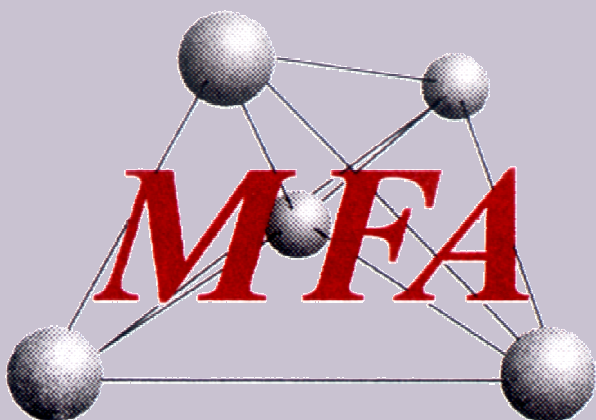


GRAFÉN „MEGMUNKÁLÁSA”

Dobrik Gergely



Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet

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

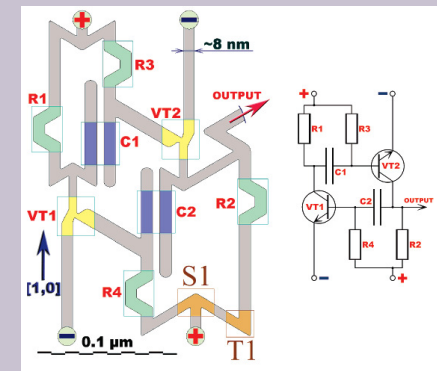
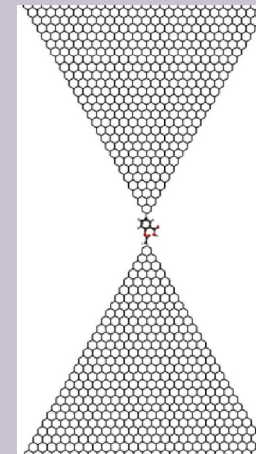
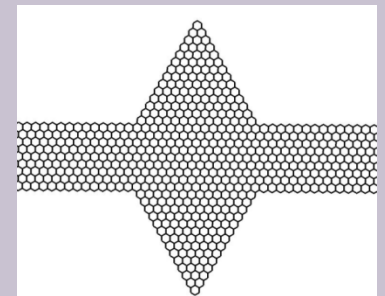
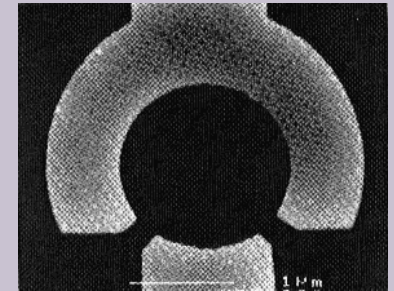
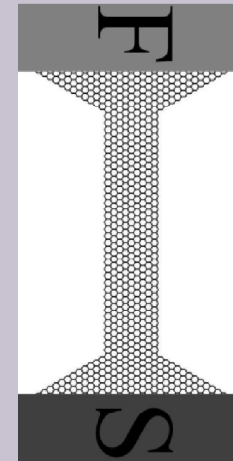
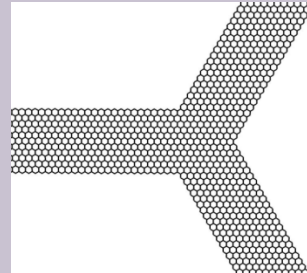
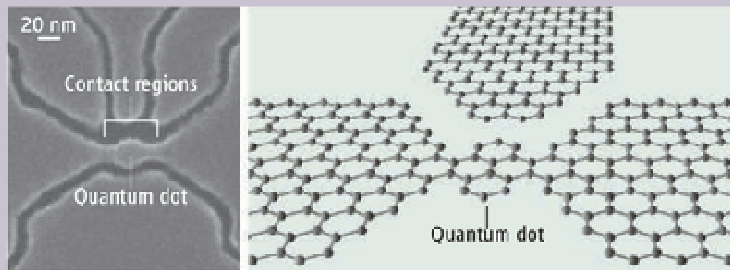
MAFIHE Téli Iskola 2011

Megmunkálni? Minek?

