

osvath.zoltan_261_24

**Grafén alapú hibrid nanoszerkezetek kialakítása és
jellemzése**

MTA doktori értekezés

Osváth Zoltán

HUN-REN Energiatudományi Kutatóközpont
Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet
Budapest

2024

Tartalomjegyzék

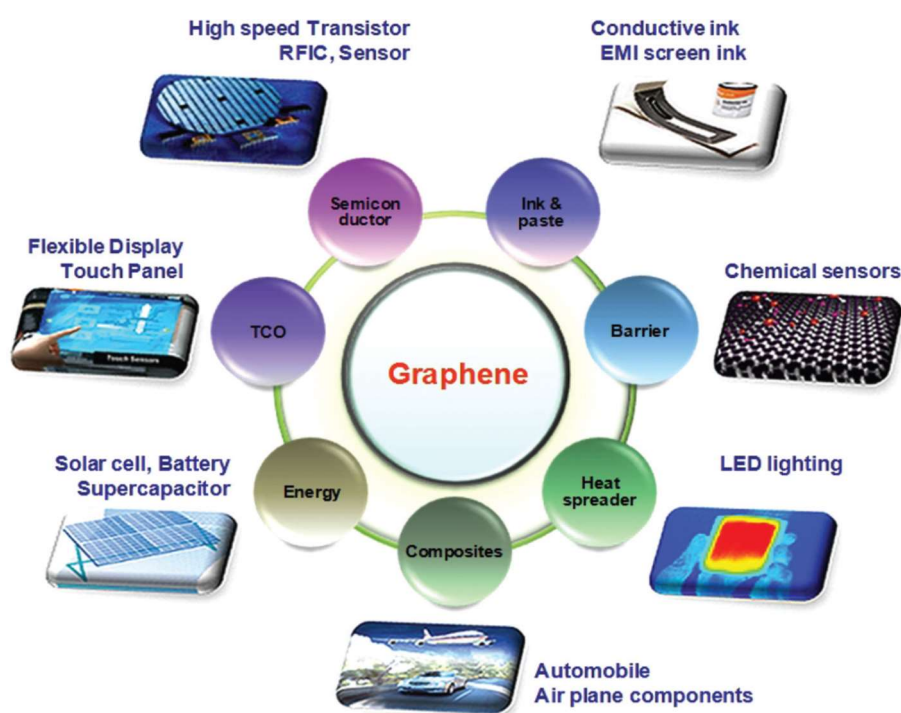
1. Bevezetés	4
2. Irodalmi áttekintés	7
2.1. A grafén.....	7
2.1.1. A grafén elektronszerkezete.....	7
2.1.2. A grafén főbb tulajdonságai.....	9
2.1.3. A grafén előállítása és tetszőleges hordozóra való áthelyezése	10
2.1.4. Moiré-szuperstruktúrák kristályos felületre helyezett grafénban	15
2.2. Plazmonikus nanorészecskék.....	19
2.3. Grafén/plazmonikus nanorészecske hibrid szerkezetek.....	23
3. Alkalmazott főbb vizsgálati módszerek	26
3.1. Pásztázó alagút-mikroszkópia (STM) és alagút-spektroszkópia (STS)	26
3.2. Atomierő-mikroszkópia (AFM)	30
3.3. Raman-spektroszkópia	33
3.3.1. Felületerősített Raman-spektroszkópia.....	37
3.3.2. A grafén Raman-spektruma	39
4. Saját eredmények	43
4.1. Grafénpöttyök kialakítása termikus oxidációval	43
4.2. Kis elforgatási szögű grafén/HOPG nanoszerkezet jellemzése	49
4.3. Grafén/Au(111) hibrid nanoszerkezetek előállítása HOPG-hordozón	55
4.4. Nanoindentáció grafénbuborékokon és felfüggesztett grafénon	59
4.5. Hullámos szerkezetű grafén előállítása.....	69
4.5.1. Grafén SiO_2 -nanorészecskéken	69
4.5.2. Grafén arany nanorészecskéken.....	77
4.6. A grafén, mint stabilizáló- és védőbevonat.....	89
4.6.1. Grafénnal fedett ón és ónoxid nanorészecskék.....	89
4.6.2. Grafénnal passzívált ezüst nanorészecskék.....	96
4.7. Szerves oldószerek gőzeinek érzékelése grafén/fém-nanorészecske hibridekkel	102
4.7.1. Grafén/Ag-nanorészecske hibridek gőzérzékelési tulajdonságai	102

osvath.zoltan_261_24

4.7.2. Gőzérzékelés grafén/Au-nanorészecske hibridekkel.....	106
5. Tézisek	111
2. A tézisek alapjául szolgáló közlemények.....	115
3. Fontosabb rövidítések jegyzéke.....	117
4. Köszönetnyilvánítás.....	118
5. Hivatkozott irodalom	119

1. Bevezetés

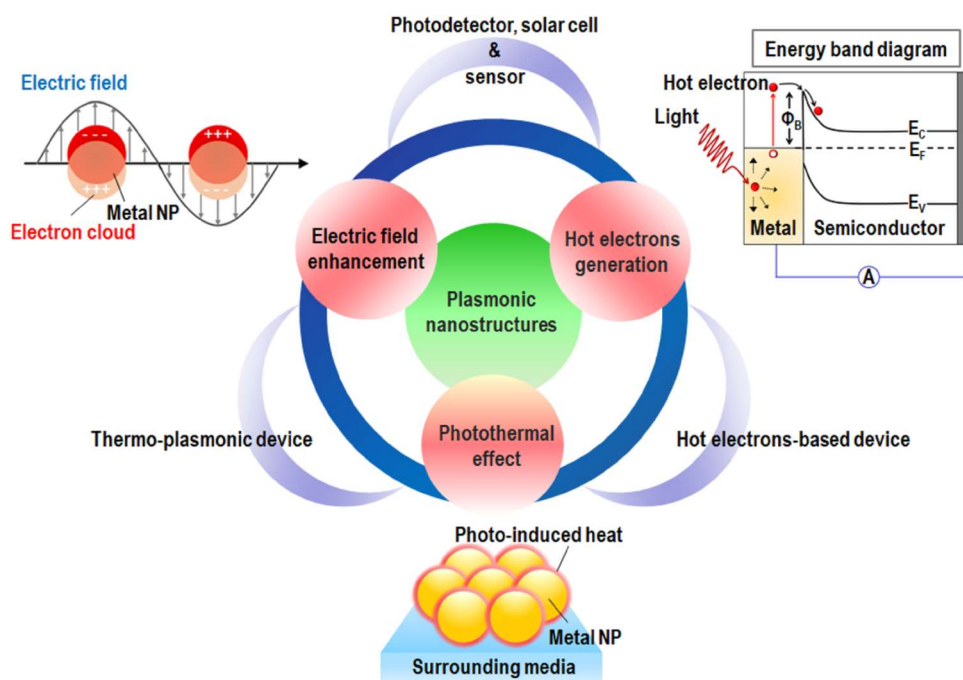
A múlt század végén a fullerének és szén nanocsövek felfedezése nagy lendületet adott a nanotechnológiai kutatásoknak. Ez a lendület tovább fokozódott, amikor húsz évvel ezelőtt sikerült előállítani és szigetelőfelületen elkülöníteni a grafit egyetlen rétegét, a grafént. A szigetelő hordozó lehetővé tette kiváló elektromos vezetési tulajdonságainak kimutatását, majd további, széleskörű vizsgálatok megmutatták, hogy számos egyéb tulajdonságát tekintve is a grafén, ez a kétdimenziós anyag rendkívüli anyagi jellemzőkkel rendelkezik. Például kiváló hővezető, rendkívül nagy szakítószilárdságú anyag, miközben könnyű és rugalmas, kémiaiailag stabil, és a látható fény spektrumában átlátszó. Mindezen tulajdonságai miatt számos kutatási és fejlesztési területen került a figyelem középpontjába (lásd 1. ábra).



1. ábra. Áttekintő ábra a grafén különböző ágazatokban történő alkalmazhatóságáról [1].

A szén alapú nanoszerkezetek mellett a fém nanorészecskéket, különösen a plazmonikus tulajdonságokkal rendelkező nanorészecskéket, szintén intenzíven vizsgálták az elmúlt évtizedekben. Ezek alapvető jellemzői közé tartozik az

elektromos tér erősítése, forró (nagy energiájú) elektronok generálása, és a lokális fűtés (termo-plazmonikus hatás), ahogy azt a 2. ábra szemlélteti. Általában ez a három, a legtöbb gyakorlati alkalmazásban lényeges szerepet játszó hatás egyidejűleg jelentkezik, amikor a plazmonikus nanorészecskék elektromágneses hullámokkal lépnek kölcsönhatásba.



2. ábra. Plazmonikus nanorészecskék jellemzőinek, valamint főbb alkalmazási területeinek sematikus ábrája [2].

A fent említett hatások oka, hogy adott hullámhosszú fénnel megvilágítva a plazmonikus nanorészecskék (pl. Au, Ag) vezetési elektronjai együttes rezgésbe kerülnek a nanorészecskék felületén (lásd 2.2. fejezet). 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. 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, míg szerkezete hozzájárulhat ezek kémiai szelektivitásához. Így ezek a kombinált szerkezetek kiemelkedő előnyöket nyújthatnak különféle optikai eszközökben és szenzorokban. A grafén/fém-nanorészecske hibrid szerkezeteket az 2.3. fejezetben tárgyalom részletesebben.

Az értekezésem témájául választott kutatások négy részre oszthatók. Az első részben (4.1. fejezet) a grafén laterális méretének a tíz nanométeres tartományba való csökkentéséből adódó elektronszerkezeti hatásokat vizsgáltam. A második részben (4.2. – 4.5. fejezetek) a grafénban a különböző hordozókra és nanorészecskékre való áthelyezés során bekövetkező szerkezeti és elektronszerkezeti változásokat elemeztem. A harmadik részben (4.6. fejezet) a grafén fedőréteg stabilizáló és passziváló képességét vizsgáltam oxidációra hajlamos fém nanorészecskék esetében. Végül, a negyedik részben (4.7. fejezet), grafénnal fedett plazmonikus nanorészecskék gőzérzékelési tulajdonságait vizsgáltam és összehasonlítottam azokat a fedetlen nanorészecskék, illetve a ponthibákat tartalmazó grafénnal fedett nanorészecskék gőzérzékelési tulajdonságaival.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. A grafén

A szén különböző allotróp módosulatai jól ismertek. A háromdimenziós gyémánt és grafit mellett léteznek az egydimenziós szén nanocsövek, a nulladimenziós fullerének, valamint a legújabb módosulat, a kétdimenziós grafén. Gyémántban a szénatomok köbös kristályszerkezetet alkotnak és sp^3 hibrid orbitálokkal kötődnek egymáshoz, míg a grafit egy réteges szerkezet, ahol a rétegeket gyenge, van der Waals kölcsönhatás tartja össze. A grafén nem más, mint a grafit egyetlen szénatom vastagságú rétege, amelyben a szénatomok sp^2 hibrid orbitálokkal kapcsolódnak egymáshoz hatszöges (méhsejt) rácsban. Különálló réteggként a grafén rendkívüli tulajdonságokkal rendelkezik, ezért a 2004-ben történt sikeres elkülönítése és jellemzése után [3] az egyik legintenzívebben kutatott anyag volt az elmúlt két évtizedben.

2.1.1. A grafén elektronszerkezete

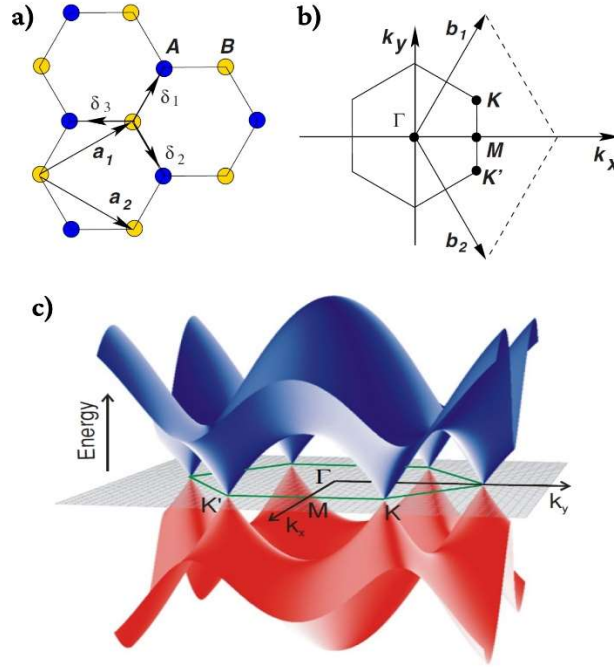
A grafit leírása kapcsán a grafén, mint modellanyag sáv szerkezetét már 1947-ben kiszámolta P. R. Wallace [4]. A grafénban a szénatom sp^2 hibridizációban résztvevő három vegyértékelektronja erős, 120° -os szöget bezáró σ -kötéseket hoz létre a síkban a szomszédos szénatomok hasonló hibrid orbitáljaival. A negyedik, hibridizációban nem résztvevő, síkra merőleges p_z elektronpálya, a szomszédos p_z -pályákkal közösen ún. π -pályákat alakít ki. Ezek az ún. π -elektronok a hatszöges rácsban delokalizáltak, és ezek határozzák meg a grafén sáv szerkezetét, valamint elektromos tulajdonságait.

A grafén hatszöges szerkezetét a 3a. ábra mutatja, $\mathbf{a}_1$ és $\mathbf{a}_2$ az elemi rácsvektorok. Az elemi cella két szénatomot tartalmaz (A , B), ezek különböző színnel vannak jelölve. A hatszöges rácshoz tartozó reciprokrács a 3b. ábrán látható, ahol $\mathbf{b}_1$ és $\mathbf{b}_2$ az elemi reciprokrács-vektorok, valamint az első Brillouin-zóna (hatszög) a nevezetes pontok jelölésével. Szorosan kötött elektron

közelítésben a π -elektronok diszperziós relációja az alábbi összefüggéssel írható fel [5]:

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm \gamma_0 |f(\mathbf{k})|}{1 \pm s_0 |f(\mathbf{k})|}, \quad (1)$$

ahol az E energia az $|f(\mathbf{k})| = \sqrt{3 + 2 \cos \mathbf{k} \mathbf{a}_1 + 2 \cos \mathbf{k} \mathbf{a}_2 + 2 \cos \mathbf{k}(\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2)}$ függvényen keresztül függ a $\mathbf{k}$ hullámszámvektortól. Az ε_{2p} , γ_0 , s_0 paramétereket első elvek alapján vagy kísérleti adatokhoz való illesztésből kaphatjuk. Tipikus értékek: $\varepsilon_{2p} = 0 \text{ eV}$, $\gamma_0 = 2,5 - 3 \text{ eV}$, és $s_0 < 0,1 \text{ eV}$ [5], a $\pm$ előjel pedig a vegyérték ($-$), ill. vezetési ($+$) sávot különbözteti meg. Ezt szemlélteti a 3c. ábra, amely a vegyértéksávot pirossal, a vezetési sávot kékkel ábrázolja.



3. ábra. (a) A grafén rácsszerkezete az elemi rácsvektorok ($\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$) és az első szomszédok irányába mutató vektorok (δ_1 , δ_2 , δ_3) feltüntetésével. Az elemi cella két szénatomja (A, B) különböző színnel jelölve [6]. (b) A grafén rácsszerkezetéhez tartozó elemi inverz rácsvektorok ($\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$) és hatszöges Brillouin-zóna a nevezetes pontok jelölésével [6]. (c) A grafén π -elektronjainak sávszerkezete szoros kötésű közelítésben [7]. A karakterisztikus Dirac-kúpok a $\mathbf{K}$ és $\mathbf{K}'$ pontok körül figyelhetők meg. Ezeknél a pontoknál található a Fermi-energia.

Látható, hogy a két sáv a Brillouin-zóna sarkaiban levő nem ekvivalens $\mathbf{K} = (2\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/3$ és $\mathbf{K}' = (2\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_1)/3$ pontokban ér össze, egymással szemben álló kúpok formájában, amelyek csúcsa a $\mathbf{K}$, ill. $\mathbf{K}'$ pontokban van. Megjegyzendő,

hogy ezeknél a pontoknál van a Fermi-energia (ha a grafén nem dópolt). Az (1)-es diszperziós relációt sorba fejtve a $\mathbf{K}$ pontok környezetében, $\mathbf{k}' = \mathbf{K} - \mathbf{k}$, ahol $\mathbf{k}' \ll \mathbf{K}$, és az elsőfokú tagot megtartva azt kapjuk, hogy a diszperzió lineáris, vagyis a töltéshordozók sebessége nem függ az energiától:

$$E(\mathbf{k}') = \pm \hbar v_F |\mathbf{k}'|, \quad (2)$$

ahol $\hbar = 1,054 \times 10^{-34} \text{ Js}$ a redukált Planck-állandó, $v_F \approx 10^6 \text{ m/s}$ pedig a Fermi-sebesség grafénban. A (2)-es összefüggés értelmében a töltéshordozók effektív tömege nulla, vagyis a $\mathbf{K}$ pontok körüli kis energiájú gerjesztések a relativisztikus, Dirac-egyenlettel leírt fermionok viselkedését utánozzák. Ennek az analógiának következtében a $\mathbf{K}$ ($\mathbf{K}'$) pontokat Dirac-pontoknak, a sávszerkezet e pontokban csúcsosodó kúpjait pedig Dirac-kúpoknak is nevezik. A grafén kis energiás lineáris diszperziójának számos következménye van, mint pl. az anomális kvantum Hall-effektus [8], a Klein-alagutazás [9], valamint a lineáris állapotsűrűség a Dirac-pont körül [10].

2.1.2. A grafén főbb tulajdonságai

A grafén kiváló elektromos vezető, mivel töltéshordozói mikrométeres nagyságrendű távolságokat is képesek megtenni szóródás nélkül, akár szobahőmérsékleten is [11, 12]. Az elektromos vezetés a töltéshordozók mozgékonyásával (mobilitásával) jellemezhető, ami felfüggesztett grafén esetén kiemelkedően nagy, $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ is lehet [13]. A grafén alapú nanoelektronikai eszközök előállításánál a kezdeti időkben leggyakrabban használt Si/SiO₂-hordozó esetén a mért mobilitás-értékek ennél jóval kisebbek voltak, mivel a grafén közvetlenül ki volt téve a SiO₂-hordozón levő, elektromosan töltött hibákon való szóródásnak [14]. Később a hordozó korlátozó hatásait sikeresen minimalizálták, így például hexagonális bór-nitrid (h-BN) rétegek közé helyezett grafén esetén a mobilitás elérheti a $10^6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ értéket [15].

Az erős szén-szén kötéseknek köszönhetően a grafén mechanikai tulajdonságai alapján is egyedülálló anyag. Rugalmassági állandója, valamint szakítószilárdsága megméréséhez J. Hone és munkatársai egy Si/SiO₂(300 nm)-hordozón 500 nm mély és 1, ill. 1,5 μm átmérőjű, kör alakú lyukakat alakítottak ki,

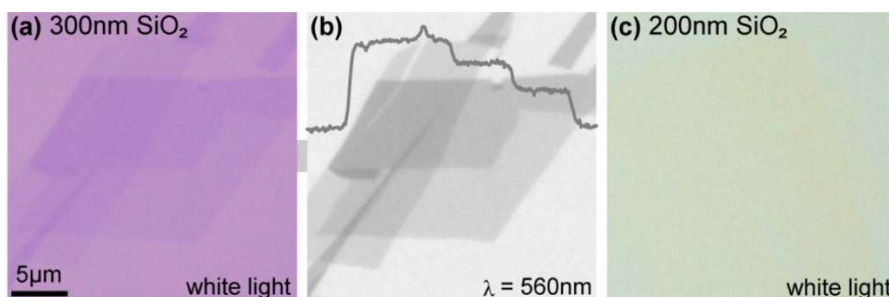
amelyeket grafénnal fedtek le, majd egy atomerő-mikroszkóp (AFM) tűjével benyomták (indentáció) a lyukak felett felfüggesztett grafén membránok közepét, és mérték a különböző nyomóerőkkel előidézett benyomódásokat [16]. A mért erő–benyomódás görbék alapján a grafén kétdimenziós rugalmassági állandójára $E^{2D} = 340 \pm 50 \text{ N/m}$ értéket, maximális terhelhetőségére pedig $\sigma^{2D} = 42 \pm 4 \text{ N/m}$ értéket kaptak. Figyelembe véve a grafén effektív vastagságát ($3,35 \text{ \AA}$), ezek az értékek a tömbi anyagoknál megszokott mértékegységekre konvertálhatók. Átszámolva tehát a grafén Young-modulusa $E = 1,0 \pm 0,1 \text{ TPa}$, szakítószilárdsága pedig $\sigma = 130 \pm 10 \text{ GPa}$, ami több, mint százszor nagyobb az acél szakítószilárdságánál. Ezért a grafént a „legerősebb” anyagnak is szokták nevezni. Látható, hogy a grafén igen nagy, elméleti számolások szerint akár 25%-os rugalmas megnyúlást is el tud viselni [17]. A grafén különleges mechanikai tulajdonságaihoz hozzátartozik az is, hogy nagyon könnyen hajlítható, hajlítási merevsége $1,5 \text{ eV}$ körüli ($2,4 \times 10^{-1} \text{ Nm}$), viszont ez függ a mérettől és a hőmérséklettől [18].

Megemlíteném még a grafén kimagasló hővezető képességét, ami akár az $5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ értéket is meghaladhatja [19, 20], valamint azt a tulajdonságát, hogy a beeső fény 2,3 %-át elnyeli [21]. Továbbá, mivel a grafént alkotó szomszédos szénatomok közti kötési távolság csupán $1,42 \text{ \AA}$, a szénatomok van der Waals-sugara pedig $1,1 \text{ \AA}$ [22], a grafén áthatolhatatlan membránt képez szinte minden atom és molekula számára. Még az egyedi *He* atomok sem férnek át a tökéletes szerkezetű grafénon. Megjegyzendő azonban, hogy ponthibáknál és szemcsehatároknál áthatolhatnak a különböző molekulák [23].

2.1.3. A grafén előállítása és tetszőleges hordozóra való áthelyezése

Grafén előállítására, valamint a grafén tetszőleges hordozóra való áthelyezésére (transzferálására) számos módszer létezik. Az alábbiakban azokat az előállítási módszereket tekintem át, amelyekkel az általam vizsgált grafénminták készültek, illetve azt a transzferálási eljárást, amelyet a különböző hibrid nanoszerkezetek kialakítására alkalmaztam.

Az egyik egyszerű, immár húsz éve alkalmazott grafénelőállítási módszer a mikromechanikai szétválasztás (exfoliáció), vagy másképpen ragasztószalagos módszer. Ezt az eljárást alkalmazta A. K. Geim és K. S. Novoselov 2004-ben [3], amikor tömbi grafitkristályból kiindulva sikeresen izolálták a grafént SiO₂/Si-hordozón. A módszer lényege, hogy ragasztószalaggal a grafitról leválasztottak egy pikkelyt, amit fokozatosan vékonyítottak úgy, hogy a ragasztószalaggal többször érintkezésbe hozták, majd szétválasztották. A vékonyított kristálylemezeket tartalmazó ragasztószalagot SiO₂(300 nm)/Si-hordozóra nyomták, így ezek egy része a hordozóra került át. Ez az előállítási módszer a ragasztószalag hordozóról való leválasztásával fejeződik be, ami gyakorlatilag egy utolsó exfoliációs lépés. Ezt követően a hordozó általában sok többretegű lemezt tartalmaz, grafénből viszont csak néhányat, tipikusan a teljes felület kevesebb, mint 0,01 ezrelékét fedi grafén. Ezért megemlítendő, hogy az előállított grafén megfigyelhetőségéhez fontos a SiO₂ vastagsága. Így például 90 nm vagy 280 nm körüli oxidvastagság esetén a grafén – egyetlen szénatomnyi vastagsága ellenére – elegendő optikai kontrasztot ad ahhoz, hogy optikai mikroszkópban, fehér fény megvilágítással látható legyen (lásd 4. ábra) [24].



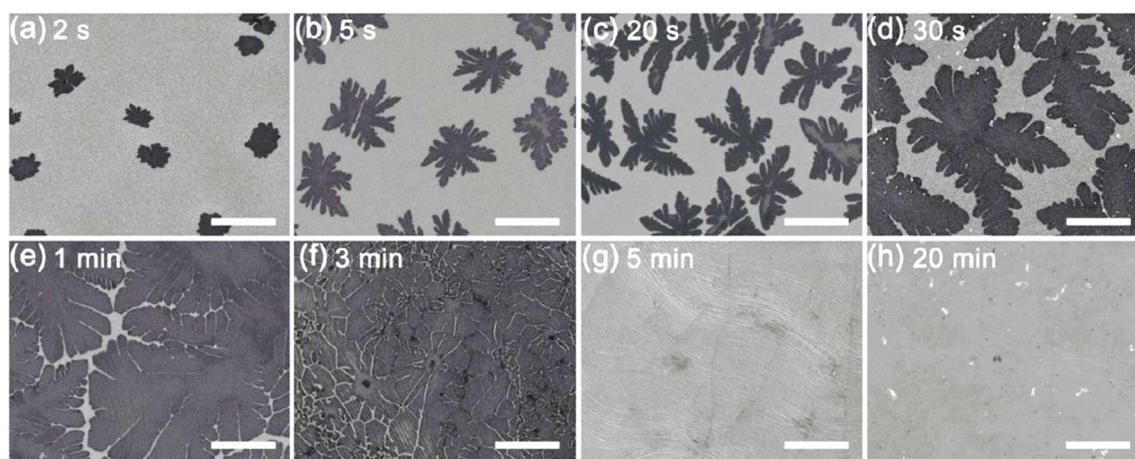
4. ábra. Egy-, két-, ill. háromrétegű exfoliált grafén optikai kontrasztja (a) 300 nm SiO₂-hordozón, fehér fényvel megvilágítva, (b) ugyanaz zöld fényvel megvilágítva, valamint (c) másik háromrétegű minta 200 nm SiO₂-hordozón, fehér fényvel megvilágítva [24]. Az (a) és (b) esetben jól megfigyelhetők az egyes rétegek, míg a (c) esetben a háromrétegű sem látható.

A mikromechanikai exfoliáció előnyei közé tartozik, hogy egyszerű és könnyen alkalmazható. Emellett az így előállított grafén minősége általában kiváló, így kutatási célokra jelenleg is gyakran alkalmazott módszer. Hátránya az alacsony hatékonyság, az előállított grafénlemezek laterális mérete csupán

néhány mikrométer, esetenként néhányszor 10 mikrométer, ami a lehetséges alkalmazásokat jelentősen korlátozza. A grafit kémiai módszerrel – néhányszor tíz nanométer vastag, és több mikrométer átmérőjű lapkákra – való exfoliálása (expandálása) már régóta ismert volt [25]. Az eljárás lényege, hogy különböző alkálifémeket vagy savmolekulákat interkalálnak a grafit rétegei közé, jelentősen megnövelve a rétegek közti távolságot, majd ultrahanggal vagy hőkezeléssel lapkákra bontják szét a grafitot [26]. Az egyetlen grafénlemez 2004-es izolálását követően számos publikáció jelent meg arról, hogy kémiai eljárással az expandált grafit tovább bontható néhányrétegű lemezekre. S. Park és R. S. Ruoff 2009-ben már egy áttekintő cikkben foglalta össze ezeket a munkákat [27]. Az így előállított anyag tulajdonképpen grafénoxid (vagy grafitoxid, rétegszámtól függően), mivel az eljárás során felületükre oxigéntartalmú funkciós csoportok kötődnek. A grafénoxid sok hibát tartalmaz, a funkciós csoportok jelentős szerkezeti rendezetlenséget okoznak [28], így a tiszta grafén jellemzői gyakorlatilag hiányoznak. Redukálással a funkciós csoportok részben eltávolíthatók, viszont a szerkezeti hibák nem szüntethetők meg teljesen, a tökéletes hatszöges atomi rács nem alakítható vissza, ezért a redukált grafénoxid tulajdonságai elmaradnak a grafén kiváló tulajdonságaitól [29, 30].

A fenti exfoliációs módszerek az ún. fentről-le (top-down) megközelítést képviselik, amikor tömbi grafitból kiindulva fokozatosan jutnak el a grafén előállításáig. Emellett jelentős szerepe van az ún. lentről-fel (bottom-up) megközelítésnek is, amikor szénatomokból kiindulva növesztik a grafént. Ilyen módszer a kémiai gőzfázisú leválasztással (Chemical Vapor Deposition – CVD) történő előállítás. A CVD folyamat során széntartalmú gázt (pl. metán, etilén, acetilén) áramoltatnak magas hőmérsékletű (800 – 1000 °C) kamrában, fémhordozó (pl. Cu, Ni, Ir, Ru, Pt) felett [31, 32]. A fémhordozó katalizátorként működik, megkönnyíti a széntartalmú gáz bomlását. A keletkező elemi szénatomok a fémfelületre adszorbeálódnak, ahol diffundálni kezdenek és szénklasztereket, majd graféndoméneket hoznak létre. A fémek közül a rezes használják széles körben [33, 34], mivel csak kevés szenet tud a térfogatába beoldani. Ez azért fontos, mert a növesztést követő hűlés során a fémbe oldott szén kicsapódik a felületre, ami inhomogenitást, helyenként több grafénréteget

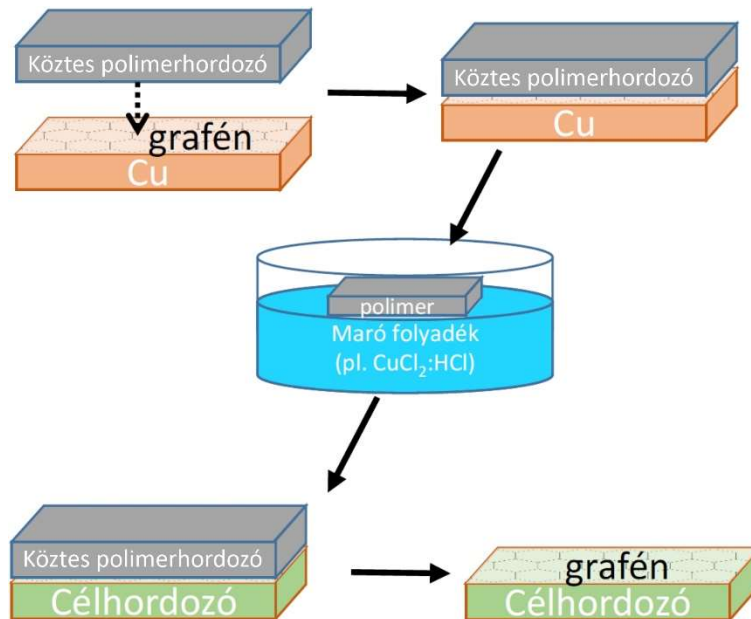
eredményez. Ez a jelenség például nikkelhordozó esetén figyelhető meg, ahol a szén oldhatósága jóval nagyobb [35]. A növekedés jellemzően több pontról (kristályosodási magról) indul meg egyszerre (5a. ábra), majd a graféndomének összeérése után teljes, a felületet teljesen befedő grafén alakul ki (5g-h. ábra). Ezután a grafén már elfedi a fémfelületet a gáztól, a katalízis és a grafénnövesztés önszabályozó módon leáll. Látható tehát, hogy a módszer nagy előnye a nagy felületű, folytonos, és egyrétegű grafén előállítása. Ugyanakkor az így növesztett grafén polikristályos, a graféndomének összeérésénél szemcsehatárok jönnek létre, ahol nem hatszöges széngyűrűk (ötszögek, hétszögek), vagy rendezetlenebb szerkezetek alakulnak ki.



5. ábra. CVD-módszerrel, rézfelületen és etanolból előállított grafén növekedési fázisainak pásztázó elektronmikroszkópos (scanning electron microscope, SEM) felvételei [36].

Ezek kedvezőtlenül befolyásolják a CVD-módszerrel előállított grafén elektromos [37] és mechanikai [38] tulajdonságait. Egyes alkalmazásoknál viszont nem feltétlenül szükségesek az egykristály grafén tulajdonságai. Hajlékony kijelzők [39], napelemek [40] készítéséhez például az egyszerű és viszonylag olcsó, nagyméretű és skálázható előállítás fontosabb szempontok.

Növesztés után a további felhasználás és eszközintegráció céljából a grafén különböző hordozókra vihető át. A legelterjedtebben alkalmazott eljárás általános folyamatát a 6. ábra szemlélteti.



6. ábra. CVD-grafén tetszőleges hordozóra való transzferálásának sematikus ábrázolása [41].

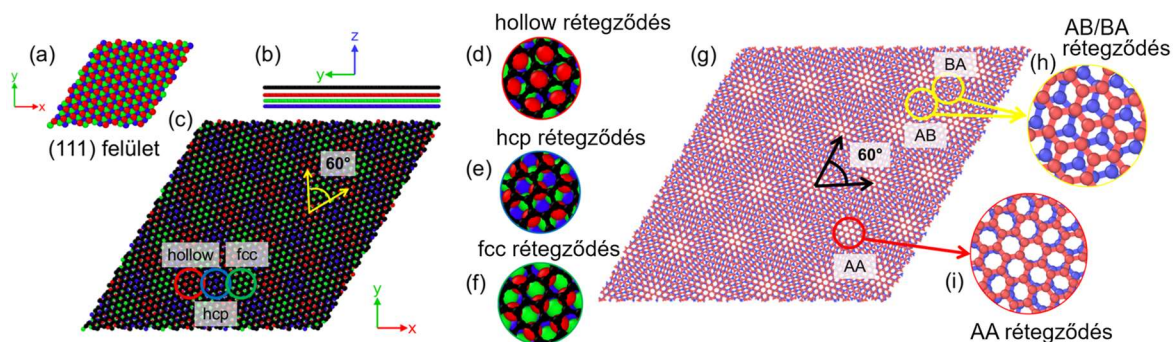
Ennek lényege, hogy a grafént egy köztes polimerhordozó segítségével transzferáljuk a növesztésnél használt fémről (Cu) a célhordozóra. A polimerhordozó lehet többek között például poli(metil-metakrilát) (PMMA) [42], hőre kioldó ragasztófólia (*thermal release tape*, TRT) [43], vagy dimetil-polisziloxán (PDMS) [44] – szerepe, hogy mechanikailag stabilizálja a grafént az eljárás során. Először rányomják a polimerhordozót a fémfelületre növesztett grafénra (a PMMA-t felpörgetik), majd a polimer/grafén/fém rendszert maróoldatba helyezik (pl. FeCl_3 , $\text{CuCl}_2\text{:HCl}$, vagy $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ vizes oldata), amellyel a fémet lassan eltávolítják. A fém elmarását a megmaradt polimer/grafén struktúra desztillált vízzel való tisztítása, N_2 gázzal való szárítása, majd a célhordozóra való préselése követi. Végül pedig a polimer kerül eltávolításra. PMMA esetében ez acetonos oldást, ill. etanolos tisztítást, és nitrogénes szárítást jelent. A TRT fóliát egyszerű hőkezeléssel távolítják el, a küszöbhőmérséklet (90 °C) fölött a fólia elengedi a felületet, a grafén pedig a célhordozón marad. PDMS bélyeg esetén egyszerű, mechanikai eltávolítást alkalmaznak. Ez utóbbi, PDMS- vagy más polimerbélyeges-módszer akkor alkalmazható sikeresen, ha a célhordozó és a grafén közti adhézió nagyobb a polimer bélyeg és a grafén közti adhéziónál.

Kutatásaim során legtöbbször TRT fóliát használtam rézre növesztett CVD-grafén transzferálására. A réz marásához 20%-os CuCl_2 oldat és 37%-os HCl oldat 4:1 arányú elegyét alkalmaztam.

2.1.4. Moiré-szuperstruktúrák kristályos felületre helyezett grafénban

A grafén kristályos hordozófelületre való áthelyezése során gyakran ún. moiré-szuperstruktúrák [45] alakulnak ki. Ilyenkor a grafén és a hordozókristály legfelső rétegeinek egymáshoz viszonyított atompozíciói (rétegződések) a térben periodikusan ismétlődnek, a különböző rétegződések között az átmenet fokozatos. Moiré-mintázat kialakulásához az kell, hogy eltérő rácsállandójú rétegek kerüljenek egymásra, és/vagy ezek a rétegek el legyenek forgatva egymáshoz képest. A kialakuló moiré periódusa függ a grafén és a hordozó rácsállandójától, valamint a két rács egymáshoz viszonyított elforgatási (rotációs) szögétől. Az elforgatási szög növelésével a moiré-periódus csökken [46]. Graféntranszfer vagy grafénnövesztés esetén a leggyakrabban alkalmazott kristályos hordozók legfelső rétege hexagonális méhsejtrács szerkezetű (pl. erősen orientált pirolitikus grafit, *Highly Oriented Pyrolytic Graphite* – HOPG, h-BN stb.) vagy trigonális (111) Miller-indexű fémfelület (pl. Cu, Ni, Ir, Au stb.), így az alábbiakban az ezen rétegekből kialakuló moiré-mintázatokat mutatom be.

Grafén/fém(111) rendszerek esetén, ha a rácsok szabályosak és deformációtól mentesek, háromfogású szimmetriával rendelkező (trigonális) moiré-szuperstruktúrák keletkeznek, amelyek három fő rétegződési területből állnak (lásd 7c-f. ábra). A lapcentrált köbös (fcc) szerkezetű fémek (111) felületére (7a. ábra) helyezett grafén esetén a következő rétegződések alakulnak ki [47]: *hollow* rétegződés, amikor a hordozó felső rétegének atomjai a grafén hatszögek közepe alatt vannak (7d. ábra), *atop-hcp* (röviden *hcp*) rétegződés amikor a grafén atomjai felváltva a felső és a második hordozóréteg atomjaival fednek át (7e. ábra), és *atop-fcc* (röviden *fcc*) rétegződés, amikor a grafén atomjai felváltva a felső és a harmadik hordozóréteg atomjaival fednek át (7f. ábra).



7. ábra. Szabályos trigonális moiré-mintázat grafén/fém(111) és grafén/grafén rendszereken. (a) Fém(111) felület atomi szerkezete. Az atomsíkok fentről lefele piros-zöld-kék színezéssel követik egymást. Grafén/fém(111) rendszer (b) oldalnézetből, ill. (c) felülnézetből. (d)-(f) Különböző rétegződések a (c) ábrán látható moiré-mintázat három régiójában (hollow–piros, hcp–kék, fcc–zöld). (g) Elforgatott kétrétegű grafénszerkezet. Ebben a rendszerben (h) AB és BA, valamint (i) AA rétegződés alakul ki. Forrás: [48].

Abban az esetben amikor a grafén egy másik méhsejtrácson helyezkedik el, szintén három magasszimmetriájú rétegződés lehetséges (lásd 7g-i. ábra): AA rétegződés, amikor a két méhsejtrács teljes fedésben van (7i. ábra), valamint AB vagy BA rétegződés, amikor csak az egyik alrács atomjai fednek át a másik réteg eltérő alrácsának atomjaival (7h. ábra). Az AB és BA rétegződés nagyon hasonló és könnyen egymásba transzformálható. Ha a grafén HOPG-hordozón helyezkedik el, az AB és BA rétegződési területek fizikailag ekvivalensek az átfedő rétegek azonos kémiai összetétele miatt.

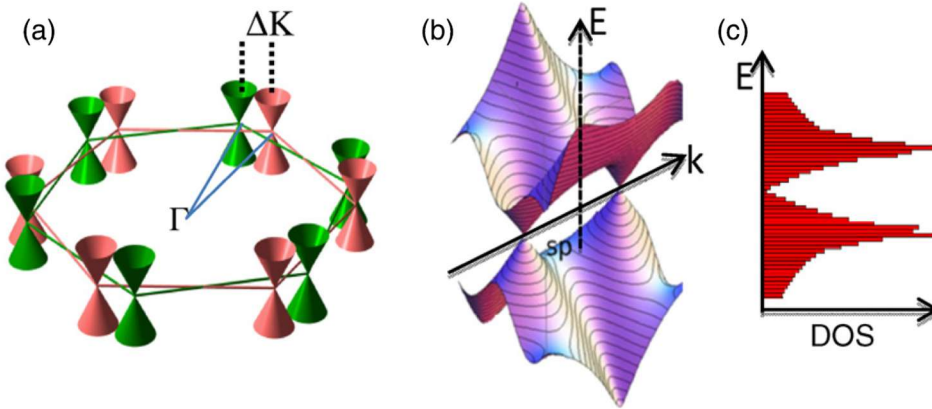
A moiré-mintázatot adó különböző rétegződési területeken a rétegek között fellépő kölcsönhatás jelentősen eltérhet. Ennek következtében az egyes régiókban az egyensúlyi rétegtávolság változik, ami azzal jár, hogy mind a grafén, mind a hordozó felső rétegeiben az atomok kimozdulnak a síkból, a szerkezet kissé hullámossá válik [49]. Ez a hullámosodás a pásztázó alagútmikroszkópos (STM) mérésekben is láthatóvá válik [50, 51, 52, 53, 54], tipikusan $0.05 \text{ \AA}$ – $2 \text{ \AA}$ közötti amplitúdóval. A különböző rétegződésekben levő eltérő kölcsönhatás a felső rétegek lokális állapotsűrűségét (LDOS) is befolyásolja, azaz a moiré-mintázat modulálja az LDOS értékét. Grafén/fém(111) rendszerekben töltésátrendeződés mehet végbe, és ún. határfelületi állapotok jönnek létre [55], amelyek erősen lokalizáltak lehetnek bizonyos rétegződésekben [56]. A fémmel való kölcsönhatás során a grafén állapotai hibridizálódhatnak a fém állapotaival és ún. hibridizációs tiltott sávok jöhetnek létre a sávszerkezetben ott, ahol a grafén

sávjai (Dirac-kúpjai) metszik a fém sávjait. A hibridizáció mértéke függ a fémtől, ill. a rétegződéstől is.

Elforgatott kétrétegű grafén esetén a rétegekhez tartozó Dirac-kúpok egymástól való eltolódását a $\Delta\mathbf{K} = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a} \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)$ kifejezés adja meg [57], ahol $a = 0,246 \text{ nm}$ a grafén rácsállandója, α pedig a grafénrétegek közti rotációs szög. Látható, hogy az eltolódás mértéke a rétegek közti elforgatással változtatható. A rétegek közti kölcsönhatás következtében a két Dirac-kúp metszi egymást (lásd 8a. ábra), a metszéspontoknál a sávok kilapulnak és nyeregpontokat alakítanak ki (8b. ábra). Ez a sáv szerkezeti változás két Van Hove-szingularitást (VHS) eredményez az állapotsűrűségben (8c. ábra). A két VHS közti energiaszeparáció $2^\circ < \alpha < 5^\circ$ esetén [57]

$$\Delta E_{VHS} \approx \hbar v_F \Delta\mathbf{K} - 0,8t_\perp, \quad (3)$$

ahol $t_\perp = 0,27 \text{ eV}$ az elforgatás nélküli rétegek közti hopping paraméter [58].

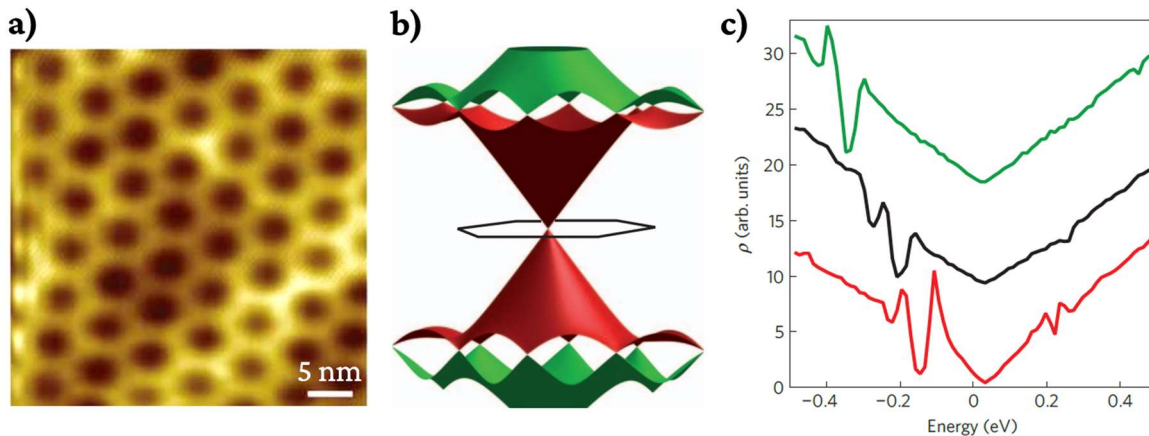


8. ábra. Elforgatott kétrétegű grafén sáv szerkezete és állapotsűrűsége [57]. (a) A rétegekhez tartozó, egymáshoz képest elforgatott Brillouin-zónák (zöld, piros). (b) Nyeregpontok (sp jelölés) kialakulása az egymást metsző Dirac-kúpokban, $\alpha = 1,79^\circ$ elforgatási szögre számolva. (c) Az állapotsűrűségben (DOS) Van Hove-szingularitások jelennek meg a nyeregpontoknál.

Nagyon kis elforgatásnál ($\alpha < 2^\circ$) a két Dirac-kúp annyira összeolvad, hogy már nem beszélhetünk különálló kúpokról, a VHS-csúcsok nagyon közel kerülnek egymáshoz, a sávok jelentős mértékben kilapulnak, a Dirac-pont közelében pedig nagy állapotsűrűség alakul ki. Ilyenkor a v_F Fermi-sebesség jelentős mértékben renormalizálódik [59], elméleti számolások szerint bizonyos szögek esetén (pl. $1,05^\circ$) akár nullára csökkenhet [60]. Ez jelentős mértékben lokalizálja a Dirac-pont

közelében levő elektronokat, de ez a lokalizáció a moiré-dombokat adó AA rétegződésekre korlátozódik [61, 62]. Az elektron-lokalizáció jelentősen megnöveli a moiré-mintázat STM-mel mért hullámosságát (korrugációját), mivel az alagútáram az LDOS-szal arányos (lásd 3.1. fejezet). A lapos sáv kialakulása erősen korrelált kölcsönható fázisok, úgy mint szupravezető [63], vagy Mott-szigetelő [64] fázis megjelenését eredményezheti. A Dirac-kúpok összeolvadásából eredő VHS-csúcsokat, valamint a rétegződéstől függő elektron-lokalizációt grafén/HOPG rendszerben is kimutatták alacsony hőmérsékletű STM-mérésekkel [65, 66].

A grafén elektronszerkezetére gyakorolt hatás miatt fontos még kiemelni, hogy a moiré-szuperstruktúra a rácsállandónál egy-két nagyságrenddel nagyobb periódusú perturbációs potenciálként értelmezhető, amely egy további, kisebb Brillouin-zónát eredményez az elektronok számára [67]. A k -térben így új metszéspontok jönnek létre a grafén diszperziós relációjában, amelyek körül az állapotsűrűség kisebb lesz, azaz ún. másodlagos Dirac-pontok (MDP) és Dirac-kúpok alakulhatnak ki (lásd 9. ábra).



9. ábra. (a) Grafén/h-BN rendszer STM-felvétele, 6 nm periódusú moiré-szuperstruktúrával [67]. (b) Másodlagos Dirac-pontok megjelenése a moiré periodikus potenciál hatására [68]. (c) Elméleti LDOS-görbék három különböző, a grafén és a h-BN közti elforgatási szögre: 0,5° (piros, 12,5 nm moiré-periódus), 1° (fekete, 10 nm moiré-periódus) és 2° (zöld, 6,3 nm moiré-periódus).

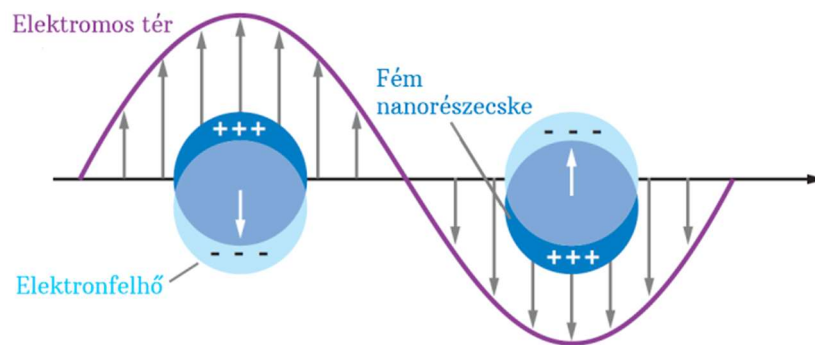
Grafén/h-BN rendszerek vizsgálata során mind STM- [67], mind transzportmérésekkel [68] kimutatták az MDP-k megjelenését. Ezek energiáját az elsődleges Dirac-ponthoz képest az alábbi összefüggés adja meg [67]:

$$E_{MDP} = \frac{2\pi\hbar v_F}{\sqrt{3}\lambda_M}, \quad (4)$$

ahol λ_M a perturbáló potenciál hullámhossza, azaz a moiré-periódus.

2.2. Plazmonikus nanorészecskék

A fém nanorészecskéknek fontos szerepük van a gyorsan fejlődő plazmonikában [69], mivel képesek a fényt hullámhossz (λ) alatti térfogatokra – akár a nanométeres tartományba – korlátozni. A fénnel való kölcsönhatás a fém nanorészecskék vezetési elektronjainak kollektív oszcillációját, az ún. felületi plazmont eredményezi (10. ábra).



10. ábra. A fény elektromos tere által fém nanorészecskén gerjesztett lokalizált felületi plazmon sematikus ábrája ([70] nyomán).

