

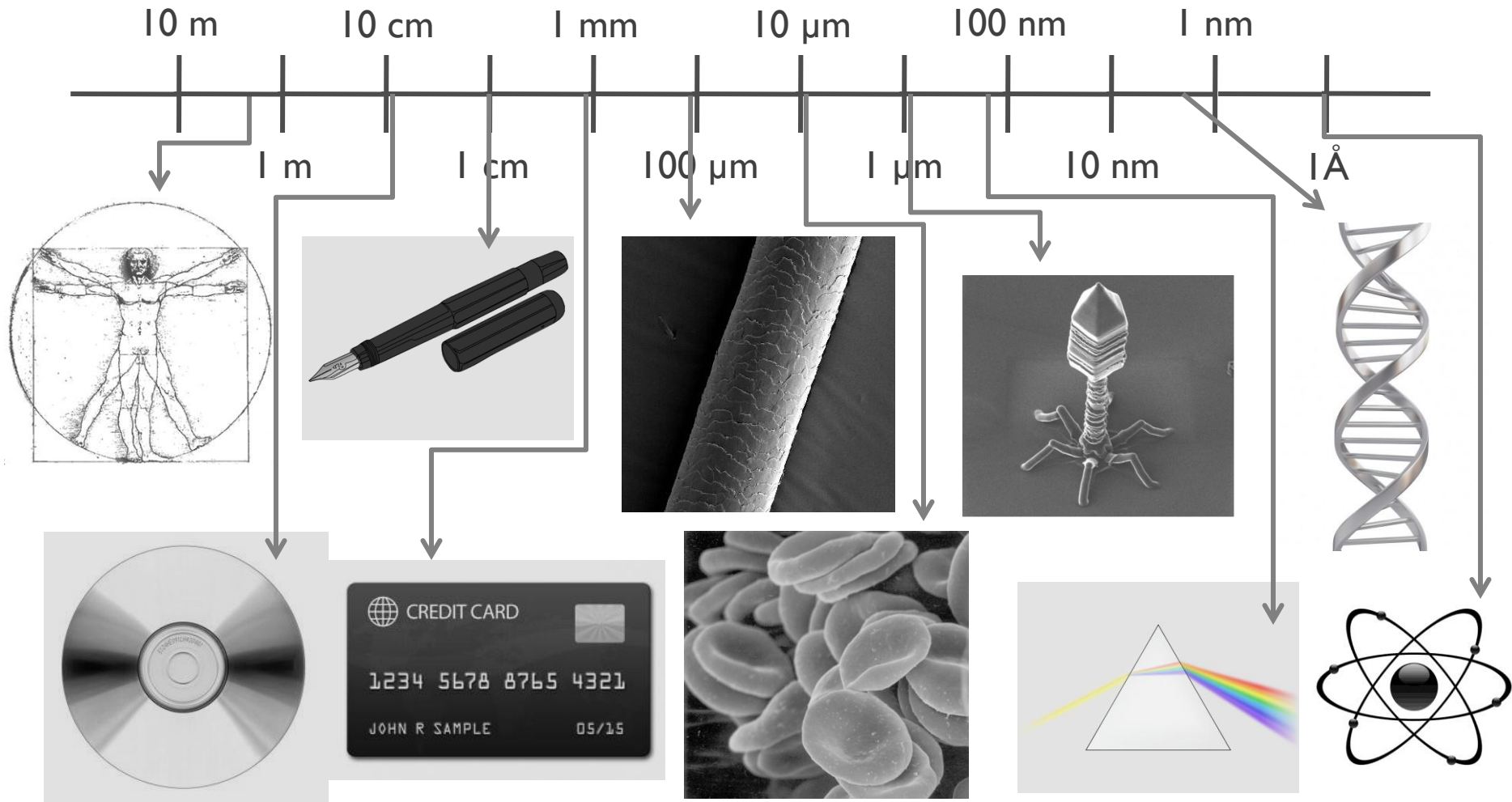
# Grafén nanoszerkezetek

Dobrik Gergely

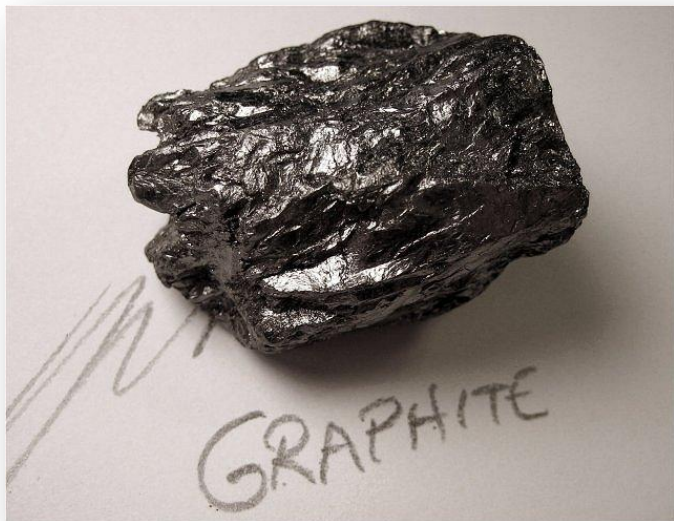
<http://www.nanotechnology.hu/>

# Nanométer : $10^{-9}$ m

$$\frac{1 \text{ méter}}{1\,000\,000\,000} = 1 \text{ nanométer}$$



# A szén mint építőanyag



A Földi élet  
alapja



Puha, olcsó, sok van  
belőle, jól vezeti az  
áramot, fekete



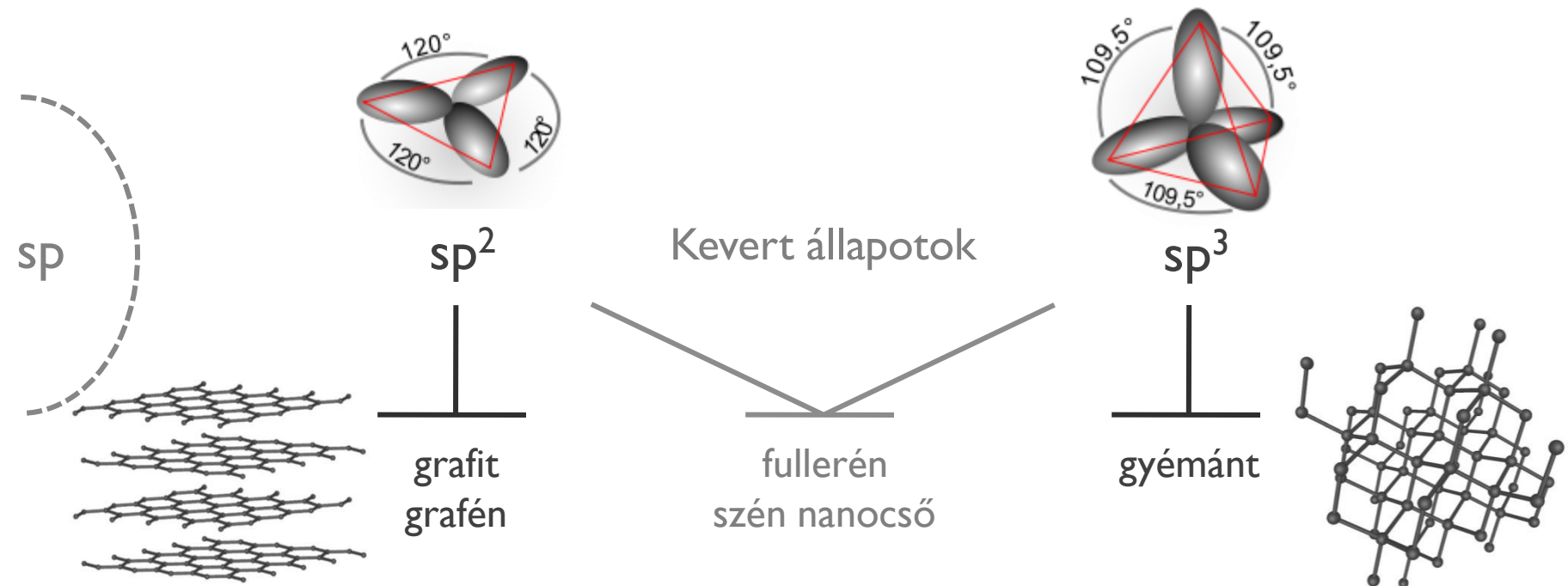
Kemény, drága, kevés  
van belőle,  
elektromosan  
szigetelő, átlátszó





# Hibridizáció

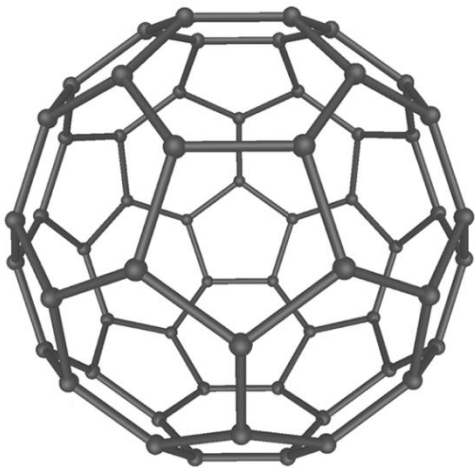
A hibridizáció a kémiai kötés leírására szolgáló elmélet. Az atompályák keverésével olyan új hibridpályák jönnek létre, melyek alkalmasak az atomok közötti kötés jellemzőinek leírására.



# Szén nanoszerkezetek

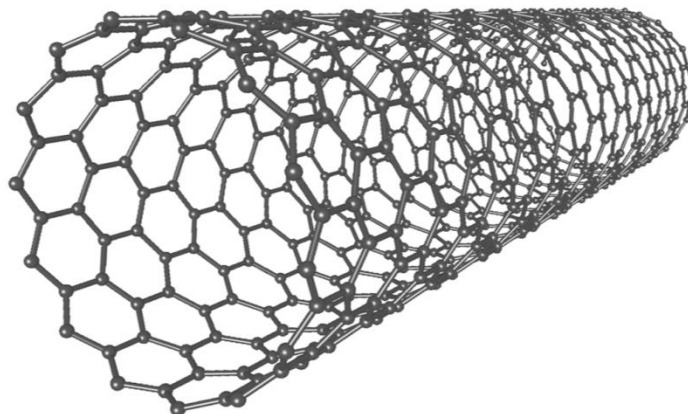
---

0 D



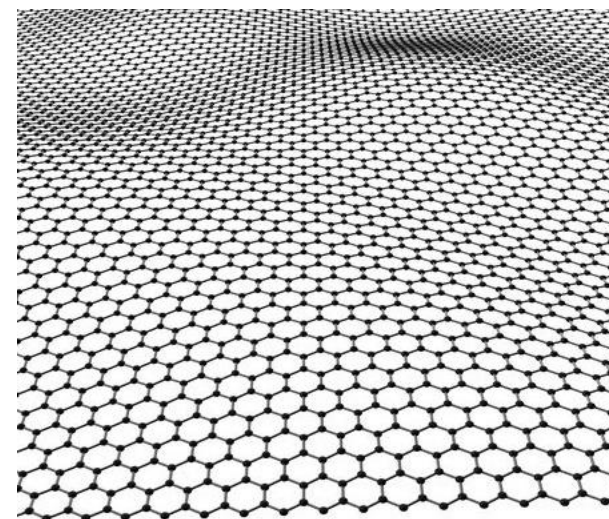
1985  
H.W. Kroto  
R. Curl  
R. Smalley

1 D



1991  
S. Iijima

2 D



2004  
K. S. Novoselov  
A. Geim

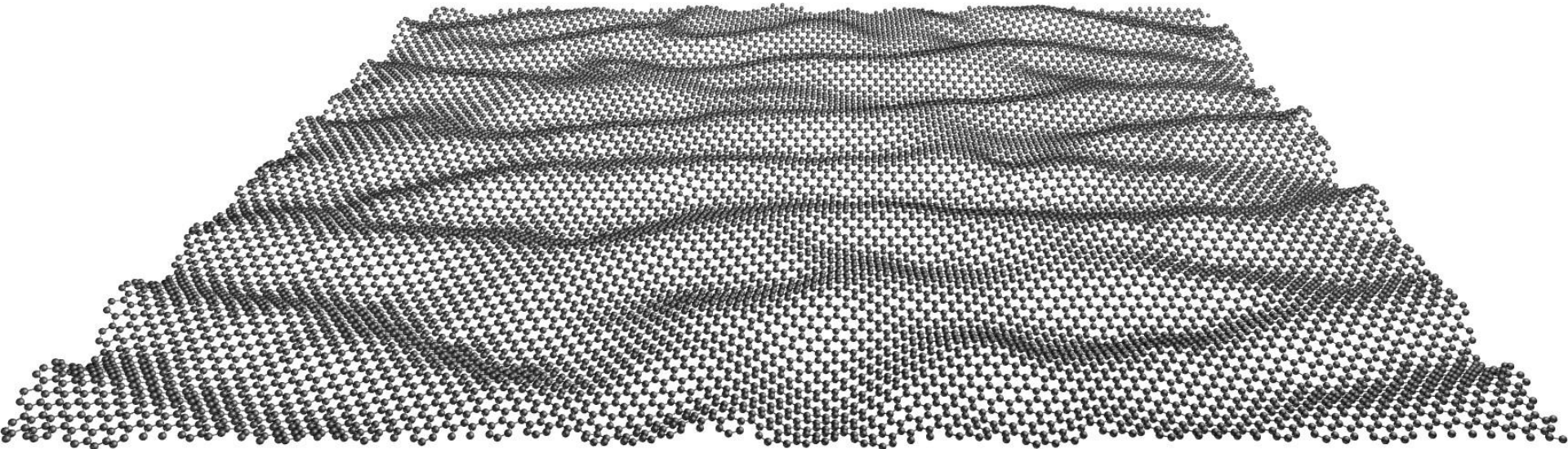


# Grafén

---

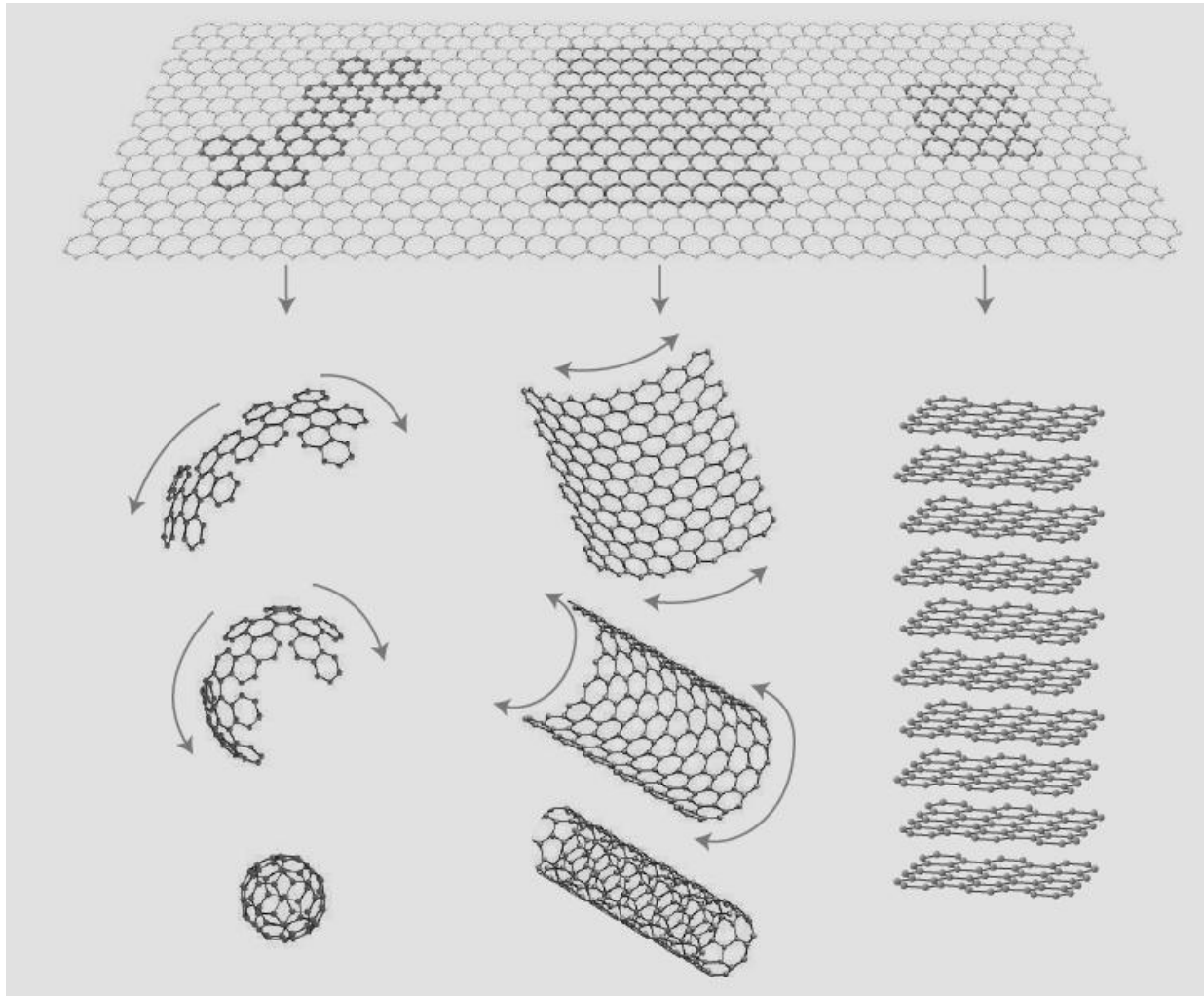
Tehát a grafén: szénatomok hatszöges rácsából álló, 2 dimenziós kristály.  
A világ legvékonyabb anyaga, egyetlen atom vastag.

Tulajdonságai: jó elektromos vezető, jó hővezető, nagy az elektronok koherencia hossza, nulla tiltott sávú félvezető, különleges az elektronszerkezete, kimagasló mechanikai tulajdonságok, stb.

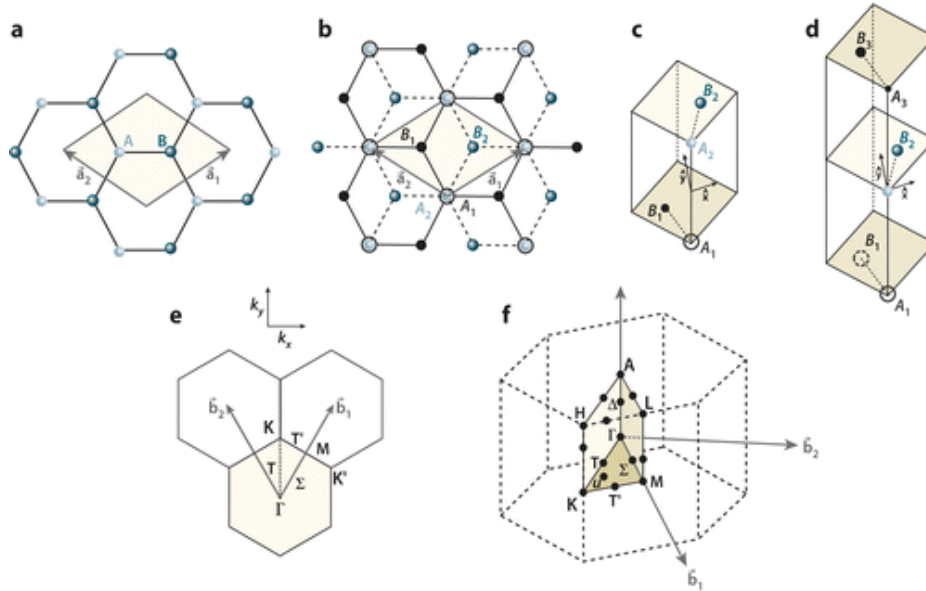


# Origami

---



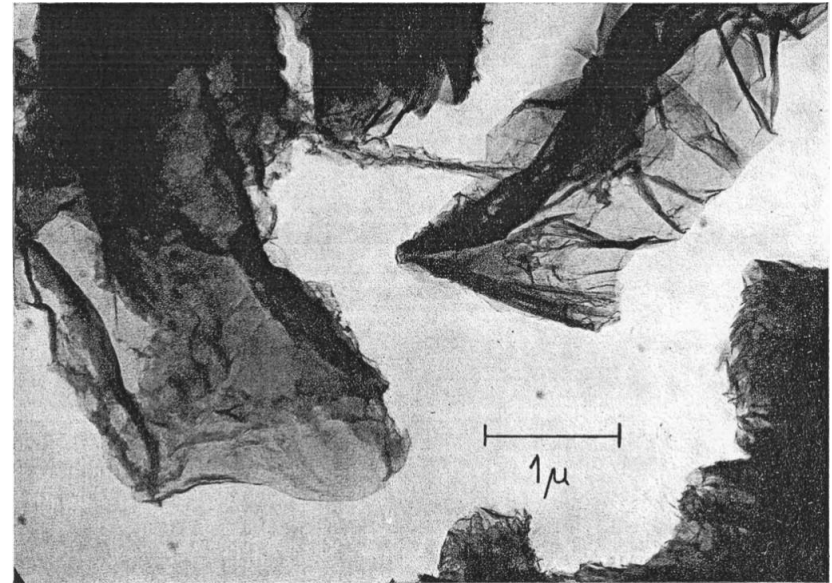
# Grafén történelem I.



