

Tartalomjegyzék

Bevezetés.....	2
1. A grafén és a szénnanocsövek (CNT).....	3
1.1 A grafén.....	3
1.2 Szénnanocsövek (CNT).....	4
2. A használt eszközök és eljárások bemutatása.....	6
2.1 A grafén előállításának módjai	6
2.2 A mechanikus rétegleválasztás módszerei	7
2.3 A felhasznált műszerek bemutatása	8
2.3.1 Optikai mikroszkópia.....	8
2.3.2 AFM.....	9
2.3.3 Raman spektroszkópia	10
2.3.4 Keithley 2400 Sourcemeter	11
3. A mérési eredmények bemutatása	12
3.1 Struktúra keresése optikai mikroszkóp alatt	12
3.2 Struktúra vizsgálata AFM-mel.....	14
3.2.1 AFM mérési eredmények	16
3.3 Az identifikált struktúra kontaktálása villamos méréshez	17
3.4 Struktúra villamos mérése.....	20
3.5 A transzport karaktersztika értékelése	21
4. Összefoglalás	22
5. Irodalomjegyzék	23
6. Ábrajegyzék	24
Köszönetnyilvánítás	25

Bevezetés

Konzulensemme feladatként azt tűztük ki, hogy az önállólabor feladatom keretében ismerkedjek meg szénelapú nanoszerkezetekkel, tanulmányozzam tulajdonságaikat alkalmazhatóságuk szempontjából, sajátítsam el a módszereket mellyel meg lehet találni, ill. fel lehet ismerni őket. Ezután készítsem elő kísérletezésre az identifikált struktúrákat: kontaktáljam őket ki, végül pedig végezzek méréseket, melyek az elektronikai felhasználhatóságuk kérdésében relevánsak.

Nanostruktúrának a grafént választottuk, így bemutatásra fog kerülni a grafén, ill. a szénnanocső (Carbon Nano Tube - CNT) - mely alatt a feltekert grafént értjük – majd a két struktúrát összehasonlítom különböző szempontokból.

A struktúra (grafén) bemutatása után ismertetem a módszereket, melyekkel elő lehet állítani grafént, majd a technológiát, melyet én használtam a grafén előállítására. Ezek után a felhasznált műszerparkot ismertetem röviden.

A mérés bemutatásával (transzport mérés) és az eredmények bemutatásával, értékelésével végződik a dolgozatom.

Önálló laboratóriumi feladatomat a Központi Fizikai Kutató Intézetben belül a Magyar Tudományos Akadémia Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézete Nanoszerkezetek Osztályáról Neumann Péter vezetésével készítettem el.

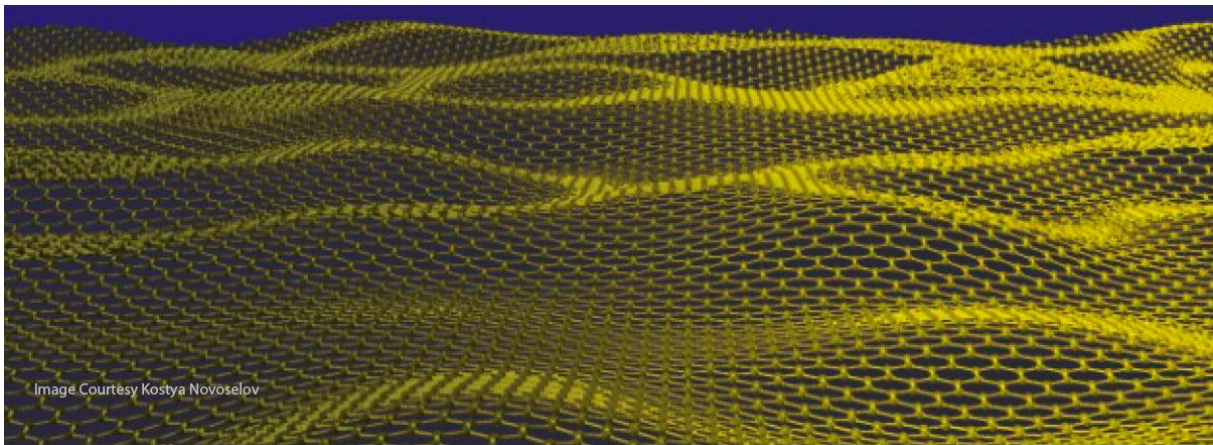
1. A grafén és a szénnanocsövek (CNT)

A következőkben bemutatásra kerül a dolgozatomban középpontjában álló nanostruktúra a grafén, és a belőle is származtatható szénnanocső. Mivel felhasználását tekintve a jövőben tranzisztoroknak (is) szeretnék alkalmazni, összehasonlításra kerül a szilíciummal.

1.1 A grafén

A grafit struktúrája réteges. A rétegeken belül méhsejt-szerűen helyezkednek el a szén atomok, amelynek rácsállandója $1,42 \text{ \AA}$ és az egymásra épülő rétegek között a távolság $3,35 \text{ \AA}$. Grafénnak a grafit egy rétegét tekintjük.

Bár lehet, hogy elsőre triviálisnak tűnik a tudomány e részén kutatók, a grafén első izolálásáig nem voltak benne biztosak, hogy a grafit egy rétegének stabil megjelenési formája-e a síkban kiterített grafén. Kis tömegéből arra következtettek, hogy saját tömege elemeli a síktól. Az a tulajdonsága, hogy két dimenzióban is stabil, a grafént az első kísérletben használható kétdimenziós egy atom vastagságú kristályá teszi [1].

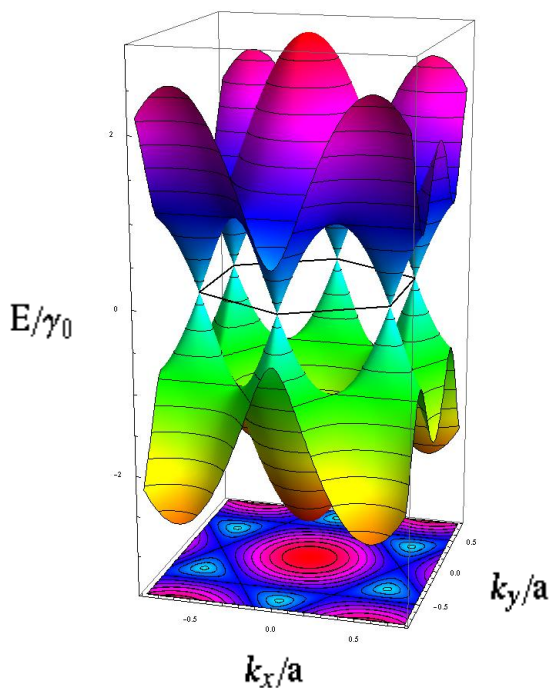


1. A síkban kiterített grafén stabil empirikus fantázia képe

A jelenleg is folyó kutatások szertágazóak, de leginkább a grafén két tulajdonságát használják ki:

1. relativisztikus fizika által jóslott hatások a fénysebesség 300-ad részével figyelhetők meg. Ezt a grafén méhsejt-szerű elrendezésének köszönheti, amely egy igen különleges fizikai folyamat során az elektronok mellett kvázi-Dirac fermionok jelennek meg [2]. A grafén sáv szerkezete lehetővé teszi, hogy különleges tulajdonságú eszközöket és alkalmazásokat hozzunk létre: zero-gap félvezető (a valencia és vezetési sáv egy pontban metszi egymást, ahol az elektronok Fermi-sebességgel közlekednek) [2];
2. a grafénban az elektronok (és lyukak) mozgékonyasága még akár 10^{13} cm^{-2} szennyező koncentráció mellett is $15000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ magas marad (a szennyezés mértékétől függően kísérleti úton $100000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ is elértek már), így remélhetőleg a mai Si alapú tranzisztoroknál nagyságrendekkel nagyobb erősítésű és határfrekvenciájú *ballisztikus* tranzisztorok építhetők belőlük.

Amikor összehasonlításra kerül a grafén a szilíciummal, a grafént, mint a FET-ek egy új csatorna anyagát fogjuk megvizsgálni, azonban fontos megemlíteni, hogy kísérletek folynak abban az irányban



2. A grafén diszperziós ábrája

is, hogy a grafént, mint vezető lapot kihasználják nanométer nagyságrendű struktúrák kialakítására, melyek SET-elemként (*Single Electron Transistor*) viselkednének. [3]

A 2. ábrán láthatjuk a grafén diszperziós relációjának grafikus ábrázolását. Az elektronok lehetséges állapotai vannak ábrázolva a Poisson-Schrödinger egyenlet alapján. Az ábra alján elhelyezkedő síkra levetítve az eredményeket láthatóvá válik a grafén hexagonális méhsejt típusú kristályszerkezete.

1.2. A szénnanocsövek (CNT-k)

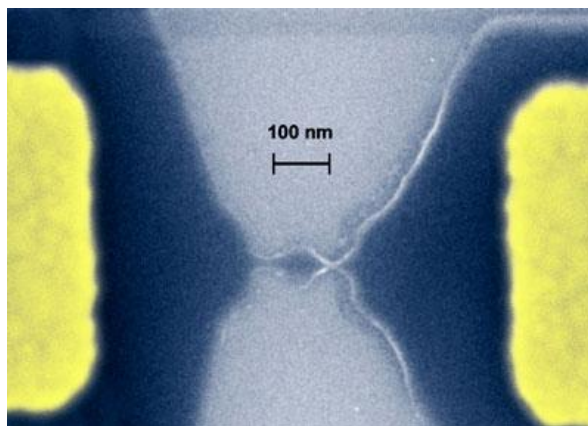
A szénnanocsövek a nanotechnológia elemi építőkövei. Első kísérleti felfedezésük, ill. kimutatásuk után [4] néhány különleges tulajdonságuk miatt, a nanoelektronikai kutatások egyik fő célpontjává váltak. Ezek közül a tulajdonságok közül néhány:

- a nanocsövekben a szén atomok egymás között olyan hibrid sp^2 kötéseket alakítanak ki, amely még a gyémánttal összehasonlítva is keményebb makroszkopikus jellemzőket kölcsönöz nekik;
- előállításuk nehéz, de rekurzív módon két előállított nanocsövet össze lehet „fonni” – magas nyomáson a kötések képesek két nanocső összenövését eredményezni. Így elvben tetszőleges hosszúságú nanocső állítható elő;
- villamos szempontból fontos kiemelni, hogy vezető és félvezető tulajdonsággal is felruházhatóak, attól függően, hogy az alapanyagukul szolgáló grafént milyen vektor iránya mentén tekerjük fel. Az ú.n. *királis vektortól függően* - melyet egy (n,m) számpárral adhatunk meg:

ha $n-m \pmod{3} = 0$, akkor **vezető** tulajdonságokkal (három nagyságrenddel jobbakkal, mint a réz),

egyébként pedig **mérsékelt félvezető** tulajdonságokkal rendelkezik a szénnanocső [5];

- a belőlük készíthető tranzisztorok egy elektron mozgatásával kapcsolhatóak (SET), melyek gyorsabbak a mai Si alapú tranzisztoroknál [3]. [3. ábra] Ez a tulajdonságuk „zero-gap”-pet tartalmazó sávszerkezetükből fakad, amely a vezetési és a valencia sáv egy pontban való találkozását jelenti. Ebből következik, hogy az elektronok kinetikus energiájuktól függetlenül azonos sebességgel, a Fermi-sebességgel haladnak a grafénban. (Ezt még a grafén felfedezése előtt is sejtették a kutatók, mivel egyre vastagabb



3. Egy grafén alapú SET-elem

CNT-eket létrehozva a tiltott sávja a nanocsőnek rohamosan csökkent, így empirikusan az $\lim_{d \rightarrow \infty} (E_{gap}) = 0$ összefüggést tartották valószínűnek, amely a grafén felfedezésével, majd tulajdonságainak megismerésével bizonyítást nyert).

