



OXIGÉNNEL INTERKALÁLT GRAFÉN - Cu(110) RENDSZER LOKÁLIS ELEKTRONSZERKEZETÉNEK VIZSGÁLATA

Tudományos diákköri dolgozat

2018

Szombathy Dominik

BME TTK Fizika Bsc

Témavezető:

Nemes-Incze Péter

MTA, Energiatudományi Kutatóközpont,

Topológia Nanoszerkezetekben Lendület Csoport



Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
1.1. A grafén	1
1.2. Mérési módszerek	7
2. Eredmények	10
2.1. Áttekintés	10
2.2. Atomi szerkezet	13
2.3. További felületi jelenségek	18
2.4. Elektronszerkezet	20
2.5. Finomszerkezet	24
3. Összefoglalás és kitekintés	27
4. Függelék	31

Kivonat

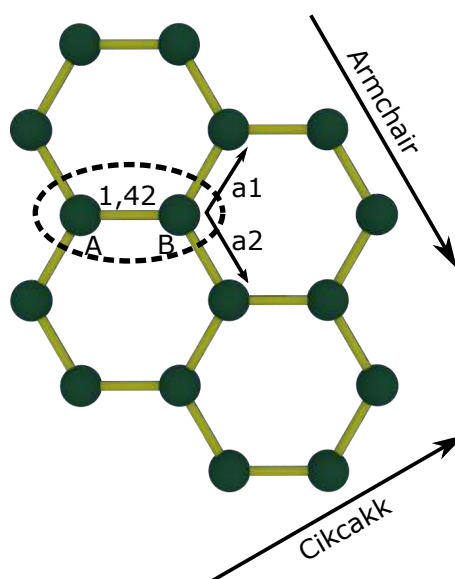
A grafén elektronszerkezete napjainkban már jól ismertnek mondható, azonban hordozóként használt kristályok perturbáló hatása jelentősen meg tudja változtatni azt. Ez a perturbáció egyrészt a grafén és a hordozó kristályrácsai között kialakuló szuperrácsként nyilvánul meg. Az ún. Moiré szuperrács potenciál akár tiltott sávot is nyithat az egyébként elektromosan vezető grafénban. A dolgozatom egy ilyen szuperrács rendszert vizsgál.

A vizsgált rendszer Cu(110) egykristály felületére növesztett grafén, valamint a grafén és réz felületek között kialakult oxigén szuperrács. Az oxigén, nyomástól és hőmérséklettől függően többféle konstrukcióban jelenhet meg a réz (110) felületen. Dolgozatomban megmutatom, hogy a grafén stabilizálja a réz felületen kialakuló (6x2)-es periodicitással interkalált oxigén rácsot. Ez egy meglepő jelenség, hiszen a csupasz réz felületen ez a szuperrács csak szűk hőmérséklet és oxigén koncentrációs tartományban stabil. Alacsony hőmérsékletű, pásztázó alagútmikroszkópos vizsgálatokkal atomi skálán vizsgáltam a grafén-oxigén-réz rendszer lokális elektronszerkezetét. Rendszerünk érdekessége, hogy a nem teljes oxigén lefedettség következtében egy kontrasztos képet kapunk az új szuperrács és az oxigén nélküli területek elektronszerkezetének különbségéről.

1. Bevezetés

1.1. A grafén

A több mint egy évtizede felfedezett^[1] grafén iránti érdeklődés koránt sem csillapodott az évek alatt. Ez volt az első, hordozó hiányában is stabil 2 dimenziós kristály amit megfigyeltek a természetben, annak ellenére, hogy előállítás - egy kis szerencsével - meglehetősen egyszerű. Két csoportra tudjuk osztani ezen módszereket: mechanikai exfoliáció és hordozóra történő növesztés. Mechanikai exfoliáció folyamán azt használjuk ki, akár egy ragasztószalag segítségével, hogy a grafit kristály grafén síkjai között lévő kötések gyengébbek (0.05 eV) a síkbeliekénél (7.3 eV)^[2, 3], ezáltal szétválásuk a síkokra párhuzamosan a legvalószínűbb. Ezzel akár egyrétegeket is elő tudunk állítani. A dolgozatomban vizsgált minta kémiai gőzfázisú leválasztás módszerrel készült. A módszer lényege, hogy nagy hőmérsékleten (1000°C), H_2 és CH_4 jelenlétében fém felületeken grafén réteg növekedik. A fém felület a mi esetünkben egy réz egykristály (110) felülete volt.



1. ábra. Grafén kristályszerkezete, jelölve rajta a kétatomos bázis és azok rácsvektorai; Két szénatom közötti távolság Å-ban értendő; A két külső nyíl pedig a két nevezetes "Cikcakk" és "Armchair" irányokat jelöli;

A grafén struktúrája, ahogy az a [1]. ábrán is látszik szabályos hatszög vagy méhsejtrácsnak is nevezett rács. Ezen elrendeződés kialakulását a grafén síkjában lévő három sp^2 hibrid orbitál 120° -os szöge adja, melyek egész egyszerűen az egyes szénatomok $2p_x$ és $2p_y$ orbitáljainak keveredése a $2s$ -el. Minden szénatom három szomszédja között ez az sp^2 alkotja a σ

kötést, a maradék ezekre merőleges $2p_z$ pedig a π kötést^[4, 5].

A grafén kristály elemi cellája két szénatomot tartalmaz, hiszen két szomszédos atom környezete eltérő. Így, a periodikus grafén kristály felépíthető egy kétatomos bázissal (A-B) ami a Bravais rács [1]^[6, 4, 7]. A két bázisnak választható szénatom között a távolság 1.42 \AA , mely az egyszeres ($\sigma - 1.35 \text{ \AA}$) és a kétszeres kötések ($2\pi - 1.47 \text{ \AA}$) átlaga. Ugyanezen az ábrán a két jelölt rácsvektor:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} (3, \sqrt{3}) \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2} (3, -\sqrt{3}) \quad (1)$$

ahol a megegyezik a grafén rácsállandójával (1.42 \AA).

A grafén elektronszerkezetének vizsgálatát elégséges a delokalizált π elektron rendszere szűkíteni. Az atomonként egy π elektron képezi a Fermi szint környéki sávokat, amelyek szoros kötésű közelítéssel kiszámolhatók. A közelítés alapja, hogy nagy rács távolságú kristályokban az "izolált" atomok elektron hullámfüggvényeinek szuperpozícióját, Bloch-tételnek megfelelő alakjukban használjuk a valós kristályok energiáinak leírására:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} [\Phi_A(\vec{k})\varphi_A(\vec{r} - \vec{R}) + \Phi_B(\vec{k})\varphi_B(\vec{r} - \vec{R} - \vec{d})] \cdot e^{i\vec{k}\vec{R}} \quad (2)$$

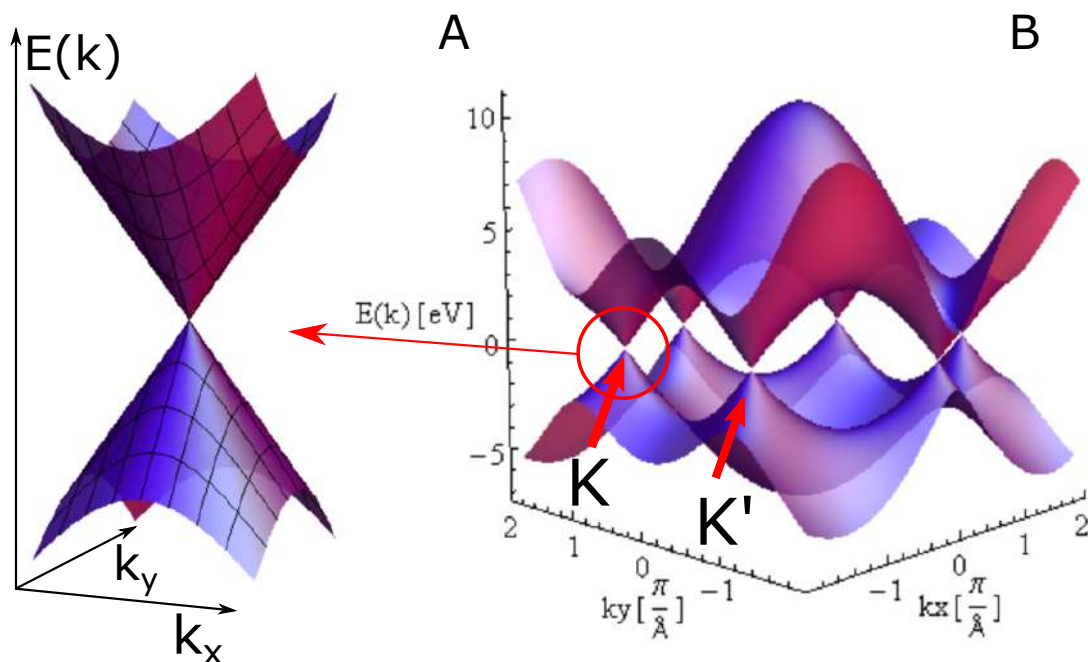
ahol, $\Phi_{A,B}$ az A illetve B jelölésű alrácson lokalizált p_z hullámfüggvényeket jelöli. A \vec{d} két szomszédos szénatom közötti távolság, illetve N pedig a normálási faktor.

Ennek eredményeképp két energianívót kapunk^[8], amelyeket az alábbi összefüggés határoz meg:

$$E^\pm(\vec{k}) = \frac{\epsilon_0 \pm \gamma_0 |f(\vec{k})|}{1 \mp s_0 |f(\vec{k})|} \quad (3)$$

ahol γ_0 az atomi szomszédok közti átfedési integrál. Ez a paraméter és s_0 elméleti számítások alapján, vagy pedig kísérletileg meghatározandóak. Továbbá, ϵ_0 az energia (on-site energy), amit a $2p_z$ -orbitálhoz rendelünk. Ez utóbbi minden szénatom esetében egyezik ($\epsilon_0 = \langle \varphi_A | \hat{H} | \varphi_A \rangle$), emiatt értelmezhetjük egy energiabeli eltolásnak is. Az (3) kifejezésben E^+ -t vezetési, E^- -t vegyérték sávnak nevezik, melyeket a Brillouin-zóna közelében ábrázolva a [2.B].ábrán látható sáv szerkezetet kapjuk. Aszimmetrikus jellegét az s_0 paraméter adja mely a legegyszerűbb tight-binding közelítésben zérus.

A tiszta grafén Fermi szintje, az $E(\vec{k}) = 0$ -nál található, ahol találkozik a vezetési és vegyérték sáv is a Brillouin-zóna K vagy K' pontjaiban. Egyedül ezeken a pontokon egyezik



2. ábra. (A) - A grafén K és K' pontjain lévő Dirac-kúp. (B) - A Brillouin-zóna környékén ábrázolt vezetési és vegyérték sáv energia-hullámszám grafikonja.

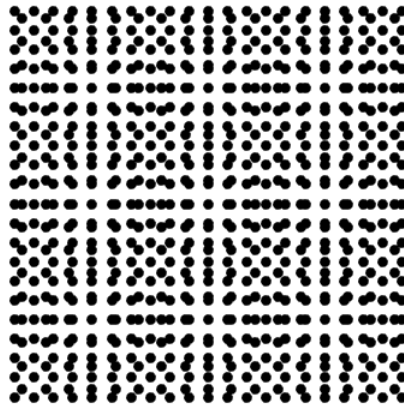
meg a két sáv energiája, melyek közvetlen környezetét szokás külön, az úgynevezett Dirac-kúppal (angolul Dirac-cone) szemléltetni, melyen a Fermi energia a sávok találkozásánál, a Dirac-pontban van, ez látható a [2.A].ábrán. A kúpok K pontok közeli linearitását az (3) összefüggés \vec{k} szerinti sorfejtéséből következik a $\vec{k} = K$ vagy K' helyeken^[9]. A kúpban nincs felhasadás hiszen a grafén rácsban megjelenő alrács szimmetria (sublattice symmetry) és az idő tükrözési szimmetria megköveteli, hogy legyen legalább egy betölthető állapot az $E = 0$ -s energián.

A grafén és a további Dirac-kúppal jellemezhető anyagok Fermi níveli körüli viselkedését, így pl. az elektromos vezetés leírását is a Dirac-egyenlettel tehetjük meg. Ennek megoldásaként a grafénbeli töltéshordozók olyan kvázirészecskék, amelyek elektromosan töltött, tömeg nélküli fermionoként viselkednek. A Dirac kúpok létezését a grafén kristály két fontos szimmetriája garantálja: az idő inverzió, illetve az alrács szimmetria^[10].