P. R. Wallace 1947-ben kiszámolta a grafén elektronszerkezetét – a grafit elektronszerkezetét akarta, de mint tudjuk a grafén a grafit egyetlen atomi rétege

Von H.P. Boehm, A. Clauss, G.O. Fischer and U. Hofmann, Z. Naturforsch. 17 b, 150-153 (1962).

Legvékonyabb szén-fóliák címen.





# Grafén történelem II.

Nobel-díj 2010



**K. S. Novoselov, A. K. Geim, et al.**

**Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films**

*Science* **22**, 306, 666 – 669 (2004)

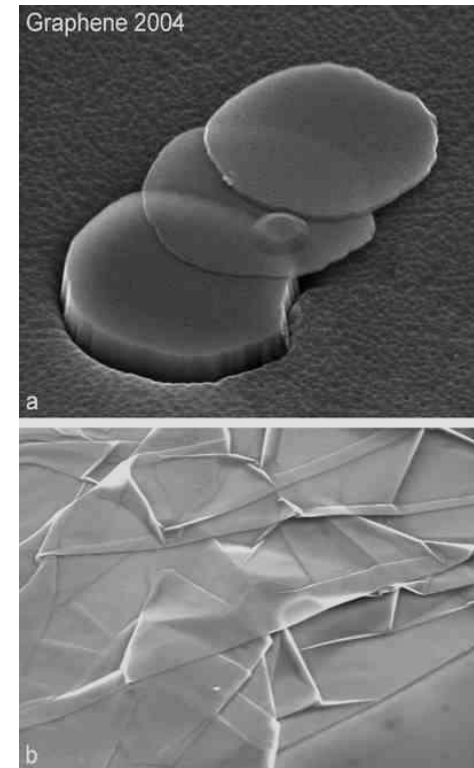


Konstantin Novoselov



Andre Geim

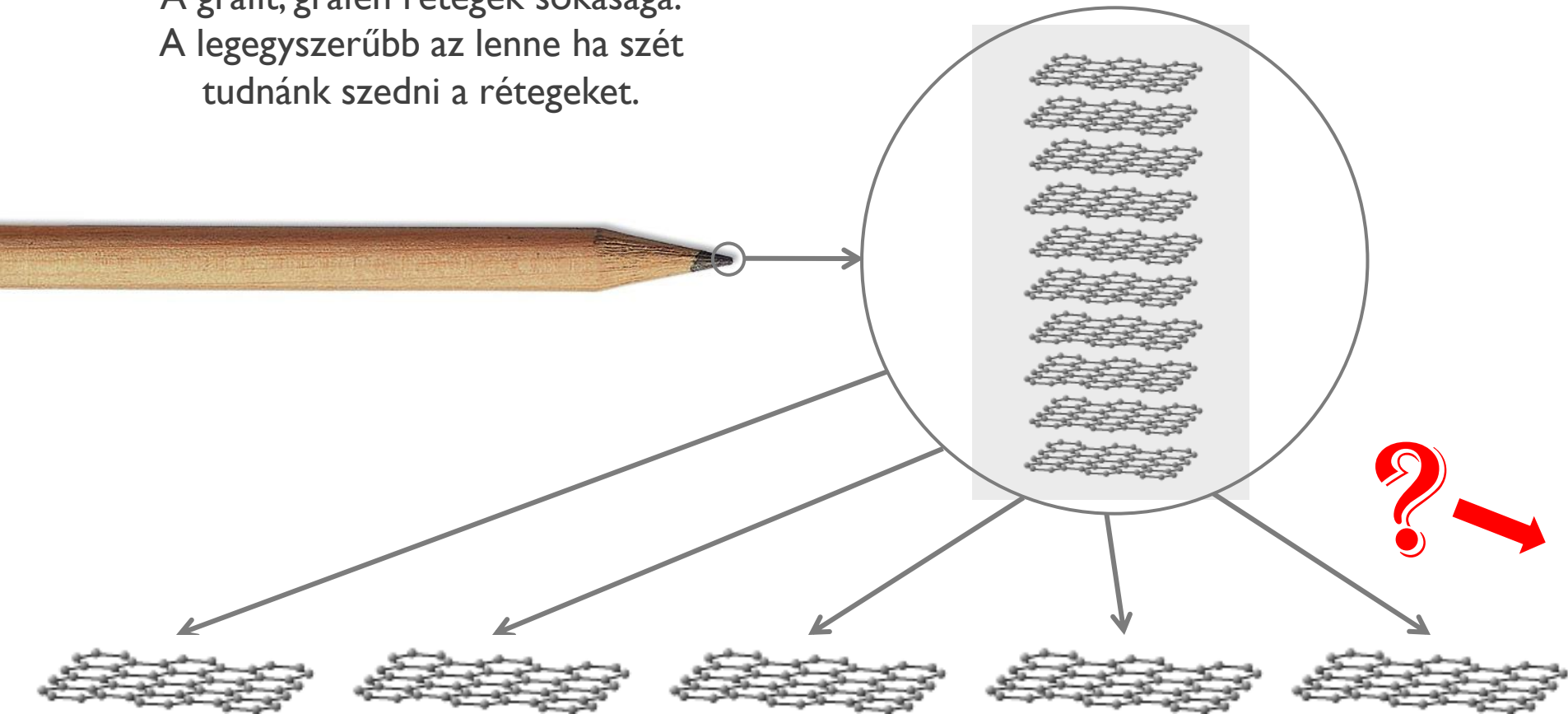
*"for groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material graphene"*



# Grafén előállítása I.

---

A grafit, grafén rétegek sokasága.  
A legegyszerűbb az lenne ha szét  
tudnánk szedni a rétegeket.

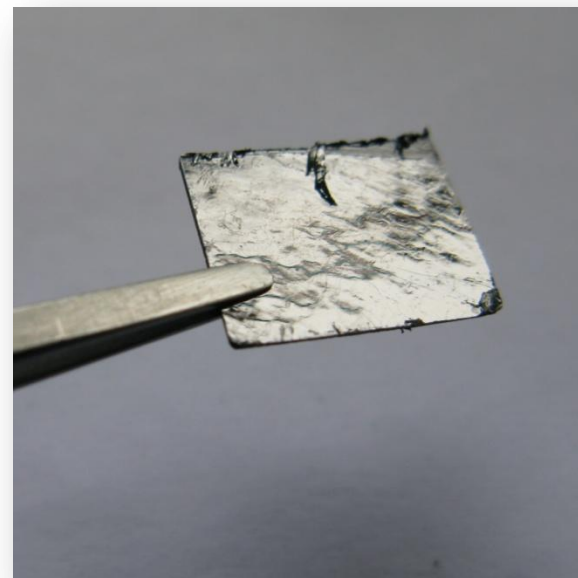
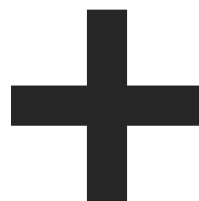


# Grafén előállítása I.

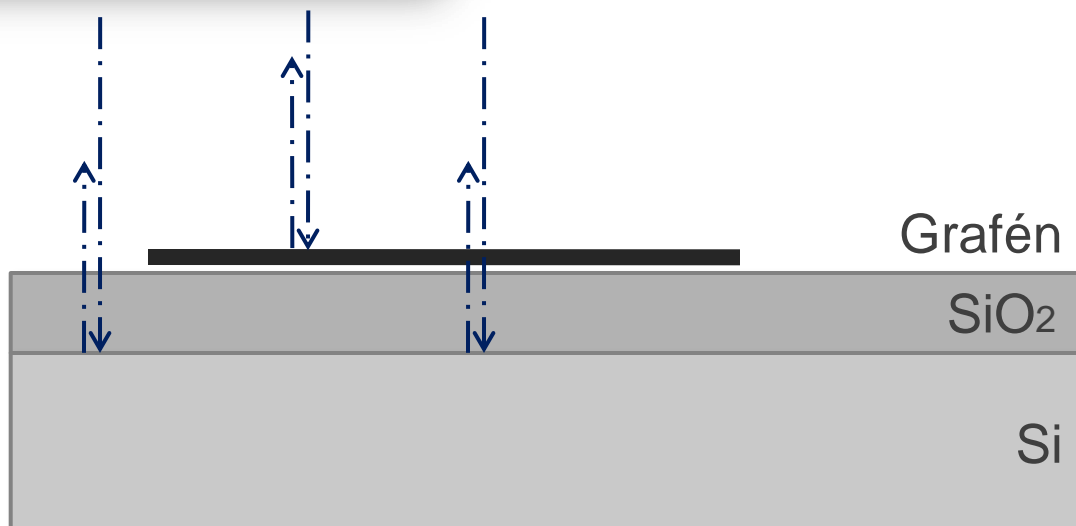
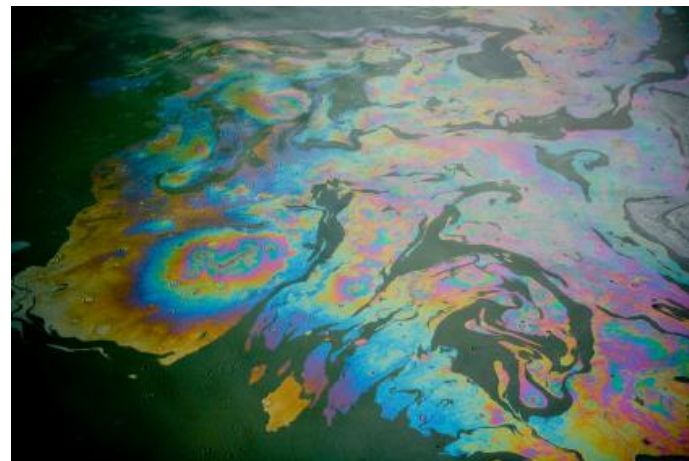
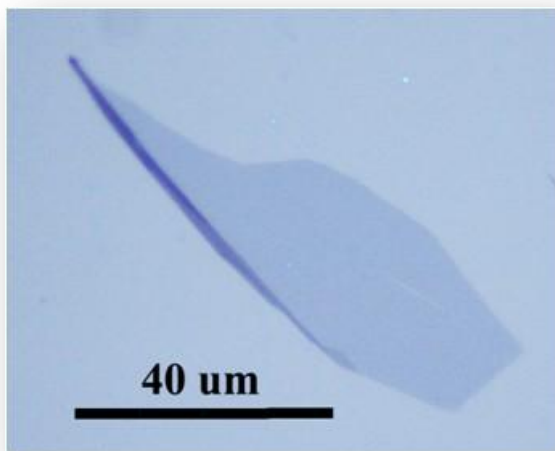


## Mechanikai exfoliálás

Az így készült minták a legjobb minőségűek (kevés a szemcsehatár, rácshiba). A legolcsóbb és leggyorsabb eljárás! Hibája, hogy a ragasztószalag „ragacsa” rajtamarad a mintán, tisztítást igényel, illetve csak „kis” minták készíthetők ezzel az eljárással.



# Hogyan láthatjuk az 1 atom vastag grafént?

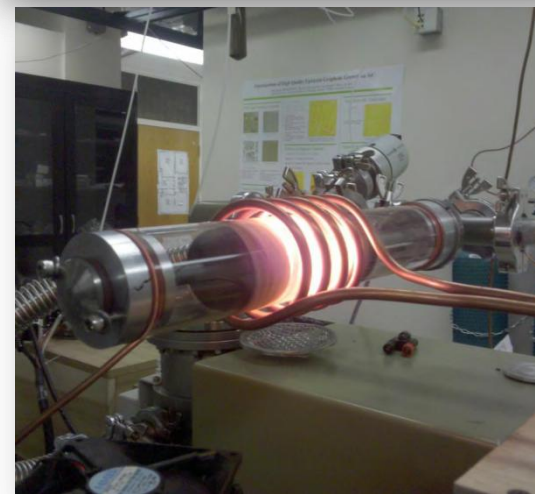
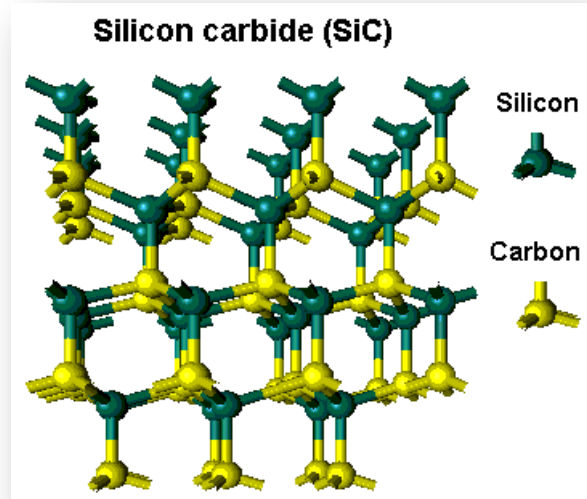
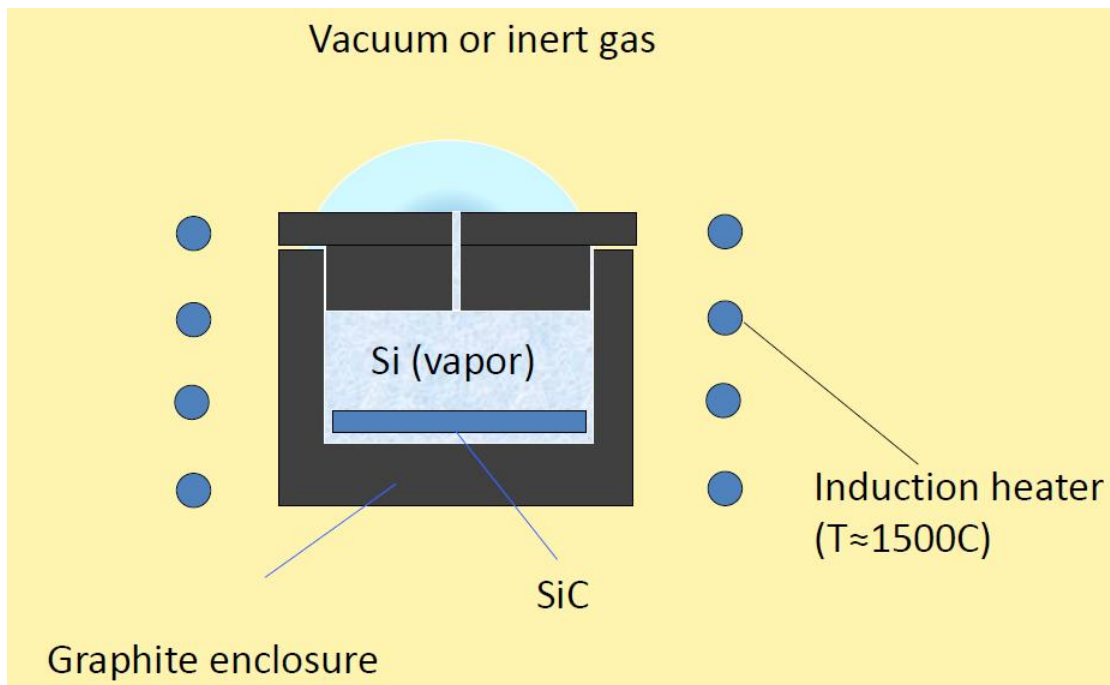




# Grafén előállítása II.

## Növesztés SiC-ra

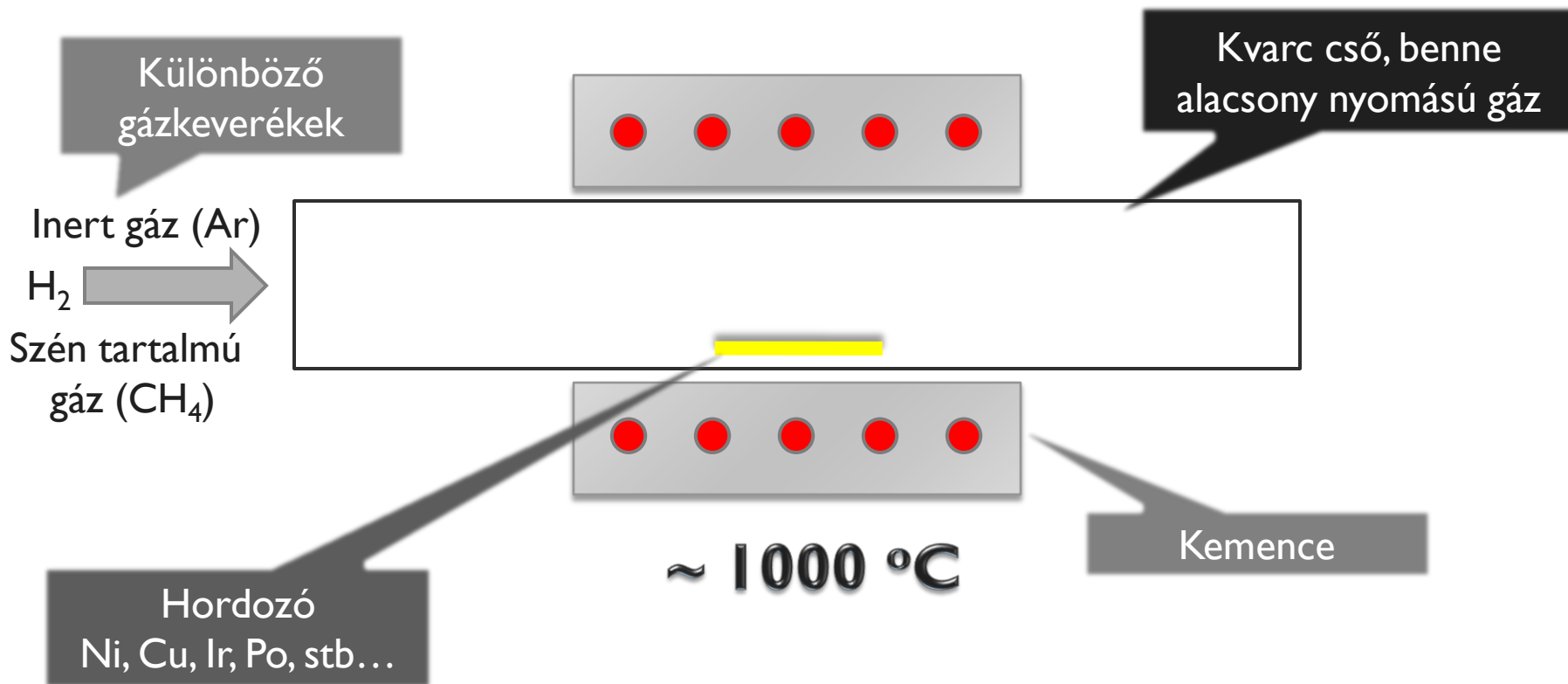
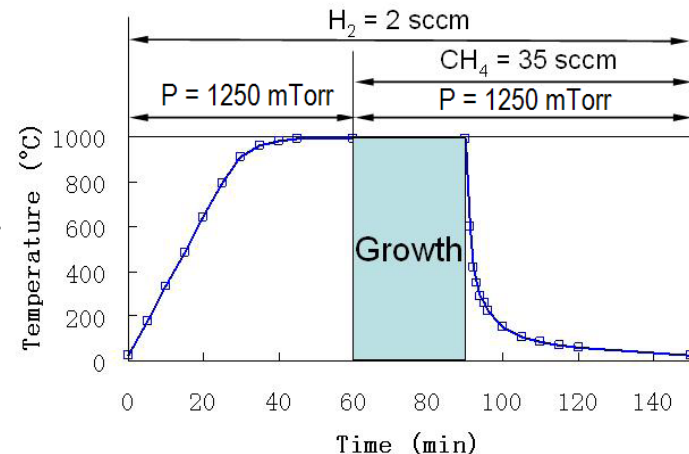
Az így készült minták nagy felületűek. Az egyik legdrágább eljárás! Nincs ragasztószalag „ragacs” a mintán.