A szénnanocsőveken alapuló elektronika tömeggyártása a mai napokban éri el a fejlődésének azt a szakaszát [6], ahol már valószínűsíthető, hogy hamarosan a mindennapokban is találkozhatunk ezen a technológián alapuló műszerekkel és használati cikkekkel. Mivel a nanocső elektronikai tulajdonságait főleg az öt megvalósító grafén feltekeréséből származtatható, ezért fontos, hogy megértsük a ma még nem megmagyarázható jelenségeket, melyek a grafénban végbemennek.

2. A használt eszközök és eljárások bemutatása

Feladatom során olyan nanostruktúrát vizsgáltam mely fizikai laterális dimenziói a pár μm nagyságrendbe tartoznak. Egy ilyen struktúra vizsgálata az anyagtudomány speciális módszereit veszi igénybe. Először a grafén előállításának lépéseit ismertetem, majd a felhasznált műszereket fogom bemutatni.

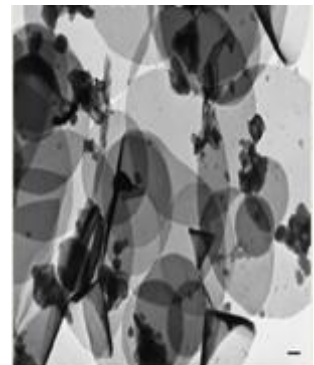
2.1 A grafén előállításának módjai

A reprodukálható grafén előállítási módszert először 2004-ben a Manchesteri Műszaki Egyetemen, Novoselov és csapata talált fel. [7] Mindaddig a szénnek három fajta előfordulási formáját ismerték:

1. a grafitot, mely réteges struktúrájú (3D) – egy réteget hívjuk grafénnak;
2. a szénnanocsövet CNT (1D);
3. és a fullerenét („Bucky-ball”) (0D).

A grafént síkban kifejtetve instabil rendszernek tartották, de ennek ellenére kísérletek történtek előállítására. Az eljárások melyekkel elvben elő lehetne állítani grafént:

1. **Réteg leválasztás kémiai úton gőzfázisból (Chemical Vapour Deposition - CVD)** eljárással próbáltak 1 síkú grafitot (grafént) növesztetni. A legvékonyabb réteg, melyet sikerült előállítani ezzel az eljárással 80 réteg vastag grafit volt. (mint már említettem, ahhoz, hogy a grafénra jellemző anyagi tulajdonságokat érzékelhessük maximum kétrétegű grafit előállítása szükséges);
2. **Epitaxiális réteg növesztési eljárással** három dimenziós kristályokra (pl. Si) növesztettek Ni, Pt, majd HOPG réteget. Elérték 10-40 réteges vastagságot (anyagonként különbözőt), de a növesztett rétegek minősége nem tette kísérletezésre alkalmasnak a mintákat;
3. **Vegyi úton történő rétegleválasztással** (chemical exfoliation) próbáltak nagy tisztaságú és rendezett szerkezetű grafitból (HOPG – Highly Oriented Pyrolytic Graphite) grafént előállítani;



4. Vegyi rétegleválasztással előállított grafit



5. Mechanikai rétegleválasztással előállított grafén

4. **Mechanikai réteg leválasztás** (mechanical exfoliation)– rétegenként próbáljuk meg eltávolítani a grafit rétegeit, hogy végül eljussunk a grafénig. Ezt valamilyen mechanikai behatás útján próbáljuk meg elérni. Ezzel a válfajával a grafén előállításának sikerült grafént előállítani.
5. **Oxidáció** – egyaránt építő és redukciós célra is használható. Mindkét esetben egy gázt hozunk reakcióba a mintákkal. Építő eljárás során a gáz részecskéi lerakódnak a minta felületén, míg redukáló eljárásnál a gáz a szén struktúrát redukció útján lebontja.

Két csoportba sorolhatóak a kísérletek, megközelítés szempontjából: a *bottom-up* megközelítés egy felületre (általában egy egykristályra, vagy oxidra) pontosan egy réteget próbál növesztetni. A másik módszer az elsőnek a komplementere – a *top-down* módszer egy sok rétegű tömbből próbál leválasztani rétegeket, úgy, hogy az eljárás végén pontosan egy réteg maradjon a mintából.

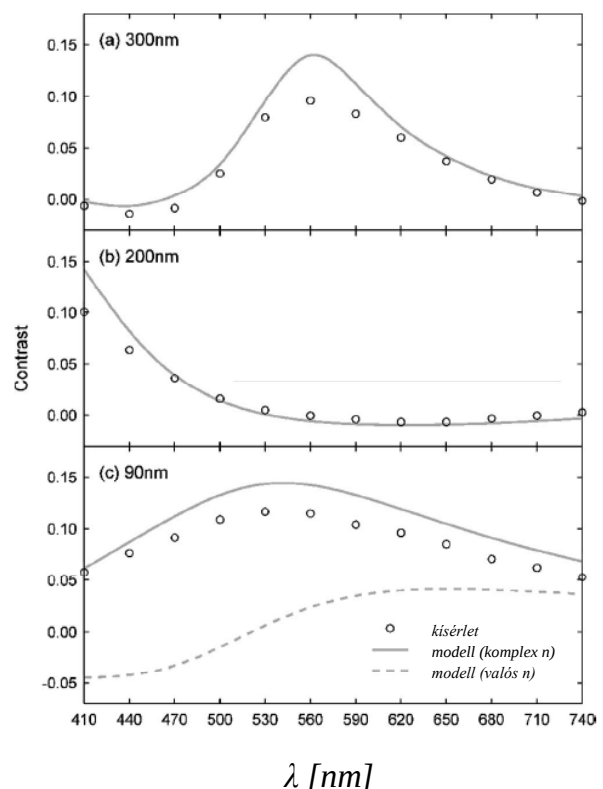
A megközelítés, mely az áttörést és kutatások tömegét indította el az utóbbi módszerrel dolgozik, ill. a fenti csoportosítás szerint mechanikai rétegleválasztást használ. Az alábbiakban Blake, Hill és Novoselov által kidolgozott eljárást ismertetem. [8]

A HOPG, egy nagy tisztaságú (a grafit rétegeinek irányányítotttsága a HOPG tömbben a síkok nagy részén rendezettnak tekinthető) grafit tömb, melyet pirolitikus eljárással állítanak elő. A manchesteri egyetem kutatói abból az egyszerű gondolatból indultak ki, hogy ha egy réteges struktúrájú anyagból folyamatosan leszakítjuk a legfelső rétegeket, akkor az eljárás rekurzív ismétléséből fakadóan a HOPG tömb valamely részén a nagy számok törvénye alapján grafént találhatunk. Az eljárásban háztartási boltokban is kapható ragasztószalagot használtak (*scotch tape*) arra, hogy az a HOPG tömbből rétegeket tudjunk leválasztani.

2.2 A mechanikus rétegleválasztás módszere

Az eljárás lépései:

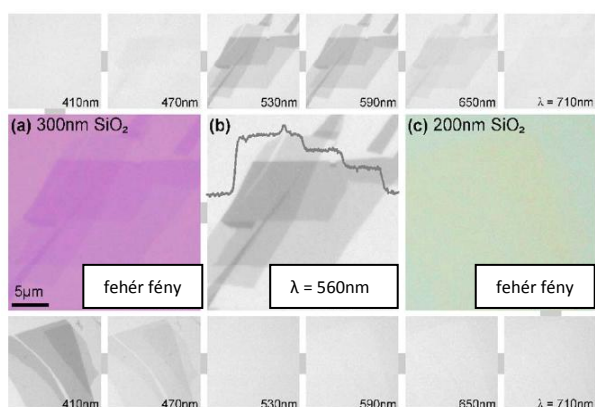
1. HOPG ragasztószalagra való felvitele;
2. A ragasztó szalag összeragasztása, majd széttévése (többször megismételve);
3. Amikor a ragasztóanyag már nem fejt ki elég erőt, egy másik ragasztószalagra átvinni a már finomabb grafit réteget;
4. A második és harmadik pont iterálása (empirikus módon kell meghatározni, milyen ragasztószalagnál hány tépés szükséges, mivel ha keveset tépünk, akkor kisebb az esély arra, hogy találunk valahol grafént a mintán, de ha túl sokszor iteráljuk a lépéseket el is távolíthatjuk a potenciális grafén pikkelyt (*flake*, szakirodalomban használt kifejezés);
5. A ragasztószalagot, amely a mintát tartalmazza ráhelyezik egy Si lapkára, melyen SiO_2 található. Miután „rásimogattuk” a ragasztószalagot a Si lapkára, a ragasztószalag eltávolításra kerül és a minta vizsgálatra készen áll a Si lapkán.



6. Kontraszt viszonyok 3 oxidvastagságra, a látható spektrumban

A Novoselov által kidolgozott módszerben az igazi újdonságot két aspektusa hozta: a fent leírt lépéseket a legegyszerűbb laboratóriumi eszköz parkkal is képesek vagyunk megvalósítani, másrészt a mintát egy „egyszerű” optikai mikroszkóppal is képesek vagyunk vizsgálni.

Természetesen felvetődik a kérdés, hogy hogyan lehet optikai mikroszkóppal vizsgálni a grafént, ha a fény hullámhossza azonos nagyságrendű (illetve nagyobb), mint a grafén rácsállandója. Novoselov kísérletei közben észrevette, hogy ha egy bizonyos vastagságú SiO_2 rétegre helyezi el a preparált mintát, akkor interferencia viszonyok következtében más színérzetet ad a flake, attól függően, hogy hány rétegű grafit, amit vizsgálunk. A ma a 90 nm-es szilícium-dioxid réteg a leggyakrabban használt (lila-kék spektrum) – mivel ebben az esetben a legnagyobb a kontrasztja az egy, ill. több rétegű grafit által keltett színérzetnek.