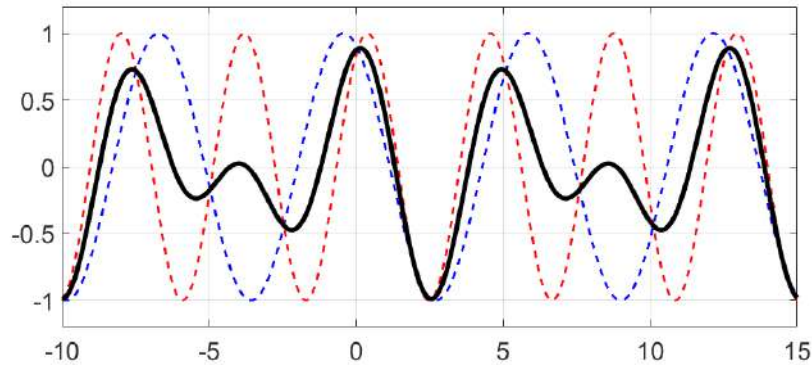
A grafén felfedezése óta fontos kutatási téma volt a Dirac kúpok alkotta elektronszerkezetnek a módosítása különböző eljárásokkal. A következőkben röviden ismertetek egy nagyon hatékony módszert arra, hogy miként lehet alakítani, személyreszabni a grafén Dirac kvázirészecskéit, a grafén rácsra helyezett, ún. Moiré szuperrácssal. Ehhez, először tekintsünk néhány egyszerű példát grafénre alkalmazott periodikus potenciálokról.

Szuperrácsok és moiré rácsok

Moiré mintázatokkal, Moiré-effektussal, feltételezhetően, már mindenki találkozhatott. Számos módon megjelenhetnek ezek a mintázatok, melyek közül a legszembeötlőbb az, ha telefonunkal lefotózzuk a monitorunkat. Ekkor többek között a telefonunk és a monitorunk pixelsűrűsége játszik szerepet az effektusban. A Moiré-mintázatok létrejöttét a egymástól eltérő, periodikus alakzatok szuperpozíciója alkotja. Ezen mintázatok saját periódusán felül, létrejöhet egy új, az adott elrendezésre jellemző periodicitás. Az előbb említett példa mellett egyszerű vonalas alakzatokon, nem koncentrikus körök esetében vagy akár hullámok szuperpozíciójánál is tapasztalhatjuk a jelenséget. Az új periódusok megjelenését a [3 és 4]. ábrán látható két egyszerű példával tudjuk demonstrálni, ahol két eltérő "rácsállandójú" négy-szögrács van egymás felé téve, illetve két eltérő (k_i) hullámszámú egydimenziós szinusz hullám és azok normált szuperpozíciója adja az új képet. Utóbbi leírását a (4) és (5) egyenletek adják, melyek példaként egy-egy szinuszos összefüggést mutatnak. A két példától eltérően a valóságban nehezebb megtalálni ezeket a periódusokat.



3. ábra. Példa a Moiré szerkezetre. Két négyzetes elrendezésű pont réteg, melyek periódusai 1 illetve 1.2 egység. Az újonnan kialakult elrendezés periódusa már nem 1 vagy 1.2, hanem 6 egység.



4. ábra. Példa az egyszerű szinusz hullámok összetételére; $k_1 = 1$ illetve $k_2 = 1.5$ esetére.

$$f_i = \frac{\sin(k_i \cdot x)}{2} \quad (4)$$

$$f_{eredő} = \frac{f_1 + f_2}{2} \quad (5)$$

Különböző periódusú és szimmetriájú kristályrácsok között is megfigyelhetővé válhatnak ezen jelenségek, melyek esetében az új periódus más szimmetriát kölcsönözhet az egész rendszernek, amin felül új elemi cellát és a résztvevő rácsok tulajdonságait figyelembe véve, módosult fizikai tulajdonságokat is jelenthetnek. Ezt és a grafén felület jellegét kihasználva - tehát azt, hogy a hordozó kristály erős befolyással bírhat az elektron szerkezetére - vizsgálhatjuk az egy és két dimenziós szuperrácsokat, amelyeket legegyszerűbben egy hordozó kristály segítségével érhetünk el. Ezek természetesen általánosan nagyobb elemi cellát és ennek következtében kisebb Brillouin-zónát (minizone) jelentenek^[11].

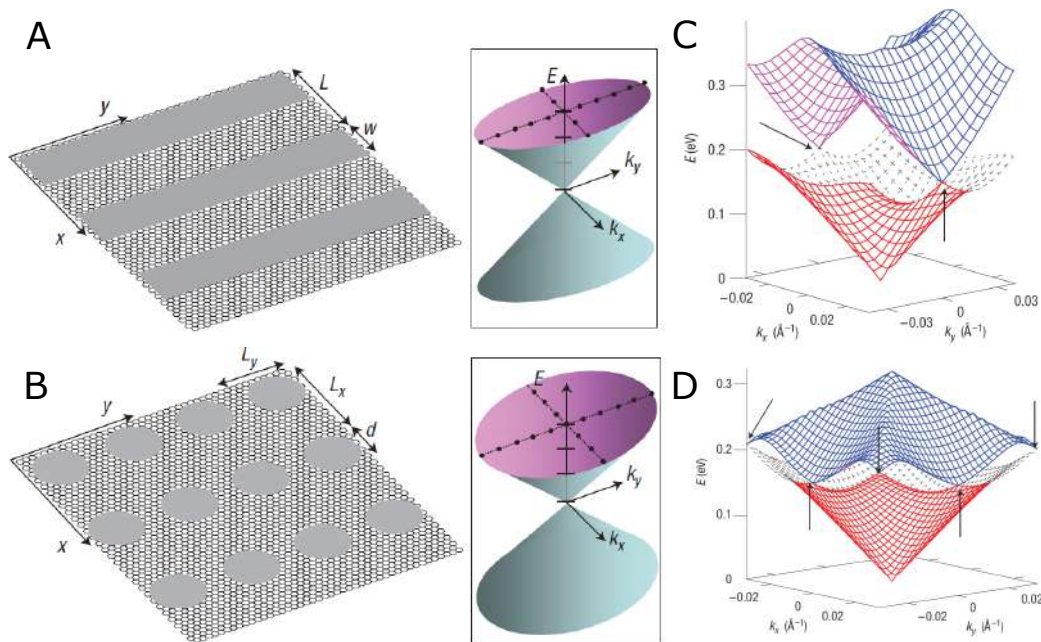
Tekintsük azt az esetet amikor egydimenziós periodikus potenciál kerül a grafén felületre [5.A]. Az első érdekes dolog, hogy ha a rákerülő periódus kisebb mint a rácsállandó ($L < 1.42\text{Å}$), akkor jelentkezhet kölcsönhatás a K és K' pontok között. Ha a periódus jóval nagyobb a rácsállandónál, ez a kölcsönhatás eltűnik és a két K pont ekvivalensnek tekinthető^[12, 13]. Emiatt elégséges leírni a rendszert csak az egyik K pontban.

Tiszta grafénban a töltéshordozók Fermi sebessége (ν_F) a Dirac-ponthoz közeli állapotokra, a \vec{k} -val párhuzamos, melynek értéke $10^6 \frac{m}{s}$ körüli nagyságrendbe esik^[14]. Egydimenziós periodikus potenciál hatására a Fermi sebesség \vec{k} függővé válik és anizotrop jelleget ölt. Az anizotrópia szemléletesen abban mutatkozik meg, hogy ν_F a legkisebb értéket akkor veszi

föl, amikor \vec{k} merőleges a periódus irányára, míg a sebesség nagysága változatlan amikor azzal párhuzamos. Ha ugyanezt a jelenséget nézzük kétdimenziós extra potenciállal [5.B], akkor azt látjuk, hogy a csoportsebesség minden irányban megváltozik, továbbra is anizotrop módon. A változás amplitúdója és annak maximum és minimum értékei a potenciál amplitúdójával változik. Hasonló módon az egydimenziós esetben is "testre szabható" ez a sebesség, ami akár azt is jelentheti, hogy míg egy irányban változatlan marad, addig egy másik irányban teljesen eltűnik. Elméletben ez nagy befolyást jelent a grafén vezetési tulajdonságainak testreszabására [12, 15].

Az előbb említett változások a sáv szerkezetben is megjelennek. A [5.C,D]. ábrákon láthatjuk a minizone-ban létrejött új sáv szerkezeteket melyekben szintén megjelenik Dirac-kúp szerű szerkezet. Ezek létezését továbbra is az idő-inverziós és az alrác szimmetria biztosítja.

Összefoglalva tehát, az extra potenciál nagy befolyással van a grafén vezetési tulajdonságaira, amely a megfelelő rácsparaméterek megtalálásával "személyre szabhatóvá" teszi a kristály elektronszerkezetét.



5. ábra. A - Egydimenziós szuperrács az úgynevezett Kronig-Penney potenciál által; És a hozzá tartozó megváltozott Dirac-kúp; B - Kétdimenziós szuperrács "muffin" típusú potenciállal; C - Az egydimenziós potenciálhoz (A) tartozó sáv szerkezet; Az extra periódikus potenciál nem minden hasítja fel a sáv szerkezetet, hiszen nem rontja le a grafénban lévő szimmetriákat. D - kétdimenziós potenciálhoz (B) tartozó sáv szerkezet. [12]

1.2. Mérési módszerek

A dolgozatba foglalt méréseket javarészt az alább tárgyalt módszerek és eszközök segítségével végeztem el.

STM

Vizsgálataimat egy alacsony hőmérsékletű ultranagy vákuumos alagútmikroszkóppal végeztem (UHV STM). Ezen összetett rendszer segítségével 5×10^{-11} Torr tartományú nyomáson tudtunk mérni, ezzel lecsökkentve az oxigén koncentrációt és további szennyeződések létrejöttének valószínűségét a mintán. Az alacsony hőmérséklet (9 K) pedig a termikus mozgás által megjelenő problémákat, mint például a termikus driftet vagy a túállapotok folyamatos változását csökkentette, ezáltal stabilabb mérési körülményeket tesz lehetővé.

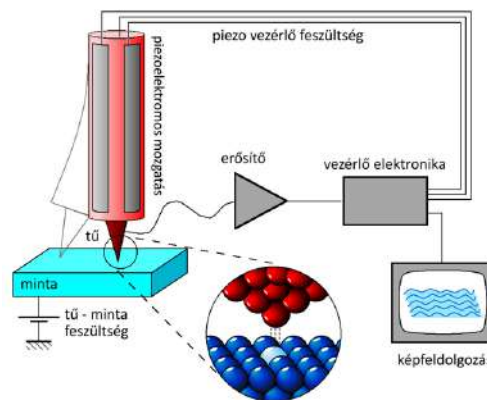
Az STM működése a kvantummechanikai alagúteffektuson alapul, ez lényegében azt takarja, hogy egy részecske olyan potenciálgátakon is áthaladhat, amelyen klasszikus esetben semmiképp nem tudna. Ezen alagútkapcsolatot a berendezés és az elektromosan vezető minta között egy hegyes, fém (Pt/Ir) tűvel érjük el. Az így kapott elrendezésben és a rendszerben lévő vákuumnak köszönhetően vezető-szigetelő-vezető (MIM) kapcsolat alakul ki. Ebben a rendszerben a tű és a minta kilépési munkája szolgál potenciálgátként. Két vezetőt egymáshoz közel helyezve azonban még nem keletkezik áram, hiszen fémek esetén az elektronok a Fermi-szintig (E_F) töltik fel a folytonos energiaszinteket, ezen szintek külső feszültség nélkül azonosak. A rendszer E_F energiáit eltolhatjuk egymástól, ha feszültséget ($V_{bias} \neq 0$) kapcsolunk a tű és a minta közé. Kvantummechanika szerint alagútáramról akkor beszélhetünk, ha a tű elektron hullámfüggvényei fedésbe kerülnek a minta hullámfüggvényeivel. Az alagútáram (I) az alábbi képlet szerint alakul^[16, 17]

$$I \propto \int_0^{eV_{bias}} \rho_t(E) \cdot \rho_m(E - eV_{bias}) \cdot e^{-\kappa z} dE \quad (6)$$

ahol $\rho_t(E)$ és $\rho_m(E)$ a tű és a minta állapotsűrűsége az energia (E) függvényében. Az alagútáram (I) a tű-minta távolsággal (z) exponenciális lecsengést mutat a $\kappa = \sqrt{\frac{8m_e}{\hbar^2} \left(\frac{\Phi_t + \Phi_m}{2} - \frac{e|V_{bias}|}{2} \right)}$ paraméter szerint, ahol m_e az elektron tömege és \hbar a redukált Planck állandó. κ elsősorban a tű és minta kilépési munkájának (Φ_t, Φ_m) átlagával arányos.

