ami az oxidáció során szinte „felrobbant” és ott számtalan szabálytalan élű képződményt fedezhetünk fel. Kicsivel távolabb a szennyeződés forrásától a minta felületén láthatjuk a hatszöges lyukakat is. Annak érdekében, hogy csökkentsem a szennyeződés mértékét, a korábban felsorolt intézkedéseken túl, nagyobb gázáramot alkalmaztam. Ennek segítségével elérhető, hogy a gáztérbe jutó szennyezők egy részét a felülettől „elfújjuk”.



62.ábra; Szennyeződések hatása az oxidációs folyamatra. (a,b) a grafit élre rakódott szennyezők STM képe, (c-d) optikai mikroszkópos kép hőkezelt HOPG felületéről. Két tipikus terület fedezhető fel: a szennyezők által elrontott élselektívitas hatásaként létrejövő szabálytalan formák, illetve a szennyezőktől távolabb a hatszögös lyukak.

3.2.5. Előre tervezett grafén nanoarchitektúrák és hálózatok kialakítása

Mint láthattuk az oxidáció a hibákból indul ki és az így létrehozható karosszék élű nanostruktúrák a hatszöges alakzatok között alakulnak ki. Két hatszög párhuzamos oldala között például szalagot, három hatszög között pedig könyököket vagy Y elágazást hozhatunk létre. A mintán természetesen jelenlevő hibahelyek és az abból képződő lyukak száma kevés, azért a kialakuló hatszögek közötti távolság több mikrométer is lehet, ami túlságosan nagy a kisméretű nanoszalagok létrehozásához. A 63.ábrán láthatjuk egy HOPG minta STM képét az oxidációs folyamat után. A mintán az oxidálási nyomok természetes hibahelyekből indultak ki. Az ábráról leolvashatjuk, a természetes hibák sűrűségét, ami $\sim 3 \cdot 10^6 \frac{1}{\text{cm}^2}$. További hátránya a természetes hibákból való növesztési eljárásnak, hogy az így létrejövő lyukak mélysége nagy. Az STM képen készült vonalmetszetről (63.b.ábra) leolvashatjuk, hogy az így létrejött hatszögek mélysége több tíz nanométer, ami több száz réteget is jelent. Tehát ahhoz, hogy valódi grafén nanoszalag hálózatot hozzunk létre, kijelenthetjük, hogy szükséges a hibahelyek célzott létrehozása, méghozzá lehetőleg úgy, hogy a keltett hiba mélysége ne haladja meg az egy illetve a néhány réteg mélységet.



63.ábra; (a) Természetes hibahelyből nőtt karosszék élű hatszögek STM képe. Jól látható, hogy a hatszögek karakterisztikus mérete nagy, mikrométer körüli. A hatszöges lyukak sűrűsége $\sim 3 \cdot 10^6 \text{ 1/cm}^2$. (b) a jelzett vonal mentén (narancsárgával jelölve) készült vonalmetszet, melyen látható, hogy a lyukak mélysége néhányszor 10 nm.

Tegyük fel, hogy 10 nm illetve keskenyebb szalagokat szeretnénk készíteni és a szalag definíciójának megfelelően hosszuk legyen egy nagyságrenddel nagyobb a szélességüknél. Kiszámolható, hogy 100 nm hosszú szalagok kialakításához nagyságrendileg $10^9 - 10^{10}$ hibahely szükséges négyzetcentiméterenként (egyenletes hibahely eloszlást feltételezve $2,3 \cdot 10^9$). Érthető tehát, hogy minél több a hibahely, és ebből kifolyólag az oxidáció során minél több hatszög alakul ki a minta felszínén, annál nagyobb annak a valószínűsége, hogy ideális mennyiségű és elég kisméretű nanostruktúra jön létre a hatszögek közötti területen a hőkezelés hatására. A minta felületén levő hibahelyek számát, tehát mesterségesen meg kell növelni, az sem jelent hátrányt, ha az eloszlásuk inhomogén, ugyanis a kezdeti méréseket megkönnyíti, ha különféle szélességű szalagok egyszerre jönnek létre a minta felületén. A hibahely keltésre több technika is rendelkezésre áll, amelyekből néhányat a következőkben röviden tárgyalok:

Az elektronsugaras litográfiával (1.4.3. fejezet) nem csak összetett struktúrákat, hanem pontszerű hibahelyeket is lehet létrehozni a mintába. Fennáll azonban annak a veszélye, hogy az eljáráshoz nélkülözhetetlen rezisztrel együtt szennyeződések is viszünk a rendszerbe, amelyek kiindulási alapként szolgáló hibákra kondenzálódhat, ellehetetlenítve ezzel az észlelektív marási folyamatot, azaz a szabályos hatszögek kialakulását.

Másik lehetőség az 1.4.3. fejezetben leírt AFM tűvel való litográfia illetve indentálás lehet. A minta felszínén előre meghatározott geometriában vihetünk fel pontszerű hibahelyeket, amikből kialakítható nanoszalag hálózat a hatszögek között, mint ahogy azt a CTE módszernél is láttuk [69]. Hátránya azonban a technikának, hogy bár pontosan meghatározható a hibák helye és távolsága, a kialakítás pontról pontra és sorról sorra történik, így viszonylag lassú folyamat, ezért makroszkopikus méretekben nem hatékony módszer a hibahelyek létrehozására.

Harmadik felmerülő lehetőség az ionokkal történő besugárzás. A folyamat során a HOPG mintát nagy rendszámú atomok (pl. argon) ionjaival bombázzák, adott gyorsító feszültségen, melynek során a nagy energiára gyorsított nehéz ionok apró, pontszerű hibákat keltenek a grafitban. Az ionárammal a dózis, a gyorsító feszültséggel az ion mozgási energiája, a mágneses

lencsékkel pedig a sugárzás eloszlása/homogenitása állítható be (az ionimplantációról részletesebben a 2.2. fejezetben olvashatunk).

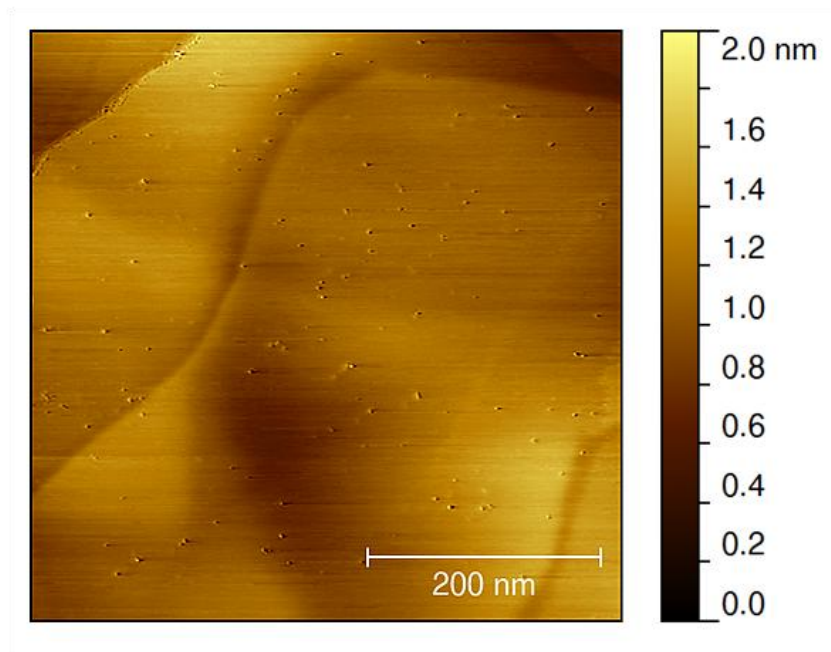
Az utóbbi módszer mellett szól, hogy a dózis változtatásával aránylag egyszerűen kontrollálni tudjuk a hibahelyek sűrűségét, illetve a gyorsító feszültséggel pedig az ion mozgási energiáját, ezáltal a behatolási mélységet. Mindemellett a besugárzást makroszkopikus területen lehet elvégezni, így már egy 1 cm^2 -es mintán is 10^{10} nagyságrendű hibahely kelthető rövid idő alatt. Ezzel elérhetjük, hogy statisztikai alapon számtalan grafén nanostruktúrát kapjunk és az ilyen nagyszámú hiba mellett egészen biztosan lehet találni a hatszögek által formált különböző szélességű grafén nanoszalagokat. A besugárzás során keletkező hibahelyek valószínűségi eloszlása és ebből kifolyólag a hibahelyek különböző távolsága, lehetőséget ad arra, hogy nem csupán eltérő szélességű szalagokat, de különféle könyökök illetve Y elágazások is létrejöjjenek a mintán. Továbbá a besugárzás kémiai értelemben tiszta folyamat, amely során kevésbé szennyeződik a minta.