7. A színérzet, ill. kontraszt különböző oxid vastagságokra

Ez a technológia igen érzékeny – akár 5%-os eltérés az ideális 300 nanométeres vastagságtól is a kontrasztot annyira lerontja, hogy optikai mikroszkóppal megfigyelhetetlenné válik a minta.

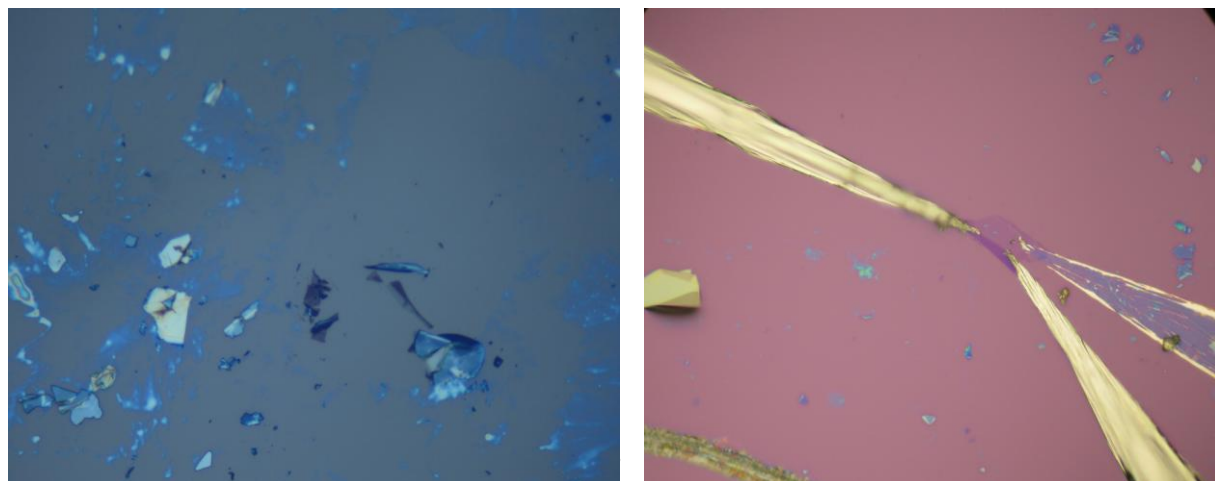
A 7. ábra 3 különböző SiO_2 vastagságra ábrázolja a kontrasztviszonyokat, a szemünk által látható spektrumban. A 200 nm-es vastagság gyakorlatilag láthatatlanná teszi azokat a különbségeket, melyek alapján a grafitot a graféntól meg tudnánk különböztetni [8]

A minta vizsgálata tehát elvégezhető egy optikai mikroszkóppal. Azonban a módszer megbízhatósága az emberi szem színkülönbség érzékelő szervéhez van kötve. Ezért általában először optikai mikroszkóp alatt „grafén-jelölteket” keresünk, majd ezeknek helyét bejelölve, egy más alapelven működő szerkezet vizsgálati eljárást alkalmazva (AFM, Raman spektroszkópia) a struktúrákat újra megvizsgáljuk és a két vizsgálati módszert együtt felhasználva dönthetjük el a struktúráról, hogy grafit vagy sem.

2.3 A felhasznált műszerek bemutatása

2.3.1 Optikai mikroszkóp

A grafén szigetek („flake-ek”) keresése során először optikai mikroszkóp alatt jelöljük meg a

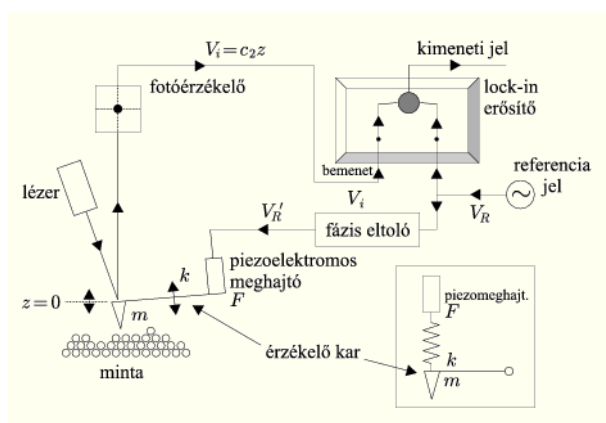


8. Optikai mikroszkóp által készített felvételek 90, ill. 300 nm-es oxid vastagság mellett

színkülönbség alapján potenciális grafén struktúrákat. A felhasznált reflexiós optikai mikroszkóp (Zeiss AX10), mely bifokális lencserendszer segítségével adott konfiguráció mellett maximum 500x nagyításra képes. Mint már korábban említettem, a grafén rácsállandója nem tenné lehetővé, hogy optikai mikroszkóppal vizsgáljuk, de diffrakciós jelenségek következtében mégis vizsgálhatóvá válik a minta. A mérés során kétféle Si chipre vittem fel a mintáimat: 90 nm, ill. 300 nm oxid réteg vastagságúakra. Mint látható, az egyikben a szigetek profiljai kékesebbek (90 nm), míg a másikon vörösebbek (300 nm).

A vizsgálat során a grafén két tulajdonsága alapján azonosítottuk azokat a struktúrákat, amelyekről reméljük, hogy grafén:

1. a választott Si chip oxid vastagságából az irodalom segítségével meghatározhatjuk, hogy az egy atom vastag grafén diffrakciós képe milyen színérzetet kelt. Sajnos az egy és a kétrétegű grafén között színérzetben nincsen számottevő különbség, így nem tekinthetjük ezt az identifikációt pontosnak korántsem;
2. ha már szín alapján beazonosítottuk a „grafén-jelöltet” jó kiindulási alpnak tekinthetjük, hogy a grafén szabályos rácsstruktúrájának köszönhetően éles vonalakban törik meg, így amikor a ragasztó szétválással elszakadnak egymástól a rétegek általában szabályos 60, 120, 240, ill. 300 fokos törésvonalak mentén szakadnak szét (ez alapján például könnyen kiszűrhetők a színérzetben nem elhatárolódó ragasztó maradványok a mintán, mivel ezeknek a határoló vonalai sokkal diffúzabbak).



9. A kontakt AFM blokkvázlata

2.3.2 AFM – Atomic Force Microscope

Miután a mintán e szabályok alapján identifikáltuk a lehetséges grafén szigeteket, egy pontosabb képalkotó eljárás segít eldönteni mely esetekben találtunk grafént. Itt választhatnánk más vizsgálati módszer közül (pl. Raman-spektroszkópia), de itt az AFM-re esett a választás.

Az AFM egy vizsgálati eljárás, ahol egy μm pontossággal kihegyezett tűvel tapogatjuk le a vizsgált mintának a felszínét. Működési elve egy szabályozási körön alapszik, amelyben a tű

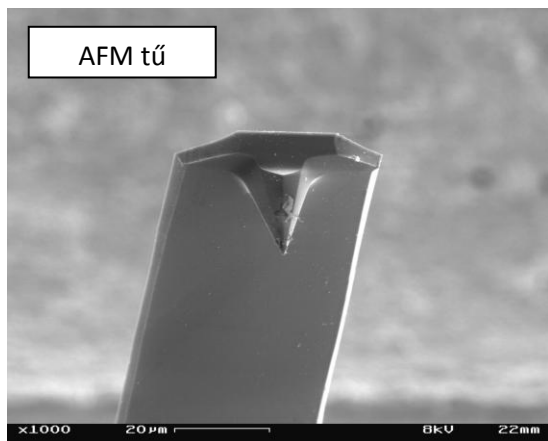
magasságát szabályozzuk egy finom piezo-kristály szabályozóval úgy, hogy a tű mindig azonos magasságban maradjon a felülethez képest. A mechanikus behatást (szabályozást), a tű mozgását az AFM automatikája végzi. A tű mozgása alapján következtethetünk a vizsgált minta topológiájára.

Az AFM pontossága függ a műszer kialakításától, de elmondható, hogy nanométer, ill. az alatti tartományban is megbízható mérési eredményeket készíthetünk vele.

Két módon szokták általában használni: érintkezési (*contact mode*), ill. tapogató (*tapping mode*) módban. Az érintkezési mód a klasszikus, amelyet már fentebb leírásra került. A tapogató módot az eredeti AFM feltalálása (1986) után kísérletezték ki. Tapogató módban a tű konzolja a piezo-kristály által a konzol rezonancia frekvenciája alatt (5-10%-kal) van rezgésben tartva. Amikor közelítjük a tűt, ill. vele a konzolt a felülethez, a van der Waals erő megváltoztatja a konzol rezonancia frekvenciáját.

A szabályozási körben, ebben a módban ezt a jelet használjuk alapjelnek, de a képalkotás hasonló módon történik, mint az érintkezési módban.

Tapogató módban először minden tűnek meg kell mérjük a rezonancia frekvenciáját (általában néhány száz kHz nagyságrendbe esik). Hibaként szokott jelentkezni, ha valamilyen szennyeződés a tű hegyén elhangolja a rezonancia frekvenciáját a tűnek, ezáltal. Ebben az esetben egy fantom kép jelenhet meg a képen, amely zavarja a kép kiértékelését. Nyomon követhetjük ezt a jelenséget a rezonancia frekvencia



10. Az AFM tűről, ill. konzolról készített felvétel

mérésénél is: ilyenkor általában nem egy, hanem két domináns rezonancia frekvenciát láthatunk.

Érdekes jelenség még, amikor nem az AFM tűje képezi le a vizsgált felületet, hanem épp fordítva a felület képzi le az AFM tűjét: ilyenkor a képen az AFM tűjére jellemző négyzet egy kereszttel a közepén jelenik meg, ezzel zavart okozva a képalkotásban.

Az AFM tapogató módban használatakor sok paramétert állíthatunk be, melyeket azonban itt nem tárgyalok, azokat automatikusan állíthatjuk be, ill. manuálisan utána állíthatunk. Ilyen például a tű megközelítési távolsága (először 40 μm-re

közelítjük, majd az automatika nanométeres nagyságrendig közelíti meg a mintát), a tapogatás frekvenciája (milyen gyorsan olvassa be a mintatartományt), mintavételek száma soronként, ill. a meghajtó feszültséget (*drive amplitude*), amely a munkapont beállításához szükséges.

AFM előnyei, hogy olyan struktúrák is vizsgálhatóak vele, amelyek hagyományos optikai képalkotási módszerekkel már nem. Előnye az STM-mel szemben, hogy nem kell vezető anyagnak lennie a vizsgált mintának.

Fontos kiemelni, hogy az AFM nem csak képalkotásra alkalmas: mivel vizsgáló tűjének hegye nanométer alatti nagyságrendben is hegyes, ezért precíziós mechanikai behatásokat lehet véghezvinni a mintán. A mérési ablak (a befogható teljes tartomány maximuma) viszont makroszkopikus mértékkel nézve kicsi, mindössze 150x150 μm, ezért kellett előzőleg optikai mikroszkóppal megvizsgálni, mely struktúrákra érdemes elvégezni az AFM vizsgálatot.