A tű-minta távolságot (z) egy piezo kristály és annak vezérlőegysége változtatja, a mért

áram függvényében. Egy visszacsatoló elektronika a pásztázás során az áramot és ezáltal a tű-minta távolságot állandó értéken tartja. A piezoelektromos mozgató segítségével elérhető Angstrom alatti pontosságú pozicionálása a tűnek, lehetőséget teremtve a minta felületének atomi felbontású leképezésére. Az STM sematikus ábrázolása a 6. ábrán látható. Az atomi felbontásnak a másik fontos alapja, az erős exponenciális lecsengése az áramnak (I) a tű-minta távolsággal (z), amit a κ paraméter dominál. Mivel a $\kappa \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$, emiatt atomi távolságokon (néhány \AA) az áram változása több nagyságrend. Ezáltal a tűnek a mintához legközelebbi atomjától távolabbi atomjai már nagyságrendekkel kisebb részt tehetnek hozzá a kialakult áramhoz. Ez garantálja, hogy lényegében a tűnek a mintához legközelebbi atomjával képezzük le a mintát^[16]



6. ábra. STM vázlatos elrendezése^[18]

Az STM főbb üzemmódjai közé tartozik a képalkotás és a spektroszkópia. Az előbbi üzemmódban lehetőség van konstans áram mellett pásztázni egy adott területet, aminek eredménye egy a lokális állapotsűrűséggel (angolul, local density of states: LDOS) és közvetve a topográfiával megegyező kép. A közvettség abból adódik, hogy adott pontokban az áramot mérjük, így a megváltozott vezetést megváltozott z érték kíséri. Így tehát adódik, hogy minél kisebb a vizsgált felületen az állapotsűrűség változása, annál pontosabb topográfiai képet kapunk.

A spektroszkópia üzemmódban áram-feszültség ($I(V)$) görbékkel információkat nyerhetünk a minta elektronszerkezetéről, vezetőképességéről, lokális állapotsűrűségeiről. Ezen mérés során adott pontokban a tű-minta feszültséget változtatjuk miközben mérjük az áram nagyságát. A mért áram az (6). összefüggés alapján a minta Fermi nívója és eV_{bias} közötti állapotsűrűségének az integráltjával arányos. Emellett hasznos az I-V görbék feszültség (V_{bias}) szerinti deriváltját, a differenciált áram-feszültséget ($\frac{dI}{dV}$) is mérni, hiszen ez a mennyiség a

minta eV_{bias} energián való állapotsűrűségével arányos. Az alacsony hőmérsékletnek köszönhetően ezen mérések alatt jóval stabilabb a tű mint szobahőmérsékleten. Ez lehetővé teszi $\left(\frac{dI}{dV}\right)$ térképek mérését, amely során a minta felületén egy négyzetrács pontjaiban a felület topográfiája mellett $\left(\frac{dI}{dV}\right)$ görbéket is rögzítünk. Így lehetővé válik a minta topográfiája, illetve a lokális állapotsűrűségének azonos idejű mérése.

A közel két hónapos mérési periódus célja az volt, hogy hiteles mérési adatok segítségével feltérképezzem a réz(110) felületre növesztett grafén rendszert. A minta különlegessége, hogy a réz felület és a grafén közé interkalálódott oxigén egy 6×2 -es szuperrácsot képez a rézzel. Méréseim során a tiszta réz (110) felület, illetve a 6×2 szuperrács hatását vizsgáltam a grafén állapotsűrűségre. Ennek érdekében az ilyen rekonstrukcióban található oxigénes doméneket kerestem és vizsgáltam a lehető legtöbb grafén - réz szögállásban. Ezeken a területeken spektroszkópiai vizsgálatokat végeztem az állapotsűrűség feltérképezése érdekében. Hiszen a bevezetőben is tárgyalt periodikus potenciálok nagy hatást gyakorolhatnak az egyes minták állapotsűrűségére és vezetési tulajdonságaira.

2. Eredmények

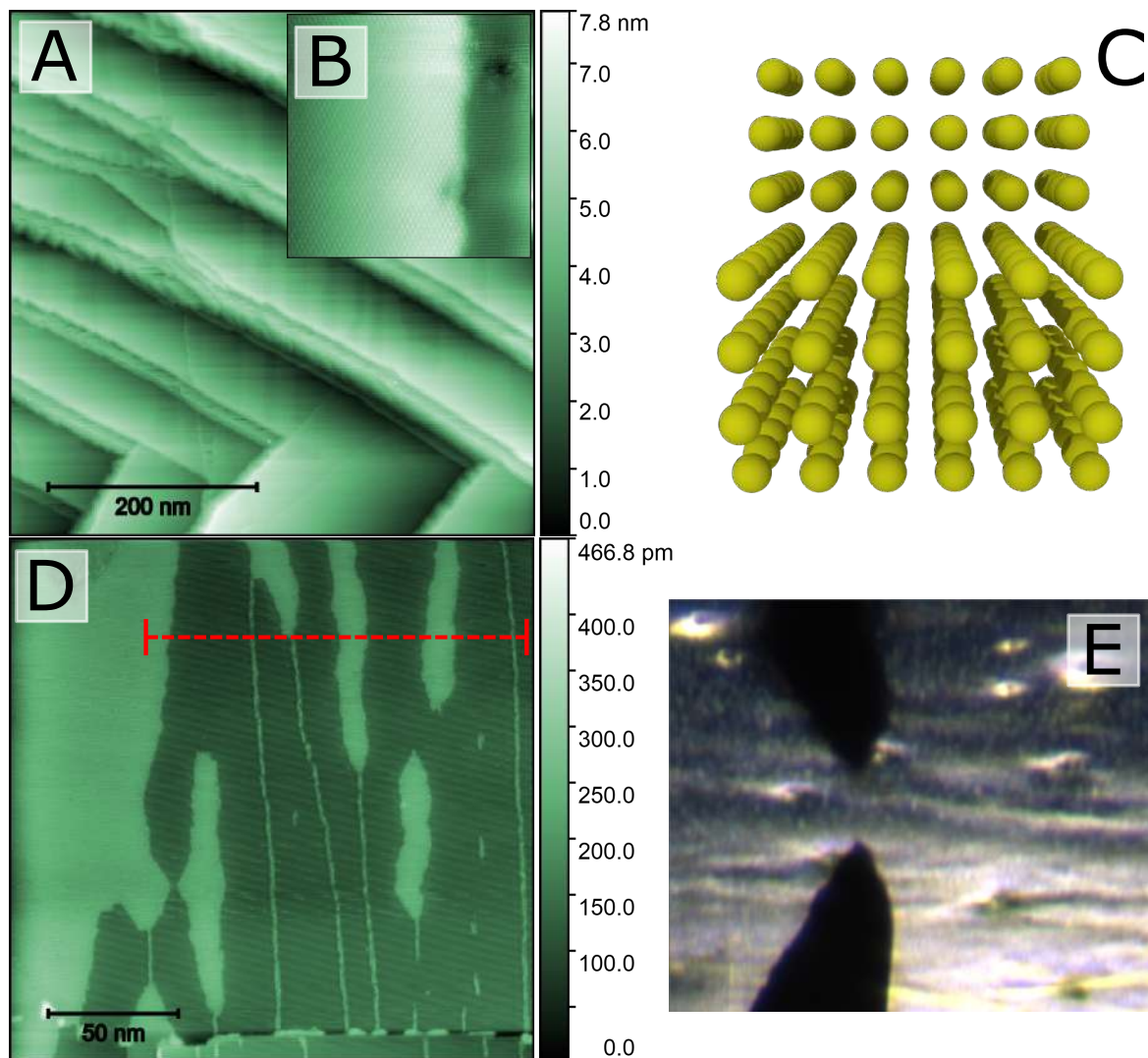
Munkám ismertetése során egy "kívülről-befelé" haladó nézőpontot szeretnék megmutatni, ennek érdekében egy áttekintéssel kezdem a minta felületéről, majd az atomi szerkezetek bemutatása, azok elektronszerkezetének ismertetése következik, és végül ennek változásait mutatom majd be.

2.1. Áttekintés

Ahhoz, hogy jó atomi felbontást vagy spektroszkópiát tudjunk készíteni, fel kell térképezni a mintának a felszínét. Ezt még a tű-minta kapcsolat létesítése előtt megkezdjük. Érdemes megnézni mikroszkópon a rendelkezésre álló területeket és olyan pozíciót választani, ahol a minta makroszkopikus gödrei nem fogják zavarni a mérést. A [7.E] ábrán látható minta felcíne. A kép érdekessége, hogy a tű lehelyezése folyamán, ha elég közel kerül a felülethez, megjelenik a tű tükörképe, aminek segítségével pontosabban tudjuk lehelyezni azt. A tű-minta kapcsolat létesítést és a diagnosztikai vizsgálatokat követően célszerű nagyobb, 100-500 nm²-es területeket megvizsgálni topográfiailag. Az ideális terület ismérvei közé tartozik, hogy a lehetőségekhez mérten sík, nem tartalmaz sok koszt (felületen megragadt idegen anyagot) és nem lépcsőzetes.

Az általam vizsgált minta egy grafénnel majdnem teljesen bevont (110) felületű réz egykristály. A minta felületének egy része a [7.A]. ábrán látható, ami az egész mintára jellegzetes széles lépcsőzetességet mutat. Ezen (110) lépcsők mellett megtalálhatók voltak a kiterjedt sík felületek is. Továbbra is a lépcsőzetes képet nézve felfigyelhetünk arra, hogy a lépcsők végei megduplázva jelennek meg. Ennek oka egy úgynevezett dupla tű effektus lehet. Ahogy azt a színskálán is indukálja a lépcsők 4 és 5 nm közötti magasságkülönbséggel vannak jelen, tehát amikor a tű a lépcső széléhez ér és a lecsökkent áram következtében csökkenti a magasságát, egy (vagy több) a tűn magasabban lévő atom kapcsolatba kerül az épp elhagyott lépcsővel és az összáramba belekerül ez a "hamis" komponens is. Ennek ellenére a kép nem rossz, hiszen a finomabb magasságkülönbségeknél nem tapasztaljuk ezt a duplázást.

Az előbb említett lépcsők a réz(110) egykristály felületén vannak jelen, melynek szemléltetésének egy másik módja a [7.C] ábrán látható modell. Ezen modellben az irodalmi rácsállandók és ehhez képest arányaiban kisebb réz atomok szerepelnek, melyek segítségével szemből ábrázoltam a réz (110) felületét és annak egy atomi lépcsőjét.



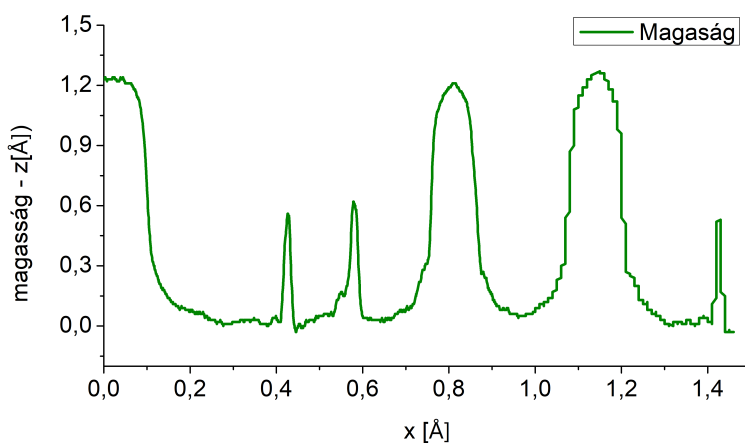
7. ábra. Az itt reprezentált színskálák relatív értékeket mutatnak. (A) - $500 \times 500 \text{ nm}$ -es topográfiai kép; ($V_{bias} = 100 \text{ mV}$; $I = 500 \text{ pA}$; $256 \times 256 \text{ pixel}$); (B) - Az "A" képen lévő nagyobb felbontású $30 \times 30 \text{ nm}$ -es atomi felbontás ($V_{bias} = 100 \text{ mV}$; $I = 500 \text{ pA}$; $512 \times 512 \text{ pixel}$); (C) - réz 110 és azon lévő atomi lépcső. A modellben az atomi távolságok nem arányosak a rézatom méretével a jobb áttekinthetőség végett; A szaggatott piros vonal a metszeti z grafikon helyét jelöli; (D) - $200 \times 200 \text{ nm}$ -es topográfiai kép; ($V_{bias} = 300 \text{ mV}$; $I = 0.8 \text{ nA}$; $512 \times 512 \text{ pixel}$); (E) - A mikroszkóppal készült kép a tű lehelyezéséről;

Visszatérve az [7.A]. ábrára, azon kétféle csíkozódás látható. Az majdnem vízszintes vonalak, mérés technikai okokból kerültek a képre. A másik pedig a szabálytalan függőleges csíkozódás, melyek a réz-oxigén-grafén struktúrát mutatják (oxigénes területeket), annak ellenére, hogy a topográfiai képeken az oxigénes területek magassága átlagosan csak 40-110 pm közé esik. Az, hogy egy ekkora képen, nagy számú sebesség mellett ($\sim 400 \text{ nm/s}$) is látjuk ezt a szerkezetet, jó türe, tehát hiteles mérésre utal. Ezt bizonyítja az is, hogy a

[7.B] ábrán a lépcsőzetes területen, nem sokkal később készült 30×30 nm-es képen látszódik a szerkezet atomi felbontásban. Az ott látható domén határ jól szemlélteti az éles váltást a minta topográfiájában.