A fentebb említett okok miatt az ionos besugárzás módszere mellett döntöttem, hogy a szükséges mesterséges hibahelyeket létrehozom.

Az ion besugárzásra használt berendezés, egy a KFKI-ban készült gáz implanter volt. A besugárzás során Ar^+ ionokat használtunk és az alkalmazott gyorsító feszültség jellemzően 30 keV volt (a berendezés 25-125 keV energia között üzemel, bár 30 keV alá csak nehezen tudott menni). Ezen az energián a behatolási mélység várhatóan 28 nm. A felületen képződő hibákat viszont a sokszoros ütközésekből származó, a minta térfogata felől a felület felé haladó, úgynevezett visszalökött céltárgy atomok okozzák [94,96]. A gyorsító feszültség alsó limitje sajnos a minimális ionáramra is kismértékben kihatással volt, ezért több minta esetében is soknak bizonyult a kapott hibák száma ($2,3 \cdot 10^{11} - 1 \cdot 10^{12} \frac{\text{ion}}{\text{cm}^2}$). Emiatt a minta felületébe maródott alakzatok gyakran átfedtek egymással, köztük nem volt elég hely a kívánt méretű nanostruktúrák kialakulásához. Végül a berendezés technikai korlátait feszegetve sikerült 25 keV-re csökkenteni a besugárzási energiát, amivel a mintán $1,5 \cdot 10^{10} - 3,8 \cdot 10^{10} \frac{\text{ion}}{\text{cm}^2}$ -es hibahely számot lehetett elérni. Figyelembe véve a besugárzás inhomogenitását, ez már ideális

hibahely sűrűséget biztosít a kívánt méretű nanoszerkezetek létrehozásához. Megjegyzendő továbbá, hogy a besugárzás nem csak HOPG-n, hanem más felületen is alkalmazható, így tetszőleges hordozón levő grafénen is [128]. Jelen esetben azért esett a választás a HOPG mintákra, mert ezeken kényelmesen elvégezhető az utólagos vizsgálat pásztázó alagútmikroszkóppal, továbbá az oxidációs folyamat szempontjából is ideális minta és hordozó.

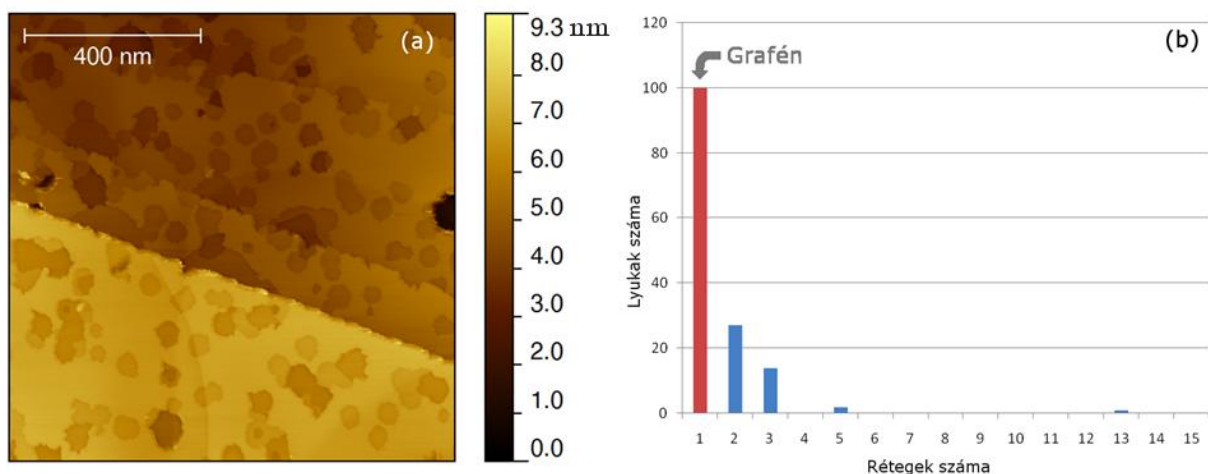
A besugárzást követően STM-mel megvizsgáltam a kapott hibasűrűséget (64.ábra). A HOPG felületében keletkezett ionbecsapódások nyomai STM képen kis „dudoroknak” látszanak, mivel ott az ion roncsolta a szén-szén kötéseket. Így a lokális elektronállapot sűrűség megváltozik, ezt látjuk az STM segítségével [128,129,130]. Mivel körülbelül mikronos ablakon belül már egyenletesnek tekinthető az ionbecsapódások eloszlása, ezért ekkora ablakméretben összeszámoltam a hibahelyek számának átlagát, amit arányosítani lehet az 1 cm^2 -nyi területre. Az így kapott érték jó közelítéssel a pontos hibahely sűrűséget adja.



64.ábra; Ar^+ ionbesugárzásos hibahelyek HOPG mintán (STM kép).

A mért hibahely sűrűség $3,8 \cdot 10^{10} \text{ ion/cm}^2$.

A kívánt hibasűrűség elérése után következett a minták hőkezelése, ezáltal a grafén nanostruktúrák kialakítása. Összesen négy besugárzásból származó mintát oxidáltam, 3 és 17 perc közötti hőkezelési idők mellett. Az alkalmazott hőmérséklet 600-650°C volt, az oxigén gáz koncentrációja, pedig 15%. Az oxidáció során kialakult felület egy tipikus STM képét az alábbi ábrán láthatjuk (65.a.ábra):

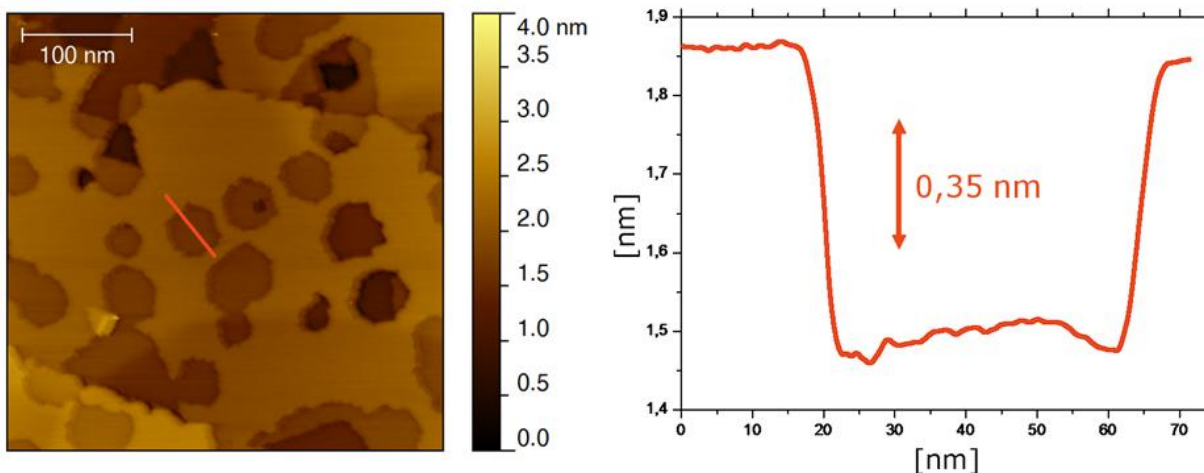


65.ábra; (a) A besugárzott minta hőkezelés utáni STM képe. (b) a lyukak mélységi eloszlása.

Látható, hogy a létrehozott hibasűrűség megfelelő a nagyszámú nanoszerkezet kialakításához. Az alkalmazott oxidációs paraméterek mellett különböző szélességű szalagok, illetve könyökök és Y elágazások keletkeztek. Mint látható, sajnos a hőkezelés nem eredményezett tökéletes hatszögeket. Ez valószínűleg arra vezethető vissza, hogy a rendelkezésre álló ionimplanter nem UHV-ban működik, így az implantáció során a felületre adszorbeálódhat egy vékony szennyező réteg. Ez tartalmazhatott olyan szennyezőket is, amelyek – a korábban már tárgyaltak szerint - befolyásolták a marás atomi léptékű folyamatait. A tapasztalat azt mutatja azonban, hogy a mart alakzatok között található olyan nanoszalagok, könyökök, elágazások amelyek, a kitűzött cél szempontjából megfelelőek.