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.



Motiváció

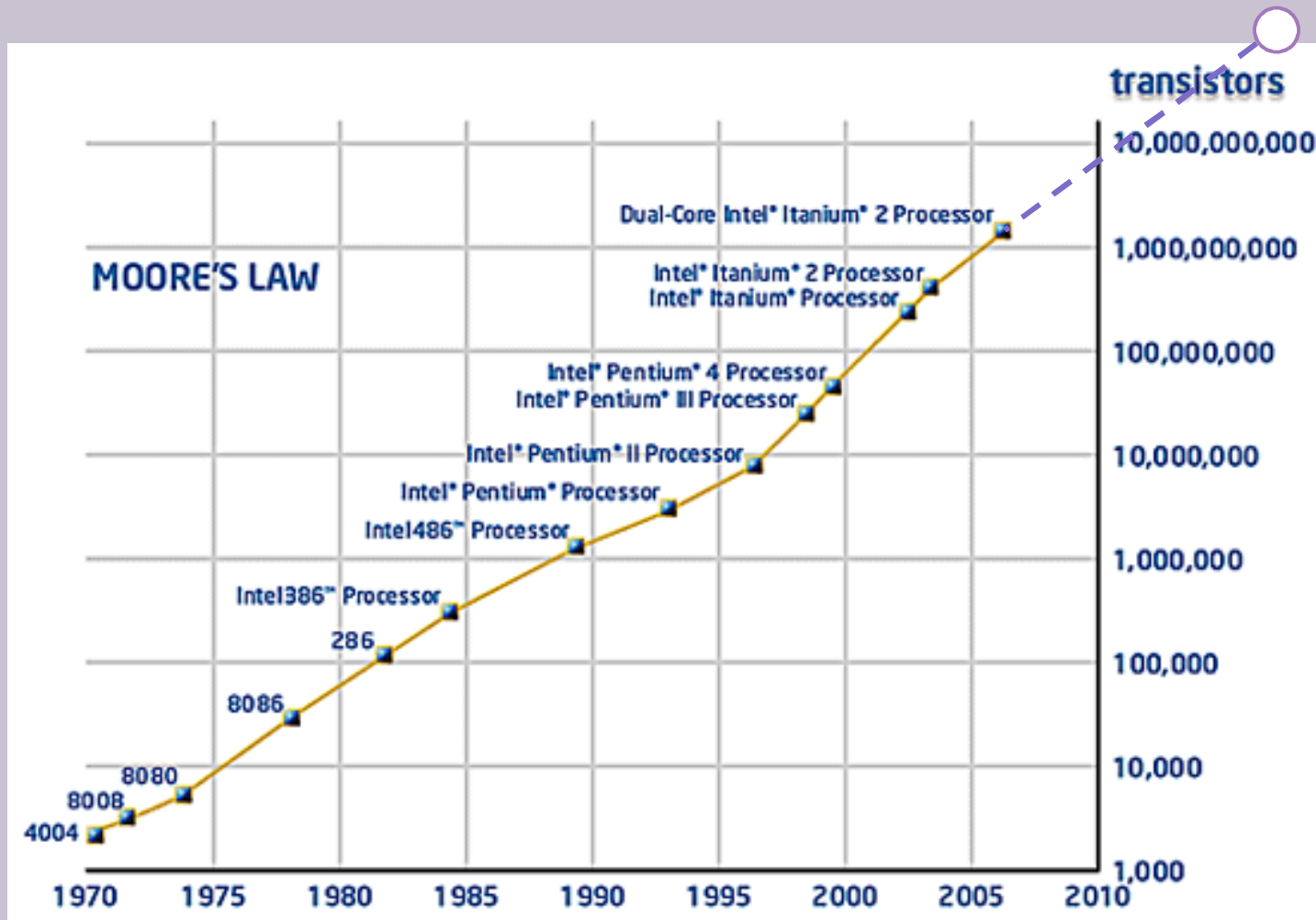
Sokan szeretnének
nanoelektronikát csinálni
grafénből!