Az oxigének beépülése a [7.D] ábrán látható módon, nagyjából egy irányba orientálódva épülnek be a réz (110) felületbe (kép közepe). Az idő múlásával és az oxigénatomok számának növekedésével ezek egybeérhetnek és egybefüggő (6×2) felületi rekonstrukciót alakíthatnak (hasonlóan a kép bal feléhez). Az egész minta általam mért területeinek tendenciáit figyelembe véve a (6×2) rekonstrukció lefedettségét 30-50%-ra lehet becsülni. Ez magába foglalja a minta azon részeit, melyeken egyáltalán nem voltak oxigén domének. Megjegyzendő, hogy annak ellenére, hogy a minta vákuumkamrában volt tárolva a mérés idején, elvéve található volt erősen oxidált terület is. Ezeken sem a grafén sem a réz struktúráját nem lehetett felfedezni és általánosan rosszul mérhető területnek számított.

A [7.D].ábrán látható piros vonal metszete mentén az oxigénes domének magassága a [8].ábrán látható. A magasságértékek nem sokban térnek el a nagy lépcsőzetes területen mért értékektől, hiszen a távolabbi képen ezeket 40-110 pm-nek mértem, itt pedig 110-120 pm-nek.



8. ábra. 7.D. ábra piros vonalmetszete mentén a magasságok ábrázolása; magasságuk ~ 100 -120 pm; 20 pixeles átlagolással

2.2. Atomi szerkezet

A néhány 100 nm-es képet értelmezve ráterhetünk a minta finomabb szerkezetére, így a következőkben atomi felbontású topográfiai képeken mutatom meg a minta felületét. Ahogyan azt az előbb is láttuk [7.A,B,D] a minta két jellegzetes szerkezetet mutat. Az egyik a sima réz(110) rajta a grafénnel, a másik pedig az grafén-oxigén-réz szuperrács. Ezekre mutatok be direkt példákat, illetve irodalmi adatokat felhasználva modellezett rekonstrukciókat.

A korábban szemléltetett réz(110) felületre növesztett grafén szerkezetét atomi felbontásban a [9.B]. ábra mutatja, amelyen legelsőként a felületen megjelenő szabályos téglalap rácsra lehetünk figyelmesek. Az elrendeződés szabályossága mellett azonban láthatjuk azt is, hogy az egyes atomokat (világos zöld csúcsok - atomi site) nem mindig látjuk azonosnak.

Ennek oka, a réz felület grafénnel alkotott szuperrácsa, amelyen belül periodikusan változik a réz és szén atomi környezete, így modulálva az lokális állapotssűrűséget.

Ez a fajta szuperrács azonban nem befolyásolja az atomi távolságokat, hiszen pár százalékos hibával kimérhetők a rácsállandók irodalmi értékei. Például a rézre visszkapjuk a 361,49 pm-t (mért: 360,5 pm), illetve $\sqrt{2}/2 \cdot 361.49$ pm-t vízszintesen (mért: 256.3 pm). Továbbá a grafén esetére a hatszögek közepéből visszszámolt rácsállandó nagysága 142 pm helyett 141.9pm-nek adódott. Megjegyzendő, hogy ezen mérések pontossága függ a kép minőségétől, felbontásától és az STM rendszer kalibrációjától.

A réz és grafén közül a képen a réz atomok tűnnek ki dominánsan, utóbbiaknak csak a rács hatszögeinek a közepét látjuk (fekete pontok). A kristálytani irányok meghatározásához ez is elegendő (ld. [1]. ábra), amely jelenlegi példában a grafén armchair és a réz szoros illeszkedésű oldala¹ által bezárt szög ~ 8.7 fok. Amennyiben sem a grafén sem pedig a réz kristály egymáshoz képest mért orientációja nem változik egy oxigénes domén határánál, akkor a grafén armchair és az oxigén "rács" szoros illeszkedésű oldala által bezárt szög megegyezik az réz-grafén rácson mért szöggel.

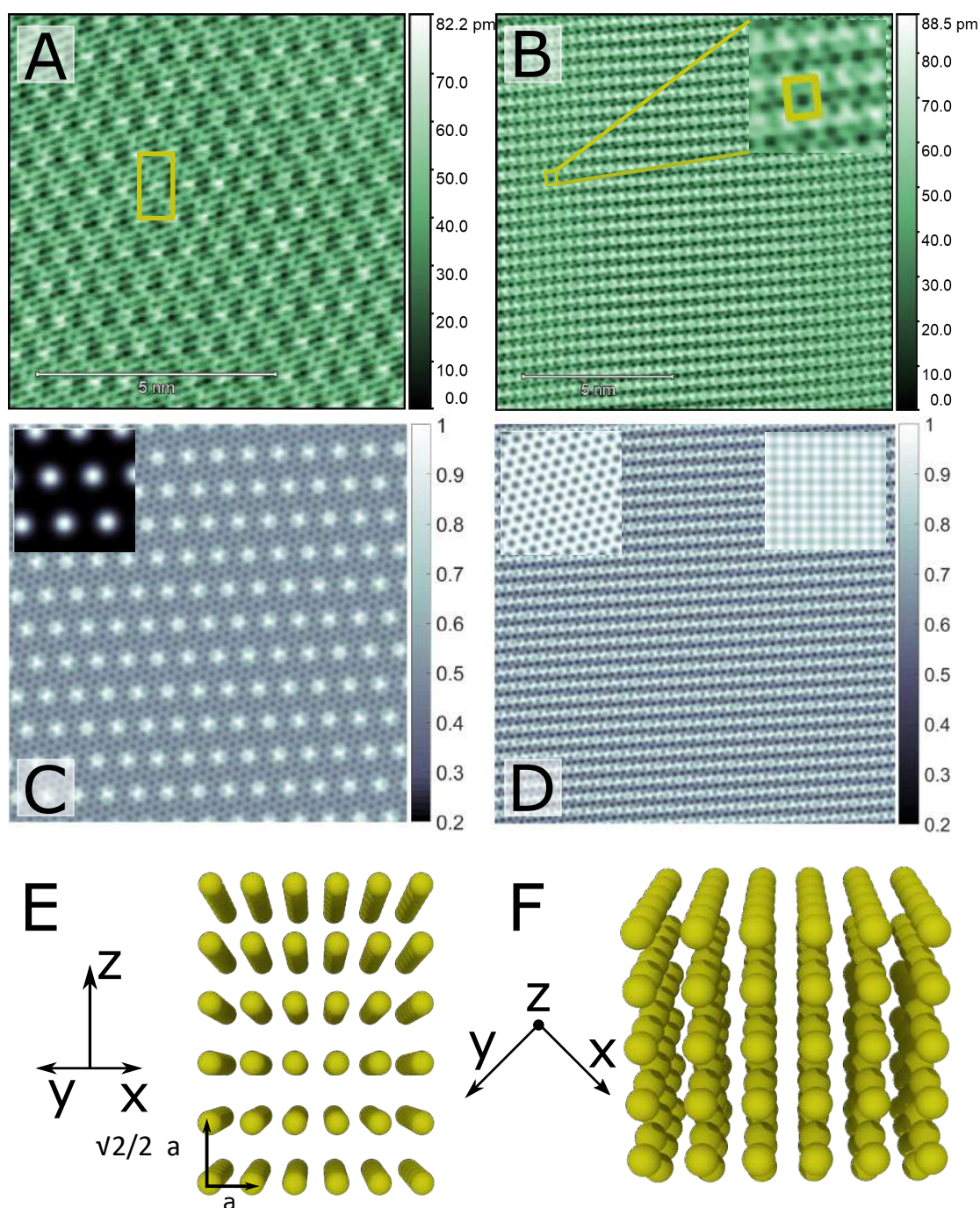
Ezzel térjünk át réz-oxigén-grafén szuperrácsra, ami a minta egészére jellemző 6×2 -es oxigén struktúrában van jelen. Az ilyen oxigénes doméneken a réz szabályos téglalap rácsa már nem jelenik meg a topográfiai képeken.

Ez látható a [9.A]. ábrán és a további atomi felbontású képeken is. Az ábra továbbá

¹Szoros illeszkedésű irányra azt az irány értem, amely mentén az atomok közelebb helyezkednek el egymáshoz, mint a másik irány mentén.

szemlélteti a 6×2 -es elrendeződést amely egy közel háromszögrácsot alkot és az előzőekben is látott grafén rácsot². Ez előbbi elsőre szabályosnak tűnhet, azonban oldalai hossza 0.1 \AA nagyságrendben eltérnek. Külön az oxigénes struktúra (grafén nélkül) elemi cellája sárgával jelölve található az ábrán, amely a [10.B]. ábrán van szemléltetve szerkezetileg. Az ábrán feketével vannak jelölve az oxigén atomok, szürkével pedig az általuk közrefogott réz atomok. Itt látható hogy valóban a közel háromszögrács elemi cellája valójában négyszögletes.

²A grafén megjelenése itt is a hatszögek középső "sötét" részében merül ki, amelynek okán a 11. ábra mutatja annak elhelyezkedését.

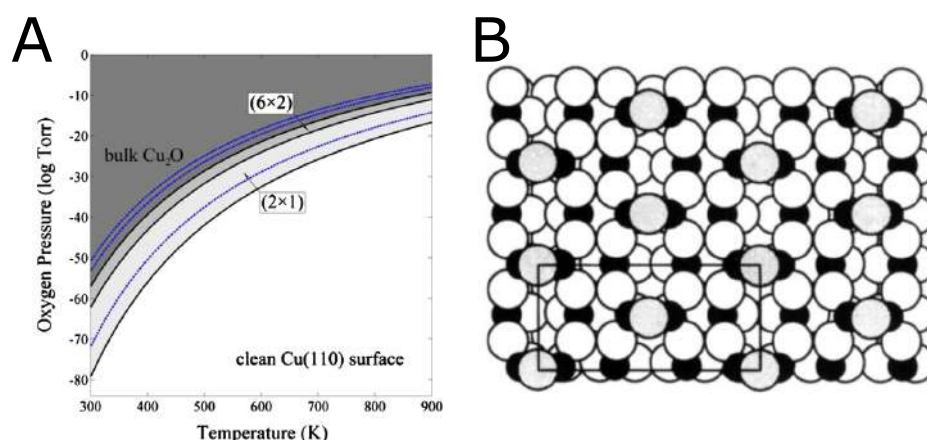


9. ábra. (A) - réz(110)- 6×2 -es oxigén és a grafén alkotta szuperrács STM felvétel (**bias, áram**); A rácok közötti relatív szög (graphene armchair - oxigén vízszintes sorai) ~ 19.2 fok; (B) - Az oxigén mentes réz (110) és a grafén által alkotott szuperrács STM felvétele (**bias, áram**); (D) - Matlab szimuláció az stm képről; A síkok relatív szöge egyezik a (B) képen láthatóval; A gaussok "amplitúdóját" egymáshoz viszonyítva adtam meg, így a színskálát 1-re normáltam; A képeken ábrázoltam az összetevő grafén és réz komponenseket (C) - Az előző (D) kép mintájára készült szimuláció a réz-grafén felületről. E és F az előzőekben is bemutatott atomi modell; Réz (110) felületet mutatja be felülről (E) és a felső atomi sík mentén (F); Jelölve van az egyes állásokban a koordináta rendszerek, továbbá a rácállandó, ahol $a=361.49$ pm

A pontosabb szemléltetés és a mérések legitimitásának biztosítása végett készítettem egy kvalitatív szimulációt a két szuperrácsról, amelyek a [9.C,D]. ábrákon láthatóak. Az ábrákon az egyes atomi pozíciókba helyezett gauss görbék adják a kristályrácok síkjait. Ezeket a gaussos síkokat súlyozva és egymáshoz képest elforgatva összeadom, tehát a végeredmény ezen síkok szuperpozíciójaként áll elő. A grafen illetve a réz rácsállandójának az irodalmi értékét használtam a számolás során. Az elforgatás szögét pedig az STM mérés alapján határoztam meg. Meglepő módon, ezen egyszerű szimulációban is sikerül reprodukálni a mérés során tett megfigyelést, miszerint az atomi pozíciók kinézete periodikusan eltérő.