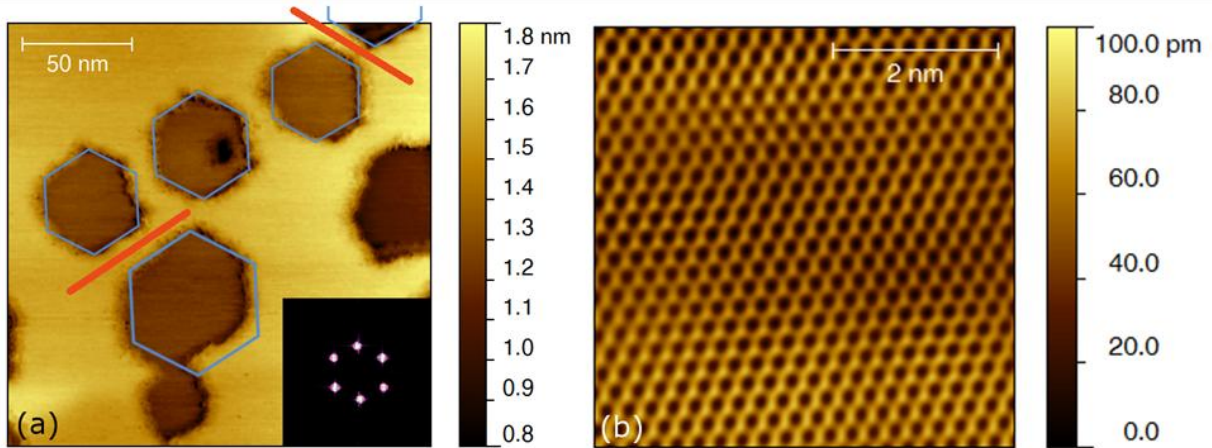
Ahogy azt korábban hangsúlyoztam, fontos szerepe van a hibahelyek mélységének. Ahhoz ugyanis, hogy valóban grafén, illetve FLG nanoszerkezetkről és hálózatokról beszélhessünk, a kimart lyukak mélységének egy, illetve néhány réteg mélységűnek kell lennie. Nem úgy, mint a

természetes hibákból létrejövő lyukak esetében, ahol több száz réteg vastagságúak is lehetnek az eloxidált alakzatok. A következő vonalmetszeten (66.ábra, narancssárga jelölés), látható, hogy a kialakuló lyukak a grafit felületén többnyire egy, esetleg két réteg mélyek. A felületen ritkán előfordulnak ennél mélyebb alakzatok is, de ezek száma elhanyagolható (65.b.ábra) és valószínűleg a natív hibák számlájára írhatók. Így megállapítható, hogy a lyukak között fennmaradó struktúrák az esetek túlnyomó többségében valóban grafén nanoarchitektúrák.



66.ábra; Egy, illetve néhány réteg mély grafén nanoarchitektúrák (a) STM képe és (b) vonalmetszete (narancssárgával jelölve).

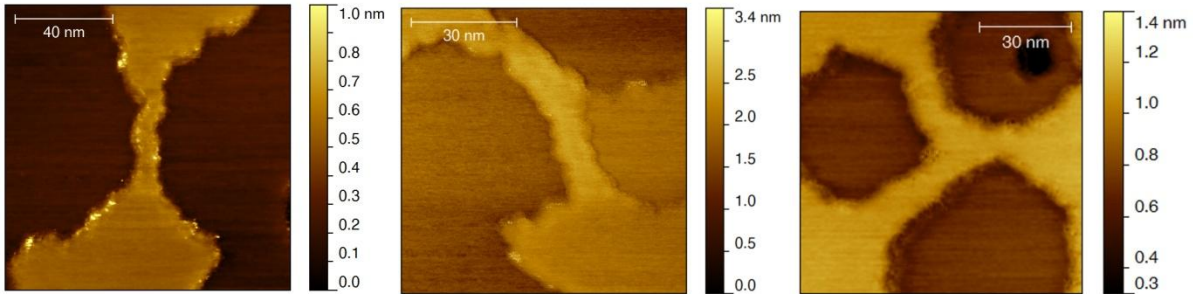
A hőkezelt mintákat pásztázó alagútmikroszkóppal vizsgálva feltárható az oxidáció során kialakult grafén nanostruktúrák orientációja. A létrejövő lyukak nem tökéletes hatszöges alakúak, így a köztük létrejövő szalagok éleinek orientációja néha nem pontosan karosszék irányú. Azonban így is találunk szép számmal karosszék élű nanoszerkezeteket, ahogyan azt a 67.a.ábra is mutatja:



67.ábra;(a) Lyukak között létrejövő grafén nanoszalagok, illetve orientációjuk (képbeszűrésban: az atomi felbontású kép Fourier transzformált képe). A narancssárga vonalak jelölik a karosszék orientációjú nanoszalagokat. (b) atomi felbontású kép

A 67.ábrán a folyamat során kialakult lyukakat láthatjuk, valamint a közöttük kialakult grafén nanoszalagokat. A 67.a.ábra képbeszűrésében a szalag melletti területen készült (b) atomi felbontású kép Fourier transzformált képe látható. A karosszék orientáció a Fourier kép hatszögének átellenes csúcsait összekötő egyenesek mentén található. Ennek segítségével orientált hatszögeket (kék hatszögek) rajzoltam a lyukak fölé. Továbbá a karosszék irány közül ketőt narancssárga vonalakkal is jelöltem. Látható, hogy a képen két szalagnak is tökéletes karosszék orientációja van (a narancssárga vonallal jelölt szalagok), míg a három egy vonalba eső lyuk között található két szalag orientációja kismértékben eltér, illetve nem teljes hosszában egyezik meg a kívánt iránnyal. Ezzel a módszerrel tehát kiválogathatók azon keskeny grafén nanoszalagok, melyeknek karosszék orientációjuk van, annak ellenére, hogy az oxidáció során a lyukak alakja kismértékben eltér a hatszöges formától.

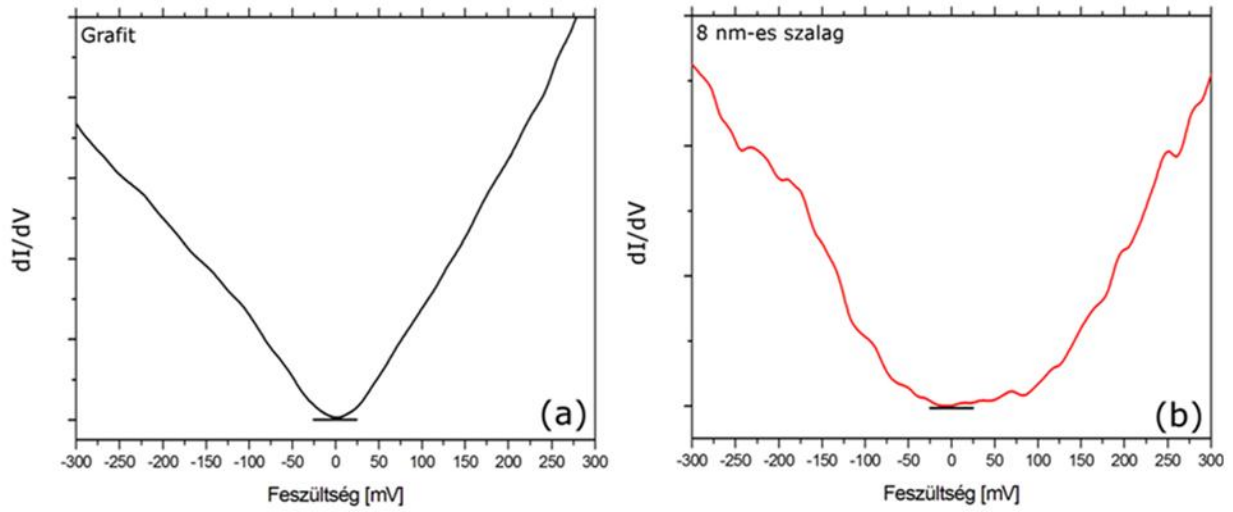
A következőkben bemutatok néhány példát (68.ábra) az így kialakított grafén nanoszalagokra, illetve egyéb nanoszerkezetekre, úgy mint grafén könyök illetve Y elágazásra.



68.ábra; Grafén nanoszerkezetek: nanoszalag, nanokönyök, illetve Y elágazás

Az előzőekben leírt módszerrel kialakított és kiválogatott karosszék típusú nanoszalagok elektromos tulajdonságait megvizsgálhatjuk pásztázó alagútspektroszkópiával (STS). A mért feszültség-áram görbék feszültség szerinti deriválásával kapott mennyiség ugyanis arányos a minta lokális elektronállapot sűrűségével, ahogy azt a 2.1.1.fejezetben tárgyaltam.

