

Doktori értekezés tézisei:

Töltésterjedés grafén nanorendszerekben

Vancsó Péter



Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar

Fizika Doktori Iskola - Vezetője: Prof. Palla László

Anyagtudomány és Szilárdtestfizika Program - Vezetője: Prof. Lendvai János

Témavezető: Dr. Márk Géza István

MTA Energiatudományi Kutatóközpont

Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet

2015

1. A munka előzményei és célkitűzései

A grafén egy kétdimenziós (2D), szén hatszögekből felépülő struktúra, amelyet a grafít egyetlen atomi vastagságú rétegének izolálásával sikerült 2004-ben előállítani [1]. Az anyag jelentőségét mi sem mutatja jobban, mint hogy 2010-ben, mindössze hat évvel a grafén felfedezése után, Andrej Geimnek és Konstatin Novoselovnak ítelték oda a fizikai Nobel-díjat a grafénon végzett úttörő munkásságukért. A díj odaítélésében fontos szerepe volt annak, hogy olyan izgalmas alapvető fizikai jelenségek mellett, mint az anomális kvantum Hall-effektus, a grafénnek szerteágazó felhasználási lehetőségei lehetnek a közeljövőben, amelyek közül az egyik kiemelt terület a nanoelektronika. A grafénban ugyanis a töltéshordozók mozgékonyága még szobahőmérsékleten is elérheti a $200\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ értéket [2], ami két nagyságrenddel nagyobb, mint a jelenlegi elektronikában használt szilíciumban, lehetővé téve ezáltal sokkal gyorsabb és kisebb fogyasztású elektronikai eszközök előállítását.

A grafén ipari szintű felhasználáshoz ugyanakkor olyan módszerekre van szükség, amelyek segítségével makroszkopikus méretű grafén minták hozhatók létre. Ennek manapság legelterjedtebb módszere a kémiai gőzfázisú leválasztás (CVD) [3], melynek segítségével akár négyzetméteres nagyságú grafén minták állíthatók elő [4]. A CVD módszer hátránya, hogy a növekedési mechanizmusból kifolyólag a grafén minta polikristályos lesz, azaz a minta különböző orientációjú grafén szemcséket tartalmaz, amiket szemcsehatárok választanak el. Ezeknek a szemcsehatároknak a grafén elektromos és transzport tulajdonságaira gyakorolt hatása kiemelkedően fontos az alkalmazási lehetőségek szempontjából, ezért igen aktívan kutatott terület mind kísérleti, mind elméleti oldalról [5]. A nanoelektronikai alkalmazások szempontjából egy másik alapvető kérdés, hogy egy lokális elektronforrás jelenléte, amely kísérletileg különböző kontaktusok esetén fennállhat, hogyan befolyásolja a grafénban lezajló töltésterjedést. Ilyen kísérleti elrendezés például a grafén pásztázó alagútmikroszkópos (STM) leképzése, ahol az elektronok egy atomilag hegyes tűről alagutaznak át lokálisan a grafén minta felületére.

Ezeknek az említett különböző típusú hibáknak a jelenléte még komplexebbé teszi a grafénban lejátszódó fizikai jelenségeket. Doktori munkám célja emiatt az volt, hogy hullámcsomag-dinamikai (HCSD) szimulációk, illetve numerikus elektronszerkezeti számolások segítségével pontosabban megérthessük a hibákat is tartalmazó grafén transzport és elektromos tulajdonságait.

2. Alkalmazott módszerek

Az elektron mozgásának tanulmányozásához jól használható a hullámcsomag-dinamikai módszer (HCSD) [6], amely az időfüggő Schrödinger-egyenlet megoldásán alapul. A számítások eredményeként kapott $\psi(\vec{r}, t)$ időfüggő hullámfüggvény segítségével további, a transzport szempontjából fontos mennyiségek származtathatóak, mint amilyen a valószínűségi áram, illetve áramsűrűség. A módszerrel igen szemléletesen vizsgálható az elektron mozgása, ezáltal betekintést nyújtva a komplexebb nanorendszerekben megfigyelhető dinamikai jelenségekbe. A módszer előnye, hogy nem tartalmaz perturbatív közelítést, továbbá figyelembe veszi az interferencia és a többszörös szórási effektusokat, melyek egy nanoméretű rendszer transzportfolyamatainál felléphetnek. Ezzel a módszerrel sikeresen vizsgálhatóak továbbá olyan, több tízezer atomot tartalmazó nanorendszerek, ahol az *első elveken* alapuló módszerek a nagyobb számolásigényük miatt már nehezen kivitelezhetőek.