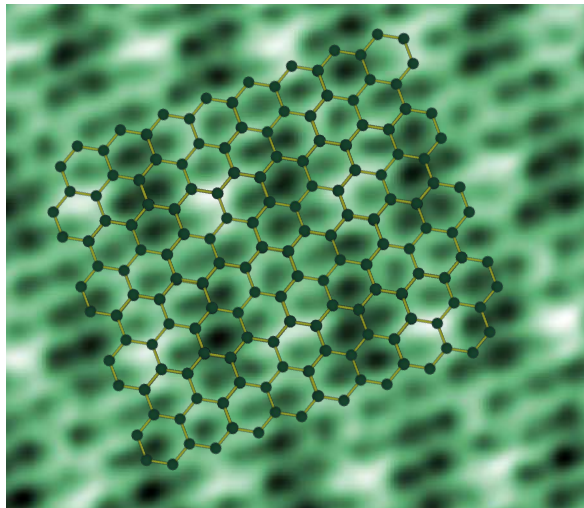
A grafén stabilizáló hatása: A réz(110) felületre sokféle struktúrában kerülhet oxigén, ennek egy fajtája a jelenlegi mintán is megtalálható 6×2 -es elrendeződés. Az egyes oxigén struktúrák létrejöttét befolyásolja többek között a felület Miller indexe, a nyomás, az oxigén koncentráció és a mintán lévő oxigén lefedettség^[19, 20, 21]. A lehetséges rendszerek egy részét fázisdiagramon a [10.A]. ábra mutatja, melyen látszik, hogy ez a bizonyos 6×2 elrendeződés csak egy igen szűk tartományban jön létre. Korábbi kísérleti megfigyelésekben^[20, 21] a réz (110) felületen (100 °C fokon és $\sim 10^{-8}$ mbar-os oxigén nyomáson) a 6×2 mellett gyakorta megjelent a 2×1 -es rekonstrukció is. A mi esetünkben csak a [9.A].ábrán látható elrendeződéssel lehetett találkozni.

A mérés ideje alatt, a minta több mint két hónapot vákuumkamrában töltött, mely idő alatt a hőmérséklettel ellentétben a nyomás közel változatlan maradt. Ezt megelőzően azonban szabad levegőn volt tárolva! Emiatt roppant érdekes, hogy a mintának az általam vizsgált területein oxigén beépülést csak egyrétegben a [9.A]. ábrán látható elrendeződésben (6×2) lehetett látni. Ennek létrejöttét feltehetően a felületen lévő grafén biztosította, "megóvva" a felületet a teljes eloxidálódástól. Kijelenthető, hogy a grafén stabilizálja a (6×2) oxigén rácsot a réz (110) felületen.



10. ábra. (A) - Oxigén - réz rendszer fázisdiagramja; A folytonos fekete és a pontozott kék határok különböző DFT (Density Functional Theory) számítások eredménye^[22]; (B) - A réz (110) felületen lévő 6×2 -es oxigén rács modellje, jelölve rajta az oxigén elemi cellája; Ezt a jelölést megtaláljuk a [9.A]. ábrán is^[20];

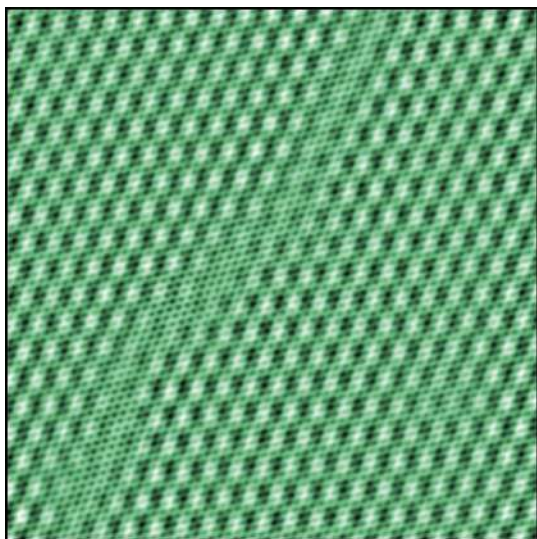
A dolgozat keretein belül nincs hely minden mért adat bemutatására, emiatt egy pár további tárgyalás nélküli atomi felbontású kép és egy grafén rács szimuláció megtalálható az első függelékben (4).



11. ábra. [9.A]. ábra egy kinagyított részlete a grafén rácsának ráhelyezésével

2.3. További felületi jelenségek

A grafén növesztés útján került a hordozó réz felületére. A növesztési folyamat során több egybefüggő grafén egykristály alakult ki, amelyek a növesztés során összeértek. Az összeérés vonalát szemcsehatárnak (grain boundary) nevezzük, amelyek a [13.A]. ábrán jelölve láthatóak. Mivel nem garantálja semmi, hogy az egyes grafén egykristály szemcsék egyformán, azonos kristálytani irányítottsággal keletkeznek a mintán, ezáltal jó eséllyel eltérő a grafén iránya a szemcsehatár két oldalán. A határok között a grafén iránya tapasztalataim szerint nem változnak meg, emiatt új relatív szögek keresésénél ezeket az éles vonalakat kerestem. Ahogy azt az ábrán is látjuk, a határookra jellemző, hogy a hordozó struktúráján átível változatlan iránnyal, hiszen maga a felületi struktúra nem befolyásolta a növesztés folyamatát. A határok sűrűsége általánosan nem olyan kedvező mint az előbbi ábrán, átlagosan $2 \mu\text{m}$ távolságonként volt egy szemcsehatár.



12. ábra. [13.B]. ábra fourier transzformációjából kiszűrt grafén és az oxigén rács.

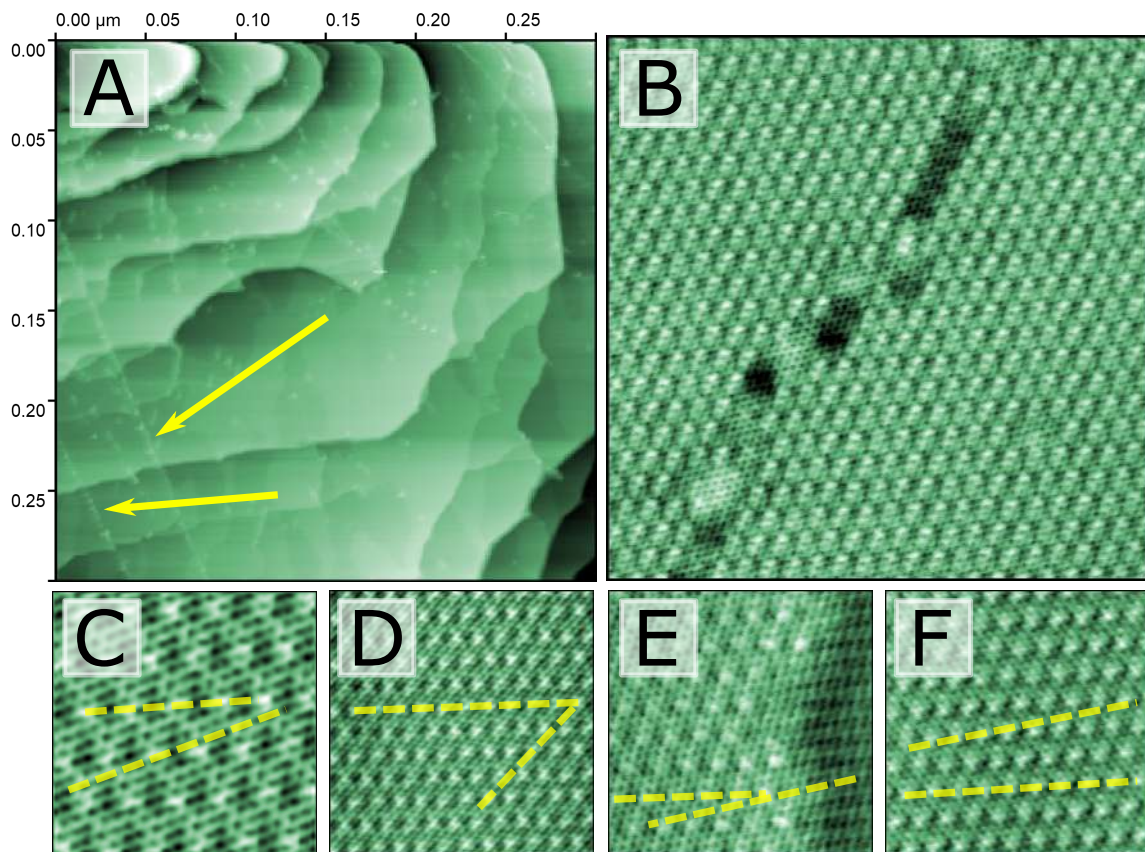
A hordozó réz egy egykristály, emiatt az egész minta területén a réz és ezáltal az oxigén rácsok iránya nem változik. Ezt jól reprezentálja, hogy a [13.C,D,E,F]. ábrákon látható nagyított atomi felbontású képeken jelölt grafén armchair és oxigén szoros illeszkedésű oldala közötti szög csak a grafén állásától függ. A grafén rács szimmetriái miatt a megkülönböztethető szögek csupán 30 fokok tartományt fednek le. Ebből az általam mért szögtartomány közel 20 fokkal, melyből a leggyakrabban közel 9-10 fokkal állással lehetett találkozni. A párhuzamos állások (legyen az armchairre vagy cikcakra nézve) nem voltak jellemzőek a mintára. A dolgozatban foglalt szögértékeket a mért topológiai kép 2 dimenziós fourier transzformáltjaiból állapítottam meg. Ennek a pontossága a kép élességétől és felbontásától egyaránt függ³.

Az oxigénes domének, ahogy az a [7.D]. ábrán is látható, a grafénhoz hasonló módon, egyszerre több helyen indulnak növekedésnek. Az idő múlásával ezen területek is összeér-

Az oxigénes domének, ahogy az a [7.D]. ábrán is látható, a grafénhoz hasonló módon, egyszerre több helyen indulnak növekedésnek. Az idő múlásával ezen területek is összeér-

³A Fourier transzformáltakra példa (2D FFT), összehasonlítva a szimulált stm képek F. transzformáltjaival a második függelékben található (4).

hetnek, egy ilyen esetet a [13.B]. ábra szemléltet. Ezen az ábrán a két oxigén domén között egy keskeny sávba nem interkalálódott oxigén, emiatt ezen területen csak a grafén rács látszódik, mely zavartalanul fekszik az ábra mindkét oldalán. Az [12]. ábra az eredeti kép fourier transzformáltjával szűrt része jól szemlélteti ezt. Továbbá a sáv két szélén az oxigén rácsok az ábra szerinti függőleges irányban egy fél periódussal el vannak csúszva egymáshoz képest. A területen végzett további vizsgálatok - beleértve a spektroszkópiát - nem adtak a következő fejezetekben tárgyalt eredményeken túlmutató adatokat.



13. ábra. Az itt prezentált relatív szögállás mind a grafén armchair és az oxigén szoros illeszkedésű oldalai között értendő; (A) - ($V_{bias} = 100 \text{ mV}$; $I = 500 \text{ pA}$; $256 \times 256 \text{ pixel}$) Topográfiai kép egy lépcsőzetes területen; A nyilak a vizsgált szemcsehatárokat jelölik; (B) - Atomi felbontású topográfiai kép; Relatív szög: 13.4 fok ($V_{bias} = 140 \text{ mV}$; $I = 700 \text{ pA}$; $512 \times 512 \text{ pixel}$) (C) - Relatív szög: 19.5 fok; ($V_{bias} = 70 \text{ mV}$; $I = 500 \text{ pA}$; $512 \times 512 \text{ pixel}$) (D) - Relatív szög: 14.2 fok; ($V_{bias} = 100 \text{ mV}$; $I = 500 \text{ pA}$; $1024 \times 1024 \text{ pixel}$) (E) - Relatív szög: 11.8 fok; ($V_{bias} = 70 \text{ mV}$; $I = 0.6 \text{ nA}$; $1024 \times 1024 \text{ pixel}$) (F) - Relatív szög: 7.8 fok; ($V_{bias} = 50 \text{ mV}$; $I = 0.8 \text{ nA}$; $1024 \times 1024 \text{ pixel}$)

2.4. Elektronszerkezet

Az atomi felbontások után a (1.2). fejezetben bevezetett spektroszkópiai mérésekre (STS) került sor. A mérések során egyedi dI/dV spektrumok, de többségében úgynevezett dI/dV "térképek" készültek. A térképekből egyszerre kapunk egy topográfiai képet és egy bizonyos térbeli felbontással pontbeli I/V illetve dI/dV görbét. Ennek folyamata a következő képpen zajlik: először állandó feszültségen a topográfiai képnek beállított felbontásban⁴ pásztázunk egy pár sávot, majd ebben a sávban a spektroszkópiának beállított térbeli felbontásban⁵, azonos távolságonként felvesszük a spektrumokat. Egy spektrum mérése során a tű az adott pozícióban megáll, és egy rövid várakozás után állandó tű-minta távolságban, változtatott feszültség mellett kerül rögzítésre az $I(V)$ és dI/dV görbe. A folyamat során nagyobb áramváltozások is lehetnek⁶, melyek megváltoztathatják a kezdeti tűállapotot. Az ennek következtében megjelenő markánsan eltérő spektrumok nem kerültek feldolgozásra. A továbbiakban csak olyan méréseket veszek figyelembe ahol tű változás nem történt. Egyes esetekben a görbét kiátlagoltam homogén területen. Ezen görbék jelentősége, ahogy a bevezetőben tárgyaltuk, abban rejlik, hogy megkapjuk belőlük a lokális, vagy kiátlagolt esetben az adott felületre vonatkozó állapotsűrűséget, a Fermi szint körüli energia függvényében.