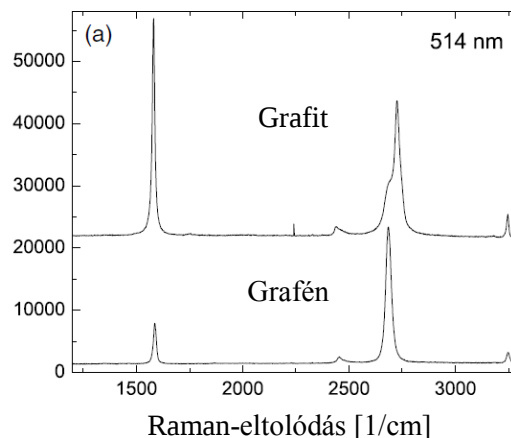
Az AFM kezelőfelületének szoftverébe beépítve találunk algoritmusokat, melyekkel javíthatunk a képeink minőségét. Ezek az algoritmusok el tudják tüntetni az AFM képalkotásainak hibáit, melyek például az okozhat, ha egy viszonylag magas (>10 nm) struktúra után a tű nem képes hirtelen visszatérni egy finomabb (0.3 nm) struktúrára, így annak a topológiája eltűnik a mérés hibájában.

2.3.3 Raman-spektroszkópia

Egy minta kiértékelése általában nem egy, hanem több vizsgálati módszer után történik. Itt most egy általam nem használt, de a megfelelő mintavizsgálathoz szükséges alternatív módját mutatom be a minta kvalitatív tulajdonságainak feltérképezésének.

A Raman-spektroszkópia alapelve, hogy a lézerrel megvilágított anyagról visszavert sugár spektruma jellemző az anyag összetételére. Ezt az anyagra jellemző spektrumot hívjuk az anyag ujjlenyomatának (*fingerprint*). A grafén ujjlenyomata alapján azonosítható, amelyet az irodalomban megtalálhatunk [9].

Ha egy mintát egy topológiai és egy kvalitatív képalkotó eljárással megvizsgáltunk és grafénként azonosítottunk, akkor már elegendő mérési eredményt kumuláltunk, hogy a struktúra villamos mérésre alkalmassá tévése után a mérési eredménytől függetlenül a grafén karakterisztikájának nyilváníthassuk az eredményt. Sajnos én csak topológia vizsgálatot tudtam végezni a mintámon, de meg kell említenem, hogy ez nem lenne elég, mindenképpen egy másik eljárással is igazolni kellene, hogy a megtalált struktúra tényleg egy rétegű grafén.



11. A grafén Raman-spektroszkópiában használt ujjlenyomata

2.3.4 Keithley 2400 Sourcemeter

A fenti Sourcemeter, egy alacsony áramerősség/feszültség mérésére is alkalmas mérőberendezés, beépített forrással. A LabView környezetben konzulensem által megírt kezelőszoftver automatikusan biztosítja a transzport karakterisztika mérését, több módban is. Kiemelném, hogy a műszer pA nagyságrendben is mér, így ideális a nanométer nagyságrendű struktúrákon átfolyó áramok megméréséhez is [10].

3. A mérési eredmények bemutatása

A mérésem célja egy grafén struktúra megtalálása, identifikálása, majd transzport karakterisztikájának megmérése volt. Az előzőekben bemutatott eszközökkel és módszerekkel elvégezve a mérést, a következőkben bemutatom a mérési eredményeimet.

3.1 Struktúra keresése optikai mikroszkóp alatt

A mintapreparálást a 2.2 pontnak megfelelően elvégeztem. A mintákat egy ezt a célt szolgáló mintatartóban tároltam az egész mérés során, hogy a legkevesebb idegen anyag juthasson a mintafelületére, ezzel a kontaktálást megkönnyítve.



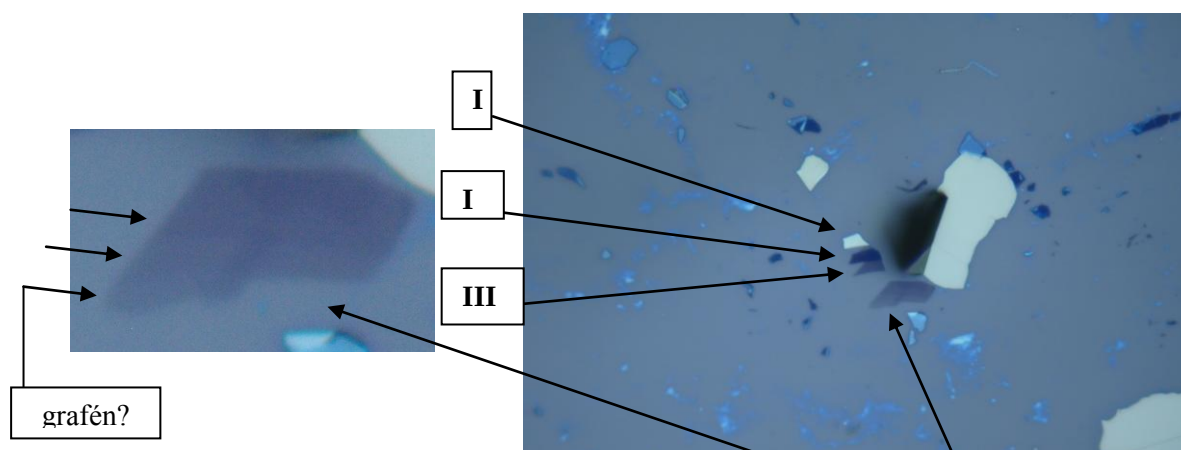
12. A mintatartók

Grafént, mint azt a 2.3 pontban ismertettem, optikai mikroszkópiai módszerekkel tudunk keresni, ha megfelelő vastagságú Si/SiO₂ chipre helyezzük. Mintáimon 90 nm vastag SiO₂ rétegre vittem fel a preparált ragasztószalagon maradt HOPG darabokat.

Az 13. ábra alapján láthatjuk, ilyen vastagságú SiO₂ rétegen a diffrakció által kékes színérzetet kelt a grafén. Az irodalom

tanulmányozásának segítségével azonosítottuk, hogy az egy rétegű grafén kékes-szürkés árnyalatban jelenik meg az optikai mikroszkóp alatt. Egy általam készített felvétel alapján most bemutatásra kerül egy grafén-jelölt beazonosítása.

A 13. ábrán látható, hogy a különböző vastagságú rétegek színben miként válnak el egymástól. Az **I.** struktúra egy valószínűleg sok (>40 rétegű) grafít tömb, mely a ragasztás során több részre szakadt (**II.**, **III.**). A leszakadt részek közül **II.** sokrétegű, de valószínűleg kevesebb rétegű, mint **I.** Végül **III.** már csak körülbelül 10 rétegű grafít lehet. Sajnos ezek nem alkalmasak transzport karakterisztika mérésre, mivel grafén tulajdonságukat az egyes rétegek elvesztik és grafítként viselkednek makroszkopikus szinten, ha több mint két réteget vizsgálunk.

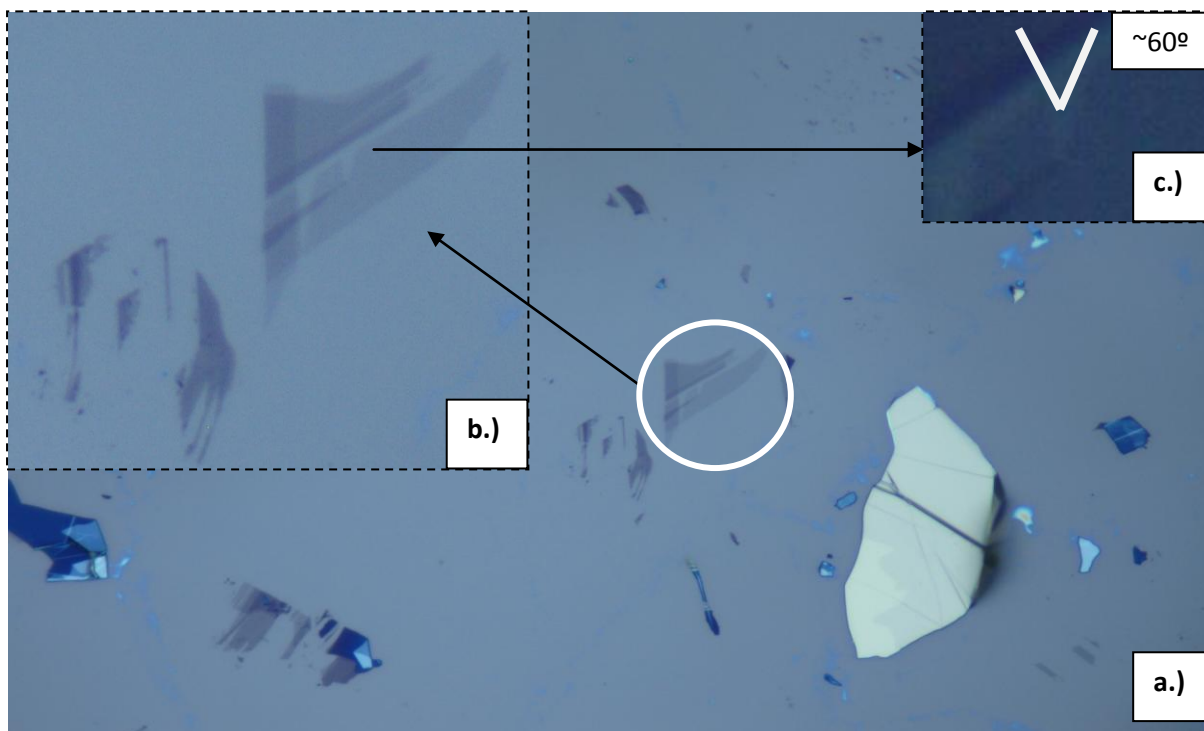


13. A mintákon gyakran előforduló struktúrák bemutatása

I. >40, **II.** >20, **III.** >10, **IV.** >=1 rétegű grafít

A IV. struktúrát közelebbről megfigyelve észrevehetjük, igazából nem egy struktúrát találtunk, mivel az eredeti grafít réteg három részre csúszott szét. A felső kettő valószínűleg 10 vagy annál több réteget tartalmaz, viszont a legalsó leghalványabb réteg akár grafén is lehetne. Mégsem tekinthető tovább tanulmányozandó struktúrának, mivel kontaktáláshoz sajnos nem elég nagy. Ökölszabályként megjegyezhetjük, hogy nem alkalmas az a struktúra kontaktáláshoz, amelynek egyik síkbeli dimenziója kisebb, mint 5 μm .