A HCSD módszer mellett eredményeimet számos esetben szoros kötésű közelítésen és *első elveken* alapuló elektronszerkezet számítási módszerekkel egészítettem ki. A hibákat is tartalmazó nagyobb grafén rendszerek esetében a lokális állapotok sűrűségét a szoros kötésű közelítés keretei között, rekurzív módszer [7] segítségével határoztuk meg. Annak érdekében, hogy a különböző hibák elektronszerkezetét még pontosabban vizsgálhassam, ahol a számítási lehetőségeim engedték, sűrűségfunkcionál-elméleten (DFT) alapuló számításokat is végeztem. A különféle módszerek alkalmazása és összehasonlítása igen hasznosnak bizonyult a numerikus eredmények értelmezésekor.

3. Eredmények és következtetések

A grafén pásztázó alagútmikroszkópos (STM) leképezésének modellezése segítségével részletesen megvizsgáltam az STM túból a grafén felületére átalagutazott hullámcsomag időfejlődését különböző potenciál-modellek esetében. Az eredmények anizotróp töltésterjedést mutattak a grafén felületén, mind a Fermi-energiától távol, mind a Fermi-energia környezetében, a grafén sáv szerkezetét is figyelembe vevő pszeudopotenciál modellben. Megmutattam, hogy a Fermi-energiától távol tapasztalt cikk-cakk irányú anizotrópia a grafén sáv szerkezetéből ered, míg a Fermi-energián észlelt karosszék irányú anizotrópia az STM tű, mint lokális elektronforrás és a grafén együttes geometriai és elektronszerkezeti tulajdonságainak következménye. A megfigyelt anizotróp áram nanoelektronikai szempontból számos új lehetőséget nyithat előre megtervezett grafén nanoszerkezetekben.

HCS D módszerrel vizsgáltam különböző mértékben rendezetlen szerkezetű szemcsehatároknak az elektromos transzportra gyakorolt hatását. Számításaim segítségével sikerült azonosítani, hogy a kísérletileg észlelt elektronszórásért elsődlegesen a szemcsehatárokból jelen lévő kettős koordinációjú szénatomok, illetve a feszített kötések tartalmazó négyszöges széngyűrűk a felelősek, míg a leggyakoribb ötszög-hétszög hibapárok viszonylag transzparens az elektrontranszport szempontjából. Ezeknek a transzport folyamatoknak a pontos és átfogó megértése feltétlenül szükséges a jövőbeli, grafén alapú nanoelektronikai eszközök tervezése szempontjából.

Végezetül DFT módszerrel modelleztem alacsony hőmérsékletű STM mérés során megfigyelt szemcsehatárok atomi, illetve elektronszerkezeti tulajdonságait. Megmutattam, hogy a modellezett, kettős koordinációjú szénatomokat tartalmazó szemcsehatárok állapotsűrűségében egy erős csúcs jelenik meg a Fermi-energia környezetében, ellentétben a csupán öt-, illetve hétszögeket tartalmazó szemcsehatárokkal. Ezeknek a kettős koordinációjú szénatomokra erősen lokalizált állapotoknak az egyik hatása, hogy a szénatomok pozíciói nem különíthetők el a szemcsehatár szerkezetében, a szemcsehatár egy elkent kiemelkedésként jelenik meg a szimulált STM képeken. Ezek az eredmények igen jó egyezést mutattak az STM mérések topográfiai és spektroszkópiai eredményeivel, ezáltal rámutatva a CVD módszerrel előállított grafén szemcsehatáraiban lévő különböző szerkezeti hibákra.