A grafén rézhez viszonyított relatív szöge területenként változhat. Ahogy a bevezetőben tárgyalt esetekben itt is várható valamilyen szögfüggés az elektron szerkezetben. Emiatt az STS méréseket igyekeztem a lehető legtöbb előforduló szögálláson elvégezni. Ezen szögállástól függetlenül érdemes volt mindkét jelenlévő szuperrácson megvizsgálni a felületet. Ezáltal láthatjuk, hogy mi a különbség a réz és az oxigén szuperrácsok között. Ezt a különbségeket jól szemléltetik a [14.A]. ábra jelölt pontjaiban felvett spektrumok, melyek 1.6 V-os tartományon változtatott feszültség mellett a [14.B,C]. ábrákon látható grafikont adták. Mivel ezek 1-1 pontban lettek felvéve jobban tükrözik az adott pontok állapotsűrűségét mintsem az egész területét. Korábbi mérési eredményekből két megfigyelés állt rendelkezésünkre. Az egyik, hogy a tiszta grafén esetére "V" alakú, szimmetrikus dI/dV görbék a jellemzőek, a másik pedig a réz(110) felületi állapotában $\sim 0.5-0.6$ V környékén megjelenő "váll"[21][23]. A mért áram-feszültség görbék jellegre hasonlítanak azonban különbségeiket a deriváltjaik is jól mutatják. Mindkét területen nulla feszültség esetén közel

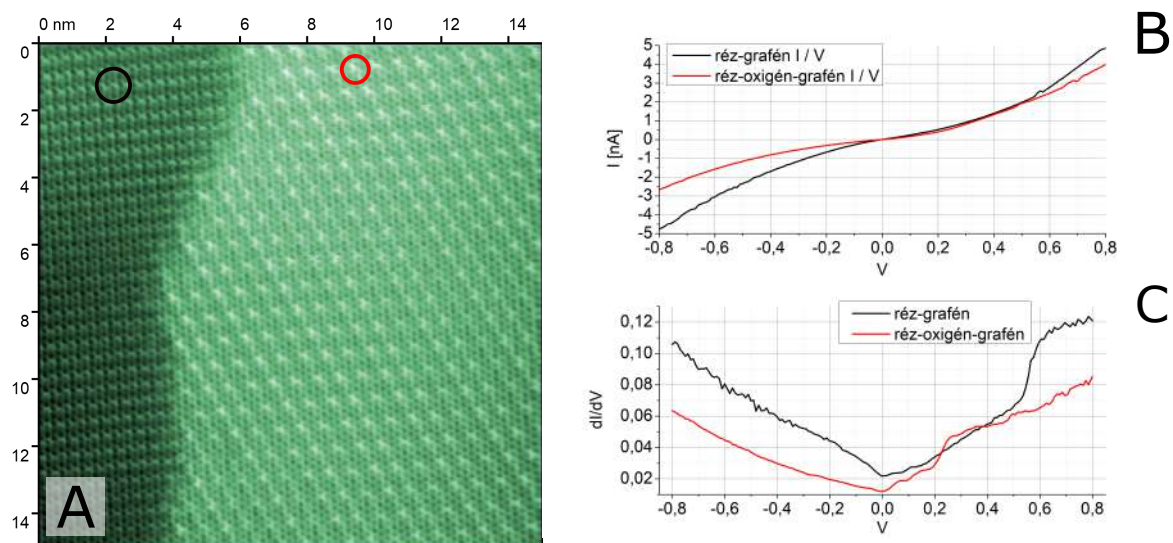
⁴tipikusan 512×512 vagy 1024×1024 pixel

⁵általában 32×32 -es felbontásban

⁶Akár több nA -es

nulla áramot is mérhetünk. Ezekben a pontokban a deriváltjaik is a legalacsonyabb értékeiket veszik fel. Bizonyos területek és szögek esetén A differenciált görbe minimuma a feszültségtengelyen elcsúszhat és közvetlen közelében ellaposodhat a spektrum⁷.

A [14.C]. ábrán az egész mintára vonatkoztatva jellegzetes derivált görbék láthatóak. Pozitív feszültségű tartományait nézve legelőször a réz felületen megjelenő $\sim 0.5-0.6$ V közötti váll tűnhet fel. Ebben a formájában ez teljesen eltűnik az oxigénes domaineken. Ezen jelenséget konzisztensen a grafén és a réz közötti relatív szögtől függetlenül közel ugyanabban a feszültségtartományban tapasztaltam a réz-grafén szuperrácsokon. Nullához közelebbi feszültségeknél mindkét területen megjelennek laposabb csúcsok, melyek helye és alakja már változékonyabb volt, de határozottabb megjelenésük az oxigénes szuperrácson volt. A negatív feszültségű tartományban, ahogy azt később még láthatjuk, túl nagy változásokat nem tapasztaltam. Jelenlegi példában kis negatív feszültség esetén a görbék konvexitást váltanak ám ez nem jelent meg konzisztensen.



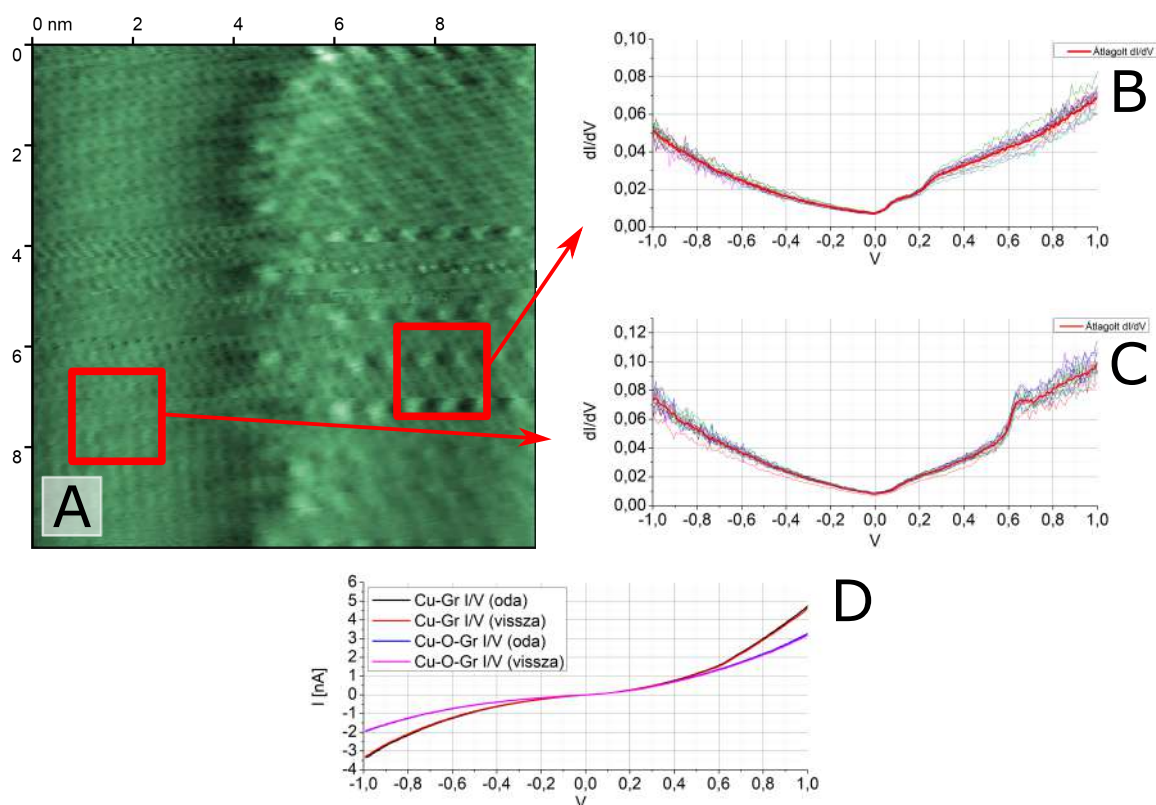
14. ábra. (A) - ($V_{bias} = 300$ mV; $I = 800$ pA; 512×512 pixel) 225 nm²-es topográfiai kép; 11.8 fokos Grafén armchair és oxigén szoros illeszkedésű oldalai között; a piros és fekete jelölők a spektroszkópiai mérések helyeit jelölik; (B) - I/V görbe a két jelölt helyen; 1.6 V-os feszültségtartományban; (C) - differenciált I/V görbe a két jelölt helyen; A differenciált mérést lock-in erősítővel kapjuk, melyben egy 1.3 kHz-es szinuszos feszültségmodulációt kap a tű-minta feszültség.

A [15]. ábrán látható egy 32×32 pixeles "térkép" közben készült topográfiai kép illetve

⁷A jellegzetes spektrumok bemutatása mellett nem kapott helyet ez a jelenség, emiatt külön erre az esetre példa a harmadik függelékben található (4)

két 16 görbéből átlagolt spektrum, továbbá az ezekhez tartozó kiátlagolt áram-feszültség görbe. Az előző ábrához képest a grafén armchair és az oxigén rács szoros illeszkedésű oldala közti szög közel 4° -al tér el. Ettől függetlenül a spektrumok jellegre jól találunk az előző eredményekkel. A [15.C]. ábrán hasonló feszültség feszültségtartományon, jelenik meg a korábban vállnak hívott, de jelen esetben már alakjában csúcsnak tekinthető vonása a spektrumon. Zérus feszültségnél továbbra is a görbe minimum pontja található, mely jelen esetben jobban kiszélesedett, mint az előző példában vett spektrum ezen része. Hasonlóság a [15.B]. ábrával, hogy 0 és 0.2 V közötti lapos csúcs mindkét görbén megjelenik, de eltérő intenzitással. Maradva a [15.B]. ábránál, összehasonlítva [14.C]. ábrájának megfelelő görbéjével alacsonyabb feszültségek esetén, a korábban három könnyen elszeparálható lapos csúcs helyett csupán két szintén lapos csúcsot figyelhetünk meg. Ez nem az átlagolás hibája, hiszen az egyes spektrumok sem mutatják ezeket a csúcsokat külön.

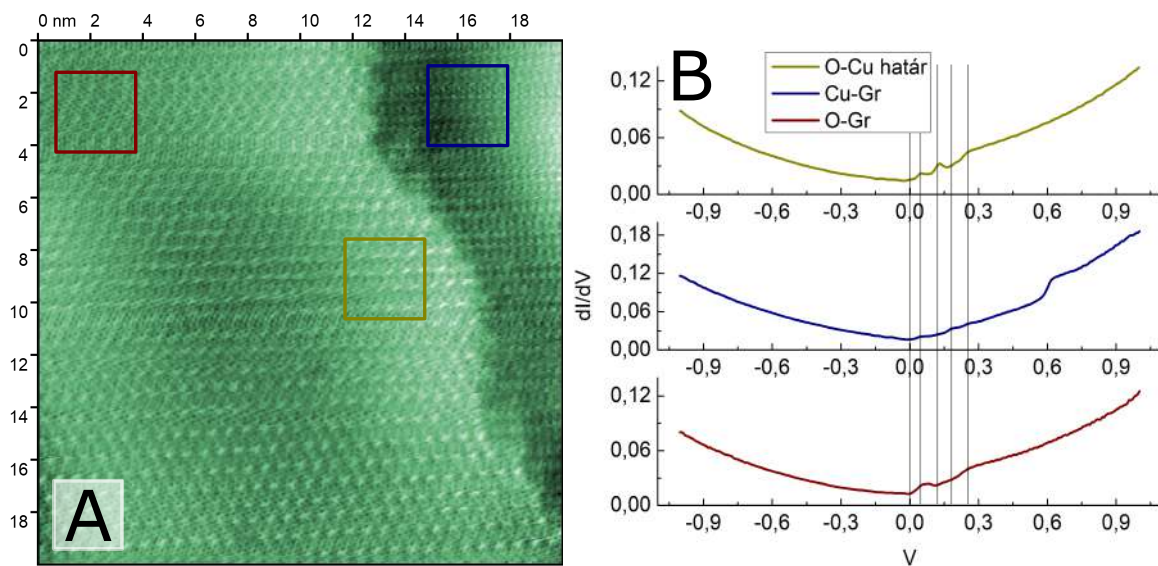
A két felhozott példa és a további mérési eredményeimet figyelembe véve grafén-réz orientációtól független változást két helyen, 0.25 V és 0.5-0.7 V között lehetett tapasztalni. A többi, ahogy majd a következő fejezetben látni fogjuk változik a relatív szögekkel továbbá a szemcsehatárok közelségével.