Méréseimet összesen 5 chipen végeztem el, melyen körülbelül 15 struktúrát tartottam színérzet és él orientáció alapján grafénnek. Kettőt kiválasztottunk, melyeket a leginkább esélyesnek tartottuk arra, hogy valóban grafén legyen. Innentől „A” és „B” struktúrának fogom hívni őket.



14. a.) Az „A” struktúra és környezete, b.) A grafén „flake” kinagyítva
c.) A flake azonosításában kristálysírkarakteres törési szöge segít

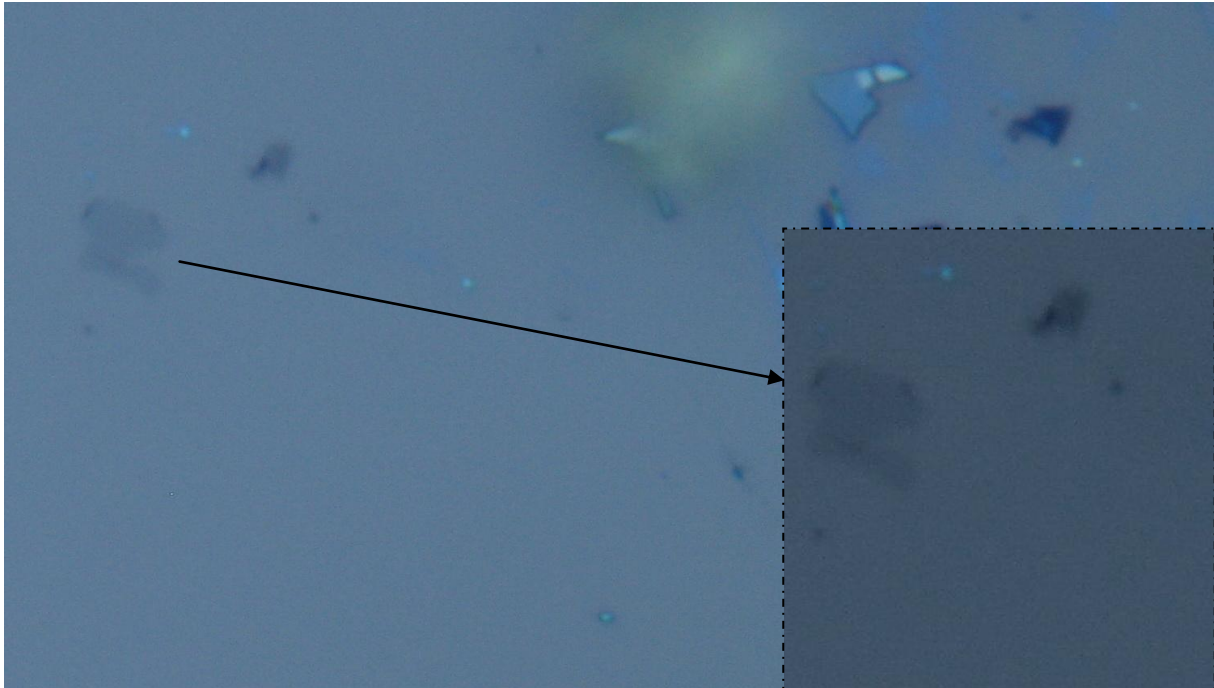
A 14. ábrán látható a kiszemelt „A” struktúra. Mérete megfelelő, mérés alapján körülbelül 30 μm hosszú, színéből egyrétegű grafénra lehet következtetni. Az ábra jobb felső sarkába kinagyítva láthatunk egy leszakadt darab után maradt „öblöt”. Felfedezhetjük a már említett szabályos kristálysírkarakteres törési szögeket.

Kontaktálási szempontból is kedvezőnek mondhatjuk a struktúrát: két-vezetékes méréshez könnyen megközelíthetjük két ellentétes irányból anélkül, hogy lesöntölnénk a közvetlenül mellette elhelyezkedő grafít darabbal. Négy-vezetékes méréshez viszont nehezen megközelíthető, mivel nagy az esély, hogy minimum két vezeték kontaktusba kerül a közvetlenül mellette elhelyezkedő grafittal, amely megzavarja a mérést.

A „B” struktúra ezzel szemben egy sokkal kisebb struktúra, amely a kontaktálható méret határán helyezkedik el: szélessége és magassága is 5 μm nagyságrendbe esik. Előnye az A struktúrával szemben, hogy könnyen megközelíthető akár 4 irányból is, csak a minta környezetétől függ, hogy hány kontaktust tudunk ráforrasztani.

Optikailag sikeresen identifikáltuk azokat a struktúrákat, amelyekről reméljük, hogy grafén alapúak. Most igazolni szeretnénk sejtésünket, és ehhez a korábban leírt TAFM-et (*Tapping AFM*) fogjuk használni.

Az AFM vizsgáló ablaka, mindössze 150x150 μm , így fontos, hogy megfelelően dokumentálva legyen, hogy a Si chipen pontosan hol található a vélt grafén, ill. az hogy a környezetében akár kis nagyítást feltételezve milyen feltűnő objektumok találhatóak (nagy ragasztócsík, makroszkopikus



15. A „B” struktúra és környezete

grafit, vagy szennyeződés). A struktúra relatív pozíciójának megfelelő dokumentálása lehetőséget nyújt arra, hogy az AFM vizsgálóablak tartományába kerüljön a struktúra és ne kelljen korrigálni a pozícióját az AFM tűskéjének, amely egy sokkal nehezebb procedúra, mint az optikai mikroszkóppal való operálás.

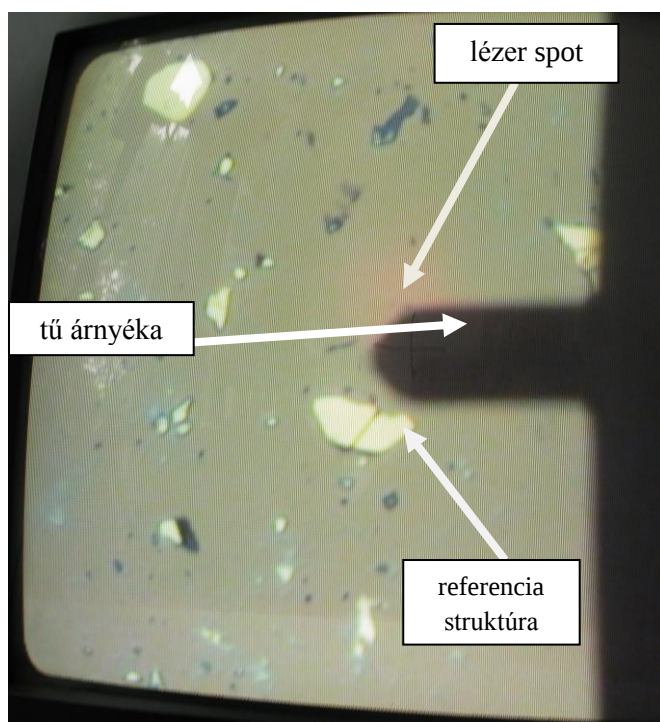
3.2 Struktúra vizsgálata AFM-mel

A kiválasztott „A” és „B” struktúrát most AFM alatt szeretnénk megvizsgálni, hogy meggyőződjünk, hogy grafént találtunk. A minta AFM-be helyezése után egy kis nagyítású optikai mikroszkóppal pozicionáljuk a megfelelő helyre az AFM tűskéjét. Az AFM tűskéjének helyét a megvilágítás által keltett árnyék, ill. a lézersugár spotja (amely a szabályozási kör része és a tűskére vetül) becsülhetjük meg. Ha az AFM tűskéje a struktúra fölé került a képalkotást a vezérlő számítógépről végezhetjük el.

Először az „A” struktúrát vizsgáltuk meg. Ha összehasonlítjuk a két különböző optikai mikroszkóppal készült képet felfedezhetünk mindkettőn egy fehér grafit tömböt, amely a közepén ketté van hasadva: ezt használtam tájékozási pontnak, amikor az AFM tűskéjét állítottam pozícióba.

Az alábbi képen látható, ahogyan a tűske árnyékával, ill. a lézersugár által keltett vörös diffúz fényponttal a struktúrát fedésbe hoztam. Innentől a kezelőszoftverrel lehet folytatni a képalkotást. Mivel az AFM-et tapogató üzemmódban használtam, először a tű és konzol alkotta testnek a rezonancia frekvenciájának megméréssel kezdtem a mérést. Ezután a szoftver automatikus elvégzi a megközelítést a mintának túlével (*engaging*).

Az AFM kezelőfelületén beállíthatjuk, a scannelésnek a frekvenciáját (a vizsgált tartományt milyen gyorsan olvassa be) és a maximális z tengely irányú érzékenységet. Grafén struktúra vizsgálatánál



16. Az AFM tű pozicionálása optikai mikroszkóp és lézer spot segítségével

érdeemes először egy nagy értéket megadni a z irányú érzékenységnek, majd ha beazonosítottuk a vizsgálni kívánt struktúrát AFM képen is, akkor fokozatosan csökkenteni kell azt. Az egy rétegű grafén vastagsága $3,35 \text{ \AA}$, amely $0,335 \text{ nm}$ -nek felel meg, így először $4\text{-}5 \text{ nm}$ -es maximális z irányú felbontást állítottam be, így az ennél „magasabb” struktúrák túlvezérlik a grafikus megjelenítés színskáláját és fehérrel fognak megjeleníteni, majd lépésenként finomítottam az ábrát.

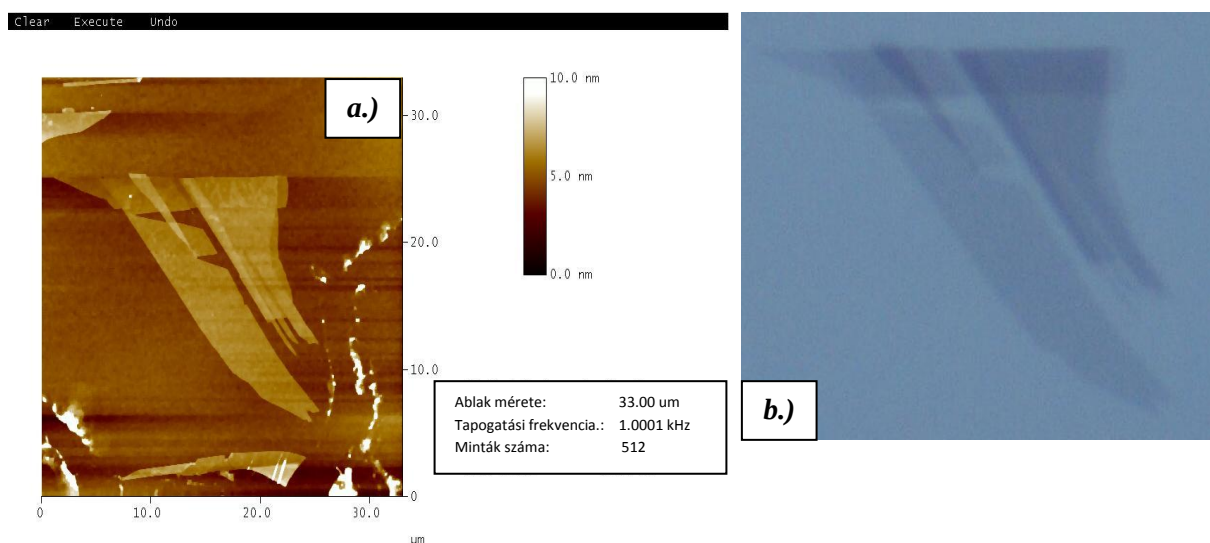
Az AFM által készített felvétel két ablakból áll, az egyik a tű egyik irányba mozgatása során készített kép, míg a másik, az ellenkező irányú letapogatás során készített kép. A két kép összehasonlítása segít kiszűrni azokat a hibákat amelyek pl. a nagyon magas objektumok által keletkeznek, de csak egy irányba tapogatásnál merülnek fel.