W.A. de Heer és munkatársai

# Grafén előállítása III.

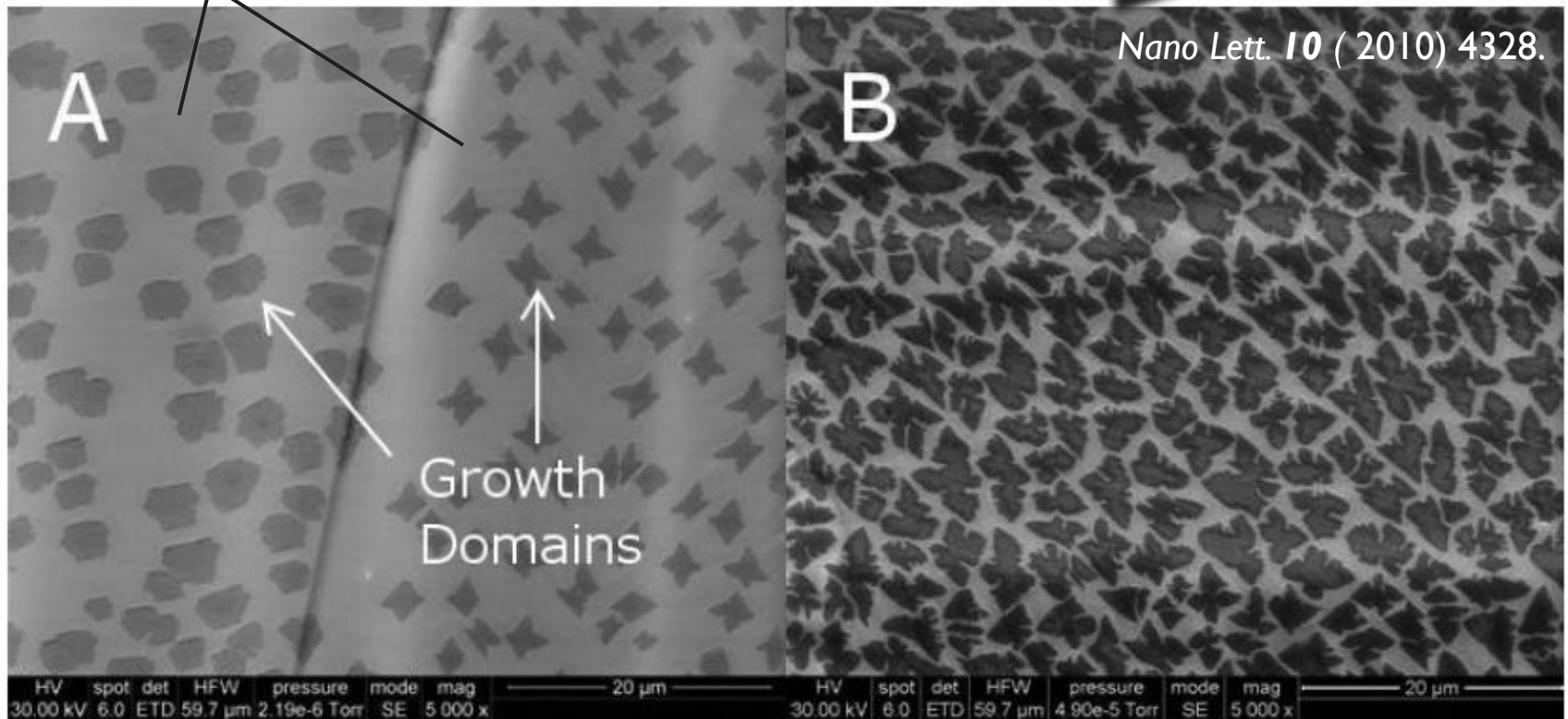
CVD (Chemical Vapor Deposition)



# Grafén előállítása III.

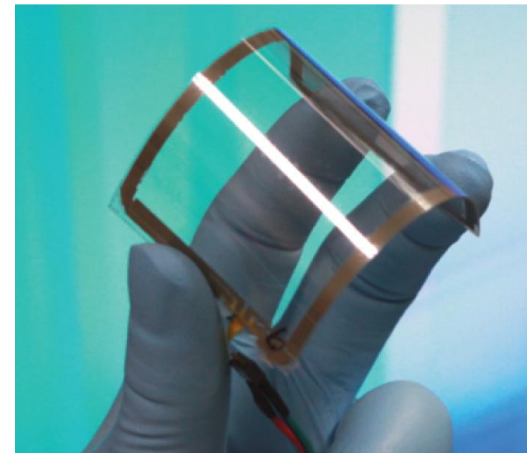
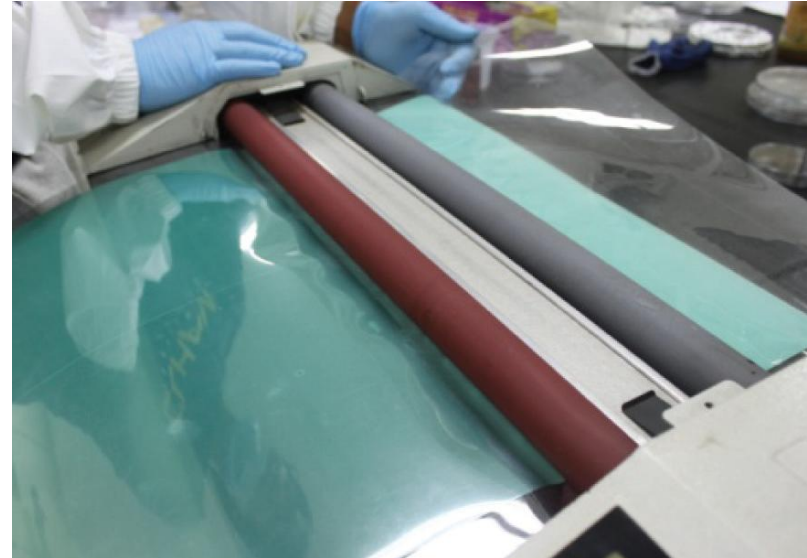
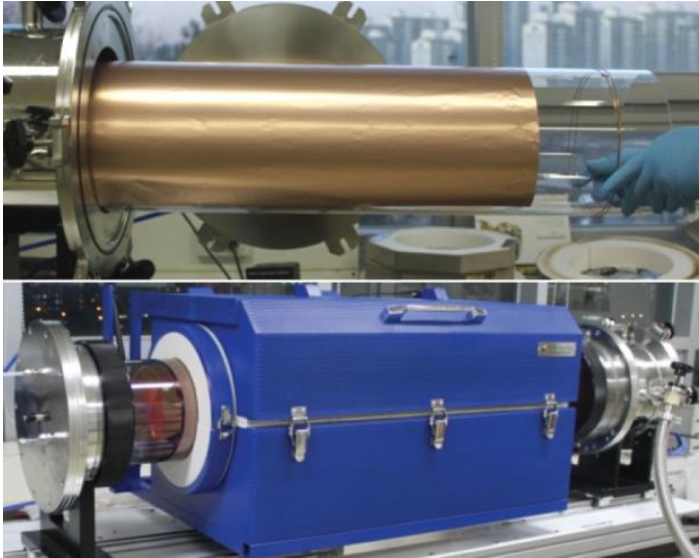
Különböző réz kristalitik

Önszabályozó folyamat:  
egyetlen réteg grafén



# Grafén előállítása III.

Akár 30 inch átmérőjű vagy még nagyobb minták készítése !



Nature Nanotechnology 5, 574-578 (2010)

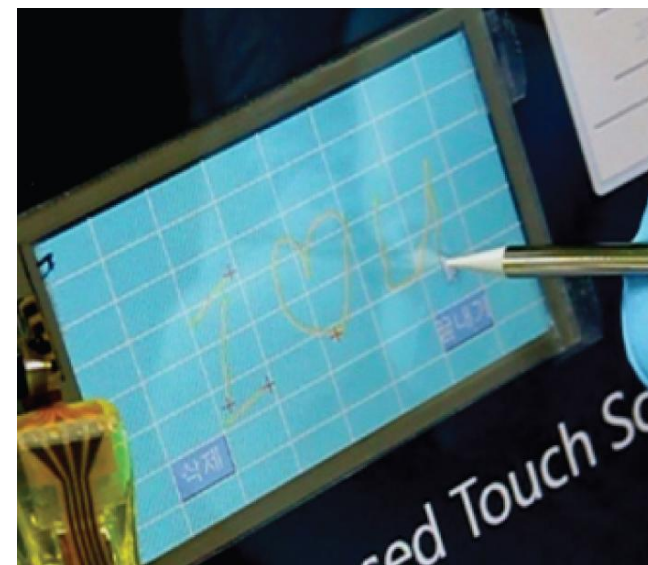
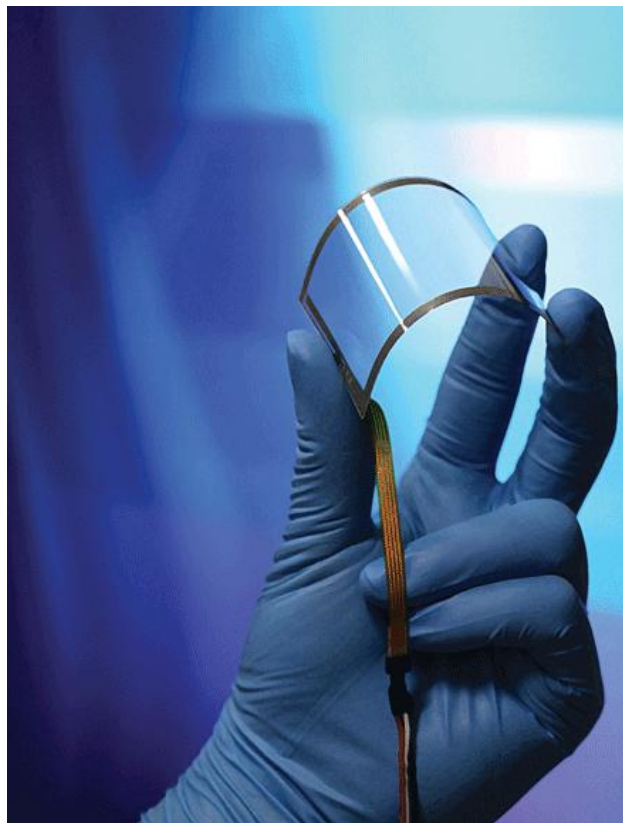
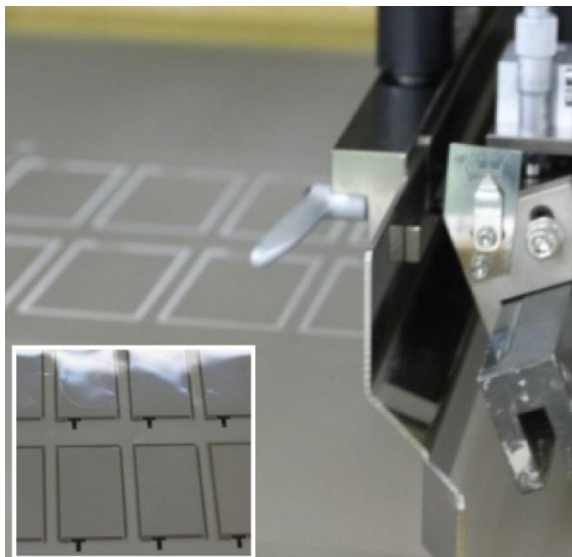




# Alkalmazások



## Touch-screen



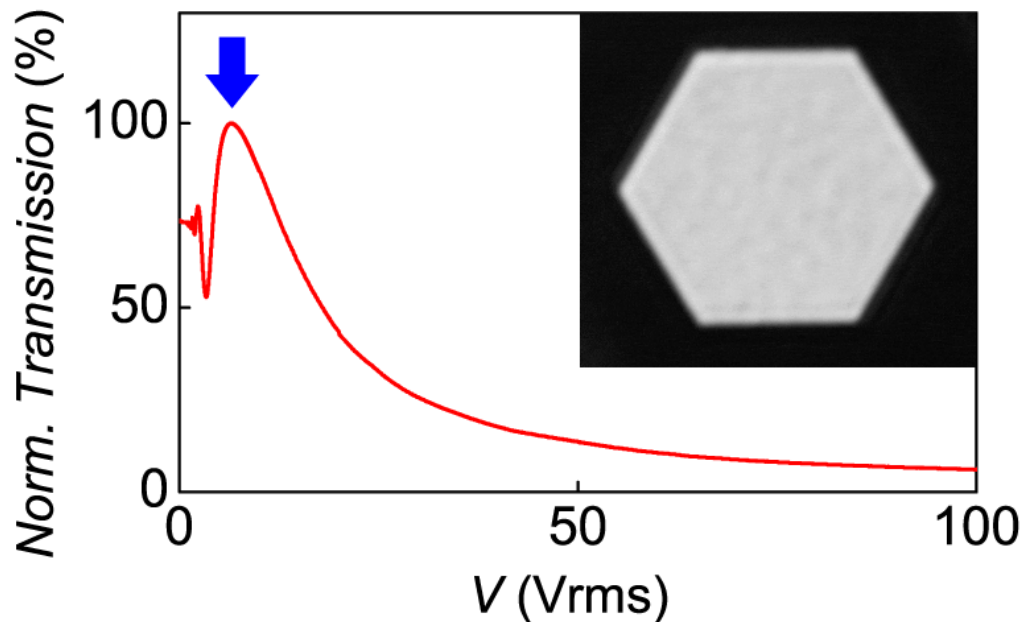
Nature Nanotechnology 5, 574–578 (2010)



# Alkalmazások

## LCD kijelzők

A grafén jó elektromos vezető és optikailag átlátszó. Ezeket a tulajdonságokat lehet kihasználni, mikor LCD kijelzőkben az indium-oxidot grafénra cseréljük.



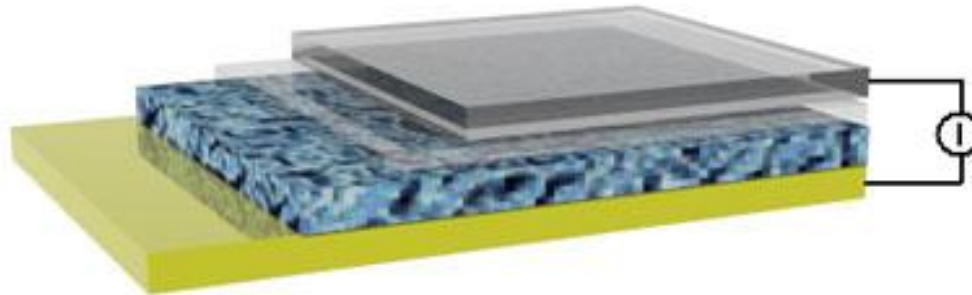
A föld indium készlete véges, egyes becslések szerint hamarabb elfogy, mint a kőolaj, ha ilyen ütemben használja fel az emberiség. Így a grafén egy jó alternatíva lehet.

# Alkalmazások

---

## Solar-cells

A grafén jó elektromos vezető és optikailag átlátszó tulajdonságát használják itt is ki. Ezért a ma használatos fém-oxid elektródák lecserélése grafénre egy lehetséges alternatíva. Ezáltal nem csak olcsóbb és jobb hatásfokú eszközöket lehet majd gyártani, de sokkal vékonyabbakat is.



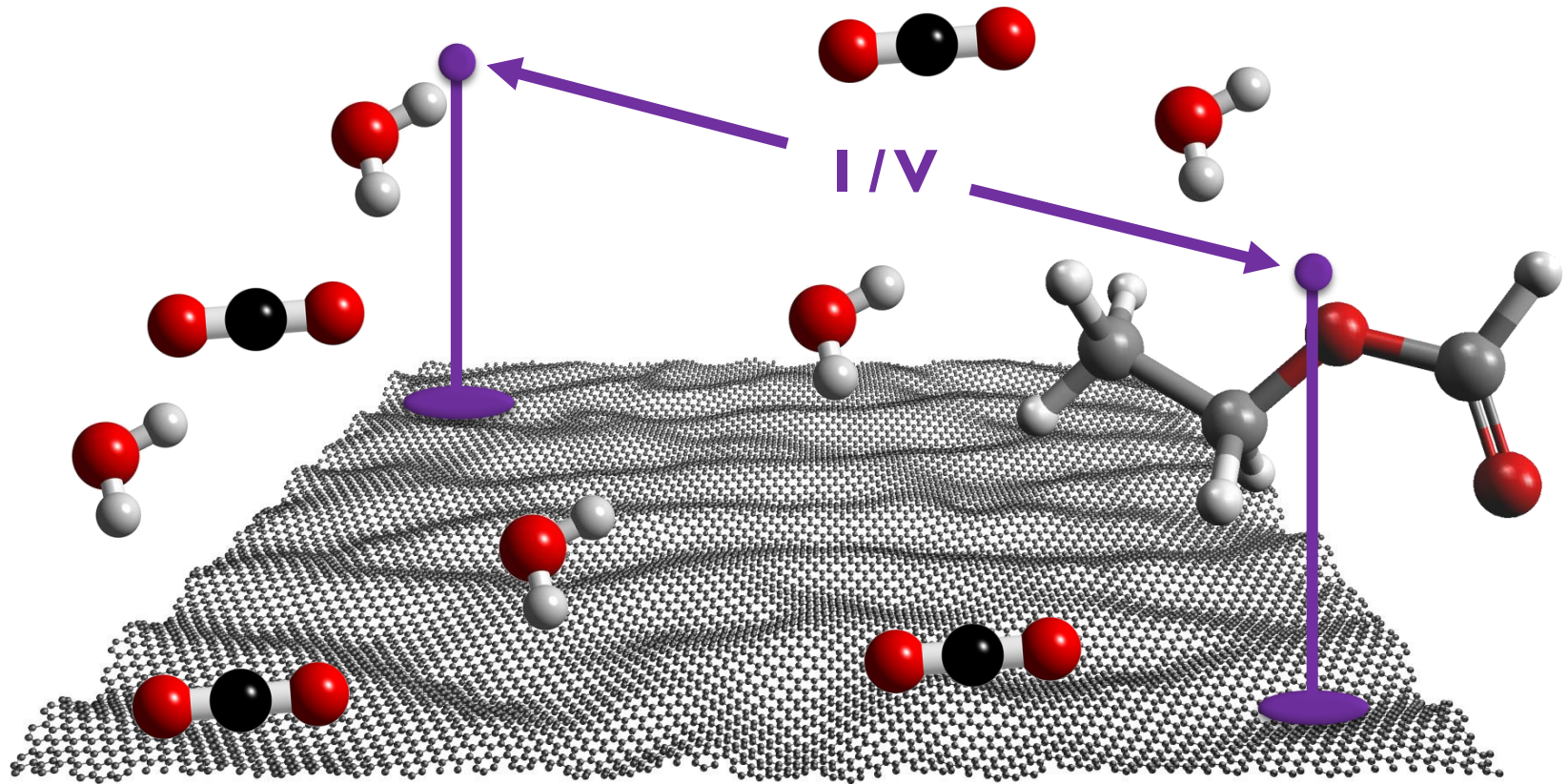
Nano Lett., Vol. 8, No. 1, 2008



# Alkalmazások

Gas-sensor  
(mesterséges orr)

A grafén egy nagy felület. Ezért érzékeny minden felületi hatásra.