15. ábra. (A) - 10×10 nm-es topográfiai kép, melyen a grafén armchair és az oxigén szoros illeszkedésű oldala 8 fokos szöget zár be; ($V_{bias} = 100$ mV; $I = 100$ pA; 1024×1024 pixel; 32×32 -es spektrum); A kép minősége a mérés kb. 10 órás időtartama alatti termikus drift miatt lett ilyen "zavaros"; A két négyszöggel jelölt helyen lettek kiátlagolva az I/V és ezek differenciált görbéi (B) - 2 V-os feszültségtartományban felvett a jelzett területről kiszedett 16 differenciált görbe és azok átlagoltja. (C) - (B) képhez hasonló spektrum a réz-grafén területről; (D) - Kiátlagolt áramgörbék a jelölt területekről; Tartalmazzák az "oda-vissza" értékeket, tehát minden pontban a spektrum kétszer került felvételre ($V \rightarrow -V$, $-V \rightarrow V$)

2.5. Finomszerkezet

Az előbb bemutatott két példában az állapotsűrűségek jellegre azonosak voltak egy-egy doménen belül. Nem teljesen ez a helyzet a [16 és 17]. ábrákon szemléltetett esetben. A méréseket a [16.A]. ábrán látható dI/dV térkép közben felvett topográfiai képen végeztem el. A relatív szögállás a korábban bemutatott két eset relatív szögei közé esik 10.4 fokkal. Az ábrán látható három jelölés a három, ezen területekre átlagolt dI/dV görbét jelöli, melyek a [16.B]. ábrán láthatóak.

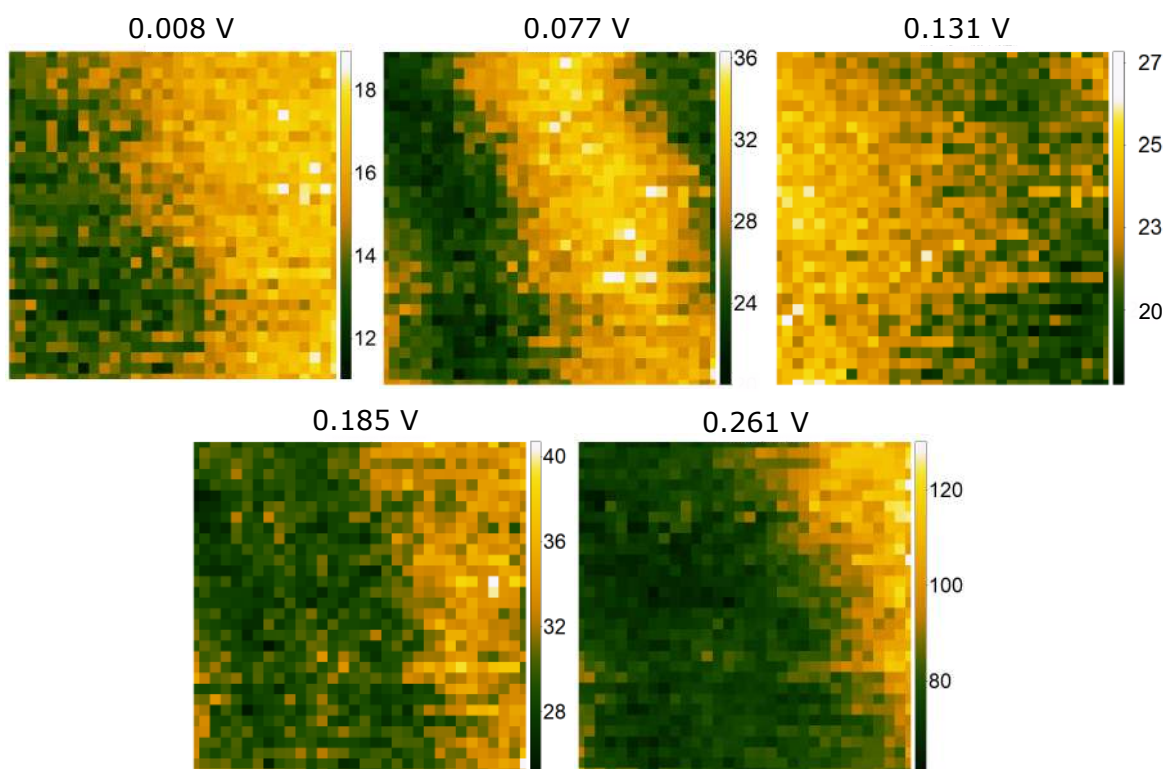


16. ábra. (A) - 20×20 nm-es topográfiai kép; Relatív szög: 10.4 fok; A három színkódos jelölés a (B) ábra görbének helyét mutatja; ($V_{bias} = 100$ mV; $I = 200$ pA; 1024×1024 pixel; 32×32 -es spektrum) (B) - Az (A) ábra jelölt helyein lévő átlagolt spektrumok; Egy-egy spektrum 16 dI/dV görbéből készült; Az öt darab függőleges jelölő sorban: 0.008, 0.077, 0.131, 0.185 és 0.261 V-ot mutatnak

A topográfiai kép teljes jobb oldalán (tehát a réz-grafén rácson) az állapot sűrűség azonosnak látszott, ezt szemlélteti a középső, kékkel jelölt grafikon. Ezen az előzőekben már látott és várt helyen, ~ 0.6 V környékén jelenik meg egy váll. A másik két grafikon már az oxigénes doménen felvett átlag spektrumok. Érdekes módon az oxigénes rács határán más állapotsűrűséget láthatunk mint attól távolabb (sárga és vörös jelölések⁸). A különbség főleg a 0-0.3 V-os tartományon jelenik meg. A görbéken látható, előzőekben is említett ~ 0.25 V környéki váll mindkét területen megjelenik, azonban az ennél kisebb feszültségeken megjelenő csúcsok a határtól való távolodás folyamán "átrendeződnek". A sárga görbén, amely a

⁸A jelölések 4×4 pixeles területet fognak közre

határterületet hivatott jellemezni, 0.07 V és $\sim 0.13\text{ V}$ láthatunk két csúcst, a réz-grafén területen lévő görbétől eltérően. Ezen csúcsok azonban már nem figyelhetőek meg az oxigén domén belsőbb részein, csupán egy az előbbi feszültségértékek között lévő szétterültebb csúcs ($\sim 0.1\text{V}$).



17. ábra. A [16]. ábra dI/dV spektrumai ábrázolása bizonyos feszültségértékek esetére; A képeken csak a feltüntetett feszültségértékhez tartozó dI/dV görbe érték van szemléltetve pixelenként; 32×32 pixeles dI/dV térkép

A [17]. ábrán a dI/dV térkép 1024 spektrumának egy bizonyos feszültségérték melletti értéke van a mintán való mérési hely szerint ábrázolva. A színskála most nem topográfia, hanem a mért dI/dV jelet kódolja. Ha a feszültséget változtatjuk, akkor végigkísérhetjük a differenciált görbék értékeit az egész spektrumon. Az itt szemléltetett öt, jellemző feszültségérték esetében ábrázoltam a dI/dV jelet. Ezek a feszültség értékek a [16.B]. ábra grafikonján is jelölve vannak⁹. A képekből jól látszik, hogy közel zérus feszültség esetén a réz-grafén területen és a doménhatáron nagyobb az állapotsűrűség mint az oxigén domén belsőbb részein. Ennek ellentettjét tapasztaljuk magasabb feszültségek esetén. A csak a határmentén megjelenő csúcs feszültségénél (0.07 V) jól látszik ebben a szemléltetésben, hogy valóban csak a

⁹A jelölések: függőleges fekete vonalak

határ és közvetlen környékére vonatkozik az a kiugró állapotsűrűség.

3. Összefoglalás és kitekintés

A dolgozat során a felhalmozott adatokból a mintára leginkább jellemzőket kiválogatva igyekeztem bemutatni rendszer egészét. Bemutattam a minta felületének jellegzetességeit STM mérések és egy kvalitatív STM kép szimuláció segítségével. Ennek során láthattuk, hogy a grafén jelenléte (a minta szabad levegőn töltött ideje alatt) megvédte a réz hordozót a teljes oxidálódástól. Mindemellet biztosította csak a réz-oxigén (6×2) rekonstrukció létrejöttét a felületen. STS segítségével vizsgáltam a réz-grafén és az oxigénes domének felületét. Ezen oxigénes domének pedig hol többé hol kevésbé de konzisztensen megváltoztatták a felületi állapotsűrűséget, viszonyítva ezt a réz-grafén szuperrácson mérhetővel. Az eredendően kigondolt szögfüggés megállapítása további munkát, elméleti számítást, esetleg további kísérletezést igényelhet, de ezzel szemben szögtől független permanens változásokat tapasztalhattunk. Ezeket két helyen láthatjuk a 0 - 1 V-os tartományban. A mérésimet a közeljövőben sűrűségfukcionál-elmélet számolásokkal fogjuk modellezni. Ezáltal fényt deríthetünk, úgy a szögtől független, mint a szögfüggő elektronszerkezetbeli elváltozásokra.

Hivatkozások

- [1] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., and Firsov, A. A. *Science* **306**(5696), 666–9 oct (2004).
- [2] Benedict, L. X., Chopra, N. G., Cohen, M. L., Zettl, A., Louie, S. G., and Crespi, V. H. *Chemical Physics Letters* **286**(5-6), 490–496 (1998).
- [3] Liu, Z., Liu, J. Z., Cheng, Y., Li, Z., Wang, L., and Zheng, Q. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **85**(20), 1–5 (2012).
- [4] Fuchs, J. and Goerbig, M. *Lecture Notes* **472**(1860), 8539–8539 (2008).
- [5] Xue, J., Berry phase and the unconventional quantum Hall effect in graphene, 1309.6714, , 1–8 (2013).
- [6] Fuchs, J. and Goerbig, M. *Lecture Notes* (2008).
- [7] Katsnelson, M. I. and Fasolino, A., Graphene : Basic Properties, ISBN: 9781316681619 , 7–24 (2017).
- [8] Martinazzo, R., Casolo, S., and Tantardini, G. F. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **81**(24), 1–8 (2010).
- [9] Fuchs, J. N., Lim, L. K., and Montambaux, G. *Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics* **86**(6), 1–12 (2012).
- [10] Huynh, K. K., Tanabe, Y., and Tanigaki, K. *Physical Review Letters* **106**(21), 1–4 (2011).
- [11] Ponomarenko, L. A., Gorbachev, R. V., Yu, G. L., Elias, D. C., Jalil, R., Patel, A. A., Mishchenko, A., Mayorov, A. S., Woods, C. R., Wallbank, J. R., Mucha-Kruczynski, M., Piot, B. A., Potemski, M., Grigorieva, I. V., Novoselov, K. S., Guinea, F., Fal’Ko, V. I., and Geim, A. K. *Nature* **497**(7451), 594–597 (2013).
- [12] Park, C. H., Yang, L., Son, Y. W., Cohen, M. L., and Louie, S. G. *Nature Physics* **4**(3), 213–217 (2008).
- [13] Ando, T. and Nakanishi, T. *Journal of the Physical Society of Japan* **67**(5), 1704–1713 (1998).