Az elektromos tér az elektronokat a nanorészecskék egyik oldalára mozgatja, a tér irányának megfelelően. Ezért ezen az oldalon negatív töltés halmozódik fel, míg az ellenkező oldalon pozitív töltés, és elektromos dipólus jön létre. Ez a dipólus egy, a gerjesztő térrel ellentétes elektromos teret hoz létre, ami az elektronokat az egyensúlyi helyzet felé mozgatja vissza. Ha egy pillanatig úgy tekintjük, hogy megszűnik a gerjesztő tér, az elektronok egy (femtosekundum nagyságrendű) ideig még oszcillálni fognak egy adott frekvencián. Amennyiben a fény elektromágneses terének frekvenciája megegyezik a plazmon frekvenciájával, a kölcsönhatás rezonánssá válik. Ezt a jelenséget nevezik *lokalizált felületi plazmon-rezonanciának* (*localized surface plasmon resonance – LSPR*). A jelenséget azért mondják lokalizáltnak, mert nem egybefüggő, kiterjedt fémfelületen

gerjesztődnek a plazmonok, hanem az elektronok mozgása korlátozva van a fém nanorészecskékre. Rezonancia esetén a legintenzívebb a plazmonok gerjesztése, így a fény elnyelése (kioltása) is a rezonanciafrekvencián a legnagyobb. A fény abszorpcióját és szórását gömb alakú nanorészecskéken először Gustav Mie írta le a Maxwell-egyenletek megoldásával [71]. A számolások elvégzéséhez praktikusán alkalmazható a kvázisztatikus közelítés, amikor a nanorészecske méretskáláján a gerjesztő elektromos tér állandónak tekinthető, és a nanorészecske egy dipól oszcillátorral írható le. Ezüst és arany nanorészecskék esetén a plazmon-rezonancia frekvenciája a látható tartományban van (400 nm, ill. 550 nm körül), ezért a fenti közelítés jól alkalmazható $d < 50 \text{ nm}$ átmérőjű nanorészecskékre.

A fény kioltási (extinkciós) spektrumát az abszorpciós és szórási hatáskeresztmetszetek összege határozza meg, és $d \ll \lambda$ esetén a következő összefüggéssel számolható [71, 72]:

$$\sigma_{ext}(\lambda) = \frac{24\pi^2 R^3 \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda \ln(10)} \left[\frac{\varepsilon''(\lambda)}{(\varepsilon'(\lambda) + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon''(\lambda)^2} \right], \quad (5)$$

ahol $\sigma_{ext}(\lambda)$ a hullámhosszfüggő kioltási hatáskeresztmetszet, R a nanorészecske sugara, ε_m a külső közeg dielektromos állandója, ε' és ε'' pedig a fém nanorészecske ε komplex dielektromos függvényének valós ill. imaginárius részei ($\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$). Látható, hogy a kioltás akkor maximális, ha $\varepsilon' = -2\varepsilon_m$. Az ehhez tartozó LSPR λ_{max} értékét a Drude-modell alapján becsülhetjük:

$$\varepsilon' = 1 - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2 + \gamma^2}, \quad (6)$$

ahol ω a gerjesztő elektromos tér körfrekvenciája, γ pedig egy csillapítási tényező. A fenti egyenletben $\omega_{pl} = \sqrt{Ne^2/m\varepsilon_0}$ a szabad elektronok plazmafrekvenciája tömbi fémekben, ahol N az elektronsűrűség, ε_0 a vákuum dielektromos állandója, e és m az elektron töltése, illetve tömege. Szobahőmérsékletű fémekre általában $\gamma \ll \omega_{pl}$, és a (6)-os egyenlet egyszerűsíthető:

$$\varepsilon' = 1 - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2}. \quad (7)$$

Így rezonancia esetén ($\varepsilon' = -2\varepsilon_m$) az LSPR-frekvencia:

$$\omega_{max} = \frac{\omega_{pl}}{\sqrt{2\varepsilon_m + 1}}. \quad (8)$$

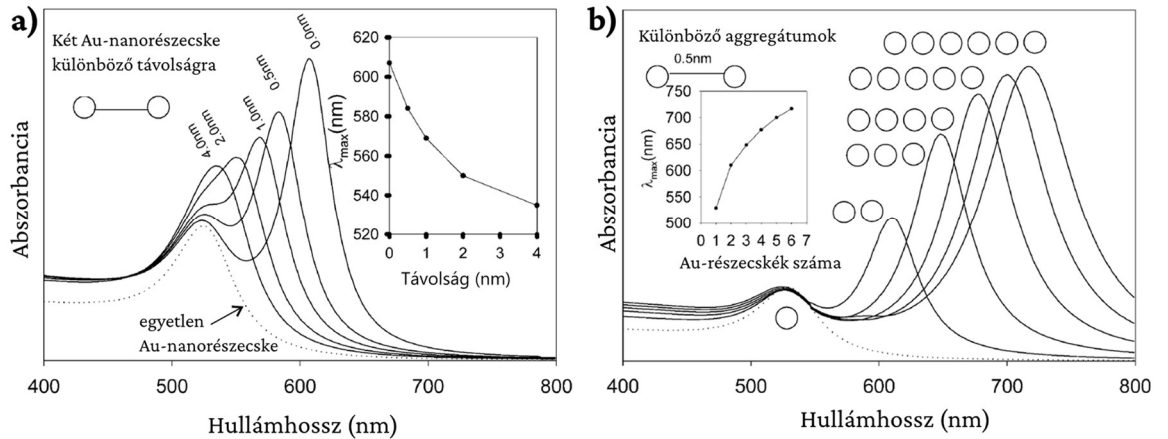
Felhasználva, hogy $\lambda = 2\pi c/\omega$, és ε_m -et a tömbi törésmutatóval helyettesítve ($\varepsilon_m = n_m^2$) a (8)-as összefüggés az alábbi szerint írható fel:

$$\lambda_{max} = \lambda_{pl} \sqrt{2n_m^2 + 1}, \quad (9)$$

ahol λ_{pl} a plazmafrekvenciához tartozó hullámhossz. Ebből rögtön látszik, hogy a környező közeg törésmutatójának növekedése az LSPR vöröseltolódását eredményezi, és λ_{max} közel lineárisan nő n_m függvényében [73]. Ha a közeg tömbi törésmutatója egy szűk Δn tartományban változik (pl. gázok esetén), λ_{max} eltolódása $\Delta\lambda_{max} = m\Delta n$, ahol m a törésmutatóváltozásra vonatkoztatott érzékenység (*refractive index sensitivity*, RIS), mértékegysége nm/RIU (*refractive index unit*). Amennyiben adszorbeált réteg alakul ki a nanorészecskéken, ill. a nanorészecskék közti térrészben [74]:

$$\Delta\lambda_{max} = m(n_a - n_m)[1 - \exp(-2d/l_d)], \quad (10)$$

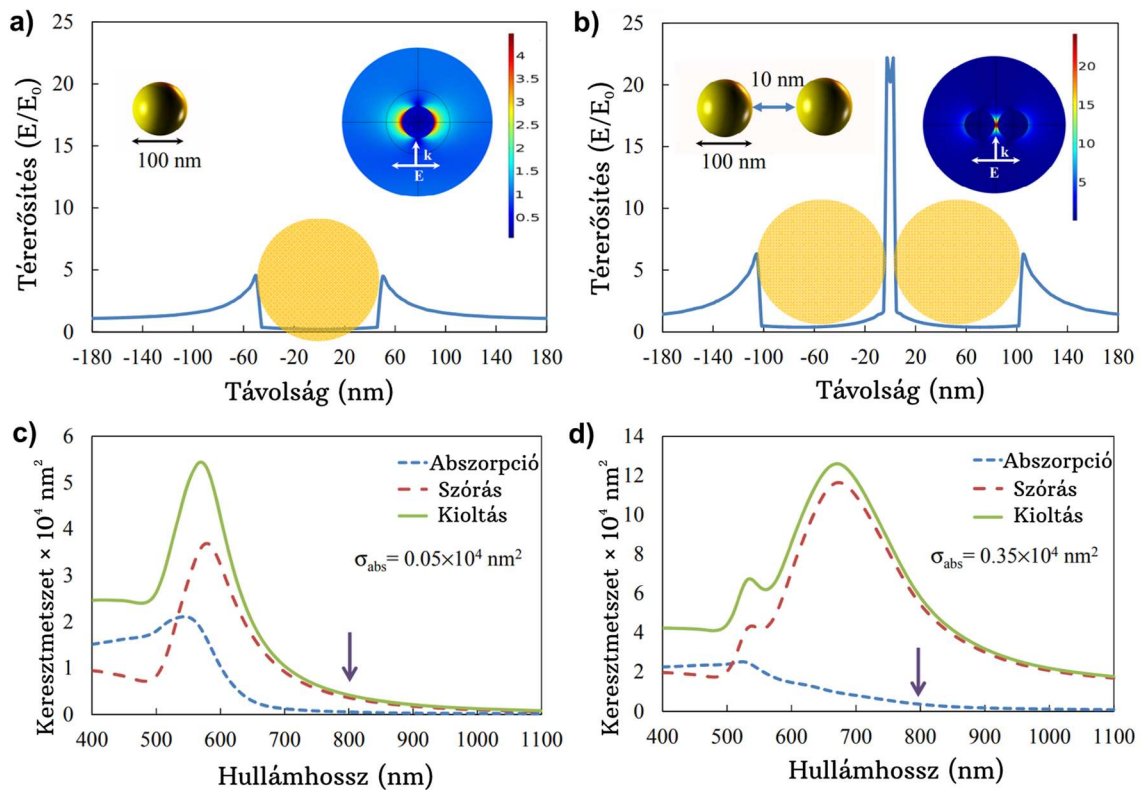
ahol n_a az adszorbeált réteg törésmutatója, d az adszorbeált réteg vastagsága, l_d pedig az a távolság, amelyen az elektromos tér lecseng a nanorészecske közvetlen környezetében. A (10)-es egyenlet az LSPR hullámhossz-eltolódáson alapuló érzékelés alapja. Az LSPR helyzete érzékenyen függ a nanorészecskék méretétől és alakjától [70, 75]. Dimerek, nanorészecske-aggregátumok esetén a rezonanciafrekvencia függ továbbá a nanorészecskék közti távolságtól, valamint a részecskék számától. Néhány ilyen példát mutatok be a 11. ábrán [76].



11. ábra. Számolt abszorpciós spektrumok ([76] nyomán). (a) 20 nm átmérőjű arany nanorészecskék, különböző részecskék közötti távolságra (d). A betétábra λ_{max} eltolódását mutatja d függvényében. (b) Különböző „vonalszerű”, 40 nm átmérőjű arany nanorészecske-aggregátumok abszorpciós spektrumai d = 0,5 nm esetén. A betétábra λ_{max} eltolódását mutatja az aggregátumban levő arany nanorészecskék számának függvényében.

Amint a fejezet elején írtam, az elektronok kollektív oszcillációja elektromos teret hoz létre a nanorészecskék környezetében. Ez egy lokalizált, exponenciálisan lecsengő közeltér (E), és a gerjesztő elektromos térnél (E_0) jóval nagyobb intenzitású is lehet. Ez a térerősítés függ a részecskegeometriától. Ha a nanorészecskék olyan közel kerülnek egymáshoz, hogy közeltereik átlapolnak, a plazmonok között kölcsönhatás jön létre (az egyszerűség kedvéért tekintsünk azonos méretű, gömb alakú nanorészecskéket). Ennek eredményeként az eredeti rezonanciafrekvenciák eltolódnak, és új módusok jelennek meg (plazmon-csatolás) [77].

A 12a. ábrán egy gömb alakú, 100 nm átmérőjű arany nanorészecske környezetében kialakuló térerősítést szemléltetem, $\lambda = 800$ nm hullámhosszú (nem-rezonáns) gerjesztő tér esetén [78].



12. ábra. (a) és (c) 100 nm átmérőjű arany nanorészecskére, valamint (b) és (d) egymástól 10 nm távolságra elhelyezett, ugyanakkora arany nanorészecskékre meghatározott közeltér-erősítés, illetve számolt optikai spektrumok, 800 nm hullámhosszú gerjesztő tér esetén ([78] nyomán).

A maximális erősítés $E/E_0 \approx 4,5$. Ugyanakkor két ugyanilyen részecskét közel helyezve egymáshoz (lásd 12b. ábra), a közeltér-csatolás következtében kialakuló térerősség jóval nagyobb, $E/E_0 \approx 24$. Ezt a – nanorészecskék közötti térrészben kialakuló – nagy térerősséget forrópontnak nevezik (*hotspot*). Továbbá a nanorészecske-dimer külső felületein is nagyobb az erősítés (6,2), mint ami egyetlen nanorészecskével érhető el. A csatolásból származó új plazmon módusok az egyedi nanorészecskére jellemző LSPR-hez képest (12c. ábra) vöröseltolódással jelennek meg (12d. ábra).

Amennyiben rezonáns elektromos térrel történik a gerjesztés, az E/E_0 erősítés 10^2 is lehet [79, 80]. Az ilyen intenzív lokális elektromos tereknek igen nagy szerepük van az ún. felületerősített Raman-spektroszkópiában (SERS), amit a 3.3.1. fejezetben tárgyalok.

2.3. Grafén/plazmonikus nanorészecske hibrid szerkezetek

A grafénből és plazmonikus nanorészecskékből előállított hibrid szerkezetek módosított tulajdonságokkal rendelkezhetnek a grafén és a nanorészecskék között kialakuló kölcsönhatás miatt. Így például töltéstranszfer léphet fel a grafén és a fém nanorészecskék között, amivel hangolni lehet a részecskék LSPR frekvenciáját [81]. Nicolas és munkatársai [81] arany és ezüst nanorészecskéket állítottak elő kvarc, illetve grafénnal fedett kvarc hordozókon. Extinkciós spektroszkópiai mérésekkel azt találták, hogy a grafénon levő arany nanorészecskék LSPR maximuma 13 nm kékeltolódást mutat a grafén nélküli részecskéknél mért csúcshoz képest. Az ezüst nanorészecskék esetén viszont a grafénnal való kölcsönhatás 29 nm vöröseltolódást okozott az LSPR hullámhosszában, a grafén nélküli részecskékre kapott csúcshoz viszonyítva. Megmutatták, hogy az LSPR ellentétes irányú hangolása a grafén különböző típusú elektrosztatikus dőpolásának köszönhető: az arany p -típusú dőpolást indukál a grafénban, míg az ezüst n -típusú dőpolást. Az ezüstenél mért jóval nagyobb mértékű eltolódást azzal magyarázták, hogy ebben az esetben összeadódik az ezüst töltésveszteségéből adódó hatás a grafén törésmutatót

növelő hatásával, ugyanis mindkettő az LSPR hullámhosszának vöröseltolódását okozza.

Niu és munkatársai [82] kimutatták, hogy az LSPR a fém nanorészecskék és a grafén közti távolsággal is hangolható. Üveg hordozókra transzferáltak először grafént, majd Al_2O_3 rétegeket különböző, 0,3 nm-től 1,8 nm-ig terjedő vastagságban. Az Al_2O_3 rétegek tetejére arany nanorészecskéket vittek fel, majd a mintákat spektrofotométerrel vizsgálták transzmissziós üzemmódban. Az összehasonlítás érdekében ugyanilyen mintákat grafén nélkül is előállítottak. Azt találták, hogy a részecskék LSPR hullámhossza 583 nm-ről 566 nm-ig csökkent a grafén-arany távolság – fenti tartományban megadott – növelésével. A grafén nélküli mintákban nem figyeltek meg mérhető eltolódást. A jelenséget a nanorészecskékben gerjesztett felületi plazmonok és a grafén közti elektromágneses csatolás gyengülésével magyarázták, eredményeiket dipólusközelítésben végzett számolásokkal támasztották alá.

Az LSPR-eltolódáson alapuló érzékelés egyik fontos követelménye, hogy a nanorészecskék plazmon-rezonanciája hosszú távon fennmaradjon, azaz a fém nanorészecskék ne oxidálódjanak. Ez különösen fontos pl. ezüst esetén, ami ugyan az egyik legjobb plazmonikus anyag [83], viszont különösen érzékeny a környezeti hatásokra. A levegőben található kéntartalmú gázokkal (hidrogén-szulfid – H_2S , karbonil-szulfid – OCS) reagálva ezüst-szulfid (Ag_2S) képződik az ezüst nanorészecskéken, ami jelentősen rontja azok optikai tulajdonságait. A grafén ideális passziváló fedőrétegnek számít, mivel egyrészt nem engedi át a molekulákat [84], megakadályozva a kénnel való reakciót is, másrészt kellőképpen vékony ahhoz, hogy az érzékelni kívánt molekulák a nanorészecskék közelterébe kerülhessenek. Reed és munkatársai [85] két, periodikusan kialakított ezüst nanoszerkezeteket tartalmazó mintát készítettek, amelyből az egyiket grafén fedőréteggel passziválták. A passzivált és a nem passzivált minták SEM vizsgálatával megmutatták, hogy az ezüst felületén képződött Ag_2S módosítja a nanoszerkezetek morfológiáját. Optikai reflexiós mérésekkel megfigyelték, hogy a nem passzivált minta plazmon-rezonancia hullámhossza 30 nap alatt összesen mintegy 216 nm-t tolódott el, és a rezonancia szinte teljesen megszűnt. Ehhez képest a passzivált minta LSPR-eltolódása ugyanannyi idő alatt csupán 15 nm volt,

és félértékszélessége sem változott jelentősen. Kontrollált módon változtatva a környező közeg törésmutatóját azt találták, hogy a passzívált ezüst nanoszerkezetek RIS érzékenysége (162 nm/RIU) 60%-kal nagyobb, mint hasonló, aranyból készített (nem passzívált) nanoszerkezetek esetén (102 nm/RIU). Ezzel megmutatták, hogy a grafénréteges takarás ígéretes megoldás lehet az ezüst alapú LSPR érzékelők korróziótól való megóvására.

Az ezüst és arany mellett a réz is jó plazmonikus tulajdonságokkal rendelkező fém. Előnye, hogy az előbb említett fémekhez képest olcsóbb, hátránya viszont, hogy gyorsan oxidálódik. Felületének passziválása érdekében Li és munkatársai [86] 1–3 réteg grafénnal fedtek be kvarchordozón előállított réz nanorészecskéket úgy, hogy a grafént közvetlenül a nanorészecskékre növesztették CVD-módszerrel. A grafén fedőrétegek intenzívebb LSPR-csúcsot eredményeztek, illetve megfigyelték, hogy – az elméletnek megfelelően – a grafénrétegek számának növelése a plazmon-rezonancia hullámhosszának vöröseltolódását eredményezte a közeg növekvő törésmutatója miatt. Az LSPR időbeli alakulását 7 napig vizsgálták abszorpciós spektrumok mérésével. Azt találták, hogy a kezdeti, 580 nm-nél mért csúcs 7 nap után teljesen eltűnt a nem passzívált réz nanorészecskék esetén, míg a grafénnal passzívált részecskék LSPR-csúcsa alapvetően stabil maradt, mintegy 30 nm eltolódás mellett. További, a témához kapcsolódó munkákról Alharbi és munkatársai publikáltak áttekintő cikket [87].

Végül röviden megemlítem, hogy Wu és munkatársai [88] grafén/arany nanorészecske hibrid rendszerben nagyobb abszorpciót mutattak ki az LSPR körüli hullámhossztartományban, mint amikor pusztán arany nanorészecskék abszorpcióját mérték. Ez a hatás a grafén/fém-nanorészecske hibrid szerkezeteken alapuló fotodetektorok fejlesztésében hasznosulhat [89]. Továbbá, jelentős számú kutatásban mutatták ki a különböző, grafénnal kombinált nanoszerkezetű fémek előnyös SERS tulajdonságait. Ennek a területnek a fejlődéséről pl. Lai és munkatársai [90], Cao és munkatársai [91], valamint Mhlanga és munkatársai [92] publikáltak összefoglaló cikkeket.

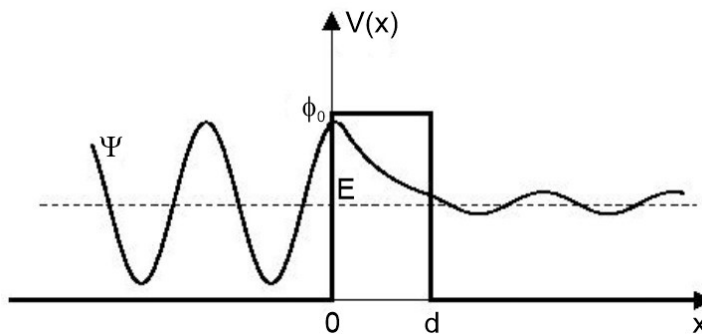
3. Alkalmazott főbb vizsgálati módszerek

3.1. Pásztázó alagút-mikroszkópia (STM) és alagút-spektroszkópia (STS)

Az STM vezető és félvezető felületek atomi felbontású vizsgálatára és módosítására alkalmas [93] eszköz, működési elve a kvantummechanikai alagúteffektuson alapszik. Egydimenziós rendszert tekintve, ha egy E energiájú elektron ϕ_0 magasságú, d szélességű potenciálgátba ütközik, ahol $E < \phi_0$, az elektron nullától különböző valószínűséggel a potenciálgát túloldalán is megtalálható lesz (lásd 13. ábra). Ennek az alagúthatásnak a valószínűségét a

$$T \propto e^{-2\kappa d} \quad (11)$$

összefüggés adja meg, ahol $\kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(\phi_0 - E)}$, m az elektron tömege, és feltételezzük, hogy $\kappa d \gg 1$.

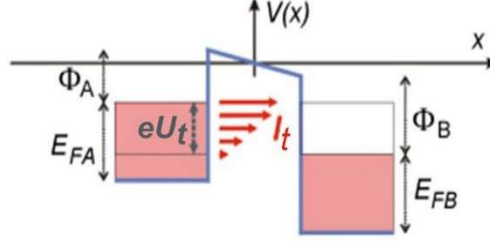


13. ábra. E energiájú elektron Ψ hullámfüggvényének sematikus ábrázolása ϕ_0 magasságú, d szélességű, derékszögű potenciálgáton való alagutazás során.

STM esetén egy hegyes tűvel közelítjük meg a mintát néhány ångström távolságra, és a potenciálgát maga a tű és a minta közötti vákuum, amelynek ϕ_0 magasságát a tű és a minta kilépési munkái határozzák meg. Fémek esetén a kilépési munka tipikusan $\phi_0 \approx 4 - 5 \text{ eV}$, így $\kappa \approx 1 \text{ Å}^{-1}$, amiből az következtethető, hogy a tű–minta távolság 1 Å -mel való növelése (csökkentése) az alagutazási valószínűséget egy nagyságrenddel csökkenti (növeli).

Egy fém-szigetelő-fém átmenet esetén, ha a szigetelő réteg elég vékony, elektronok alagutaznak egyik fémből a másikba, de csak addig, amíg a Fermi-

energiák (kémiai potenciálok) kiegyenlítődnek. Előfeszítést alkalmazva (U_t), a további alagutazási valószínűség asszimmetrikus lesz, és mérhető (alagút)áramot kapunk (I_t). Ezt szemlélteti a 14. ábra egy dimenzióban.



14. ábra. Egy A és egy B fémelektroda közötti alagutazás [94]. E_{FA}, Φ_A , valamint E_{FB}, Φ_B jelölik az A és a B elektróda Fermi-energiáját, illetve kilépési munkáját. I_t alagútáram folyik az előfeszítés által meghatározott eU_t intervallumban. A piros nyilak hosszúsága azt jelöli, hogy a nagyobb energiájú elektronok I_t -hez való járuléka nagyobb, mivel alagutazási valószínűségük is nagyobb.

Az elsőrendű perturbációszámítás elmélete alapján és egymástól független fémelektrodák közelítésben az alagútáram az alábbi formában írható fel [95]:

$$I_t = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} ((f(E_\mu)[1 - f(E_\nu)] - f(E_\nu)[1 - f(E_\mu)]) |M_{\mu,\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu + eU_t), \quad (12)$$

ahol $f(E) = \left(1 + \exp\left[E/k_B T\right]\right)^{-1}$ a Fermi-Dirac eloszlási függvény, ahol a μ, ν a tűre, ill. a mintára vonatkozó indexek, $M_{\mu,\nu}$ az alagútátmenet mátrixeleme a Ψ_μ és Ψ_ν állapotok között, ezek energiája pedig E_μ , illetve E_ν . A fenti összefüggésben mind a mintából a tűbe, mind a tűből a mintába való alagúthatás figyelembe van véve, a Dirac δ függvény pedig az alagutazás során megmaradó energiára utal. Alacsony hőmérsékleten és kis előfeszítés esetén az alagútáram egyszerűbben is kifejezhető:

$$I_t = \frac{2\pi e^2}{\hbar} U_t \sum_{\mu,\nu} |M_{\mu,\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_F) \delta(E_\nu - E_F), \quad (13)$$

ahol E_F a Fermi-energia. A mátrixelem számolására Bardeen a következő összefüggést javasolta [96]:

$$M_{\mu,\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int dS (\Psi_\mu^* \nabla \Psi_\nu - \Psi_\nu \nabla \Psi_\mu^*), \quad (14)$$

ahol S tetszőleges felület lehet, amelyen keresztül az alagútáram megjelenik. Tersoff-Hamann közelítésben [97] a tű annyira hegyesnek tekinthető, hogy a

tűhegyet jelentő egyetlen – a mintához legközelebb levő – atom járul hozzá az alagútáramhoz. Ebben az esetben ennek az atomnak a hullámfüggvénye egy gömbszimmetrikus, s -típusú pályával írható le:

$$\Psi_\mu = A_\mu \frac{e^{-\kappa|r-r_0|}}{\kappa|r-r_0|}, \quad (15)$$

ahol $\mathbf{r}_0$ a tű helyvektora, A_μ pedig a normálásból adódó konstans. Ebben az esetben a mátrixelem:

$$M_{\mu,\nu} = \frac{2\pi\hbar^2}{m\kappa} A_\mu \Psi_\nu(\mathbf{r}_0), \quad (16)$$

és az alagútáramra az alábbi összefüggést kapjuk:

$$I_t = U_t \frac{e^2(2\pi)^3\hbar^3}{m^2\kappa^2} \sum_\mu |A_\mu|^2 \delta(E_\mu - E_F) \sum_\nu |\Psi_\nu(\mathbf{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F), \quad (17)$$

ami a következő alakba írható át:

$$I_t = U_t C \rho_{t\ddot{u}}(E_F) \rho_{minta}(\mathbf{r}_0, E_F), \quad (18)$$

ahol $\rho_{t\ddot{u}}(E_F) = \sum_\mu |A_\mu|^2 \delta(E_\mu - E_F)$ és $\rho_{minta}(\mathbf{r}_0, E_F) = \sum_\nu |\Psi_\nu(\mathbf{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F)$ a tű, illetve a minta lokális állapotsűrűségeinek kifejezései, C pedig egy konstans. A (18)-as összefüggés csak alacsony hőmérsékleten és kis előfeszítés ($eU_t \ll \phi_0$) esetén érvényes. Egy realisztikusabb leírásban figyelembe kell venni az összes állapotot, ami hozzájárul az alagútáramhoz, vagyis integrálni kell az E_F és $E_F + eU_t$ közötti energiájú állapotokra [98]:

$$I_t(\mathbf{r}_0, U_t) \propto \int_{E_F}^{E_F+eU_t} \rho_{t\ddot{u}}(E - eU_t) \rho_{minta}(\mathbf{r}_0, E) T(E, U_t, d) dE. \quad (19)$$

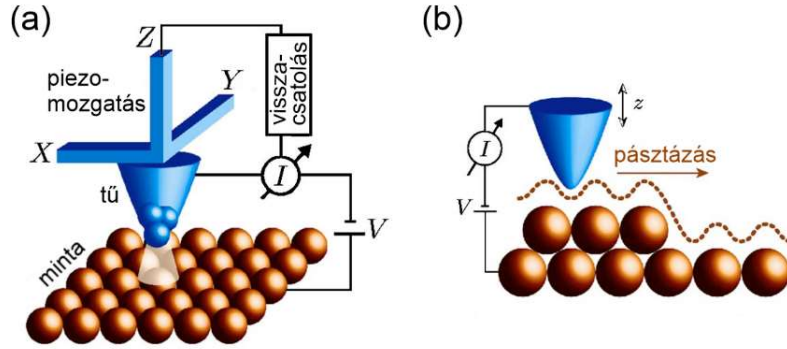
Az alagútáram fenti, általánosabb kifejezésében figyelembe vettük, hogy az alagúthatás T valószínűsége, amit korábban a (11)-es összefüggéssel adtunk meg, függ az U_t előfeszítéstől is.

A gyakorlatban az STM-et legtöbbször az ún. *állandó áramú üzemmódban* használjuk, amikor a tűt úgy pásztázzuk az (x, y) síkban, a minta közelében, hogy az alagútáram állandó értéken maradjon. Ez egy visszacsatoló hurok segítségével valósul meg (lásd 15a. ábra). Ilyenkor a mért $z(x, y)$ -felület a tű z irányú (függőleges) mozgásából adódik, ami az áram állandó értéken tartásához szükséges (15b. ábra). Ha feltételezzük, hogy a (19)-es összefüggés integrandusában minden mennyiség állandó (nulladik közelítés), akkor a mért $z(x, y)$ -felület a minta topográfiáját adja meg. A valóságban azonban ρ_{minta} a

helytől is függhet, ezért a mért felület együttesen tartalmaz topográfiai és elektronszerkezeti információt. Feltételezve, hogy $\rho_{tű}$ és T elhanyagolható mértékben függ az energiától, az alagútáram a következő alakra egyszerűsödik:

$$I_t(\mathbf{r}_0, U_t) \propto \int_{E_F}^{E_F + e U_t} \rho_{minta}(\mathbf{r}_0, E) dE, \quad (20)$$

azaz, állandó áramú üzemmódban (és a fenti közelítésben) egy állandó állapotsűrűségű $z(x, y)$ -felületet mérünk.



15. ábra. Az STM sematikus ábrája ([99] alapján). (a) A tűt piezoelektromos kerámiák mozgatják a minta felett. Egy visszacsatoló áramkör szabályozza a tű függőleges (z) irányú mozgását. (b) Állandó áramú üzemmód: rögzített V előfeszítés mellett az x, y pásztázás során az alagútáramot minden pontban egy adott állandó értéken tartjuk (z irányú mozgatással) a visszacsatoló hurok segítségével. A tű $z(x)$ mozgását szaggatott vonal, míg a pásztázás irányát nyíl jelöli.

Spektroszkópiai üzemmódban (STS) a tűt rögzítjük egy kiválasztott ($\mathbf{r}_0$) pontban, kikapcsoljuk a visszacsatoló hurkot, majd áram-feszültség karakterisztikát mérünk, az $I_t(\mathbf{r}_0, U_t)$ görbét. A (20)-as képlet alapján a mért görbe elsőrendű differenciálja arányos a minta állapotsűrűségével:

$$\frac{dI_t}{dU_t} \propto \rho_{minta}(\mathbf{r}_0, E_F + eU_t). \quad (21)$$

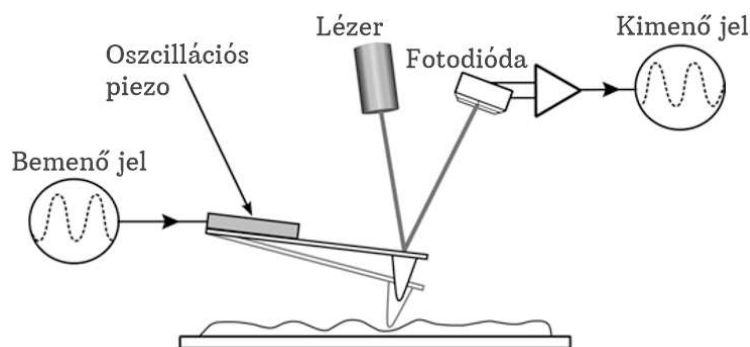
Látható, hogy STS-mérésekkel lehetőségünk van feltérképezni a minta állapotsűrűség-függvényét bármely kiválasztott pontban.

Az STM- és STS-módszerről további, részletes leírás például a R. Wiesendanger és H.-J. Güntherodt által szerkesztett könyvekben található [100].

3.2. Atomierő-mikroszkópia (AFM)

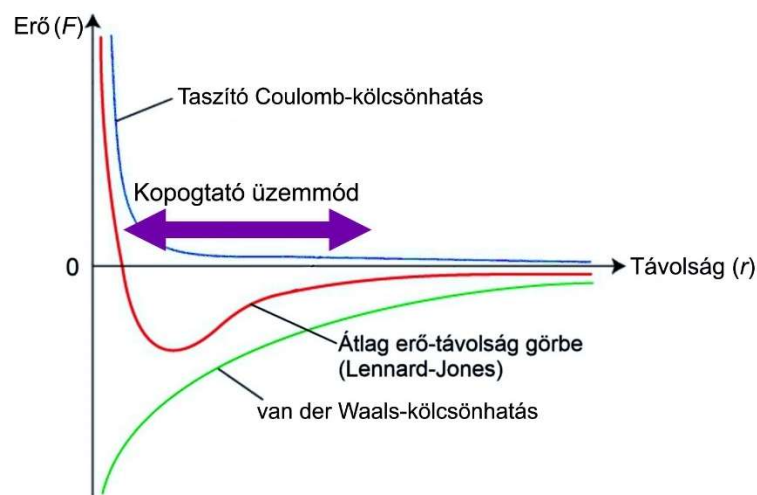
Az AFM a pásztázószondás módszerek családjának egyik legfontosabb eszköze [101], itt szintén egy hegyes tűvel pásztázzuk a felületet. Ebben az esetben viszont a tű–minta közti kölcsönhatási erő határozza meg a képalkotást. Ezért nagy előnye az STM-hez képest, hogy nemcsak fémes, hanem szinte bármely felület leképezhető, amelynek érdekessége a nanométeres skálán van (de legfeljebb néhány mikrométer, a piezo-mozgatótól függően). Az AFM-tű egy laprugóra van rögzítve, melynek felső oldalát lézerfény világítja meg (lásd 16. ábra). A laprugóról visszaverődő lézerfényt egy négysegmensű fotodióda érzékeli. Az ún. kontakt üzemmódban a tűt érintkezésig közelítjük a mintához. Ilyenkor a laprugó kissé elhajlik, így a fotodiódát megvilágító lézerfolt is elmozdul, azaz változik a fotodióda szegmenseire eső intenzitás. Ebben az üzemmódban a visszacsatoló elektronika a laprugó elhajlását tartja állandónak az x, y pásztázás során, a tű–minta távolság szabályozásával. Ez egyenértékű azzal, hogy a tű–minta közti F taszító erő állandó értéken marad. Ha az F erő egy pontban megnő, akkor a folyamatos szabályozás miatt a z -érték is megnő, így a mért $z(x, y)$ értékek a minta topográfiáját adják meg.

Az AFM egyik leggyakrabban használt üzemmódja a kopogtató (tapping) mód [102]. Ebben az esetben a laprugót egy gerjesztő (szinuszos) jel rezgésbe hozza a sajátfrekvenciához közeli frekvencián (16. ábra).



16. ábra. Az AFM sematikus felépítése és működése kopogtató üzemmódban ([103] alapján).

Távol a mintától a laprugó szabadon oszcillál adott amplitúdóval. A mintához közelítve a tű rezgése megváltozik a tű–minta közti kölcsönhatási erő következtében (csillapított rezgés). A rezgés amplitúdója csökken, ill. a fázisa is megváltozik. Ilyenkor a visszacsatoló hurok a rezgés amplitúdóját tartja állandó értéken a z távolság változtatásával, ezzel állandó tű–minta kölcsönhatást biztosítva a pásztázás során. A kölcsönhatás ebben az üzemmódban a vonzó erők tartományában marad (17. ábra). A minta topográfiai képét a kontakt módhoz hasonlóan a tű–minta távolság értékei adják.

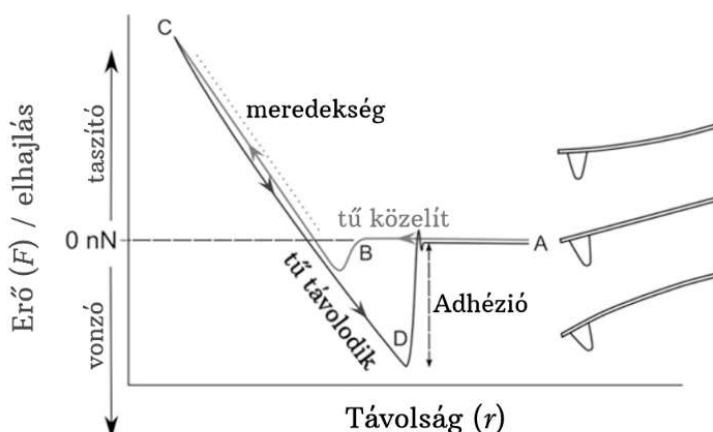


17. ábra. Kopogtató üzemmódban a tű–minta kölcsönhatási erő a lila sávval jelölt tartományban mozog. Az ábrán külön jelöltem az $F_C \sim r^{-12}$ Coulomb-kölcsönhatást (kék), az $F_{vdW} \sim -r^{-6}$ van der Waals-kölcsönhatást (zöld), ill. ezek eredő görbét, a Lennard-Jones-potenciált (piros).

A topográfián kívül a berendezés a rezgés fázisát (φ) is méri. A $z(x, y)$ adatokkal párhuzamosan általában egy $\varphi(x, y)$ térkép is rögzítésre kerül. Különböző anyagok gyakran különböző mértékben módosítják a φ -t. Ezért a fázistérkép igen hasznos lehet, mivel a minta inhomogenitásáról is információt kaphatunk.

Az AFM-mérések során lehetőség van arra, hogy a tűt adott (x, y) helyzetben rögzítsük, majd a tű–minta távolságot változtatva megmérjük a laprugó elhajlását. Ez az ún. erő-spektroszkópia üzemmód, amikor erő–távolság ($F(r)$) görbét mérünk (lásd 18. ábra). Az $F(r)$ görbék segítségével egy-egy kiválasztott pontban vizsgálhatjuk az adhéziót, vagy a minta mechanikai tulajdonságait (nanoindentáció) [103].

Az AFM-technikának egy viszonylag új üzemmódja a *Bruker* által fejlesztett „PeakForce Tapping” üzemmód (csúcserő kopogtatás), a kopogtató üzemmódú térképezést kombinálja az erő-spektroszkópiával. A tű rezgetése itt a sajátfrekvenciánál jóval alacsonyabb frekvencián történik (2 kHz), továbbá a pásztázás során a kép minden egyes pontján mér egy teljes erő–távolság görbét. A topográfiai leképezéshez az egyes erőgörbék – felhasználó által szabadon módosítható – erőcsúcsait használja (C pont a 18. ábrán) visszacsatoló jelként. A pixelenként mért $F(r)$ görbék nem kerülnek mentésre. Ehelyett a vezérlő szoftver már mérés közben elemzi az erőgörbéket, kiolvassa és megjeleníti a lényeges paramétereket, mint például a maximális adhézio értékét (D pont a 18. ábrán). Így a mechanikai tulajdonságokról is térképet készíthetünk, a topográfiával megegyező felbontással.



18. ábra. Tipikus erő–távolság görbe, erő-spektroszkópia üzemmódban mérve ([103] alapján). A mérés két részből áll, először egy távoli A pontból egy választható, a mintához közeli C pontig közelítjük, majd a második részben távolítjuk a tűt a mintától. Az A pontban a tű távol van a felülettől, nincs lényeges kölcsönhatás. A B pontban a fellépő vonzó erők hatására a tű elkezdi elhajlani a felület felé. Tovább közelítve taszító kölcsönhatás lép fel, mely egyre növekszik a C pontig. Visszafelé haladva a taszító kölcsönhatás fokozatosan átvált vonzásba, majd a D pontnál a távolodó laprugó legyőzi a tű–minta közti adhéziót, és a tű elengedi a felületet.

Alapesetben az AFM-méréseknél nem ismerjük a tű és a minta között fellépő erők pontos értékét, de a minta topográfiájának méréséhez ez nem is szükséges. Kvantitatív mérésekhez előbb kalibrálni kell a berendezést a laprugó mechanikai tulajdonságaival. Az egyik meghatározandó paraméter az ún. érzékenység (mértékegysége nm/V), amely megmutatja, hogy a lézerfolt

helyzetének adott változása a fotodiódán mekkora laprugó elhajlásnak felel meg. Ezt az érzékenységet az erő–távolság görbék lineáris szakaszán mért meredekség-érték (18. ábra) adja meg. A másik paraméter a laprugó rugóállandója (k). A geometriai méretek ismeretében a k becsülhető (és a szoftverben megadható), viszont valódi értéke jelentősen eltérhet ettől a névleges adattól. Az általam használt *MultiMode 8* (Bruker) AFM rendszeren lehetőség van meghatározni a rugóállandót („thermal tune” funkció). A módszer lényege, hogy a mintától eltávolított laprugót szabadon hagyva, a szoftver méri a termikus fluktuációk által okozott q kitéréseket, majd a kitérések négyzetes átlagából kiszámolja a rugóállandót a $k = k_B T / \langle q^2 \rangle$ összefüggés alapján [104]. A fenti két paraméter ismeretében már kvantitatívan is lehet mérni a tű–minta közti erőket, illetve jól meghatározott erővel hatást gyakorolni a minta felületére. A *PeakForce Tapping* üzemmódban végzett kvantitatív mérési eljárás a *PeakForce QNM* (*quantitative nanomechanics*) néven ismert.

Az értekezésben bemutatott vizsgálatok esetén a fent említett kopogtató és *PeakForce Tapping* üzemmódokat használtam. Részletesebb leírás az AFM működési módjairól például P. Eaton és P. West [103], valamint S. N. Maganov és M.-H. Whangbo [105] könyvében található.

3.3. Raman-spektroszkópia

A fény és az anyag kölcsönhatása során végbemenő egyik alapvető jelenség a szórás, amely lehet rugalmas vagy rugalmatlan. Előbbi esetben a fény az eredeti frekvenciával halad tovább a szórt irányba (Rayleigh-szórás). Az anyaggal kölcsönható fénynek igen kis része szóródik rugalmatlanul, ilyenkor a szórt fény frekvenciája különbözik a beérkező fény frekvenciájától. Rugalmatlan (Raman) szórásról először 1928-ban figyelt meg Raman és Krishnan [106], és tőlük függetlenül Landsberg és Mandelstam [107].

A Raman-effektus tárgyalásához tekintsünk klasszikus képben egy kétatomos molekulát, amely Ω_R karakterisztikus frekvenciával rezeg. Az atomok közti távolság $x(t) = x_0 \cos(\Omega_R t)$ szerint változik, ahol x_0 a rezgés amplitúdója. A

molekula α polarizálhatósága függ az x -től. Kis elmozdulások esetén α Taylor-sorba fejthető az α_0 egyensúlyi értéke körül. Elsőrendű közelítésben

$$\alpha(t) = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial x}\right)_0 x(t). \quad (22)$$

Egy gerjesztő $E(t) = E_0 \cos(\omega_p t)$ elektromos tér a molekulában

$$\mu(t) = \varepsilon_0 \alpha(t) E(t) \quad (23)$$

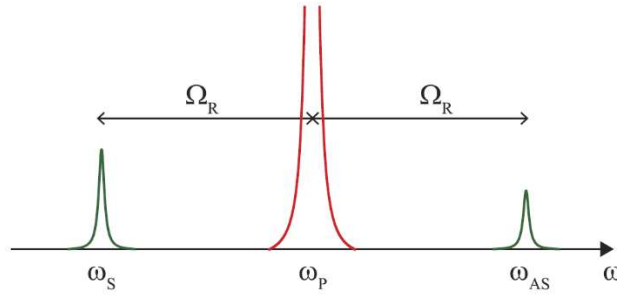
dipólusmomentumot indukál, ahol ε_0 a vákuum permittivitása. A polarizálhatóság (22)-es alakját a (23)-as összefüggésbe helyettesítve a következőt kapjuk:

$$\begin{aligned} \mu(t) &= \varepsilon_0 \left[\alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial x}\right)_0 x_0 \cos(\Omega_R t) \right] E_0 \cos(\omega_p t) = \\ &= \varepsilon_0 \alpha_0 E_0 \cos(\omega_p t) + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \left(\frac{\partial\alpha}{\partial x}\right)_0 x_0 E_0 \cos[(\omega_p - \Omega_R)t] + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \left(\frac{\partial\alpha}{\partial x}\right)_0 x_0 E_0 \cos[(\omega_p + \Omega_R)t]. \end{aligned} \quad (24)$$

Az első, ω_p frekvenciás tag a Rayleigh-szórásnak felel meg. A második tag egy $\omega_S = \omega_p - \Omega_R$ frekvenciájú, ún. Stokes-szórásról ír le, míg a harmadik tag egy $\omega_{AS} = \omega_p + \Omega_R$ frekvenciájú, ún. anti-Stokes-szórásról. Látható, hogy azon rezgési módusok lesznek Raman-aktívak, amelyek esetén a polarizálhatóság változik, azaz $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial x}\right)_0 \neq 0$. A Raman-spektroszkópiában általában a Stokes-szórásról vizsgáljuk, melynek intenzitása az indukált dipólusmomentum által kibocsátott összteljesítménnyel arányos [108]:

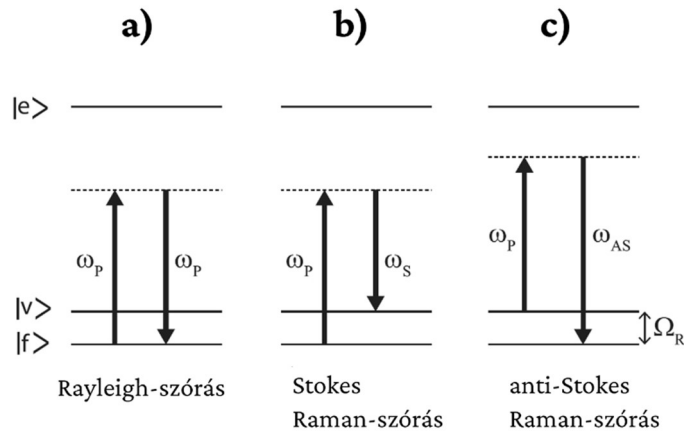
$$I_S \propto \left(\frac{\partial\alpha}{\partial x}\right)_0^2 \cdot (\omega_p - \Omega_R)^4 \cdot E_0^2. \quad (25)$$

Az anti-Stokes-szórás intenzitása kisebb a Stokes-szórás intenzitásánál (19. ábra), mivel termikus egyensúlyban a gerjesztett állapot betöltöttsége kisebb, mint az alapállapoté. A kétféle szórás intenzitása csak végtelen hőmérséklet esetén lenne egyenlő.



19. ábra. Raman-szórás egy Ω_R frekvenciával rezgő molekula esetén ([109] nyomán). Az anti-Stokes (ω_{AS}) szórt fény intenzitása kisebb a Stokes (ω_S) fény intenzitásánál.

Kvantummechanikai képen fotonok szórásával írhatjuk le a Raman-effektust: a bejövő foton a molekulát egy közbenső, virtuális állapotba gerjeszti, ahonnan az fotonkibocsátással relaxálódik. Rayleigh-szórás esetén a kibocsátott foton energiája megegyezik a bejövő foton energiájával (lásd 20a. ábra).



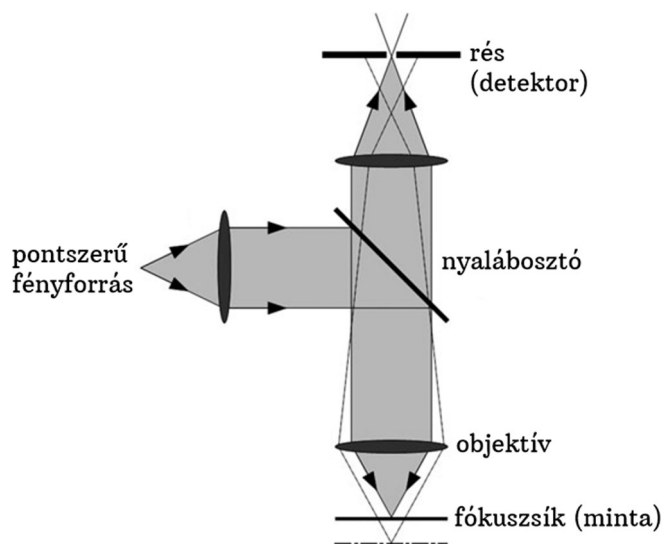
20. ábra. A Raman-szórás szemléltetése energiadiagramokkal ([109] nyomán): $|f\rangle$ – alapállapot, $|v\rangle$ – első gerjesztett rezgési állapot, $|e\rangle$ – gerjesztett elektronállapot.

Stokes-szórásnál a molekula az $|f\rangle$ alapállapotból $|v\rangle$ gerjesztett rezgési állapotba kerül (fononkeltés), miközben a kimenő foton energiája kisebb (20b. ábra), míg anti-Stokes-szórás esetén a $|v\rangle$ rezgési állapotból $|f\rangle$ alapállapotba relaxálódik (fononkioltás), és a kibocsátott foton energiája nagyobb (20c. ábra). A polarizálhatóság változásának kvantummechanikai leírásból származtatott alakja [108]:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{fi} = \sum_r \left\{ \frac{\langle f|\mu_\rho|r\rangle\langle r|\mu_\sigma|i\rangle}{\hbar\omega_{ri}-\hbar\omega_p-i\Gamma_r} + \frac{\langle f|\mu_\sigma|r\rangle\langle r|\mu_\rho|i\rangle}{\hbar\omega_{rf}-\hbar\omega_p-i\Gamma_r} \right\}, \quad (26)$$

ahol i, r, f jelöli a szórási folyamat kezdeti, közbenső, és végső állapotát, ρ, σ az x, y , vagy z irányú komponenseket jelölő indexek, ω_p a gerjesztő (lézer) fény frekvenciája, ω_{ri} és ω_{rf} pedig a megfelelő állapotok frekvenciái közti különbség. Γ_r az r állapot szélessége, az $i\Gamma_r$ tag pedig egy csillapítási állandó. Normál Raman-szórás esetén $\omega_p \ll \omega_{ri}$. Ha viszont $\omega_p \approx \omega_{ri}$ (valós elektronállapotot gerjeszt a fény), akkor a (26)-os zárójeles kifejezés első tagjának nevezője nagyon kicsi lesz, ezért ez a tag és az ennek megfelelő Raman-szórás intenzitása sok nagyságrenddel megnő. Ezt a jelenséget nevezzük *rezonáns Raman-szórásnak*.

Az értekezésben bemutatott Raman-spektroszkópiai vizsgálatokat egy WITec alpha300 RSA+ típusú berendezésen végeztem, konfokális elrendezésben (lásd 21. ábra).



21. ábra. Konfokális mikroszkóp fő részei ([108] nyomán).

A konfokális rendszer lényege, hogy egy pontszerű fényforrást (szálcátolt lézerforrás) fókuszál a mintára. A fókuszált nyaláb méretét az alkalmazott lézer hullámhossza határozza meg. A mintáról visszavert fényt egy további lencse segítségével egy résre fókuszálja. Raman-mérések esetén a résből közvetlenül egy üvegszálba csatol be a fény, majd ezen keresztül jut a spektrométerbe. A rés átmérője úgy van megválasztva, hogy a fókuszált nyalábnak csak a középső része megy át rajta. Ahogy a 21. ábrán is látható, a nyalábnak az a része, amely nem a fókusz síkból érkezik, nem tud áthaladni a résen. Nagy előnye a konfokális

rendszernek, hogy pásztázni lehet a mintát az objektívlencse alatt, piezomozgatók segítségével, így Raman-térképet lehet készíteni a minta felületéről.