Miután megtaláltam az „A” struktúrát az AFM képen, képjavítási algoritmusok futtattam a képeken:

- a Si lapka nem tökéletesen sík, de a szoftver alapértelmezett beállítása teljesen síkfelületet feltételez. Ez a topológiát nem feltétlenül rontja el, de a vastagság mérésénél hibátényezőként merülhet fel, ezért egy adaptív algoritmus segítségével síkot illeszthetünk a Si lapka felületére, amely így pontosabb kiértékelést tesz lehetővé;
- mozgó átlagolás, segít a különböző mechanikai zavarok (ilyen méretek vizsgálatakor a legkisebb rezgések is drasztikus hibaként jelentkezhetnek) ellensúlyozására;
- Alul és felül áteresztő szűrés alkalmazása.

A szoftver [11] generálja a mérési eredményeket: kurzorok mozgatásával beállíthatjuk, milyen keresztmetszetek mentén vagyunk kíváncsiak a minta z iránybeli kiterjedésének változására.

2.1 AFM mérési eredmények

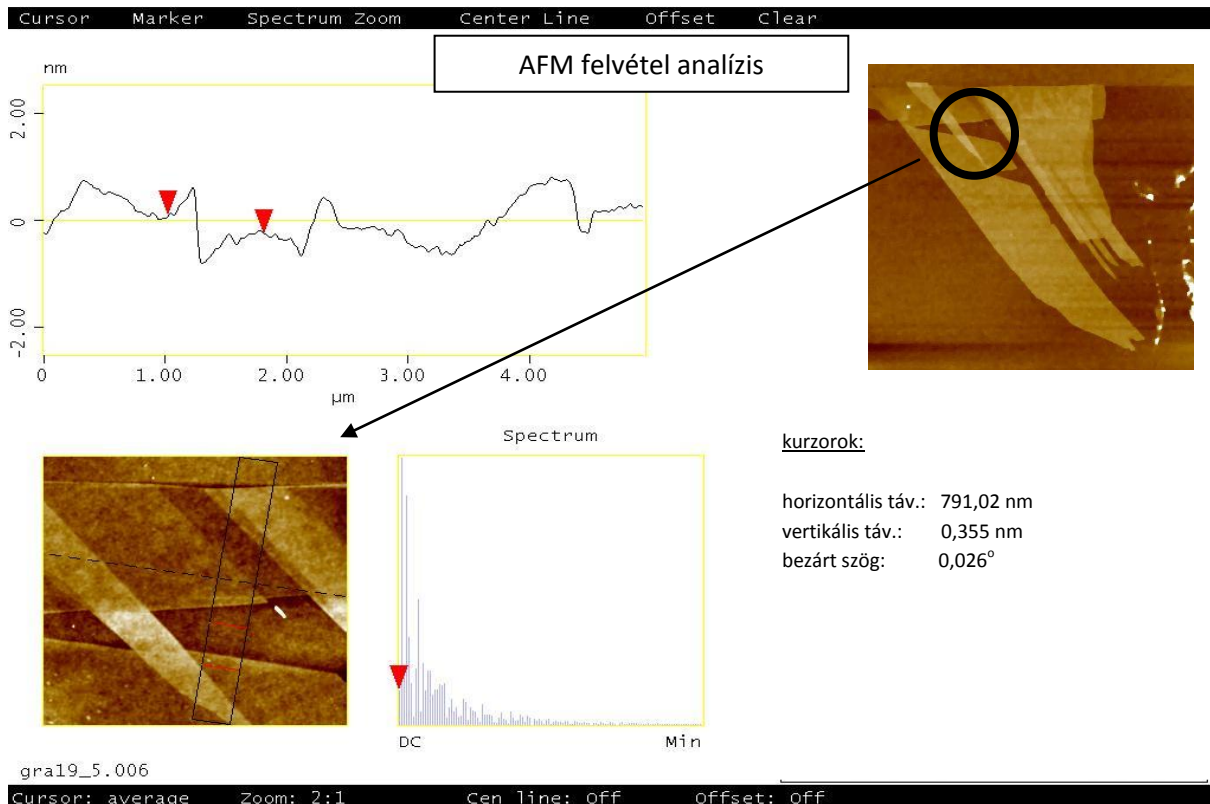


gra19_5.005

17. a.) Az „A” struktúráról készült AFM kép

b.) az „A” struktúráról készült kép optikai mikroszkóppal

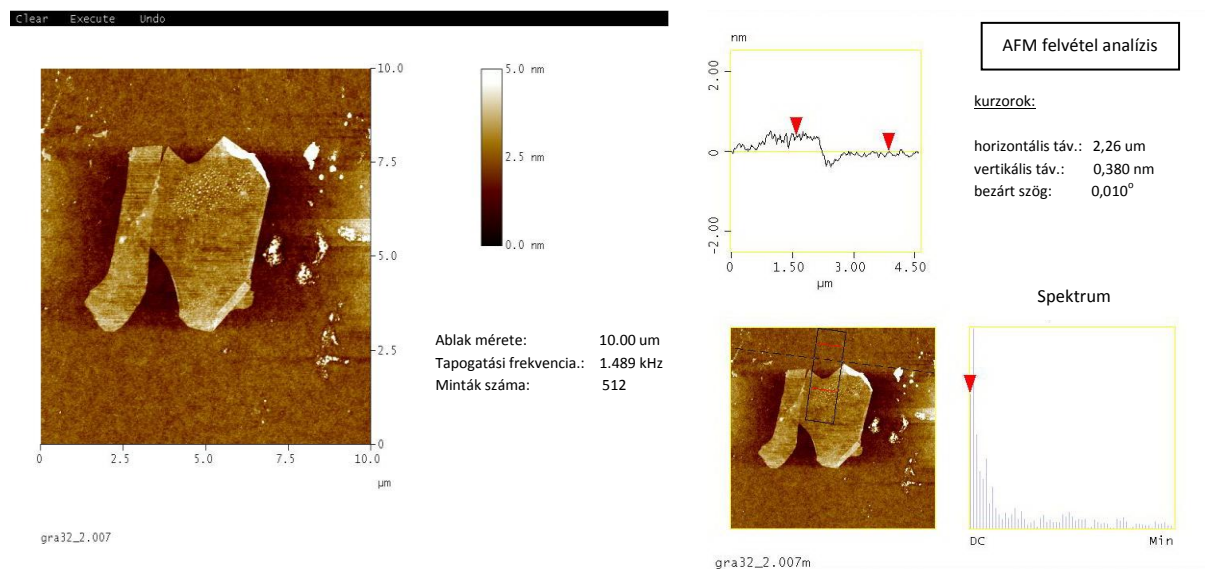
A 17. ábrán látható a mintáról készített kép AFM-mel és optikai mikroszkóppal. A vizsgálat célja az volt, hogy kiderítsük grafént sikerült-e találni, vagy sem. A két eljárással készített képek láthatóan ugyanarról a struktúráról készültek. AFM alatt a struktúra topológiája kiválóan látható: két „szigetet” vehetünk észre melyek egymással párhuzamosan fekszenek. Valószínűleg ugyanarról a grafit tömről szakadtak le, erre utal, hogy még néhány helyen kapcsolatban vannak. A baloldali sziget nagy része homogén felületűnek tűnik a színskála alapján, ha bebizonyosodik mérés alapján, hogy grafit



18. Az „A” struktúra vastagságának mérése az AFM képe alapján

találtunk, akkor a kontaktálása a struktúrának elkezdődhet. A mérést a 18. ábrán vörössel jelzett marker szakaszok mentén átlagolva végeztem el. A kurzorokat úgy helyeztem el, hogy az egyik a sziget mellett a Si lapkán, míg a másik a szigeten helyezkedjen el. A mérés eredmény szerint a vertikális differencia a két felület között: 0,355 nm. Mivel a grafén vastagsága 0,335 nm igen valószínű, hogy a talált struktúra grafén.

A „B” struktúra esetén is elvégeztem a mérést:



19.) A „B” struktúra vizsgálata AFM-mel

A „B” struktúra vastagságára 0,380 nm-et mértem, amely szintén grafén identifikálást indokolja.

A mérési eredmények alapján megállapítottam, hogy mind az „A”, mind a „B” struktúra esetében a sejtés beigazolódott: 1 rétegű grafént sikerült találni, amely lehetővé teszi, hogy megmérjük a grafén transzport karakterisztikáját.

3.3 Az identifikált struktúra kontaktálása villamos méréshez

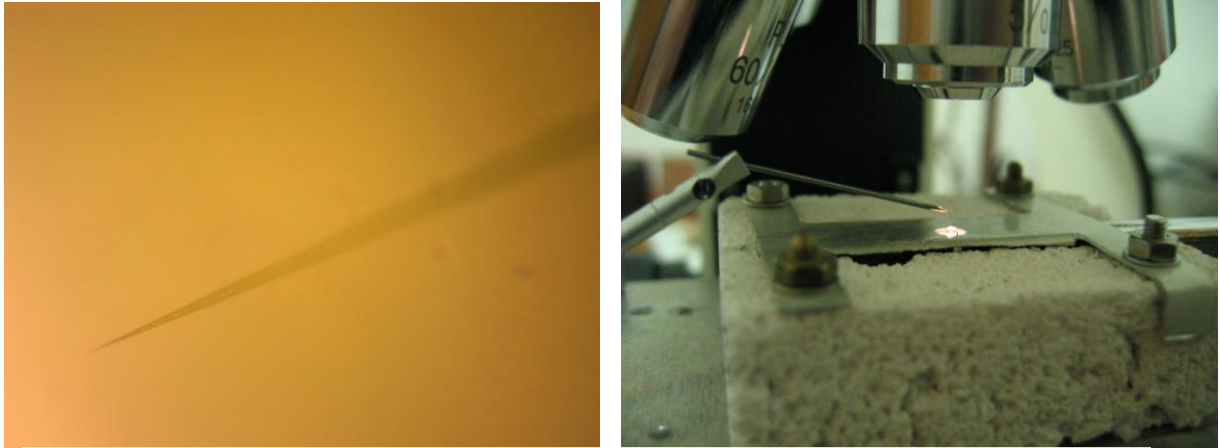
Ahhoz, hogy képesek legyünk villamos méréseket végezni a struktúra és a mérőműszer között vezetést kell biztosítsunk. Mivel egy olyan kontaktust kell kialakítanunk, amelynek az egyik vége µm-es nagyságrendű, a másik vége viszont makroszkopikus méretű, a feladat nem triviális.

