

osvath.zoltan_261_24

Grafén alapú hibrid nanoszerkezetek kialakítása és jellemzése

MTA Doktori értekezés tézisei

Osváth Zoltán

HUN-REN Energiatudományi Kutatóközpont
Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet
Budapest

2024

1. A kutatások előzménye

A nanotechnológia és a modern anyagtudomány egyik jelentős mérföldköve a grafén 2004-es felfedezése volt. Ez az egyetlen atom vastagságú, önálló formában létező kétdimenziós kristály viszonylag egyszerűen előállítható és tetszőleges felületre áthelyezhető. A grafén kiváló elektromos és hővezető, rendkívül nagy szakítószilárdságú anyag, miközben könnyű és rugalmas, kémiaiilag stabil, és a látható fény spektrumában átlátszó. Mindezen tulajdonságok ígéretes alkalmazásokat tesznek lehetővé számos területen. Sajátosságai közé tartozik az is, hogy könnyen hajlítható, a síkra merőleges irányban deformálható. Nanoskálán létrehozott szerkezeti hullámossággal lehetőség nyílik az elektronszerkezet módosítására, valamint kevésbé inert grafén előállítására. Ehhez a kutatáshoz csatlakoztam a 2010-es évek elején, amikor azt vizsgáltam, hogyan változtatható meg a grafén nanoskálájú szerkezeti hullámossága félgömbyszerű nanorészecskékre való helyezés és hőkezelés segítségével.

A grafén és a különböző nanorészecskék közti kölcsönhatás jobb megértéséhez lokális, pásztázószondás módszerekkel történő vizsgálatok szükségesek. A hibrid nanoszerkezetek ilyen irányú kutatását tíz évvel ezelőtt indítottam el a Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézetben. A kutatás magában foglalta mind a lapos, kristályos felületű fém nanorészecskékkel, mind a félgömbszerű (fém, félvezető, szigetelő) nanorészecskékkel való kölcsönhatás vizsgálatát. Kristályos felületekre való ráhelyezéskor ugyanis a grafénban különböző periódusú moduláció, ún. moiré-szuperstruktúra alakulhat ki, a kristályrácsok közti különbség, valamint az egymáshoz viszonyított elforgatás függvényében. Ezek a moiré-mintázatok jelentősen módosíthatják a hordozóval kölcsönható grafén elektronszerkezetét, valamint – nagyító hatásuk miatt – lehetővé teszik az atomi szerkezetben bekövetkező esetleges változások megfigyelését. Ezenkívül a napjainkban egyre jelentősebb új kutatási irány, az elérhető számos kétdimenziós kristály egymásra helyezésével kialakított újszerű heteroszerkezetek vizsgálatában is fontos a gyakran megjelenő moiré-szuperstruktúrák kialakulásának és a tulajdonságainak részletes vizsgálata, hiszen ezek jelentősen befolyásolják az új, tervezett anyagok viselkedését.

A fém nanorészecskék közül a plazmonikus tulajdonságokkal rendelkezőket (pl. Au, Ag) intenzíven kutatták az elmúlt évtizedekben. A plazmonikus nanorészecskék

alapvető jellemzői, hogy elektromágneses hullámokkal való kölcsönhatás során erősítik a lokális elektromos teret, forró (nagy energiájú) elektronokat generálnak, és fűtik a környezetüket. Ezen hatások oka, hogy fénnel megvilágítva a vezetési elektronok plazmonnak nevezett együttes rezgésbe kerülnek a nanorészecskék felületén. Amennyiben a fény elektromágneses terének frekvenciája megegyezik a plazmon frekvenciájával, a kölcsönhatás rezonánssá válik, a fény elnyelése a legnagyobb, és ezen a rezonanciafrekvencián a plazmonok gerjesztése a legintenzívebb. Az elektronoknak ezt a kollektív oszcillációját a nanorészecskék közvetlen környezete jelentősen befolyásolja. Így a jelenséget széles körben vizsgálták fotodetektorok hatékonyságának növelése, fotovoltaiikus rendszerek fejlesztése, valamint optikai szenzorok érzékelőképességének javítása céljából.