3.3.1. Felületerősített Raman-spektroszkópia

Felület által erősített Raman-szórás először Fleischmann figyelt meg 1974-ben [110], ezüstfelületen adszorbeált piridin molekulák spektrumait vizsgálva. A jelenséget 1977-ben a Raman-szórás hatékonyságának növekedésével magyarázta Jeanmaire és Van Duyne [111], valamint Albrecht és Creighton [112], akik öt nagyságrenddel nagyobb intenzitású Raman-jelet mértek a nem-adszorbeált piridin jeléhez képest. Azóta a felületerősített Raman-spektroszkópia (*Surface-Enhanced Raman Spectroscopy* - SERS) széles körben elterjedt analitikai vizsgálati módszerré fejlődött [113]. Bebizonyosodott, hogy sokféle molekuláról kaphatunk néhány nagyságrenddel intenzívebb Raman-jelet, ha megfelelően preparált fémfelületen, vagy fém nanorészecskéken vannak adszorbeálódva. Emiatt sokkal kevesebb anyagmennyiségre van szükség (pl. pikomólnyi), szélsőséges esetben a módszer akár egyetlen molekulára is érzékeny lehet [114].

Ahogy fentebb is tárgyaltuk, a Raman-szórás intenzitása a μ indukált dipólusmomentum által kibocsátott összteljesítménnyel arányos (25). Mivel μ az α polarizálhatóság és az E elektromos tér szorzata (23), két komplementer erősítési mechanizmus különböztethető meg: az egyik az elektromágneses, amely az E -t növeli, a másik a kémiai mechanizmus, amikor α növekszik. Az elektromágneses erősítés egyszerű leírásához tekintsünk egy ϵ_m dielektromos állandójú közegben található izolált, gömb alakú fém nanorészecskét, ϵ dielektromos függvénnel. Lézerfény-megvilágítás esetén az elektromos tér a fém nanorészecske közelében felírható [115], mint

$$E_r = E_0 \cos \theta + g \left(\frac{R^3}{r^3} \right) E_0 \cos \theta, \quad (27)$$

ahol E_r az eredő elektromos tér a nanorészecskétől r távolságra, R a nanorészecske sugara, θ a gerjesztő E_0 térhez viszonyított irány, g pedig az alábbi összefüggéssel kifejezett állandó (ω_p a gerjesztő lézer frekvenciája):

$$g = \left(\frac{\varepsilon(\omega_p) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega_p) + 2\varepsilon_m} \right). \quad (28)$$

Látható, hogy g akkor lesz maximális, amikor $\varepsilon = -2\varepsilon_m$. A frekvencia, ahol ez a feltétel teljesül, a 2.2. fejezetben már tárgyalt plazmon-rezonancia frekvenciája, amikor a felületi plazmonok gerjesztése jelentősen növeli a nanorészecskében a lokális elektromos teret. Ez a lokális tér a gerjesztő térrel szinkronizált, de annál sokkal nagyobb. A fém nanorészecske felületére adszorbeált molekulák ezzel a növelt térrel hatnak kölcsön.

Kémiai erősítés [116] akkor lép fel, amikor kémiai kötés jön létre az adszorbeált molekula és a fém között (kemisorpció). Az ilyen molekula-fém rendszer kialakulása [117, 118] megnöveli a molekula α polarizálhatóságát a fém elektronjaival való kölcsönhatás miatt. Ezekben a rendszerekben lehetővé válik, hogy elektromos töltés kerüljön át a fém vezetési sávból a betöltetlen molekulaorbitálókra (töltéstranszfer), vagy fordítva. Ilyen kontextusban a kémiai erősítési mechanizmus egy felület által indukált rezonáns Raman-effektusként is felfogható.

Bár fogalmilag két különálló mechanizmusról van szó, az elektromágneses és kémiai erősítés nem függetleníthető egymástól teljes mértékben, a kettő közti viszony máig nem tisztázott. Kémiai erősítés nyilván csak a felülettel közvetlenül érintkező molekulák esetén jön létre. Bár az elektromágneses erősítés hosszabb hatótávolságú, az $1/r^3$ függés miatt (27) ez a mechanizmus is a felülethez legközelebb levő molekulák esetén a legjelentősebb. Az általános megállapítás az, hogy az elektromágneses mechanizmus nagyobb szerepet játszik a Raman-effektus erősítésében, mint a kémiai mechanizmus [115]. Az elméleti SERS erősítési tényezőt (EF) az alábbi összefüggés adja meg [113]:

$$EF(\omega_p) = \frac{|E_r(\omega_p)|^2 |E_r(\omega_p - \Omega_R)|^2}{|E_0|^4}, \quad (29)$$

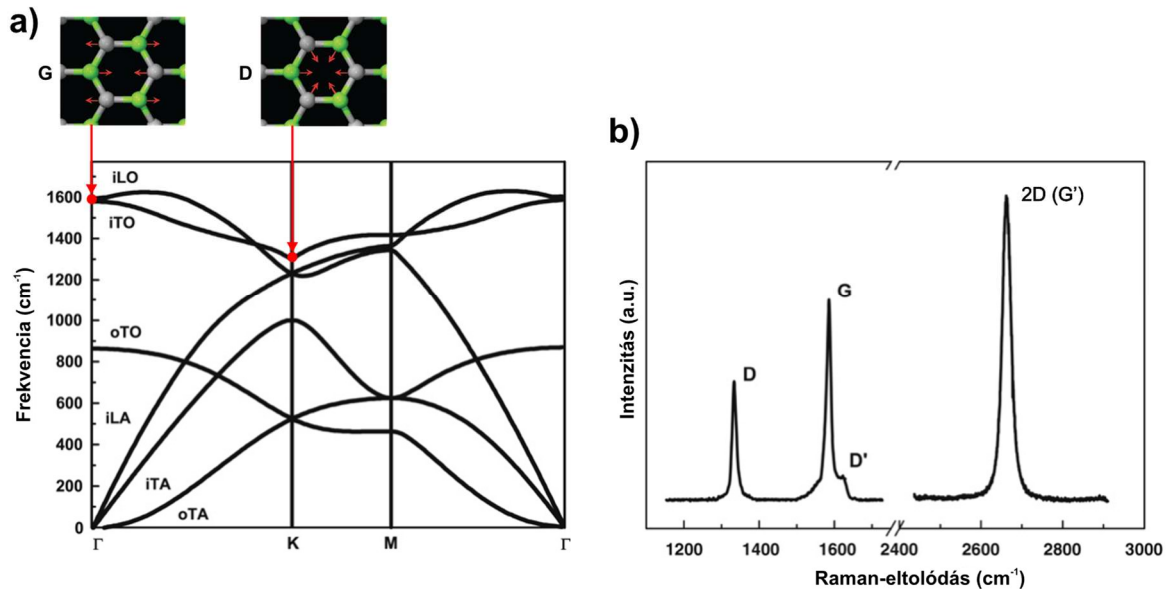
ami azt mutatja, hogy a teljes erősítés mind a gerjesztő, mind a szórt (Stokes) terek erősítéséből származik. Az erősítési tényező kísérletekből történő meghatározására leggyakrabban az ún. normalizált erősítési faktort (NEF) használják [119]:

$$NEF = \frac{I_{SERS}/N_{surf}}{I_{RS}/N_{vol}}, \quad (30)$$

ahol I_{SERS} és I_{RS} a felületerősített, ill. normál Raman-szórási intenzitások, N_{surf} a felületre adszorbeált, a SERS-folyamatban résztvevő molekulák száma, N_{vol} pedig a teljes gerjesztett térfogatban levő molekulák száma.

3.3.2. A grafén Raman-spektruma

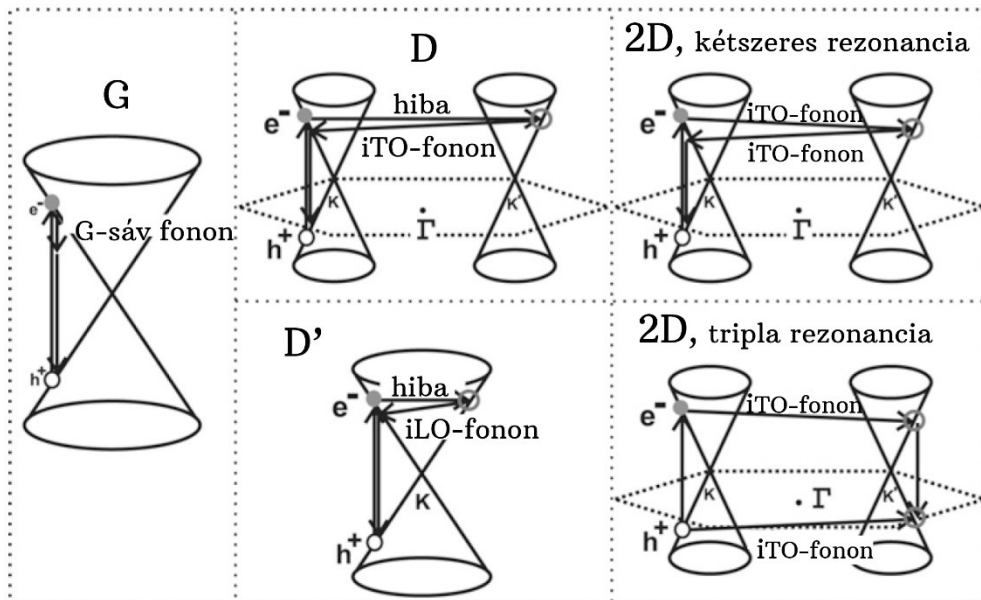
A grafén Raman-spektrumának értelmezéséhez fontos látni a grafén fononjainak diszperziós relációját (22a. ábra). A grafén elemi cellája két szénatomot tartalmaz (A és B, lásd 2.1.1. fejezet), ezért összesen hat fonon-ág van, közülük három akusztikus (A) és három optikai (O). Ezek közül egy-egy ág a grafén síkjára merőleges rezgéseknek felel meg (o), kettő-kettő pedig a síkkal párhuzamos rezgéseknek (i). Továbbá, a fononmódusok hosszirányú (L) vagy keresztirányú (T) besorolásuk attól függően, hogy a rezgés az A-B szén-szén elsőszomszéd-távolság irányával párhuzamos vagy arra merőleges. Így, az első Brillouin-zóna (BZ) ΓM és ΓK irányai mentén a hat fonon-ágot iLO , iTO , oTO , iLA , iTA , és oTA betűkombinációkkal jelölik (22a. ábra).



22. ábra. (a) A grafén fononjainak számolt diszperziós relációja. Két Raman-aktív módus (G és D) pirossal kiemelve ([120] és [121] nyomán). (b) Grafén Raman-spektruma, a legjelentősebb csúcsok jelölésével, 514 nm-es lézerrel való megvilágítással ([120] nyomán).

A BZ közepén (Γ -pont) az iLO és iTO optikai módusok degeneráltak, és E_{2g} szimmetriával rendelkeznek. Ezek a módusok az A és B alrácson levő szénatomok ellentétes rezgéseinek felelnek meg (bal betétábra a 22a. ábrán), ill. ezek adják a Raman-spektrum G -csúcsát (1581 cm^{-1} , 22b. ábra), mint az egyetlen elsőrendű Raman-szórás eredményét. A G -sáv frekvenciája (ω_G) nem függ a gerjesztő lézer energiájától ($E_{\text{lézer}}$). Megjegyzendő továbbá, hogy grafén esetén mindig valós elektronállapotba gerjeszt a lézer, ezért a fény rugalmatlan szórása mindig rezonáns szórás.

A D - és $2D$ - (más elnevezéssel G') sávok másodrendű folyamatok eredményei, ezen csúcsok frekvenciája változik $E_{\text{lézer}}$ függvényében. A D -sáv ω_D frekvenciája (1350 cm^{-1} körül a 22b. ábrán) lineárisan növekszik, növekvő $E_{\text{lézer}}$ mellett, és $(\partial\omega_D/\partial E_{\text{lézer}}) \approx 50\text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ [122], míg a $2D$ -sáv ω_{2D} ($\approx 2700\text{ cm}^{-1}$ a 22b. ábrán) frekvenciájának diszperziója ennek kétszerese: $(\partial\omega_{2D}/\partial E_{\text{lézer}}) \approx 100\text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ [120]. Megjegyzendő, hogy ω_{2D} közel kétszerese ω_D -nek (innen kapta a $2D$ elnevezést). A D - és $2D$ -sávok diszperzív viselkedése az ún. kétszeresen rezonáns Raman-szórásból származik (lásd 23. ábra).



23. ábra. Jellemző Raman-szórási átmenetek grafénban ([120] nyomán).

A D -sáv esetén a grafén K -völgyben gerjesztett elektronja ponthibán vagy szemcsehatáron rugalmasan szóródik a K' -völgybe, majd egy K -pont körüli iTO -

fonon keltésével visszatér a K -völgybe, ahonnan foton kibocsátásával relaxálódik. Ez a fonon a szénatom-hatszögek lélegző módusának felel meg (jobb betétábra a 22a. ábrán). A $2D$ -sáv esetén két rugalmatlan szórási folyamat történik, a gerjesztett elektron egy iTO -fonon keltéssel átkerül a K' -völgybe, majd egy második, ellentétes impulzusú iTO fononszórással visszakerül a K -völgybe, és relaxálódik. Ezzel egyenértékű folyamat, ha az elektron előbb a K' -völgyben relaxálódik, és utána kerül vissza a K -völgybe a második fononon való szórással. A fentiek alapján a D - és $2D$ - sávok $K - K'$ ún. völgyközi szórásból (intervalley scattering) származnak. A D' -sávot 1620 cm^{-1} frekvenciánál viszont K (vagy K') völgyön belüli szórás (intravalley scattering) eredményezi, amikor egy kis impulzusú iLO -fonon keltése mellett az elektron rugalmasan szóródik vissza egy hibán [123].

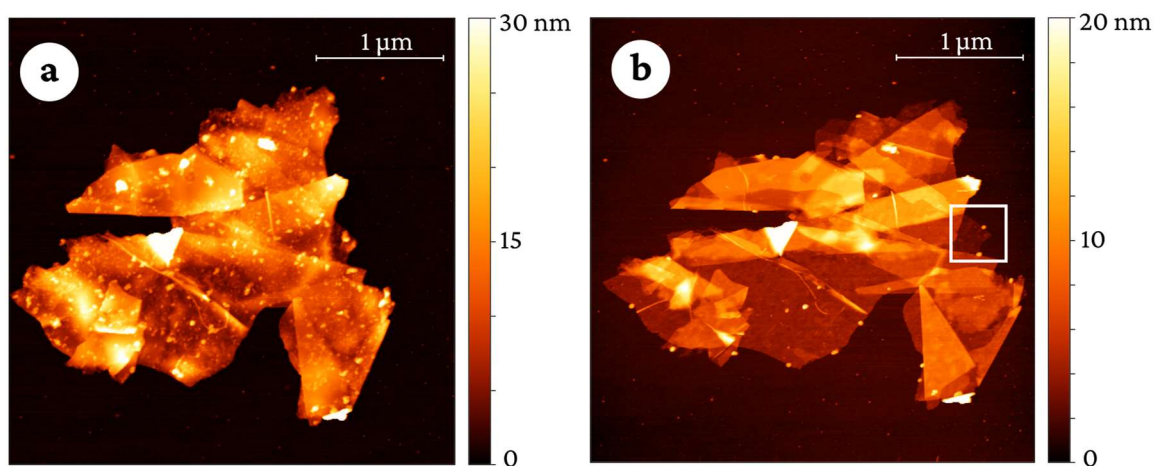
Mechanikailag feszített grafénban mind a G , mind a $2D$ -sáv frekvenciája változik a feszültség függvényében, és egytengelyű (uniaxiális) feszültség esetén a sávok fel is hasadhatnak a szimmetria sérülése miatt [124, 125, 126, 127]. Izotrop, kéttengelyű (biaxiális) feszültség alkalmazásakor a sávok frekvenciája csupán eltolódik, azaz a fononok energiája a rácsávolsággal együtt változik, a szimmetria azonban változatlan marad [128, 129]. A mechanikai feszültségen kívül a grafén töltéshordozó-koncentrációjának változtatása (dópolása) is a G , $2D$ -sávok eltolódásához vezet [130, 131]. Ennek oka, hogy a lézer mindig az aktuális, a dópolás mértékével eltolt Fermi-energiáról gerjeszti az elektronokat. Fontos, hogy míg p -típusú dópolás esetén úgy a G , mint a $2D$ -sáv frekvenciája végig monoton nő a dópolás függvényében, addig n -típusú dópolásnál a $2D$ -sáv jelentős dópolásig ($\approx 10^{13}\text{ cm}^{-2}$) nem változik, és csak e felett kezd monoton csökkenni [130]. A mechanikai feszültség és dópolás általában egyszerre van jelen a kísérletekben előállított grafénmintákban, mivel pl. az alkalmazott hordozó és a környezeti hatások spontán módon dópolják elektrosztatikusan a grafént, ill. hoznak létre véletlenszerű mechanikai feszültséget, akár nanométeres skálán is. Lee és munkatársai módszert javasoltak a kétféle hatás szétválasztására, valamint a feszültség és a p -dópolás számolására [132]. A módszer lényege, hogy a $\Delta\omega_{2D}/\Delta\omega_G$ arány előbbi esetben 2,2 körül van, utóbbi esetben pedig 0,55 körül. Ez

azt jelenti, hogy egy (ω_G, ω_{2D}) koordináta-rendszerben az egyensúlyi értékekkel megadott $(\omega_G^0, \omega_{2D}^0)$ pontból két különböző meredekségű egyenes mentén változik a G - és a $2D$ -sáv frekvenciája a két esetben. Ezekre a meredekség-értékekre kissé különböző értékeket találunk az irodalomban. Így mechanikai feszültség esetén a $(\Delta\omega_{2D}/\Delta\omega_G)$ arány 2,02–2,8 között van [128, 129], míg p -dópolás esetén 0,55–0,75 között [132, 133]. Mueller és munkatársai továbbfejlesztették a módszert tetszőleges mechanikai feszültség esetére [133], külön kezelve a hidrosztatikus feszültség okozta frekvenciaeltolódást és a nyírófeszültségből származó sávfelhasadást. A hidrosztatikus feszültség definíció szerint $\varepsilon_h = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}$, ahol ε_{xx} és ε_{yy} a megfelelő irányú feszültségtenzor-komponensek. Ha $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_b$ (izotrop biaxiális feszültség), akkor $\varepsilon_h = 2\varepsilon_b$. Számszerű értéke a $\Delta\omega_i = -\omega_i^0 \gamma_i \varepsilon_h$ összefüggéssel megadható frekvenciaeltolódásból számolható, ahol $i = G, 2D$, és γ_i a megfelelő Grüneisen paraméter [125, 128].

4. Saját eredmények

4.1. Grafénpöttyök kialakítása termikus oxidációval

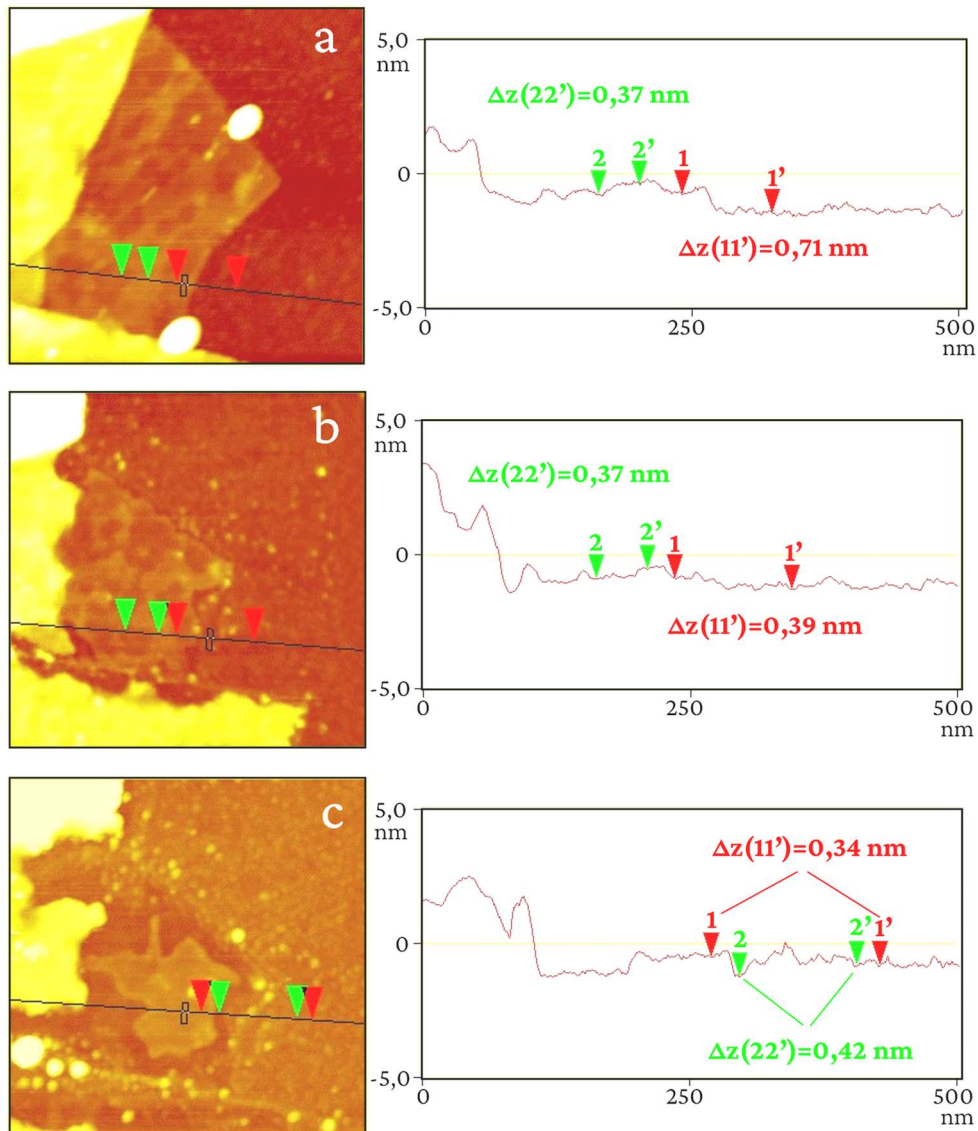
Kémiai módszerrel exfoliált (expandált) grafitlapkákból (1 mg) szuszpenziót készítettem 20 ml benzolban, 3 órás ultrahangos rázással. A szuszpenzióból néhány cseppet Si hordozóra vittem fel. Száradás után AFM vizsgálatokat végeztem kopogtató üzemmódban, melynek során 1 – 5 μm átmérőjű, néhány nanométer vastag grafitlapkákat jellemeztem. Az 24a. ábrán egy ilyen lapkát mutatok.



24. ábra. Kémiai módszerrel exfoliált (expandált) grafitlapka AFM felvétele Si hordozón (a) hőkezelés nélkül, és (b) az első hőkezelés (10 perc, 450 °C) után. A bekeretezett részből nagyobb felbontású felvétel látható a 25a. ábrán.

Látható, hogy a lapkán viszonylag sok kis szennyező részecske van, amelyek az előállítási folyamat melléktermékei. Ezeknek a szennyeződéseknek a nagy részét egy 10 perces, levegőn és 450 °C-os hőmérsékleten végzett hőkezeléssel el lehetett távolítani, amint azt a 24b. ábrán is megfigyelhetjük. Itt ugyanazt a lapkát látjuk, mint a 24a. ábrán, a hőkezelés után. Amellett, hogy lényegesen kevesebb a szennyeződés, a 24b. ábrán azt is megfigyelhetjük, hogy a lapka jobban rásimul a hordozóra, így szerkezete is jobban látszik, valamint vastagsága is pontosabban mérhető. Jól kivehető, hogy egyes részei összehajtvá kerültek a hordozóra. A továbbiakban a lapka bekeretezett részét vizsgálom részletesebben. A 25a. ábrán

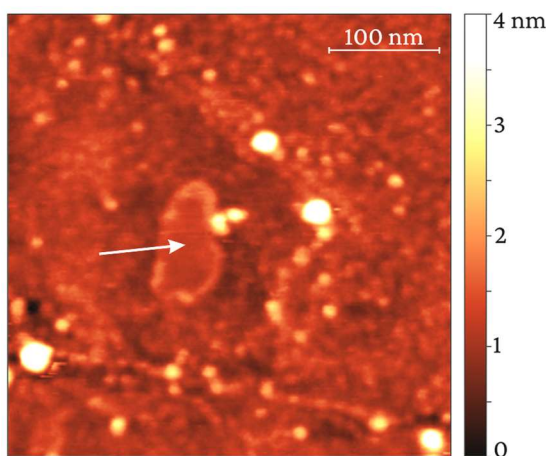
látható, hogy itt a lapka vastagsága 0,7 nm, ami két grafénrétegnek felel meg (az 1 és 1' markerek közti $\Delta z(11')$ függőleges távolság).



25. ábra. AFM-felvételek a 24b. ábrán bekeretezett részből (a) az első hőkezelés (10 perc, 450 °C), (b) a második hőkezelés (10 perc, 550 °C), és (c) a harmadik hőkezelés (20 perc, 550 °C) után.

Megfigyelhető továbbá, hogy a vastagság nem egyenletes. A 2 és 2'-vel jelölt pontok között például további 0,37 nm vastagság van, azaz egy hiányos harmadik grafénréteg adja az egyenetlenséget. A lapka felületén látható sötétebb foltok a felső, harmadik réteg hiányzó részeinek felelnek meg (lyukak). Ezek a lyukak azt mutatják, hogy a grafitlapka szerkezetében sok volt a hiba, és a hőkezelés során ezeken a hibahelyeken elindult az oxidáció [134, 135]. További, levegőn végzett

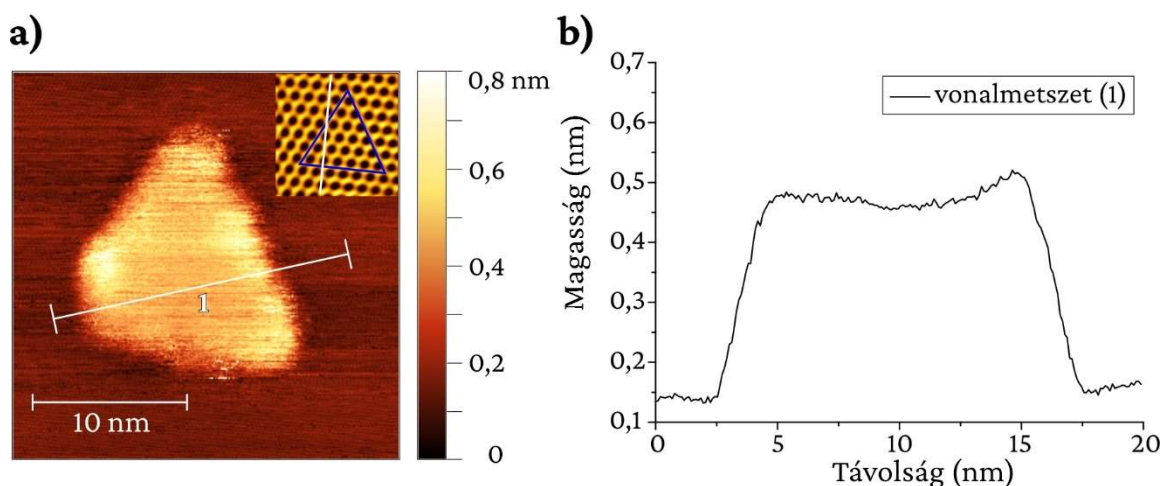
hőkezelések hatását szemlélteti a 25b. és a 25c. ábra. A 25b. ábra ugyanazt a lapkarészt mutatja a második, 10 perces, 550 °C-on végzett hőkezelés után. Itt az látható, hogy a lapka szélein is elkezdődött az oxidáció, a vizsgált lapkarész alakja megváltozott. Az 11' és 22' jelpárok alapján itt már csak két grafénréteg van úgy, hogy a felső réteg nem összefüggő, hiányos. A 25c. ábra a harmadik, 20 perces, 550 °C-on végzett hőkezelés eredményét mutatja. Megfigyelhető, hogy a lapka vastagsága egyenletes, azaz a második réteg maradványai eltűntek, és egyetlen grafénréteg maradt (11' jelpár). A szélek menti oxidáció miatt a lapkarész átmérője kisebb lett, és így különálló grafénlemezt képez. Az is megfigyelhető, hogy a Si hordozóban 0,4 nm-es bemélyedés keletkezett végig a grafén kerülete mentén (lásd pl. a 22' jelpár). A jelenség a Si felületén levő natív oxidréteg karbotermikus redukciójával ($\text{SiO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{SiO} + \text{CO}$) magyarázható [136]. A mintát alávettem egy negyedik, 30 perces, 550 °C-os hőkezelésnek is, ennek hatására a grafénlemez átmérője tovább csökkent, és az eredmény egy 51 nm átlagszélességű, 105 nm hosszú grafénszalag (26. ábra).



26. ábra. AFM-felvétel a 24b. ábrán bekeretezett részről, a negyedik hőkezelés (30 perc, 550 °C) után. Ezen a területen csupán egy 51 nm átlagszélességű, és 105 nm hosszú grafénszalag maradt (nyíllal jelölve).

Látható tehát, hogy a fent alkalmazott termikus oxidációval néhányszor 10 nm-es átmérőjű grafénpöttyök alakíthatók ki. Ebben a mérettartományban a grafén állapotsűrűsége már megváltozhat az elektronok bezártsága miatt. Az alábbiakban erről mutatok egy példát.

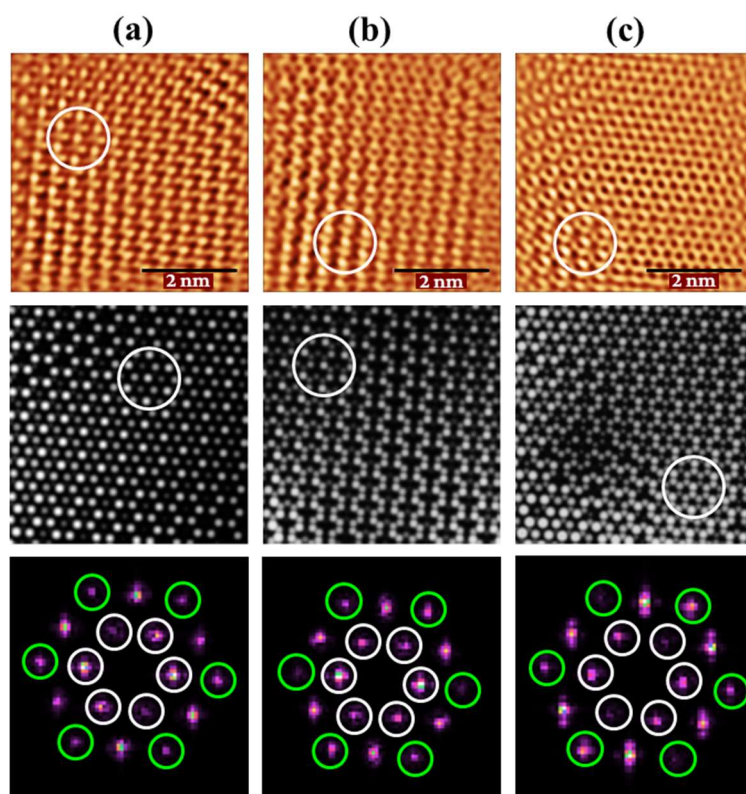
A 27. ábrán egy olyan grafénpötty STM felvétele látható, amelyet HOPG-hordozóra – a 2.1.3. fejezetben leírtak szerint – transzferált CVD-grafénból alakítottam ki, 120 perces, 650 °C-on végzett hőkezelés segítségével. A vizsgált szerkezet négyszög alakú, az atomi felbontású felvételek alapján (lásd a 27a. ábrán) a három hosszabbik éle „cikk-cakk” irányú, míg a negyedik egy „karosszék” irányú él. A karosszék él távolsága a szemben levő cikk-cakk éltől 12 nm (27b. ábra).



27. ábra. (a) Hőkezeléssel (120 perc, 650 °C) kialakított grafénpötty STM felvétele HOPG-hordozón. A betétábra a grafénpöttyön mért atomi felbontású felvétel, amelyen jelöltem a három cikk-cakk (kék), ill. egy karosszék (fehér) irányt. Az „1”-gyel jelölt vonalmetszethez tartozó magasságprofil a (b) ábrán látható.

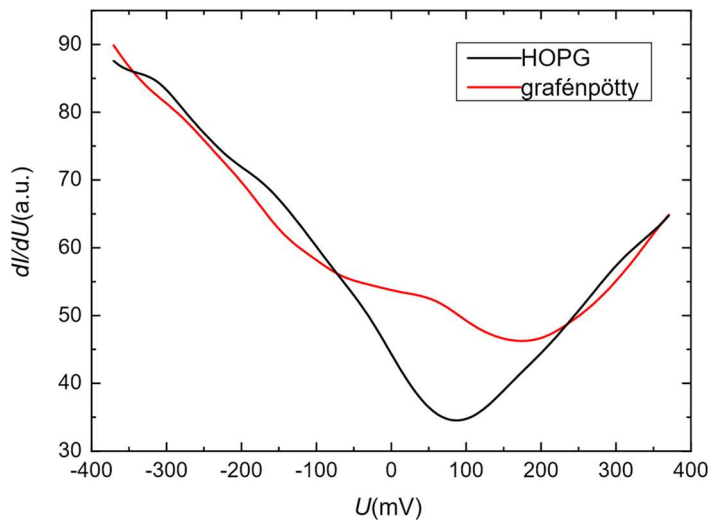
A grafénpötty közepén végzett STM-mérések során különböző szuperstruktúra-mintázatokat figyeltem meg, az alkalmazott tű-minta előfeszítéstől (U) függően. A 28. ábrán $U = 100, 25$, és -50 mV feszültséggel mért felvételeket mutatom be. A felvételek kétdimenziós Fourier-spektrumán (az ábra alsó része) az atomi rácsnak megfelelő komponensek mellett azonosíthatók az ismert $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ típusú szuperstruktúra ($R = 2,46$ Å) komponensei is (fehér karikákkal jelölve), amelyek a karosszék él miatt létrejövő $\mathbf{K} - \mathbf{K}' = \mathbf{q}$ völgyközi szórásból származnak [137, 138], ahol $\mathbf{q}$ a szórás hullámszámvektora. A Fourier-spektrumokon megfigyelhetők a völgyközi szórás felharmonikusai is, a 28. ábra a)-c) eseteiben különböző amplitúdókkal (zöld karikákkal jelölve), amelyek a $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ típusú szuperstruktúrától kissé eltérő, komplexebb mintázatok kialakulását eredményezik. A felharmonikusok megjelenése Umklapp szórási folyamatoknak

tulajdonítható, ahol az elektron az első Brillouin-zóna K völgyéből a második Brillouin-zóna K' völgyébe szóródik ($\mathbf{K} - \mathbf{K}' = \mathbf{q} + \mathbf{G}$). Ez utóbbi egy $\mathbf{G}$ reciprokrács-vektornnyival van eltolódva az első zóna K' pontjához képest. Az Umklapp-szórás megfigyelése a grafénpöttyben levő elektron-elektron kölcsönhatás egyik bizonyítéka [139]. Emellett, ahhoz, hogy szimulációval reprodukálni lehessen a mért STM-felvételeket (28. ábra, második sor – Dr. Vancsó Péter munkája), a grafénpötty állapotsűrűségének számításánál szintén figyelembe kellett venni az elektron-elektron kölcsönhatást.



28. ábra. Első sor: a grafénpötty közepén mért STM-felvételek (a) $U = 100$ mV, (b) $U = 25$ mV, és (c) $U = -50$ mV esetén. Második sor: szimulált STM-felvételek. Harmadik sor: a mért STM-felvételek kétdimenziós Fourier-spektruma. A fehérrel bekarikázott komponensek adják a $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ szuperstruktúrát, a zölddel bekarikázott pontok pedig ezek felharmonikusai. A jelöletlen pontok az atomi rács periódusának felelnek meg.

STS-mérések segítségével azt is kimutattam, hogy a grafénpötty esetén többletállapotok vannak a Dirac pont körül, a HOPG állapotsűrűségéhez viszonyítva, lásd a 29. ábrán.

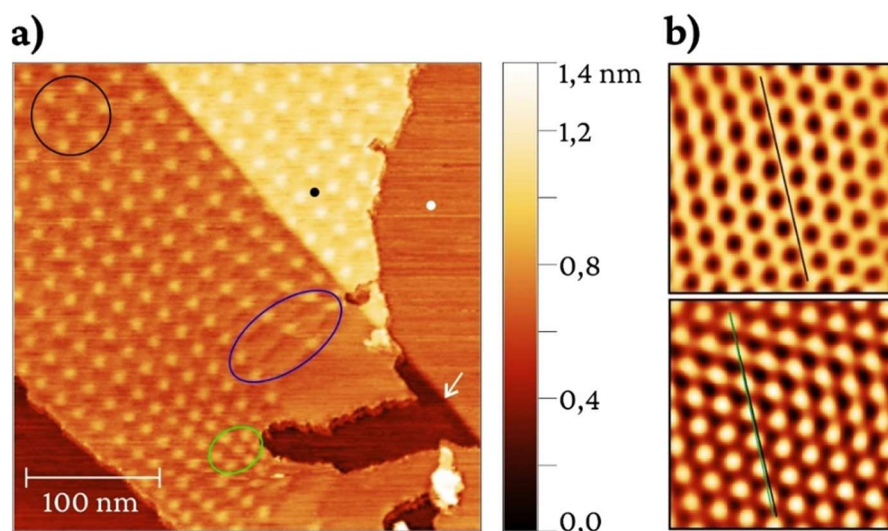


29. ábra. STS-módszerrel mért állapotsűrűség-görbék HOPG-hordozón (fekete), ill. a grafénpöttyön (piros).

Itt figyelhető meg az is, hogy a HOPG enyhén p -dópolt, a dI/dU minimuma 80 mV-nál van. Ugyanilyen mértékű dópolást figyelembe véve a grafénpöttynél is, a többletállapotok a Dirac pont körüli ± 130 mV-os tartományban figyelhetők meg. A 28. ábrán mutatott STM-felvételek esetén az alkalmazott U előfeszítés ebbe a tartományba esett, így a megfigyelt komplex szuperstruktúrák a Dirac-pont körüli többletállapotokból származnak.

4.2. Kis elforgatási szögű grafén/HOPG nanoszerkezet jellemzése

Amint azt a 2.14. fejezetben írtam, kristályos felületre transzferált (vagy azon növesztett) grafén esetén gyakran alakulnak ki moiré-szuperstruktúrák. Ezek az atomi rácsnál nagyobb méretű periodikus mintázatok, amelyek a grafén és a hordozó atomjainak egymáshoz viszonyított pozíciói ismétlődéséből erednek. Ebben a fejezetben egy HOPG-re transzferált grafénlemez STM-vizsgálatát mutatom be, amelyen markáns moiré-szuperstruktúra figyelhető meg (lásd 30a. ábra).

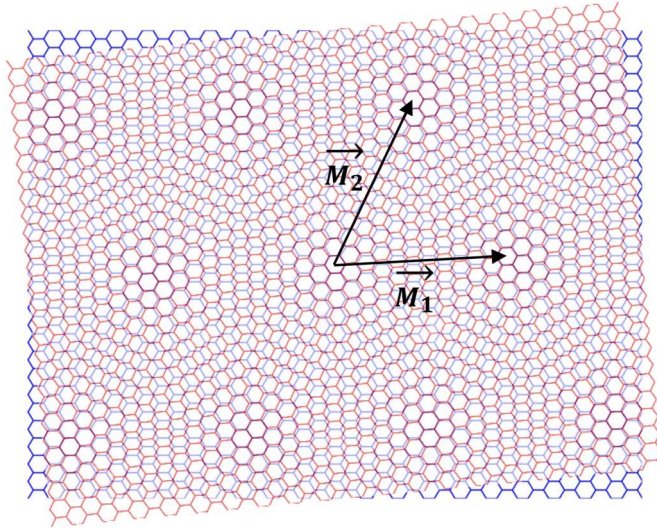


30. ábra. (a) Kis ($0,64^\circ$) elforgatási szögű grafén/HOPG nanoszerkezet STM felvétele ($U = 100 \text{ mV}$, $I = 0,25 \text{ nA}$). Reguláris moiré-mintázat figyelhető meg a fekete körrel jelölt területen, 22 nm periódussal. A moiré-periódus hely-, és irányfüggő: a zölddel jelölt területen $11\text{-}12 \text{ nm}$ -ig csökken, míg a kékkel jelölt területen eléri az 52 nm -t is. A HOPG-hordozón egy grafénréteg magasságú lépcső látható (nyílal jelölve), amelyet a transzferált grafén részben letakar. Fekete, illetve fehér ponttal jelöltem a grafénon, ill. a HOPG-n a helyet, ahol a (b) ábrán mutatott felvételeket mértem. (b) Atomi felbontású, $2 \times 2 \text{ nm}^2$ -es STM-felvétel a grafénon (fent), és ugyanakkora területről a HOPG-n (lent). A grafén cikk-cakk iránya (fekete vonal) közel párhuzamos a HOPG cikk-cakk irányával (zöld vonal). Alagutazási paraméterek: $U = 100 \text{ mV}$, $I = 1 \text{ nA}$.

A moiré periódusa $\lambda_M = 22 \text{ nm}$ (30a. ábra, fekete karikával jelölt rész), ami $\alpha = 0,64^\circ$ elforgatási szögnek felel meg a transzferált grafén és a HOPG legfelső grafén rétege között, a $\lambda_M = a/[2 \sin(\alpha/2)]$ összefüggés szerint [46, 140], ahol $a = 0,246 \text{ nm}$ a grafén rácsállandója. A grafénlemezen, ill. mellette a HOPG-hordozón mért atomi felbontású STM-felvételek azt mutatják (30b. ábra), hogy a grafén

cikk-cakk iránya közel párhuzamos a HOPG cikk-cakk irányával, ami összhangban van a számolt kis elforgatási szöggel. A 30a. ábrán megfigyelhető, hogy a moiré periódusa hely-, és irányfüggő: a zölddel jelölt területen 11–12 nm-ig csökken, míg a kékkel jelölt területen eléri az 52 nm-t is. A periódus fokozatosan, de anizotrop módon változik.

A megfigyelt anizotrópia leírásához ún. merev rács Fourier-módszert dolgoztunk ki (rigid lattice Fourier method – RLFM, Dr. Szendrő Márton munkája), amit az alábbiakban röviden ismertetek. Ha két szabályos, kétdimenziós atomrácsot egymásra helyezünk és elforgatunk, a két rács atomjainak egymáshoz viszonyított pozíciói periodikusan ismétlődni fognak. Erre látunk egy példát két hatszöges (grafén) rács elforgatása esetén a 31. ábrán.



31. ábra. Két grafénrács egymáshoz viszonyított elforgatásából adódó trigonális moiré-szuperstruktúra. $\vec{M}_1$, $\vec{M}_2$ a szuperstruktúra elemi rácsvektorai, a moiré-vektorok.

A kialakult moiré-mintázat egy kétdimenziós szuperrácsot alkot, amelynek elemi rácsvektorait (moiré-vektorok), $\vec{M}_1$, $\vec{M}_2$ -vel jelöltem. A moiré-vektorok abszolút értéke a moiré-periódus, vagy moiré-hullámhossz. Egy reguláris moiré-mintázat valós térben ($\vec{r}$) az alábbi Fourier-sor alakú felösszegezéssel rekonstruálható:

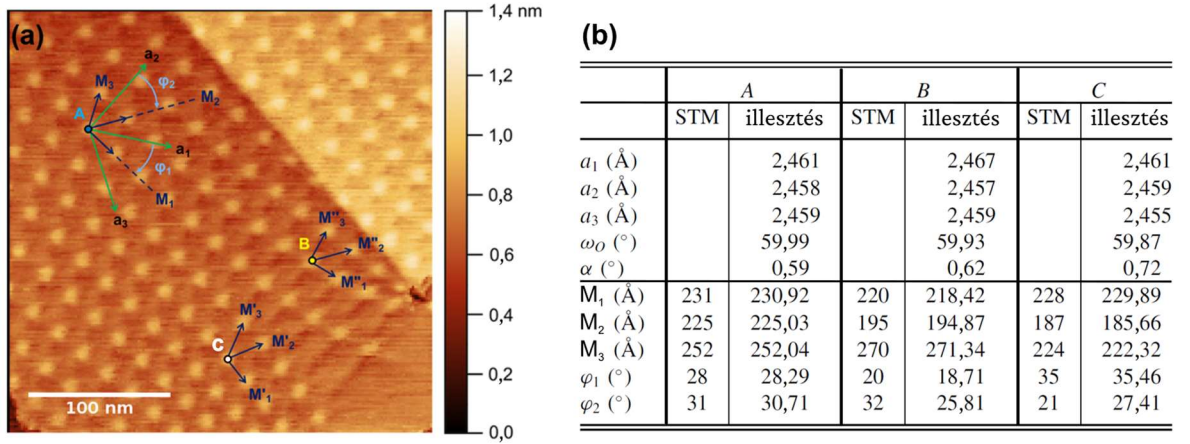
$$\xi(\vec{r}) = \sum_{n,m} c_{nm} e^{i(n\vec{G}_1 + m\vec{G}_2) \cdot \vec{r}}, \quad (31)$$

ahol $\vec{G}_1$, $\vec{G}_2$ reciprok moiré-vektorok. Az $\vec{M}_1$, $\vec{M}_2$ moiré-vektorok és a grafén $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ rácsvektorai között az alábbi összefüggés írható fel [140]:

$$\begin{pmatrix} \vec{M}_1 \\ \vec{M}_2 \end{pmatrix} = [1 - \mathcal{M}]^{-1} \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix}, \quad (32)$$

ahol az $\mathcal{M}$ mátrix tartalmazza a grafén rácsvektorai közötti ω_0 szöget, illetve a két grafénrács (a 30. ábra esetében a grafén és a HOPG-hordozó) közötti α elforgatási szöget is. A (32)-es összefüggés alapján látható, hogy a grafénrács bármilyen anizotrópiája a moiré-mintázatban is anizotrópiát okoz. Így a moiré-mintázat nagyítóként viselkedik, a rácsparaméterekben történő legkisebb változás jelentősen befolyásolhatja a kialakuló moirét.

Az STM-mel mért irreguláris moiré szimulációjához feltételeztük, hogy a HOPG rácsparamétereiben nincs szabálytalanság, valamint, hogy a grafén rácsvektorok a síkban lassan változó függvények: $\vec{a}_1(x, y)$, $\vec{a}_2(x, y)$. A 32a. ábrán mutatott STM-felvételen három, A , B , és C -vel jelölt helyen megmértem a M_1 , M_2 , M_3 moiré-hullámhosszokat, és az atomi felbontású felvételekkel való összehasonlítással megállapítottam a φ_1 , φ_2 moiré-szögeket, azaz a moiré-vektorok és a grafén cikk-cakk irányok közötti szögeket.

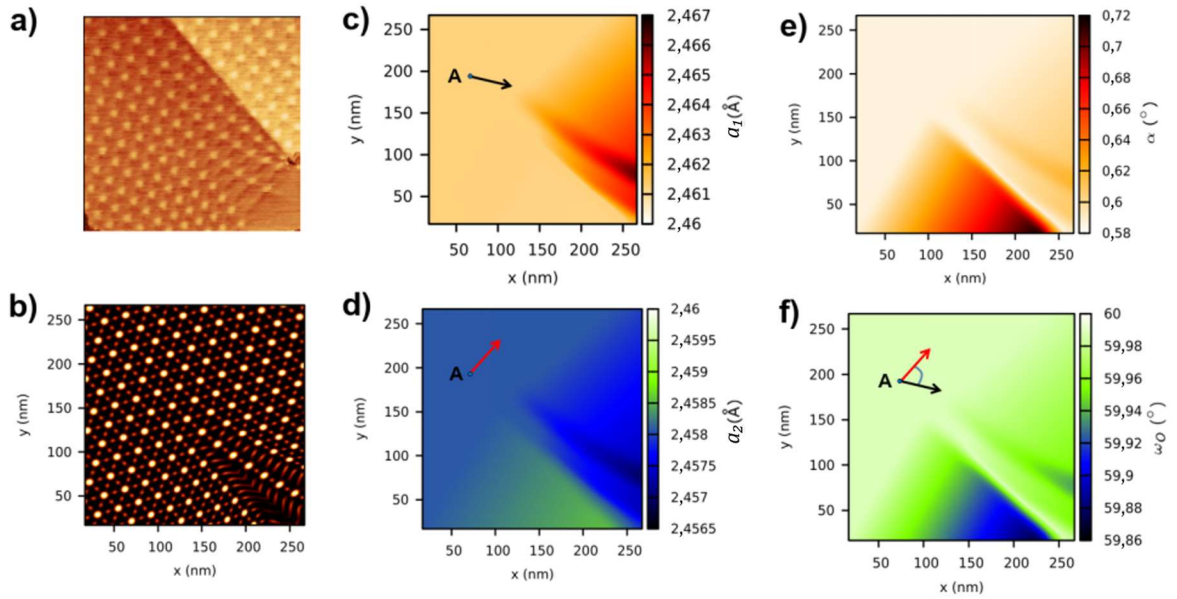


32. ábra. (a) A 30. ábrán mutatott irreguláris moiré elemzett részlete. Az A , B , C pontok olyan helyeket jelölnek, ahol a M_1 , M_2 , M_3 moiré-hullámhosszokat megmértem, a_1 , a_2 , a_3 pedig a grafén cikk-cakk irányait jelölik. (b) A táblázat az a_1 , a_2 , a_3 , ω_0 , α rácsparaméterek illesztett értékeit, valamint a belőlük számolt M_1 , M_2 , M_3 , φ_1 , φ_2 moiré-paramétereket, és ezek mért értékét mutatja az A , B , C pontokban.