Az STS görbék kiértékelésénél a referencia a sértetlen grafit felületen (a lyukaktól távol) mért STS görbék. A 69.a.ábrán láthatjuk több, grafiton mért STS görbe átlagát. A függőleges tengelyen az elektronállapot sűrűséget ábrázoltam. A nulla szintet egy rövid vízszintes vonallal jelöltem. A kapott eredmény az irodalomban felelhetővel jó egyezésben van [131]. Ezek után több különböző szélességű grafén nanoszalagokon (jelen dolgozatban egy 8 nm szélességű szalag kerül bemutatásra) készültek STS mérések. Az eredményt a 69.b.ábrán láthatjuk. Az ábrán látható, hogy a dI/dV görbe a grafiton mérthez képest jelentősen megváltozott. A görbe eltérő jellegéből következtethetünk a két típusú terület eltérő elektromos tulajdonságaira. Az STS spektumokból meghatározhatjuk az adott szalag tiltott sávjának értékét, mint ahogy azt a 3.1.2. fejezetben láthattuk. A kapott tiltott sáv értéke körülbelül 0,2 eV, ami jól megfeleltethető a már tárgyalt elemi szabálynak [105]: $E_g(W) = \pi \hbar v_F / W \approx (2eV * nm) / W$, ahol W a szalag szélessége (nanométerben), v_F pedig az elektron Fermi-sebessége grafénben. Továbbá, szintén a kapott tiltott sáv nagysága körüli értéket kapjuk, ha extrapoláljuk a 20.ábra exponenciális görbéit.



69.ábra; A mért STS görbékéből származtatott elektronállapot sűrűségek energiafüggése: (a) grafiton, (b) 8 nm széles karosszék orientációjú grafén nanoszalagon.

3.2.6. Összefoglalás

Összefoglalásképpen elmondható, hogy sikerült kidolgoznom egy kémiai eljárásra épülő megmunkálási módszert, mellyel grafit felületén, illetve grafén lemezekben létrehozhatók különböző nanoarchitektúrák. A módszer élszelektív, STM mérésekkel meghatározható, hogy a keletkezett hatszöges lyukak éle karosszék típusú. Így a módszer kiválóan alkalmas karosszék élű grafén nanoszerkezetek létrehozására, ami a grafén alapú elektronika egyik legfontosabb építőköve lehet. A lyukak átmérője jól kontrollálható a hőkezelési paraméterekkel, úgy, mint hőmérséklet, hőkezelési idő és oxigén koncentráció. A hőmérséklettel exponenciálisan, a hőkezelési idővel és az oxigén gáz koncentrációjával pedig lineárisan nő az átmérő. Ezzel az eljárással, mind az orientáció, mind a vonalszélesség előre tervezhető, illetve kézben tartható. A lyukak egyszerre, azaz egy párhuzamos folyamatban képződnek, így nagy felületen egyszerre hozható létre a nagyszámú nanoarchitektúra. A HOPG felületén így létrehozott nanoarchitektúrák egy, illetve néhány rétegben leválaszthatók és áttranszferálhatók más hordozókra.

Továbbá megmutattam, hogy ionbesugárzásos módszerrel lehetőség van mesterséges hibák keltésére HOPG felszínén, így ezzel a módszerrel létre lehet hozni az oxidáció számára a megfelelő sűrűségű kiindulási hibapontokat. Ezeknek a hibáknak a felületi sűrűsége a dózissal, az ionok behatolási mélysége pedig a besugárzás energiájával hangolható. Kiemelten fontos, hogy a keletkezett hibák (az adott gyorsító feszültség és dózis mellett) általánosságban egyetlen réteg mélységűek. Így ezekből hőkezelés segítségével egyrétegű grafén nanoarchitektúrák keletkeznek. A létrejövő karosszék élű grafén nanoszalagok, könyökök és Y elágazások vonalszélessége jól kontrollálható, és 10 nm alatti szélesség megvalósítható.

4. Összefoglalás

A doktori munkámban két nanomegmunkálási eljárást mutattam be szén nanoarchitektúrák létrehozására. Összefoglalásképpen szeretném röviden összehasonlítani a kétféle megmunkálási módszert, kiemelni azok előnyeit és hátrányait.

Az STM nanolitográfia jelenleg is a legpontosabb top-down nanomegmunkálási eljárás. A pásztázó alagútmikroszkóp segítségével elérhető atomi felbontás révén, a nanoarchitektúrák élei orientálhatók. Az „egyetlen atom hegyes” tű segítségével nagyon kis vonalszélesség is elérhető. A folyamat során a tű útja szabadon programozható, ezáltal tetszőlegesen bonyolult struktúra is létrehozható. Ezeknek köszönhetően a létrehozandó grafén nanoaszerkezetek tulajdonságai előre tervezhetők. A vágás mélysége szabályozható, így mind grafén mind néhányrétegű grafén nanoszerkezetek létrehozhatók. További lehetőség, hogy a tűvel nem csak létrehozhatjuk a grafén nanoarchitektúrákat, hanem azokat manipulálni is tudjuk. Az STM litográfia egyik hátrányaként említhető, hogy elektromosan vezető hordozó szükséges hozzá, illetve, hogy a nanoarchitektúrák létrehozásának sebessége csupán néhány nanométer másodpercenként. Tehát, egy komplex hálózat létrehozása időigényes.

Ezzel szemben a kémiai reakción alapuló megmunkálási módszer nagy előnye a párhuzamos folyamatban rejlik. Miután elhelyeztük a felületen a kívánt hibarendszert (amit például ionbesugárzásos módszerrel megtehetünk), azt a hőkezelés folyamán egyszerre lehet „előhívni”. A létrejövő hatszöges lyukak valóban egyetlen atom mélyek és közöttük szalagok, könyökök és Y elágazódások keletkeznek és különböző összetett hálózatok képződnek. A lyukak átmérője jól szabályozható, a hőkezelési paraméterek, mint hőmérséklet, hőkezelési idő és oxigén koncentráció segítségével. A keletkezett hatszögek éle karosszék típusú, így a keletkező szalagok élei is karosszék orientáltságúak lesznek. Ezért az így létrejövő nanoarchitektúrák a grafén alapú elektronika egyik legfontosabb építőkövei lehetnek. A módszer hátránya, hogy érzékeny a különböző szennyezőkre és magára a hordozóra is. Csak olyan hordozó használható, ami a folyamat szempontjából „semleges”. Továbbá a hátrányok közt kell felsorolni, hogy csak karosszék élű grafén nanoszerkezeteket készíthetünk vele.

5. Summary

In my dissertation I have introduced two type of nanofabrication methods to create carbon nanostructures. In summary, I would like to compare the two types of methods, to highlight their advantages and disadvantages.

The STM nanolithography is the most precise top-down nanofabrication process. Atomic resolution can be easily available by the scanning tunneling microscope; therefore, setting the crystallographic orientation of the edges is straight forward. The high precision cutting is enabled by the atomically sharp tip. The path of the tip is programmable in the process, thus arbitrarily complex nanostructures can be created, and their electronic structure can be fully engineered. The cutting depth can also be adjusted, so both graphene and few layer graphene nanostructures can be fabricated. An additional possibility is to manipulate the graphene nanoarchitectures using the STM tip. A disadvantage of the STM lithography is that it requires electrically conductive substrates. Another drawback is the speed of cutting, which is a few nanometers per second. Therefore, fabricating complex networks is very time consuming.

In contrast, the major advantage of nanofabrication technique based on chemical etching is that the holes are formed at the same time, in parallel. The artificially created defects in the surface of the HOPG by ion irradiation can act as starting points of the etching process. This way, I could induce defects that are mainly single layer deep. In these conditions, the dimensions of resulting armchair graphene nanoribbons, knees and Y-junctions could be accurately controlled. The diameter of the hexagonal holes, therefore the dimensions of the resulting nanostructures, can be controlled by varying the parameters of the etching process, such as temperature, oxygen concentration and heat treatment time. The resulting hexagonal holes are armchair type, therefore this method is suitable to fabricate armchair graphene nanoribbons, which are regarded as the building blocks of future graphene based electronics. The high sensitivity of the etching process to various contaminants is the main drawback of the method. In addition, another disadvantage is that only armchair edged graphene nanostructures can be created.

6. Tézispontok

1. **A pásztázó alagútmikroszkóp litográfias felhasználásán alapuló módszert dolgoztam ki grafén nanoarchitektúrák létrehozására, jellemzésére, illetve manipulálására. A módszer alkalmas a nanométeres szélességű és jól meghatározott kristálytani orientációval rendelkező grafén nanoszerkezetek kivágására, így segítségével létrehozhatók előre tervezett szerkezetű grafén és néhány rétegű grafit nanoarchitektúrák.**
 - a. Megmutattam, hogy a grafén STM litográfias vágási folyamata, a vágási feszültség és sebesség, illetve a páratartalom finomhangolásával reprodukálhatóvá tehető. Továbbá megállapítottam az előbb felsorolt paramétereknek egy olyan tartományát, amelyben a vágási folyamat a ma elérhető legnagyobb pontosságú (a paraméter tartományok a következők: vágási feszültség: 1,9-2,5 V, vágási sebesség: 0,5-2 nm/s, relatív páratartalom: 60-75 %).
 - b. Megmutattam, hogy a módszer segítségével különböző nanoarchitektúrákat lehet létrehozni a szalagtól a bonyolultabb nanostruktúrákig. Megfelelően megválasztott paraméterek használatával és a vágási feszültség 50 mV-os tartományban történő változtatásával, pontosan szabályozni tudtam az átvágott grafén rétegek számát is.
 - c. Megmutattam, hogy az STM segítségével nem csak létrehozni lehet grafén nanoarchitektúrákat, hanem azokat manipulálni is lehet. Lehetséges a teljesen kivágott nanoszerkezetek elcsúsztatása, illetve a részlegesen kivágott szerkezetek elforgatása az STM tő segítségével. Így kontrollált rétegződésű szén nanoarchitektúrák létrehozása is lehetséges.
 - d. A létrehozott grafén nanoarchitektúrákon atomi felbontású STM és alagút spektroszkópiai mérésekből megállapítottam, hogy a létrehozott karosszék élű grafén nanoszalagok sáv szerkezetében tiltott sáv nyílik, melynek értéke jól egyezik az elméleti számításokkal és a 2,5 nm széles szalag esetében nagysága (0,5 eV) elegendő a szobahőmérsékleten működő nanoelektronikai eszközök létrehozásához.