Spintronika?

Miért?



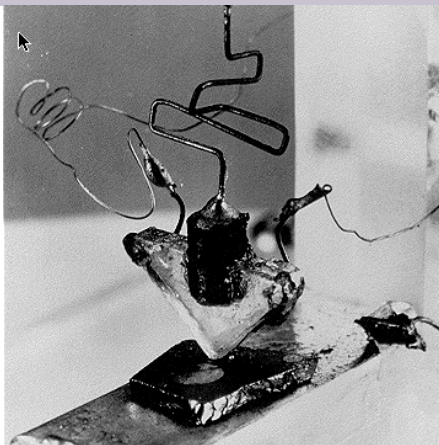
The End



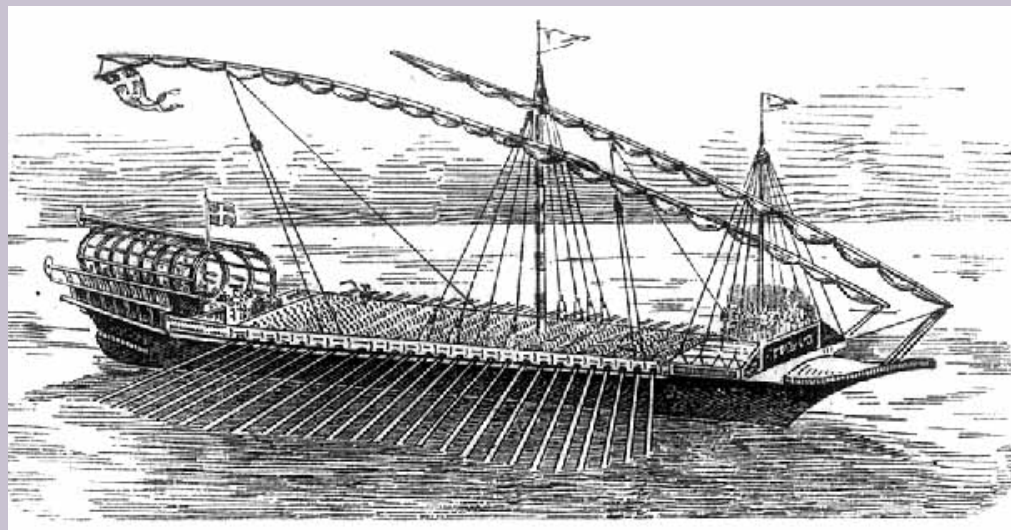
The End

~ 2025

Hajózás fejlődése



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



Hajózás fejlődése



Hajózás fejlődése



Váltásra van szükség!

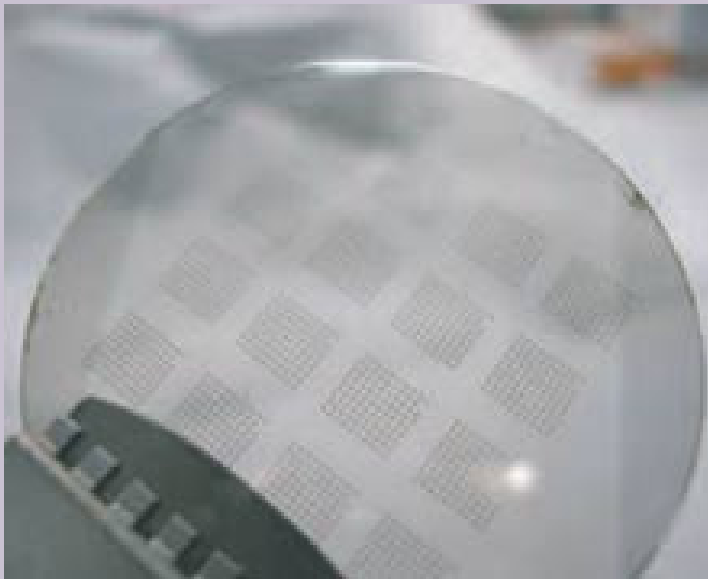
Saját fizikai korlátait
nem tudja átlépni!



Hol tart most a Grafén?