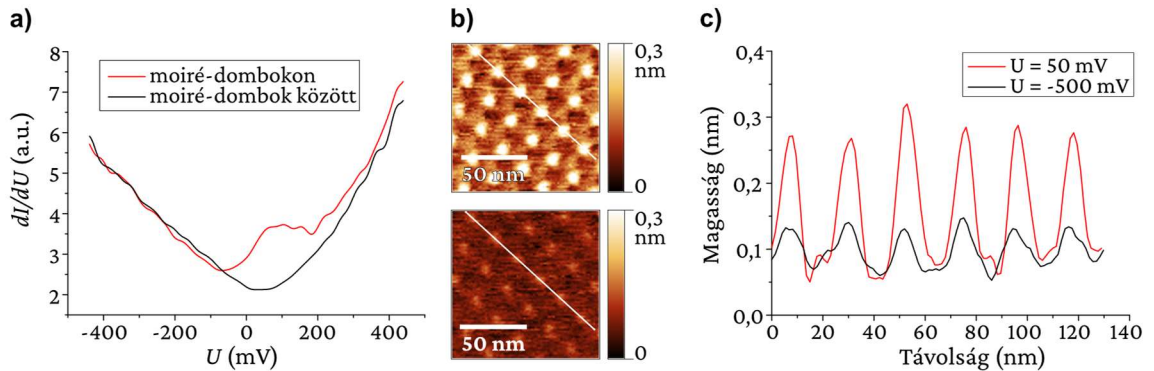
A lokálisan kialakuló moiré-mintázathoz szükséges grafén rácsparaméterek a $[1 - \mathcal{M}]$ mátrix segítségével számolhatók. Mivel az $\mathcal{M}$ mátrix alakja maga is függ a rácsparaméterektől, ezért minden pontban egy (Powell-féle) optimalizációt

kellett elvégezni a (32)-es egyenlet segítségével [48]: megtalálni azt a paraméterszettet, amelyre az RLFM-modellből kapott moiré-mintázat egyezik a mért struktúrával. Az A , B , C helyeken elvégzett illesztés eredményét a 32b. ábrán mutatom be. A moiré-hullámhosszak esetén az illesztés nagyon pontos, az eltérés az illesztett és a mért értékek között 0,01% – 0,6%. A moiré-szögek esetén az illesztés kevésbé precíz, akár 20%-os eltérés is előfordul. Ez a nagyobb hiba abból adódhat, hogy az STM-felvételnek egy kis területén kivitelezhető szög mérés pontossága kisebb. Az A pontból a B pontba való elmozdulás esetén az $\vec{a}_1$ rácsvektor nagysága 0,24%-kal megnyúlik, A -ból C -be történő mozgás esetén viszont gyakorlatilag nem változik, és az $\vec{a}_2$ rácsvektor nagysága is csupán 0,04%-kal nő. Az α elforgatási szög mind a B , mind a C pontban nagyobb az A -hoz képest, B -ben $+0,03^\circ$, C -ben pedig $+0,13^\circ$ a változás. Ugyanakkor, a rácsvektorok közötti ω_0 szög mindkét helyen csökkent: B -ben $-0,06^\circ$, C -ben $-0,12^\circ$ mértékben. Az anizotrop mintázatot – a rácsparaméterek változásának irányát figyelembe véve – lineáris interpolációval lehetett rekonstruálni. A B és C pontok közötti erősen irreguláris tartomány „trial and error” módszerrel lett finomítva. A végeredményt, a szimulált moiré-mintázattal, és ennek előállításához szükséges rácsparaméter-térképekkel, a 33. ábra szemlélteti. Látható, hogy a szétnyíló terület két oldalán eltérő jellegű a deformáció. A B oldalon főleg a grafén rácsvektorok nagyságának változásával, a C oldalon pedig inkább az α és ω_0 szögek változásával írható le a mért irreguláris moiré.

A továbbiakban megmutatom, hogy a fenti moiré-mintázat STM-mel mért kiemelkedő (világos színű) pontjai (moiré-dombok) többnyire a lokális állapotsűrűségből származnak, és csak kisebb mértékben jelentenek valódi topográfiai kiemelkedést. A mintázat reguláris részén STS üzemmódban dI/dU spektrumokat mértem. A moiré-dombok közötti részen a spektrumok enyhén p -dópolt grafént mutatnak, a Dirac-pont közelítőleg 50 mV-nál van (34a. ábra). A moiré-dombokon mért spektrumok viszont, a tipikus „V” alakú grafén-karakterisztikától eltérően, jelentősen nagyobb állapotsűrűséget mutatnak a Dirac-pont közelében.



33. ábra. (a) STM-mel mért moiré-mintázat. (b) Az RLFM-modellből számolt, a mért felvételekre illesztett mintázat. (c)-(f) A (b) ábrán látható mintázat előállításához szükséges grafén rácsállandók (c-d), elforgatási szög (e), és az $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ rácsvektorok közötti szög (f) térbeli eloszlása. Az $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ irányait fekete, ill. piros nyíllal jelöltük az A pontban.



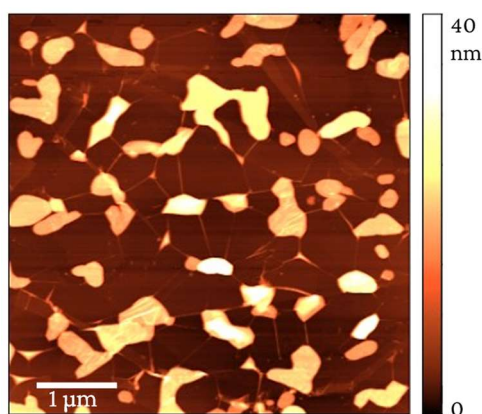
34. ábra. (a) Moiré-dombokon (piros), valamint moiré-dombok között (fekete) mért dI/dU spektrumok. (b) Ugyanannak a moiré-mintázatnak $U = 50$ mV-tal (felső ábra), és $U = -500$ mV-tal (alsó ábra) mért STM felvétele. (c) A (b) ábrán fehér vonallal jelölt metszet magasságprofilja $U = 50$ mV (piros) és $U = -500$ mV (fekete) esetén.

A jelenség a moiré által az AA rétegződéseken előidézett töltés-lokalizációként ismert (lásd 2.1.4. fejezet), amit hasonló, kis szöggel elforgatott grafénrétegek alacsony hőmérsékletű STM/STS vizsgálatánál más kutatócsoportok is megfigyeltek [141, 142]. A moiré-mintázat látszólagos hullámossága erősen függ az STM-leképezésnél alkalmazott U előfeszítéstől. Ezt demonstrálom a 34b. ábrán, ahol a moiré-dombok sokkal világosabb árnyalatban jelennek meg $U =$

50 mV előfeszítésnél (felső ábra), mint amikor $U = -500 \text{ mV}$ (alsó ábra), ugyanolyan vertikális skálabeállításnál. Ugyanazokon a kiemelkedéseken mért vonalmetszetek azt mutatják, hogy $U = 50 \text{ mV}$ esetén a moiré-dombok legalább kétszer, de egyes helyeken háromszor is magasabbak (lásd 34c. ábra). Ez a jelentős különbség a Dirac-pont közelében levő nagyobb állapotsűrűség miatt lép fel, ami a moiré-dombok leképezésénél alagútáram-többletet jelent, ezért $U = 50 \text{ mV}$ -nál az STM-tűnek többet kell felfele (z irányban) elmozdulnia az áram állandó értéken való tartásához (állandó áramú üzemmód, lásd a 3.1. fejezet). Ellenben $U = -500 \text{ mV}$ esetén a moiré-dombokon és a dombok közötti részekben a lokális állapotsűrűség hasonló, így az elektronszerkezet kevésbé befolyásolja a mért korrugációt, és az STM-tű z irányú mozgása nagyrészt a moiré topográfiájából adódik.

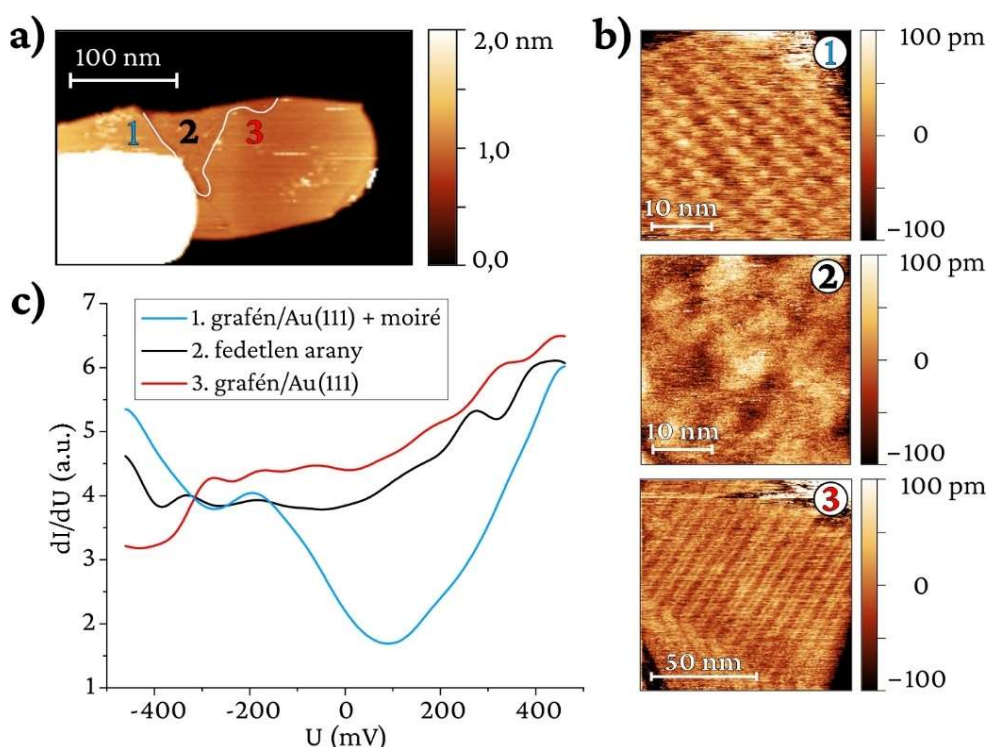
4.3. Grafén/Au(111) hibrid nanoszerkezetek előállítása HOPG-hordozón

Grafén-arany hibrid nanoszerkezetek kialakításához először aranyréteget vittünk fel HOPG-hordozóra 5 nm vastagságban, vákuumpárolgató berendezésben, majd a mintákat 400 °C-on hőkezeltük 1 órán keresztül, argon atmoszférában. A hőkezelés hatására a párolgatót aranyréteg különálló, lapos nanorészecskékké alakult át az arany szemcsék felületi diffúziója által [143]. Erre az arany nanorészecskés felületre CVD-grafént transzferáltunk a 2.1.3. fejezetben leírtak szerint. Ilyen, grafénnal fedett nanorészecskékről a 35. ábrán mutatok egy AFM-felvételt.



35. ábra. HOPG-hordozón kialakított, grafénnal fedett arany nanoszigetek AFM felvétele.

Az AFM-mérések alapján a szemcsék tipikus magassága 15–20 nm, átmérője néhány száz nanométer. Az így kialakított mintát tovább hőkezelttem 650 °C-on, 2 órán keresztül (argon atmoszférában), majd ezt követően STM-mel vizsgáltam szobahőmérsékleten. Azt figyeltem meg, hogy a grafénnal fedett nanoszigetekon Au(111) kristályfelületek alakultak ki, általában rekonstruált formában (ún. halszájka rekonstrukció [144]). Azokon a grafénnal fedett részekén, ahol nem, vagy csak kevésbé volt megfigyelhető a felületi rekonstrukció, a háromszöges szimmetriájú moiré-struktúra megjelenése árulta el, hogy a grafén alatt Au(111)-felület alakult ki. Ezt szemlélteti a 36. ábra is, ahol egy – grafénnal részlegesen fedett – arany nanorészecskén mért STM és STS eredményeket mutatok be.



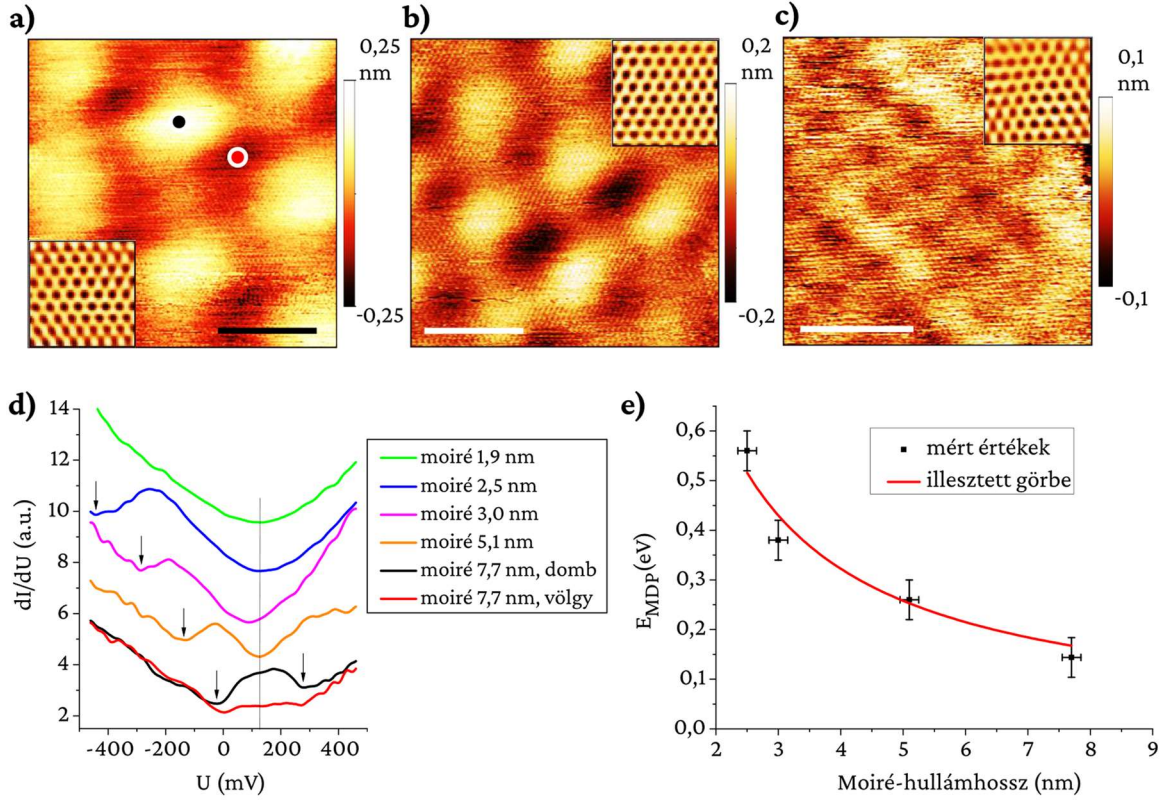
36. ábra. (a) Grafénnal részlegesen fedett arany nanorészecske STM felvétele. A grafén szélét fehér görbe jelöli. A felvétel bal alsó szélén látható fehér terület egy másodlagos STM-tű általi leképezés, melynek részletei nem látszanak az adott színskálán. (b) Nagyobb felbontású STM-felvételek az a) ábrán számokkal jelölt területekről: (1) grafénnal fedett Au(111)-felület, 3 nm hullámhosszú moiré struktúrával, (2) fedetlen aranyfelület, és (3) grafénnal fedett, rekonstruált Au(111)-felület, moiré-mintázat nélkül. (c) STS-mérésekből kapott alagútspektrumok a jelölt területeken.

Az ábrán 1, 2, és 3-mal jelölt területeket különböztettem meg, amelyekről a 33b. ábrán nagyobb felbontású STM-felvételeket is mutatok. Az 1-es terület egy grafénnal fedett rész, ahol $3,0 \pm 0,2$ nm hullámhosszú (periódusú), háromszöges szimmetriájú moiré-mintázatot láthatunk, mint domináns mintázat. Az előző fejezetben bemutatott két grafénréteghez hasonlóan, Au(111) és grafén egymásra helyezése során is kialakul moiré-mintázat a két kristály rácsparaméterétől és az egymáshoz viszonyított elforgatási szögtől függő hullámhosszal. A 2-vel jelölt területen nincs grafén, és ezen a részen nem is alakult ki rendezett aranyfelület. A 3-mal jelölt, szintén grafénnal fedett területen tipikus rekonstrukciót figyelhetünk meg, $6,2 \pm 0,2$ nm periódussal, az irodalmi értékkel (6,3 nm) jó egyezésben [145], vagyis a grafén alatt itt is (111)-orientációjú az aranyfelület.

A mért STS-spektrumok (36c. ábra) hasonló állapotsűrűség-jelleggörbék mutatnak a 2-, ill. a 3-mal jelölt területeken. A különbség annyi, hogy a 3-as

területen (piros görbe) megfigyelhetjük az Au(111) Shockley-féle felületi állapotának [146] élet -325 mV-nál (ugrás a dI/dU karakterisztikában). Az, hogy a 3-as területen fémes jelleggörbét mérünk, azt mutatja, hogy a grafén erősen csatolódik az (111) aranyfelülethez. Ezzel szemben az 1-es területen tipikus „V” alakú grafén-karakterisztikát mérünk, vagyis a grafén itt jobban szétcsatolódik a hordozótól. Ez általános megfigyelésem is egyben, hogy azokon a területeken, ahol moiré-struktúra alakul ki, a grafén megőrzi lineáris állapotsűrűségét a Dirac-pont körül.

A továbbiakban megmutatom, hogy a grafén-Au(111) moiré-mintázat másodlagos minimumokat eredményezhet a grafén állapotsűrűségében. Ilyen másodlagos minimumot figyelhetünk meg például a 36. ábra 1-es területén mért állapotsűrűség-görbén, -290 mV-nál. A grafén/Au(111) hibrid nanoszerkezetek vizsgálata során további, különböző hullámhosszú moiré-szuperstruktúrákat figyeltem meg, amelyek közül néhányat a 37. ábrán mutatok be. A 37a. ábrán $7,7 \pm 0,2$ nm hullámhosszú, a 37b. és 37c. ábrán pedig $5,1 \pm 0,2$ nm, ill. $2,5 \pm 0,2$ nm hullámhosszú moiré-mintázat figyelhető meg. Ezek a moiré-struktúrák azért érdekesek, mert csupán az egyensúlyi grafén- és Au(111) rácsparamétereket tekintve nem alakulhatnak ki ilyen nagy moiré-periódusok a legkisebb elforgatási szögnél sem (egyensúlyi paraméterek esetén és 0° elforgatásnál a maximális moiré-hullámhossz mindössze $1,9$ nm). Ezek létrejöttéhez a ráczállandók torzulása szükséges, hasonlóan az előző fejezetben látott esethez. Dr. Süle Péter és Dr. Szendrő Márton kollégáim sűrűségfüggvény-elméletre alkalmazott (DFT – Density Functional Theory) klasszikus molekuladinamikai (CMD – Classical Molecular Dynamics) számolásai igazolták, hogy a nagy moiré-periódusok ($5,1$ nm, ill. $7,7$ nm) kialakulásához a grafén ráczállandója 1–3%-kal megnyúlik, míg a legfelső aranyréteg ráczállandója 6–7%-kal rövidül a rekonstruált aranyréteghez képest. A folyamat energiaigénye meglepő módon mindössze $0,1$ eV atomonként, ez a hőkezelés során rendelkezésre állhat.



37. ábra. Nagy hullámhosszú (λ_M) grafén/Au(111) moiré-struktúrák STM felvételei. (a) $\lambda_M = 7,7 \pm 0,2$ nm, (b) $\lambda_M = 5,1 \pm 0,2$ nm, (c) $\lambda_M = 2,5 \pm 0,2$ nm. (d) Különböző hullámhosszú moiré-struktúrák területeken mért STS-spektrumok. A jobb megkülönböztethetőség érdekében a spektrumokon függőleges irányú eltolást alkalmaztam. Az átlag Dirac pontot függőleges vonallal, a megfigyelt másodlagos dI/dU minimumokat nyilakkal jelöltem. A 7,7 nm-es moiré esetén a topográfiailag magas, ill. alacsony pontokon (lásd a fekete, ill. piros pont az a) ábrán) különböznek a spektrumok (fekete, ill. piros görbe). (e) A másodlagos minimumok energiája a Dirac-ponthoz képest a moiré-hullámhossz függvényében, illetve a mért pontok illesztése a (4)-es képlet alapján.

A 37d. ábrán a különböző moiré-struktúrájú területeken mért STS-görbéket ábrázoltam. A dI/dU karakterisztikákon másodlagos minimumok figyelhetők meg (nyilakkal jelölve) az 1,9 nm-nél nagyobb moiré-hullámhosszak esetén. Látható, hogy a másodlagos minimumok energiája függ a moiré-hullámhossztól, a Dirac-ponttól (≈ 120 mV) mért feszültségkülönbség annál kisebb, minél nagyobb a moiré-hullámhossz. Ezek az állapotsűrűség-minimumok azt mutatják, hogy ún. másodlagos Dirac-pontok (MDP) alakultak ki a grafén elektronszerkezetében (lásd 2.1.4. fejezet). A mért minimumok energiáját a hozzájuk tartozó moiré-hullámhosszakkal együtt a 37e. ábrán láthatjuk. A méréseket az $E_{MDP} = 2\pi\hbar v_F / \sqrt{3}\lambda_M$ összefüggéssel illesztettem (lásd 2.1.4. fejezet, (4)-es egyenlet), ahol λ_M a moiré-hullámhossz. Az illesztésből $v_F = 0,54 \times 10^6$ m/s adódik. Grafénban

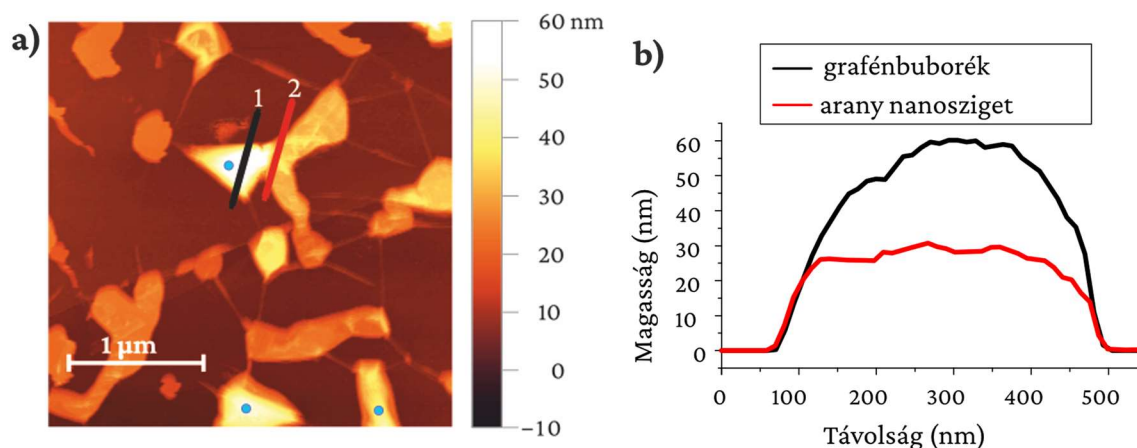
tipikusan $v_F \approx 10^6 \text{ m/s}$, viszont ez az érték függ a konkrét mintától, illetve maga a moiré-struktúra eredményezheti a Fermi-sebesség csökkenését [61, 147].

További érdekesség, hogy a 4.2. fejezetben ismertetett grafén/HOPG moiré-struktúrához hasonlóan, a 7,7 nm-es moiré esetén is töltés-lokalizáció figyelhető meg, azaz a moiré-kiemelkedéseken mért spektrumok jelentősen nagyobb állapotsűrűséget mutatnak a fő Dirac-pont közelében, a moiré-völgyekben (topográfiaiilag alacsonyabb pontok) mért állapotsűrűséghez képest (34d. ábra). A lokalizáció a moiré-kiemelkedések és moiré-völgyek területén levő eltérő rétegződésből, ill. az ebből adódó eltérő grafén-arany kölcsönhatásból származik (lásd 2.1.4. fejezet). Tudomásom szerint Au(111)-hordozón levő grafén esetén mi figyeltünk meg először moiré-struktúra következtében megjelenő szobahőmérsékletű töltés-lokalizációt, valamint másodlagos Dirac-pontokat.

4.4. Nanoindentáció grafénbuborékokon és felfüggesztett grafénon

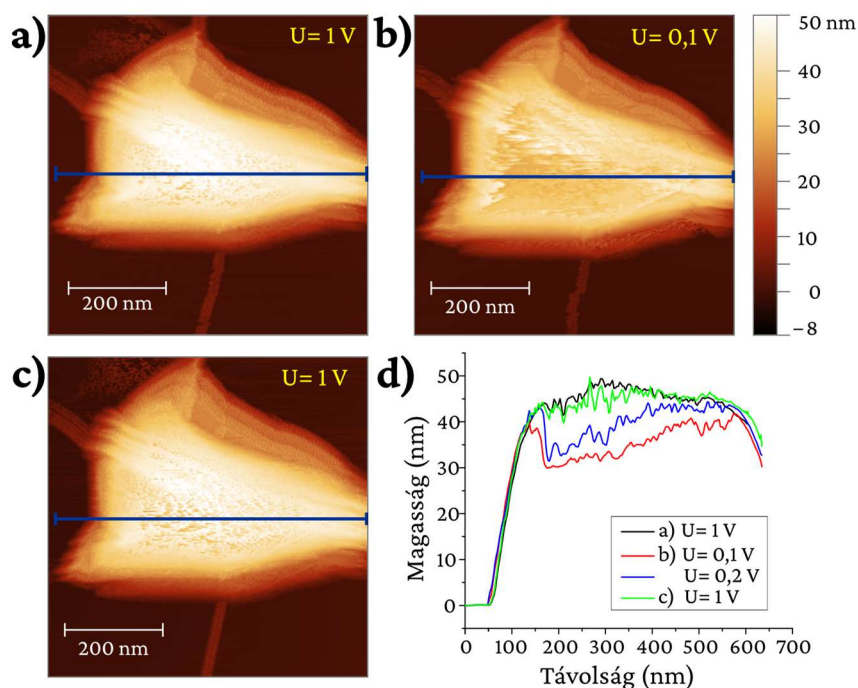
Grafén transzferálása során gyakran alakulnak ki ún. nanobuborékok. A hordozó és a grafén közti van der Waals és adhéziós erők hatására a transzfer után nagyrészt sima felületek alakulnak ki. Emiatt viszont a hordozó felszínén eredetileg levő levegő, víz, és egyéb szennyeződések kis zárványokba, nanobuborékokba kényszerülnek [148]. A 4.3. fejezetben bemutatott grafén-arany hibrid nanoszerkezetek szobahőmérsékletű, levegőn végzett STM-vizsgálata során megfigyeltem, hogy több esetben grafénbuborékok képződtek az arany nanorészecskék tetején. Az egyes buborékok általában a nanorészecskék szélén tapadtak le, így alakjukat döntően a nanorészecskék alakja, élei határozták meg. Ilyen buborékokat mutatok a 38a. ábrán (kék pontokkal jelölve). A 38b. ábrán az egyik buborékon, ill. a buborékot alátámasztó nanorészecskén vett vonalmetszetek láthatók. A vonalmetszetek alapján a nanorészecske magassága 25 nm, a buboréké pedig 35 nm körüli. Itt a grafén szabad membránt képez, amelyet felhasználtunk az STM-tű és a minta közti mechanikai kölcsönhatás vizsgálatára. A kölcsönhatás nagyságát a tű–minta távolság változtatásával hangoltuk. Általánosságban elmondható, hogy nagyobb előfeszítés, valamint kis

áramerősség esetén a tű távolabb, kis előfeszítés és nagyobb áram esetén a tű közelebb kerül a mintához.



38. ábra. (a) Grafénnal fedett arany nanorészecskék STM felvétele ($U = 1$ V). A grafénbuborékokat kék pontokkal jelöltem. Az 1, ill. 2-vel jelölt vonalmetszetekhez tartozó magasságprofilokat a (b) ábrán mutatom.

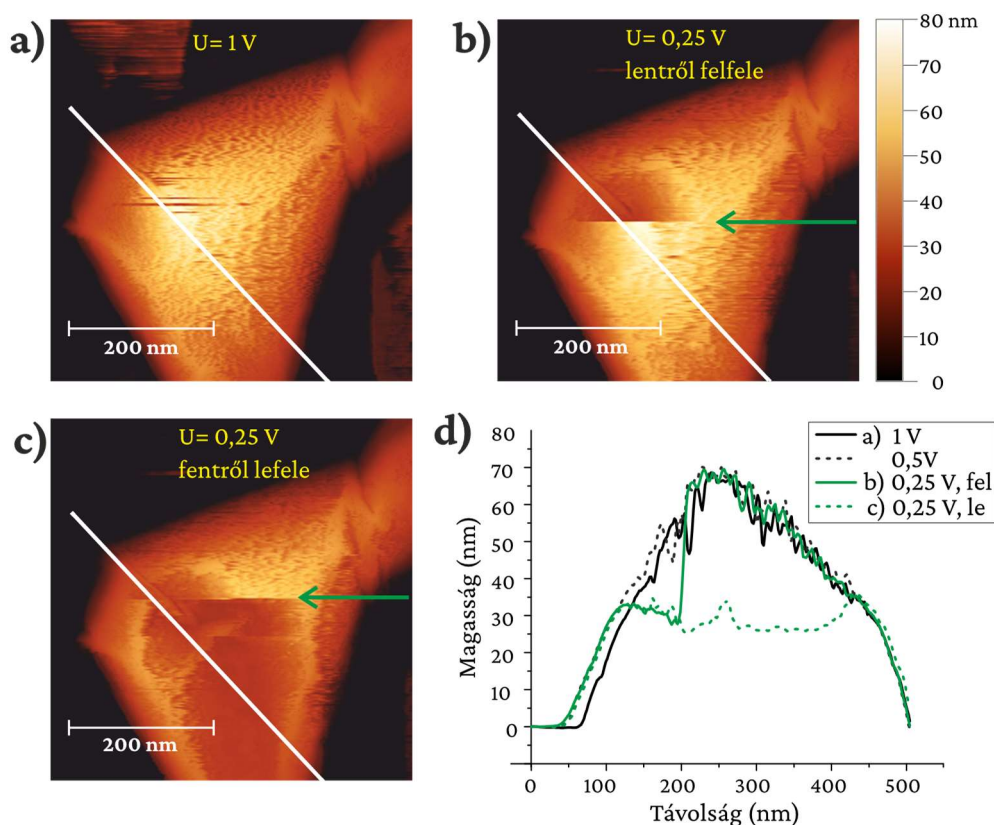
Az alábbiakban két olyan példát mutatok be, amikor az előfeszítés csökkentésével a tű–minta kölcsönhatás egyértelműen a taszító erők tartományába került. A 39. ábrán látható buborékot 1 nA alagútárammal képeztük le, különböző előfeszítésekkel. Az átláthatóság kedvéért az ábrán csak a kezdeti, 1 V-tal (39a. ábra), a legkisebb, 0,1 V-tal (39b. ábra), valamint az újra 1 V-tal (39c. ábra) készült felvételeket mutatom.



39. ábra. STM-felvételek arany nanorészecske tetején levő grafénbuborékról ($I = 1 \text{ nA}$): (a) 1 V előfeszítéssel, (b) 0,1 V előfeszítéssel, és (c) újra 1 V előfeszítéssel. A megjelölt vonalmetszethez tartozó magasságprofilokat a (d) ábra mutatja.

Minden felvételen ugyanazon vonalmetszet mentén vizsgáltam a magasságprofilokat. Ezek a 39d. ábrán láthatók, kiegészítve a 0,2 V-tal mért görbével. Megfigyelhető, hogy a grafénbuborék kezdeti, 1 V-tal mért magassága (fekete görbe) lecsökken, azaz 0,1 V feszültségnél a kisebb tű-minta távolság miatt fellépő nagyobb erők behorpasztják a buborékot (piros görbe). A 0,2 V-hoz tartozó magasságprofil egy köztes állapotot mutat (kék görbe), azaz ennél a feszültségnél csak kisebb mértékű a benyomódás. Az előfeszítést visszaállítva 1 V-ra, a buborék gyakorlatilag visszanyerte kezdeti alakját (zöld görbe). Tovább növelve az előfeszítést, a buborék alakjában nem mérhető további jelentős változás, az eltérések csupán a felfüggesztett grafén STM-mel való leképezésének [149, 150] instabilitásaiból adódnak.

A következő példa a 40. ábrán látható buborék, amelyet szintén 1 nA alagútárammal képeztünk le, 1 V, 0,5 V, majd 0,25 V előfeszítéssel.



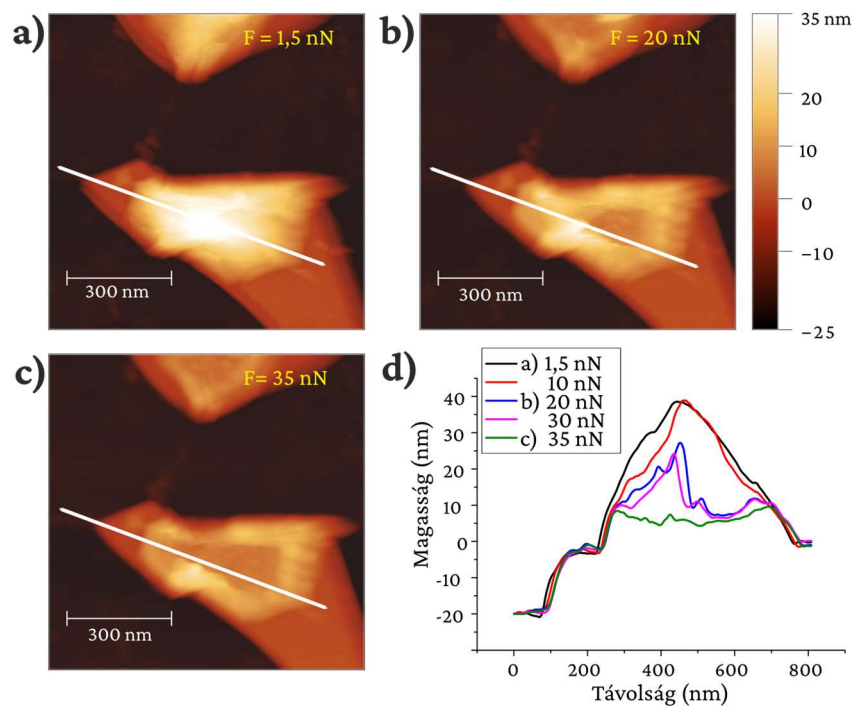
40. ábra. STM-felvételek grafénbuborékról ($I = 1 \text{ nA}$): (a) 1 V előfeszítéssel, (b) 0,25 V előfeszítéssel, letről felfele pásztázva, (c) 0,25 V előfeszítéssel, fentről lefele pásztázva. A megjelölt vonalmetszethez tartozó magasságprofilok a (d) ábrán láthatók.

Az 1 V-tal mért felvételhez képest (40a. ábra) a 0,5 V-tal készített mérés nem mutatott érdemi változást (ezt nem is ábrázoltam). Tovább csökkentve az előfeszítést 0,25 V-ra, jelentős változás állt be a buborék magasságában, a lassú szkennelés iránya szerint letről felfele pásztázva a buborék hirtelen behorpadt (40b. ábra, nyíllal jelölve). Közvetlenül a felvétel rögzítése után, de ezúttal fentről lefele pásztázva ugyanolyan paraméterekkel, az látható, hogy a buborék behorpadva maradt, illetve a 40c. ábrán nyíllal jelölt részen további benyomódás történt. A topográfiai felvételeken fehér vonallal jelölt szakaszon mért magasságprofilokat a 40d. ábrán mutatom. További felvételeket készítve újra 1 V, majd 2 V előfeszítéssel, azt találtuk, hogy az előző, 39. ábrán bemutatott példával ellentétben a buborék itt stabilan behorpadva maradt, a 40d. ábrán szaggatott zöld vonallal mutatott metszet vízszintes része arra utal, hogy a grafén letapadt a nanorészecske felszínére.

A fenti eredmények azt mutatják, hogy az előfeszítést 0,25 V-ra, vagy az alá csökkentve a tű-grafén mechanikai kölcsönhatást a tasztóerők dominálják (1 nA

alagútáram mellett), és ezek képesek behorpasztani a néhányszor 100 nm átmérőjű és 20–40 nm magasságú grafénbuborékokat.

Ahhoz, hogy becslést adhassunk az ilyenkor fellépő taszítóerők nagyságára, megvizsgáltunk hasonló buborékokat AFM-mel is, *PeakForce* üzemmódban. Amint a 3.2. fejezetben is írtam, ebben az üzemmódban lehetőség van kvantitatívan mérni a tű–minta közti erőket, a berendezés érzékenységének, valamint az AFM-tű rugóállandójának meghatározása után. A méréshez a Bruker cég által gyártott, maximum 12 nm görbületi sugarú, RTESPA elnevezésű tűt használtunk, amelynek *in-situ* mérésekkel meghatározott rugóállandója $k = 20,5 \text{ N/m}$. Egy, az előzőkhez hasonló, arany nanorészecske tetején keletkezett grafénbuborék AFM vizsgálatát mutatom be a 41. ábrán. Minden felvétel jól meghatározott, előre beállított nyomóerő-értékkel készült.

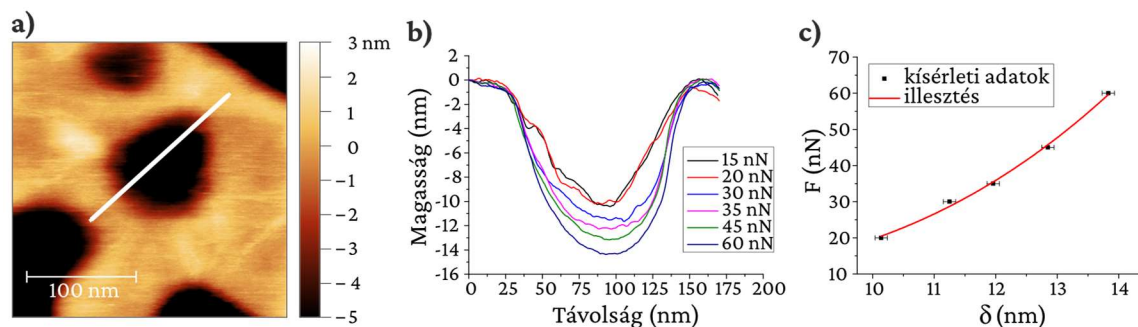


41. ábra. (a)–(c): *PeakForce* üzemmódu AFM-felvételek grafénbuborékról, különböző nyomóerőkkel mérve. A megjelölt vonalmetszethez tartozó magasságprofilok a (d) ábrán láthatók.

A 41a–c. ábrákon rendre 1,5 nN, 20 nN, ill. 35 nN nyomóerővel mért topográfiai felvételek láthatók a buborékról. A fehér vonallal jelölt szakaszon mért magasságprofilokat a 41d. ábrán mutatom be. Látható, hogy a buboréknak a legkisebb nyomóerővel (1,5 nN) mért magassága közel 40 nm. Ez 20 nN erővel

mérve jelentősen csökkent, illetve 35 nN-nál a buborék már teljesen behorpadt. Ebből a mérésből arra következtettem, hogy a 39. és 40. ábrákon bemutatott, kis előfeszítéssel ($\leq 0,25$ V) indukált hasonló buborékhorpadás esetén is az STM-tű által kifejtett nyomóerő a néhányszor tíz nN nagyságrendjébe esik.

Hasonló nanoindentációs méréseket végeztem nanoüregek felett felfüggesztett (szuszpendált) grafénon is. A nanoüregeket arany vékonyrétegben alakítottuk ki: 8 nm vastagságú arany párologtatást, majd grafén transzferálást követően a hőkezelés (350 °C) során nem különálló nanorészecskék, hanem kompaktabb, egybefüggő arany részek alakultak ki a HOPG-hordozón, amelyekben lyukak, ún. nanoüregek is keletkeztek. Egy ilyen nanoüreget láthatunk a 42a. ábrán mutatott AFM-felvételen.



42. ábra. (a) Grafénnal fedett nanoüreg AFM felvétele PeakForce üzemmódban ($F = 20$ nN). (b) Különböző nyomóerőkkel mért felvételekből származó vonalmetszetek, az a) ábrán fehér vonallal jelölt szakaszon. (c) Erő (F) – benyomódás (δ) grafikon a b) ábra alapján.

Itt a teljes pásztázott területet fedi a grafén. Ugyanezt a területet különböző F nyomóerőkkel pásztáztam, egy adott nyomóerővel teljes felvétel készült. A különböző nyomóerőkkel rögzített felvételeken ugyanazon a – a 42a. ábrán fehér vonallal jelölt – szakaszon vett vonalmetszeteket a 42b. ábrán mutatom. A felfüggesztett grafén membrán külső nyomóerő nélkül $\delta_0 = 10,1$ nm mélyre süpped az üreg közepébe, az üreg peremének szintjéhez viszonyítva. Ez a kezdeti horpadás $F_0 = 20$ nN nyomóerőig nem változik számottevően, ennél kisebb erők alkalmazásával nem mutatható ki összefüggés a nyomóerő és a benyomódás között. Ennél a küszöbnél nagyobb erőkkel már növelni lehetett a benyomódást, a mért értékek a 42c. ábrán láthatók.

A mérések kiértékeléséhez a kör alakban alátámasztott grafén terhelési modelljét alkalmaztam, az AFM-tű hegyét félgömb alakkal közelítve [151]. Az F nyomóerőre és a δ benyomódásra a következő összefüggés szerint illeszthetünk harmadfokú polinomot [16, 151]:

$$F - F_0 = c(\delta - \delta_0) + d(\delta - \delta_0)^3, \quad (33)$$

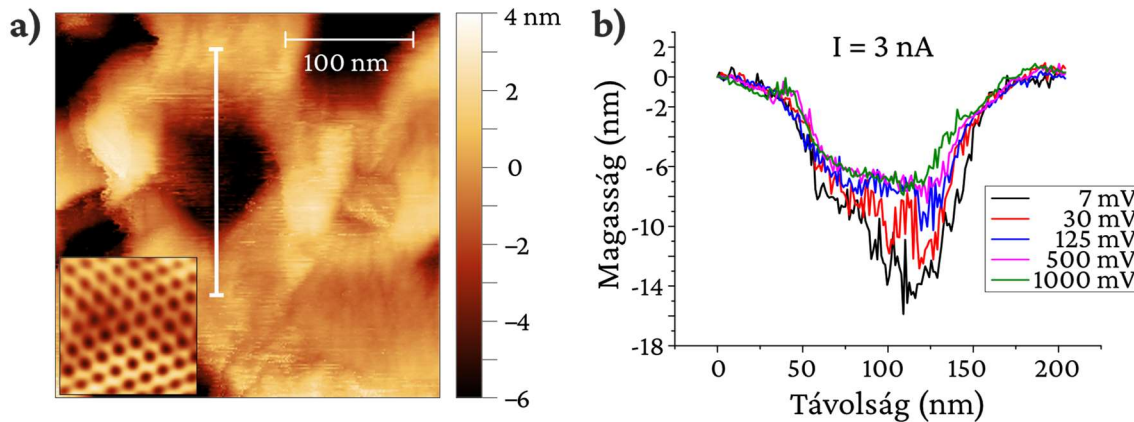
ahol a c és d együtthatókból a grafén nyugalmi feszültségét, illetve rugalmassági állandóját (E Young-modulusát) számíthatjuk. A 42a. ábrán látható nanoüreg felett szuszpendált grafént körlappal közelítve, ennek sugara $a \approx 74 \text{ nm}$. Az AFM-tű sugarának az adatlapon megadott maximumot, $R = 12 \text{ nm}$ -t használtam, így $R/a \approx 0,16$. Mivel esetünkben a nyomóerőt kifejtő szonda görbületi sugara viszonylag nagy a benyomandó membrán sugarához képest, a gömb terhelési modellt kell alkalmazni, azaz

$$d = Eq^3 a^{-2} h(R/a)^{1/4}, \quad (34)$$

ahol $h = 0,34 \text{ nm}$ a grafén vastagsága, $q = 1/(1,05 - 0,15\nu - 0,16\nu^2) = 0,98$, és $\nu = 0,165$ a grafén Poisson-tényezője [16, 152]. A 42c. ábrán az erő–benyomódás mérési pontokra való illesztésből $d = 0,03522 \text{ nN/nm}^3 \approx 3,5 \cdot 10^{16} \text{ N/m}^3$, így (34) alapján $E = 0,95 \text{ TPa}$. Ez az érték jó egyezést mutat az irodalmi értékekkel, amelyek mind CVD-növesztett [153], mind exfoliált [16, 154, 155] grafén esetén $E = 1 \text{ TPa}$ körüli értéket adnak. A fenti számolás becsült hibája 20%, ami egyrészt a tűhegy görbületi sugara értékének bizonytalanságából, másrészt a felfüggesztett grafén koralaktól való eltéréséből adódik.

Nanoüregek felett szuszpendált grafént STM-mel is vizsgáltam, szobahőmérsékleten. A 43a. ábrán látható, grafénnal fedett területről több állandó áramú ($I = 3 \text{ nA}$) felvételt készítettem különböző előfeszítéssel. A mért felvételeken ugyanazon a – a 43a. ábrán fehér vonallal jelölt – szakaszon vizsgált vonalmetszeteket a 43b. ábrán mutatom. A vonalmetszetekből látható, hogy ebben az esetben a kezdeti bemélyedés $\delta_0 \approx 7 \text{ nm}$, ami 1 V-tal vagy 0,5 V-tal mérve nem változott jelentős mértékben. A feszültséget csökkentve a grafén membránon egyre nagyobb benyomódást értem el, a legkisebb, 7 mV előfeszítésnél pedig $\delta - \delta_0 \approx 7,5 \text{ nm}$ adódott. Az STM-tű maximális sugarára a 7 mV-tal készült magasságprofilból tudunk becslést adni (fekete vonal a 43b.

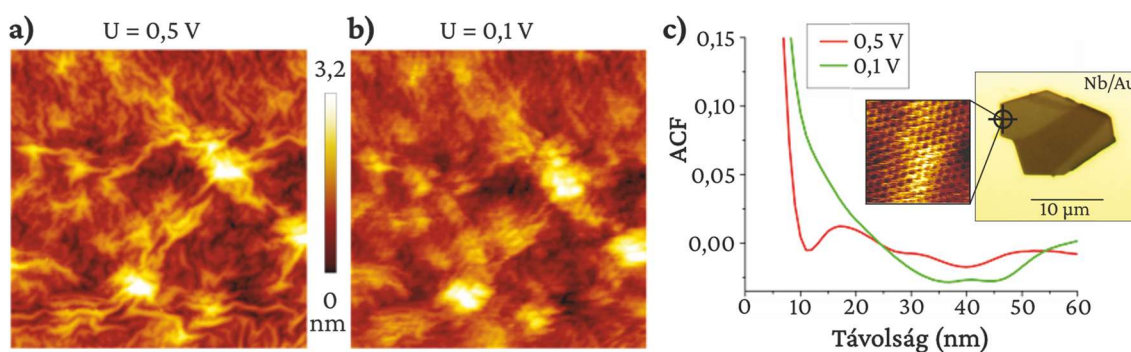
ábrán). Ennek alapján $R_{max} \approx 25 \text{ nm}$. Mivel a membrán sugara $a \approx 80 \text{ nm}$, a gömbszonda terhelési modell itt is alkalmazható ($R_{max}/a \approx 0,31$).



43. ábra. (a) Grafénnal fedett nanoüreg STM felvétele ($I = 3 \text{ nA}$, $U = 0,5 \text{ V}$). A betéttábla atomi felbontású felvétel a grafénon. (b) Különböző U előfeszítésekkel mért felvételekből származó vonalmetszetek, az a) ábrán fehér vonallal jelölt szakaszon.

Az adatokat, ill. az előzőekben meghatározott $E = 0,95 \text{ TPa}$ értéket behelyettesítve a (33)-as képletbe, $\delta - \delta_0 \approx 7,5 \text{ nm}$ benyomódásra $F - F_0 = 15 \text{ nN}$ értéket kapunk (elhanyagolható nyugalmi feszültség mellett). A számolásnál 25%-os hibát kell figyelembe venni, egyrészt mivel az STM-tű valódi görbületi sugara a becsült maximálisához képest kisebb lehet, másrészt a grafén membrán ideális kör alaktól való eltérése ($\approx 10\%$) is hibaforrás. Továbbá, az előzőekben bemutatott AFM-mérésekből láttuk (42. ábra), hogy az F_0 küszöberő, amely alatt nem megy végbe számottevő benyomódás, 20 nN is lehet. Így kijelenthető, hogy a kisfeszültségű STM-méréseknél fellépő tű-minta nyomóerő (F) az AFM-nél alkalmazott nagyságrendbe esik.

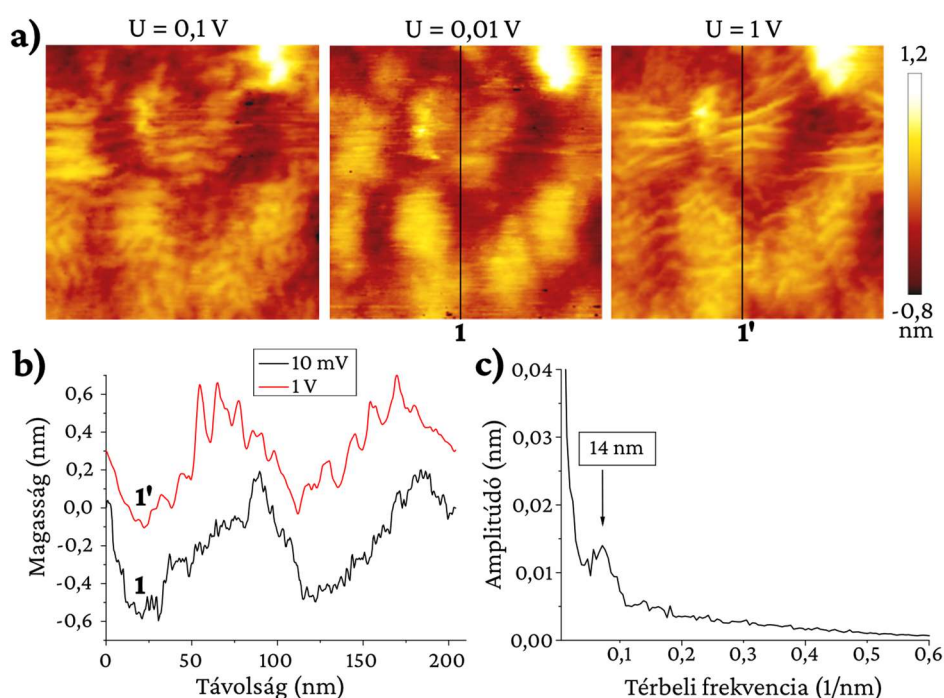
A taszítóerők hatását graféngyűrődések STM-leképezése során is megfigyeltem az alábbiak szerint. Grafént exfoliáltam SiO_2 -hordozóra, majd a kiválasztott grafénlemezre elektronsugaras litográfia segítségével Nb(50nm)/Au(15nm) fémkontaktust választottam le a szélei mentén. Az STM-vizsgálatok azt mutatták, hogy a kontaktus közelében jelentős mennyiségű gyűrődés alakult ki a grafénban. Egy ilyen, gyűrődéseket tartalmazó területet mutatok a 44. ábrán.