A grafén és a plazmonikus nanorészecskék kombinációjából kialakuló hibrid nanoszerkezetek új, kiegészítő tulajdonságokkal rendelkezhetnek a szinergikus hatásoknak köszönhetően, így kiemelkedő előnyöket nyújthatnak a különféle optikai eszközökben. A grafén például elektromosan vezető hordozóként, korrózióvédő vagy mechanikai stabilitást adó védőréteggént szolgálhat. Átlátszósága és nagy fajlagos felülete lehetővé teszi a plazmonikus nanorészecskéken alapuló szenzorok érzékenységének növelését. Ennek érdekében számos hibrid nanoszerkezet és módszer került kipróbálásra, több esetben kiemelkedő érzékenységet demonstrálva. Ugyanakkor a grafén szelektivitásra gyakorolt hatásának vizsgálata kevesebb figyelmet kapott.

2. Célkitűzések

A grafén alapú hibrid nanoszerkezetek kialakításánál célom volt feltérképezni, hogy milyen atomi- és elektronszerkezeti hatások léphetnek fel a különböző hordozókkal való kölcsönhatás során. Kristályos felületű hordozókra való graféntranszfer esetén kiemelt figyelmet kapott a kialakuló moiré-szuperstruktúrák STM- és STS-vizsgálata, valamint a különböző periódusú moiré-mintázatokon mért állapotsűrűség-görbék összehasonlítása és az elmélettel való összevetése.

A felfüggesztett és buborékalakú grafén pásztázószondás módszerekkel történő leképezése során célom volt mind az AFM-, mind az STM-tű grafénra gyakorolt

hatásának vizsgálata, úgy a vonzó, mint a taszító erők tartományában. Már az STM felfedezése után néhány évvel rámutattak arra, hogy az STM-méréseknél is fellépnek taszítóerők a tű és a minta között. A felfüggesztett grafénmembrán viszont rendkívül érzékeny a különböző mechanikai hatásokra, így – a kvantitatív AFM-mérésekkel kiegészítve – ideális mintát nyújtott a szobahőmérsékleten és légköri nyomáson végzett STM-mérések során fellépő taszítóerők becslésére.

Célkitűzésem volt a grafén hullámos szerkezetének tervezett kialakítása, ahol egyrészt azt vizsgáltam, hogy milyen mértékű nanoskálájú görbület, és ennek megfelelően mekkora mechanikai feszültség érhető el nanorészecskékre való ráhelyezéssel és hőkezeléssel, másrészt a grafén hullámosságának (korrugációjának) növelésével olyan grafént terveztem előállítani, ahol a görbült részek jobb adszorpciós helyeket jelenthetnek különböző molekulák számára.

Célom volt továbbá a különböző grafén/fém-nanorészecske hibrid szerkezetek morfológiai jellemzése, optikai tulajdonságainak mérése, valamint a grafén fedőréteg stabilizáló és passziváló képességének vizsgálata, oxidációra hajlamos fém nanorészecskék (Sn, Ag) esetében. Emellett plazmonrezonancia-eltolódáson alapuló gőzérzékelési kísérleteket végeztünk grafénnal fedett plazmonikus nanorészecskékkel (Ag, Au), optikai reflexiós spektroszkópia segítségével. Itt azt vizsgáltam, hogy a grafén fedőréteg (ezüst nanorészecskék esetén a ponthibákat tartalmazó grafén) hogyan befolyásolja a vizsgált gőzökre való érzékenységet és szelektivitást.