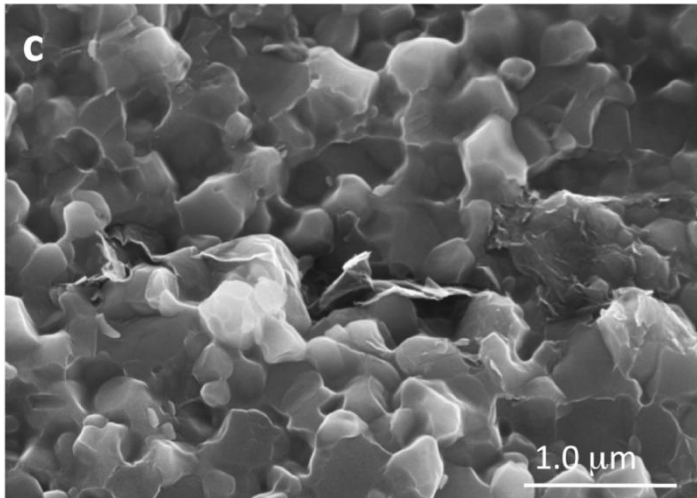


# Alkalmazások

---

## Grafén alapú kompozitok és kerámiák

A grafén rendkívüli mechanikai, elektromos és hővezetési tulajdonságokat mutat. Ezen tulajdonságok kiaknázásának egyik lehetősége a különféle grafén alapú kompozitok és kerámiák.



Például a grafén szakító szilárdsága 200-szor nagyobb, hővezetési tényezője pedig 60-szor jobb mint az acélé.

Acsnano, 5, 4, 3182–3190 (2011)



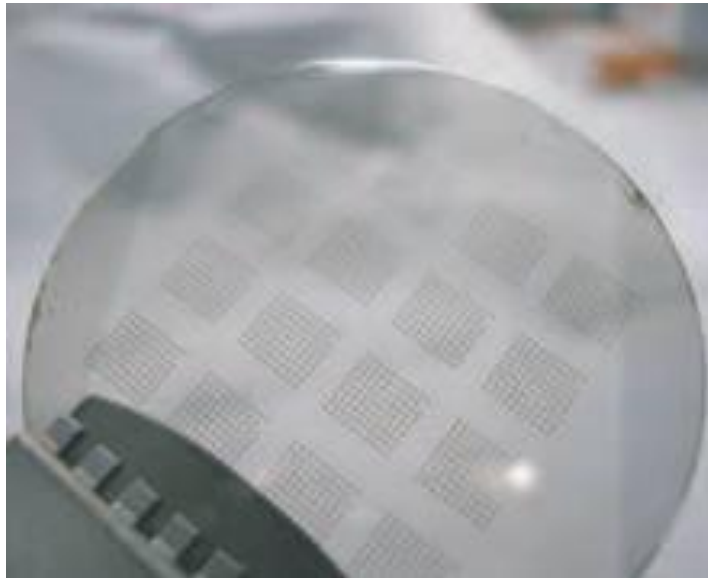
# Alkalmazások



# Alkalmazások

---

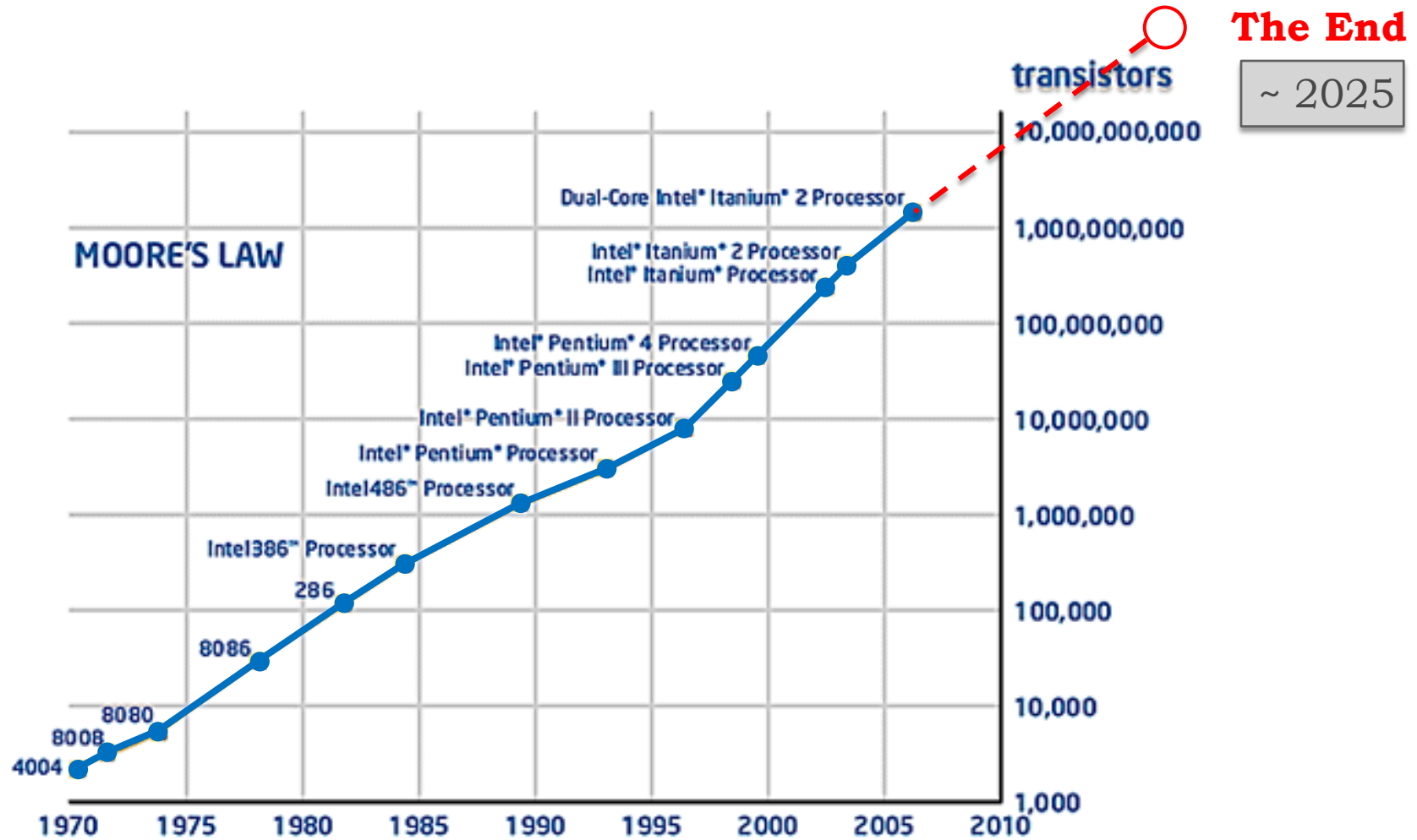
## Tranzisztorok - nanoelektronika



*„IBM shows that graphene transistors could one day replace silicon”*



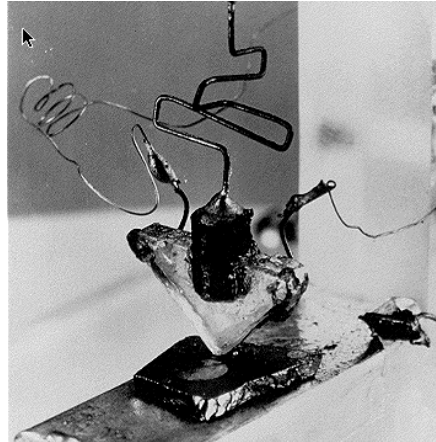
# The End



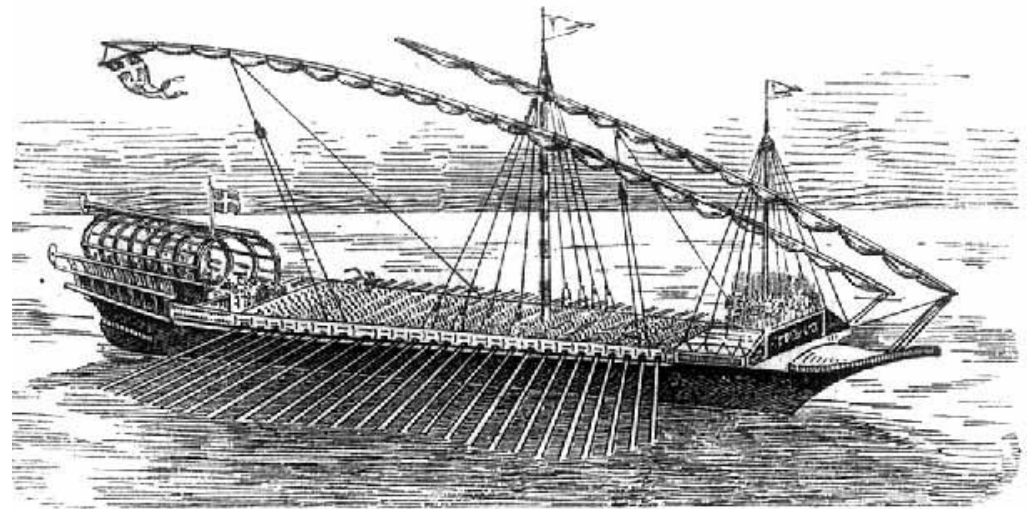


# A hajózás fejlődése

---



**Az első tranzisztor  
megalkotása  
1947 Nov. 17- Dec. 23**



# A hajózás fejlődése

---





# A hajózás fejlődése

---



**Saját fizikai korlátait  
nem tudja átlépni!**

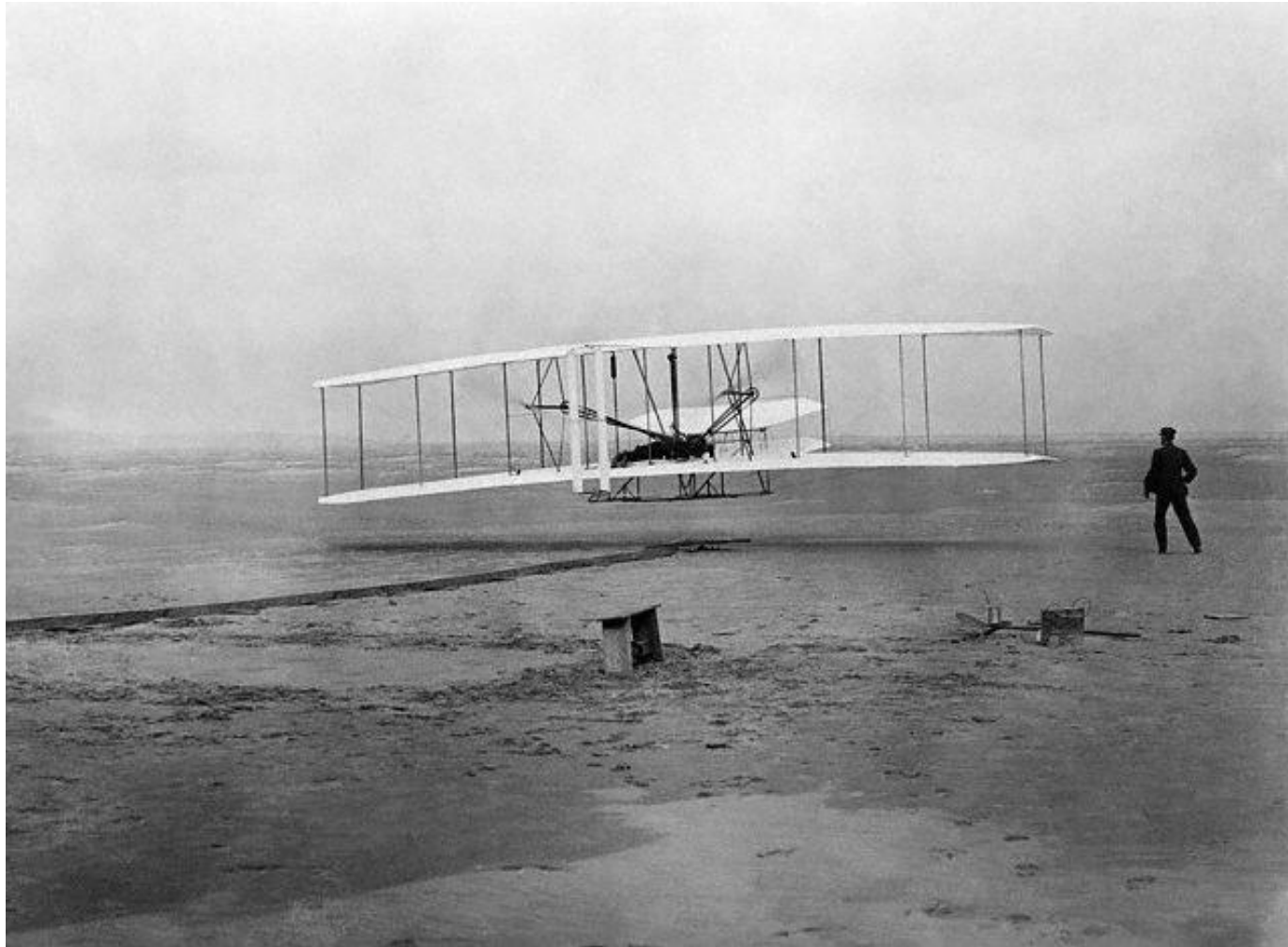


**Váltásra van szükség!**



# Hol tart most a grafén?

---



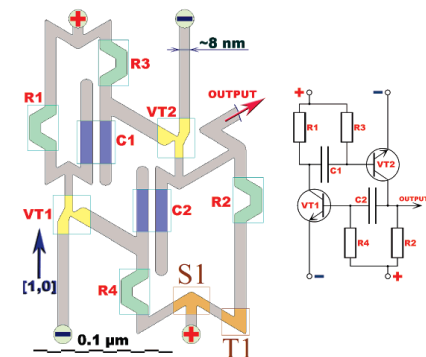
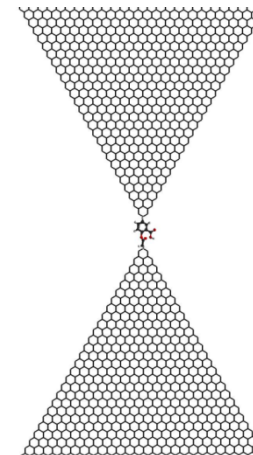
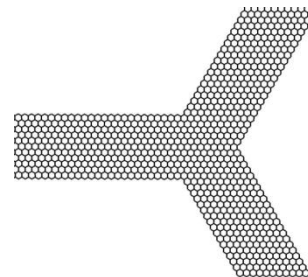
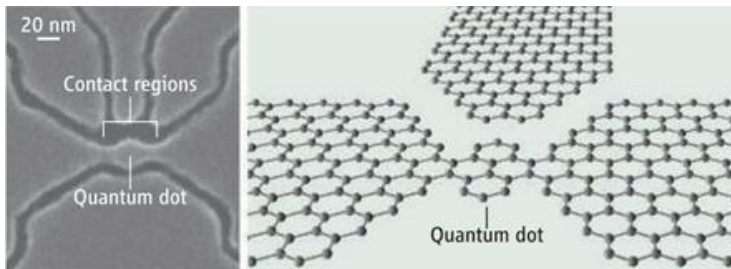
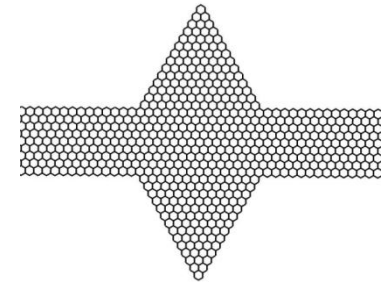
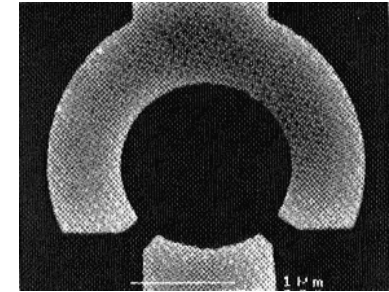
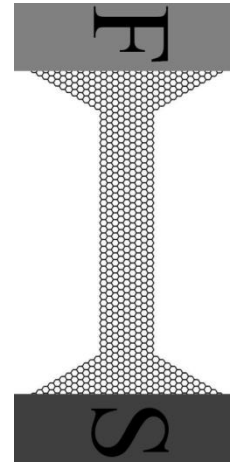


# Grafén nanoszerkezetek

A grafén önmagában is figyelemreméltó anyag. De, ha képesek vagyunk úgy alakítani, ahogy mi szeretnénk, akkor új tulajdonságokkal, új funkciókkal ruházhatjuk fel.

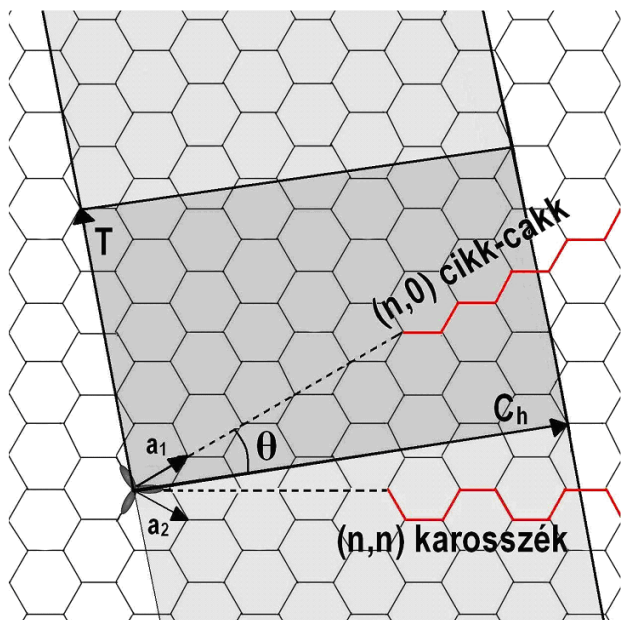
- quantum dotok
- nanorés
- **nanoelektronika**
- quantum billiárd
- Y-elágazás Cooper- pár feltörőhöz
- stb.

Mint ahogy egy fafaragó egy darab fából különféle eszközöket alkot.



# Két paraméter

Mitől függenek a grafén nanoszerkezetek tulajdonságai? Milyen paraméterek a meghatározók?



Mivel a grafén rácsa hatszöges, ezért ez a szimmetria megjelenik a fizikai tulajdonságaiban is. Tehát nem mindegy hogy milyen irányban hozzuk létre a nanoszerkezetünket.

Ahogy természetesen az sem mindegy mekkora az a struktúra amit készíteni szeretnénk. Ugyanis másképpen viselkedik egy szerkezet makro-, mikro- és nano skálán.

Tehát ha grafén nanoszerkezeteket akarunk létrehozni, akkor közben kell tartanunk a nanoszerkezetek orientációját és vonalszélességét!



# Játsszunk kicsiben!

---

*„There is Plenty of Room at the Bottom” - Richard P. Feynman*

Vajon mi tartotta vissza a tudományt 50 évvel ezelőtt attól, hogy „biliárdozzon” az atomokkal?

... sokat levon a „biliárdozás” élvezetéből, ha a játékos nem látja a golyókat és vaktában hadonászik a dákóval...

... az sem elhanyagolható nehézség, hogy nem egyszerű feladat olyan dákót előállítani, amivel meg lehet lökni egy atomot, úgy, hogy szomszédai mozdulatlanok maradjanak...