44. ábra. STM-felvételek ($390 \times 390 \text{ nm}^2$, $I = 0,5 \text{ nA}$) ugyanarról a gyűrt grafénnal fedett területről (a) $U = 0,5 \text{ V}$ előfeszítéssel, és (b) $U = 0,1 \text{ V}$ előfeszítéssel. (c) Az a) és b) felvételek radiális autokorrelációs függvényei (ACF). Az a) felvételhez tartozó ACF (piros) görbén egy csúcs figyelhető meg 17 nm körül, ami a gyűrődések közti átlagos távolságot mutatja. A betétábra tartalmaz egy optikai mikroszkópos képet a minden oldalról Nb/Au fémmel kontaktált gráfénlemezről (a középső rész sötétebb sávja néhányrétegű grafénnek felel meg). Az a) és b) ábrákon mutatott felvételeket a fémkontaktus közelében, a célkereszttel jelzett helyen mértem. Az optikai mikroszkópos kép mellett a grafénon mért atomi felbontású STM-felvételt mutatok.

Az $U = 0,5 \text{ V}$ előfeszítéssel készült felvételen a gyűrődések jól láthatók (44a. ábra). Ugyanaz a terület $U = 0,1 \text{ V}$ -tal mérve viszont kevésbé korrugáltnak látszik (44b. ábra), azaz a graféngyűrődések kevésbé tűnnek ki. Ezt szemlélteti a két felvétel 44c. ábrán mutatott radiális autokorrelációs függvénye (ACF) is. A $0,5 \text{ V}$ -tal mért felvétel ACF görbéjén egy csúcs figyelhető meg $R_C = 17 \text{ nm}$ -nél, ami a $0,1 \text{ V}$ -hoz tartozó ACF-en nem látszik. Itt R_C értékét a gyűrődések térbeli ismétlődéseinek (kvázi-periódusainak) átlaga határozza meg.

A gyűrődések feszültségfüggő leképezésének további példáját a 45a. ábrán láthatjuk.



45. ábra. (a) STM-felvételek ($210 \times 210 \text{ nm}^2$, $I = 0,5 \text{ nA}$) ugyanarról a grafénnal fedett területről, a fémkontaktus közelében, különböző előfeszítéssel. (b) Az a) ábrán 1, ill. 1'-vel jelölt vonal mentén mért magasságprofilok. (c) Az $U = 1 \text{ V}$ és $U = 0,01 \text{ V}$ előfeszítéssel mért felvételek különbségének az 1-es (vagy 1') vonal iránya szerinti Fourier-transzformáltja. A $0,07 \text{ nm}^{-1}$ -nél megfigyelhető csúcs a gyűrődések kvázi-periódusát mutatja (14 nm).

Az itt bemutatott mérések során az előfeszítést a következő sorrendben változtattam: $0,1 \text{ V}$, majd $0,01 \text{ V}$, és végül 1 V . A $0,1 \text{ V}$ -tal mért felvételen kisebb gyűrődések figyelhetők meg a $10\text{--}20 \text{ nm}$ -es skálán. A feszültséget $0,01 \text{ V}$ -ra csökkentve ezek a gyűrődések nem látszanak, a felvételen a nagyobb hullámhosszú, hordozó által meghatározott topográfia dominál. Míg a 44. ábrán a $0,1 \text{ V}$ -nál fellépő nyomóerő csökkenti a gyűrődések amplitúdóját, a 45a. ábrán azt látjuk, hogy nem csupán csökkenthetők, de $0,01 \text{ V}$ -tal már szinte teljesen eltüntethetők ezek a gyűrődések. Ez azt mutatja, hogy ilyen kis feszültségnél a taszítóerő a hordozó szintjéig nyomhatja a felülettől távolabb levő (gyűrt) grafén részeket. Az előfeszítést ezután 1 V -ra növelve a gyűrődések újra leképezhetők, élesebben, mint $0,1 \text{ V}$ -tal. Többnyire párhuzamos, a fémkontaktus élére merőleges gyűrődésszettek figyelhetők meg, amelyek a fémmel való érintkezésnek, illetve a fém vékonyréteg által a grafénban előidézett feszítésnek köszönhetők [156, 157].

Felmerül a kérdés, hogy nagyobb előfeszítés (1 V) esetén a vezető minta és az STM-tű között milyen mértékű elektrosztatikus kölcsönhatás jön létre.

Gömbyszerű tűhegy esetén, amikor a tű–minta távolság (d) jóval kisebb a tűhegy görbületi sugaránál (R), az elektrosztatikus erő az alábbi összefüggés alapján becsülhető [158]:

$$F_{el} = -\pi\epsilon_0 \frac{R}{d} U^2, \quad (35)$$

ahol U az alkalmazott előfeszítés, ϵ_0 pedig a vákuum permittivitása. Így például $R = 20 \text{ nm}$, $d = 1 \text{ nm}$, és $U = 1 \text{ V}$ esetén $F_{el} \approx -0.5 \text{ nN}$, azaz abszolút értékben legalább egy nagyságrenddel elmarad a kis előfeszítéseknél fellépő taszítóerők nagyságától.

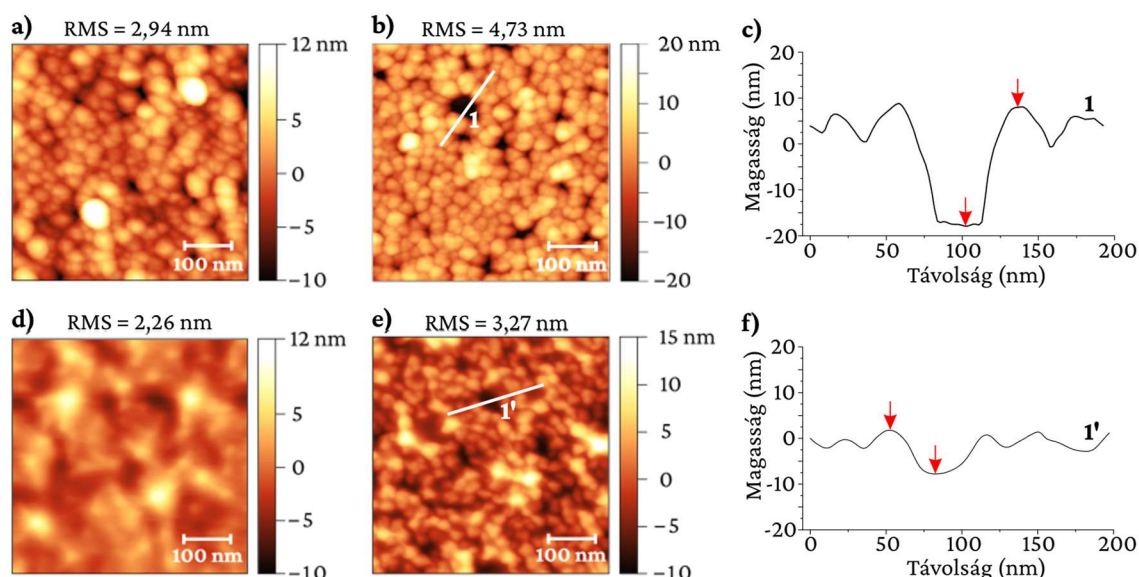
4.5. Hullámos szerkezetű grafén előállítás

4.5.1. Grafén SiO_2 -nanorészecskéken

Az előző fejezetben, a 44. és 45. ábrákon mutatott graféngyűrődések spontán alakultak ki a mintakészítés során. A továbbiakban tervezett módon gyűrt grafén kialakításáról számolok be. Ehhez 25 nm átmérőjű SiO_2 -nanorészecskéket használtam fel, amelyek nedveskémiai úton, a Stöber-módszerrel készültek (Dr. Gergely-Fülöp Eszter munkája) [159, 160]. A nanorészecskékből monoréteg filmet alakítottunk ki Si(111)-hordozón, Langmuir–Blodgett (LB) technikával (KSV2000 berendezés), Dr. Deák András laborjában. Erre a nanorészecskefilmre transzferáltam CVD-grafént a 2.1.3. fejezetben leírtak szerint. A grafén nélküli nanorészecskefilmről a 46a. ábrán, míg a grafénnal fedett filmről a 46d. ábrán mutatok egy-egy AFM-felvételt.

Annak érdekében, hogy a grafén szerkezetét a nanorészecskefilm által meghatározott korrugáció szerint alakítsam, és ezáltal a hordozóhoz való adhéziója is növekedjen [161], a mintát 400 °C-on hőkezelttem N_2 atmoszférában, 2 órán keresztül. A hőkezelés után készült AFM-felvételek a 46b. (grafén nélkül), ill. 46e. (grafén fedőréteggel) ábrán láthatók. A 46a. és 46b. ábrák összehasonlításával megállapítható, hogy hőkezelés után a nanorészecskefilm nagyobb érdességet mutat, az érdesség négyzetes középértéke (RMS) 4,73 nm-re nőtt a hőkezelés előtti 2,94 nm-hez képest. Ez annak köszönhető, hogy a

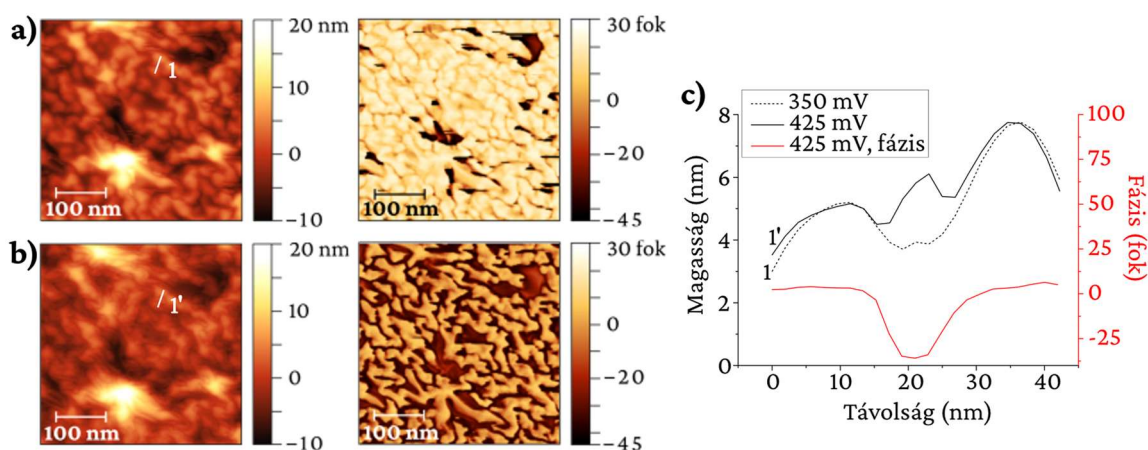
nanorészecskék kissé átrendeződtek a felületen, és helyenként a hordozó is mérhetővé vált. Így például a 46b. ábrán 1-gyel jelölt vonal mentén a sötét árnyalatú terület az üres hordozónak felel meg. E vonalmetszet alapján a mért nanorészecskék átmérője 25,9 nm (lásd 46c. ábra). A grafénnal fedett területeken szintén megnő az érdeesség a hőkezelés hatására (lásd 46d-e. ábrák).



46. ábra. AFM-felvételek (kopogtató mód): (a-b) SiO₂-nanorészecskék Langmuir-Blodgett (LB) filmje, (a) hőkezelés nélkül, ill. (b) 400 °C-os hőkezelés után; (d-e) grafénnal fedett LB nanorészecskefilm (d) hőkezelés nélkül, ill. (e) 400 °C-os hőkezelés után. (c) A (b) ábrán 1-gyel jelölt vonalhoz tartozó magasságprofil. A nyilakkal jelölt pontok közti függőleges távolság 25,9 nm (a mért nanorészecske átmérője). (f) Az (e) ábrán 1'-vel jelölt vonalhoz tartozó magasságprofil. A nyilakkal jelölt pontok közti függőleges távolság 9,5 nm, vagyis a grafén felfüggesztve van a nanorészecskék között.

Az AFM-felvételek azt mutatják, hogy hőkezeléskor a grafén szerkezete a nanorészecskék alakja szerint módosul, azaz a nanorészecskefilm szerinti hullámosodáshoz vezet. Másképpen fogalmazva, a hőkezelés előtt a nanorészecskéken lazán fekvő grafén a hőkezelés hatására jobban ráfeszül a részecskékre. Az RMS értéke a hőkezelés előtti 2,26 nm-ről 3,27 nm-re nő. Továbbá, megvizsgálva a 46e. ábrán 1'-vel jelölt vonalmetszetet, a legmélyebb és a legmagasabb pontok közti függőleges távolság csupán 9,5 nm (46f. ábra), ami azt jelenti, hogy a grafén áthidalja a nanorészecskék közti üres részeket, szuszpendálva van a részecskék között.

Kopogtató üzemmódban a topográfiával párhuzamosan fázistérképet is mérünk, ami megmutatja, hogy a minta különböző pontjaiban a tű-minta kölcsönhatás mennyivel változtatja meg a gerjesztő jel fázisát. Ilyen fázistérképeket láthatunk a 47. ábrán is a topográfiai felvételek mellett. A 47a. ábra esetén például a bal oldali egy topográfiai felvétel grafénnal fedett nanorészecskékről (hőkezelés után), a jobb oldali pedig a hozzá tartozó fázistérkép. Ezeket a felvételeket 350 mV-os munkaponttal (setpoint) mértem, ami (figyelembe véve, hogy 500 mV felelt meg a laprugó szabad amplitúdójának) 30%-os amplitúdó-csökkenést engedett meg a pásztázás során.

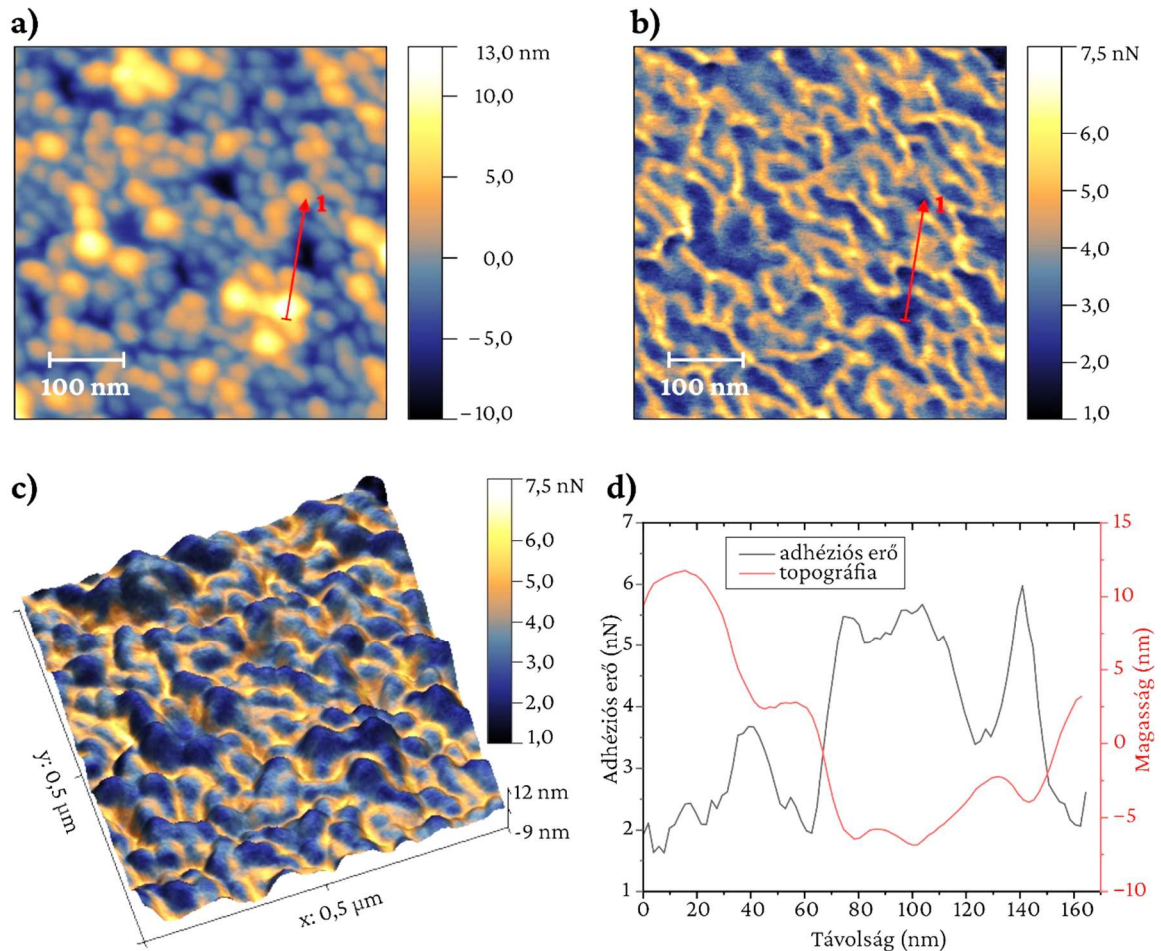


47. ábra. (a-b) AFM-felvételek (kopogtató mód) ugyanarról a grafénnal fedett SiO_2 -nanorészecskés területről: a bal oldalon topográfiai felvételek, a jobb oldalon a topográfiai felvételekhez tartozó fázistérképek láthatók. Az a) ábra 350 mV-os munkaponttal, a b) ábra 425 mV-os munkaponttal készült. (c) Magasságprofilok (fekete) az a) és b) ábrákon 1-gyel ill. 1'-vel jelölt vonalak mentén. Továbbá, az 1' magasságprofilhoz (425 mV) tartozó fázist is ábrázoltam (piros). A szuszpendált grafén részek negatív fázist adnak.

A topográfiai felvételhez tartozó fázistérkép viszonylag egyenletes, pozitív fázist mutat (világos árnyalat), csupán néhány negatív fázisú (sötétebb árnyalat) folttal tarkítva. A topográfiával összehasonlítva megállapítottam, hogy azokról a területekről kapunk negatív fázisjelet, ahol hiányoznak a nanorészecskék és szuszpendált grafén részeket képezünk le. A munkapontot 425 mV-ra növelve (ez 15%-os amplitúdó-csökkenésnek felel meg) további kiterjedt, jól körülhatárolható, negatív fázisú területek tűntek fel ugyanazon a $400 \times 400 \text{ nm}^2$ -es pásztázott területen, amint azt a 47b. jobb oldali ábra szemlélteti. Ezzel a

beállítással láthatóvá vált a legtöbb szuszpendált grafén rész (sötét árnyalatú részek), illetve ezeket jól meg lehet különböztetni a nanorészecskékhez tapadó grafén részekről (világos részek). Megfigyelhető továbbá, hogy ahol fáziscsökkenés van, ott egyidejűleg a topográfiai felvételeken is ugrás történik a grafén magasságprofiljában. Ezt szemléltetem például a 47c. ábrán, ahol a 47a. és 47b. ábrákon 1-gyel ill. 1'-vel jelölt vonalakhoz tartozó magasságprofilokat ábrázoltam (fekete vonalak). A vonalprofilok középső részén (a szuszpendált tartományban) az 1 és az 1' profil között mintegy 2 nm vertikális különbség van, a nagyobb magasságértékeket a 425 mV-os munkaponttal mértem. Szintén a 47c. ábrán mutatom az ehhez a munkaponthoz tartozó fázisprofilt is (piros vonal). Látható, hogy fáziscsökkenés ott történik, ahol ugrás van a magasságértékekben. Ezek az ugrások a topográfiai adatokban azt mutatják, hogy ezeken a helyeken a szuszpendált grafén részek az AFM-tű felé mozdultak el (az adhézió következtében), a mélyedésekből lokális kiemelkedéseket formálva (lásd pl. 47c. ábra). A szuszpendált részekkel ellentétben a nanorészecskékhez megfelelően tapadó grafén részek stabilan leképezhetők, és ennek megfelelően a fázisban sem okoznak jelentős változást.

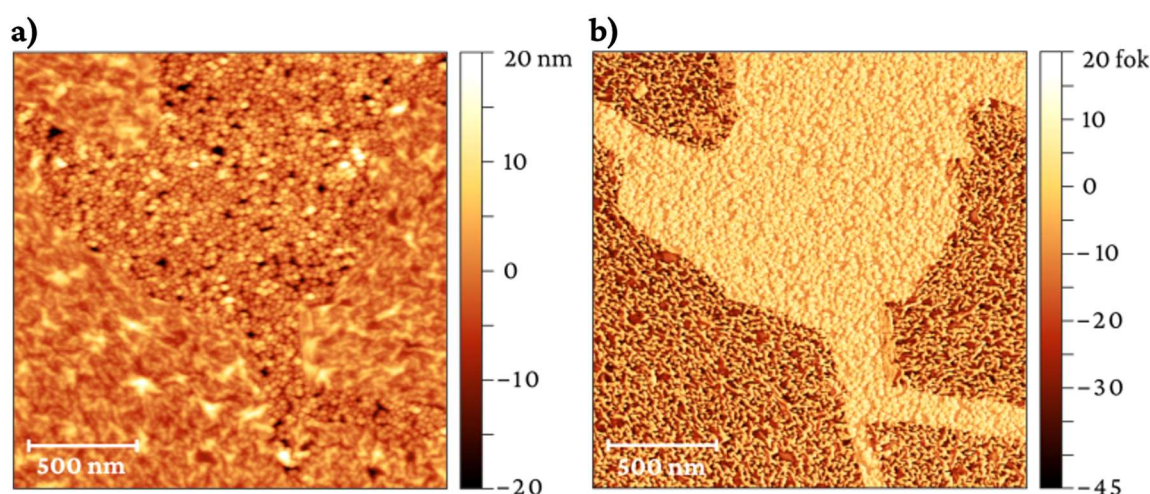
A kopogtató üzemmódban végzett AFM-méréseket PeakForce üzemmódú mérésekkel egészítettem ki, ezek egy részét a 48. ábra szemlélteti.



48. ábra. Grafénnal fedett SiO_2 -nanorészecskés terület PeakForce üzemmódú AFM felvétele (8 nN). (a) topográfiai felvétel, (b) adhéziós térkép ugyanarról a területről, (c) a topográfia és az adhéziós térkép összetett háromdimenziós (3D) felvétele: a színskála a tű és a minta közti adhéziós erőt mutatja. (d) Az a)-b) ábrákon 1-gyel jelölt vonal mentén mért topográfia (piros) és adhéziós erő (fekete). A felfüggesztett grafénrészecskék AFM-tűhöz való adhéziója 2–3-szor nagyobb, mint a nanorészecskékkel jól alátámasztott grafénrészecské.

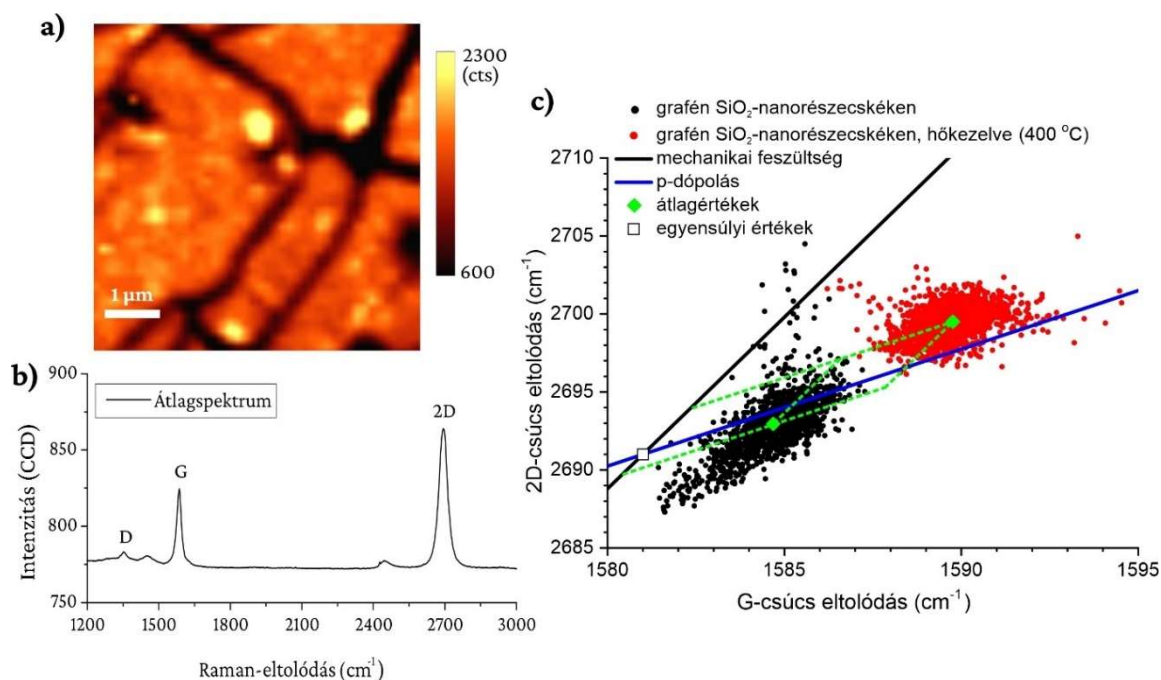
A 48a. ábrán egy topográfiai felvételt láthatunk grafénnal fedett nanorészecskékről (hőkezelés után), a 48b. ábra pedig egy adhéziós térkép ugyanarról a területről. A 48c. ábrán egy összetett felvételt mutatok, ahol 3D-ben a topográfia látható, a színskála viszont a tű és a minta közti adhézió mértékét mutatja. Megfigyelhető, hogy a nanorészecskék tetején a legkisebb a tű–minta adhéziós erő, ott, ahol jól tapad a grafén a nanorészecskékhez. A felfüggesztett részekeken viszont az adhéziós erő ennél 2–3-szor nagyobb (lásd 48d. ábra), ami összhangban van a fenti megfigyeléssel, miszerint ezeket a részeket magához vonzhatja a tű.

A 4.4. fejezetben olyan eseteket mutattam be, amikor taszító erők hatására horpadást idéztünk elő a szuszpendált grafénban. Ehhez képest a 47. ábrán arra mutatok példát, amikor a vonzó erők dominálják a tű-minta kölcsönhatást, és ez ellentétes irányú alakváltozást (kiemelkedést) okoz a szuszpendált grafén részeken. Ezeket a magasságugrásokat (és az ezzel párhuzamos fáziscsökkenést) leginkább a nagyobb, 425 mV-os munkaponttal tudtam előidézni. Ez a jelenség a minta nagyobb területeinek pásztázása során igen hasznos, mivel a fázistérkép sötét árnyalatú részei egyértelműen megmutatják, hogy hol vannak grafénnal fedett nanorészecskék, ami egyébként – csupán a topográfiai felvételek alapján – csak sejthető, lásd pl. a 49a. ábrán.



49. ábra. Grafénnal részben fedett SiO_2 -nanorészecskés terület AFM felvétele (kopogtató mód). (a) topográfiai felvétel, (b) fázistérkép ugyanarról a területről. A grafénnal fedett részek (sötét árnyalat) egyértelműen megkülönböztethetők a fedetlen nanorészecskés részekről (világos árnyalat).

A mintát konfokális Raman-mikroszkópiával is jellemeztem. Az 50a. ábrán a SiO_2 -nanorészecskékre transzferált grafén 2D-csúcs intenzitásának térképét mutatom. Megfigyelhető, hogy a grafén nem folytonos, szakadások vannak benne (sötét csíkok), amelyek különböző, tipikusan néhány mikrométer átlójú grafénlemezeket határolnak körül. Az $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ -nyi területen mért grafénlemezek átlagspektrumát az 50b. ábrán mutatom, a jelentősebb csúcsok megjelölésével. A mérés 488 nm-es gerjesztő lézerrel készült. Ennek alapján a G- és 2D-csúcs átlagfrekvenciája $1584,7 \text{ cm}^{-1}$, illetve $2692,9 \text{ cm}^{-1}$.



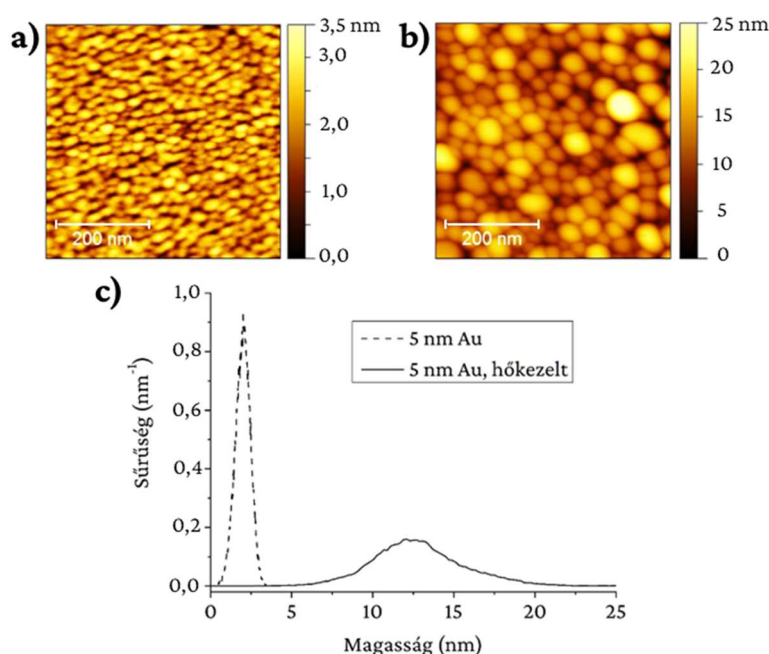
50. ábra. A SiO₂-nanorészecskékre transzferált grafén vizsgálata konfokális Raman-mikroszkópiával. (a) A grafén 2D-csúcs intenzitásának Raman-térképe, 250 nanométerenként mérve. (b) Az a) ábrán mutatott grafén átlagspektruma. (c) (ω_G, ω_{2D}) korrelációs ábra hőkezelés előtti (fekete) és hőkezelés utáni (piros) mérésekről. A kétféle mérés halmaz átlagait zöld rombuszokkal, az egyensúlyi ($\omega_G^0, \omega_{2D}^0$) értékeknek megfelelő pontot (488 nm-es lézerre) pedig négyzettel jelöltem. A mechanikai feszültséget (fekete vonal), ill. p-dópolást (kék vonal) jelölő irányokat szintén ábrázoltam. Az ezen irányokkal párhuzamos zöld szaggatott vonalak segítségével megállapíthatók külön-külön a dópolásnak ill. a feszültségnek tulajdonítható frekvencia-eltolódások.

A terület pásztázása során 250 nanométerenként mértem egy-egy Raman-spektrumot. Az egyedi spektrumokból megállapított G - és $2D$ -csúcsok frekvenciáit az 50c. ábrán tüntettem fel ún. (ω_G, ω_{2D}) korrelációs diagramon. A fekete pontokból álló halmaz a hőkezelés nélküli mintán végzett méréseket jeleníti meg. Hőkezelés után hasonló méréseket végeztem, szintén $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ területen. Az ezekből megállapított egyedi (ω_G, ω_{2D}) pontokat pirossal ábrázoltam ugyanazon a korrelációs diagramon. Látható, hogy a hőkezelés során mind a G -, mind a $2D$ -csúcsok eltolódtak a nagyobb hullámszámok irányába. A pirossal jelölt pontok átlagai $1589,7 \text{ cm}^{-1}$, ill. $2699,5 \text{ cm}^{-1}$. Az ezeknek az átlagoknak megfelelő pontot, akárcsak a hőkezelés előtti átlagoknak megfelelő pontot, zöld rombuszsal jelöltem a korrelációs diagramon. Továbbá, az 50c. ábrán megjelenítettem a mechanikai feszültséget, illetve a p -típusú dópolás változását leíró egyeneseket is,

amelyeket a 3.3.2. fejezetben vezettem be. Ezek az egyenesek eltérő meredekségűek a (ω_G, ω_{2D}) koordináta-rendszerben: a mechanikai feszültségre $\Delta\omega_{2D}/\Delta\omega_G = 2,2$ (fekete vonal), míg p -dópolásra $\Delta\omega_{2D}/\Delta\omega_G = 0,75$ (kék vonal) [132]. Végül, a feszültség- és dópolásmentes egyensúlyi értékekkel megadott $(\omega_G^0, \omega_{2D}^0) = (1581 \text{ cm}^{-1}, 2691 \text{ cm}^{-1})$ pontot (488 nm-es lézerre) [162] négyzettel jelöltem a korrelációs diagramon. A mérési pontok sokfélesége, akár hőkezelés nélkül (fekete), akár hőkezelés után (piros), azt mutatja, hogy mind a mechanikai feszültség, mind a dópolás térben inhomogén a grafénmintában. A fekete ponthalmaz átlaga alapján elmondható, hogy a hőkezeletlen grafén eleve p -dópolta a környezeti hatások (hordozó, szennyeződések) miatt. A piros ponthalmaz átlagát tekintve viszont megállapítható, hogy a hőkezelés által a dópolás növekedése mellett a mechanikai feszültség is változott a grafénban. A mechanikai feszültség változását leíró egyenesre vetítve a ponthalmazok átlagait (zöld szaggatott vonalak az 50c. ábrán) leolvasható, hogy a $2D$ -csúcs átlagfrekvenciája $2689,5 \text{ cm}^{-1}$ -ről 2694 cm^{-1} -re módosult. A (biaxiális) feszültség az $\varepsilon = -\Delta\omega_{2D}/(2\omega_{2D}^0\gamma_{2D})$ összefüggéssel becsülhető [128], ahol $\gamma_{2D} = 2,7$ a $2D$ -csúcs számolt Grüneisen paramétere [125]. Figyelembe véve, hogy a $2D$ -csúcs egyensúlyi értéke $\omega_{2D}^0 = 2691 \text{ cm}^{-1}$, a fenti összefüggés szerint átlagosan $\varepsilon = -0,02\%$ kompressziós feszültség jött létre a grafénban. Megjegyzendő, hogy további, magasabb hőmérsékletű hőkezeléssel (2 óra $550 \text{ }^\circ\text{C}$ -on) a mechanikai feszültség nem nőtt tovább számottevő mértékben.

4.5.2. Grafén arany nanorészecskéken

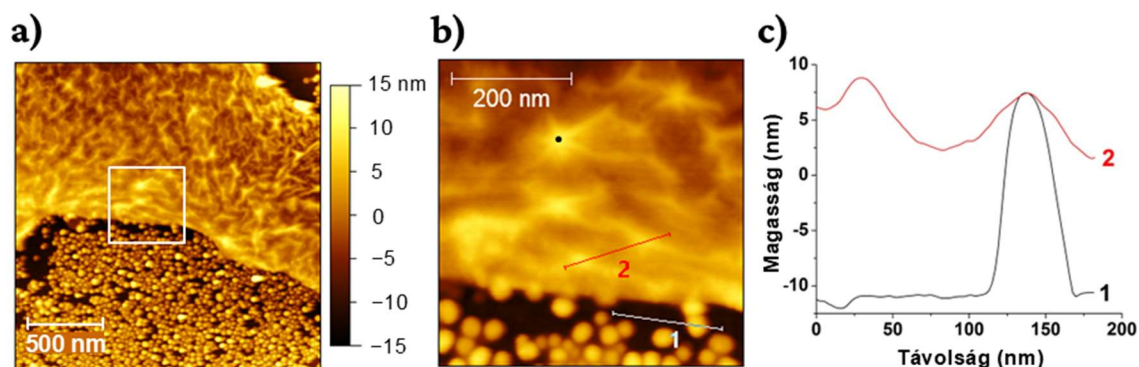
Ehhez a kísérlethez SiO_2 felületen (egykristály szilícium felületre növesztett 285 nm vastag oxidon) alakítottam ki arany nanorészecskéket. A 4.3. fejezetben leírtakhoz hasonlóan 5 nm vastag aranyréteget párologtattunk a felületre, majd a mintákat 400 °C-on hőkezeltük 30 percig, argon atmoszférában. Az SiO_2 -felület HOPG-től eltérő érdessége és nedvesítési tulajdonságai miatt a hőkezelés hatására itt nem lapos, hanem félgömböszzerű, többnyire 9 és 16 nm közötti magasságú arany nanorészecskék keletkeztek (51. ábra).



51. ábra. SiO_2 -hordozóra, 5 nm vastagságban párologtatott arany AFM felvétele (kopogtató mód) (a) hőkezelés nélkül, és (b) 400 °C-os hőkezelés után. (c) A mért felületek magasságeloszlása szaggatott (a), ill. folytonos vonallal (b) ábrázolva.

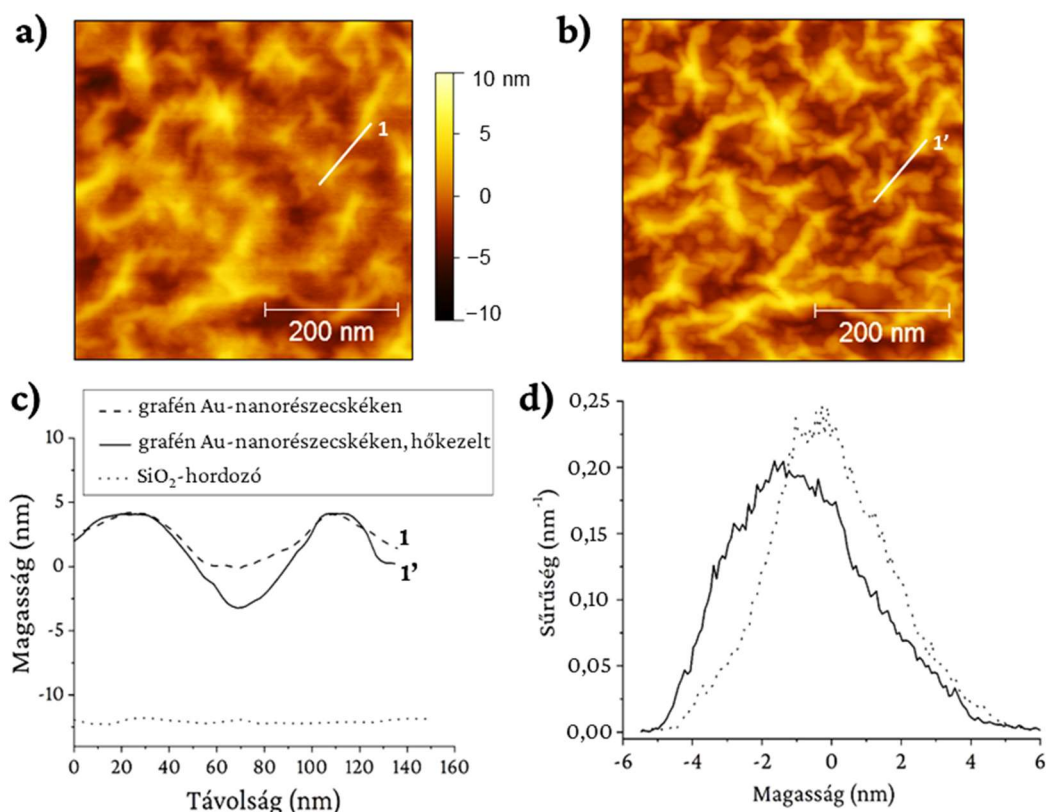
Az így kapott felületre CVD-grafént transzferáltunk a 2.1.3. fejezetben leírtak szerint. Az 52. ábrán egy grafénnal részlegesen fedett területről készült AFM-felvételeket mutatok be. A graféntranszfer során néhány nanorészecske levált a felületről, így ezeken az üres részekén a SiO_2 -hordozót is leképezhettem. Az 52b-c. ábrákon két vonalmetszetet mutatok: az 1-gyel jelölt vonal a grafén nélküli részen egy tipikus, 18 nm magas nanorészecskének a magasságprofilja, míg a 2-es vonal nanorészecskéket fedő grafén profilját mutatja. A két kiemelkedés ezen a vonalmetszeten a nanorészecskék által közvetlenül alátámasztott grafén

részeknek felel meg, a két kiemelkedő rész közti völgy pedig a nanorészecskéket áthidaló grafént ábrázolja. Az 52c. ábrán az is látható, hogy ez a nanorészecskéket áthidaló, felfüggesztett grafén több, mint 10 nm távolságra van a SiO₂-hordozó szintjétől.



52. ábra. Arany nanorészecskékre transferált grafén AFM felvétele (kopogtató mód). Az (a) ábrán fehér négyzettel jelölt területről nagyobb felbontású felvétel látható a (b) ábrán. A fekete ponttal jelölt rész egy, a grafén alatt elhelyezkedő nanorészecske által előidézett, csillagszerű gyűrődést mutat. Az 1 és 2-vel jelölt vonalmetszetek magasságprofiljait a (c) ábra mutatja.

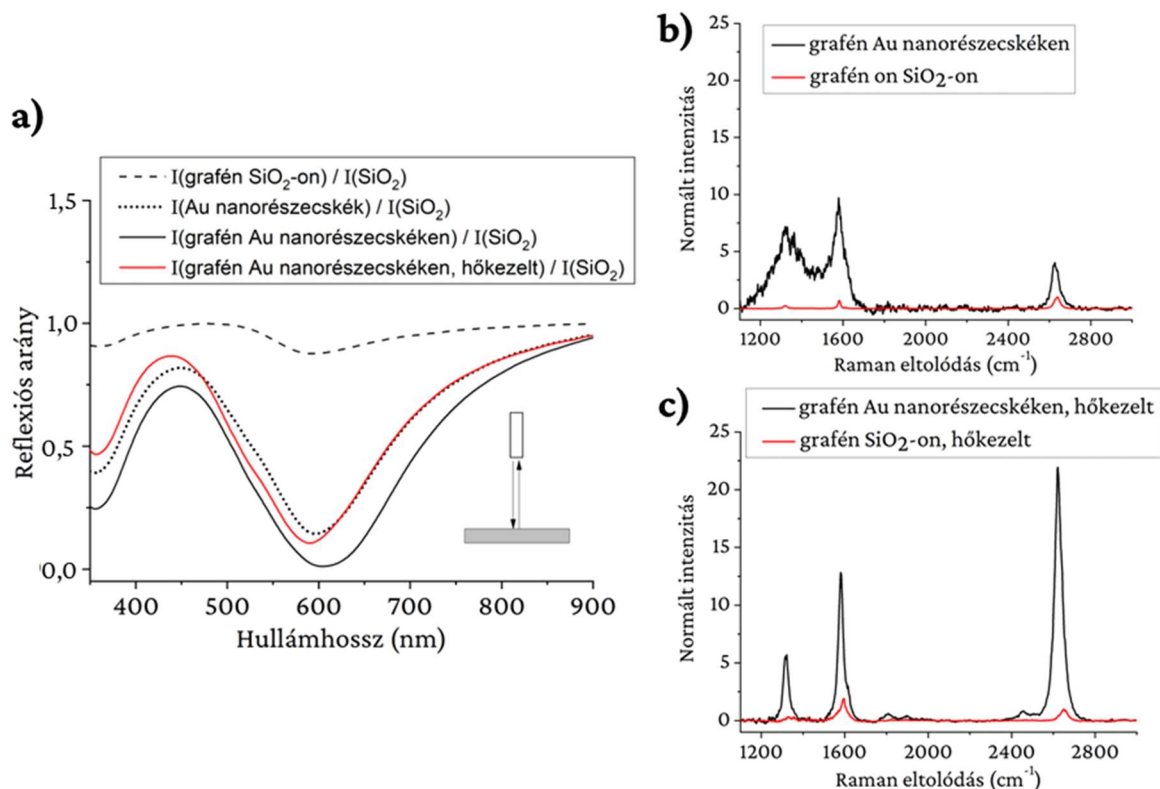
A mintát hőkezelésnek vettem alá (500 °C, 30 perc N₂ atmoszférában) a grafén görbületének fokozása érdekében. A hőkezelésnek a szerkezetre gyakorolt hatását az 53. ábrán mutatom be ugyanarról a grafénnal fedett területről hőkezelés nélkül (53a. ábra), illetve hőkezelés után (53b. ábra) készült AFM-felvételekkel. A 4.5.1. fejezetben bemutatott eredményekhez hasonlóan itt is azt látjuk, hogy a hőkezelés hatására a grafén görbülete megváltozik, mivel több ponton tapad a nanorészecskékhez. Az 53c. ábrán ugyanazon részecskék közt mért két vonalmetszetet mutatok, az 1-gyel jelölt metszet (szaggatott vonal) a hőkezelés nélküli, az 1'-vel jelölt pedig (folytonos vonal) a hőkezelt szerkezet magasságprofilja. Látható, hogy hőkezelés után a domb-völgy amplitúdó nagyobb, a szuszpendált grafénrész közelebb van a hordozóhoz (pontosított vonal). Továbbá, az 53a-b. ábrák teljes területét vizsgálva azt találtam, hogy a hőkezelt grafén átlagosan 0,8 nm-rel van közelebb a hordozóhoz, amint azt a magasságeloszlás-hisztogram eltolódása is szemlélteti az 53d. ábrán.



53. ábra. Hőkezelés hatása. AFM-felvételek ugyanarról a grafénnal fedett területről (a) hőkezelés nélkül, ill. (b) 500 °C-os hőkezelés után. Az ugyanazon két nanorészecske között vett, az a) ábrán 1, míg a b) ábrán 1'-vel jelölt vonalmetszetek magasságprofiljait a (c) ábra mutatja. Referenciaként a SiO₂-hordozó szintjét is ábrázoltam (pontosított vonal). (d) Az a) és b) ábrákhoz tartozó magasságeloszlások (pontosított, ill. folytonos vonal). A c) és d) ábrák nullszintjét az a) ábra átlagos magassága adja meg.

A továbbiakban különböző, arany nanorészecskékre, illetve üres SiO₂ hordozóra helyezett grafénes és grafén nélküli, hőkezelt és nem hőkezelt mintákon végzett optikai reflexiós (54a. ábra), valamint Raman- (54b-c. ábrák) spektroszkópiai vizsgálataim eredményeit mutatom be. Az optikai spektrumokat *Avantes 1024×122TEC* száloptikás spektrométerrel, valamint *Avantes* fényforrás és referencia minta használatával mértük, merőleges megvilágítás és detektálás elrendezésben (Dr. Piszter Gábor munkája). A spektrumok minden esetben a tiszta SiO₂-minta reflexiós spektrumára lettek normálva. A grafén nélküli mintán mért spektrumnak 597 nm-nél van minimuma (54a. ábra, pontosított vonal), az arany nanorészecskék LSPR-jének megfelelően. A graféntranszfer után (ugyanazon mintán) mért spektrumon (fekete folytonos vonal) az LSPR-minimum 9 nm vöröseltolódást mutat, ami a megnövekedett effektív törésmutatónak tulajdonítható (lásd 2.2. fejezet). A hőkezelt mintán újra

megmért spektrumon (piros vonal) a minimum a kisebb hullámhosszak felé eltolódva, 590 nm-nél figyelhető meg. Ez a kékeltolódás a kisebb grafén-arany távolság miatt fellépő töltéstranszferrel magyarázható (lásd 2.3. fejezet).

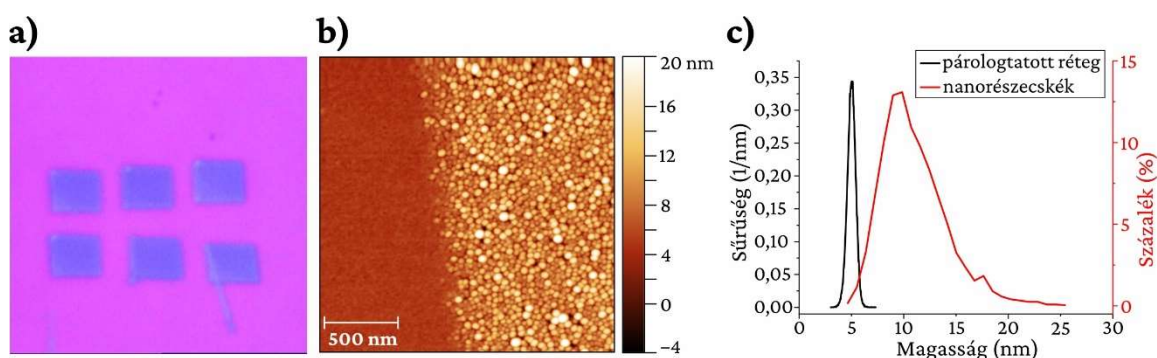


54. ábra. (a) Különböző minták optikai reflexiós spektrumai, sima SiO₂-minta reflexiós spektrumára normálva. (b) arany nanorészecskékre (fekete), valamint SiO₂-felületre (piros) transferált grafén átlagos Raman-spektrumai (5×5 μm²-en vett átlagok), 633 nm-es lézergerjesztés esetén. (c) Ugyanaz, mint a b) ábrán, az 500 °C-os hőkezelés után. Minden spektrum a SiO₂-hordozón mért grafén 2D-csúcs intenzitására lett normálva, illetve a fluoreszcens háttérrel kivontam a Raman-spektrumokból.