3. Vizsgálati módszerek

Az értekezésben ismertetett kutatás során javarészt pásztázószondás, szobahőmérsékleten és légköri nyomáson üzemelő STM és AFM módszereket alkalmaztam. Az STM-méréseket *Nanoscope E* (Digital Instruments) berendezésen végeztem, állandó áramú üzemmódban. A grafénpöttyök, grafén/HOPG, grafén/Au, grafén/Ag, grafén/Sn és grafén/SnO_x szerkezetek STM-vizsgálata mellett az alagút-spektroszkópiai üzemmódot (STS) használtam a lokális állapotsűrűség feltérképezésére. Az AFM-méréseket *MultiMode 8* (Bruker) rendszeren végeztem, egyrészt kopogtató üzemmódban, másrészt a viszonylag új (15 éve bevezetett) „PeakForce Tapping”

(csúcserő kopogtató) üzemmódban, ami kombinálja a hagyományos kopogtató leképezést az erő-spektroszkópiával. Ennek köszönhetően a topográfiai felvételekkel párhuzamosan pl. adhíziós térképeket is készítettem ugyanazokról a területekről, a topográfiával megegyező térbeli felbontással.

A minták kialakításához kémiai gőzfázisú leválasztással előállított grafént használtam. A kiválasztott hordozókra helyezett grafént Raman-spektroszkópiával jellemeztem, *alpha300 RSA+* (WITec) típusú, konfokális rendszerrel. Ebben a berendezésben a mintát pásztázni lehet az objektív lencse alatt, így Raman-térképeket készítettem a minták felületéről. Ezzel vizsgálni tudtam a grafén fononmódusok frekvenciájának helyfüggését.

A grafénnal fedett fém nanorészecskék plazmonikus, valamint gőzérzékelési tulajdonságait optikai reflexiós mérésekkel vizsgáltuk. Ehhez a mintákat *AvaLight DH-S-BAL* (Avantes) fényforrással, üvegszálon keresztül megvilágítottuk, és a visszavert fényt *HS 1024 122TEC* (Avantes) spektrométerrel mértük.

4. Új tudományos eredmények

1. Grafénpöttyöket állítottam elő egy- és néhányrétegű grafénlemezek termikus oxidációjával, 450 °C – 650 °C tartományban való hőkezeléssel. Atomi felbontású STM-mérésekkel kimutattam, hogy grafit hordozón előállított, 15 nm átmérőjű grafénpötty esetén $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ típusú, valamint komplexebb szuperstruktúrák egyaránt kialakulnak, az alkalmazott előfeszítéstől függően. Az STM-felvételek kétdimenziós Fourier-spektrumából megállapítottam, hogy a mért szuperstruktúrákat az elektronok völgyközi ($K \rightarrow K'$) szórása, valamint ennek felharmonikusai határozzák meg. STS-mérésekkel kimutattam, hogy a grafénpötty Dirac-pontja körül többletállapotok vannak, a felharmonikusok megjelenését ezen többletelektronok – kölcsönható rendszerekre jellemző – Umklapp-szórásával magyaráztam [T1, T2].
2. Kis, 0,64° elforgatási szögű grafén/HOPG nanoszerkezet STM-leképezésével a reguláris (trigonális) moiré szuperstruktúra mellett anizotrop irreguláris moiré

szuperstruktúrákat mutattam ki, azaz a reguláris moiré 22 nm-es periódusa egyik irányban fokozatosan 52 nm-re nőtt, míg egy másik irányban fokozatosan 12 nm-re csökkent. Számításokkal összehasonlítva az irreguláris moiré kialakulását a grafén rácsparaméterek (rácsvektorok, grafén/HOPG elforgatási szög, rácsvektorok közötti szög) lokális módosulásával magyaráztam. STM- és STS-mérésekkel kimutattam, hogy a moiré szuperstruktúra – a szerkezeti hullámosság mellett – szobahőmérsékleten is mérhető töltéshelyi koncentrációt eredményez a grafén topográfiailag magas pontjain, jelentősen megnövelve a moiré szuperstruktúra látszólagos korrugációját [T3].