Kell egy eszköz ami ezeket a problémákat megoldja!



# Pásztázó alagútmikroszkóp - STM

---



**Gerd Binnig**



**Heinrich Rohrer**

**1981 - STM megalkotása**

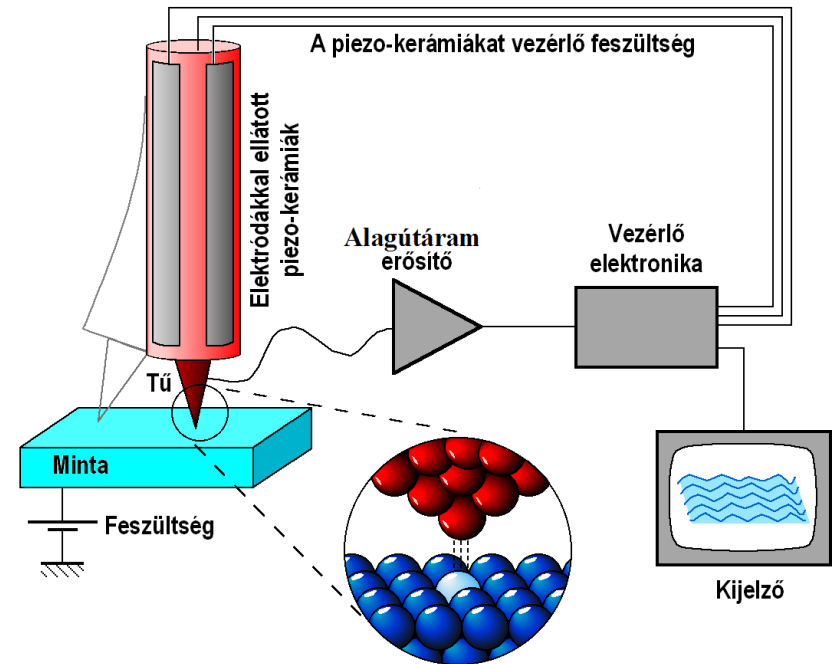
**1986 - Nobel díj** *"for their design of the scanning tunneling microscope"*





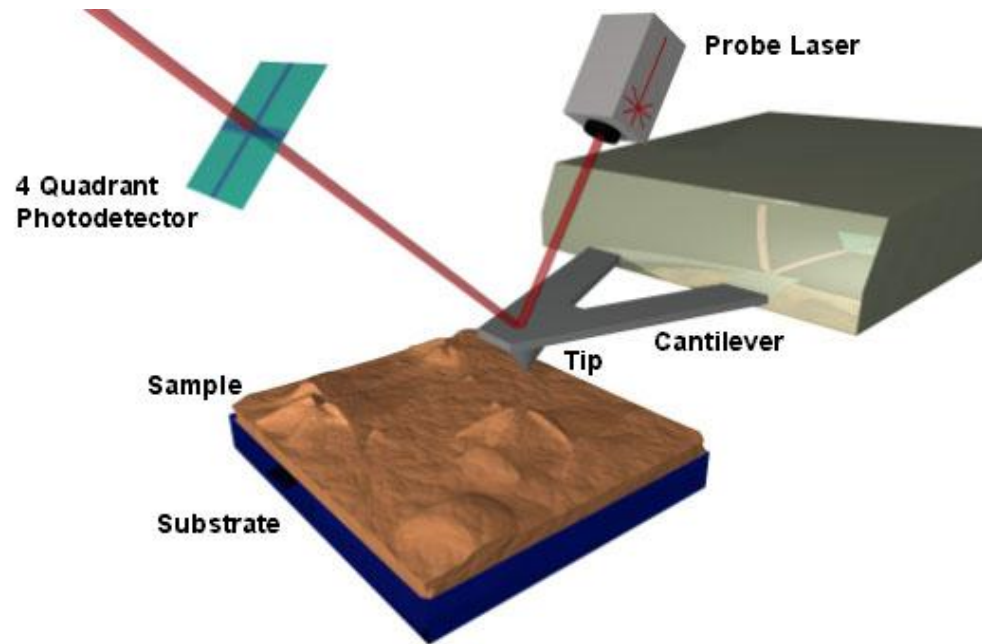
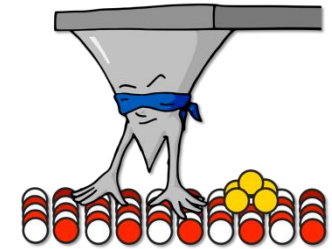
# Pásztázó alagútmikroszkóp - STM

A pásztázószondás módszerek lényege, hogy a vizsgált mikroszkopikus mintához egy szondával (atomi léptékkal mérve) közel kerülünk, majd a szonda segítségével lokális méréseket, illetve módosításokat végezhetünk a mintán.



# Atomerő mikroszkóp - AFM

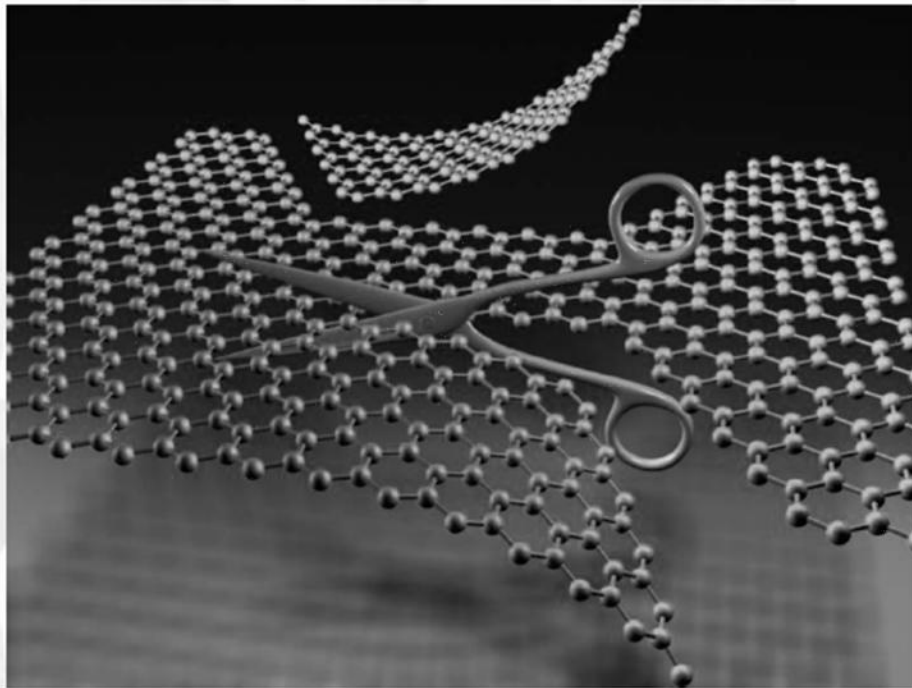
A pásztázószondás mikroszkópok családjának egy másik tagja. Sokban hasonlít az STM-re, csak nem az alagútáramot mérjük, hanem a tű meghajlását.



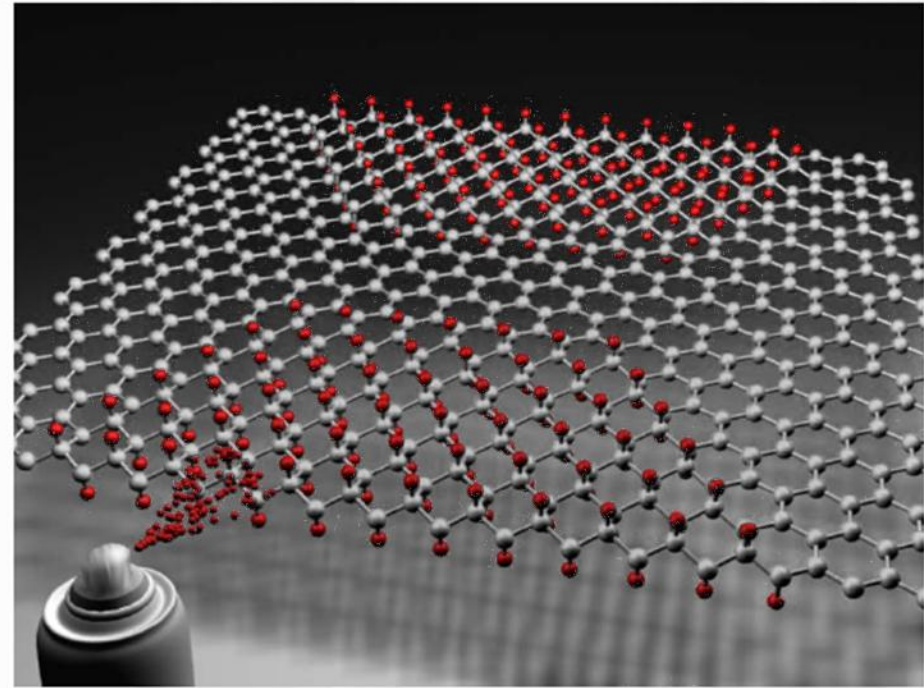
# Nanoszerkezetek kialakítása

---

Többféle lehetőségünk van kialakítani grafén nanoszerkezeteket. Két fontos paramétert kell kézben tartani, ahhoz, hogy a kívánt struktúrát kialakítsuk: az orientációt és a vonalszélességet. A módszereket két fő csoportba sorolhatjuk:



Litográfia



Doppolás



# Litográfiás módszerek

---

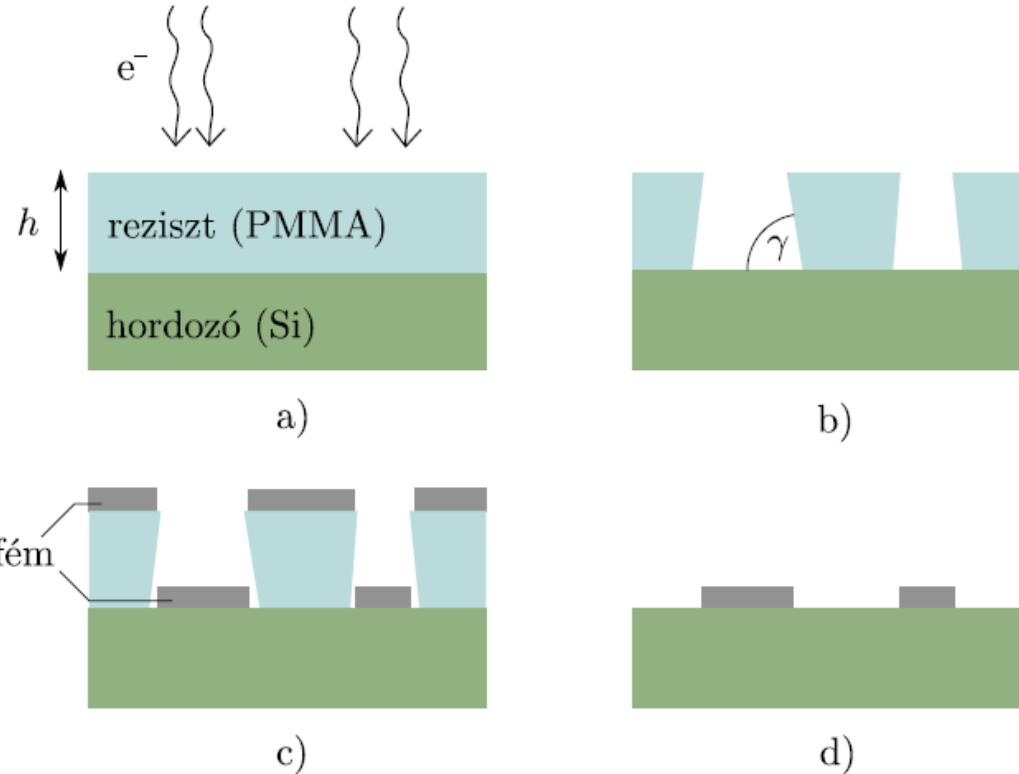
- Elektronlitográfia
- AFM litográfia
- STM litográfia
  
- Marás nanorészecskékkel
- Karbotermikus marás
  
- Stb.

**Ne feledjük a 2 paramétert!**



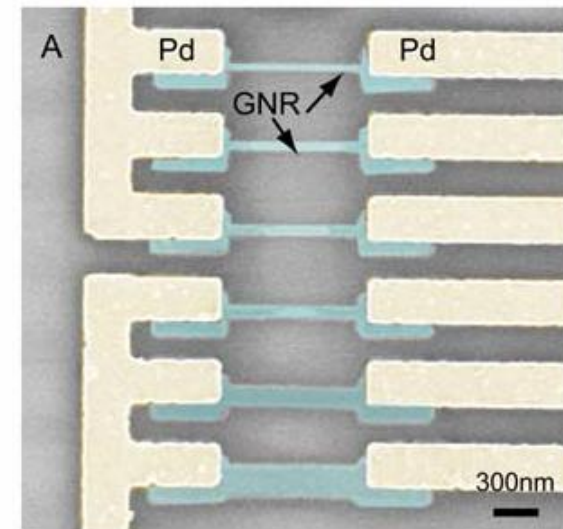


# Elektronlitográfia



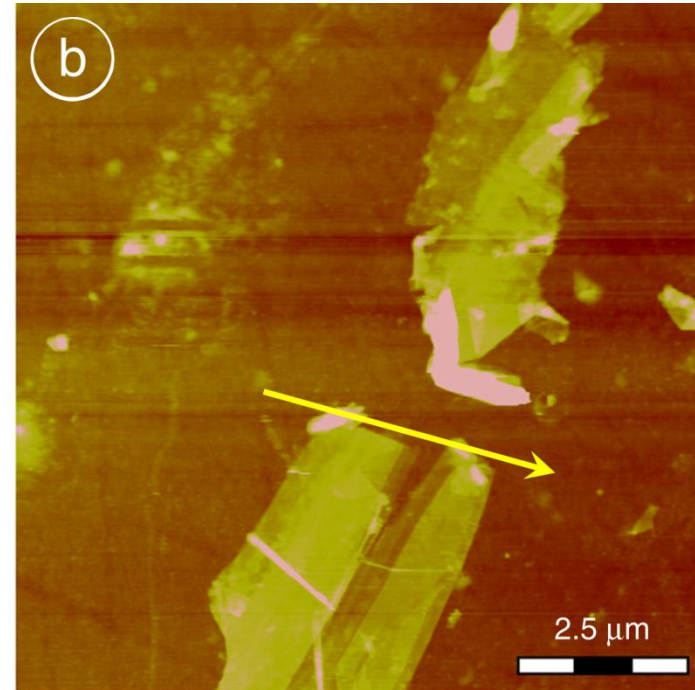
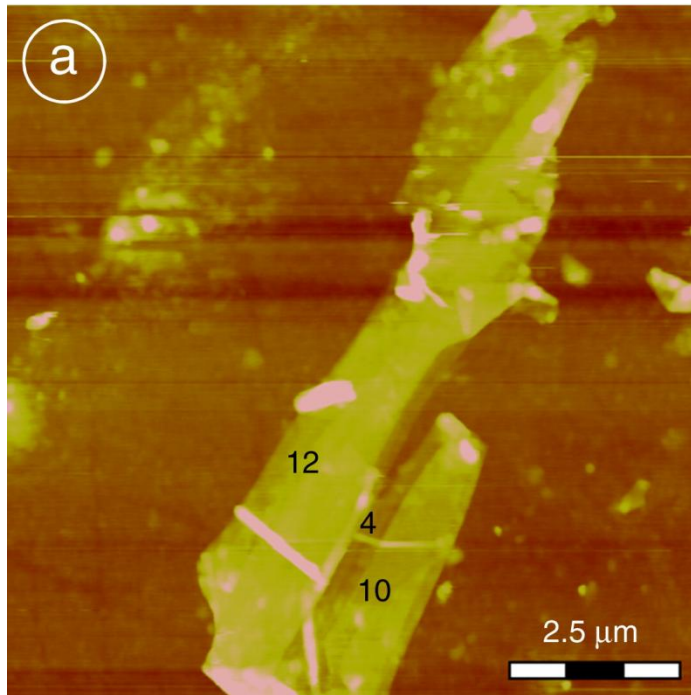
- a) Reziszt felvitele és a kívánt minta beírása
- b) A roncsolt reziszt kioldása
- c) Fém párologtatása a mintára
- d) Lift-Off

## Pásztázó elektronmikroszkóp (SEM)



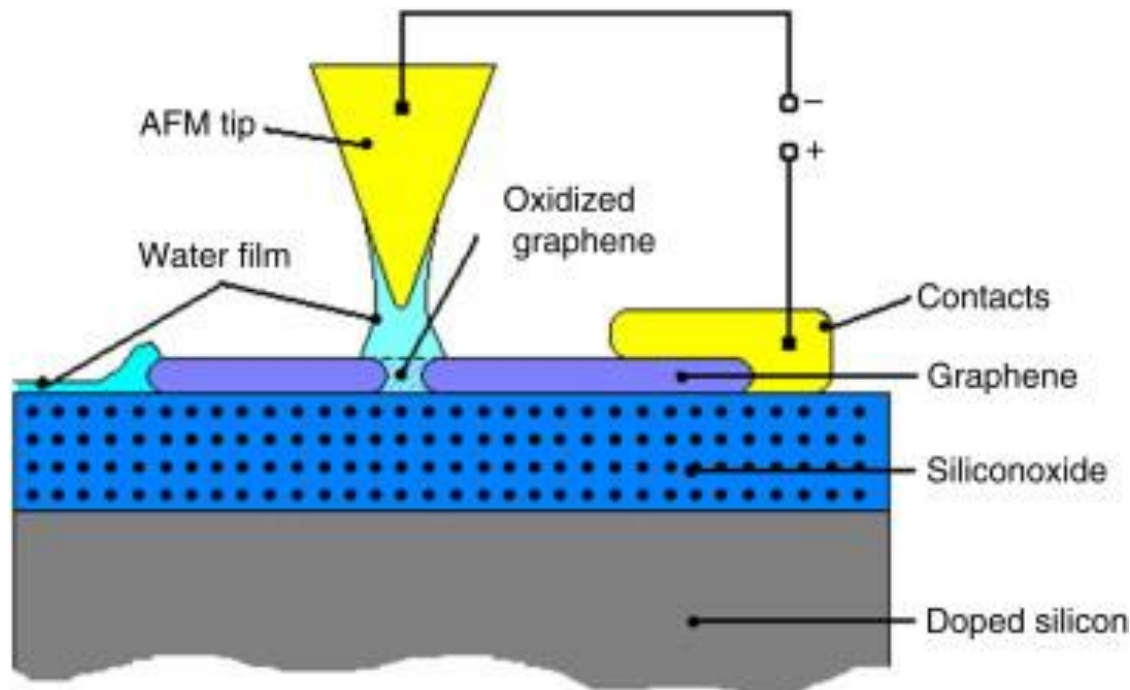
# SPM litográfia - AFM

Egyik lehetséges eljárás, ha egyszerűen elhúzzunk, vagy elszakítunk a tűvel egy grafén lemezt. Ezt csak olyan hordozón tudjuk megtenni amihez erősen „kötődik” a grafén.