Az 54b-c. ábrákon az arany nanorészecskékre transferált grafén Raman-spektrumait mutatom (5×5 μm²-en vett átlagok, 633 nm-es gerjesztő lézer), hőkezelés nélkül (54b. ábra), illetve hőkezelés után (54c. ábra). Mindkét ábrán megfigyelhető a SERS-hatás, vagyis a grafén Raman-csúcsok intenzívebbek a tiszta SiO₂-felületen levő grafén megfelelő Raman-csúcsainál. Az intenzitásbeli különbség viszont eltérő: hőkezelés nélkül pl. a G- és 2D-csúcsok intenzitása 10-, illetve 4-szeres, míg hőkezeléssel 13-, ill. 22-szeres. Ez az eltérés annak köszönhető, hogy – amint az 53. ábrán is láthattuk – hőkezeléssel a grafén nagyobb mértékben görbül a nanorészecskék közti térrészbe (forrópontokba),

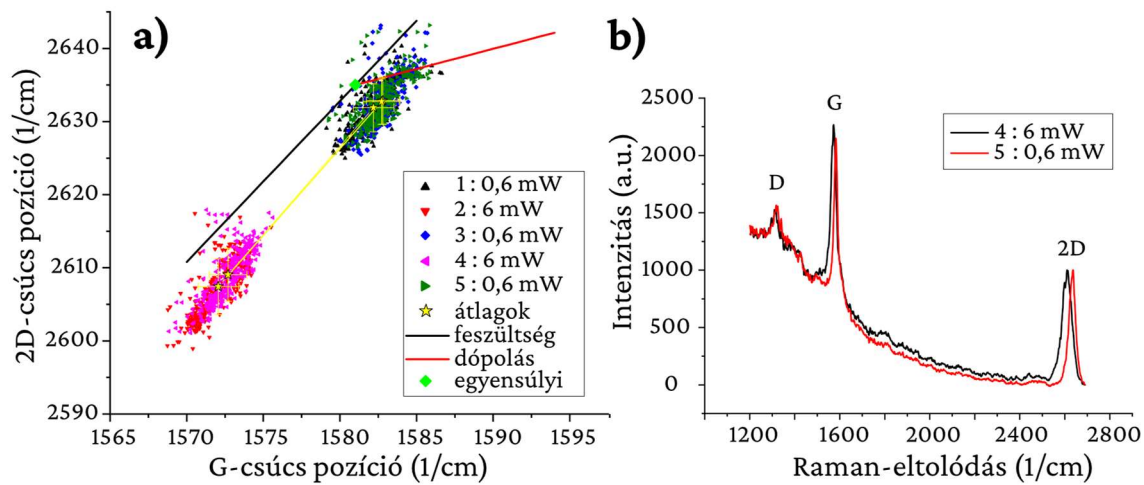
ahol megvilágításkor a lokális térerősség igen nagy (lásd 3.3.1. fejezet), így a grafén-fény kölcsönhatás is erősebb.

A grafén Raman-spektroszkópiai vizsgálatánál általában kis, 1 mW körüli lézerteljesítményt alkalmazunk, ami nem-invazív mérést tesz lehetővé. Megfigyeltem viszont, hogy nagyobb lézerteljesítmények alkalmazásával morfológiai változás idézhető elő a párologtatott arany vékonyrétegben, vagyis gyakorlatilag egy fókuszált lézernyalábbal végzett lokális hőkezelés történik. A paraméterek optimalizálásával elértük, hogy ezzel a lokális hőkezeléssel a kemencében végzett hőkezeléssel előállítottakhoz hasonló arany nanorészecskéket hozunk létre $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ -es területeken. A kiválasztott területeket 20×20 pontban, azaz 250 nm-es lépésközzel, pontonként 3 másodpercig világítottuk meg, $100\times$ -os nagyítású objektíven keresztül. A fókuszált lézerfolt mérete a hullámhossz (633 nm) nagyságrendjébe esett. Ezekkel a paraméterekkel a nanorészecskék homogén módon alakultak ki a megvilágított tartományon belül. E lézeres hőkezelés hatását az 55. ábrán mutatom be. Az 55a. ábrán egy optikai mikroszkópos felvételen hat, egymás mellett levő $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ -es terület hőkezelés során megváltozott reflexióját figyelhetjük meg. Az egyik hőkezelt terület határán mért topográfiai AFM-felvételt az 55b. ábra mutatja. A felvétel bal oldalán a párologtatott aranyréteg, míg jobb oldalán a megvilágítással átalakított, nanoszemcsés réteg látható.



55. ábra. (a) Optikai mikroszkópos felvétel hat egymás melletti, $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ -es, lézerral lokálisan hőkezelt területről. (b) Topográfiai AFM-felvétel a nem hőkezelt (bal) és hőkezelt (jobb) terület határán. (c) A párologtatott arany vékonyréteg (fekete), valamint a hőkezelt területen kialakított nanorészecskék (piros) magasságeloszlása.

Az 55c. ábra egyrészt a párologtatott réteg 5 nm körüli éles magasságeloszlását (fekete vonal), másrészt az 55b. ábra jobb oldalán látható 2460 nanorészecske magasságának százalékos megoszlását (piros vonal) mutatja. Az így kialakított nanorészecskékre is transzferáltunk grafént, majd a grafénnal fedett területeken is alkalmaztuk a fenti lokális lézeres hőkezelést. Megállapítottam, hogy a lézeres hőkezelés hasonló hatást gyakorol a grafén szerkezetére, mint a kemencés hőkezelés, azaz korrugációja megváltozik és jobban leköveti a nanorészecskék alakját. A lézeres hőkezelés során alkalmazott nagyobb teljesítménynél (6 mW) is megmértük a grafén Raman-spektrumokat, és összehasonlítottuk az ugyanazon területen kis teljesítménnyel (0,6 mW) mért spektrumokkal (Dr. Pálinkás András munkája). Egy kiválasztott $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ -es területet (20×20 pontban) többször is megmértünk, felváltva 0,6 és 6 mW lézerteljesítménnyel. E vizsgálatokat az egyedi spektrumokból meghatározott G - és $2D$ -csúcsok frekvenciáit (ω_G, ω_{2D}) bemutató korrelációs diagramon, az 56a. ábrán követhetjük nyomon.



56. ábra. (a) 2D-G korrelációs ábra arany nanorészecskéken levő, $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ grafén Raman-spektroszkópiai vizsgálata alapján (20×20 mérési pont), váltakozva 0,6 és 6 mW teljesítményű lézer (633 nm) alkalmazásával. (b) A 4. mérés (6 mW, fekete) és az 5. mérés (0,6 mW, piros) 2D-csúcsra normált, a mért területre átlagolt Raman-spektrumai. Az arany nanorészecskék fotolumineszcenciájából adódó háttér nem került levonásra.

Az ábrán fel vannak tüntetve továbbá a különböző méréscsoportokhoz tartozó átlagok (sárga), az egyensúlyi értékekkel megadott $(\omega_G^0, \omega_{2D}^0) = (1581 \text{ cm}^{-1}, 2635 \text{ cm}^{-1})$ pont (világos zöld), valamint a hidrosztatikus feszültség $\frac{\Delta\omega_{2D}}{\Delta\omega_G} = 2,2$ (fekete

vonala) [133], ill. p -dópolás $\frac{\Delta\omega_{2D}}{\Delta\omega_G} = 0,55$ (piros vonal) [131] irányai. Az első, kis teljesítménnyel végzett mérés (fekete háromszögek) átlaga $(\omega_G, \omega_{2D}) = (1582,2 \text{ cm}^{-1}, 2631,9 \text{ cm}^{-1})$, ami – a feszültség változását jelölő irányra vetítve – kismértékű $\varepsilon_1^{hidr} = 0.08\%$ hidrosztatikus húzófeszültségnek felel meg. Az ezt követő 6 mW-os mérések, azaz a 2. és a 4. mérés (piros, ill. lila háromszögek) a G - és $2D$ -csúcsok jelentős eltolódását mutatják, a megfelelő átlagok $(1572,1 \text{ cm}^{-1}, 2607,4 \text{ cm}^{-1})$, ill. $(1572,7 \text{ cm}^{-1}, 2609 \text{ cm}^{-1})$. Látható, hogy az effektus reprodukálható, és az átlagos csúcseltolódások nagyon hasonlóak a két 6 mW-os mérés esetén. Ugyanígy a kis teljesítményű mérések is reprodukálhatók, a 3. és 5. mérés átlaga igen közel van az első mérés átlagához, vagyis sem a dópolás, sem a feszültség nem változott számottevően az ismételt nagyobb teljesítményű lézeres besugárzás hatására.

A 6 mW-os méréseknél tapasztalt csúcseltolódások magyarázatához számos tényezőt kell figyelembe venni. Az elsőrendű Raman-szórásból származó G -csúcs frekvenciaváltozását okozhatja a rács hőtágulása – $\Delta\omega_G^{hőt}(T)$, anharmonikus hatások – $\Delta\omega_G^{anh}(T)$, valamint a grafén és az arany nanorészecskék eltérő hőtágulási együtthatójából eredő mechanikai feszültség – $\Delta\omega_G^{fesz}(T)$ [163, 164]:

$$\Delta\omega_G(T) = \Delta\omega_G^{hőt}(T) + \Delta\omega_G^{anh}(T) + \Delta\omega_G^{fesz}(T). \quad (36)$$

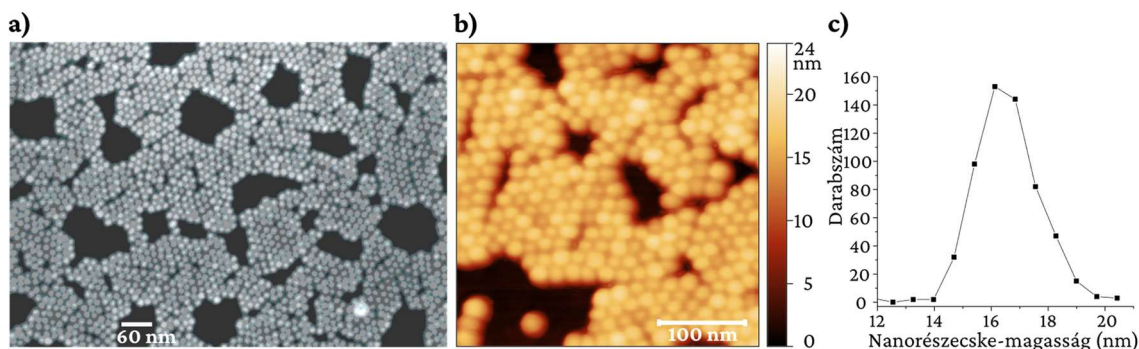
A feszültségből származó tagot az alábbi formában írhatjuk fel:

$$\Delta\omega_G^{fesz}(T) = \beta \int_{300\text{ K}}^T (\alpha_{Au\ NP}(T') - \alpha_{grafén}(T')) dT', \quad (37)$$

ahol β a G -csúcs érzékenysége izotrop, biaxiális feszültségre; $\alpha_{Au\ NP}(T)$ és $\alpha_{grafén}(T)$ az arany nanorészecskék ill. a grafén hőtágulási együtthatói, T pedig a lézeres hőkezeléssel elért hőmérséklet. Az átlagértékek változása egy $2,37 \pm 0.02$ meredekségű, a hidrosztatikus feszültség $\frac{\Delta\omega_{2D}}{\Delta\omega_G} = 2,21$ -es meredekségű egyenesével szinte párhuzamos egyenes mentén történt (sárga vonal az 56a. ábrán). Ebből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a feszültségből származó (37)-es tag járul hozzá leginkább a csúcseltolódáshoz. A növekvő hőmérséklet következtében az arany nanorészecskék térfogata növekszik, míg a grafén – negatív hőtágulási együtthatója miatt – összehúzódik [163]. Így e két ellentétes

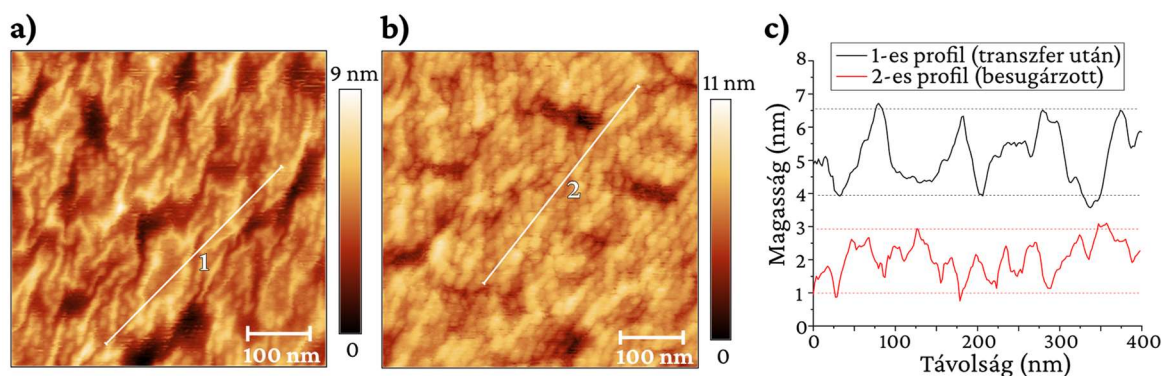
hatás eredőjeként a grafénban húzófeszültség ébred. A 0,6 és 6 mW-os mérések átlagai alapján a húzófeszültség $0.08 \pm 0.01\%$ -ról $0.48 \pm 0.06\%$ -ig nőtt. Ahogy fentebb már említettem, fontos kiemelni, hogy a nagyobb teljesítményű lézeres besugárzás nem okozott maradandó hatást sem a dőpolás, sem a feszültség tekintetében, a lokális hőkezeléssel előidézett feszültségváltozás reverzibilis. Az 56b. ábrán mutatott átlagspektrumokból az is látszik, hogy a grafén szerkezete nem károsodott. Az irodalomban szinte kizárólag SiO_2 -hordozón végeztek hasonló kísérleteket, ahol a grafén lézersugárral szembeni ellenálló képességét vizsgálták [165, 166, 167, 168, 169, 170, 171]. Ezeknél a vizsgálatoknál – és a mi tapasztalatunk is ez volt – a SiO_2 -hordozón levő grafén szerkezete károsodott, valamint dőpolása is egyre nőtt a lézeres besugárzás során. A fent bemutatott eredmények viszont lényegesen eltérnek a SiO_2 -hordozón megfigyeltektől. Az eltérés többek között a grafént alátámasztó hordozófelület tulajdonságaival lehet összefüggésben, ami további vizsgálatokat igényel. Fontos szempont lehet a felület érdessége, hővezető képessége, valamint hidrofíll vagy hidrofób jellege, ugyanis a víz jelenléte erősen befolyásolhatja a grafén fotooxidációját [170].

A következőkben egy olyan kísérletet ismertetek, amelyben rendezettebb, meghatározott periódussal hullámosított grafénszerkezet kialakítása volt a cél. Ennek érdekében nedveskémiail módszerekkel állítottunk elő arany nanorészecske-monorétegeket Si hordozón (Dr. Deák András és Dr. Zámbo Dániel munkája). Az arany nanorészecskékhez kovalensen kötött tiol-funkcionalizált metoxi-polietilén-glikol (mPEG-SH) molekuláknak egyrészt a nanorészecskék közti távolság szabályozásában [172], másrészt – a szerves oldószerekkel való kompatibilitásuk miatt – a nanorészecske-monorétegek szilárd hordozón való előállításában (LB-film) volt fontos szerepük. Az elkészült LB-filmben a fedettség monoréteg alatti, viszont a kialakult doménekben a nanorészecskék többnyire szabályos, háromszöges rácsba rendeződtek, lásd az 57a-b. ábrán.



57. ábra. Nedveskémiai módszerrel előállított arany nanorészecskék LB filmjének (a) SEM, valamint (b) AFM felvétele, Si hordozón. (c) A nanorészecskék magasságeloszlása (589 nanorészecske) az AFM-mérések alapján.

AFM és SEM mérések alapján a nanorészecskék átlagos magassága 16,3 nm (57c. ábra), a nanorészecskék közti átlagos távolság pedig 18 nm. A korábbiakhoz hasonlóan, az LB-filmre CVD-grafént transzferáltam, a létrehozott minta tipikus szerkezete az 58a. ábrán mutatott STM-felvételen látható.

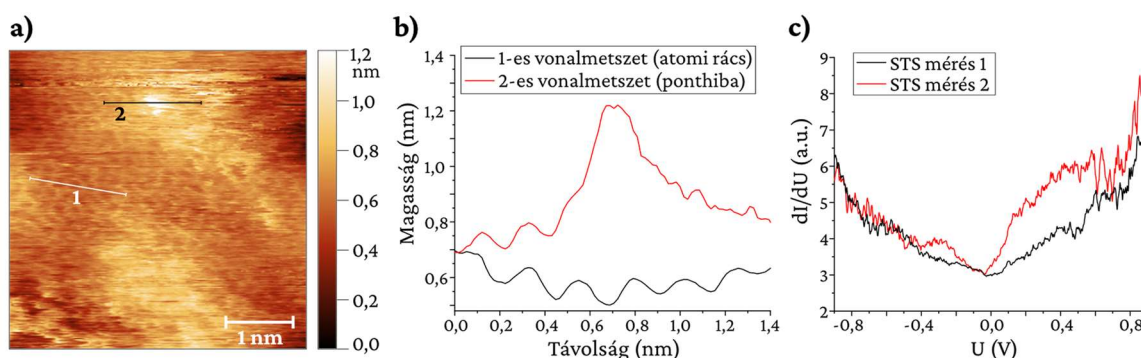


58. ábra. (a) STM-felvétel a nanorészecskefilmre transzferált grafénról. (b) STM-felvétel a nanorészecskékre transzferált grafénról, 1 keV Ar^+ ionos besugárzás után ($D \approx 10^{12} \text{ ion/cm}^2$). (c) Az a-b) ábrákon 1-gyel ill. 2-vel jelölt vonalmetszetekhez tartozó magasságprofilok. A szaggatott vonalak a gyűrődések tipikus amplitúdóit jelölik transzferált grafén (fekete), illetve transzferált és ionokkal besugárzott grafén (piros) esetén. Alagutazási paraméterek: $U = 0,5 \text{ V}$, $I = 0,5 \text{ nA}$.

A felvételen megfigyelhetők a grafén alatti nanorészecskék legfelsőbb pontjai (világos árnyalatú pontok), valamint a nanorészecskék nélküli területek is (sötét árnyalatú részek). Megfigyelhetők továbbá nagyobb gyűrődések a 100 nm-es tartományba eső hosszúsággal és 2,5 nm körüli amplitúdóval, amint azt az 58c. ábrán az 1-es magasságprofil mutatja. Ahhoz, hogy a grafén hullámosságában olyan periodicitást érzünk el, ami a lehető legközelebb áll az alatta levő

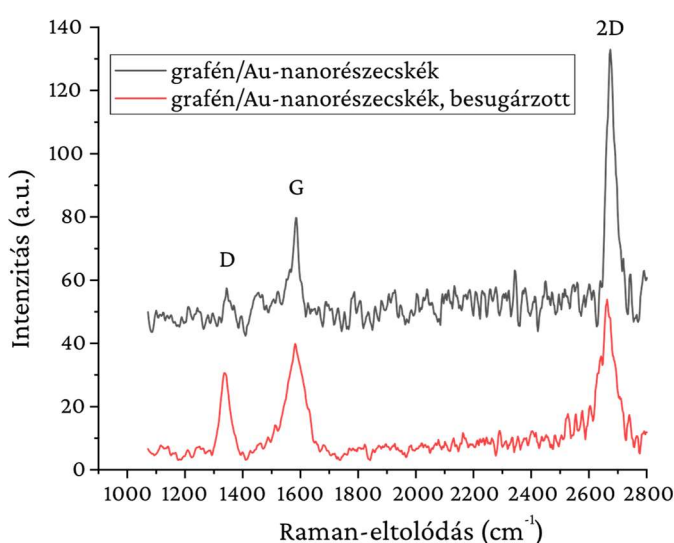
nanorészecskék periodicitásához, ezeknek a hosszúkás gyűrődéseknek a számát kellett minimalizálni. Korábban ezt kemencés vagy lézeres hőkezeléssel értük el, ahogy az előzőekben is bemutattam. Itt azonban az arany nanorészecskék kis mérete és a nedveskémiai előállítás miatt a hőkezelés nem megfelelő módszer: a több száz Celsius-fokos hőmérséklet teljesen elrontja a nanorészecskék szabályos elrendeződését, és nagyobb, összeolvadt részecskékké alakítja őket [173]. Hőkezelés helyett ponthibákat hoztunk létre a grafénban ionos besugárzással. Elméleti számolások és molekuladinamikai szimulációk szerint, mind a szén vakanciák, mind a Stone-Wales típusú ponthibák számottevő síkbeli deformációkat idéznek elő a grafénrácsban, a hibák közelében [174, 175]. Ezen irodalmi adatok alapján megvizsgáltam, hogy ponthibák keltésével mennyire lehet hangolni a grafénlemez nanoskálájú hullámosságát. A ponthibák létrehozásához a grafénnal fedett arany nanorészecskés mintát egy ultranagy vákuumú, ionporlasztási célú analitikai berendezésbe helyeztük, és *TeleTwin* ionágyúval (Technoorg) 1 keV-os Ar^+ ionos besugárzást alkalmaztunk, $D \approx 10^{12}$ ion/ cm^2 fluxussal úgy, hogy az ionnyalábot egy $5 \times 5 \text{ nm}^2$ -es területen pásztáztuk 30° -os beesési szögben (Dr. Sulyok Attila munkája).

A besugárzás utáni STM-vizsgálatok azt mutatták, hogy jelentősen megváltozott a grafén hullámossága (58b. ábra). A hosszúkás gyűrődések kevésbé figyelhetők meg, a síkra merőleges deformációk jellemző amplitúdója 1,5 nm-re csökkent (lásd 58c. ábra, 2-es magasságprofil), a kialakult hullámosság pedig periodikusnak tekinthető, 30 nm körüli átlagperiódussal. Atomi felbontású STM-méréseket végezve, helyenként néhány ångström magas kiemelkedéseket figyeltem meg, ezek a keltett hibahelyeket mutatják, lásd az 59a-b. ábrákat, ill. a 2-es vonalmetszetet. Összehasonlításképpen, az 1-es vonalmetszeten a hibahely melletti ép grafénrács látható. A hibahelyeknél az STS-mérések megnövekedett állapotsűrűséget mutatnak, főleg pozitív előfeszítés esetén (59c. ábra, 2-es mérés). Ez a – hibamentes részekhez (59c. ábra, 1-es mérés) viszonyítva – nagyobb állapotsűrűség megmagyarázza a kiemelkedéseket, mint látszólagos magasságnövekedéseket az állandó áramú STM-képalkotás során [176].



59. ábra. (a) Nagy felbontású STM-felvétel ionokkal besugárzott grafénról. (b) Az a) ábrán 1-gyel (atomi rács) ill. 2-vel (ponthiba) jelölt vonalmetszetek. (c) STS-mérések hibamentes grafénon (fekete), illetve ponthibánál (piros).

A vizsgálatokat ebben az esetben is konfokális Raman-spektroszkópiai mérésekkel egészítettem ki. Ehhez 532 nm-es lézernyalábot alkalmaztam, 1 mW mintára eső teljesítménnyel. A méréseket $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ -es, grafénnal fedett területeken végeztem (20×20 mérési pont). A transzferált, valamint az ionokkal besugárzott grafénról kapott átlagspektrumok a 60. ábrán láthatók.



60. ábra. Arany nanorészecskékre transzferált (fekete), valamint transzfer után ionokkal besugárzott (piros) grafén Raman-spektruma ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$ -en mért átlagok). A spektrumokon háttérlevonást és függőleges eltolást alkalmaztam a jobb megjelenítés érdekében.

A nanorészecskékre transzferált grafén $I_{2D}/I_G = 2,6 \pm 0,05$ aránnyal jellemezhető (fekete), ahol I_{2D} és I_G a 2D- ill. a G-csúcs intenzitása. Az ionos besugárzás után ez az arány $1,25 \pm 0,05$ -re csökkent, valamint a D-csúcs intenzitása (I_D) jelentősen

megnőtt (piros). Ezenkívül a G - és $2D$ -csúcsok félértékszélessége $25,4 \text{ cm}^{-1}$ -ről $56,7 \text{ cm}^{-1}$ -re, illetve $32,3 \text{ cm}^{-1}$ -ről $65,2 \text{ cm}^{-1}$ -re nőtt. A csúcsoknak ilyen mértékű kiszélesedése a szerkezetben levő rendezetlenségeknek, így például ponthibáknak, vagy kötéshossz-megváltozásoknak a spektroszkópai jellemzője [177, 178]. Megjegyzendő, hogy a Raman-csúcsok a rácsfeszültség nanométeres skálájú jelentősebb szórása esetén is kiszélesednek [179]. A kis fluxusú ionbesugárzás egyszerre okoz ponthibákat és lokális feszültségmódosulásokat, így az átlagspektrumokon megfigyelt csúcskiszélesedések mindkét hatásnak köszönhetők. Megfigyelhető, hogy ionbesugárzás után $I_D/I_G < 1$, ahogy ez alacsony hibasűrűségnél várható [180]. Ilyen esetben a kristályos domének L_a mérete (vagy másképp fogalmazva a hibák közti átlagos távolság) az alábbi összefüggésből becsülhető [181]:

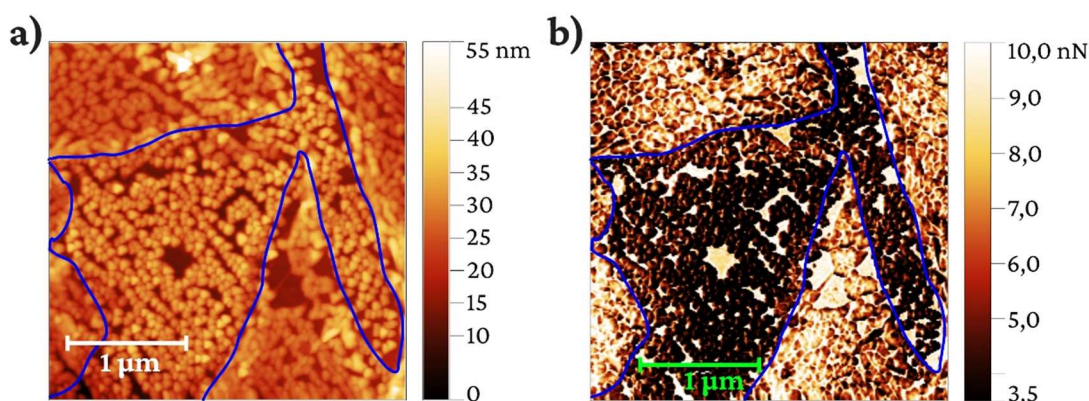
$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a^2}, \quad (38)$$

ahol $\lambda = 514 \text{ nm}$ -es gerjesztő hullámhosszra $C(\lambda) = 102 \text{ nm}^2$ [181]. Hasonló értéket feltételezve (az általam alkalmazott lézer hullámhossza 532 nm), és a 60. ábrából kinyert $I_D/I_G = 0,75 \pm 0,05$ arányt használva azt kapjuk, hogy $L_a \approx 12 \text{ nm}$.

4.6. A grafén, mint stabilizáló- és védőbevonat

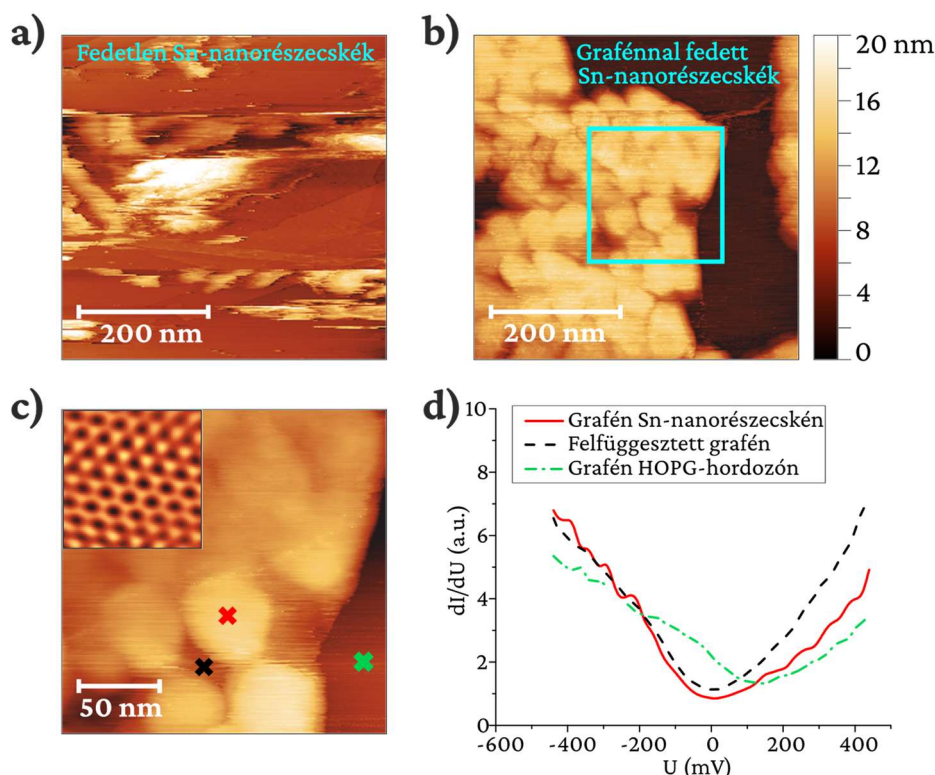
4.6.1. Grafénnal fedett ón és ónoxid nanorészecskék

Az 2.1.2. fejezetben említettem, hogy a grafén elméletileg áthatolhatatlan membránt képez a legtöbb atom és molekula számára. Az alábbiakban megvizsgáljuk, hogy egy grafén fedőréteg megvédi-e az ón nanorészecskéket az oxidációtól. A nanorészecskék előállításához 7 nm ónréteget párologtattunk HOPG-hordozóra, 5×10^{-7} mbar háttérnyomáson. A levegőnek való kitettség minimalizálása érdekében már a vákuumkamra kinyitását követő percekben CVD-grafént transzferáltunk a párologtatott ónra a 2.1.3. fejezetben leírt módszer szerint. Mivel az ón nem nedvesíti a grafit felületet [182], a párologtatott vékonyréteg önszerveződő módon 15–30 nm magasságú, 50–100 nm átmérőjű nanorészecskék formájában alakul ki. Ebben az esetben nem szükséges hőkezelés a nanorészecskék kialakítására. A grafénnal lefedett minta egy jellemző területét a 61a. ábra mutatja. Itt is elmondható, hogy a grafén csak részlegesen fedi be a nanorészecskéket a transzfer során bekövetkezett szakadások miatt. PeakForce üzemmódú AFM-mérésekkel a grafénnal fedett területeket jól meg lehet különböztetni a fedetlen területektől, mivel a kétféle területen különbözik a tű-minta adhézió, lásd az adhéziós térképet a 61b. ábrán.



61. ábra. (a) PeakForce-AFM topográfiai felvétel, és (b) adhéziós térkép. A grafén szélét kék vonalak jelzik. A grafénnal fedett nanorészecskéken, illetve a helyenként előforduló üres HOPG-hordozón nagyobb a tű-minta adhézió, mint a fedetlen nanorészecskéken.

A minta STM-vizsgálata során viszont azt tapasztaltam, hogy a fedetlen nanorészecskéket nem lehetett stabilan leképezni, mivel ezek könnyen elmozdultak a pásztázó STM-tű alatt (lásd 62a. ábra).

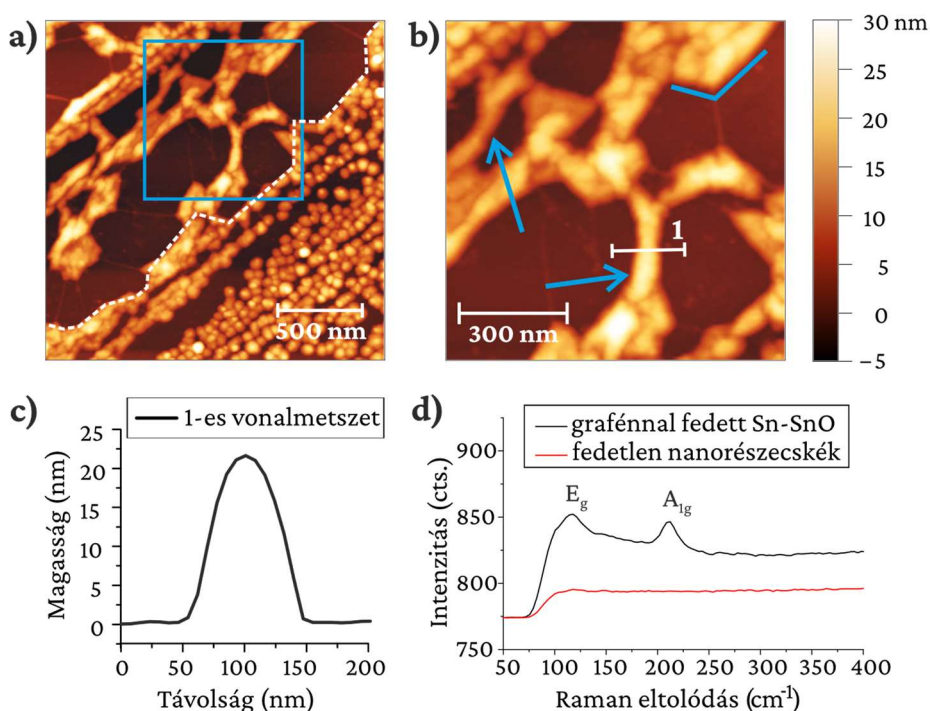


62. ábra. (a) STM-felvétel ($U = 1$ V, $I = 300$ pA) fedetlen ón nanorészecskékről, HOPG-hordozón. A nanorészecskék könnyen elmozdulnak a pásztázás során, leképezésük instabil. (b) Grafénnal fedett ón nanorészecskék stabil STM-leképezése. A kerettel jelölt területen végzett nagyobb felbontású mérést a (c) ábra mutatja. Itt a betétábra egy atomi felbontású felvétel a grafén fedőrétegről. Az „x” szimbólumokkal jelölt részekben STS-spektrumokat mértem, amelyek a (d) ábrán láthatók.

Ennek valószínűleg az az oka, hogy a fedetlen nanorészecskék már oxidálódtak, és nincs elégséges vezető állapot a stabil alagutazáshoz. A grafénnal fedett nanorészecskék ellenben stabilan leképezhetők (ugyanolyan beállításokkal), amint ezt a 62b. ábra is mutatja. Itt, a kék négyzettel jelölt területen nagyobb felbontású felvétel készült, amelyet a 62c. ábrán mutatok. Az ábrán jól megfigyelhetők a nanorészecskék a grafén alatt, illetve a grafén fedőréteg otlétét atomi felbontású felvétellel igazoltam (62c. betétábra). A 62c. ábrán „x” szimbólumokkal jelölt részekben STS-méréseket végeztem, amelyeket a 62d. ábrán mutatok. Látható, hogy a HOPG-hordozót fedő grafén Dirac-pontja 130 meV-tal van a Fermi energia felett (zöld spektrum), vagyis p -dópolt. Ez a

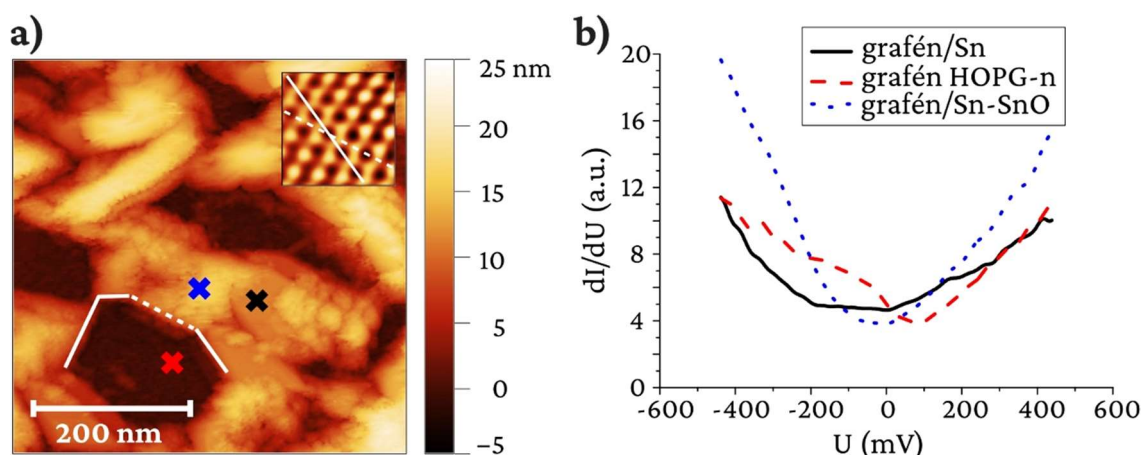
környezeti hatásokból származó spontán dópolás, ehhez tudjuk viszonyítani az ón nanorészecskék hatását. Egy nanorészecskével alátámasztott grafén spektrumán (piros vonal) a Dirac-pont a Fermi-energia körül figyelhető meg (8 meV-nál), illetve ugyanitt van a részecskék között felfüggesztett grafén Dirac-pontja is (fekete, szaggatott vonal). Ebből az látszik, hogy elektrontranszfer jön létre az ón nanorészecskékből a grafénba, jelentősen csökkentve a környezeti p -dópolást, és ez a hatás a szuszpendált grafénrészeken is megmarad. A grafén állapotsűrűségének $\rho(\varepsilon) = \frac{2|\varepsilon|}{\pi\hbar^2 v_F^2}$ képlete alapján [10] az észlelt eltolódás $\Delta n = 1,23 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ elektrontranszfernek felel meg ($v_F = 10^6 \text{ m/s}$ Fermi-sebességgel számolva).

A további vizsgálatokhoz a mintát 500 °C-on hőkezelttem, 30 percen keresztül, argon védőgázban. A hőkezelés után végzett AFM-mérések azt mutatták, hogy a grafénnal fedett nanorészecskék jelentősen átalakultak, hosszabb, összeolvadt struktúrák jöttek létre az egyedi nanorészecskékből (lásd 63a. ábra), a fedetlen területeken viszont a nanorészecskék megőrizték korábbi alakjukat. Ez egyrészt azt mutatja, hogy a fedetlen nanorészecskék teljesen eloxidálódtak, a különböző ónoxidok olvadáspontja nagyobb, 1080 °C (SnO), ill. 1630 °C (SnO₂). Másrészt a fémes ón olvadáspontja 230 °C körüli (ami nanorészecskék esetén alacsonyabb is lehet [183, 184]), azaz a fedett nanorészecskék egy része fémes maradt, és ezek olvadtak össze nagyobb alakzatokká. A 63b. ábrán megfigyelhető, hogy az összeolvadt nanostruktúrák helyenként szabályos, 120 fokot bezáró élekkel rendelkeznek (kék vonal), illetve 10–25 nm vastag nanorudak is kialakulnak (nyilakkal jelölve, ill. lásd még a 63c. ábra). A 63d. ábrán a grafénnal fedett, valamint a fedetlen területeken mért Raman-spektroszkópiái (488 nm-es lézer) eredményeket is bemutatom. A grafénnal fedett területek átlagos Raman-spektrumában (fekete vonal a 63d. ábrán) két csúcs észlelhető, amelyek közepe 117 cm^{-1} és 211 cm^{-1} -nél található. Ezeket a csúcsokat az ón-monoxid (SnO) E_g , ill. A_{1g} Raman-csúcsaival azonosítottam [185, 186]. A fedetlen nanorészecskék valószínűleg az energetikailag legkedvezőbb SnO₂ fázisban vannak, viszont kis átmérőjük miatt az SnO₂-re jellemző Raman-csúcsok nem detektálhatók [187].



63. ábra. (a) AFM-felvétel az 500 °C-on hőkezelt grafén/ón mintáról. A grafén széle fehér szaggatott vonallal jelölve. A négyzettel kijelölt, grafénnal fedett terület a (b) ábrán van kinagyítva. A kék vonal itt szabályos, 120°-ot bezáró éleket, míg a nyilak ón nanorudakat jelölnek. Az 1-es vonalmetszet magasságprofilja a (c) ábrán látható. (d) Grafénnal fedett (fekete), ill. fedetlen (piros) területeken ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$, 40×40 pont) mért Raman-spektrumok átlagai. A 117 cm^{-1} és 211 cm^{-1} -nél megfigyelhető csúcsok az SnO fázisnak tulajdoníthatók.

A hőkezelt mintát STM- és STS-módszerrel is megvizsgáltam. A 64a. ábrán látható STM-felvétel grafénnal fedett, változatos morfológiájú ón szerkezeteket mutat. Atomi felbontású mérésekkel azonosítottam a grafén fedőréteg cikk-cakk és karosszék irányait (64a. betétábra, folytonos, ill. szaggatott vonal). Az AFM-mérésekhez hasonlóan itt is megfigyeltem olyan nanoszerkezet-éleket, amelyek egymással 120° vagy 150°-ot zárnak be (fehér vonalak a 64a. ábrán). Az atomi felbontású felvételekkel összehasonlítva látható, hogy ezek az élek a grafén cikk-cakk és karosszék irányaihoz igazodnak. Ez azt is jelenti, hogy a hőkezelés során ezeknél az éleknél a grafén a magas szimmetriájú irányok mentén tapad le a HOPG-hordozóra.

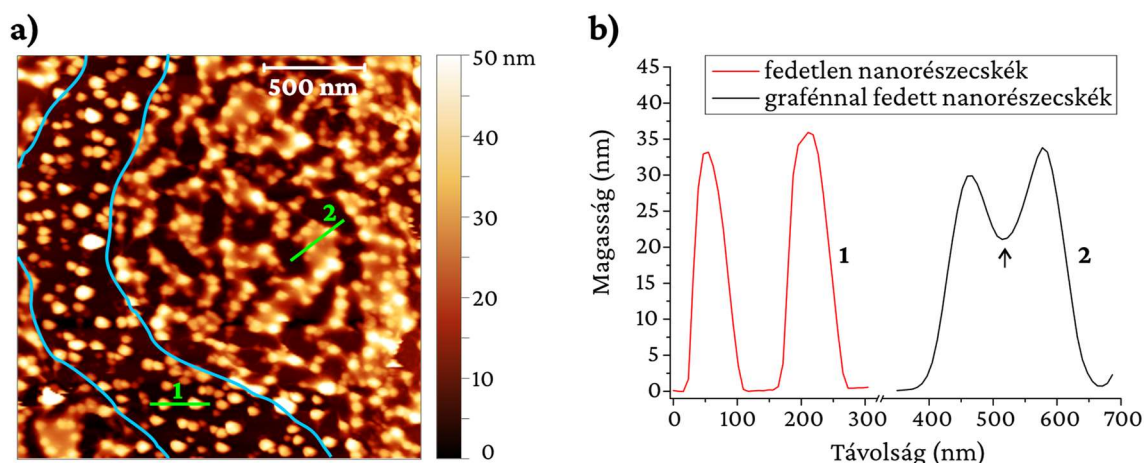


64. ábra. (a) STM-felvétel az 500 °C-on hőkezelt, grafénnal fedett ón nanorészecskékről. A betétábra egy atomi felbontású felvételt mutat a grafén fedőrétegről. A grafén cikk-cakk és karosszék irányát folytonos, ill. szaggatott vonal mutatja. Az ón nanorészecskék éleit helyenként ezek a magas szimmetriájú irányok határozzák meg (fehér vonalak az ábra bal alsó részén). Az „x” szimbólumokkal jelölt pontokon mért STS-spektrumok a (b) ábrán láthatók.

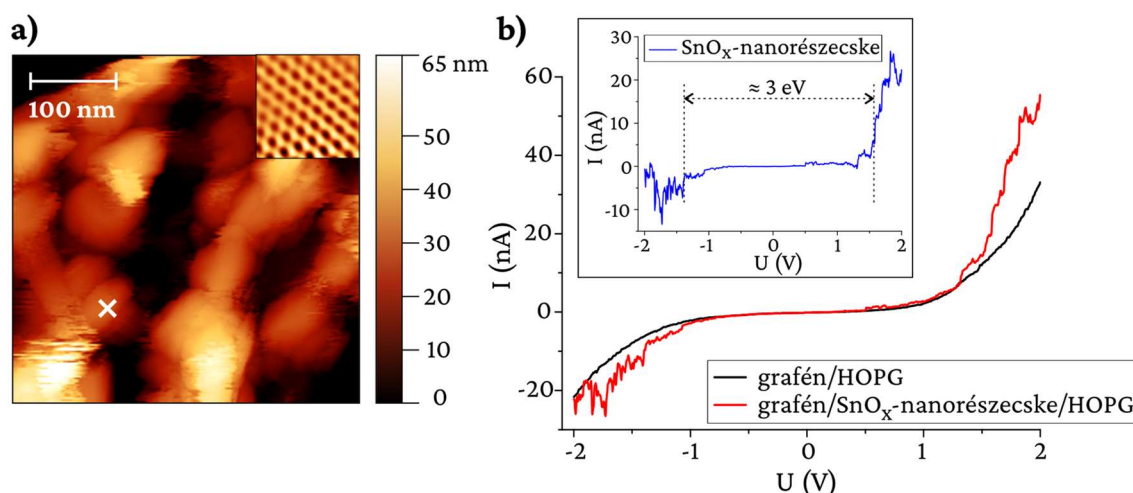
Az STS-mérések azt mutatják, hogy a HOPG-n levő grafén p -dópolt (64b. ábra, piros vonallal ábrázolt spektrum), akárcsak hőkezelés előtt. Az ón szerkezeteket fedő grafénon viszont kétféle dI/dU -karakterisztikát figyeltem meg. Az egyik a tipikus V-alakú, amely kismértékű n -dópolást mutat (64b. ábra, kék spektrum), a másik pedig a -200 mV és 0 mV közti előfeszítés-tartományban lapos, fémes karakterisztika (64b. ábra, fekete vonal). Ezt a fémes jelleggörbét sík plató felületű ón esetén mértem (64a. ábra, fekete „x” szimbólummal jelölt rész). A 4.3. fejezetben bemutatott grafén/Au(111) hibrid szerkezetekhez hasonlóan a fémes jelleggörbe itt is a sík fémfelület és a grafén között kialakuló erősebb kölcsönhatást fejez ki.

A fenti megfigyelések alapján elmondható, hogy a grafén védőréteg alatti szerkezetek részben fémes ón, részben ón-monoxid formában vannak jelen. Az összehasonlítás érdekében előállítottam egy olyan mintát is, ahol a grafént csak hat héttel a párologtatás után transzferáltuk a nanorészecskékre, miután azok spontán oxidációval átalakultak. A mintát – graféntranszfer előtt és utána is – ugyanúgy 500 °C-on hőkezelttem 30 percig, argon védőgázban. A 65a. ábrán mutatott AFM-felvétel alapján az így készített mintán nemcsak a fedetlen nanorészecskék (kék vonalak közti terület), hanem a grafénnal fedett nanorészecskék sem olvadtak össze, az egyedi részecskék jól kivehetők a grafén

alatt is. Ez megerősíti, hogy oxid nanorészecskék (SnO_x) alakultak ki (ezek olvadási hőmérséklete jóval nagyobb). A fedett területeken a grafén helyenként szomszédos nanorészecskéket hidal át. Ez jól látható a 65b. ábrán is, ahol fedetlen (1), ill. grafénnal fedett (2) szomszédos részecskéken vett vonalmetszeteket hasonlítottam össze. Amellett, hogy egyes nanorészecske-csoportok felfüggesztve tartják a grafént, az is megfigyelhető, hogy a nanorészecske-csoportok között a grafén sok helyen a HOPG-hordozóhoz tapad (sötét színű tartományok). Ez egyrészt stabilizálja a nanorészecskéket a felületen, másrészt egyetlen atomi vékony, jól vezető réteget képez, amely lehetővé teszi a nanorészecskék STM-vizsgálatát, akár alacsony (0,1 – 0,5 V) előfeszítés mellett is, lásd 66a. ábra. Ehhez képest a fedetlen nanorészecskéket még 1,5 V előfeszítéssel sem lehetett stabilan leképezni.



65. ábra. (a) AFM-felvétel grafén/ SnO_x -nanorészecskés mintán. A grafén szélei kék vonalakkal jelölve. Az 1-gyel és 2-vel jelölt vonalmetszetek a (b) ábrán láthatók: 1-fedetlen SnO_x -nanorészecskék (piros), 2-grafénnal fedett SnO_x -nanorészecskék (fekete). A nyíllal jelölt részen két részecske között felfüggesztett grafén található.



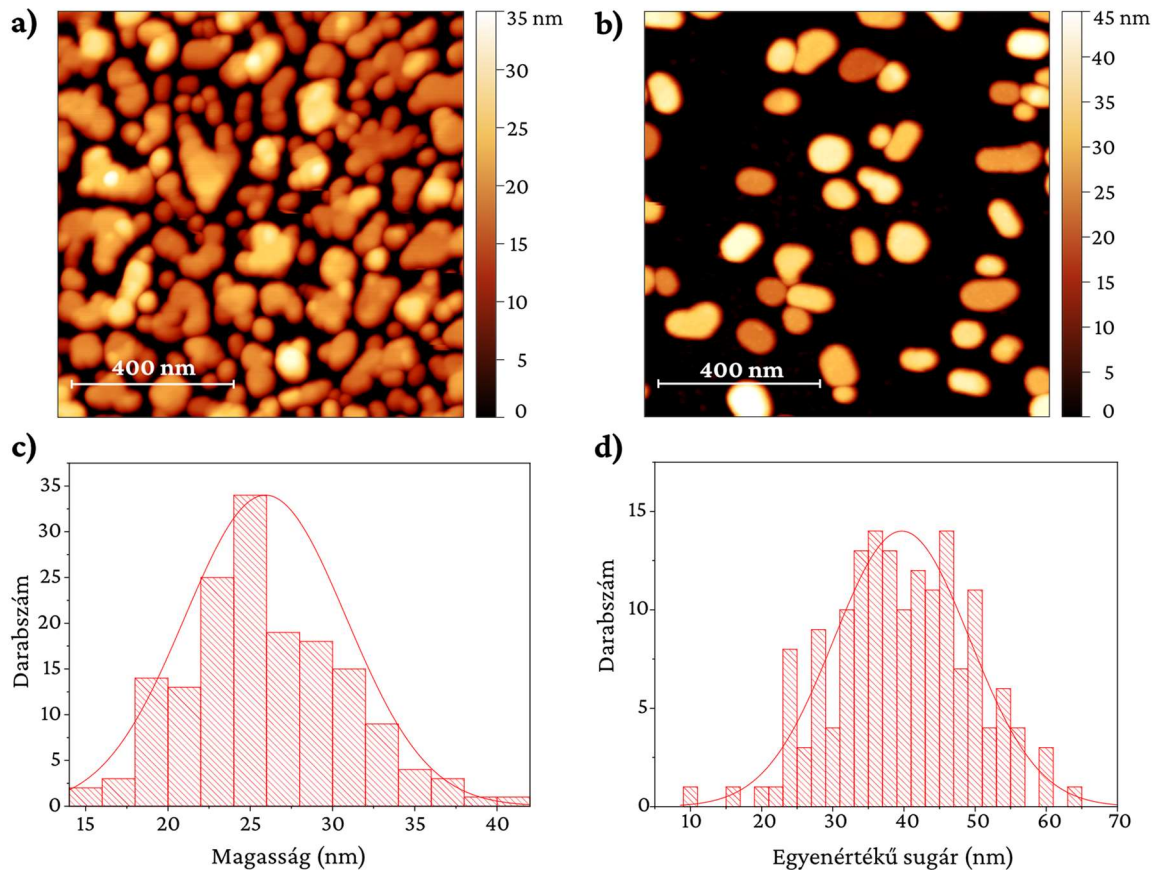
66. ábra. (a) STM-felvétel egy grafénnal fedett SnO_x nanorészecske-csoporton ($U = 500 \text{ mV}$, $I = 1 \text{ nA}$). Betétábra: atomi felbontású felvétel az „x”-szel jelölt részen ($U = 100 \text{ mV}$, $I = 1 \text{ nA}$). (b) Grafénnal fedett SnO_x -nanorészecskén (piros), ill. HOPG-n levő grafénon (fekete) mért STS (áram-feszültség) karakterisztikák. A két görbe egymásból való kivonása után jól látható az SnO_x -nanorészecske 3 eV körüli tiltott sávja (betétábra).