Tézispontok

- I. **Különböző potenciál-modellek keretei között hullámcsomag-dinamikai módszerrel vizsgáltam a grafén STM leképezésénél végbemenő alagutazási folyamatot, továbbá annak hatását a grafén felületén zajló töltésterjedésre [T1, T2].**
 - a. Megállapítottam, hogy mind az STM tő és a grafén minta geometriai hatásait modellező jellium potenciál, mind a grafén sáv szerkezetét is figyelembe vevő pszeudopotenciál modellekben az alagutazást egy kiválasztási folyamat jellemzi. Ennek során a grafén felületére az STM tőből átalagutazott hullámcsomag bizonyos része visszaalagutazik az STM tőbe és csak a graféne maradó része terjed tovább a grafén felületén. A kiválasztási folyamatot a geometriai és elektronszerkezeti hatások együttesen befolyásolják.

- b. A hullámcsomag-dinamikai számolásokban a grafén felületén észlelt anizotróp töltésterjedéssel kapcsolatban megállapítottam, hogy a Fermi-energiától távol a cikk-cakk irányokban tapasztalt anizotrópia a grafén sáv szerkezetének, míg a Fermi-energia környékén megfigyelt karosszék irányú anizotrópia az STM tű, mint lokális elektronforrás és a grafén együttes geometriai és elektronszerkezeti tulajdonságainak a következménye.
- c. Megmutattam, hogy a különböző (két-, három- és hatfogású) szimmetriával rendelkező STM tű pozíciók esetében a grafén felületén, a Fermi-energián kiszámított szögfüggő valószínűségi áram értékeiben szintén megjelenik az adott (két-, három- és hatfogású) szimmetria, miközben a rácsra jellemző hatfogású szimmetria is mindig jelen van.

II. Hullámcsomag-dinamikai módszer és elektronszerkezeti számítások segítségével tanulmányoztam különböző típusú grafén szemcsehatároknak az elektromos transzportra gyakorolt hatását [T3, T4].

- a. A periodikus öt-, hét, illetve nyolcszögeket tartalmazó szemcsehatárok esetében megmutattam, hogy a Fermi-energia közelében a transzmisszióban mutatkozó eltéréseket a lokális atomi, és az ebből adódó elektronszerkezeti hatások adják, míg a Fermi-energiától távoli cikk-cakk irányú terjedés energiatartományában a transzmissziót elsődlegesen a szemcsék orientációjában mutatkozó eltérés határozza meg.
- b. Megállapítottam, hogy azok az öt-, illetve hétszögeket tartalmazó szemcsehatárok, amelyekben megmarad az sp^2 típusú rács, magas transzmissziós értékekkel rendelkeznek. Ezt a magas transzmissziót sem az aperiodikus szerkezet, sem az egyenestől eltérő szemcsehatár forma nem csökkenti számottevően.
- c. Kimutattam, hogy a kettős koordinációjú szénatomokat és egyéb strukturális hibákat is tartalmazó rendezetlen szemcsehatár esetében jelentős (80%-os) csökkenés tapasztalható a Fermi-energia körüli transzmissziós értékekben a korábban vizsgált periodikus szemcsehatárhoz képest. Meghatároztam, hogy ezt a csökkenést elsősorban a négyszöges széngyűrűk, illetve a vakancia típusú hibákon történő elektronszóródás okozza.

III. Sűrűségfunkcionál módszerrel modelleztem szemcsehatárok atomi, illetve elektronszerkezeti tulajdonságait, összehasonlítva azokat CVD módszerrel előállított grafén alacsony hőmérsékletű STM méréseinek eredményeivel [T5].