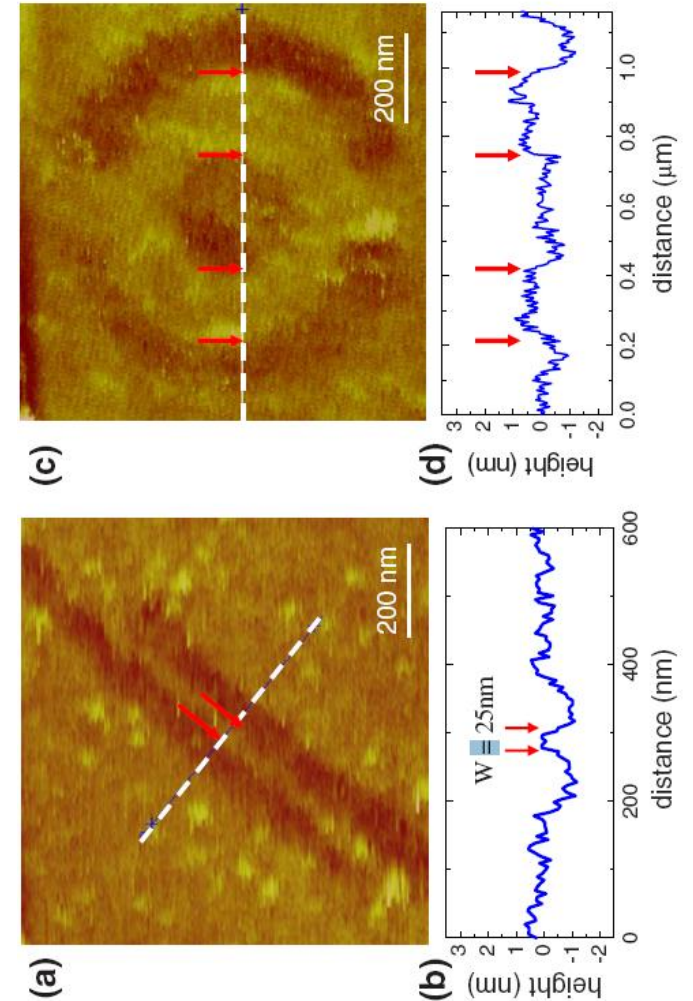
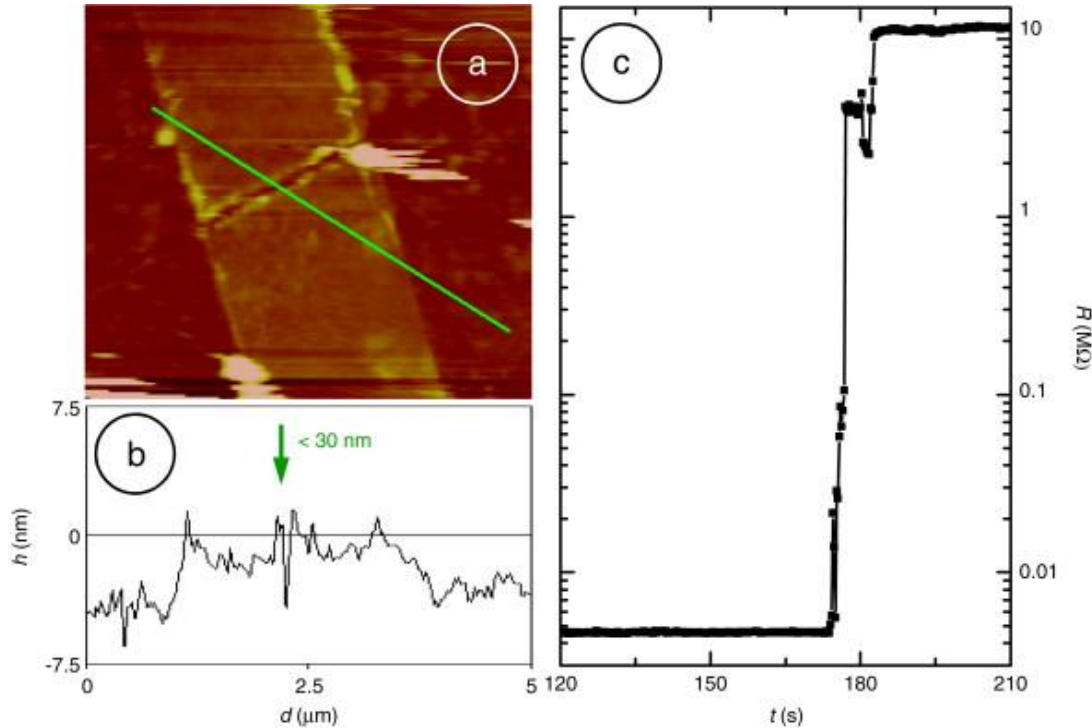
# SPM litográfia - AFM

Másik lehetséges módszer, a lokális anódikus oxidáció (local anodic oxidation). Ehhez vezető AFM-re van szükségünk. Feszültséget kapcsolva a tű és a minta közé, eltudjuk oxidálni a grafént. A feszültség változtatásával és a tű mozgásával, létrehozhatunk különböző alakzatokat a grafénből.



# SPM litográfia - AFM

Ezzel a technikával legfeljebb 30 nm-es vágási szélesség érhető el.



Appl Phys Lett 2008;93:093107-1-3.



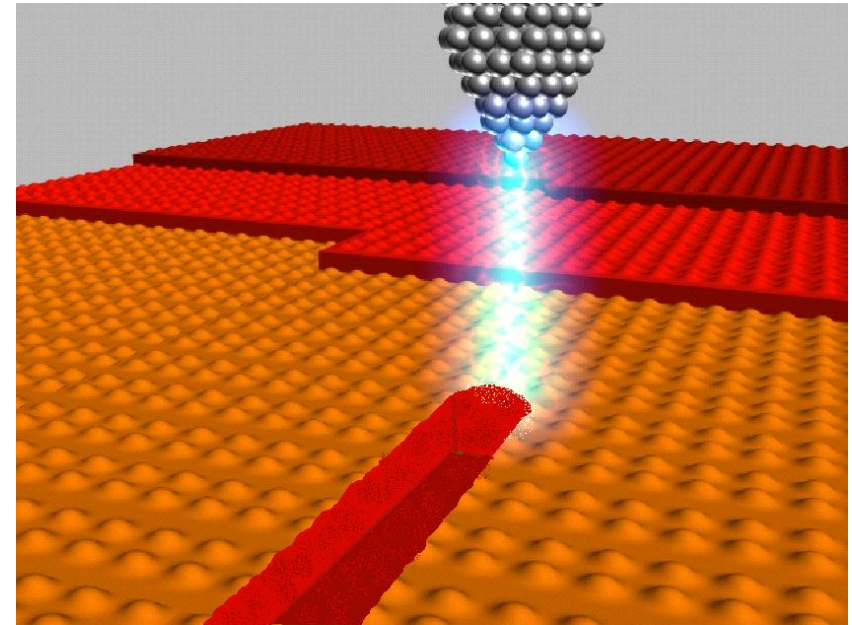


# SPM litográfia - STM

- A vágás a türe kapcsolt „nagy” feszültséggel lehetséges!
- Tapasztalat: szabad levegőn jobb hatásfokú a marás mint UHV-ban.
- Ez az oxigén és víz jelenlétének köszönhető. A vágás során a felületet eloxidáljuk. Így távolítjuk el a szén atomokat.

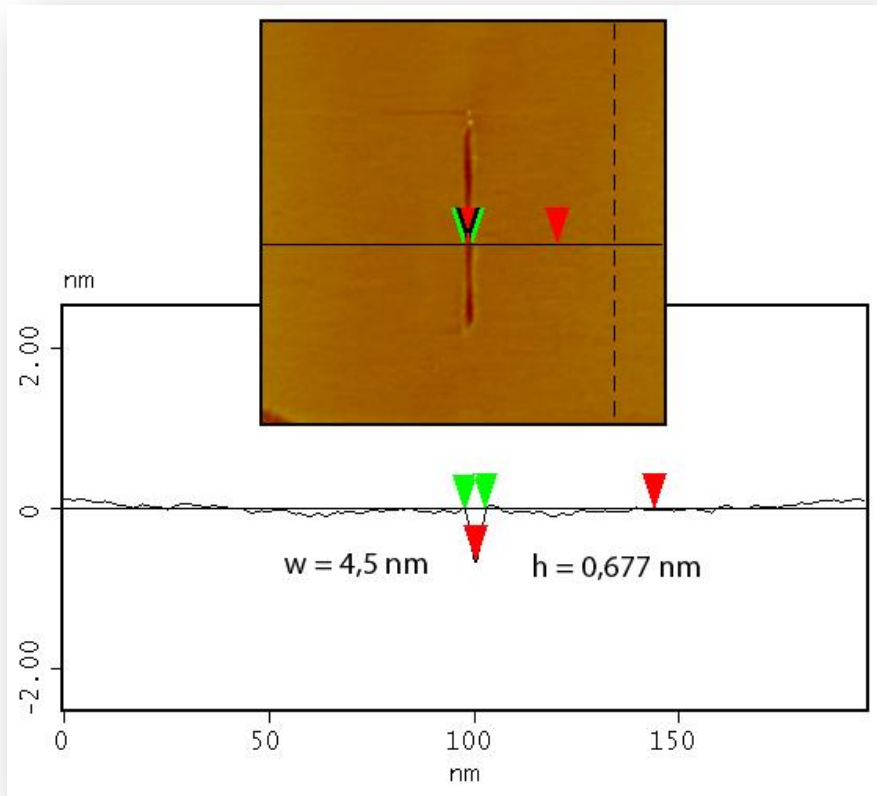
A tüt a kívánt alakzatnak megfelelően mozgatva bonyolult struktúrák is létrehozhatók!

**Tipikus mozgatási sebesség:  
1 - 5 nm/s**



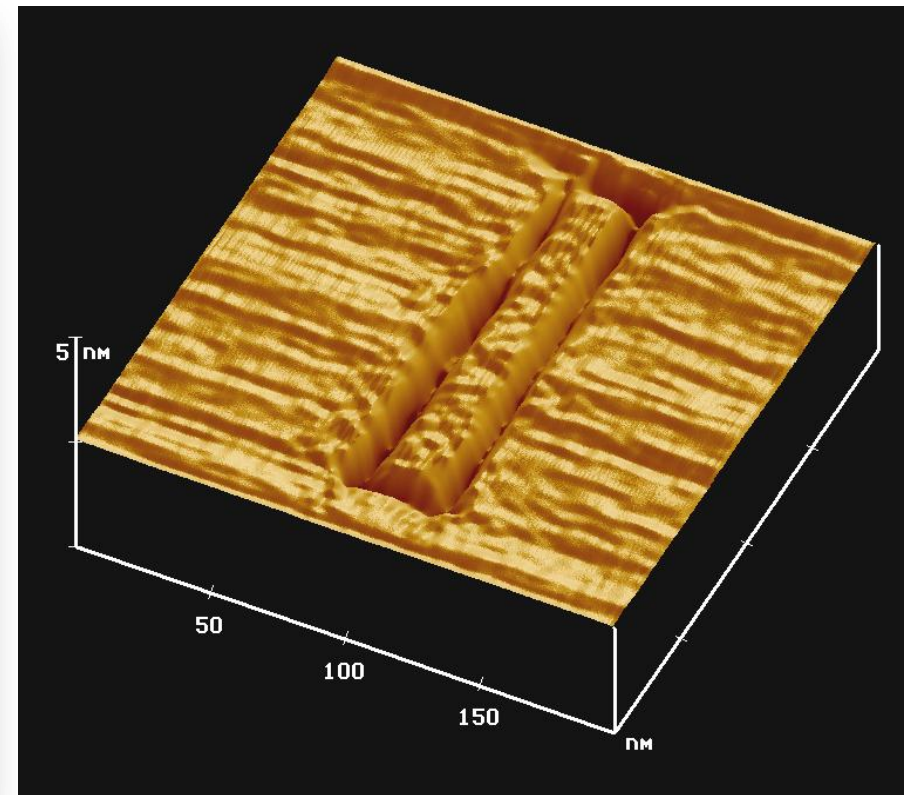
# SPM litográfia - STM

Egyetlen vonal vágása.



Phys. Status Solidi B, 247, 4, 896-902, (2010)

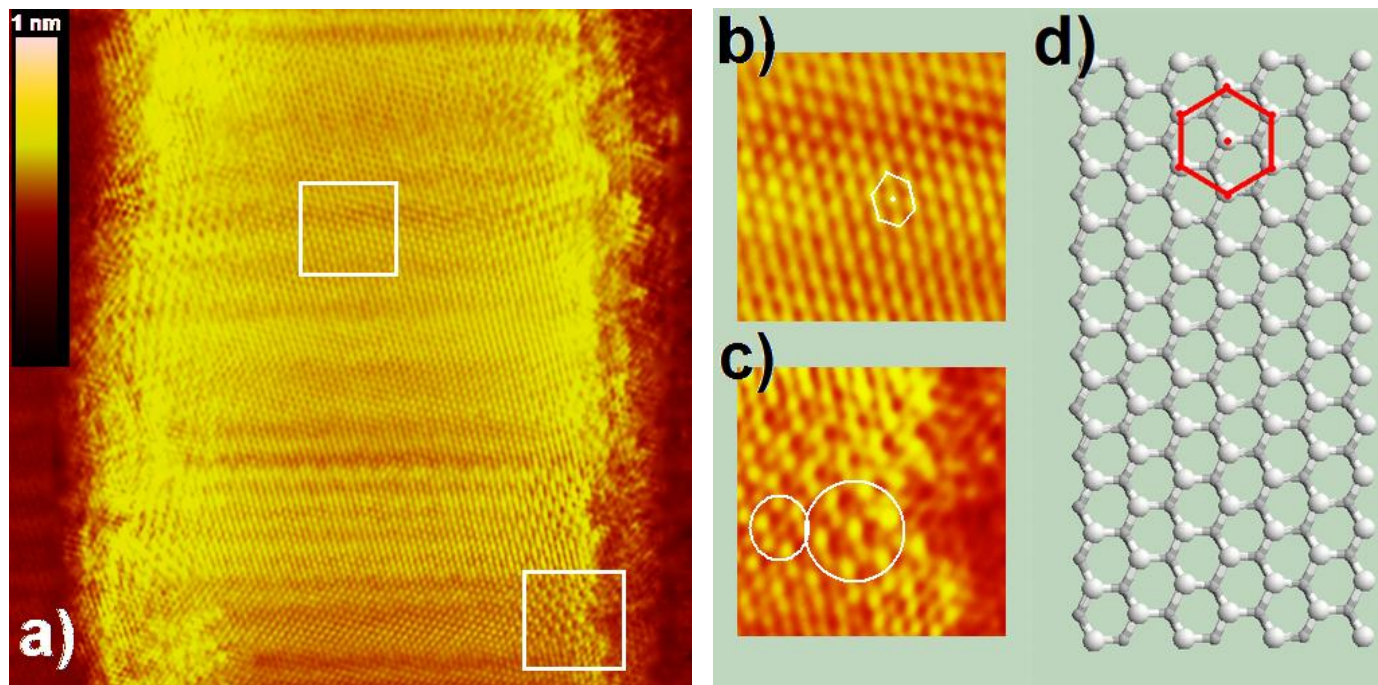
10 nm széles, 150 nm hosszú grafén nanoszalag STM képe



Nature Nanotechnology, 3, 397 – 401 (2008)



# SPM litográfia - STM



Leképzési üzemmódban **atomi felbontás** a kivágott nanoszalagon

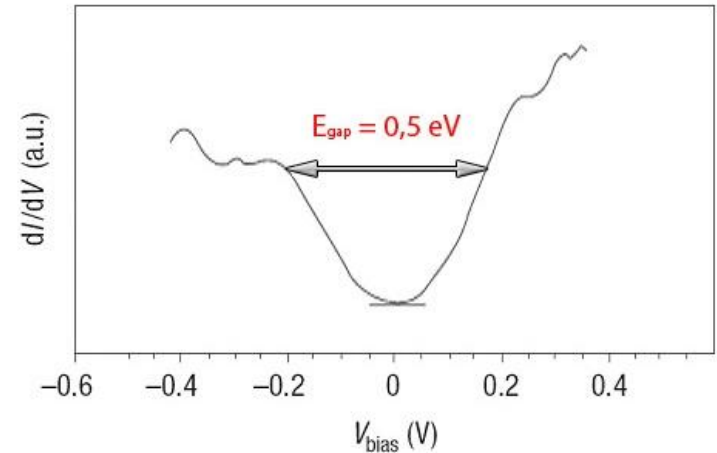
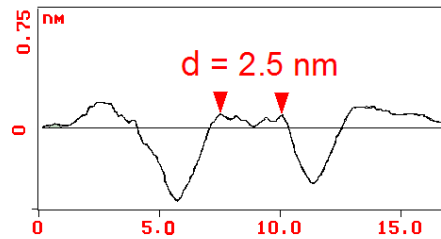
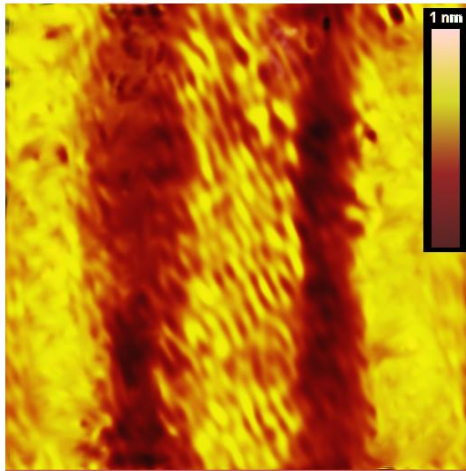
- (a) 15 nm széles grafén nanoszalag atomi felbontású STM képe
- (b) atomi felbontás a szalag közepéről (melyből a **szalag kiralitása is meghatározható**)
- (c) elektronszerkezeti **szuperstruktúrák jelenléte a széleknél – elektronszóródás**
- (d) A szalag kiralitásának beazonosítása az STM kép alapján (közel cikk-cakk)





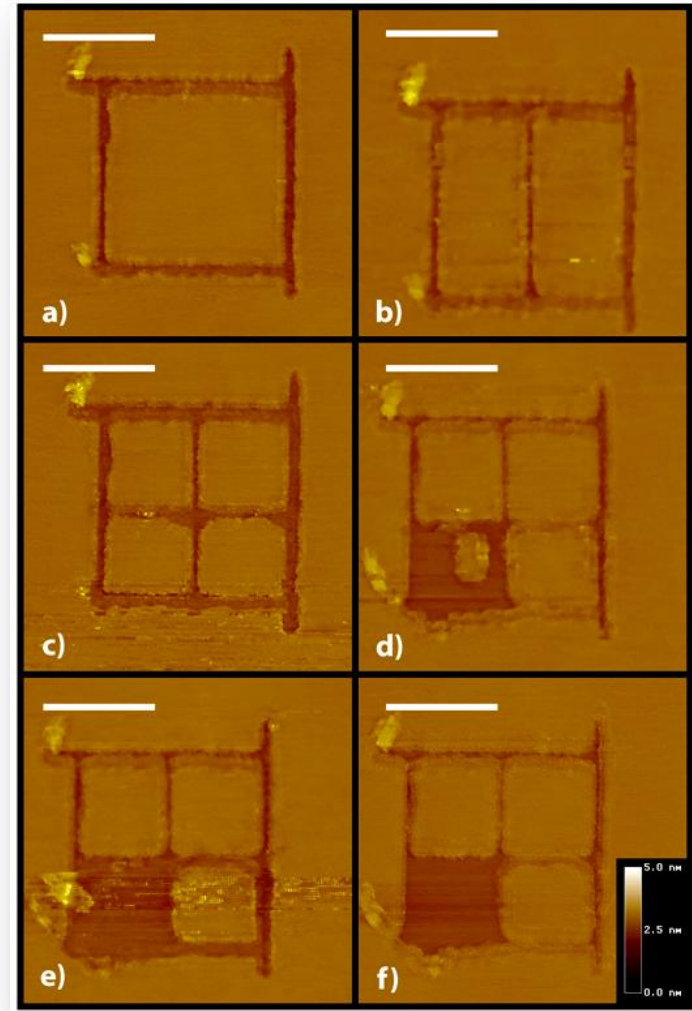
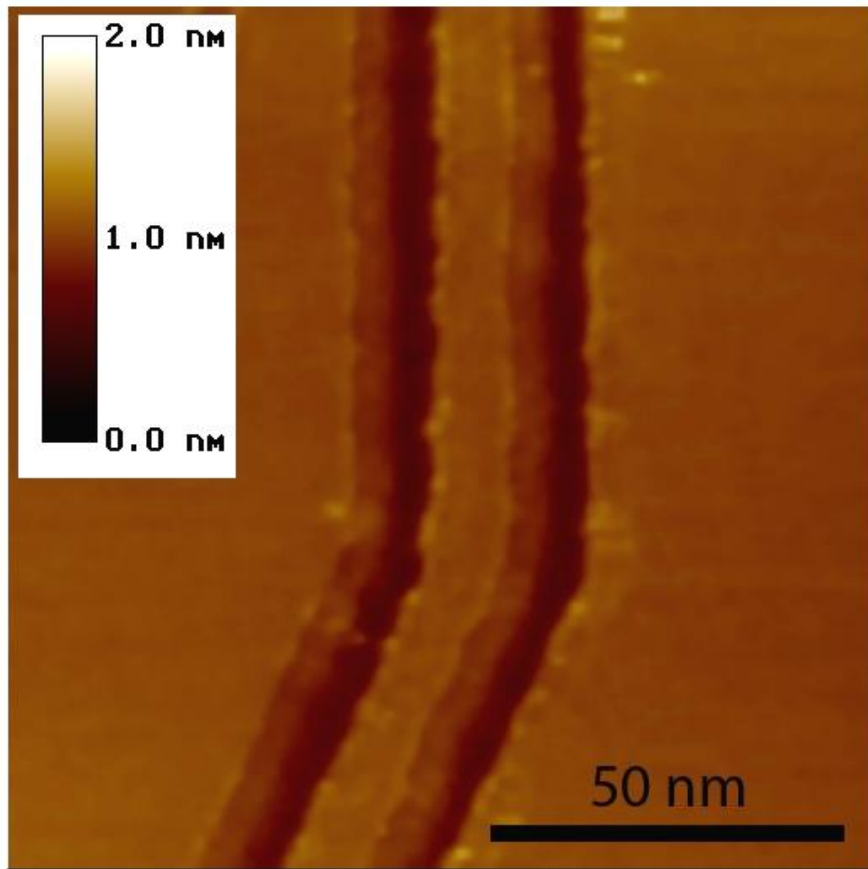
# SPM litográfia - STM

Világ legkeskenyebb szén nanoszalagja, **2.5 nm** széles, ami kevesebb mint 20 atomot jelent. Kimutatható, hogy benne a tiltott sáv szélessége **0,5 eV**, ami azt jelenti, hogy ez már szobahőmérsékleten működőképes elektronikára alkalmas!