- e. Bemutattam a többszörös STM tű alkalmazását a litográfiai eljárásban. Így a litográfias folyamat párhuzamosítása lehetséges, ami nagyban csökkentheti a bonyolultabb nanoarchitektúrák kivágásához szükséges időt.

Tézisponthoz tartozó cikkek:

- [T1] L. Tapasztó, **G. Dobrik**, Ph. Lambin, L.P. Biró: *Tailoring the atomic structure of graphene nanoribbons by scanning tunnelling microscope lithography*, Nat. Nanotechnol., **3**, 397–401, (2008)
- [T2] **G. Dobrik**, L. Tapasztó, P. Nemes-Incze, Ph. Lambin, L.P. Biró: *Crystallographically oriented high resolution lithography of graphene nanoribbons by STM lithography*, Phys. Status Solidi B, **247** (4), 896-902, (2010)
- [T3] **G. Dobrik**, L. Tapasztó, L.P. Biró: *Nanometer wide ribbons and triangles by STM lithography of graphene*, Nanopages, **5**, 1–7, (2010)
- [T4] L.P. Biró, P. Nemes-Incze, **G. Dobrik**, Chanyong Hwang, L. Tapasztó: *Graphene nanopatterns with crystallographic orientation control for nanoelectronic applications*, Diam. Relat. Mater., **20**, 1212-1217, (2011)
- [T5] **G. Dobrik**, P. Nemes-Incze, L. Tapasztó, Ph. Lambin, L.P. Biró: *Nanoscale lithography of graphene with crystallographic orientation control*, Physica E, **44**, 971-975, (2012)

2. Kontrollált oxidáción alapuló módszert dolgoztam ki, melynek során kristálytanilag pontosan meghatározott élű, hatszöges lyukak hozhatók létre grafit (HOPG) felső atomi rétegeiben, így a köztük képződő nanoszerkezetek mérete is kontrollálható. Megmutattam, hogy a lyukmintázatok transzferálhatók SiO_2 hordozóra, így előre tervezett grafén- illetve néhány rétegű grafit nanoarchitektúrák és hálózatok is létrehozhatók.

- a. STM mérésekkel megmutattam, hogy a létrejövő hatszöges alakzatok élei kristálytanilag szelektíven képződnek az oxidációs folyamat során. Atomi felbontású mérések segítségével megállapítottam, hogy a létrejött élek karosszék típusúak.
- b. Szisztematikus mérésorozattal feltérképeztem az élszelektív oxidációs folyamat függését a különböző marási paramétereiktől. Megmutattam, hogy a keletkezett hatszögek átlagos átmérője a hőmérséklettől exponenciálisan, a hőkezelési időtől és az alkalmazott gázkeverék oxigén koncentrációjától pedig lineárisan függ a vizsgált tartományokban. Így a paraméterek pontos beállításával a keletkező nanoarchitektúrák méretei előre tervezhetők.
- c. Megmutattam, hogy ionbesugárzás segítségével lehetséges olyan paramétereket találni, amelyek mellett a besugárzott hibákból képződő lyukak sűrűsége megfelelő a nanoméretű szerkezetek létrehozására, illetve a képződött lyukak mélysége többnyire egyetlen atom vastag.
- d. STS mérések segítségével megmutattam, hogy a létrejövő karosszék típusú grafén nanoszalagok elektronszerkezetében tiltott sáv nyílik.

Tézisponthoz tartozó cikk:

[T6] G. Dobrik, L. Tapasztó, L.P. Biró: *Selective etching of armchair edges in graphite*, Carbon, 56, 332–338, (2013)

7. Köszönetnyilvánítás

Köszönetet mondok **Prof. Biró László Péter** témavezetőmnek, a doktori munkám során nyújtott folyamatos szakmai és emberi támogatásért és a magas színvonalú kutatás lehetőségének megteremtéséért.

Köszönöm **Dr. Tapasztó Levente** témavezetőmnek, a doktori munkám során nyújtott segítséget és tanácsokat, melyek nagyban hozzájárultak a disszertációm elkészítéséhez.

Köszönetet mondok **Dr. Vértesy Gábornak** az ionimplantációban nyújtott segítségéért.

Köszönöm továbbá a **Nanoszerkezetek Osztály** minden munkatársának, a segítséget és a támogatást, amit az évek folyamán kaptam.

Köszönetet mondok a TTK Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet igazgatójának, **Prof. Bársony Istvánnak** a jó kutatási feltételek biztosításáért.

8. Saját publikációk listája

A tézispontokban szereplő publikációk listája:

- [T1] L. Tapasztó, **G. Dobrik**, Ph. Lambin, L.P. Biró: *Tailoring the atomic structure of graphene nanoribbons by scanning tunnelling microscope lithography*, Nat. Nanotechnol., **3**, 397–401, (2008)
- [T2] **G. Dobrik**, L. Tapasztó, P. Nemes-Incze, Ph. Lambin, L.P. Biró: *Crystallographically oriented high resolution lithography of graphene nanoribbons by STM lithography*, Phys. Status Solidi B, **247** (4), 896-902, (2010)
- [T3] **G. Dobrik**, L. Tapasztó, L.P. Biró: *Nanometer wide ribbons and triangles by STM lithography of graphene*, Nanopages, **5**, 1–7, (2010)
- [T4] L.P. Biró, P. Nemes-Incze, **G. Dobrik**, C. Hwang, L. Tapasztó: *Graphene nanopatterns with crystallographic orientation control for nanoelectronic applications*, Diam. Relat. Mater., **20**, 1212-1217, (2011)
- [T5] **G. Dobrik**, P. Nemes-Incze, L. Tapasztó, Ph. Lambin, L.P. Biró: *Nanoscale lithography of graphene with crystallographic orientation control*, Physica E, **44**, 971-975, (2012)
- [T6] **G. Dobrik**, L. Tapasztó, L.P. Biró: *Selective etching of armchair edges in graphite*, Carbon, **56**, 332–338, (2013)

A tézispontokban nem szereplő egyéb publikációk listája:

- [7] L. Tapasztó, **G. Dobrik**, P. Nemes-Incze, G. Vértessy, Ph. Lambin, L.P. Biró: *Tuning the electronic structure of graphene by ion irradiation*, Phys. Rev. B, **78**, 233407, (2008)

- [8] P. Petrik, E. Szilágyi, T. Lohner, G. Battistig, M. Fried, **G. Dobrik**, L.P. Biró: *Optical models for ultrathin oxides on Si- and C-terminated faces of thermally oxidized SiC*, J. Appl. Phys., **106** (12), (2009)
- [9] I. Tamáska, **G. Dobrik**, P. Nemes-Incze, K. Kertész, E. Horváth, G.I. Márk, T. Jászi, P. Neumann, Z.E. Horváth, L.P. Biró: *Bioinspired photonic nanoarchitectures from graphitic thin films*, Thin Solid Films, **519** (12), 4078-4081, (2011)
- [10] P. Solis-Fernandez, J.P. Paredes, S. Villar-Rodil, L. Guardia, M.J. Fernandez-Merino, **G. Dobrik**, L.P. Biró, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon: *Global and local oxidation behavior of reduced graphene oxide*, J. Phys. Chem. C, **115** (16), 7956-7966, (2011)
- [11] P. Nemes-Incze, K.J. Yoo, L. Tapasztó, **G. Dobrik**, J. Lábár, Z.E. Horváth, C. Hwang, L.P. Biró: *Revealing the grain structure of graphene grown by chemical vapor deposition*, Appl. Phys. Lett., **99** (2), (2011)
- [12] L. Tapasztó, P. Nemes-Incze, **G. Dobrik**, J.Y. Kwon, H. Chanyong, L.P. Biró: *Mapping the electronic properties of individual graphene grain boundaries*, Appl. Phys. Lett., **100**, 053114, (2012)
- [13] Zs. Fogarassy, **G. Dobrik**, L.K. Varga, L.P. Biró, J. Lábár: *Growth of Ni layers on single crystal sapphire substrates*, Thin Solid Films, **539**, 96–101, (2013)
- [14] P. Nemes-Incze, L. Tapasztó, G.Z. 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*, Appl. Surf. Sci., **291**, 48-52, (2014)
- [15] B. Kiss-Pataki, J. Tiusanen, **G. Dobrik**, Z. Vértesy, Z.E. Horváth: *Visualization of the conductive paths in injection moulded MWNT/polycarbonate nanocomposites by conductive AFM*, Compos. Sci. Technol., **90**, 102–109, (2014)