- a. Megmutattam, hogy a kettős koordinációjú szénatomokat tartalmazó szemcsehatárok állapotssűrűségében egy erős csúcs jelenik meg a Fermi-energia környezetében. Ez az alacsonyenergiás állapotssűrűség csúcs egyszerre tartalmazza a lógó kötésektől származó sp^2 és a p_z típusú pályák járulékait.
- b. A modellezett szemcsehatár szerkezetek egyedi állapotssűrűség függvényeinek átlagolásához figyelembe vettem a szerkezetek eltérő képződési energiáit. Az átlagolt állapotssűrűség függvény jó egyezést mutatott a különböző szemcsehatárokon mért STM spektroszkópiai (STS) mérések eredményeivel.
- c. A modellezett szemcsehatár-szerkezetnek Tersoff-Hamann módszerrel szimulált STM képe alapján megmutattam, hogy a kettős koordinációjú szénatom környezetében megnövekedett alagútáramnak, továbbá az STM tű véges görbületének az együttes hatása, hogy a szemcsehatáron nem lehetséges az atomi felbontás elérése az STM mérések során.

I. A tézispontok megfogalmazásánál felhasznált cikkek:

- [T1] **P. Vancsó**, G. I. Márk, Ph. Lambin, C. Hwang, L. P. Biró: Time and energy dependent dynamics of the STM tip- graphene system, *Eur. Phys. J. B* **85**, 142 (2012)
- [T2] G. I. Márk, **P. Vancsó**, C. Hwang, Ph. Lambin, L. P. Biró: Anisotropic dynamics of charge carriers in graphene, *Phys. Rev. B* **85**, 125443 (2012)
- [T3] **P. Vancsó**, G. I. Márk, Ph. Lambin, A. Mayer, Y.-S. Kim, C. Hwang, L. P. Biró: Electronic transport through ordered and disordered graphene grain boundaries, *Carbon* **64**, 101 (2013)

- [T4] **P. Vancsó**, G. I. Márk, Ph. Lambin, A. Mayer, C. Hwang, L. P. Biró: Effect of the disorder in graphene grain boundaries: A wave packet dynamics study, *Appl. Surf. Sci.* **291**, 58 (2014)
- [T5] P. Nemes-Incze, **P. Vancsó**, Z. Osváth, G. I. Márk, X. Jin, Y.-S. Kim, C. Hwang, Ph. Lambin, C. Chapelier, L. P. Biró: Electronic states of disordered grain boundaries in graphene prepared by chemical vapor deposition, *Carbon* **64**, 178 (2013)

II. A tézispontokban nem szereplő egyéb cikkek:

6. G. I. Márk, **P. Vancsó**, Ph. Lambin, C. Hwang, L. P. Biró: Forming electronic waveguides from graphene grain boundaries, *J. Nanophotonics* **6**, 061718 (2012)
7. Ph. Lambin, **P. Vancsó**, P. Nemes-Incze, G. I. Márk, L. P. Biró: Electronic structure of a disordered grain boundary in graphene, *Physics, chemistry and applications of nanostructures: Proceedings of the International Conference Nanomeeting*, 203 (2013)
8. G. Zs. Magda, X. Jin, I. Hagymási, **P. Vancsó**, Z. Osváth, P. Nemes-Incze, C. Hwang, L. P. Biró, L. Tapasztó: Room temperature magnetic order on zigzag edges of narrow graphene nanoribbons, *Nature* **514**, 608 (2014)
9. D. G. Kvashnin, **P. Vancsó**, L. Y. Antipina, G. I. Márk, L. P. Biró, P. B. Sorokin, L. A. Chernozatonskii: Bilayered semiconductor graphene nanostructures with periodically arranged hexagonal holes, *Nano Res.* **8**, 1250 (2015)

Irodalomjegyzék

- [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 (2004)
- [2] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak, A. K. Geim: Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 016602 (2008)
- [3] 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* **324**, 1312 (2009)
- [4] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, 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 (2010)
- [5] L. P. Biró, Ph. Lambin: Grain boundaries in graphene grown by chemical vapor deposition, *New J. Phys.* **15**, 035024 (2013)
- [6] B. M. Garraway, K.-A. Suominen: Wave-packet dynamics: new physics and chemistry in femto-time, *Rep. Prog. Phys.* **58**, 365 (1995)
- [7] R. Haydock, V. Heine, M. J. Kelly: Electronic structure based on the local atomic environment for tight-binding bands, *J. Phys. C* **5**, 2845 (1972)