Az STM-mérések mellett STS-spektrumokat is mértem a grafénnal fedett SnO_x -nanorészecskéken. Egy jellemző I - V karakterisztikát a 66b. ábrán mutatok (piros vonal), összehasonlítva a HOPG-re leérő és azt fedő grafén karakterisztikájával (fekete vonal). Megfigyelhető, hogy a $-1 \text{ V} < U < 1 \text{ V}$ tartományban a két görbe között nincs lényeges különbség, a vezetés itt a grafén fedőrétegből a HOPG-hordozóba történik. Nagyobb előfeszítésnél ($U > 1,5 \text{ V}$ vagy $U < -1,4 \text{ V}$) nagyobb áramot mértem, amely annak köszönhető, hogy itt plusz vezetési csatorna nyílik meg az SnO_x -részecskén keresztül, vagyis elértük annak vezetési-, ill. (negatív előfeszítés esetén) vegyértéksávját. A két görbe különbsége szintén a 66b. ábrán látható (kék vonal), ezen jól látható a nanorészecskén keresztül történő vezetés karakterisztikája. Az ily módon elemzett I - V görbékből 2,7 – 3,2 eV közötti tiltottsáv-értékeket olvastam ki, amelyek kisebbek a tömbi SnO_2 tiltott sávjánál (3,6 eV) [188]. Ismert viszont, hogy SnO_2 nanorészecskék esetén a tiltott sáv akár 3,27 eV-ig csökkenhet [189]. Figyelembe véve továbbá, hogy az egyéb ón-oxid fázisok tiltott sávja hasonló értékeket vehet fel (Sn_3O_4 : 2,4 – 2,76 eV [190, 191], Sn_2O_3 : 2,98 eV [192], ill. SnO : 2,7 – 3,4 eV [193]) elmondható, hogy az általam vizsgált SnO_x -nanorészecskék a négy különböző oxidfázis valamelyikében, vagy azok kevert fázisában voltak ($1 \leq x \leq 2$).

4.6.2. Grafénnal passzívált ezüst nanorészecskék

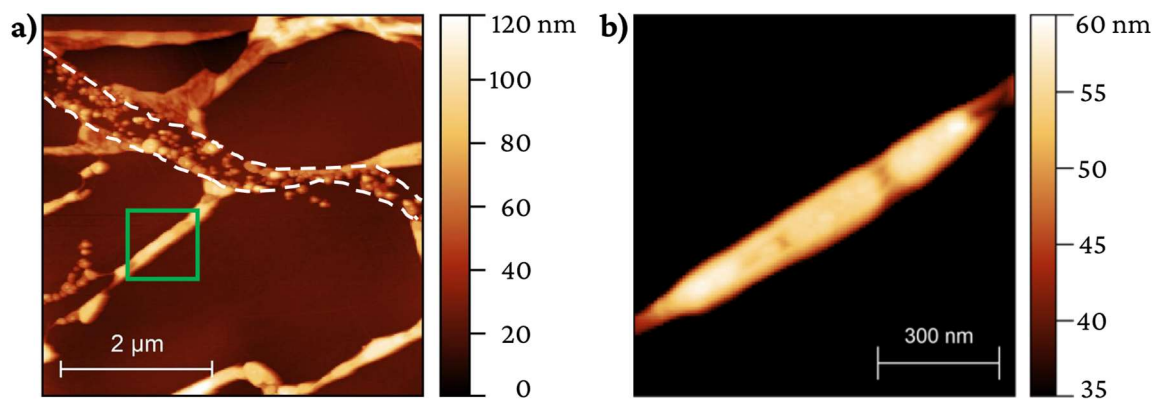
A 2.3. fejezetben említettem, hogy a nanostrukturált ezüst az egyik legjobb plazmonikus anyag [83], viszont a levegőben nyomokban található kéntartalmú gázokkal (hidrogén-szulfid – H_2S , karbonil-szulfid – OCS) könnyen reakcióba lép és a plazmonikus tulajdonságokat gyengítő ezüst-szulfid (Ag_2S) képződik a felületén. Ebben a fejezetben megmutatom, hogy az ezüst nanorészecskéket grafénnal körbezárva (becsomagolva) megakadályozható a spontán szulfidképződés.

Az ezüst nanorészecskék előállításához először 7 nm vastag ezüstréteget párologtattunk HOPG-hordozóra, 5×10^{-7} mbar háttérnyomáson. A vákuumkamra kinyitását követő percekben CVD-grafént transzferáltunk a párologtatott ezüstre, a 2.1.3. fejezet szerint. A későbbi összehasonlításhoz grafén nélküli mintát is készítettünk. Az ezüst felületi diffúziójának elősegítése, illetve a nanorészecskék kialakítása érdekében mind a grafén nélküli, mind a grafénnal fedett ezüst vékonyréteget hőkezeltük 400 °C-on argon atmoszférában, 90 percig. A grafén nélküli minta AFM-jellemzését a 67. ábrán mutatom be. A 67a. ábrán megfigyelhető, hogy a névlegesen 7 nm vastag ezüst vékonyréteg nem folytonos, a sötét árnyalatú részek a HOPG-hordozót jelentik. A párologtatott réteg 7,5 nm RMS-értékkel jellemezhető. Hőkezelés hatására a HOPG-hordozón lapos, $26 \pm 4,9$ nm átlagos magasságú ezüst nanorészecskék alakultak ki (67b. ábra). A nanorészecskék magasságeloszlását a 67c. ábra, egyenértékű korongsugáreloszlását pedig a 67d. ábra mutatja. Ez utóbbit úgy kapjuk, hogy a nanorészecskék felszínével egyenlő területű korong sugarát kiszámoljuk. Az átlagos egyenértékű sugárra $40 \pm 9,6$ nm adódik.



67. ábra. AFM-felvételek **(a)** HOPG-hordozóra párologtatott 7 nm ezüstről, valamint **(b)** a minta 400 °C-on végzett hőkezelése után. **(c)** A hőkezelés után vizsgált 161 nanorészecske magasságeloszlása, illetve **(d)** egyenértékű korongsugáreloszlása.

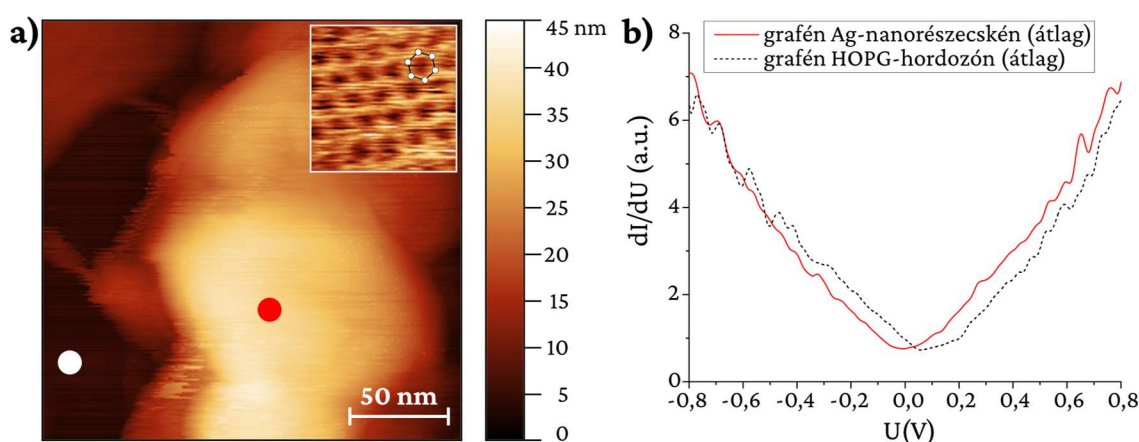
A grafénnal fedett mintáról egy tipikus, hőkezelés után készült AFM-felvétel a 68a. ábrán látható.



68. ábra. **(a)** Grafénnal fedett, hőkezeléssel (400 °C) kialakított ezüst nanorészecskék AFM felvétele. A grafénban szakadás figyelhető meg, fehér szaggatott vonalakkal jelöltem a grafénszéleket. A vonalak közti részen fedetlen nanorészecskék vannak. **(b)** Nagyított AFM-felvétel az **(a)** ábrán négyzettel jelölt területen grafénnal körbezárt részecskecsoportról.

Hosszúkás szerkezetek, valamint nanorészecske-mentes (üres) területek egyaránt megfigyelhetők. Közelebbi vizsgálatok azt mutatják, hogy ezek a hosszúkás szerkezetek tulajdonképpen sorba rendeződött, grafénnal körbezárt ezüst nanorészecskék (68b. ábra).

A grafénnal fedett ezüst nanorészecskéket STM- és STS-módszerrel is vizsgáltam. Az egyik vizsgált területet a 69a. ábra mutatja. A nanorészecske tetején készített atomi felbontású felvételen (betétábra) a grafén méhsejtrács-szerkezete figyelhető meg.

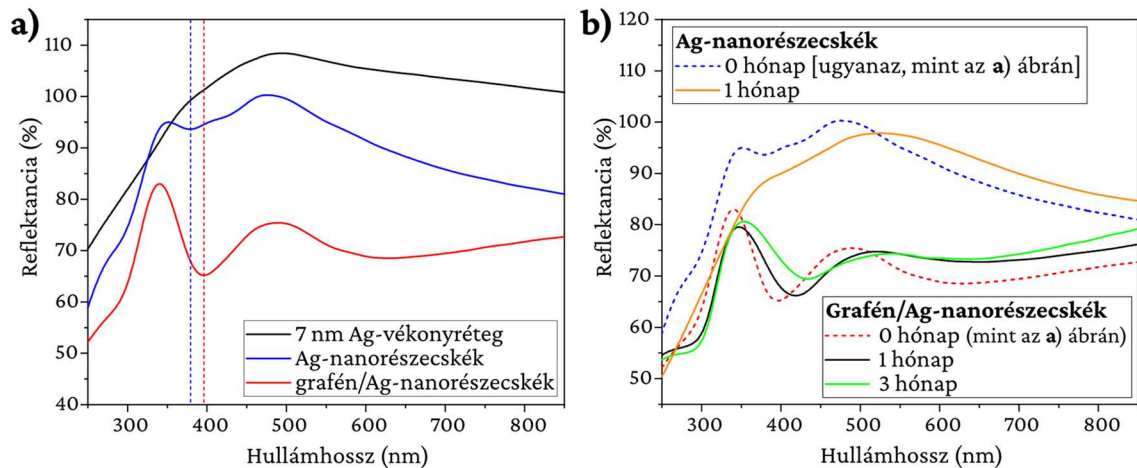


69. ábra. (a) Grafénnal fedett ezüst nanorészecske STM felvétele ($U = 0.8$ V, $I = 0.4$ nA). A sötét részek a HOPG-re leérő grafénnak felelnek meg. A nanorészecskét fedő grafénról a betétábra mutat atomi felbontású felvételt. (b) 25–25 STS-spektrum átlaga grafén/HOPG-n (pontosított vonal), valamint grafén/Ag-nanorészecskén (piros vonal). A méréseket az a) ábrán fehér, illetve piros koronggal jelölt helyeken végeztem.

A részecske tetején, valamint a részecske mellett, ahol a grafén közvetlenül a HOPG-n helyezkedik el, STS-spektrumokat mértem, ezek átlaga a 69b. ábrán látható. A két dI/dU -spektrum egyértelműen el van tolódva egymáshoz képest. Míg a HOPG-n levő grafén p -dópolt, (Dirac-pont 70 mV körül), addig az ezüst nanorészecskét fedő grafén enyhén n -dópolt (Dirac-pont -10 mV körül). Ez a lokális, tűszondás mérésekből kapott eredmény összhangban van olyan irodalmi eredményekkel, ahol az ezüst nanorészecskékből a grafénba történő elektrontranszfert extinkciós- és Raman-spektroszkópiai mérésekkel mutatták ki [81].

A továbbiakban az előállított minták optikai reflektanciáját vizsgáljuk. A 4.5.2. fejezetben bemutatottakhoz hasonlóan a mérések merőleges megvilágítás

és detektálás elrendezésben történtek. A 70a. ábrán megfigyelhető, hogy míg a leválasztott ezüst vékonyréteg reflexiós spektrumán nincsenek jellegzetességek (fekete), addig a fedetlen ezüst nanorészecskék esetén egy kisebb minimum látható 379 nm-nél (kék), ami a nanorészecskék LSPR-jéből adódik. A grafénnal fedett ezüst nanorészecskék spektrumán (piros) az LSPR jelentősebb, a minimum pedig 396 nm-re tolódott el.



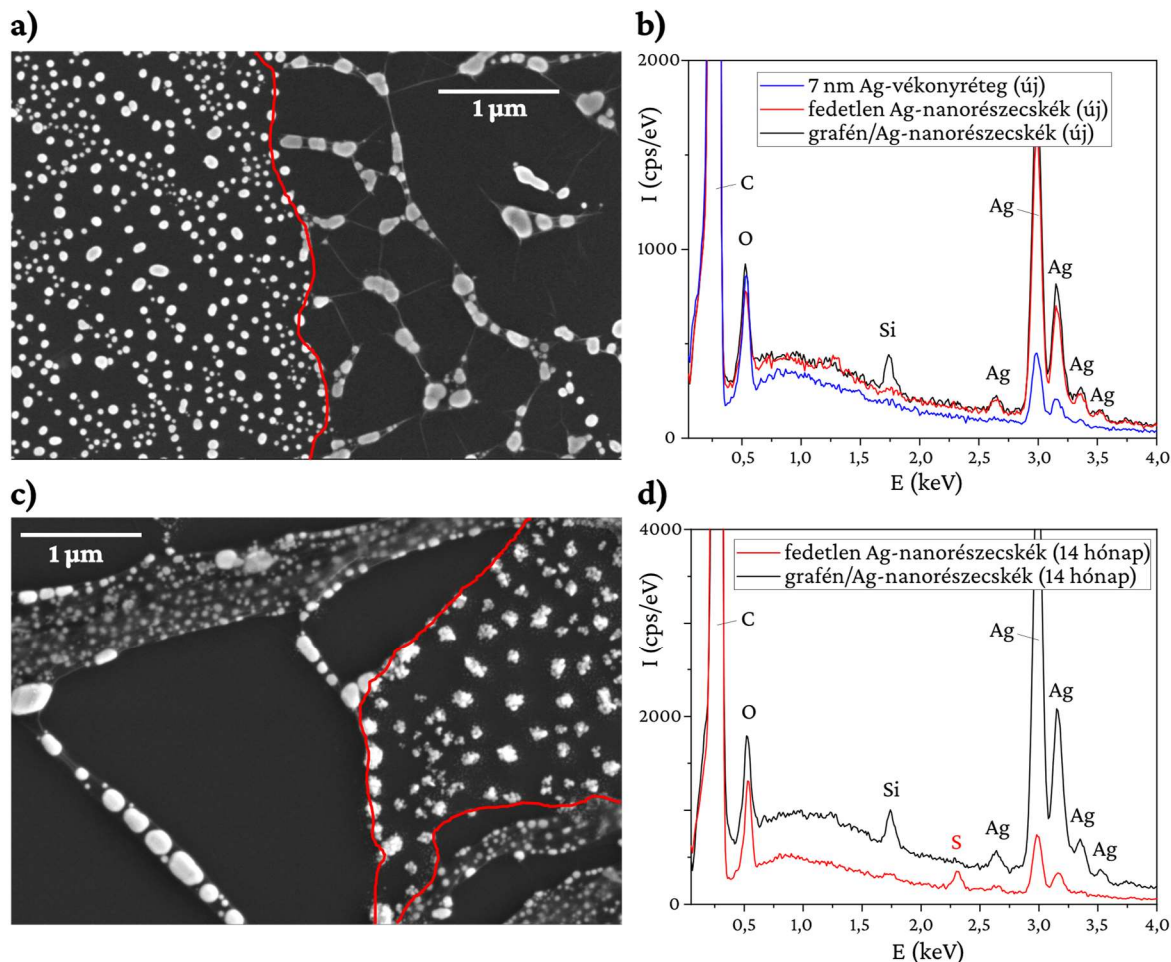
70. ábra. (a) Optikai reflexiós spektrumok: párologtatott (7 nm) ezüst vékonyréteg (fekete); fedetlen, hőkezeléssel (400 °C) kialakított ezüst nanorészecskék (kék); és grafénnal fedett ezüst nanorészecskék (piros). (b) Reflexiós spektrumok egy hónappal az előállítás után: fedetlen ezüst nanorészecskék (narancs), grafénnal fedett ezüst nanorészecskék (fekete). A jobb összehasonlítás kedvéért az (a) ábrán mutatott kezdeti spektrumokat is ábrázoltam (kék, ill. piros szaggatott vonalak). Továbbá, a grafénnal fedett ezüst nanorészecskék három hónap után mért spektrumát szintén ábrázoltam (zöld).

Ezt a vöröseltolódást egyrészt a megnövekedett törésmutató idézheti elő [87], másrészt az elektrontranszfer is, mivel az LSPR-frekvencia függ az elektronsűrűségtől (lásd 2.2. fejezet). A 69. ábrán láhattuk, hogy az elektrontranszfer az ezüst nanorészecskékből a grafénba történik, ezért a nanorészecskék elektronsűrűsége, és így LSPR-frekvenciája is csökken. Ezen felül a grafénba zárt, egymáshoz szorosan közel elhelyezkedő ezüst nanorészecskék közötti elektrosztatikus csatolás [194], valamint nagyobb méretű nanorészecskék kialakulása [195] (lásd még a 71a. ábrát), szintén hozzájárul a teljes, 17 nm-es vöröseltolódáshoz. A 70b. ábrán azt mutatom meg, hogy környezeti viszonyok közt tárolva, időben hogyan változnak meg a reflexiós tulajdonságok. Az optikai

spektrumokat ugyanazokon a mintákon megmérve egy, illetve három hónappal a mintapreparáció után jól látható, hogy a fedetlen ezüst nanorészecskék spektrumáról már egy hónap elteltével eltűnnek az LSPR-re utaló jellegzetességek (narancssárga spektrum), korábbi megfigyelésekhez hasonlóan [85, 196]. Ezzel szemben a grafénnal fedett ezüst nanorészecskék még három hónap elteltével is jól definiált LSPR-rel rendelkeznek (zöld spektrum). Mindazonáltal a rezonancia amplitúdója időben csökkent, és az LSPR fokozatosan eltolódott a nagyobb hullámhosszak irányába, azaz a reflexiós minimum egy hónap után 418 nm-re (fekete spektrum), három hónap elteltével pedig 433 nm-re tolódott. További mérésekkel megállapítottuk, hogy a grafénnal fedett ezüst nanorészecskék LSPR-je nagyjából kilenc hónappal az előállítás után megszűnt.

A grafénnal fedett ezüst nanorészecskés mintákat elektronmikroszkóppal (SEM) is megvizsgáltuk, valamint kiválasztott nanorészecske-csoportok elemi összetételét elektronsugaras mikroanalízissel (EDS) tanulmányoztuk. A 71a. ábra egy frissen előállított grafén/Ag-nanorészecskés mintán mért SEM felvételt mutat. A grafén szélét piros vonallal jelöltem, látható, hogy a mintát csak részben fedi grafén. A felvétel bal oldali részén fedetlen nanorészecskék vannak, míg jobbra grafénba zárt részecskecsoportokat figyelhetünk meg, a 68b. ábrán mutatott AFM-méréshez hasonlóan. A fedetlen és a grafénba zárt nanorészecskék alakja hasonló, viszont a grafénnal előidézett bezártság miatt a fedett nanorészecskék közelebb kerültek egymáshoz. A hőkezelés során ezek részben összeolvadtak, így nagyobb részecskék is kialakultak. A fedetlen, ill. a grafénba zárt nanorészecskéken mért EDS-spektrumok egyaránt az ezüst jellemző csúcsait mutatják 3 keV körül, lásd a 71b. ábrán. Ezenkívül a grafénnal fedett területeken egy Si-csúcs is megfigyelhető 1,74 keV-nél (fekete spektrum), ami valószínűleg a graféntranszfer során bekövetkező szennyeződésnek tudható be (a fedetlen részeken, valamint a frissen leválasztott 7 nm ezüst vékonyréteg EDS-spektrumán hiányzik a Si-csúcs). Ugyanilyen méréseket végeztünk olyan mintán is, amelyet 14 hónapig tároltunk környezeti körülmények között. Ezeket a 71c-d. ábrákon mutatom be. A 71c. ábrán grafénba kapszulázott nanorészecske-csoportokat, valamint – a felvétel jobb oldali részén – fedetlen nanorészecskéket láthatunk. A

grafén széleit itt is piros vonalakkal jelöltem. Jól megfigyelhető, hogy a fedetlen nanorészecskék alakja jelentősen megváltozott, szabálytalan szerkezetük lett.



71. ábra. (a) Grafénnal fedett (jobb oldal) és fedetlen (bal oldal) ezüst nanorészecskék SEM felvétele. A grafén szélét piros vonal jelöli. (b) EDS-spektrumok: újonnan készített 7 nm vastag ezüst vékonyrétegen (kék); fedetlen ezüst nanorészecskéken (piros); és grafénnal fedett ezüst nanorészecskéken (fekete). (c) Grafénnal fedett (bal oldal) és fedetlen (jobb oldal) ezüst nanorészecskék SEM felvétele, 14 hónappal az előállítás után. A grafén széleket piros vonalak jelölik. (d) EDS-spektrumok 14 hónappal a minták előállítása után: fedetlen ezüst nanorészecskéken (piros), valamint grafénnal fedett ezüst nanorészecskéken (fekete).

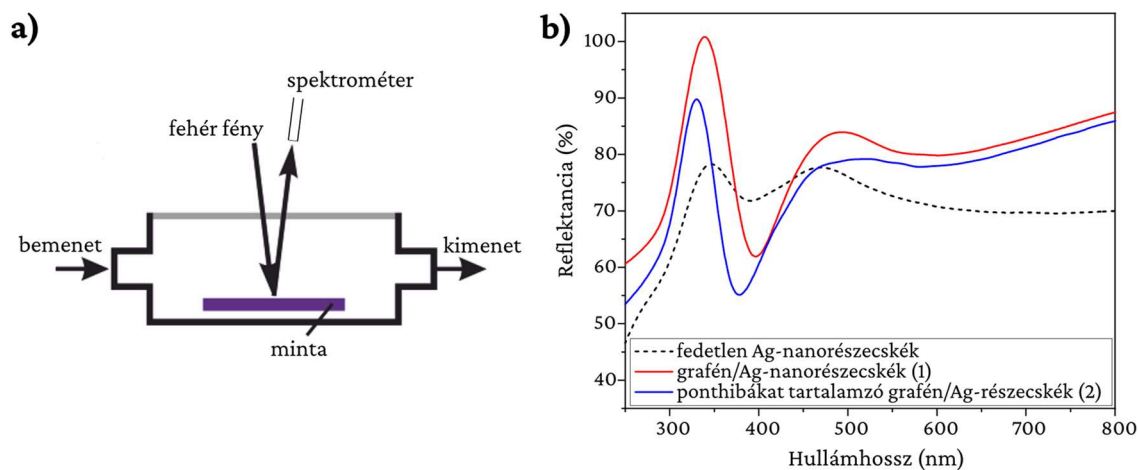
Ezzel szemben, a (felvétel bal alsó részén látható) grafénba zárt nanorészecskék alakja megegyezik a frissen előállított nanorészecskék alakjával. A 14 hónapon keresztül fedetlen nanorészecskéken végzett EDS-analízis kimutatta a levegőn történő spontán szulfidképződés spektroszkópai jeleként tekinthető kéncúcsot 2,3 keV-nél (71d. ábra, piros spektrum). Fontos, hogy a grafénba zárt Ag-nanorészecskéken nem mutatható ki a kén, még 14 hónap után sem (fekete spektrum). Itt megjegyzendő, hogy a grafénnal fedett minták teljes borítottsága

40–50%-os, így a plazmonikus tulajdonságok 70b. ábrán látható fokozatos romlását elsősorban a fedetlen nanorészecskék okozzák, ill. az ezeken végbemenő spontán szulfidáció. A képződött Ag_2S teljesen átalakítja a nanoszerkezetek morfológiáját. Ezen eredmények alapján belátható, hogy az ezüst nanorészecskék lokalizált felületi plazmon-rezonanciájának hosszú távú stabilitása várhatóan jelentősen javítható lenne a minták grafénfedettségének növelésével.

4.7. Szerves oldószerek gőzeinek érzékelése grafén/fém-nanorészecske hibridekkel

4.7.1. Grafén/Ag-nanorészecske hibridek gőzérzékelési tulajdonságai

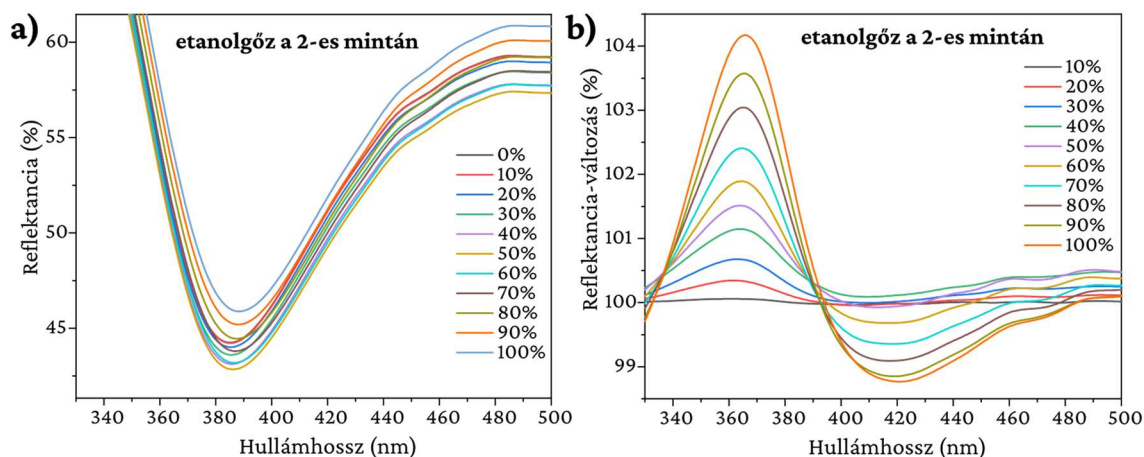
A 4.6.2. fejezet szerint előállított grafén/Ag-nanorészecske mintákat különböző szerves gőzöknek tettük ki, és vizsgáltuk a nanorészecskék LSPR-eltolódását a gőzkoncentráció függvényében. Ebben a munkában Dr. Piszter Gábor és Dr. Kertész Krisztián segített. A gőzérzékeléshez a mintákat egy légmentesen zárt, a tetején szilícium-dioxid ablakkal rendelkező alumíniumcellába helyeztük (72a. ábra).



72. ábra. (a) Gőzérzékelési kísérletekhez alkalmazott alumíniumcella sematikus rajza. (b) Levegőn mért optikai reflexiós spektrumok: fedetlen ezüst nanorészecskék (szaggatott vonal), grafénnal fedett ezüst nanorészecskék (1-es minta, piros vonal), valamint ponthibákat tartalmazó grafénnal fedett ezüst nanorészecskék (2-es minta, kék vonal).

A mintákat *Avantes AvaLight DH-S-BAL* fényforrással világítottuk meg, és a 15°-ban visszavert fényt mértük *Avantes HS 1024×122TEC* spektrométerrel. A kiindulási reflexiós spektrumokat szintetikus levegőben mértük meg, ezeket a 72b. ábrán mutatom. Kétféle grafén/Ag-nanorészecske mintát készítettünk, amelyeket 1-gyel, ill. 2-vel jelöltem. A 2-es minta annyiban különbözik az 1-estől, hogy előállítás után oxigénplazmának tettük ki 5 másodpercig (Zepto tisztító, Diener electronic, 50 W), majd hőkezeltük 400 °C-on Ar gázban 60 percig. A rövid idejű plazmakitettséggel ponthibákat (vakanciákat) hoztunk létre a grafén fedőrétegben, a hőkezelés célja pedig a keltett lógó kötések szaturálása volt, nem hatszöges széngyűrűkké (ötszögek, hétszögek stb.) való átalakítással [176]. Számítások azt mutatják, hogy szerves molekulák grafénon való adszorpcióját befolyásolja a hibák jelenléte [197], ezért célunk volt megvizsgálni, hogy a ponthibákat tartalmazó grafén milyen hatással van a grafén/ezüst hibrid nanoszerkezet gőzérzékelési tulajdonságaira. Az 1-es és a 2-es minta hasonló kezdeti spektrumot mutat (72b. ábra), jelentős LSPR minimummal a reflektanciában 397 nm-nél, illetve 385 nm-nél. Fedetlen ezüst nanorészecskék esetén jóval kisebb a minimum (lásd szaggatott vonal a 72b. ábrán).

A gőzérzékelési kísérletekhez a következő gőzöket alkalmaztuk: acetone, etanol, izopropil-alkohol (IPA, 2-propanol), toluol, víz. A vizsgált gőzt a cella bemeneti nyílásán vezettük be, és a kivezető nyíláson engedték ki (72a. ábra). A gőzkonzentrációt digitális tömegáram-szabályozókkal (Aalborg DFC) állítottuk be úgy, hogy szintetikus levegőt (Messer, 80% N₂, 20% O₂) és az adott oldószer telített gőzét áramoltattuk át a cellán (1000 ml/perc) a kívánt arányban. A gőzérzékelési kísérletek során a vizsgált gőz koncentrációját változtattuk, és minden koncentrációra megmértük a spektrális változást. Egy adott koncentrációjú gőzáram 20 másodpercig tartott, majd 60 másodpercig tartó szintetikus levegős tisztítás következett. Ezenkívül a soron következő gőz bevezetése előtt hosszabb, 120 másodperces tisztítást alkalmaztunk a minta kezdeti reflektanciájának visszaállítására. Megfigyeltük, hogy az LSPR-eltolódás arányos volt a koncentrációval minden gőz esetén. Példaként az etanolgőzre kapott spektrumokat mutatom a 73a. ábrán (2-es minta), az LSPR közelében.



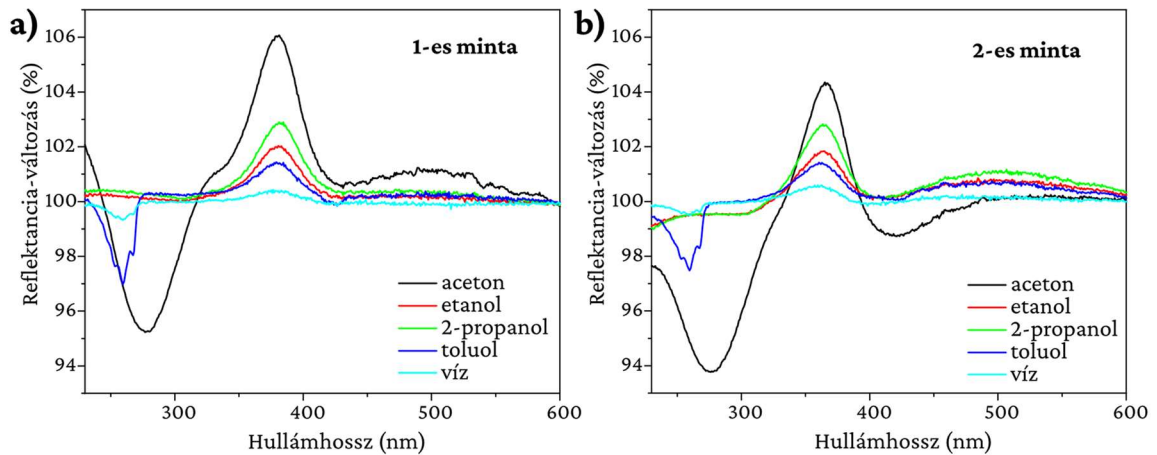
73. ábra. (a) Grafén/Ag-nanorészecske (2-es) minta LSPR-eltolódása különböző koncentrációjú etanolgőzre való kitettség esetén. (b) Az a) ábrán mutatott spektrumokból számolt, (39)-es összefüggés szerinti reflektancia-változások.

Mivel az eltolódások kismértékűek az LSPR-intenzitáshoz képest, célszerűbb a százalékos reflektancia-változásokat vizsgálni a

$$\Delta R = (R/R_0) \times 100\% \quad (39)$$

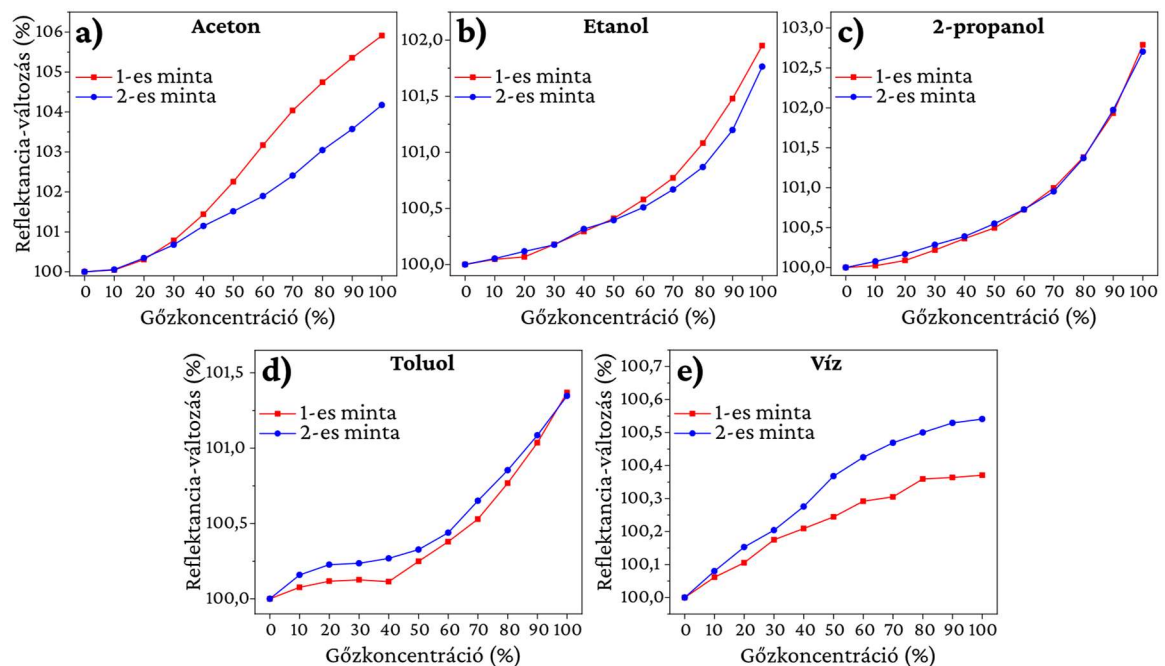
képlet szerint, ahol R_0 a minta szintetikus levegőn mért kezdeti reflektanciája. A számított reflektanciaváltozás-görbék (lásd 73b. ábra) egyértelműen növekvő jelet mutatnak a gőzkoncentráció függvényében. A spektrális maximum és az ezt követő minimum az LSPR vöröseltolódását jelenti. Ily módon az LSPR kismértékű változásait hatékonyan össze tudtuk hasonlítani a kétféle minta, illetve az összes vizsgált gőz esetében.

A telített gőzökre kapott spektrumok a 74. ábrán láthatók. Bár a két minta hasonló reflektancia-változásokat mutat, a spektrumok egyedinek bizonyultak az egyes gőzökre nézve. Például, az előidézett LSPR-eltolódás mellett az acetone- és a toluolgőzöknél jellemző UV-abszorpciót is megfigyeltük (240 – 280 nm-es tartományban). A grafén fedőrétegben létrehozott ponthibák hatását úgy vizsgáltuk, hogy összehasonlítottuk a két mintáról (az LSPR közelében) mért reflektancia-változások maximumait. Ezeket a maximumértékeket a 75. ábrán mutatom be a koncentráció függvényében, minden egyes alkalmazott gőzre.



74. ábra. Grafén/Ag-nanorészecske minták reflexiós spektrumainak változása (a levegőn mértékhez képest) különböző telített gőzökre (acetone, etanol, 2-propanol, toluol, víz). A reflektancia-változások anyagspecifikusak mind az (a) 1-es, mind a (b) 2-es minta esetén.

Látható, hogy a két minta reflexiós válaszjelei között különbségek vannak, főleg acetone, víz, és toluol esetében. A ponthibákat tartalmazó grafén (2-es minta) vízre és a toluolra való érzékenysége nagyobbak bizonyult (75d-e. ábrák).



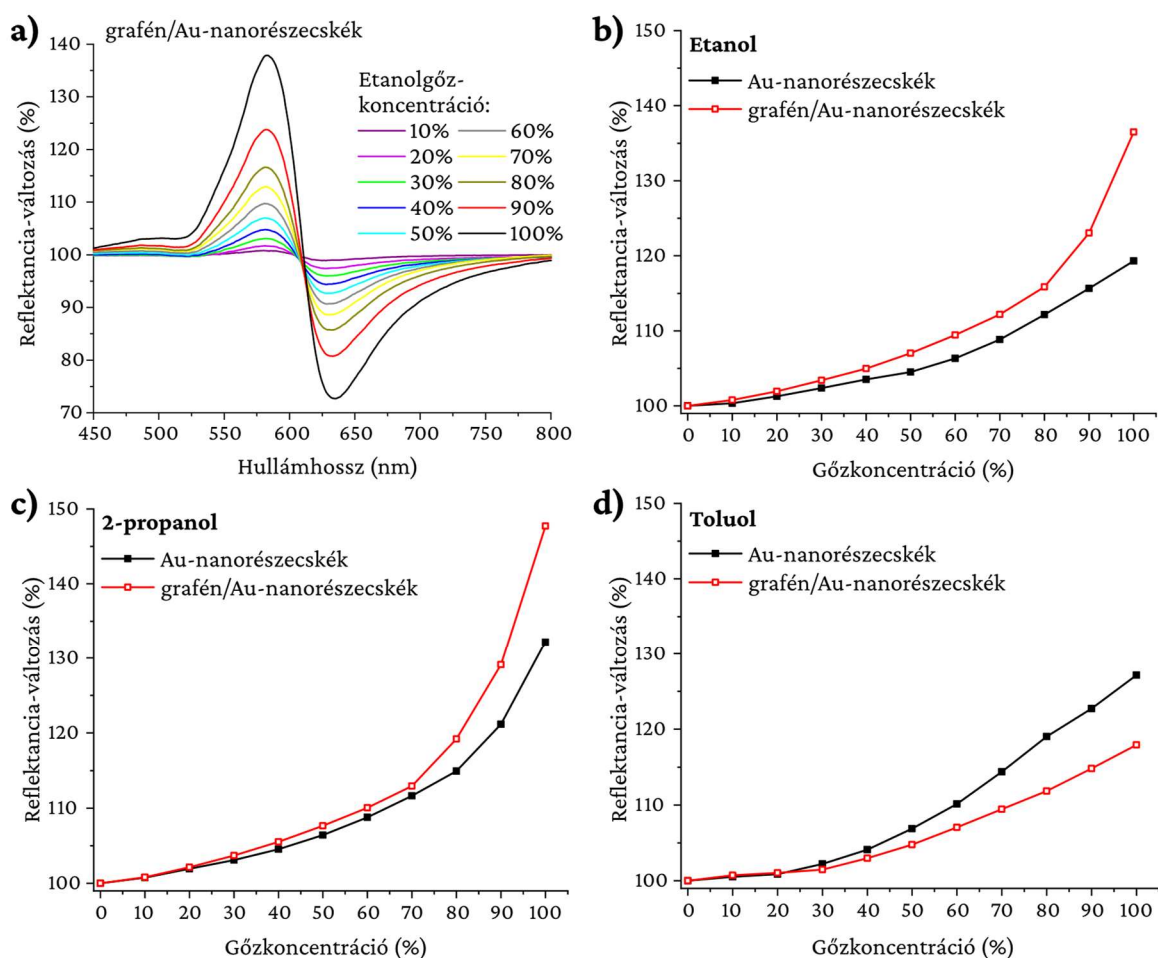
75. ábra. A mért reflektancia-változások maximuma a gőzkoncentráció függvényében. Az 1-es és a 2-es minta optikai válaszjeleit hasonlítom össze (a) acetone, (b) etanol, (c) 2-propanol, (d) toluol, és (e) vízgőz esetén.

Ez a megfigyelés összhangban van irodalmi számításokkal, amelyek szerint a toluol- [197] és a vízmolekula [198, 199] jobban adszorbeálódik a grafén ponthibákon. Stone-Wales (SW) típusú hibáknál például a toluol-molekula adszorpciós energiája -580 meV, míg hibamentes grafén részeknél -571 meV (mindkét esetben az összes lehetséges adszorpciós pozícióra és orientációra átlagolva) [200]. A vízmolekulánál hasonlóképpen, a lehetséges adszorpciós konfigurációkra átlagolva az látható, hogy a SW hibákon adszorbeálódott víz kissé stabilabb rendszer, -122 meV adszorpciós energiával, összehasonlítva a hibamentes grafénon adszorbeálódott vízzel, amelynek energiája -120 meV [198]. Izopropil-alkohol gőznél a két minta hasonló reflektancia-változásokat eredményezett (75c. ábra). Etanolnál és különösen acetonnál (75a-b. ábrák) viszont megfigyelhető, hogy nagyobb koncentrációknál a 2-es minta érzékenysége kisebb az 1-es mintához képest. Acetonnál 40% gőzkoncentráció felett a hibákat tartalmazó minta érzékenysége jelentősen elmarad az 1-es minta érzékenységétől. Ezen eredmények magyarázatához további elméleti számításokra lenne szükség, amelyek figyelembe veszik úgy az adszorbeált molekulát, mint a hibákat tartalmazó grafént, valamint a grafén alatt elhelyezkedő ezüstöt is. Vizsgálandó kérdés például, hogy a hibahelyeknél fellépő adszorbátum-grafén-ezüst kölcsönhatás során létrejöhet-e olyan töltéstranszfer, amely csökkenti az adszorpcióval járó törésmutató-növekedés fő hatását, az LSPR-eltolódást. Az ilyen számítások elvégzése túlmutat az itt bemutatott kutatás keretein. Mindazonáltal, amint azt a 75. ábra is mutatja, az egyes gőzökre való érzékenységet hangolni lehet szerkezeti hibák beiktatásával, ami hasznos lehet szelektív gőzdetektorok fejlesztése során.

4.7.2. Gőzérzékelés grafén/Au-nanorészecske hibridekkel

A gőzérzékelési kísérletekhez a 4.5.2. fejezet szerint előállított, fedetlen ill. grafénnal fedett arany nanorészecske mintákat alkalmaztunk. A mintákról tipikus AFM-felvételek az 51b. ábrán (fedetlen), ill. az 53b. ábrán (grafénnal fedett) láthatók, a levegőn mért reflexiós spektrumokat pedig a 54a. ábra mutatja (a hőkezelt grafén/Au-nanorészecske mintákat használtuk). A mintákat különböző

koncentrációjú etanol-, 2-propanol-, és toluolgőzöknek tettük ki, és mértük a nanorészecskék LSPR-eltolódását az előző fejezetben bemutatott berendezések és módszerek alkalmazásával. A gőzökre adott válaszjeleket a (39)-es összefüggés szerinti reflektanciaváltozás-görbék segítségével vizsgáltuk. Ilyen görbék mutatnak példának a 76a. ábrán, ahol a grafénnal fedett arany nanorészecskés mintán mért reflektancia-változások láthatók etanolgőz esetén, a koncentráció 10%-os lépésekkel való növelése során.

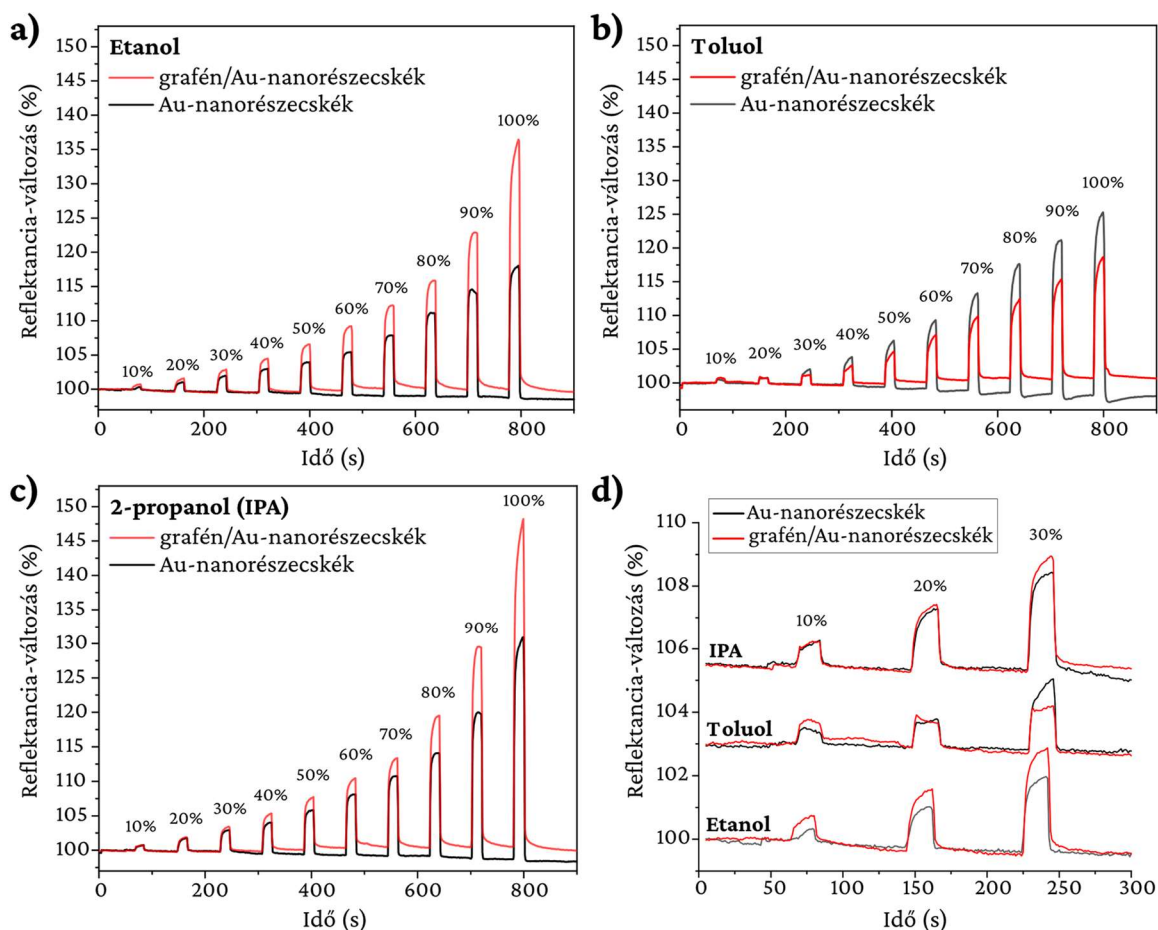


76. ábra. Koncentrációfüggő gőzérzékelési mérések, mesterséges levegőtől (0%) telített gőzökig (100%), 10%-os koncentráció-lépések alkalmazásával. (a) Reflektancia-változások etanolgőzre. (b)-(d) A maximális reflektancia-változások ábrázolása etanol-, 2-propanol-, és toluolgőzökre, grafénnal fedett (piros), ill. fedetlen (fekete) arany nanorészecskék esetén.

Az 580 nm-nél megfigyelt maximum-értékeket külön is mutatom a 76b. ábrán, összehasonlítva a fedetlen arany nanorészecskék etanolgőzre adott maximumaival. Hasonló adatokat mutatnak a 76c-d. ábrákon is, 2-propanolra ill.

toluolra. Fedetlen arany nanorészecskék esetén a telített 2-propanolra mért változás eléri a 132%-ot (a kezdeti, mesterséges levegőn mért referenciához képest), telített toluolgőzre a 126%-ot, míg etanolgőzre a 118%-ot. Jóllehet a gőzök által okozott LSPR-eltolódás egyenesen arányos a nanorészecskék körüli közeg törésmutatójának növekedésével (lásd 2.2 fejezet), ezek az értékek nem korrelálnak közvetlenül az oldószerek törésmutatójával (n), mivel $n(2\text{-propanol}) = 1,376$, $n(\text{toluol}) = 1,496$, és $n(\text{etanol}) = 1,361$. Nagyobb törésmutatója miatt, a 2.2. fejezetben megadott (10)-es összefüggés alapján a toluolnak kellene a legnagyobb hullámhossz-változást okoznia. Figyelembe véve viszont a három oldószer (20 °C-on vett) gőznyomását, $(P_0)_{2\text{-propanol}} = 4,4 \text{ kPa}$, $(P_0)_{\text{toluol}} = 3,0 \text{ kPa}$, és $(P_0)_{\text{etanol}} = 5,9 \text{ kPa}$ [201], elmondható, hogy ugyanolyan keverési arány mellett a toluolgőz kevesebb molekulát tartalmaz, mint akár a 2-propanol, akár az etanol, vagyis a kisebb molekulaszám kompenzálja a nagyobb törésmutatót. Továbbá, a grafén törésmutatója $2,65 + 1,27i$ [202, 203], így azt várnánk, hogy fedőréteggént való jelenléte minden esetben növeli a reflektancia-változást. Ez így is van etanolra (76b. ábra) és 2-propanolra (76c. ábra), toluolra viszont csökkenti az érzékenységet a fedetlen arany nanorészecskékhez képest (76d. ábra).

A fentiek mellett vizsgáltuk még a maximális reflektancia-változások időbeli fejlődését is, lásd a 77. ábrát. Látható, hogy a gőzökre adott válasz minden esetben egy igen meredek növekedés (csökkenés), amint a gőz a mintatérbe érkezik (ill. onnan távozik). Mind a felfutási, mind a lefutási (helyreállási) szakaszok 2–3 másodpercig tartanak úgy a fedetlen, mint a grafénnal fedett arany nanorészecskék esetén. Míg az alacsonyabb, 30% alatti koncentrációknál nincs jelentős alapvonal-elmozdulás (77d. ábra), a magasabb koncentrációknál enyhe memóriahatás figyelhető meg.