Nature Nanotechnology, 3, 397 – 401 (2008)

# SPM litográfia - STM



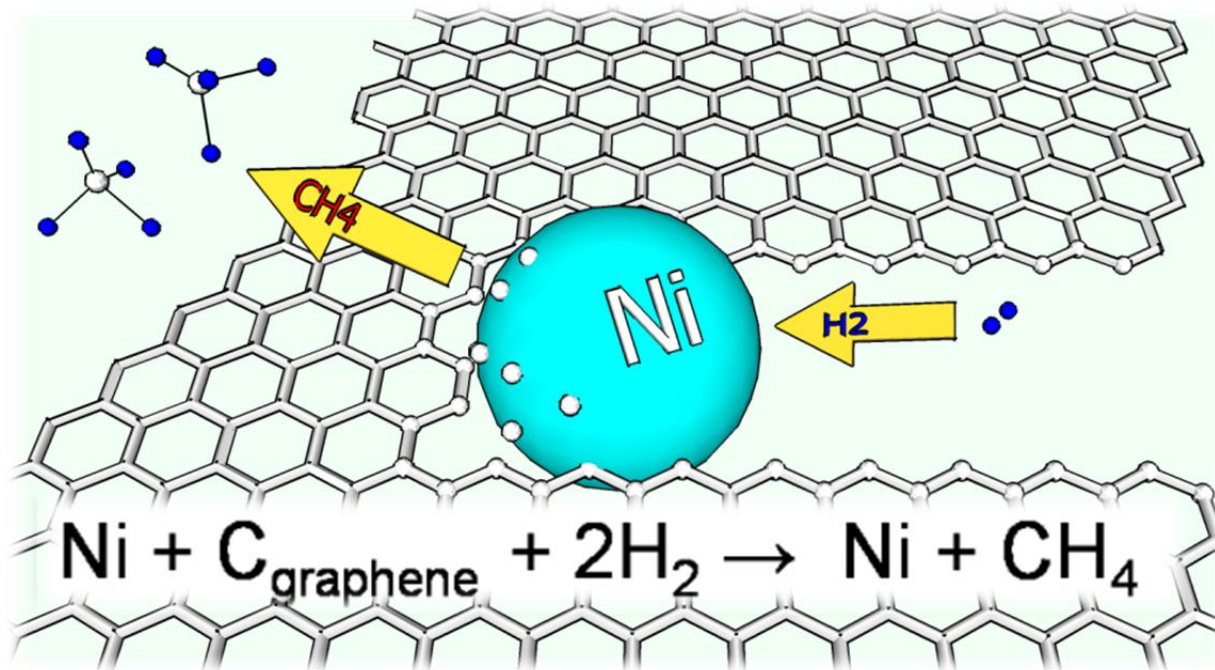
Nature Nanotechnology, 3, 397 – 401 (2008)





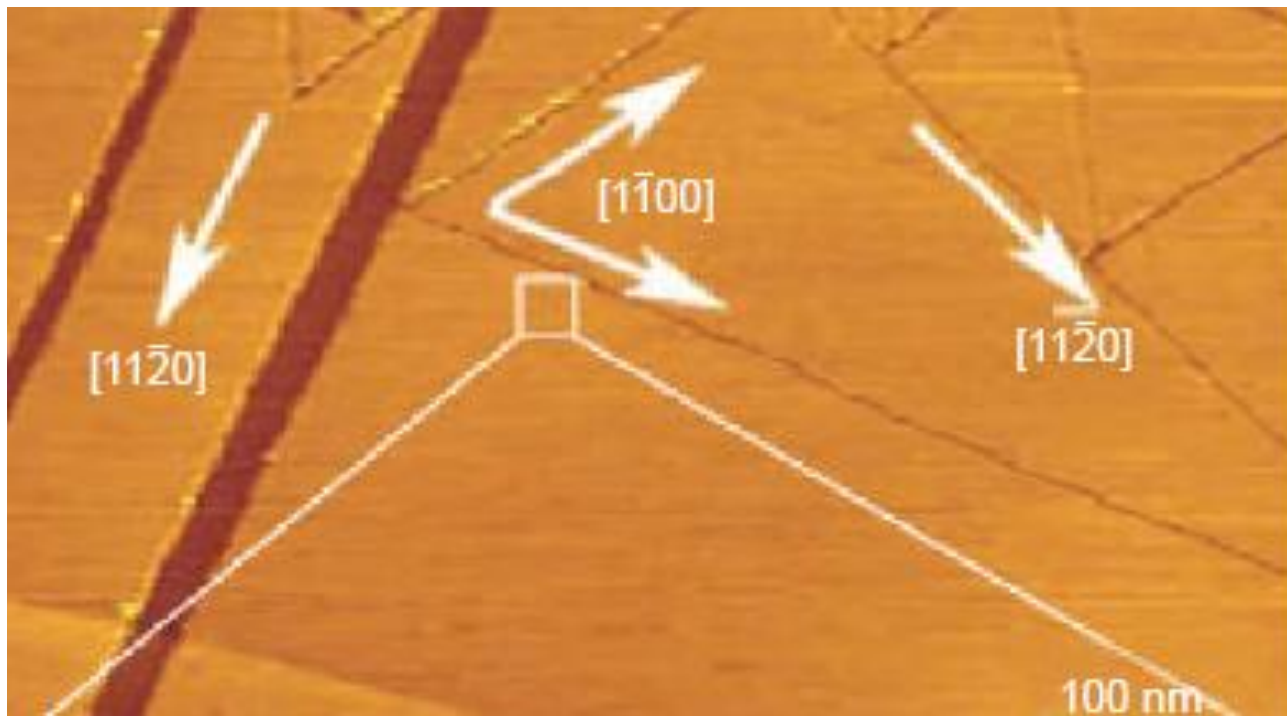
# Nanorészecskékkel való marás

A folyamat a szén katalitikus hidrogenizálása. A periódusos rendszer VIII. csoportjának ilyen reakciója széles körben tanulmányozott. A nikkelt nanorészecskék nagysága 1-40 nm. Hőkezelve Ar/H<sub>2</sub> gázkeverékben a részecskék diffúzióval mozogva vájatokat hoznak létre.



# Nanorészecskékkel való marás

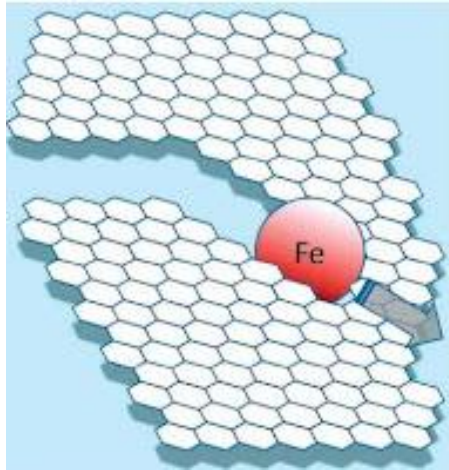
A folyamat a szén katalitikus hidrogenizálása. A periódusos rendszer VIII. csoportjának ilyen reakciója széles körben tanulmányozott. A nikkel nanorészecskék nagysága 1-40 nm. Hőkezelve Ar/H<sub>2</sub> gázkeverékben a részecskék diffúzióval mozogva vágatokat hoznak létre.



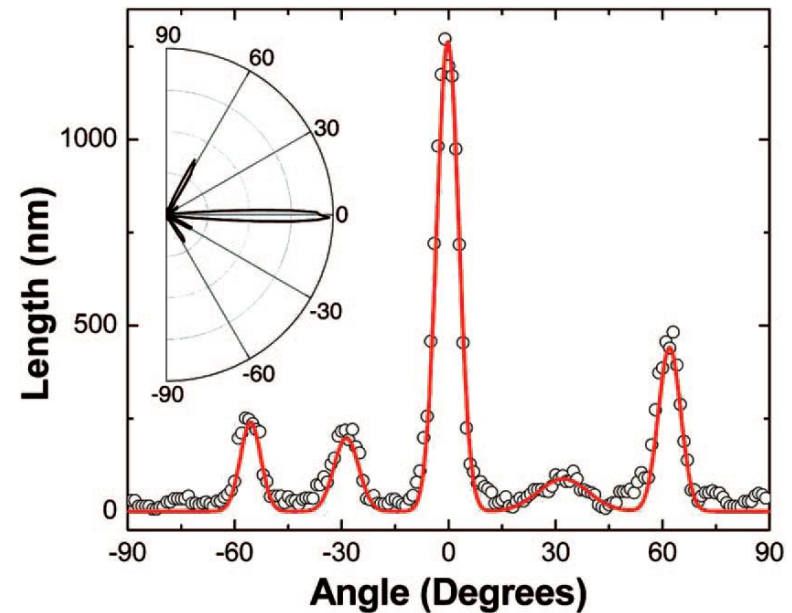
Nano Lett., 2008, 8 (7), 1912-1915



# Nanorészecskékkel való marás

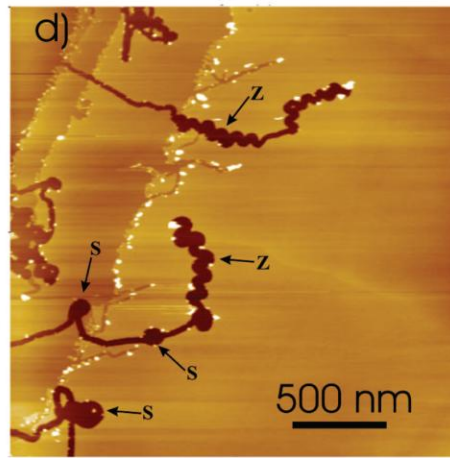
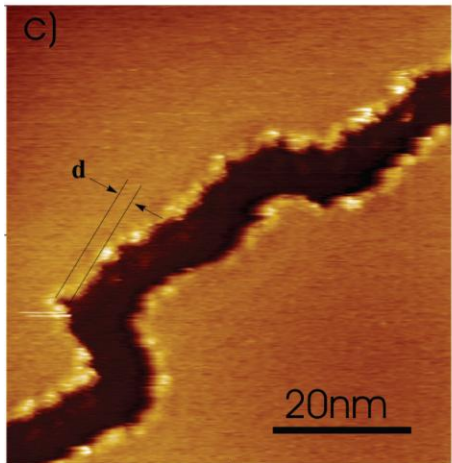
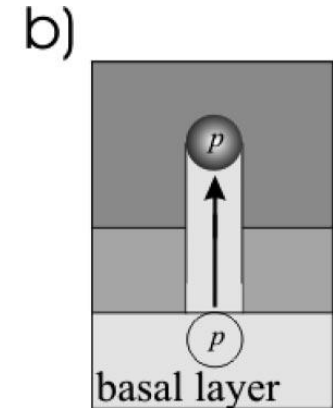
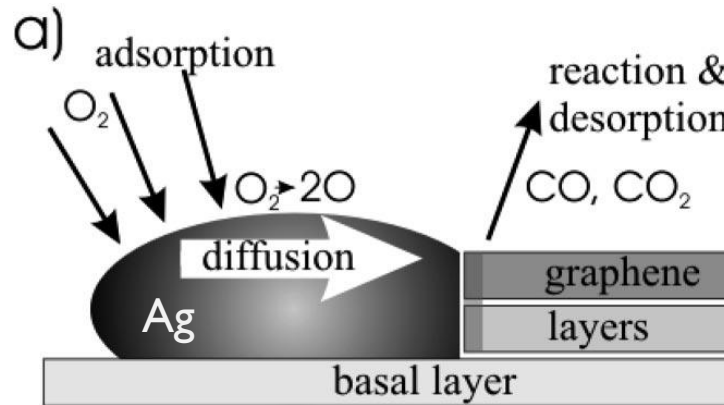
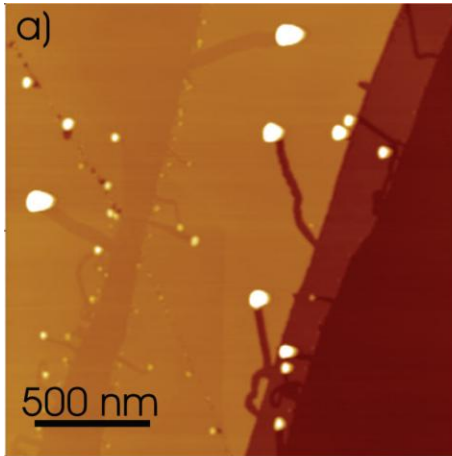


A vágási folyamat megegyezik az előbbivel.



Nano Res., 2008, 1: 116-122

# Nanorészecskékkel való marás



A marási folyamat a következő: magas hőmérsékleten az oxigén kémiaailag adszorbeálódik a nanorészecskébe, ami aztán eloxidálja a szén atomokat az éléknél. Ezek a nanorészecskék diffúzióval mozognak a felületen.

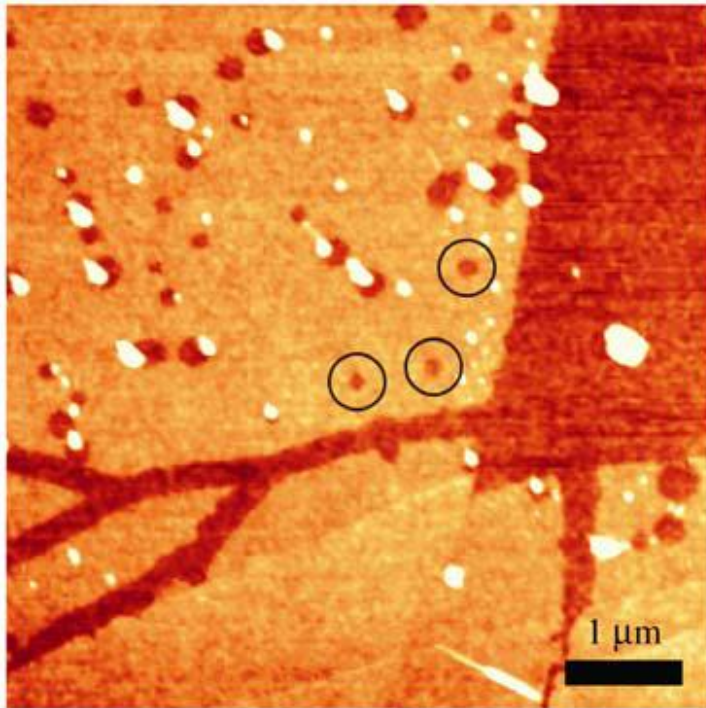
Nano Lett., 2009, 9 (1), 457-461





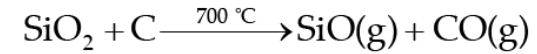
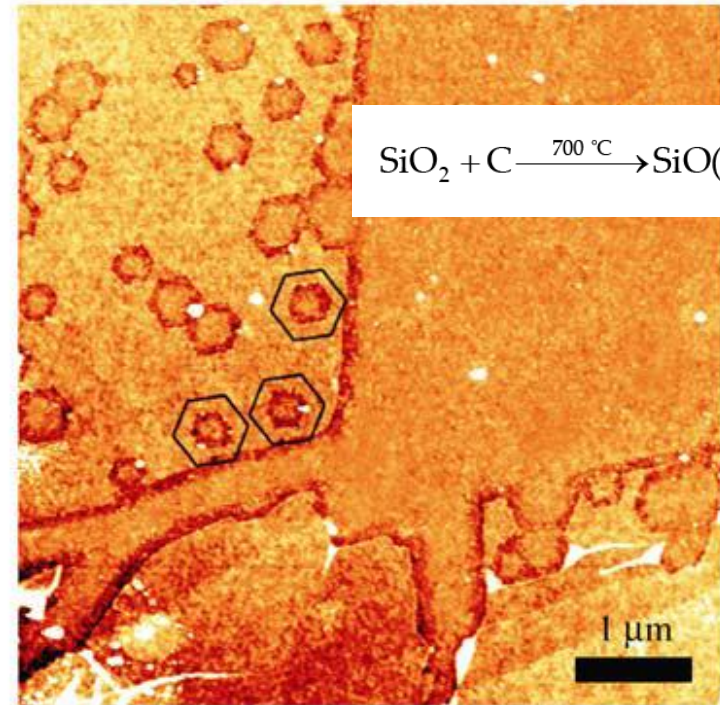
# Karbotermikus marás - CTE

O<sub>2</sub> N<sub>2</sub> gázkeverék, 500 °C, 40 perc



(a)

Ar gáz, 700 °C

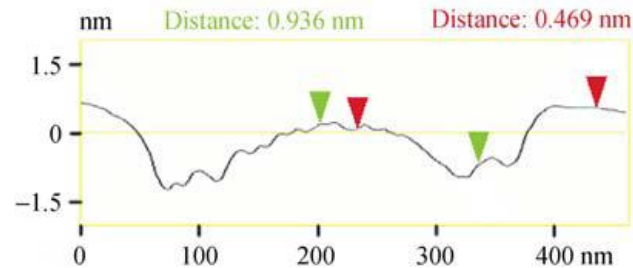
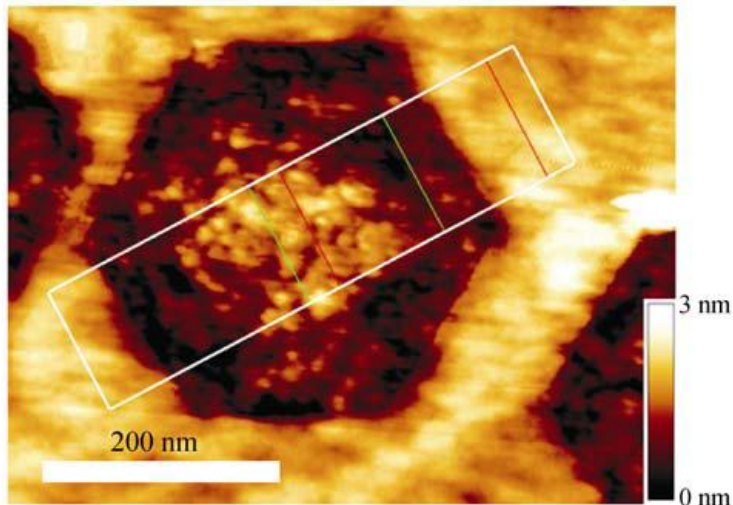