3. HOPG-hordozón előállított, grafénnal fedett arany nanoszerkezetek STM-vizsgálatával kimutattam, hogy 650 °C-on végzett hőkezelés során a grafén fedőréteg elősegíti az arany szemcsék felületén az Au(111)-textúra kialakulását. A hőkezelés hatására minden grafénnal fedett részen – rekonstruált vagy rekonstruálatlan – Au(111) kristályfelület alakult ki, ezzel szemben a fedetlen aranyfelületeken nem alakult ki rendezett textúra. A hőkezelés után vizsgált grafén/Au(111)-felületeken anomálishan nagy moiré-szuperstruktúrákat mutattam ki, amelyek kialakulása – elméleti számítások alapján – a grafén és az arany rácsparaméterének egyidejű torzulásával magyarázható. STS-mérésekkel kimutattam, hogy a moiré-szuperstruktúra periódusa modulálja a grafén állapotsűrűségét, és másodlagos Dirac-pontok kialakulásához vezet. Ezek energiája fordított arányban változik a moiré-periódussal, az elméleti összefüggéssel összhangban [T4].
4. Arany nanorészecskék tetején létrehozott néhány száz nm átmérőjű, 20–40 nm magas grafénbuborékok kvantitatív AFM vizsgálatával megállapítottam, hogy a buborékok lényeges deformálásához egy küszöbértéknél, adott esetben 20 nN-nál nagyobb nyomóerő alkalmazása szükséges. Kimutattam, hogy a grafénbuborékok STM-vizsgálat során szintén deformálhatók hasonló módon, 1 nA alagútáram, és 250 mV-nál kisebb előfeszítés alkalmazásával. Elsőként végeztem összehasonlító AFM és STM nanoindentációs vizsgálatot grafénbuborékokon, illetve az arany nanoüregeket áthidaló, felfüggesztett

grafénon is. A kétféle módszerrel végzett nanoindentáció összehasonlításával kimutattam, hogy a szobahőmérsékleten és levegőn végzett STM-vizsgálatok esetén tipikusan alkalmazott alagútáramok (1 – 3 nA), valamint kis előfeszítés mellett (≤ 250 mV) az STM-tű és a grafénminta között 10^{-8} N nagyságrendű taszítóerők lépnek fel [T5].

5. SiO₂-hordozóra exfoliált, 10–15 μm átmérőjű grafénlemezeket kontaktáltam fém vékonyréteggel. STM-mérésekkel kimutattam, hogy a fémkontaktus közelében jelentős gyűrődések alakulnak ki a grafén szerkezetében, amelyek helyenként 15 nm periódussal jellemezhető tömbökbe rendeződnek. Ezek a gyűrődések felfüggesztett grafén részeket alakítanak ki. Kimutattam, hogy a gyűrődések magassága dinamikusan módosítható a tű–minta előfeszítés változtatásával, illetve, hogy kis (10 mV) előfeszítés alkalmazásával a felfüggesztett grafén részek a hordozófelülethez nyomhatók, jelentősen befolyásolva a gyűrődések leképezését [T6].
6. Kvázi-periodikusan gyűrt szerkezetű grafént állítottam elő arany-, illetve SiO₂-nanorészecske monorétegekre való transzferálással. Kimutattam, hogy a grafén nanorészecskékhez való tapadása – és így a szerkezeti hullámossága – jelentősen növelhető 400 °C-os hőkezeléssel. Kopogtató AFM-mérésekkel, a topográfia és a fázistérkép összehasonlításával megkülönböztettem a nanorészecskék által alátámasztott grafén részeket a felfüggesztett, nanorészecskéket áthidaló grafén részekről. Kimutattam (PeakForce üzemmódban), hogy a felfüggesztett grafénrészek AFM-tűhöz való adhéziója 2–3-szor nagyobb, mint a nanorészecskékkel alátámasztott grafénrészeké [T7, T8, T9].
7. Arany vékonyrétegre transzferált grafén Raman-spektroszkópiai vizsgálatával megmutattam, hogy a gerjesztő lézer teljesítményének növelésével (6 mW) lokális lézeres hőkezelés végezhető, amellyel az arany vékonyrétegből nanorészecskék alakíthatók ki előre kiválasztott területeken. Kimutattam, hogy az alkalmazott lézeres hőkezeléssel – az arany nanorészecskék, ill. a grafén eltérő