A kontaktálást Indium segítségével végeztem: egy mikroszkóp tárgyasztalára kerámia tokozásba forrasztópákát lett szereltünk egy fémlap alá rejtve, ezáltal a mikroszkóp alatt Indium olvasztása vált lehetővé.

Kontaktálási lépések:

- a forrasztólapra, amely előtte 180-190 fokra lett hevítve, kis mennyiségű Indium helyezése
- egy mikro-manipulátor karjára erősített hagyományos Volfrám tű segítségével Indium tűske húzása, amelynek vége elég vékony ahhoz, hogy a kontaktálandó struktúra környezetéhez ne érjen hozzá

- a mikro-manipulátor három dimenzióban mozgatható még μm -es nagyságrendben is finoman, segítségével a húzott Indium tűskét a mérendő struktúra fölé pozícionáljuk, a mikroszkóp segítségével (a Si chipet is a forrasztólapra helyezzük előtte)
- amikor a tűske hozzáér a mintához - tekintve, hogy a chip is fel van hevülve – azonnal ráforr a mintára. Ekkor a megközelítés irányából eltávolítjuk a tűt, majd megismételjük az eljárást



20. Az Indium tűske optikai mikroszkóp alatt, és a kontaktelési elrendezés

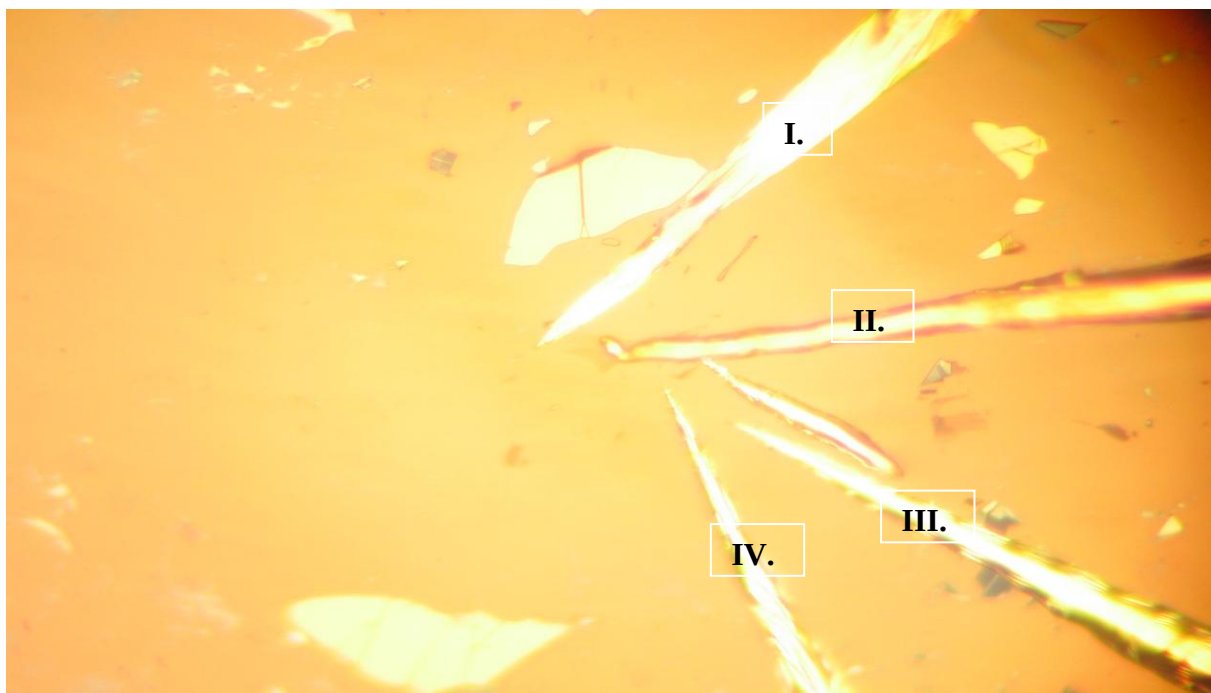
annyiszor ahány vezetékes mérést szeretnénk elvégezni

A kontaktálás során használt Indium 99,999%-ig tiszta Indiumból készült, olvadáspontja 170-175 fok körül van.

A 20. ábrán látható egy már kihúzott Indium tűske. A tűske akkor tekinthető jó minőségűnek, ha a hegye környezetében már néhány μm -es nagyságrendbe esik. A tűskét úgy kell húzni, hogy a tűske alsó részére legyen rátapadva, így a tűske előbb fog a mintához, ill. a forrasztópadhoz érni, mint a mikro-manipulátor tartószerkezete.

A másik képen pedig a kontaktálási elrendezés látható: a mikroszkóp alatt található a forrasztópad, amely kerámiatömbbe lett fogva, hogy a keletkező hőt elvezesse. A képen a mikroszkóp megvilágításába került már a tű, amelyre a forrasztópadra helyezett Indiumból tűskét szeretnénk húzni.

A 21. ábra pedig az „A” struktúrát mutatja kikontaktálva. Látható, hogy 4 kontaktust próbáltam elhelyezni a struktúrán, de csak kettő sikerült. Az I. tűskével kezdtem, amely a megfelelő helyre került, és kontaktusba lépett a struktúrával. A III. tűske sajnos a forrasztás pillanatában elmozdult és kettészakadt, míg a IV. sajnos rossz pozícióba került kontaktálásra. Szerencsére a II. tűskével sikerült még egy kontaktust elhelyezni a struktúrán, amely így alkalmassá vált kétvezetékes mérésre, amellyel a transzport karakterisztikát kimérhetjük.



21. Az „A” struktúra és környezetének kontaktálás utáni képe a kontaktusokkal (I.-IV.) optikai mikroszkóp alatt

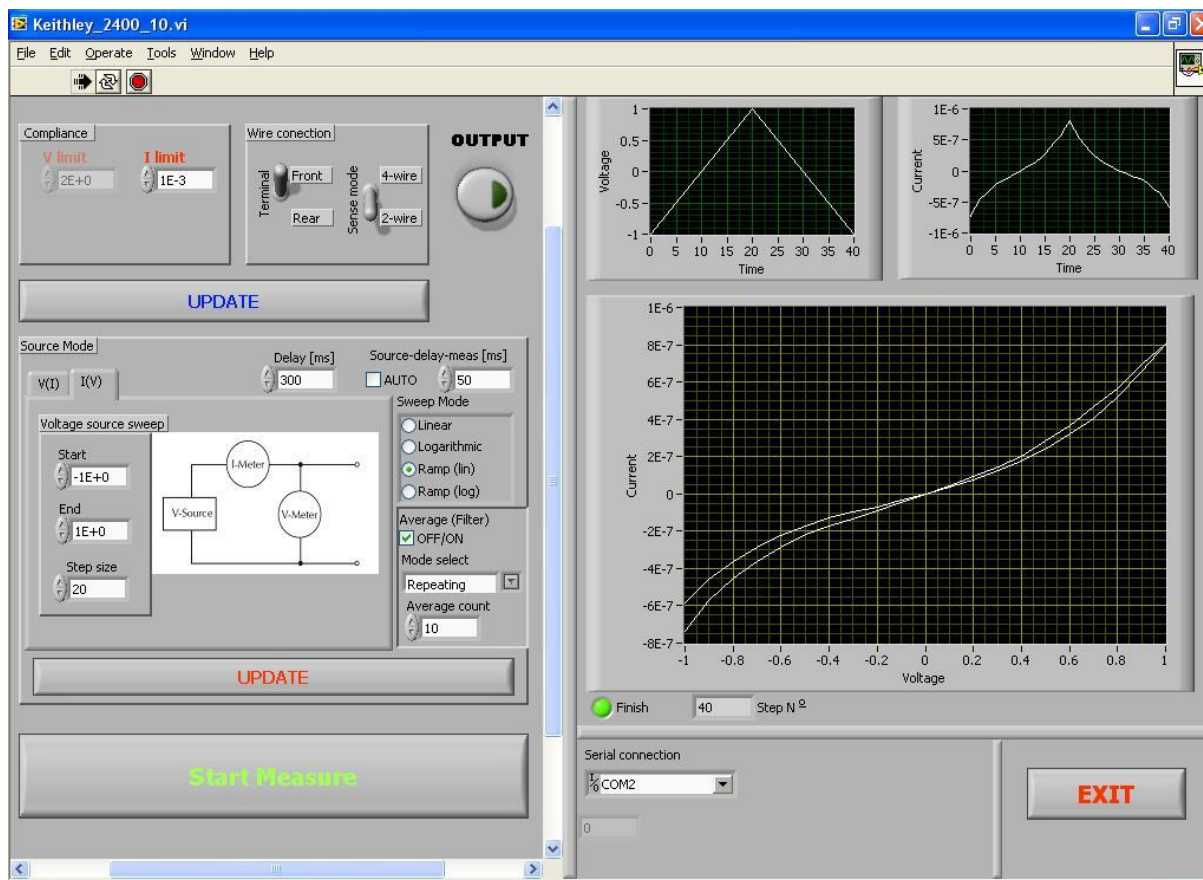
A „B” struktúra kontaktálása sajnos meghiúsult, mivel kis méretére nem sikerült két kontaktust elhelyeznem, így transzport mérésemet csak az „A” struktúrán voltam képes elvégezni.

3.4 A struktúra villamos mérése

Az „A” struktúra ezennel majdnem készen áll a villamos mérésre: mivel a kontaktusai egészen a Si chip széléig tartanak és esetenként annak még az oldalához is hozzáérnek, ha így mérnénk meg a struktúra transzport karakterisztikáját, a Si karakterisztikáját kapnánk meg. Ahhoz, hogy a grafén karakterisztikáját mérhessük meg, mérés előtt szakadást kell előidézni a kontaktus és a Si lapka között. Ezt egy orvosi szikével tehetjük meg legkönnyebben mikroszkóp alatt.

Miután már meggyőződünk róla, hogy a kontaktusok valóban a struktúrát mérik csak, és más struktúra nem söntöli, beleértve magát a Si tömböt is, a mérés megkezdődhet. Mivel az immár makroszkopikus méretű kontaktus Indiumból van, mérőszinórt rácsatlakoztatni nem tudunk puhasága miatt. Ezért mérőtűkkel közelítjük meg a kontaktusokat. Ezt szintén mikroszkóp alatt, a már megismert mikro-manipulátorokkal tehetjük meg.