(b)

Nano Res (2010) 3: 110–116



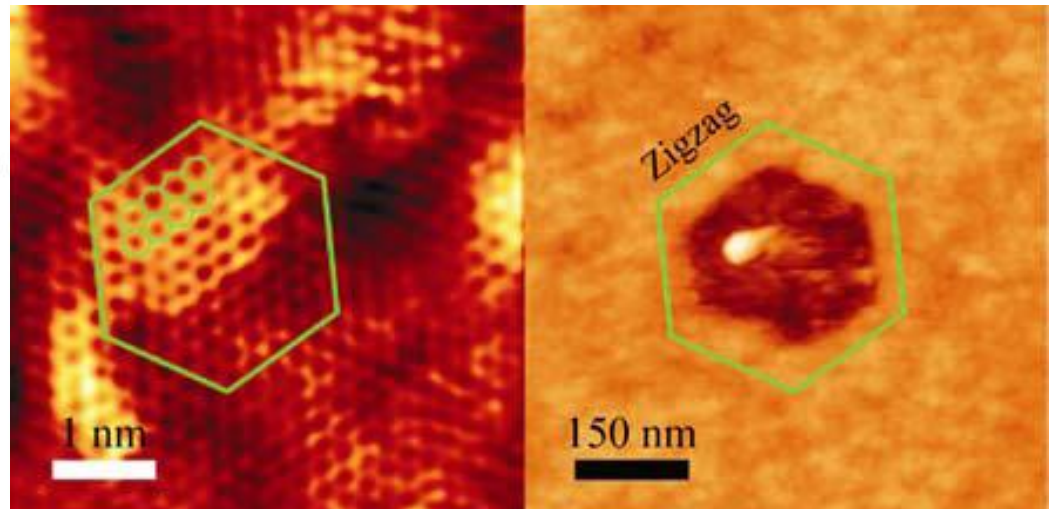
# Karbotermikus marás - CTE



(a)

A vonalmetszeten jól látszik, hogy a marási folyamat közben a  $\text{SiO}_2$  is „fogy”

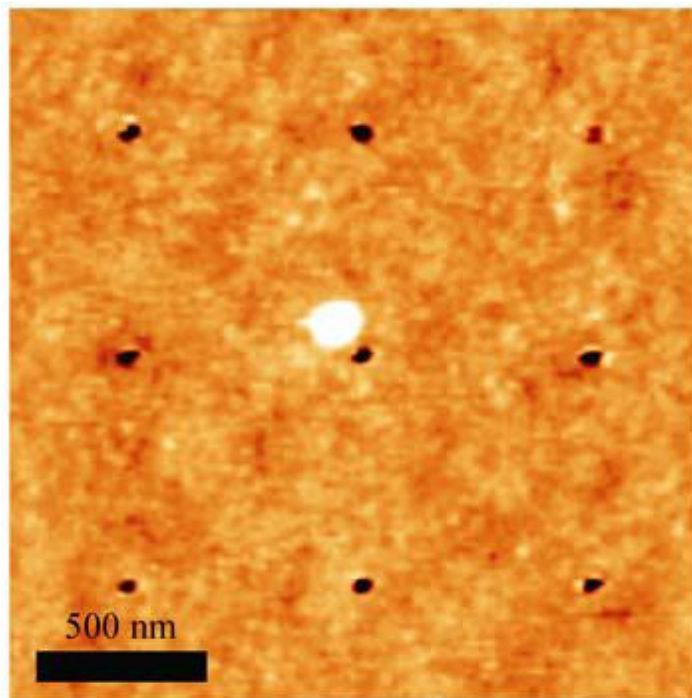
A hatszög élei **cikk-cakk** típusúak!



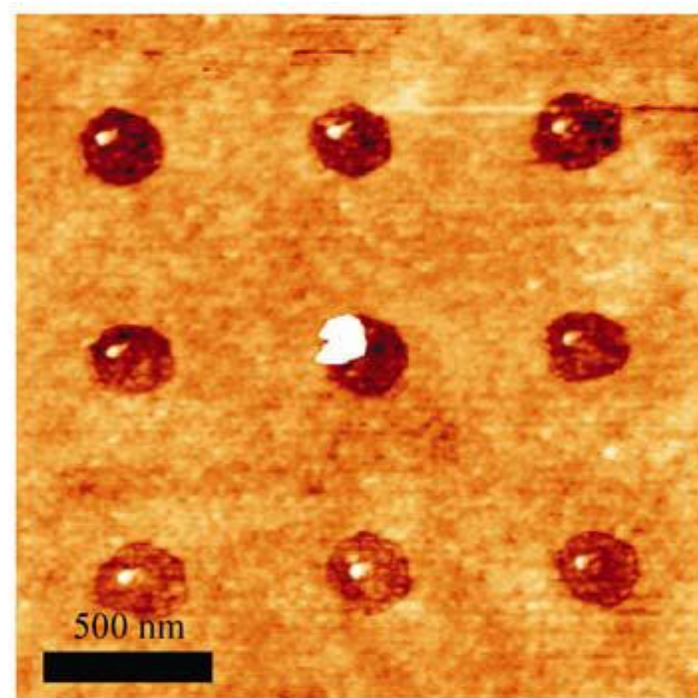


# Karbotermikus marás - CTE

A hatszögek helye jól inicializálható, előre meghatározott hálózatokat lehet növeszteni!



(a)



(b)

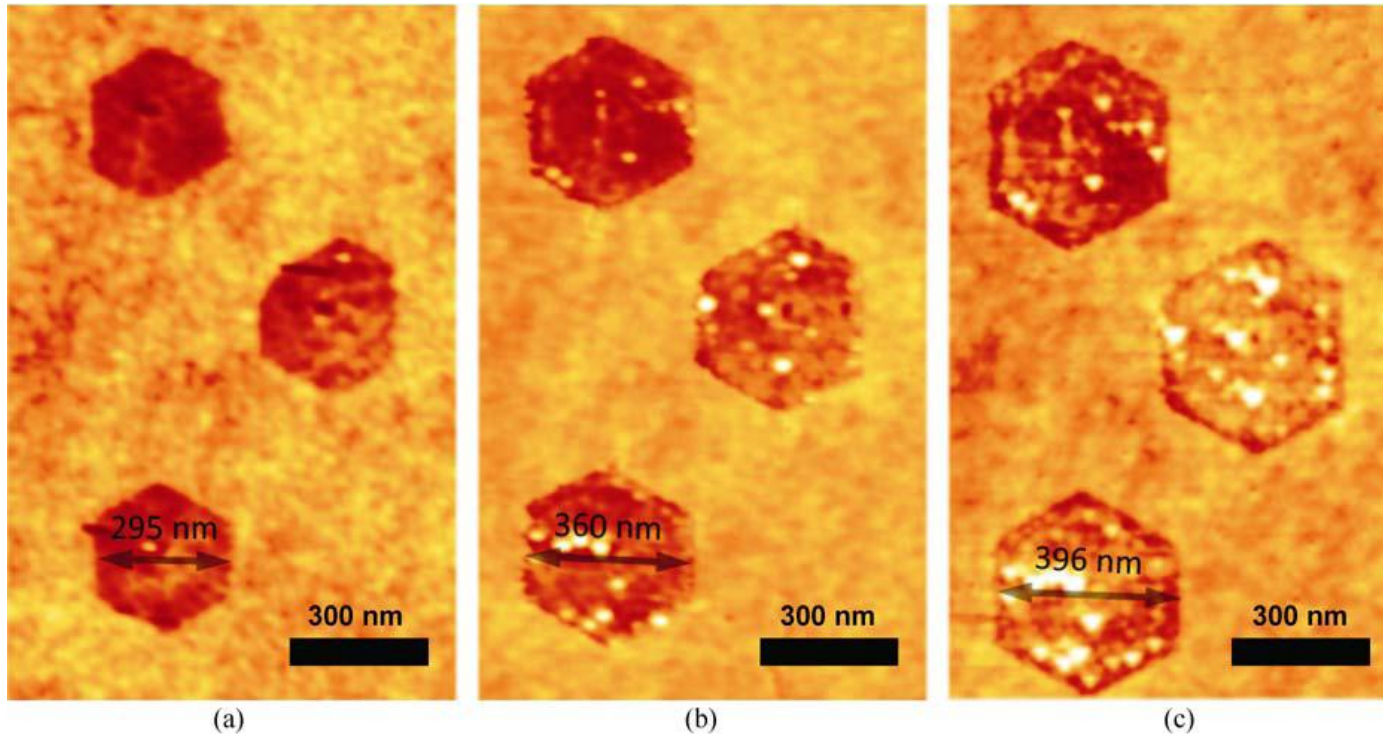
Nano Res (2010) 3: 110–116



# Karbotermikus marás - CTE

A folyamat jól szabályozható, a hőkezelés időtartalmával!

Hőkezelés időtartalma



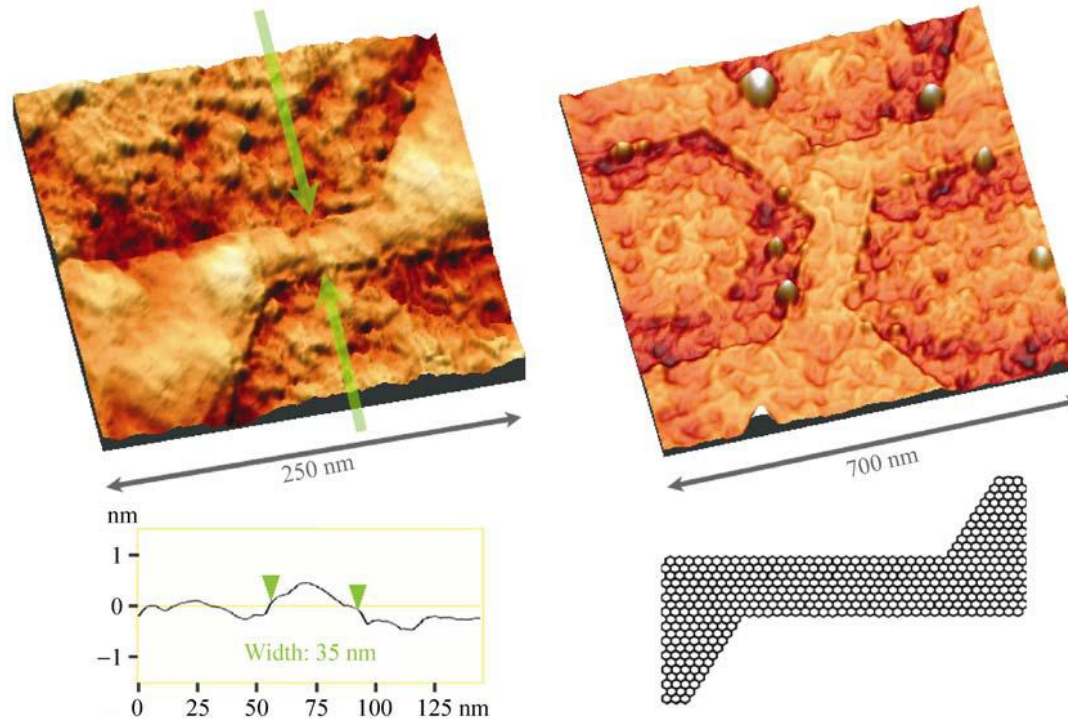
Nano Res (2010) 3: 110–116





# Karbotermikus marás - CTE

Jól meghatározott szélességű **szalagokat** és **Y elágazásokat** lehet létrehozni



Nano Res (2010) 3: 110–116

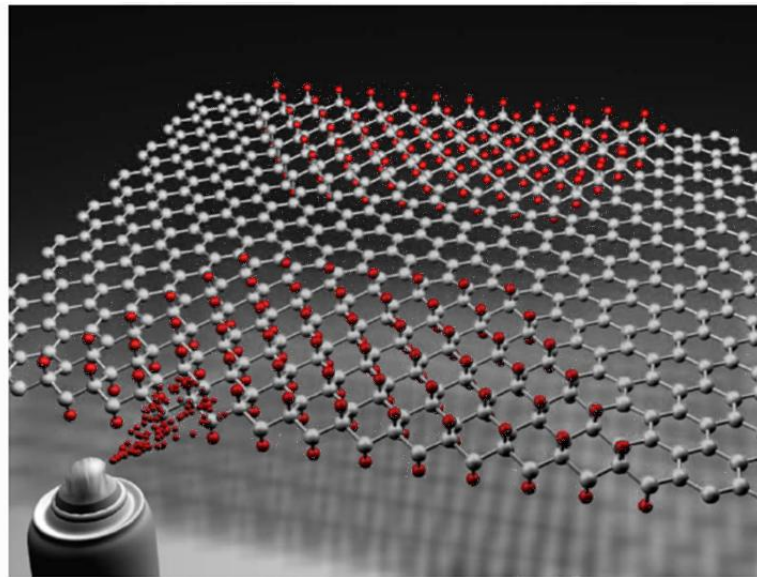


# Doppolás - adalékolás

---

A doppolás azt jelenti, hogy szén atomoktól különböző atomokkal „szennyezzük” a grafént. Ezek az atomok lehetnek például hidrogén, nitrogén, fluor, oxigén stb.

Ezek az atomok, hozzákapcsolódhatnak a szén atomokhoz, vagy helyettesíthetik is őket. Így lokálisan megváltozhat a grafén tulajdonságai, például a vezetőképessége.

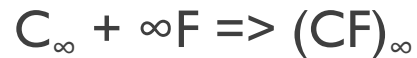


# Doppolás - adalékolás

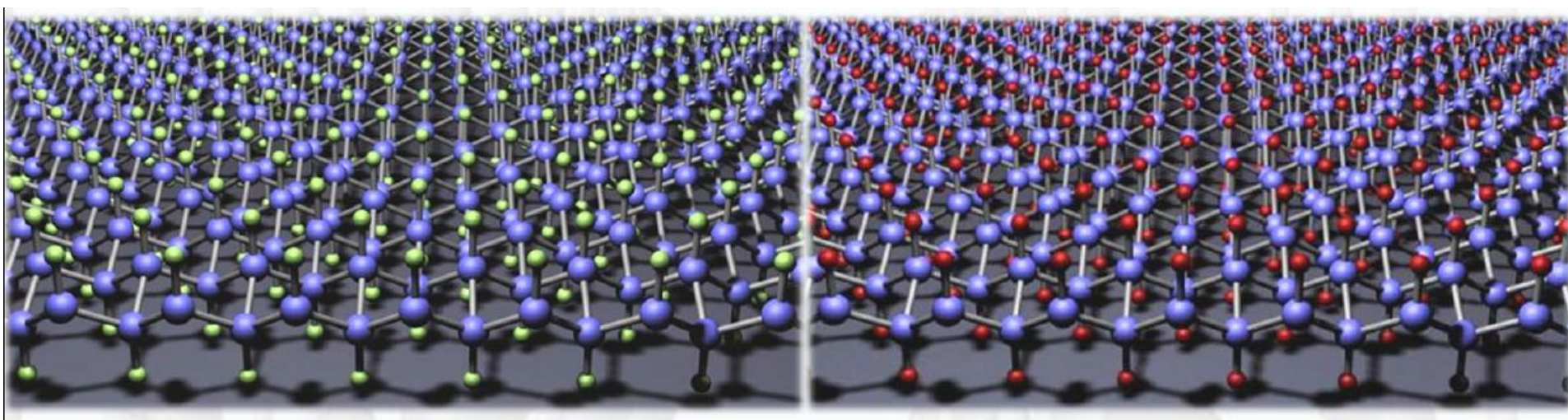
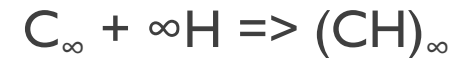
---

Két nevezetes módosulat

Fluor + grafén = fluorógrafén

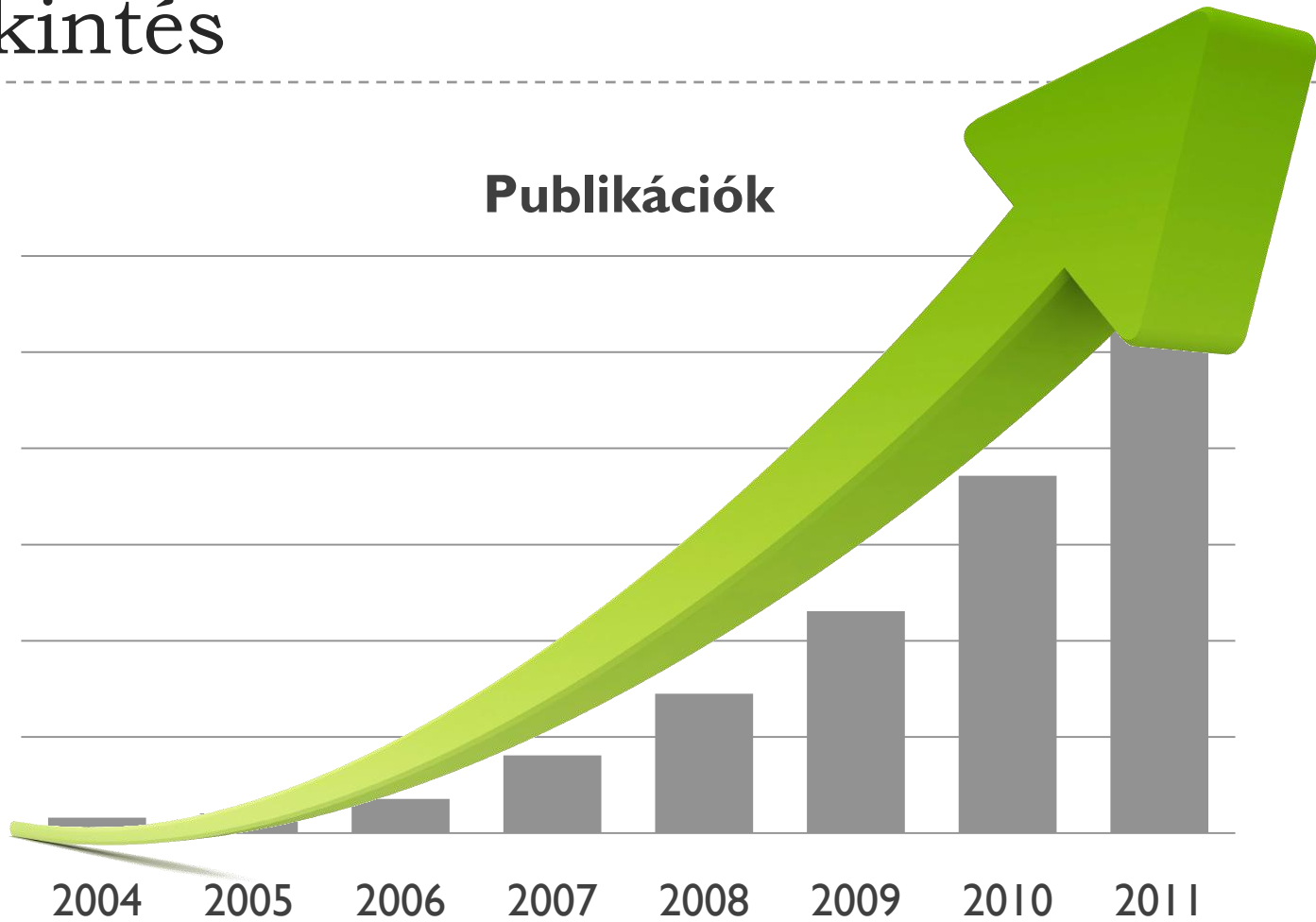


Hidrogén + grafén = grafán



# Kitekintés

## Publikációk





---

Köszönöm a figyelmet!