hőágulási együtthatóinak következtében – reverzibilis hidrosztatikus húzófeszültség hozható létre a grafénban [T10].

8. Periodikusan görbült szerkezetű grafént alakítottam ki, nedveskémiail módszerrel előállított arany nanorészecske monorétegre való transzferálással. Kimutattam, hogy a grafén szerkezeti hullámossága a nanorészecskék által meghatározott periódushoz hangolható kis dózisu (10¹² ion/cm²), 1 keV energiájú Ar⁺ ionos besugárzás alkalmazásával. Az ionos besugárzás által keltett ponthibákat STM-módszerrel azonosítottam. Raman-spektroszkópiail vizsgálatokkal megmutattam, hogy az alkalmazott ionos besugárzás után a grafén kristályos szerkezete 10 nm-es nagyságrendű doménekben marad meg [T11].
9. HOPG-hordozón kialakított, grafénnal fedett ón nanorészecskék Raman-spektroszkópiail és STM-vizsgálatával kimutattam, hogy a grafén megakadályozza az ón teljes oxidációját. A grafénnal védett nanoszerkezetek vegyes Sn-/SnO-fázisban maradnak, míg a fedetlen nanorészecskék SnO_x-fázisba oxidálódnak, ahol $x > 1$. Megmutattam, hogy az (elektromosan vezető) grafén fedőréteg SnO_x-nanorészecskékre való alkalmazásával lehetővé válik e széles tiltott sávú szerkezetek STM vizsgálata, a tiltott sávhoz képest jelentősen kisebb előfeszítés mellett is. Továbbá, STS-vizsgálatokkal megmutattam, hogy az egyedi SnO_x-nanorészecskék tiltott sávja a grafén fedőréteg jelenléte mellett is mérhető [T12].
10. HOPG-hordozón kialakított, grafénnal fedett ezüst nanorészecskék SEM és EDX vizsgálatával kimutattam, hogy a grafénnal teljesen burkolt ezüst nanorészecskék nem oxidálódnak, nem alakul ki ezüst-szulfid (Ag₂S) a felületükön legalább 14 hónapig. Optikai reflexiós vizsgálatok alapján kimutattam, hogy a hordozón levő nanorészecskék 40–50%-ának grafénnal való lefedésével legalább három hónapig fenntartható a lokalizált felületi plazmon-rezonancia (LSPR), viszont ez idő alatt az LSPR fokozatos vöröseltolódást és intenzitás-csökkenést mutat a fedetlenül maradt nanorészecskék spontán oxidációja, az ezüst-szulfiddá való átalakulás miatt [T13].

11. Fedetlen, illetve grafénnal fedett arany nanorészecskék plazmonrezonancia-eltolódáson alapuló gőzérzékelési tulajdonságait vizsgálva kimutattam, hogy a grafén fedőréteg szelektíven módosítja a gőzökre adott optikai (reflexiós) válaszjelet. Az érzékenység etanolra és izopropil-alkoholra növekszik, míg toluolra csökken. Grafénnal fedett ezüst nanorészecskék gőzérzékelési tulajdonságait vizsgálva kimutattam, hogy az egyes gőzökre való érzékenységet hangolni lehet a grafén fedőrétegben keltett ponthibákkal [T14, T15].