Hivatkozásaok

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov: *Electric field effect in atomically thin carbon films*, Science, **306**, 666–669, (2004)
- [2] http://www.photonics.com/images2/Spectra/Features/2013/01/Spark_Figure4.jpg (2013-12-15)
- [3] S. Iijima: *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature, **345** (56), (1991)
- [4] M.C. Hersam: *Progress towards monodisperse single-walled carbon nanotubes*, Nat. Nanotechnol., **3**, 387-394, (2008)
- [5] T. Tanaka, H. Jin, Y. Miyata, S. Fujii, H. Suga, Y. Naitoh, T. Minari, T. Miyadera, K. Tsukagoshi, H. Kataura: *Simple and scalable gel-based separation of metallic and semiconducting carbon nanotubes*, Nano Lett., **9** (4), (2009)
- [6] A.K. Geim, K.S. Novoselov: *The rise of graphene*, Nat. Mater., **6** (3), 183-191, (2007)
- [7] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim: *The electronic properties of graphene*, Rev. Mod. Phys., **81** (1), 109-162, (2009)
- [8] <http://images.wikia.com/powerlisting/images/c/cc/Graphite.jpg> (2013-12-15)
- [9] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley: *C₆₀: Buckminsterfullerene*, Nature, **318**, 162-163, (1985)
- [10] C. Lee, X.D. Wei, J.W. Kysar, J. Hone: *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*, Science, **321**, 385-388, (2008)
- [11] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov: *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*, Nature, **438**, 197-200, (2005)
- [12] R.E. Peierls: *Quelques proprietes typiques des corps solides*, Ann. I. H. Poincare, **5**, 177-222, (1935)
- [13] L.D. Landau: *Zur Theorie der Phaseenumwandlungen II*, Phys. Z. Sowjetunion, **11**, 26-35 (1937)

-
- [14] N.D. Mermin: *Crystalline order in two dimensions*, Phys. Rev., **176**, 250-254, (1968)
- [15] T.J. Booth, J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, T.J. Booth, S. Roth: *The structure of suspended graphene sheets*, Nature, **446**, 60-63, (2007)
- [16] http://chaos.utexas.edu/wp-uploads/2010/02/20percent_Graphene_Wrinkle08-07-20__0.jpg (2013-12-15)
- [17] P.R. Wallace: *The band theory of graphite*, Phys. Rev., **71**, 622, (1947)
- [18] A.A. Balandin, S. Ghosh, B. Wenzhong, I. Calizo, D. Teweldebrhan, M. Feng, N.L. Chun: *Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene*, Nano Lett., **8** (3), (2008)
- [19] S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff: *Graphene-based composite materials*, Nature, **442** (7100), 282-286, (2006)
- [20] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, A.C. Ferrari: *Graphene photonics and optoelectronics*, Nat. Photonics, **4**, 611-622, (2010)
- [21] P. Blake, E.W. Hill, A.H. Castro Neto, K.S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T.J. Booth, A.K. Geim: *Making graphene visible*, Appl. Phys. Lett., **91**, 063124, (2007)
- [22] R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, A.K. Geim: *Fine structure constant defines visual transparency of graphene*, Science, **320** (5881), 1308, (2008)
- [23] S.K. Keun, Z. Yue, J. Houk, Y.L. Sang, M.K. Jong, S.K. Kwang, A. Jong-Hyun, K. Philip, C. Jae-Young, H.H. Byung: *Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes*, Nature, **457**, 706-710, (2009)
- [24] A. Phaedon, C. Zhihong, P. Vasili: *Carbon-based electronics*, Nat. Nanotechnol., **2**, 605-615, (2007)
- [25] Y.M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K.A. Jenkins, D.B. Farmer, H.Y. Chiu, A. Grill, Ph. Avouris: *100-GHz Transistors from wafer-scale epitaxial graphene*, Science, **327** (5966), 662, (2010)
- [26] S. Virendra, J. Daeha, Z. Lei, D. Soumen, I.K. Saiful, S. Sudipta: *Graphene based materials: Past, present and future*, Prog. Mater. Sci., **56**, 1178–1271, (2011)

-
- [27] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim: *Raman spectrum of graphene and graphene layers*, Phys. Rev. Lett., **97**, 187401-4, (2006)
- [28] M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, A.K. Geim: *Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene*, Nat. Phys., **2**, 620-625, (2006)
- [29] H.P. Boehm, A. Clauss, G.O. Fischer, U. Hofmann: *Surface properties of extremely thin graphite lamellae*, in Proceedings of the Fifth Conference on Carbon, Pergamon Press, 73–80, (1962)
- [30] H.P. Boehm, A. Clauss, G.O. Fischer, U. Hofmann: *Dünnste kohlenstoff-folien*, Z. Naturforsch B, **17**, 150–153, (1962)
- [31] Z. Yuanbo, T. Yan-Wen, L.S. Horst, K. Philip: *Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene*, Nature, **438**, 201-204, (2005)
- [32] <http://www.nature.com/news/2010/101124/full/468486a.html> (2014 02 07) (2014-02-10)
- [33] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A.Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A.N. Marchenkov, E.H. Conrad, Ph.N. First, W.A. de Heer: *Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics*, J. Phys. Chem. B, **108**, 19912-19916, (2004)
- [34] W.A. de Heer, C. Berger, X. Wu, Ph.N. First, E.H. Conrad, X. Li, T. Li, M. Sprinkle, J. Hass, M.L. Sadowski, M. Potemski, G. Martinez: *Epitaxial graphene*, Solid State Commun., **143**, 92–100, (2007)
- [35] W. Norimatsu, M. Kusunoki: *Transitional structures of the interface between graphene and 6H-SiC (0001)*, Chem. Phys. Lett., **468**, 52–56, (2009)
- [36] G.M. Rutter, J.N. Crain, N.P. Guisinger, T. Li, P.N. First, J.A. Stroscio: *Scattering and interference in epitaxial graphene*, Science, **317**, 219-222, (2007)
- [37] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M.S. Dresselhaus, J. Kong: *Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition*, Nano Lett., **9** (1), 30-35, (2009)

-
- [38] L. Xuesong, C. Weiwei, A. Jinho, K. Seyoung, N. Junghyo, Y. Dongxing, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S.K. Banerjee, L. Colombo, R.S. Ruoff: *Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils*, *Science*, **324**, 1312-4, (2009)
- [39] Y. Qingkai, L. Jie, S. Sujitra, L. Hao, P.C. Yong, P. Shin-Shem: *Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators*, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 113103, (2008)
- [40] P.Y. Huang, C.S. Ruiz-Vargas, A.M. van der Zande, W.S. Whitney, M.P. Levendorf, J.W. Kevek, S. Garg, J.S. Alden, C.J. Hustedt, Y. Zhu, J. Park, P.L. McEuen, D.A. Muller: *Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts*, *Nature*, **469**, 389–392, (2011)
- [41] P. Nemes-Incze, K.J. Yoo, L. Tapasztó, G. Dobrik, J. Lábár, Z.E. Horváth, C. Hwang, L.P. Biró: *Revealing the grain structure of graphene grown by chemical vapor deposition*, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 023104, (2011)
- [42] S. Bae, H.K. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, D. Im, T. Lei, Y.I. Song, Y.J. Kim, K.S. Kim, B. Özyilmaz, J.H. Ahn, B.H. Hong, S. Iijima: *Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes*, *Nat. Nanotechnol.*, **5**, 574–578, (2010)
- [43] S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, Ordejon: *Tight-binding description of graphene*, *Phys. Rev. B*, **66**, 035412, (2002)
- [44] L. Tapasztó: *Szén nanocsövek STM vizsgálata: a mérések modellezése és értelmezése*, Doktori disszertáció, (2007)
- [45] K.S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S.V. Morozov, H.L. Stormer, U. Zeitler, J.C. Maan, G.S. Boebinger, P. Kim, A.K. Geim: *Room-temperature quantum Hall effect in graphene*, *Science*, **315**, 1379, (2007)
- [46] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus: *Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence*, *Phys. Rev. B*, **54**, 17954-17961, (1996)
- [47] M. Ezawa: *Peculiar width dependence of the electronic properties of carbon nanoribbons*, *Phys. Rev. B*, **73**, 045432, (2006)