77. ábra. A maximális reflektancia-változások az idő függvényében (a maximumok körüli 20 nm-es sávban átlagolva), grafénnal fedett (piros), ill. fedetlen (fekete) arany nanorészecskék esetén. Minden beállított koncentrációnál az (a) etanol, (b) toluol, és (c) 2-propanol gőzökre való kitettség 20 s-ig tartott, majd szintetikus levegővel való tisztítás következett 60 s-ig.

A reflektancia-változások jobb megértéséhez az oldószer-molekulák és a grafén közti kölcsönhatást vizsgáló, irodalomban található adatok segíthetnek. Így például, a toluol grafénfelületre számolt adszorpciós energiája -655 meV [204], míg Au(111)-felületre -686 meV [205]. Ez azt mutatja, hogy a toluol molekula stabilabban adszorbeál az aranyfelületen, ami magyarázatot is adhatna arra, hogy a fedetlen arany nanorészecskéken nagyobb reflektancia-változást mérünk (76d. ábra). Viszont etanol esetén, Au(100)-, Au(110)-, és Au(111)-felületekre is számolva, az adszorpciós energia -416 meV és -640 meV között változik [206], grafénra számolva pedig -343 meV [204]. Tehát etanolra is elmondható, hogy arany felületeken jobban adszorbeál, mint grafénon, de ennek ellenére ebben az esetben a fedetlen arany nanorészecskéken kisebb reflektancia-

változást mérünk (76b. ábra). Ezért figyelembe kell venni azt is, hogy jelentős töltésátrendeződés jöhet létre mind az adszorbeált molekulában, mind a grafénban [207], ami befolyásolhatja az arany nanorészecskék elektronsűrűségét is az erős csatolásnak köszönhetően [82]. Mindezek vizsgálatához további komplex (pl. DFT) számítások szükségesek.

Összességében, a fenti eredmények azt mutatják, hogy a fedetlen és a grafénnal fedett arany nanorészecskés felületek alkalmazásával növelhető mind az érzékenység, mind az egyes gőzökre való szelektivitás, ami a plazmonikus nanorészecskéken alapuló érzékelőrendszerek tervezése és fejlesztése során lehet hasznos.

5. Tézisek

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, $0,64^\circ$ 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 töltéslokalizációt 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 anomálisan 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 μ m 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 hőtágulási együtthatóinak következtében – reverzibilis hidrosztatikus húzófeszültség hozható létre a grafénban [T10].
8. Periodikusan görbült szerkezetű grafént alakítottam ki, nedveskémiai módszerrel előállított arany nanorészecske monorétegre való transzferálással. Kimutattam, hogy a grafén szerkezeti hullámossága a nanorészecskék által meghatározott periódushoz hangolható kis dózissal (10¹² ion/cm²), 1 keV energiájú Ar⁺ ionos besugárzás alkalmazásával. Az ionos besugárzás által keltett ponthibákat STM-módszerrel azonosítottam. Raman-spektroszkópiai 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-spektroszkópai és STM-vizsgálatával kimutattam, hogy a grafén megakadályozza az ón teljes oxidációját. A grafénnal védett nanoszerkezetek vegyes Sn-/SnO_x-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].

6. A tézisek alapjául szolgáló 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. Vértessy, 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/SnOx 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.

7. Fontosabb rövidítések jegyzéke

3D	Háromdimenziós
AFM	Atomierő-mikroszkóp (Atomic Force Microscope)
ACF	Autokorrelációs függvény (Autocorrelation Function)
CMD	Classical Molecular Dynamics
CVD	Kémiai gőzfázisú leválasztás (Chemical Vapor Deposition)
DFT	Sűrűségfunkcionál-elmélet (Density Functional Theory)
EDS	Energiadiszperzív röntgenspektroszkópia (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)
HOPG	Erősen orientált pirolitikus grafit (Highly Oriented Pyrolytic Graphite)
LB	Langmuir–Blodgett technika
LDOS	Lokális állapotsűrűség (Local Density of States)
LSPR	Lokalizált felületi plazmon-rezonancia (Localized Surface Plasmon Resonance)
RLFM	Merev rácsos Fourier-módszer (Rigid Lattice Fourier Method)
RMS	Négyzetes középérték (Root Mean Square)
SEM	Pásztázó elektronmikroszkóp (Scanning Electron Microscope)
SERS	Felületerősített Raman-spektroszkópia (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy)
STM	Pásztázó alagút-mikroszkópia (Scanning Tunneling Microscopy)
STS	Pásztázó alagút-spektroszkópia (Scanning Tunneling Spectroscopy)
TRT	Hőre kioldó ragasztófólia (Thermal Release Tape)

8. Köszönetnyilvánítás

Elsőként a Nanoszerkezetek Laboratórium korábbi vezetőjének, Prof. Biró László Péter akadémikusnak köszönöm, hogy a szén nanocsövek után a grafén felé terelte kutatói érdeklődésemet. Köszönöm neki, és Dr. Tapasztó Leventének, a Laboratórium jelenlegi vezetőjének, hogy támogatták e disszertációban ismertetett kutatás megvalósítását. Köszönöm továbbá a Labor minden munkatársának, valamint a társszerzőknek a projektekben való részvételt, ill. a kutatások során felmerülő kérdések megválaszolásában nyújtott segítséget. Külön megemlítem Dr. Pálinkás András, Dr. Piszter Gábor, Dr. Kertész Krisztián, Dr. Süle Péter, Dr. Vancsó Péter, Dr. Szendrő Márton, valamint Dr. Molnár György, Dr. Hagymási Imre, Dr. Deák András, Dr. Gergely-Fülöp Eszter, Dr. Zámbó Dániel, Dr. Sulyok Attila kollégákat, akiknek jelentős szerepük volt a bemutatott eredmények létrejöttében. Köszönöm Prof. Biró László Péternek, Dr. Horváth Zsoltnek, Dr. Piszter Gábornak, Dr. Kertész Krisztiánnak és Dr. Pálinkás Andrásnak az értekezés átolvasását, hasznos észrevételeiket és jobbító szándékú javaslataikat.

Köszönöm a Dr. Claude Chapelier, Dr. Vincent Bouchiat, és Dr. Szabó Pál külföldi kutatópartnerekkel való jó együttműködést.

Köszönöm az MFA korábbi és jelenlegi vezetőinek, Prof. Bársony István akadémikusnak, és Prof. Pécz Béla akadémikusnak, valamint a HUN-REN Energiatudományi Kutatóközpont főigazgatójának, Dr. Horváth Ákosnak, a kutatási feltételek biztosítását.

Köszönöm feleségemnek, Boglárkának, a támogató családi háttérért.

Témavezetőként, köszönöm az alábbi projektek anyagi támogatását:

- EU FP7 Marie Curie Career Integration Grant (2013 – 2017)
- NKFIH OTKA K 119532 (2016 – 2020)
KH 129587 (2018 – 2020)
K 134258 (2020 – 2025)
TÉT_12_SK-1-2013-0018 (2015 – 2016)
- MTA Bolyai János Kutatási Ösztöndíj (2013 – 2016; 2019 – 2022)
NKM2018–48 (2019 – 2022).

9. Hivatkozott irodalom

1. A. C. Ferrari, F. Bonaccorso, V. Fal'ko, K. S. Novoselov, S. Roche, P. Bøggild, S. Borini, F.H. L. Koppens, V. Palermo, N. Pugno, J. A. Garrido, R. Sordan, A. Bianco, L. Ballerini, M. Prato, E. Lidorikis, J. Kivioja, C. Marinelli, T. Ryhänen, A. Morpurgo, J. N. Coleman, V. Nicolosi, L. Colombo, A. Fert, M. Garcia-Hernandez, A. Bachtold, G. F. Schneider, F. Guinea, C. Dekker, M. Barbone, Z. Sun, C. Galiotis, A. N. Grigorenko, G. Konstantatos, A. Kis, M. Katsnelson, L. Vandersypen, A. Loiseau, V. Morandi, D. Neumaier, E. Treossi, V. Pellegrini, M. Polini, A. Tredicucci, G. M. Williams, B.H. Hong, J.-H. Ahn, J.M. Kim, H. Zirath, B.J. van Wees, H. van der Zant, L. Occhipinti, A.D. Matteo, I. A. Kinloch, T. Seyller, E. Quesnel, X. Feng, K. Teo, N. Rupesinghe, P. Hakonen, S.R. T. Neil, Q. Tannock, T. Löfwander, J. Kinaret, Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems, *Nanoscale* **7** (2015) 4598–4810.
2. K.-T. Lin, H. Lin, B. Jia, Plasmonic nanostructures in photodetection, energy conversion and beyond, *Nanophotonics* **9** (2020) 3135–3163.
3. 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** (2004) 666–669.
4. P.R. Wallace, The Band Theory of Graphite, *Phys. Rev.* **71** (1947) 622–634.
5. S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, P. Ordejón, Tight-binding description of graphene, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 035412.
6. 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** (2009) 109–162.
7. M. Orlita, M. Potemski, Dirac electronic states in graphene systems: optical spectroscopy studies, *Semicond. Sci. Technol.* **25** (2010) 063001.
8. Y. Zhang, Y.-W. Tan, H.L. Stormer, P. Kim, Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene, *Nature* **438** (2005) 201–204.
9. M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, A.K. Geim, Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene, *Nat. Phys.* **2** (2006) 620–625.

-
10. J. Fuchs, M.O. Goerbig, Introduction to the Physical Properties of Graphene. *Lecture notes, Université Paris-Sud* (2008).
 11. F. Miao, S. Wijeratne, Y. Zhang, U.C. Coskun, W. Bao, C.N. Lau, Phase-Coherent Transport in Graphene Quantum Billiards, *Science* **317** (2007) 1530–1533.
 12. A.S. Mayorov, R.V. Gorbachev, S.V. Morozov, L. Britnell, R. Jalil, L.A. Ponomarenko, P. Blake, K.S. Novoselov, K. Watanabe, T. Taniguchi, A.K. Geim, Micrometer-Scale Ballistic Transport in Encapsulated Graphene at Room Temperature, *Nano Lett.* **11** (2011) 2396–2399.
 13. K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H.L. Stormer, Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, *Solid State Commun.* **146** (2008) 351–355.
 14. J.-H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, M.S. Fuhrer, Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂, *Nat. Nanotechnol.* **3** (2008) 206–209.
 15. C.R. Dean, A.F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K.L. Shepard, J. Hone, Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics, *Nat. Nanotechnol.* **5** (2010) 722–726.
 16. C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, *Science* **321** (2008) 385–388.
 17. E. Cadelano, P.L. Palla, S. Giordano, L. Colombo, Nonlinear Elasticity of Monolayer Graphene, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 235502.
 18. B. Sajadi, S. van Hemert, B. Arash, P. Belardinelli, P.G. Steeneken, F. Alijani, Size- and temperature-dependent bending rigidity of graphene using modal analysis, *Carbon* **139** (2018) 334–341.
 19. A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene, *Nano Lett.* **8** (2008) 902–907.
 20. S. Ghosh, I. Calizo, D. Teweldebrhan, E.P. Pokatilov, D.L. Nika, A.A. Balandin, W. Bao, F. Miao, C.N. Lau, Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits, *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 151911.

21. 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** (2008) 1308.
22. V. Berry, Impermeability of graphene and its applications, *Carbon* **62** (2013) 1–10.
23. M. Schriver, W. Regan, W.J. Gannett, A.M. Zaniwski, M.F. Crommie, A. Zettl, Graphene as a Long-Term Metal Oxidation Barrier: Worse Than Nothing, *ACS Nano* **7** (2013) 5763–5768.
24. 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** (2007) 063124.
25. W.S.Jr. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 1339–1339.
26. M. Cai, D. Thorpe, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, Methods of graphite exfoliation, *J. Mater. Chem.* **22** (2012) 24992–25002.
27. S. Park, R.S. Ruoff, Chemical methods for the production of graphenes, *Nat. Nanotechnol.* **4** (2009) 217–224.
28. K.P. Loh, Q. Bao, G. Eda, M. Chhowalla, Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications, *Nat. Chem.* **2** (2010) 1015–1024.
29. C. Gómez-Navarro, M. Burghard, K. Kern, Elastic Properties of Chemically Derived Single Graphene Sheets, *Nano Lett.* **8** (2008) 2045–2049.
30. C. Gómez-Navarro, R.T. Weitz, A.M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, K. Kern, Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets, *Nano Lett.* **7** (2007) 3499–3503.
31. Y. Zhang, L. Zhang, C. Zhou, Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications, *Acc. Chem. Res.* **46** (2013) 2329–2339.
32. H.C. Lee, W.-W. Liu, S.-P. Chai, A.R. Mohamed, A. Aziz, C.-S. Khe, N.M.S. Hidayah, U. Hashim, Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene, *RSC Adv.* **7** (2017) 15644–15693.
33. 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** (2009) 1312–1314.
34. F. Pizzocchero, B.S. Jessen, L. Gammelgaard, A. Andryieuski, P.R. Whelan, A. Shivayogimath, J.M. Caridad, J. Kling, N. Petrone, P.T. Tang, R. Malureanu, J. Hone, T.J. Booth, A. Lavrinenko, P. Bøggild, Chemical Vapor-Deposited Graphene on Ultraflat Copper Foils for van der Waals Hetero-Assembly, *ACS Omega* **7** (2022) 22626–22632.
 35. Y. Zhang, L. Gomez, F.N. Ishikawa, A. Madaria, K. Ryu, C. Wang, A. Badmaev, C. Zhou, Comparison of Graphene Growth on Single-Crystalline and Polycrystalline Ni by Chemical Vapor Deposition, *J. Phys. Chem. Lett.* **1** (2010) 3101–3107.
 36. P. Zhao, A. Kumamoto, S. Kim, X. Chen, B. Hou, S. Chiashi, E. Einarsson, Y. Ikuhara, S. Maruyama, Self-Limiting Chemical Vapor Deposition Growth of Monolayer Graphene from Ethanol, *J. Phys. Chem. C* **117** (2013) 10755–10763.
 37. O.V. Yazyev, S.G. Louie, Electronic transport in polycrystalline graphene, *Nat. Mater.* **9** (2010) 806–809.
 38. 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** (2011) 389–392.
 39. S.J. Cartamil-Bueno, D. Davidovikj, A. Centeno, A. Zurutuza, H.S.J. van der Zant, P.G. Steeneken, S. Hourri, Graphene mechanical pixels for Interferometric Modulator Displays, *Nat. Commun.* **9** (2018) 4837.
 40. N.N. Rosli, M.A. Ibrahim, N. Ahmad Ludin, M.A. Mat Teridi, K. Sopian, A review of graphene based transparent conducting films for use in solar photovoltaic applications, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **99** (2019) 83–99.
 41. A. Pálinkás, Grafén–nanorészecske hibrid szerkezetek előállítása és vizsgálata pásztázószondás módszerekkel, *PhD értekezés, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem* (2020).
 42. 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** (2009) 4359–4363.

43. J.D. Caldwell, T.J. Anderson, J.C. Culbertson, G.G. Jernigan, K.D. Hobart, F.J. Kub, M.J. Tadjer, J.L. Tedesco, J.K. Hite, M.A. Mastro, R.L. Myers-Ward, C.R.Jr. Eddy, P.M. Campbell, D.K. Gaskill, Technique for the Dry Transfer of Epitaxial Graphene onto Arbitrary Substrates, *ACS Nano* **4** (2010) 1108–1114.
44. K.S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S.Y. Lee, J.M. Kim, K.S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, B.H. Hong, Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, *Nature* **457** (2009) 706–710.
45. D.L. Miller, K.D. Kubista, G.M. Rutter, M. Ruan, W.A. De Heer, P.N. First, J.A. Stroscio, Structural analysis of multilayer graphene via atomic moiré interferometry, *Phys. Rev. B* **81** (2010) 125427.
46. H. Beyer, M. Müller, T. Schimmel, Monolayers of graphite rotated by a defined angle: hexagonal superstructures by STM, *Appl. Phys. A* **68** (1999) 163–166.
47. M. Batzill, The surface science of graphene: Metal interfaces, CVD synthesis, nanoribbons, chemical modifications, and defects, *Surf. Sci. Rep.* **67** (2012) 83–115.
48. M. Szendrő, Moiré-mintázatok modellezése kétdimenziós heteroszerkezetekben, *PhD értekezés, Eötvös Loránd Tudományegyetem*, 2022.
49. S.K. Hämäläinen, M.P. Boneschanscher, P.H. Jacobse, I. Swart, K. Pussi, W. Moritz, J. Lahtinen, P. Liljeroth, J. Sainio, Structure and local variations of the graphene moiré on Ir(111), *Phys. Rev. B* **88** (2013) 201406.
50. E.N. Voloshina, Yu.S. Dedkov, S. Torbrügge, A. Thissen, M. Fonin, Graphene on Rh(111): Scanning tunneling and atomic force microscopies studies, *Appl. Phys. Lett.* **100** (2012) 241606.
51. M. Sicot, P. Leicht, A. Zusan, S. Bouvron, O. Zander, M. Weser, Y.S. Dedkov, K. Horn, M. Fonin, Size-Selected Epitaxial Nanoislands Underneath Graphene Moiré on Rh(111), *ACS Nano* **6** (2012) 151–158.
52. I. Hernández-Rodríguez, J.M. García, J.A. Martín-Gago, P.L. de Andrés, J. Méndez, Graphene growth on Pt(111) and Au(111) using a MBE carbon solid-source, *Diam. Relat. Mater.* **57** (2015) 58–62.
53. K. Schouteden, N. Galvanetto, C.D. Wang, Z. Li, C. Van Haesendonck, Scanning probe microscopy study of chemical vapor deposition grown graphene transferred to Au(111), *Carbon* **95** (2015) 318–322.

54. Y. Dedkov, E. Voloshina, Spectroscopic and DFT studies of graphene intercalation systems on metals, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **219** (2017) 77–85.
55. G. Bertoni, L. Calmels, A. Altibelli, V. Serin, First-principles calculation of the electronic structure and EELS spectra at the graphene/Ni(111) interface, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 075402.
56. D. Stradi, S. Barja, C. Díaz, M. Garnica, B. Borca, J.J. Hinarejos, D. Sánchez-Portal, M. Alcamí, A. Arnau, A.L. Vázquez de Parga, R. Miranda, F. Martín, Electron localization in epitaxial graphene on Ru(0001) determined by moiré corrugation, *Phys. Rev. B* **85** (2012) 121404.
57. E.Y. Andrei, G. Li, X. Du, Electronic properties of graphene: a perspective from scanning tunneling microscopy and magnetotransport, *Rep. Prog. Phys.* **75** (2012) 056501.
58. J.M.B. Lopes dos Santos, N.M.R. Peres, A.H. Castro Neto, Graphene Bilayer with a Twist: Electronic Structure, *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 256802.
59. C. Ortix, L. Yang, J. van den Brink, Graphene on incommensurate substrates: Trigonal warping and emerging Dirac cone replicas with halved group velocity, *Phys. Rev. B* **86** (2012) 081405.
60. R. Bistritzer, A. H. MacDonald, Moiré bands in twisted double-layer graphene, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108** (2011) 12233–12237.
61. G. Trambly de Laissardière, D. Mayou, L. Magaud, Localization of Dirac Electrons in Rotated Graphene Bilayers, *Nano Lett.* **10** (2010) 804–808.
62. J.M.B. Lopes dos Santos, N.M.R. Peres, A.H. Castro Neto, Continuum model of the twisted graphene bilayer, *Phys. Rev. B* **86** (2012) 155449.
63. Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, P. Jarillo-Herrero, Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices, *Nature* **556** (2018) 43–50.
64. Y. Cao, V. Fatemi, A. Demir, S. Fang, S.L. Tomarken, J.Y. Luo, J.D. Sanchez-Yamagishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, R.C. Ashoori, P. Jarillo-Herrero, Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices, *Nature* **556** (2018) 80–84.

65. G. Li, A. Luican, J.M.B. Lopes dos Santos, A.H. Castro Neto, A. Reina, J. Kong, E.Y. Andrei, Observation of Van Hove singularities in twisted graphene layers, *Nat. Phys.* **6** (2010) 109–113.
66. A. Luican, G. Li, A. Reina, J. Kong, R.R. Nair, K.S. Novoselov, A.K. Geim, E.Y. Andrei, Single-Layer Behavior and Its Breakdown in Twisted Graphene Layers, *Phys. Rev. Lett.* **106** (2011) 126802.
67. M. Yankowitz, J. Xue, D. Cormode, J.D. Sanchez-Yamagishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Jarillo-Herrero, P. Jacquod, B.J. LeRoy, Emergence of superlattice Dirac points in graphene on hexagonal boron nitride, *Nat. Phys.* **8** (2012) 382–386.
68. L.A. Ponomarenko, R.V. Gorbachev, G.L. Yu, D.C. Elias, R. Jalil, A.A. Patel, A. Mishchenko, A.S. Mayorov, C.R. Woods, J.R. Wallbank, M. Mucha-Kruczynski, B.A. Piot, M. Potemski, I.V. Grigorieva, K.S. Novoselov, F. Guinea, V.I. Fal'ko, A.K. Geim, Cloning of Dirac fermions in graphene superlattices, *Nature* **497** (2013) 594–597.
69. L. Novotny, B. Hecht, Principles of nano-optics, Second edition, *Cambridge University Press, Cambridge*, 2012.
70. K.A. Willets, R.P. Van Duyne, Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58** (2007) 267–297.
71. G. Mie, Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, *Annalen Der Physik* **330** (1908) 377–445.
72. C.F. Bohren, D.R. Huffman, Absorption and Scattering of Light by Small Particles, *Wiley, New York*, 1983.
73. K.M. Mayer, J.H. Hafner, Localized Surface Plasmon Resonance Sensors, *Chem. Rev.* **111** (2011) 3828–3857.
74. L.S. Jung, C.T. Campbell, T.M. Chinowsky, M.N. Mar, S.S. Yee, Quantitative Interpretation of the Response of Surface Plasmon Resonance Sensors to Adsorbed Films, *Langmuir* **14** (1998) 5636–5648.
75. V.A.G. Rivera, F.A. Ferri, E. Marega Jr, Localized Surface Plasmon Resonances: Noble Metal Nanoparticle Interaction with Rare-Earth Ions, in: Plasmonics - Principles and Applications (Ed. K.Y. Kim), *IntechOpen*, 2012.

76. Z. Zhong, S. Patskovskyy, P. Bouvrette, J.H.T. Luong, A. Gedanken, The Surface Chemistry of Au Colloids and Their Interactions with Functional Amino Acids, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 4046–4052.
77. M. Pelton, G.W. Bryant, Introduction to Metal-Nanoparticle Plasmonics, Wiley; Science Wise Publishing, Hoboken, New Jersey, 2013.
78. A. Hatef, M. Meunier, Plasma-mediated photothermal effects in ultrafast laser irradiation of gold nanoparticle dimers in water, *Opt. Express* **23** (2015) 1967–1980.
79. S. Campione, S.M. Adams, R. Ragan, F. Capolino, Comparison of electric field enhancements: Linear and triangular oligomers versus hexagonal arrays of plasmonic nanospheres, *Opt. Express* **21** (2013) 7957–7973.
80. M. Darvishzadeh-Varcheie, C. Guclu, R. Ragan, O. Boyraz, F. Capolino, Electric field enhancement with plasmonic colloidal nanoantennas excited by a silicon nitride waveguide, *Opt. Express* **24** (2016) 28337–28352.
81. R. Nicolas, G. L  v  que, P.-M. Adam, T. Maurer, Graphene Doping Induced Tunability of Nanoparticles Plasmonic Resonances, *Plasmonics* **13** (2018) 1219–1225.
82. J. Niu, Y. Jun Shin, Y. Lee, J.-H. Ahn, H. Yang, Graphene induced tunability of the surface plasmon resonance, *Appl. Phys. Lett.* **100** (2012) 061116.
83. P.R. West, S. Ishii, G.V. Naik, N.K. Emani, V.M. Shalaev, A. Boltasseva, Searching for better plasmonic materials, *Laser Photonics Rev.* **4** (2010) 795–808.
84. O. Leenaerts, B. Partoens, F.M. Peeters, Graphene: A perfect nanoballoon, *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 193107.
85. J.C. Reed, H. Zhu, A.Y. Zhu, C. Li, E. Cubukcu, Graphene-Enabled Silver Nanoantenna Sensors, *Nano Lett.* **12** (2012) 4090–4094.
86. Y.-F. Li, F.-X. Dong, Y. Chen, X.-L. Zhang, L. Wang, Y.-G. Bi, Z.-N. Tian, Y.-F. Liu, J. Feng, H.-B. Sun, As-grown graphene/copper nanoparticles hybrid nanostructures for enhanced intensity and stability of surface plasmon resonance, *Sci. Rep.* **6** (2016) 37190.

87. R. Alharbi, M. Irannejad, M. Yavuz, A Short Review on the Role of the Metal-Graphene Hybrid Nanostructure in Promoting the Localized Surface Plasmon Resonance Sensor Performance, *Sensors* **19** (2019) 862.
88. Y. Wu, J. Niu, M. Danesh, J. Liu, Y. Chen, L. Ke, C. Qiu, H. Yang, Localized surface plasmon resonance in graphene nanomesh with Au nanostructures, *Appl. Phys. Lett.* **109** (2016) 041106.
89. Z. Chen, X. Li, J. Wang, L. Tao, M. Long, S.-J. Liang, L.K. Ang, C. Shu, H.K. Tsang, J.-B. Xu, Synergistic Effects of Plasmonics and Electron Trapping in Graphene Short-Wave Infrared Photodetectors with Ultrahigh Responsivity, *ACS Nano* **11** (2017) 430–437.
90. H. Lai, F. Xu, Y. Zhang, L. Wang, Recent progress on graphene-based substrates for surface-enhanced Raman scattering applications, *J. Mater. Chem. B* **6** (2018) 4008–4028.
91. Y. Cao, Y. Cheng, M. Sun, Graphene-based SERS for sensor and catalysis, *Appl. Spectrosc. Rev.* **58** (2023) 1–38.
92. N. Mhlanga, T.A. Ntho, H. Chauke, L. Sikhwivhilu, Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Substrates: Plasmonic Metals to Graphene, *Front. Chem.* **10** (2022) 832282.
93. G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy, *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) 57–61.
94. Márk Géza István: STM laborgyakorlat segédlet. *MTA MFA Nanoszerkezetek Osztály*, <https://fizipedia.bme.hu/images/9/91/Stm.pdf>.
95. J.A. Stroscio, W.J. Kaiser, Scanning Tunneling Microscopy, *Methods of Experimental Physics*, Vol. **27**, Academic Press, 1993.
96. J. Bardeen, Tunnelling from a many-particle point of view, *Phys. Rev. Lett.* **6** (1961) 57–59.
97. J. Tersoff, D.R. Hamann, Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope, *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 1998–2001.
98. N.D. Lang, Spectroscopy of single atoms in the scanning tunneling microscope, *Phys. Rev. B* **34** (1986) 5947–5950.

99. Ø. Fischer, M. Kugler, I. Maggio-Aprile, C. Berthod, C. Renner, Scanning tunneling spectroscopy of high-temperature superconductors, *Rev. Mod. Phys.* **79** (2007) 353–419.
100. R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt, eds., Scanning Tunneling Microscopy I – III, *Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg*, 1992.
101. G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber, Atomic Force Microscope, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 930–933.
102. R. García, R. Pérez, Dynamic atomic force microscopy methods, *Surf. Sci. Rep.* **47** (2002) 197–301.
103. P. Eaton, P. West, Atomic Force Microscopy, *Oxford University Press, Oxford, New York*, 2010.
104. J.L. Hutter, J. Bechhoefer, Calibration of atomic-force microscope tips, *Rev. Sci. Instrum.* **64** (1993) 1868–1873.
105. S.N. Magonov, M.-H. Whangbo, Surface Analysis with STM and AFM, *VCH, Weinheim*, 1996.
106. C.V. Raman, K.S. Krishnan, A New Type of Secondary Radiation, *Nature* **121** (1928) 501–502.
107. G.S. Landsberg, L.I. Mandelstam, New phenomenon in scattering of light (preliminary report), *J. Russ. Phys.-Chem. Soc.* **60** (1928) 335.
108. T. Dieing, O. Hollricher, J. Toporski, eds., Confocal Raman Microscopy, Springer Series in Optical Sciences 158 (Ed.-in-Chief W.T. Rhodes), *Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg*, 2010.
109. H. Rigneault, P. Berto, Tutorial: Coherent Raman light matter interaction processes, *APL Photonics* **3** (2018) 091101.
110. M. Fleischmann, P.J. Hendra, A.J. McQuillan, Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode, *Chem. Phys. Lett.* **26** (1974) 163–166.
111. D.L. Jeanmaire, R.P. Van Duyne, Surface raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **84** (1977) 1–20.
112. M.G. Albrecht, J.A. Creighton, Anomalously intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 5215–5217.

113. E.L. Ru, P. Etchegoin, Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and Related Plasmonic Effects, *Elsevier Science, 1st Edition*, 2008.
114. S. Nie, S.R. Emory, Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering, *Science* **275** (1997) 1102–1106.
115. E. Smith, G. Dent, Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach, *John Wiley & Sons Ltd., Chichester*, 2005.
116. A. Otto, I. Mrozek, H. Grabhorn, W. Akemann, Surface-enhanced Raman scattering, *J. Phys.: Condens. Matter* **4** (1992) 1143.
117. J.F. Arenas, I. López-Tocón, J.L. Castro, S.P. Centeno, M.R. López-Ramírez, J.C. Otero, Resonant charge transfer on the nanoscale: studying doublet states of adsorbates by surface-enhanced Raman scattering, *J. Raman Spectrosc.* **36** (2005) 515–521.
118. A. Otto, The ‘chemical’ (electronic) contribution to surface-enhanced Raman scattering, *J. Raman Spectrosc.* **36** (2005) 497–509.
119. A.D. McFarland, M.A. Young, J.A. Dieringer, R.P. Van Duyne, Wavelength-Scanned Surface-Enhanced Raman Excitation Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 11279–11285.
120. L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene, *Phys. Rep.* **473** (2009) 51–87.
121. A. Jorio, L.G. Cançado, Perspectives on Raman spectroscopy of graphene-based systems: from the perfect two-dimensional surface to charcoal, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** (2012) 15246–15256.
122. I. Pócsik, M. Hundhausen, M. Koós, L. Ley, Origin of the D peak in the Raman spectrum of microcrystalline graphite, *J. Non. Cryst. Solids* **227–230** (1998) 1083–1086.
123. R. Saito, A. Jorio, A.G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, M.A. Pimenta, Probing Phonon Dispersion Relations of Graphite by Double Resonance Raman Scattering, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2001) 027401.
124. M. Huang, H. Yan, C. Chen, D. Song, T.F. Heinz, J. Hone, Phonon softening and crystallographic orientation of strained graphene studied by Raman spectroscopy, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **106** (2009) 7304–7308.

125. T.M.G. Mohiuddin, A. Lombardo, R.R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D.M. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K.S. Novoselov, A.K. Geim, A.C. Ferrari, Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation, *Phys. Rev. B* **79** (2009) 205433.
126. D. Yoon, Y.-W. Son, H. Cheong, Strain-Dependent Splitting of the Double-Resonance Raman Scattering Band in Graphene, *Phys. Rev. Lett.* **106** (2011) 155502.
127. M. Goldsche, J. Sonntag, T. Khodkov, G.J. Verbiest, S. Reichardt, C. Neumann, T. Ouaj, N. von den Driesch, D. Buca, C. Stampfer, Tailoring Mechanically Tunable Strain Fields in Graphene, *Nano Lett.* **18** (2018) 1707–1713.
128. F. Ding, H. Ji, Y. Chen, A. Herklotz, K. Dörr, Y. Mei, A. Rastelli, O.G. Schmidt, Stretchable Graphene: A Close Look at Fundamental Parameters through Biaxial Straining, *Nano Lett.* **10** (2010) 3453–3458.
129. J. Zabel, R.R. Nair, A. Ott, T. Georgiou, A.K. Geim, K.S. Novoselov, C. Casiraghi, Raman Spectroscopy of Graphene and Bilayer under Biaxial Strain: Bubbles and Balloons, *Nano Lett.* **12** (2012) 617–621.
130. A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S.K. Saha, U.V. Waghmare, K.S. Novoselov, H.R. Krishnamurthy, A.K. Geim, A.C. Ferrari, A.K. Sood, Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor, *Nat. Nanotechnol.* **3** (2008) 210–215.
131. G. Froehlicher, S. Berciaud, Raman spectroscopy of electrochemically gated graphene transistors: Geometrical capacitance, electron-phonon, electron-electron, and electron-defect scattering, *Phys. Rev. B* **91** (2015) 205413.
132. J.E. Lee, G. Ahn, J. Shim, Y.S. Lee, S. Ryu, Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene, *Nat. Commun.* **3** (2012) 1024.
133. N.S. Mueller, S. Heeg, M.P. Alvarez, P. Kusch, S. Wasserroth, N. Clark, F. Schedin, J. Parthenios, K. Papagelis, C. Galiotis, M. Kalbáč, A. Vijayaraghavan, U. Huebner, R. Gorbachev, O. Frank, S. Reich, Evaluating arbitrary strain configurations and doping in graphene with Raman spectroscopy, *2D Mater.* **5** (2017) 015016.
134. J.M. Thomas, In: P.L. Walker, Jr (Ed.), *Chemistry and Physics of Carbon: vol. 1*, New York: M. Dekker, 1965, p. 121.

135. G.R. Hennig, In: P.L. Walker, Jr (Ed.), Chemistry and Physics of Carbon: vol. **2**, New York: M. Dekker, 1966, p. 1.
136. H.R. Byon, H.C. Choi, Carbon nanotube guided formation of silicon oxide nanotrenches, *Nat. Nanotechnol.* **2** (2007) 162–166.
137. Y. Niimi, T. Matsui, H. Kambara, K. Tagami, M. Tsukada, H. Fukuyama, Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of the electronic local density of states of graphite surfaces near monoatomic step edges, *Phys. Rev. B* **73** (2006) 085421.
138. K. Sakai, K. Takai, K. Fukui, T. Nakanishi, T. Enoki, Honeycomb superperiodic pattern and its fine structure near the armchair edge of graphene observed by low-temperature scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. B* **81** (2010) 235417.
139. G. Ehlers, J. Sólyom, Ö. Legeza, R.M. Noack, Entanglement structure of the Hubbard model in momentum space, *Phys. Rev. B* **92** (2015) 235116.
140. K. Hermann, Periodic overlays and moiré patterns: theoretical studies of geometric properties, *J. Phys.: Condens. Matter* **24** (2012) 314210.
141. I. Brihuega, P. Mallet, H. González-Herrero, G. Trambly de Laissardière, M.M. Ugeda, L. Magaud, J.M. Gómez-Rodríguez, F. Ynduráin, J.-Y. Veuillen, Unraveling the Intrinsic and Robust Nature of van Hove Singularities in Twisted Bilayer Graphene by Scanning Tunneling Microscopy and Theoretical Analysis, *Phys. Rev. Lett.* **109** (2012) 196802.
142. L. Huder, A. Artaud, T. Le Quang, G.T. de Laissardière, A.G.M. Jansen, G. Lapertot, C. Chapelier, V.T. Renard, Electronic Spectrum of Twisted Graphene Layers under Heterostrain, *Phys. Rev. Lett.* **120** (2018) 156405.
143. V. Švorčík, O. Kvítek, O. Lyutakov, J. Siegel, Z. Kolská, Annealing of sputtered gold nano-structures, *Appl. Phys. A* **102** (2011) 747–751.
144. W. Chen, V. Madhavan, T. Jamneala, M.F. Crommie, Scanning Tunneling Microscopy Observation of an Electronic Superlattice at the Surface of Clean Gold, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 1469–1472.
145. J.V. Barth, H. Brune, G. Ertl, R.J. Behm, Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface: Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 9307–9318.

146. P.J. Kowalczyk, M. Puchalski, W. Kozłowski, P. Dąbrowski, Z. Klusek, W. Olejniczak, Investigation of the Shockley surface state on clean and air-exposed Au(111), *Appl. Surf. Sci.* **254** (2008) 4572–4576.
147. K. Uchida, S. Furuya, J.-I. Iwata, A. Oshiyama, Atomic corrugation and electron localization due to Moiré patterns in twisted bilayer graphenes, *Phys. Rev. B* **90** (2014) 155451.
148. E. Khestanova, F. Guinea, L. Fumagalli, A.K. Geim, I.V. Grigorieva, Universal shape and pressure inside bubbles appearing in van der Waals heterostructures, *Nat. Commun.* **7** (2016) 12587.
149. F.R. Eder, J. Kotakoski, K. Holzweber, C. Mangler, V. Skakalova, J.C. Meyer, Probing from Both Sides: Reshaping the Graphene Landscape via Face-to-Face Dual-Probe Microscopy, *Nano Lett.* **13** (2013) 1934–1940.
150. R. Zan, C. Muryn, U. Bangert, P. Mattocks, P. Wincott, D. Vaughan, X. Li, L. Colombo, R.S. Ruoff, B. Hamilton, K.S. Novoselov, Scanning tunnelling microscopy of suspended graphene, *Nanoscale* **4** (2012) 3065–3068.
151. X. Tan, W. Jian, K. Zhang, X. Peng, L. Sun, J. Zhong, Nanoindentation models and Young’s modulus of monolayer graphene: A molecular dynamics study, *Appl. Phys. Lett.* **102** (2013) 071908.
152. O.L. Blakslee, D.G. Proctor, E.J. Seldin, G.B. Spence, T. Weng, Elastic Constants of Compression-Annealed Pyrolytic Graphite, *J. Appl. Phys.* **41** (1970) 3373–3382.
153. G.-H. Lee, R.C. Cooper, S.J. An, S. Lee, A. van der Zande, N. Petrone, A.G. Hammerberg, C. Lee, B. Crawford, W. Oliver, J.W. Kysar, J. Hone, High-Strength Chemical-Vapor–Deposited Graphene and Grain Boundaries, *Science* **340** (2013) 1073–1076.
154. S.P. Koenig, N.G. Boddeti, M.L. Dunn, J.S. Bunch, Ultrastrong adhesion of graphene membranes, *Nat. Nanotechnol.* **6** (2011) 543–546.
155. J.S. Bunch, S.S. Verbridge, J.S. Alden, A.M. van der Zande, J.M. Parpia, H.G. Craighead, P.L. McEuen, Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets, *Nano Lett.* **8** (2008) 2458–2462.

156. W. Bao, F. Miao, Z. Chen, H. Zhang, W. Jang, C. Dames, C.N. Lau, Controlled ripple texturing of suspended graphene and ultrathin graphite membranes, *Nat. Nanotechnol.* **4** (2009) 562–566.
157. H. Vandeparre, M. Piñeirua, F. Brau, B. Roman, J. Bico, C. Gay, W. Bao, C.N. Lau, P.M. Reis, P. Damman, Wrinkling Hierarchy in Constrained Thin Sheets from Suspended Graphene to Curtains, *Phys. Rev. Lett.* **106** (2011) 224301.
158. J.M. de Voogd, M.A. van Spronsen, F.E. Kalff, B. Bryant, O. Ostojić, A.M.J. den Haan, I.M.N. Groot, T.H. Oosterkamp, A.F. Otte, M.J. Rost, Fast and reliable pre-approach for scanning probe microscopes based on tip-sample capacitance, *Ultramicroscopy* **181** (2017) 61-69.
159. A. Deák, E. Hild, A.L. Kovács, Z. Hórvölgyi, Contact angle determination of nanoparticles: film balance and scanning angle reflectometry studies, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9** (2007) 6359–6370.
160. A. Deák, B. Bancsi, A.L. Tóth, A.L. Kovács, Z. Hórvölgyi, Complex Langmuir–Blodgett films from silica nanoparticles: An optical spectroscopy study, *Colloids Surf. A* **278** (2006) 10–16.
161. S. Pang, J.M. Englert, H.N. Tsao, Y. Hernandez, A. Hirsch, X. Feng, K. Müllen, Extrinsic Corrugation-Assisted Mechanical Exfoliation of Monolayer Graphene, *Adv. Mater.* **22** (2010) 5374–5377.
162. I. Calizo, A.A. Balandin, W. Bao, F. Miao, C.N. Lau, Temperature Dependence of the Raman Spectra of Graphene and Graphene Multilayers, *Nano Lett.* **7** (2007) 2645–2649.
163. D. Yoon, Y.-W. Son, H. Cheong, Negative Thermal Expansion Coefficient of Graphene Measured by Raman Spectroscopy, *Nano Lett.* **11** (2011) 3227–3231.
164. W. Wang, Q. Peng, Y. Dai, Z. Qian, S. Liu, Temperature dependence of Raman spectra of graphene on copper foil substrate, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **27** (2016) 3888–3893.
165. M. Bruna, A.K. Ott, M. Ijäs, D. Yoon, U. Sassi, A.C. Ferrari, Doping Dependence of the Raman Spectrum of Defected Graphene, *ACS Nano* **8** (2014) 7432–7441.
166. B. Krauss, T. Lohmann, D.-H. Chae, M. Haluska, K. von Klitzing, J.H. Smet, Laser-induced disassembly of a graphene single crystal into a nanocrystalline network, *Phys. Rev. B* **79** (2009) 165428.

167. G. Amato, G. Milano, U. Vignolo, E. Vittone, Kinetics of defect formation in chemically vapor deposited (CVD) graphene during laser irradiation: The case of Raman investigation, *Nano Res.* **8** (2015) 3972–3981.
168. A.E. Islam, S.S. Kim, R. Rao, Y. Ngo, J. Jiang, P. Nikolaev, R. Naik, R. Pachter, J. Boeckl, B. Maruyama, Photo-thermal oxidation of single layer graphene, *RSC Adv.* **6** (2016) 42545–42553.
169. F. Herziger, R. Mirzayev, E. Poliani, J. Maultzsch, In-situ Raman study of laser-induced graphene oxidation, *Phys. Status Solidi B* **252** (2015) 2451–2455.
170. N. Mitoma, R. Nouchi, K. Tanigaki, Photo-oxidation of graphene in the presence of water, *J. Phys. Chem. C* **117** (2013) 1453–1456.
171. S. Ryu, L. Liu, S. Berciaud, Y.J. Yu, H. Liu, P. Kim, G.W. Flynn, L.E. Brus, Atmospheric oxygen binding and hole doping in deformed graphene on a SiO₂ substrate, *Nano Lett.* **10** (2010) 4944–4951.
172. D. Zámbo, G.Z. Radnóczy, A. Deák, Preparation of compact nanoparticle clusters from polyethylene glycol coated gold nanoparticles by fine-tuning colloidal interactions, *Langmuir* **31** (2015) 2662–2668.
173. M. Bechelany, X. Maeder, J. Riesterer, J. Hankache, D. Lerose, S. Christiansen, J. Michler, L. Philippe, Synthesis mechanisms of organized gold nanoparticles: influence of annealing temperature and atmosphere, *Cryst. Growth Des.* **10** (2010) 587–596.
174. J. Kotakoski, F.R. Eder, J.C. Meyer, Atomic structure and energetics of large vacancies in graphene, *Phys. Rev. B* **89** (2014) 201406(R).
175. T.C. Sagar, V. Chinthapenta, M.F. Horstemeyer, Effect of defect guided out-of-plane deformations on the mechanical properties of graphene, *Fuller. Nanotub. Carb. Nanostruct.* **29** (2020) 83–99.
176. 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** (2005) 045429.
177. A. Eckmann, A. Felten, I. Verzhbitskiy, R. Davey, C. Casiraghi, Raman study on defective graphene: effect of the excitation energy, type, and amount of defects, *Phys. Rev. B* **88** (2013) 035426.

178. A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Commun.* **143** (2007) 47–57.
179. C. Neumann, S. Reichardt, P. Venezuela, M. Drögeler, L. Banszerus, M. Schmitz, K. Watanabe, T. Taniguchi, F. Mauri, B. Beschoten, S.V. Rotkin, C. Stampfer, Raman spectroscopy as probe of nanometre-scale strain variations in graphene, *Nat. Commun.* **6** (2015) 8429.
180. L.G. Cançado, A. Jorio, E.H.M. Ferreira, F. Stavale, C.A. Achete, R.B. Capaz, M.V.O. Moutinho, A. Lombardo, T.S. Kulmala, A.C. Ferrari, Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies, *Nano Lett.* **11** (2011) 3190–3196.
181. M.M. Lucchese, F. Stavale, E.H.M. Ferreira, C. Vilani, M.V.O. Moutinho, R.B. Capaz, C.A. Achete, A. Jorio, Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene, *Carbon* **48** (2010) 1592–1597.
182. A. Allain, Z. Han, V. Bouchiat, Electrical control of the superconducting-to-insulating transition in graphene–metal hybrids, *Nat. Mater.* **11** (2012) 590–594.
183. S.L. Lai, J.Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath, L.H. Allen, Size-Dependent Melting Properties of Small Tin Particles: Nanocalorimetric Measurements, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 99–102.
184. H. Jiang, K. Moon, H. Dong, F. Hua, C.P. Wong, Size-dependent melting properties of tin nanoparticles, *Chem. Phys. Lett.* **429** (2006) 492–496.
185. B. Eifert, M. Becker, C.T. Reindl, M. Giar, L. Zheng, A. Polity, Y. He, C. Heiliger, P.J. Klar, Raman studies of the intermediate tin-oxide phase, *Phys. Rev. Mater.* **1** (2017) 014602.
186. R. Basu, D. Sornadurai, S. Amirthapandian, S. Dhara, Unique identification of phonon modes using polarized Raman studies of SnO(001) crystals, *Bull. Mater. Sci.* **42** (2019) 83.
187. A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez, A. Vilà, J.R. Morante, The complete Raman spectrum of nanometric SnO₂ particles, *J. Appl. Phys.* **90** (2001) 1550–1557.
188. F.J. Arlinghaus, Energy bands in stannic oxide (SnO₂), *J. Phys. Chem. Solids* **35** (1974) 931–935.

189. R. Bargougui, K. Omri, A. Mhemdi, S. Ammar, Synthesis and characterization of SnO₂ nanoparticles: effect of hydrolysis rate on the optical properties, *Adv. Mater. Lett.* **6** (2015) 816–819.
190. M. Manikandan, T. Tanabe, P. Li, S. Ueda, G.V. Ramesh, R. Kodiyath, J. Wang, T. Hara, A. Dakshanamoorthy, S. Ishihara, K. Ariga, J. Ye, N. Umezawa, H. Abe, Photocatalytic Water Splitting under Visible Light by Mixed-Valence Sn₃O₄, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** (2014) 3790–3793.
191. S.D. Balgude, Y.A. Sethi, B.B. Kale, N.R. Munirathnam, D.P. Amalnerkar, P.V. Adhyapak, Nanostructured layered Sn₃O₄ for hydrogen production and dye degradation under sunlight, *RSC Adv.* **6** (2016) 95663–95669.
192. P. Sarker, M.N. Huda, Understanding the thermodynamic pathways of SnO-to-SnOx phase transition, *Comput. Mater. Sci.* **111** (2016) 359–365.
193. R. Sivaramasubramaniam, M.R. Muhamad, S. Radhakrishna, Optical Properties of Annealed Tin(II) Oxide in Different Ambients, *Phys. Status Solidi A* **136** (1993) 215–222.
194. H.I. Muri, D.R. Hjelme, LSPR Coupling and Distribution of Interparticle Distances between Nanoparticles in Hydrogel on Optical Fiber End Face, *Sensors* **17** (2017) 2723.
195. J. Yguerabide, E.E. Yguerabide, Light-Scattering Submicroscopic Particles as Highly Fluorescent Analogs and Their Use as Tracer Labels in Clinical and Biological Applications: I. Theory, *Anal. Biochem.* **262** (1998) 137–156.
196. X. Li, J. Li, X. Zhou, Y. Ma, Z. Zheng, X. Duan, Y. Qu, Silver nanoparticles protected by monolayer graphene as a stabilized substrate for surface enhanced Raman spectroscopy, *Carbon* **66** (2014) 713–719.
197. V.S. Anithaa, R. Suresh, A.V. Kuklin, S. Vijayakumar, Adsorption of volatile organic compounds on pristine and defected nanographene, *Comput. Theor. Chem.* **1211** (2022) 113664.
198. Z. Liang, K. Li, Z. Wang, Y. Bu, J. Zhang, Adsorption and reaction mechanisms of single and double H₂O molecules on graphene surfaces with defects: a density functional theory study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** (2021) 19071–19082.

199. G. Carraro, L. Savio, L. Vattuone, Influence of Defects and Heteroatoms on the Chemical Properties of Supported Graphene Layers, *Coatings* **12** (2022) 397.
200. T. Irfan Akay, D. Toffoli, H. Ustunel, Combined effect of point defects and layer number on the adsorption of benzene and toluene on graphene, *Appl. Surf. Sci.* **480** (2019) 1063–1069.
201. C. Reichardt, Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, *Wiley-VCH Publishers, 3rd edition*, 2003.
202. S. Cheon, K.D. Kihm, H. goo Kim, G. Lim, J.S. Park, J.S. Lee, How to Reliably Determine the Complex Refractive Index (RI) of Graphene by Using Two Independent Measurement Constraints, *Sci. Rep.* **4** (2014) 6364.
203. B.G. Ghamsari, J. Tosado, M. Yamamoto, M.S. Fuhrer, S.M. Anlage, Measuring the Complex Optical Conductivity of Graphene by Fabry-Pérot Reflectance Spectroscopy, *Sci. Rep.* **6** (2016) 34166.
204. P. Lazar, F. Karlický, P. Jurečka, M. Kocman, E. Otyepková, K. Šafářová, M. Otyepka, Adsorption of Small Organic Molecules on Graphene, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 6372–6377.
205. S.M. Wetterer, D.J. Lavrich, T. Cummings, S.L. Bernasek, G. Scoles, Energetics and Kinetics of the Physisorption of Hydrocarbons on Au(111), *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 9266–9275.
206. J. Fallaque-Najar, J.-C. Morales-Gomero, V. Timon, A theoretical approach of the ethanol adsorption on Au(100), Au(110) and Au(111) surfaces, *Surf. Sci.* **689** (2019) 121458.
207. U. Patil, N.M. Caffrey, Adsorption of common solvent molecules on graphene and MoS₂ from first-principles, *J. Chem. Phys.* **149** (2018) 094702.