5. A tézispontokhoz kapcsolódó tudományos közlemények

- [T1] **Z. Osváth**, Al. Darabont, P. Nemes-Incze, E. Horváth, Z.E. Horváth, L.P. Biró,
Graphene layers from thermal oxidation of exfoliated graphite plates,
Carbon 45 (2007) 3022–3026.
- [T2] I. Hagymási, P. Vancsó, A. Pálinkás, **Z. Osváth**,
Interaction effects in a chaotic graphene quantum billiard,
Physical Review B 95 (2017) 075123.
- [T3] M. Szendrő, A. Pálinkás, P. Süle, **Z. Osváth**,
Anisotropic strain effects in small-twist-angle graphene on graphite,
Physical Review B 100 (2019) 125404.
- [T4] A. Pálinkás, P. Süle, M. Szendrő, Gy. Molnár, C. Hwang, L. P. Biró, **Z. Osváth**,
Moiré superlattices in strained graphene-gold hybrid nanostructures,
Carbon 107 (2016) 792–799.
- [T5] A. Pálinkás, Gy. Molnár, C. Hwang, L. P. Biró, **Z. Osváth**,
Determination of the STM tip-graphene repulsive forces by comparative STM and AFM measurements on suspended graphene,
RSC Advances 6 (2016) 86253–86258.
- [T6] **Z. Osváth**, F. Lefloch, V. Bouchiat, C. Chapelier,

Electric field-controlled rippling of graphene,

Nanoscale 5 (2013) 10996–11002.

[T7] **Z. Osváth**, E. Gergely-Fülöp, N. Nagy, A. Deák, P. Nemes-Incze, X. Jin, C. Hwang, L. P. Biró,

Controlling the nanoscale rippling of graphene with SiO₂ nanoparticles,

Nanoscale 6 (2014) 6030–6036.

[T8] **Z. Osváth**, A. Deák, K. Kertész, Gy. Molnár, G. Vértesy, D. Zámbo, C. Hwang, L. P. Biró,

The structure and properties of graphene on gold nanoparticles,

Nanoscale 7 (2015) 5503–5509.

[T9] **Z. Osváth**, E. Gergely-Fülöp, A. Deák, C. Hwang, L.P. Biró,

Mapping the nanomechanical properties of graphene suspended on silica nanoparticles,

Journal of Experimental Nanoscience 11 (2016) 1011–1018.

[T10] A. Pálinkás, P. Kun, A. A. Koós, **Z. Osváth**,

Dynamic strain in gold nanoparticle supported graphene induced by focused laser irradiation,

Nanoscale 10 (2018) 13417–13425.

[T11] **Z. Osváth**, D. Zámbo, A. Sulyok, A. Pálinkás, A. Deák,

Tuning the nanoscale rippling of graphene with PEGylated gold nanoparticles and ion irradiation,

Carbon Trends 5 (2021) 100080.

[T12] A. Pálinkás, Gy. Molnár, G. Magda, C. Hwang, L. Tapasztó, P. Samuely, P. Szabó, **Z. Osváth**,

Novel graphene/Sn and graphene/SnO_x hybrid nanostructures: Induced superconductivity and band gaps revealed by scanning probe measurements,

Carbon 124 (2017) 611–617.

[T13] **Z. Osváth**, A. Pálinkás, G. Piszter, Gy. Molnár,

Synthesis and characterization of graphene–silver nanoparticle hybrid materials,

Materials 13 (2020) 4660.

[T14] G. Piszter, K. Kertész, Gy. Molnár, A. Pálinkás, A. Deák, **Z. Osváth**,
Vapour sensing properties of graphene-covered gold nanoparticles,
Nanoscale Advances 1 (2019) 2408–2415.

[T15] G. Piszter, Gy. Molnár, A. Pálinkás, **Z. Osváth**,
Graphene-encapsulated silver nanoparticles for plasmonic vapor sensing,
Nanomaterials 12 (2022) 2473.