-
- [48] V. Barone, O. Hod, G.E. Scuseria: *Electronic structure and stability of semiconducting graphene nanoribbons*, Nano Lett., **6**, 2748–2754, (2006)
- [49] L.A. Ponomarenko, F. Schedin, M.I. Katsnelson, R. Yang, E.W. Hill, K.S. Novoselov, A.K. Geim: *Chaotic Dirac billiard in graphene quantum dots*, Science, **20** (5874), 356-358, (2008)
- [50] W. Henk, Ch. Postma: *Rapid sequencing of individual DNA molecules in graphene nanogaps*, Nano Lett., **10**, 420-425, (2010)
- [51] Q. Yan, B. Huang, J. Yu, F. Zheng, J. Zang, J. Wu, B.L. Gu, F. Liu, W. Duan: *Intrinsic current-voltage characteristics of graphene nanoribbon transistors and effect of edge doping*, Nano Lett., **7** (6), 1469-147, (2007)
- [52] Y.W. Son, M.L. Cohen, S.G. Louie: *Energy gaps in graphene nanoribbons*, Phys. Rev. Lett., **97**, 216803, (2006)
- [53] M.Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, Ph. Kim: *Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons*, Phys. Rev. Lett., **98**, 206805, (2007)
- [54] Z. Chen, Y.M. Lin, M.J. Rooks, P. Avouris: *Graphene nanoribbon electronics*, Physica E, **40**, 228–232, (2007)
- [55] S.C. Jeon, Y.S. Kim: *Fabrication of a graphene nanoribbon with electron beam lithography using a XR-1541/PMMA lift-off process*, Trans. Electr. Electron. Mater., **11** (4), 190, (2010)
- [56] A.J.M. Giesbers, U. Zeitler, S. Neubeck, F. Freitag, K.S. Novoselov, J.C. Maan: *Nanolithography and manipulation of graphene using an atomic force microscope*, Solid State Commun., **147**, 366–369, (2008)
- [57] S. Masubuchi, M. Ono, K. Yoshida, K. Hirakawa, T. Machida: *Fabrication of graphene nanoribbon by local anodic oxidation lithography using atomic force microscope*, Appl. Phys. Lett., **94** (8), 082107, (2009)
- [58] L. Weng, L. Zhang, Y.P. Chen, L.P. Rokhinson: *Atomic force microscope local oxidation nanolithography of graphene*, Appl. Phys. Lett., **93**, 093107, (2008)
- [59] M. Ishii, K. Matsumoto: *Control of current in 2DEG channel by oxide wire formed using AFM*, Jpn. J. Appl. Phys., **34**, 1329-1331, (1995)

-
- [60] S.S. Datta, D.R. Strachan, S.M. Khamis, A.T.C. Johnson: *Crystallographic etching of few-layer graphene*, Nano Lett., **8**, 1912–1915, (2008)
- [61] L. Ci, Z. Xu, L. Wang, W. Gao, F. Ding, K.F. Kelly, B.I. Yakobson, P.M. Ajayan: *Controlled nanocutting of graphene*, Nano Res., **1**, 116-122, (2008)
- [62] L.C. Campos, V.R. Manfrinato, J.D. Sanchez-Yamagishi, J. Kong, P. Jarillo-Herrero: *Anisotropic etching and nanoribbon formation in single-layer graphene*, Nano Lett., **9** (7), 2600–2604, (2009)
- [63] N. Severin, S. Kirstein, I.M. Sokolov, J.P. Rabe: *Rapid trench channeling of graphenes with catalytic silver nanoparticles*, Nano Lett., **9** (1), 457–461, (2009)
- [64] S. Konishi, W. Sugimoto, Y. Murakami, Y. Takasu: *Catalytic creation of channels in the surface layers of highly oriented pyrolytic graphite by cobalt nanoparticles*, Carbon, **44**, 2330–2356, (2006)
- [65] F. Schaffel, J.H. Warner, A. Bachmatiuk, B. Rellinghaus, B. Buchner, L. Schultz, L. Schultz, M.H. Rummeli: *Shedding light on the crystallographic etching of multi-layer graphene at the atomic scale*, Nano Res., **2**, 695–705, (2009)
- [66] L. Gao, W. Ren, B. Liu, Z.S. Wu, C. Jiang, H.M. Cheng: *Crystallographic tailoring of graphene by nonmetal SiO_x nanoparticles*, J. Am. Chem. Soc., **131**, 13934–6, (2009)
- [67] L.P. Biró, Ph. Lambin: *Nanopatterning of graphene with crystallographic orientation control*, Carbon, **48**, 2677–2689, (2010)
- [68] L.C. Campos, V.R. Manfrinato, J.D. Sanchez-Yamagishi, J. Kong, P. Jarillo-Herrero: *Anisotropic etching and nanoribbon formation in single-layer graphene*, Nano Lett., **9** (7), 2600-2604, (2009)
- [69] P. Nemes-Incze, G. Magda, K. Kamarás, L.P. Biró: *Crystallographically selective nanopatterning of graphene on SiO₂*, Nano Res., **3**, 110-116, (2010)
- [70] B. Krauss, P. Nemes-Incze, V. Skakalova, L.P. Biró, K.V. Klitzing, J.H. Smet: *Raman scattering at pure graphene zigzag edges*, Nano Lett., **10**, 4544-4548, (2010)
- [71] H. Chang, A.J. Bard: *Scanning tunneling microscopy studies of carbon-oxygen reactions on highly oriented pyrolytic graphite*, J. Am. Chem. Soc., **113**, 5588-5596, (1991)

-
- [72] D. Tandon, E.J. Hippo, H. Marsha, E. Sebok: *Surface topography of oxidized HOPG by scanning tunneling microscopy*, Carbon, **35** (1), 35-44, (1997)
- [73] F. Rodriguez-reinoso, P.A. Throver: *Microscopic studies of oxidized highly oriented pyrolytic graphite*, Carbon, **12** (3), 269-279, (1974)
- [74] L. Liu, S. Ryu, M.R. Tomasik, E. Stolyarova, N. Jung, M.S. Hybertsen, M.L. Steigerwald, L.E. Brus, G.W. Flynn: *Graphene oxidation: thickness-dependent etching and strong chemical doping*, Nano Lett., **8** (7), 1965-1970, (2008)
- [75] C.V. Raman, K.S. Krishnan: *A new type of secondary radiation*, Nature, **121**, 501, (1928)
- [76] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim: *Raman spectrum of graphene and graphene layers*, Phys. Rev. Lett., **97**, 187401, (2006)
- [77] A.C. Ferrari: *Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects*, Solid State Commun., **143**, 47-57, (2007)
- [78] M. Huang, H. Yan, T.F. Heinz, J. Hone: *Probing strain-induced electronic structure change in graphene by raman spectroscopy*, Nano Lett., **10**, 4074-4079, (2010)
- [79] A.C. Ferrari, D.M. Basko: *Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene*, Nat. Nanotechnol., **8**, (2013)
- [80] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel: *Surface studies by scanning tunneling microscopy*, Phys. Rev. Lett., **49**, 57-61, (1982)
- [81] J. Frenkel: *On the electrical resistance of contacts between solid conductors*, Phys. Rev., **36**, 1604-1618, (1930)
- [82] J. Tersoff, D.R. Hamann: *Theory of the scanning tunneling microscope*, Phys. Rev. B, **31**, 805-813, (1985)
- [83] A.A. Tseng, A. Notargiacomo, T.P. Chen: *Nanofabrication by scanning probe microscope lithography: A review*, J. Vac. Sci. Technol. B, **23**, 877-894, (2005)
- [84] T.R. Albrecht, M.M. Dovek, M.D. Kirk, C.A. Lang, C.F. Quate, D.P.E. Smith: *Nanometer-scale hole formation on graphite using a scanning tunneling microscope*, Appl. Phys. Lett., **55**, 1727-1729, (1989)