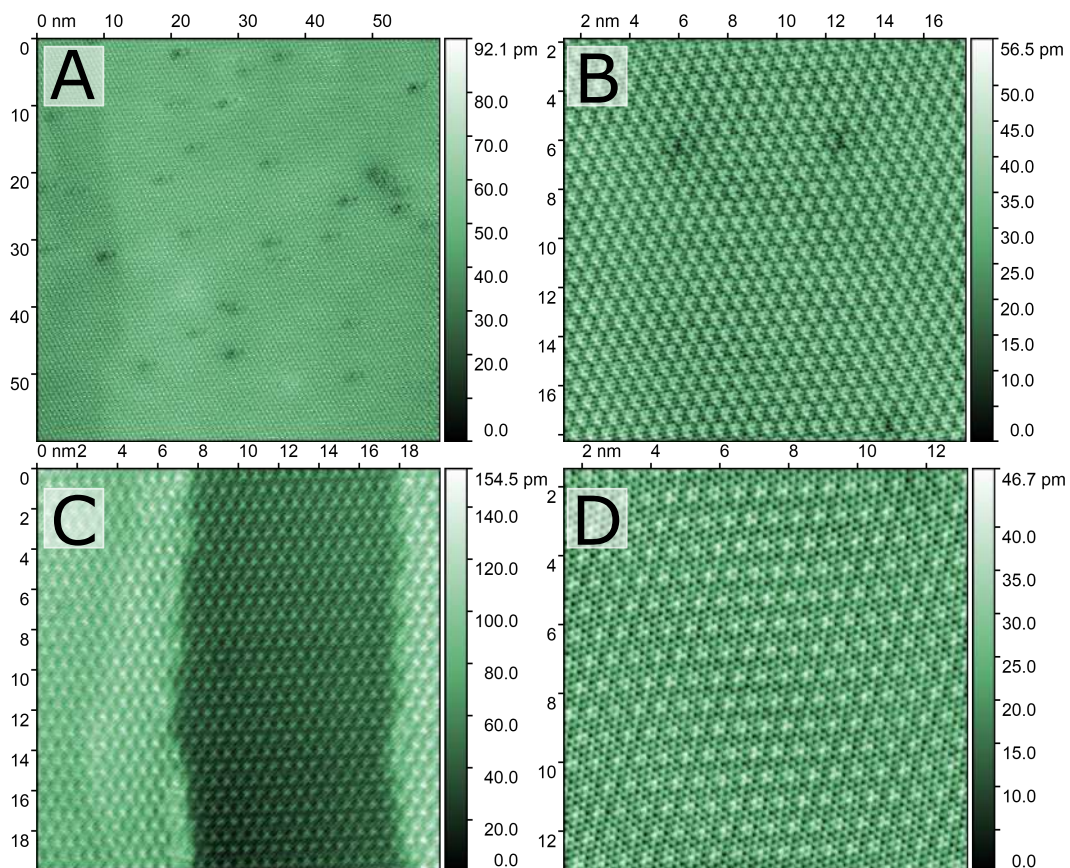
- [14] Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N., Novoselov, K. S., and Geim, A. *Rev. Mod. Phys.* **81**(1), 109–162 (2009).
- [15] Drienovsky, M., Joachimsmeier, J., Sandner, A., Liu, M. H., Taniguchi, T., Watanabe, K., Richter, K., Weiss, D., and Eroms, J. *Physical Review Letters* **121**(2), 26806 (2018).
- [16] Tersoff, J. and Hamann, D. R. *Phys. Rev. B* **31**, 805–813 Jan (1985).
- [17] García, N. *Surface and Interface Characterization by Electron Optical Methods* , 235–266 (1988).
- [18] Wikipedia. <http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Scanning%20tunneling%20microscope&oldid=865654229>, (2018).
[Online; accessed 25-October-2018].
- [19] Duan, X., Warschkow, O., Soon, A., Delley, B., and Stampfl, C. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **81**(7), 1–15 (2010).
- [20] Feidenhansl, R., Grey, F., Nielsen, M., Besenbacher, F., Jensen, F., Laegsgaard, E., Stensgaard, I., Jacobsen, K. W., Nørskov, J. K., and Johnson, R. L. *Physical Review Letters* **65**(16), 2027–2030 (1990).
- [21] Chua, F. M., Kuk, Y., and Silverman, P. J. *Physical Review Letters* **63**(4), 386 (1989).
- [22] Liu, Q., Li, L., Cai, N., Saidi, W. A., and Zhou, G. *Surface Science* **627**, 75–84 (2014).
- [23] Gao, L. *Graphene and 2D Materials* **1**(1) (2014).

Köszönetnyilvánítás

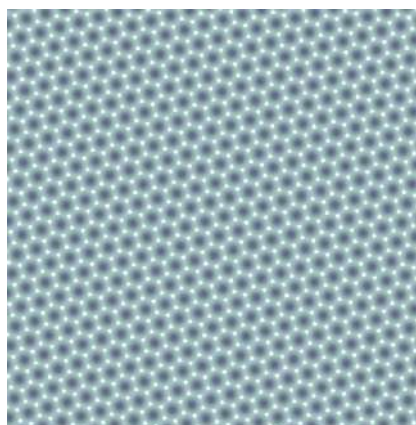
Ezúttal szeretném megköszönni azoknak akik a dolgozat írása során bármilyen segítséget nyújtottak, legyen az akár szakmai, akár formai hibákra tett javítási javaslatok formájában. Ezen felül külön köszönettel tartozom témavezetőmnek Nemes-Incze Péternek, az ő végtelen türelméért és szakmai segítségéért, továbbá az egész Nanoszerkezetek Osztálynak ezen kutatásban való részvétel lehetőségéért. Egy az eddigiektől eltérő, valóságos rávilágítást adtak mind a szakmára, mind a tanulmányaimra nézve. Ez idő alatt meglehetősen sokat tanulhattam Pétertől és kollégáitól, emellett remélem, hogy alkalom adtán nyílik még lehetőségem az osztállyal való együttműködésre.

4. Függelék

I. függelék - További atomi felbontású képek

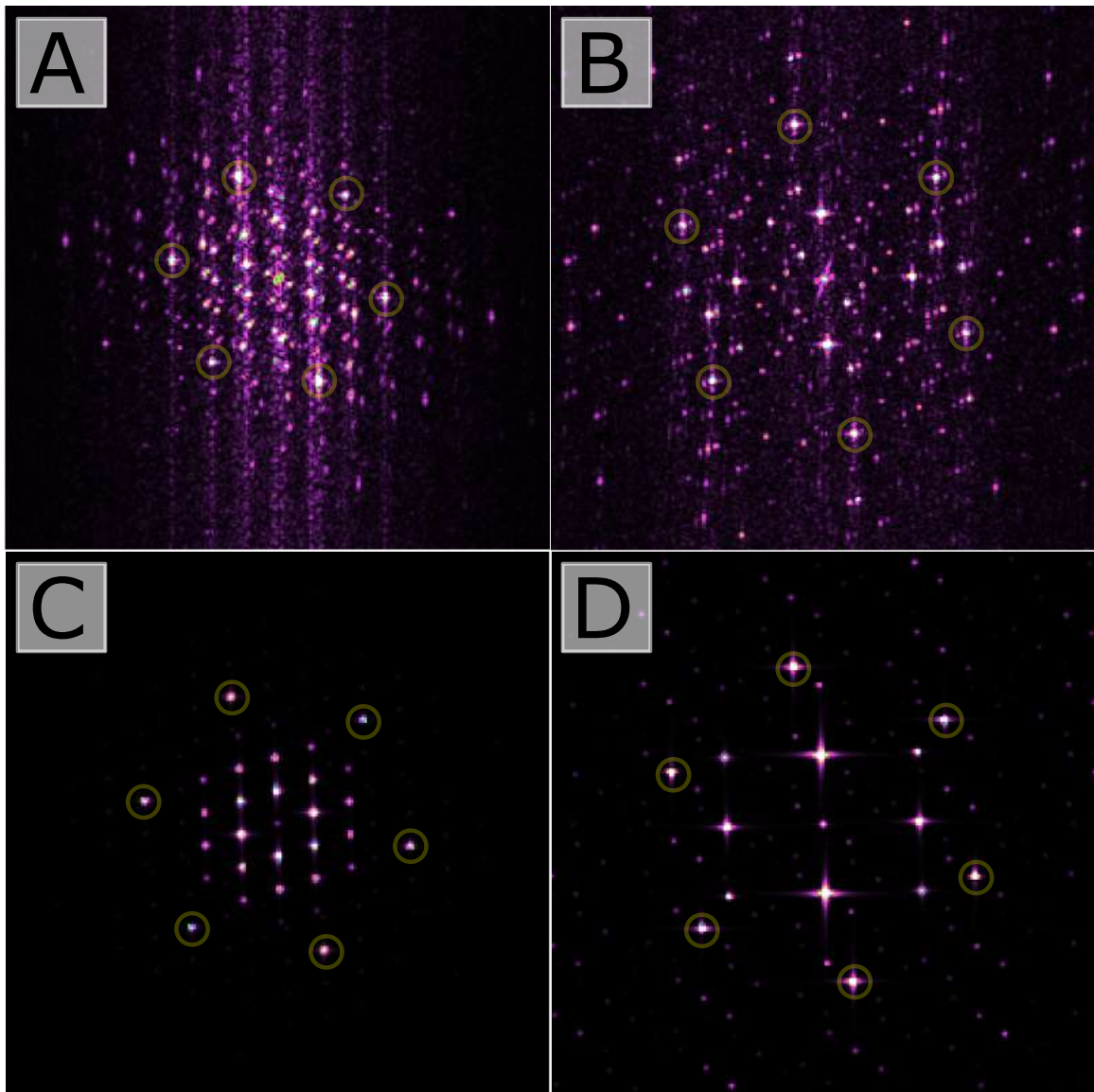


18. ábra. További 4 atomi felbontású kép a minta különböző részeiről



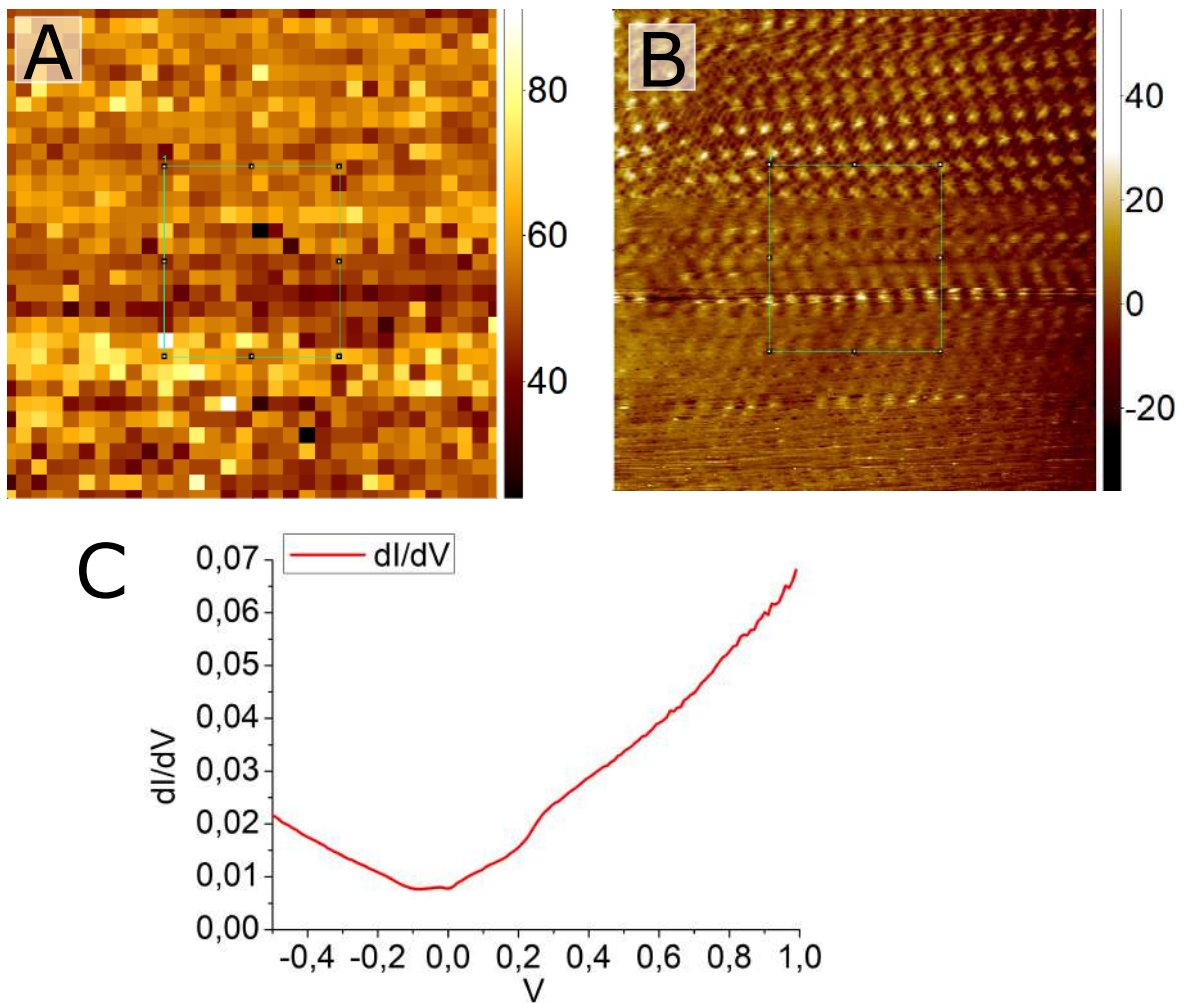
19. ábra. 2 dimenziós matlabban szimulált grafénrács; Az egyes szén atomok gauss görbékkel vannak szemléltetve

II. Függelék - Fourier transzformáltak



20. ábra. (A) - 2D FFT-je a mért réz-oxigén-grafén szuperrácsnak; Megjelennek be az elsőrendű és a többrendű (felharmónikus) komponensek (B,C,D) - Az (A) ábrával egyező módon kreált FFT; sorban: mért réz-grafén, simulált réz-oxigén-grafén szuperrács, simulált réz-grafén 2D FFT-i; Feltűnik, hogy a simulált képekben nem vagy csak jóval kisebb intenzitással látjuk a többrendű komponenseiket az egyes rácsoknak

III. Függelék - További spektrumok



21. ábra. (A) - A dI/dV görbe értékeinek ábrázolása egy bizonyos feszültség mellett, jelen esetben itt $V=0$; 32×32 pixeles dI/dV térkép; (B) - A térkép közben felvett topográfiai kép; (C) - A területen kiátlagolt dI/dV görbe; Láthatjuk, hogy $V = 0$ egy 100 mV -os környezetben a görbe ellaposodott és minimum helye is "elcsúszott" a feszültség tengelyen.