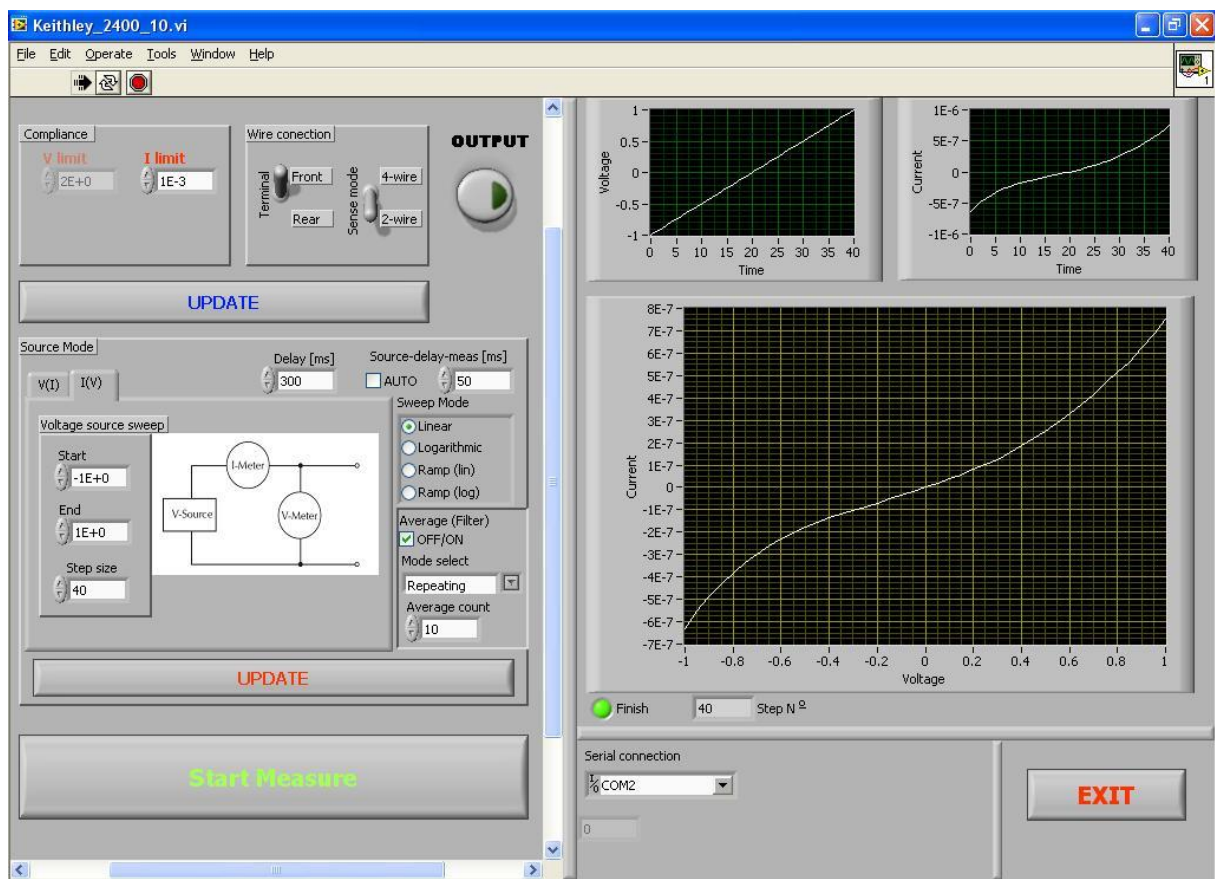
A mérőtűk jelei a Keithley 2400 Sourcemeterre vannak vezetve, amely egy PC-hez csatlakozik, amelyen LabView program fut, mely automatikusan elvégzi a transzport mérést. Választhatunk $U(I)$,



22. Transzport karakterisztikája az „A” struktúrának, „ramp”üzemmódban

ill. $I(U)$ karakterisztika mérést, kiválaszthatjuk a minták számát, valamint azt, hogy milyen tartományon vegye fel a karakterisztikát és, hogy egyszer menjen sorba a kiválasztott tartományon a mintaszám által megadott felbontásban, vagy „ramp” üzemmódban először fel-, majd lefele mérje végig a tartományt.

A mérést -1 és +1V között végeztem el, mind ramp, mind lineáris üzemmódban. Az eredmények:



23. Az „A” struktúra transzport karakterisztikája „lineáris” üzemmódban

3.5 A transzport karakterisztika értékelése

A transzport karakterisztika láthatóan nemlineáris, de érdekes módon az irodalommal összevetve ez nem minta esetén igaz, van amikor a grafén karakterisztikája lineáris. E jelenség magyarázatára a kutatók még keresik a választ.

A nemlinearitásnak oka sem tisztázott még, de találgatások már születtek:

- az Indium gyorsan oxidálódik, és oxidja félvezető, így lehetséges, hogy a nemlinearitást nem a grafén, hanem a kontaktus okozza
- a grafén zero-gap sávszerkezete is okozhatja a nemlinearitást
- elektronikai tulajdonságai anizotróp jelleget mutatnak, így a lineáris/nemlineáris paradoxont okozhatja a véletlenszerű kontaktus elhelyezés a grafénon
- ill. egyéb még nem felfedezett kvantummechanikai jelenség is befolyásolhatja a karakterisztika alakját.

4. Összefoglalás, kitekintés

Önálló laboratóriumi dolgozatomban megírása során néhány szén alapú struktúrával ismerkedtem meg, ezek közül is a grafénnal közelebbről, mely kurrens témának tekinthető, mivel először 2004-ben sikerült a kutatóknak előállítani.

Szilícium chipekre preparáltam mintákat, melyen grafént reméltem felfedezni. A mintákat több képalkotó eljárással (optikai mikroszkóp, AFM) megvizsgáltam és kiértékeltem. Miután a kellően nagy grafén struktúrákat beazonosítottam, villamos méréshez készítettem elő azokat: kontaktusokat helyeztem el rajtuk.

Transzport karakterisztikájukat megmérve az egybevág az irodalomban megtalált eredményekkel.

A grafénban lezajló jelenségek megismerése és megértése kulcsfontosságú a technológia jövőbeli felhasználásának problémájában. Mivel itt az egyes elektronok, ill. részecskék mozgása külön-külön vizsgálendő a kvantumfizikai szemlélet elhanyagolása indokolatlan és hibás modell felállításához vezetne. Ezért lehetséges folytatásnak gondolom egy szimulátor megépítését, amely szén alapú struktúrák makroszkopikus adataiból (pl. mozgékonyosság), ill. topológiájából félklasszikus modell alapján számol és szimulál vezetési és félvezető jellemzőket.

5. Irodalomjegyzék

- [1] K. S. Novoselov, S. V. Morozov - Electronic properties of graphene, *Phys. Stat. Sol. (b)* 244, No. 11, 4106–4111 (2007)
- [2] The Rise of Graphene - A.K. Geim and K.S. Novoselov, Manchester Centre for Mesoscience and Nanotechnology, *Nature* (2007)
- [3] Tunable Graphene Single Electron Transistor - C. Stampfer, E. Schurtenberger, F. Molitor, J. Güttinger, T. Ihn and K. Ensslin, *Nano Lett.*, 8 (8), pp 2378–2383, 2008
- [4] Synthesis of carbon nanotubes - Sumio Iijima, *Nature* **354**, 56–58 (1991)
- [5] Hong, Seunghun; Sung Myung . "Nanotube Electronics: A flexible approach to mobility". *Nature Nanotechnology* 2: 207–208., 2007
- [6] Selective Growth of Well-Aligned Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes - Lei Ding, Alexander Tselev, Jinyong Wang, Dongning Yuan, *Nano Letters*, 2009-Jan
- [7] K. S. Novoselov et al., *Science* 306, 666 (2004)
- [8] Making graphene visible – P. Blake, E. W. Hill, K.S. Novoselov, *APPLIED PHYSICS LETTERS* **91**, 063124 (2007)
- [9] Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers - A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, *Physical Review Letter* **97**, 187401 (2006)
- [10] Keithley 2400 Sourcemeter Data Sheet
<http://www.keithley.com/products/currentvoltage/?path=2400/Documents#4>
- [11] NanoScope User Guide, 2004,
https://depts.washington.edu/ntuf/facility/docs/NanoScope_Software_Guide.pdf

3. Ábra jegyzék

1. *A síkban kiterített grafén stabil empirikus fantázia képe*
2. *A grafén diszperziós ábrája*
3. *Egy grafén alapú SET-elem*
4. *Vegyí rétegleválasztással előállított grafít*
5. *Mechanikai rétegleválasztással előállított grafén*
6. *Kontraszt viszonyok 3 oxidvastagságra, a látható spektrumban*
7. *A színérzet, ill. kontraszt különböző oxid vastagságokra*
8. *Optikai mikroszkóp által készített felvételek 90, ill. 300 nm-es oxid vastagság mellett*
9. *A kontakt AFM blokkvázlata*
10. *Az AFM tűről, ill. konzolról készített felvétel*
11. *A grafén Raman-spektroszkópiában használt ujjlenyomata*
12. *A mintatartók*
13. *A mintákon gyakran előforduló struktúrák bemutatása*
14. *a.) Az „A” struktúra és környezete, b.) A grafén „flake” kinagyítva
c.) A flake azonosításában kristályrács jellegzetes törési szöge segített*
15. *Az „B” struktúra és környezete*
16. *Az AFM tű pozicionálása optikai mikroszkóp és lézer spot segítségével*
17. *a.) Az „A” struktúráról készült AFM kép b.) az „A” struktúráról készült kép optikai mikroszkóppal*
18. *Az „A” struktúra vastagságának mérése az AFM képe alapján*
19. *A „B” struktúra vizsgálata AFM-mel*
20. *Az Indium tűske optikai mikroszkóp alatt, és a kontaktelési elrendezés*
21. *Az „A” struktúra és környezetének kontaktálás utáni képe a kontaktusokkal (I.-IV.) optikai mikroszkóp alatt*
22. *Transzport karakterisztikája az „A” struktúrának, „ramp” üzemmódban*
23. *Az „A” struktúra transzport karakterisztikája „lineáris” üzemmódban*

Köszönetnyilvánítás

Köszönetet mondok konzulensemnek, Neumann Péternek az MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet Nanoszerkezetek Osztályáról, a mérések során adott útmutató tanácsaiért, és azért, hogy időt és türelmet áldozott hétről hétre készülő írásaim gondozására és javítására, valamint Tímárné Horváth Veronikának az Elektronikus Eszközök Tanszékéről dolgozatom átnézésében és javításában.