-
- [85] R.L. McCarley, S.A. Hendricks, A.J. Bard: *Controlled nanofabrication of highly oriented pyrolytic graphite with the scanning tunneling microscope*, J. Phys. Chem., **96**, 10089-10092, (1992)
- [86] D.M. Eigler, E.K. Schweizer: *Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope*, Nature, **344**, 524, (1990)
- [87] M.F. Crommie, C.P. Lutz, D.M. Eigler: *Imaging standing waves in a two-dimensional electron gas*, Nature, **363**, 524–527, (1993)
- [88] M.F. Crommie, C.P. Lutz, D.M. Eigler: *Confinement of electrons to quantum corrals on a metal surface*, Science, **262**, 218–220, (1993)
- [89] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber: *Atomic force microscope*, Phys. Rev. Lett., **56**, 930-933, (1986)
- [90] R. Garcia, R. Perez: *Dynamic atomic force microscopy methods*, Surf. Sci. Rep., **47**, 197-301, (2002)
- [91] J. Giber, K. Vargáné Josepovits, J. Gyulai, L.P. Biró: *Diffúzió és implantáció szilárdtestekben*, Egyetemi tankönyv, Műegyetemi Kiadó, (1997)
- [92] J.F. Ziegler: *Ion implantation physics, handbook of ion implantation technology*, North-Holland, Amsterdam, (1992)
- [93] B.S. Elman, M. Shayegan, M.S. Dresselhaus, H. Mazurek, G. Dresselhaus: *Structural characterization of ion-implanted graphite*, Phys. Rev. B, **25** (6), (1982)
- [94] L. Porte, C.H. Devilleneuve, M. Phaner: *Scanning tunneling microscopy observation of local damages induced on graphite surface by ion-implantation*, J. Vac. Sci. Technol. B, **9** (2), 1064-1067, (1991)
- [95] K. Nordlund, J. Keinonen, T. Mattila: *Formation of ion irradiation induced small-scale defects on graphite surfaces*, Phys. Rev. Lett., **77**, 699–702, (1996)
- [96] T. Venkatesan, B.S. Elman, G. Braunstein, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus: *Ion channeling studies of regrowth kinetics of disordered surface layers on graphite*, J. Appl. Phys., **56**, 3232, (1984)
- [97] <http://www.jhaj.net/jasjeet/tcad/Learn3/l3d.htm> (2013-12-10)

-
- [98] G. Li, A. Luican, E.Y. Andrei: *Scanning tunneling spectroscopy of graphene on graphite*, Phys. Rev. Lett., **102**, 176804, (2009)
- [99] G. Dobrik, L. Tapasztó, P. Nemes-Incze, Ph. Lambin, L.P. Biró: *Crystallographically oriented high resolution lithography of graphene nanoribbons by STM lithography*, Phys. Status Solidi B, **247** (4), 896-902, (2010)
- [100] L. Tapasztó, G. Dobrik, Ph. Lambin, L.P. Biró: *Tailoring the atomic structure of graphene nanoribbons by scanning tunnelling microscope lithography*, Nat. Nanotechnol., **3**, 397-401, (2008)
- [101] H.A. Mizes, J.S. Foster: *Long-range electronic perturbations caused by defects using scanning tunneling microscopy*, Science, **244**, 559–562, (1989).
- [102] L. Tapasztó, P. Nemes-Incze, Z. Osváth, Al. Darabont, Ph. Lambin, L. P. Biró: *Electron scattering in a multiwall carbon nanotube bend junction studied by scanning tunneling microscopy*, Phys. Rev. B, **74**, 235422, (2006)
- [103] V. Meunier, P. Lamnin: *Tight-binding computation of the STM image of carbon nanotubes*, Phys. Rev. Lett., **81**, 5588–5591, (1998)
- [104] J.W.G. Wildöer, L.C. Venema, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, C. Dekker: *Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes*, Nature, **391**, 59–62, (1998)
- [105] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A.N. Marchenkov, E.H. Conrad, Ph.N. First, W.A. de Heer: *Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene*, Science, **312**, 1191–1196, (2006)
- [106] M. Kuwabara, D.R. Clarke, D.A. Smith: *Anomalous superperiodicity in scanning tunneling microscope images of graphite*, Appl. Phys. Lett., **56**, 2396-2398, (1990)
- [107] S.S. Datta, D.R. Strachan, S.M. Khamis, A.T.C. Johnson: *Crystallographic etching of few-layer graphene*, Nano Lett., **8**, 1912-1915, (2008)
- [108] L.P. Biró, P. Nemes-Incze, G. Dobrik, L. Tapasztó: *Graphene nanopatterns with crystallographic orientation control for nanoelectronic applications*, Diam. Relat. Mater., **20**, 1212-1217, (2011)
- [109] G. Dobrik, P. Nemes-Incze, L. Tapasztó, Ph. Lambin, L.P. Biró: *Nanoscale lithography of graphene with crystallographic orientation control*, Physica E, **44**, 971–975, (2012)

-
- [110] Q. Yan, B. Huang, J. Yu, F. Zheng, J. Zang, J. Wu, B.L. Gu, F. Liu, W. Duan: *Intrinsic current–voltage characteristics of graphene nanoribbon transistors and effect of edge doping*, Nano Lett., **7**, 1469–1473, (2007)
- [111] http://www.ieeeeghn.org/wiki/index.php/IBMs_Millipede_Memory_Chip (2013-12-10)
- [112] P. Vettinger, M. Despont, U. Dürig, M.A. Lantz, H.E. Rohuizen, G.K. Binnig: „*AFM-based Data Storage - The Millipede Concept*” in *Nanoelectronics and Information Technology*, R. Waser (Ed.), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2003, Chapter V., pp. 685-700
- [113] Ç.Ö. Girit, A. Zettl: *Soldering to a single atomic layer*, Appl. Phys. Lett., **91**, 193512, (2007)
- [114] L. Tapasztó, G. Dobrik, P. Nemes-Incze, G. Vértesy, Ph. Lambin, L.P. Biró: *Tuning the electronic structure of graphene by ion irradiation*, Phys. Rev. B, **78**, 233407, (2008)
- [115] L. Tapasztó, T. Dumitrică, S.J. Kim, P. Nemes-Incze, C. Hwang, L.P. Biró: *Breakdown of continuum mechanics for nanometre-wavelength rippling of graphene*, Nat. Phys., **8**, 739–742, (2012)
- [116] A. Reina, H. Son, L. Jiao, B. Fan, M.S. Dresselhaus, Z. Liu, J. Kong: *Transferring and identification of single- and few-layer graphene on arbitrary substrates*, J. Phys. Chem. C, **112** (46), (2008)
- [117] X. Li, Y. Zhu, W. Cai, M. Borysiak, B. Han, D. Chen, R.D. Piner, L. Colombo, R.S. Ruoff: *Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes*, Nano Lett., **9** (12), (2009)
- [118] Y. Ren, C. Zhu, W. Cai, H. Li, Y. Hao, Y. Wu, S. Chen, Q. Wu, R.D. Piner, R.S. Ruoff: *An improved method for transferring graphene grown by chemical vapor deposition*, Nano, **7**, 1150001, (2012)
- [119] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S.K. Banerjee, L. Colombo, R.S. Ruoff: *Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils*, Science, **5**, (2009)
- [120] D.W. Brenner, O.A. Shenderova, J.A. Harrison, S.J. Stuart, B. Ni, S.B. Sinnott: *A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons*, J. Phys.: Cond Matter, **4**, 783-802, (2002)

-
- [121] <http://www.2spi.com/catalog/new/hopgsub.php> (2013-12-10)
- [122] G. Dobrik, L. Tapasztó, L.P. Biró: *Selective etching of armchair edges in graphite*, Carbon, **56**, 332–338, (2013)
- [123] P.A. Throver, R.M. Mayer: *Point defects and self-diffusion in graphite*, Phys. Status Solidi A, **47** (1), 11-37, (1978)
- [124] A. Gupta, G. Chen, P. Joshi, S. Tadigadapa, P.C. Eklund: *Raman scattering from high-frequency phonons in supported n-graphene layer films*, Nano Lett., **6**, 2667–73, (2006)
- [125] P. Nemes-Incze, Z. Osváth, K. Kamarás, L.P. Biró: *Anomalies in thickness measurements of graphene and few layer graphite crystals by tapping mode atomic force microscopy*, Carbon, **46**, 1435–42, (2008)
- [126] N. Chen, R.T. Yang: *Ab initio molecular orbital study of the unified mechanism and pathways for gas-carbon reactions*, J. Phys. Chem. A, **102**, 6348–56, (1998)
- [127] X. Luo, J.C. Robin, S. Yu: *Effect of temperature on graphite oxidation behavior*, Nucl. Eng. Des., **227**, 273–280, (2004)
- [128] L. Tapasztó, G. Dobrik, P. Nemes-Incze, G. Vértesy, Ph. Lambin, L.P. Biró: *Tuning the electronic structure of graphene by ion irradiation*, Phys. Rev. B, **78**, 233407, (2008)
- [129] Z. Osváth, G. Vértesy, L. Tapasztó, F. Wéber, Z.E. Horváth, J. Gyulai, L.P. Biró: *Atomically resolved STM images of carbon nanotube defects produced by Ar⁺ irradiation*, Phys. Rev. B, **72**, 045429, (2005)
- [130] K. Mochiji, S. Yamamoto, H. Shimizu, S. Ohtani, T. Seguchi, N. Kobayashi: *Scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy study of graphite defects produced by bombarding with highly charged ions*, J. Appl. Phys., **82** (12), (1997)
- [131] N. Ooi, A. Rairkar, J. B. Adams: *Density functional study of graphite bulk and surface properties*, Carbon, **44**, 231–242, (2006)