Tervek

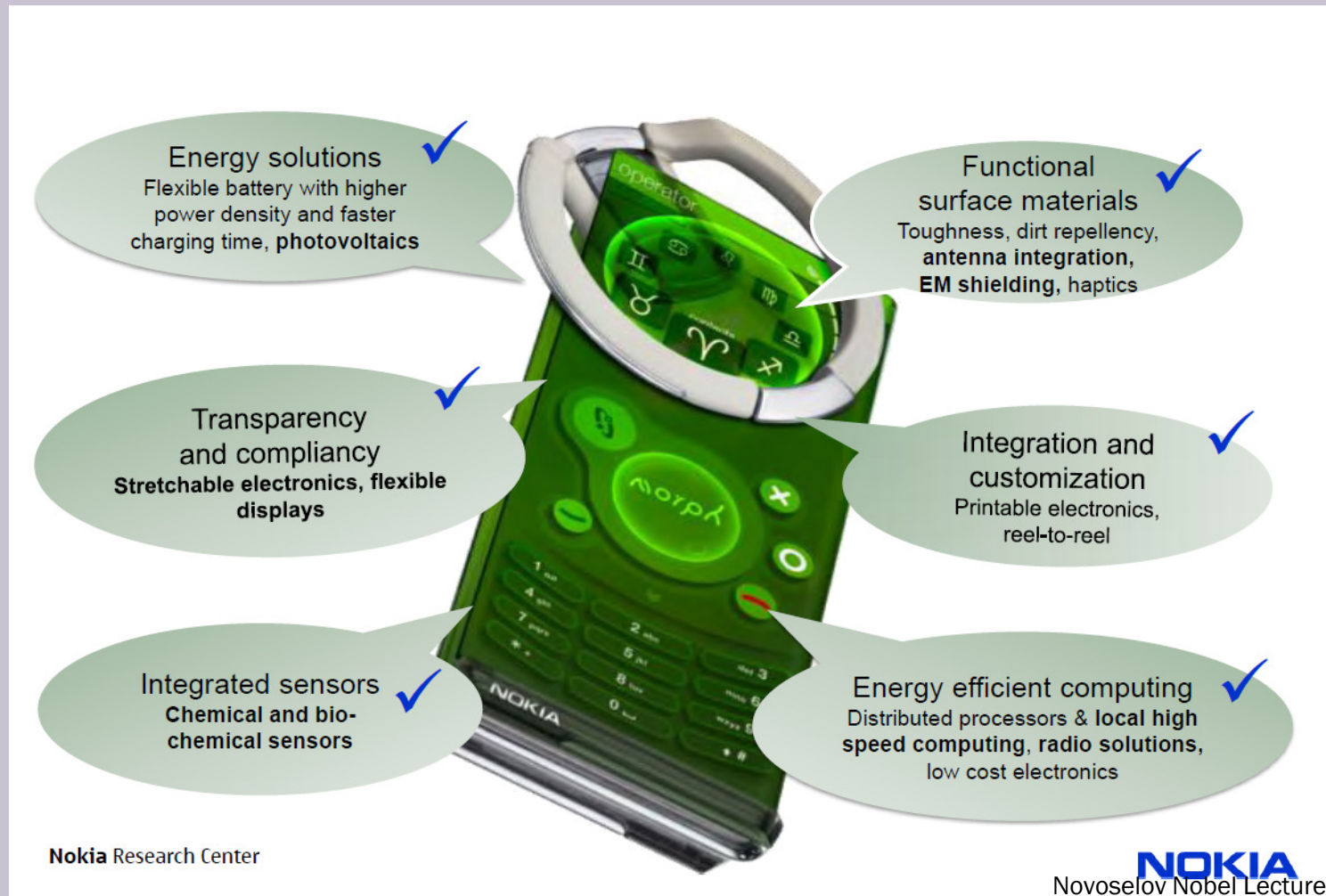


These arrays of transistors, printed on a silicon carbide wafer, operate at speeds of 100 gigahertz.

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

Bourzac, Katherine. "Graphene Transistors that Can Work at Blistering Speeds". MIT Technology Review.

Tervek



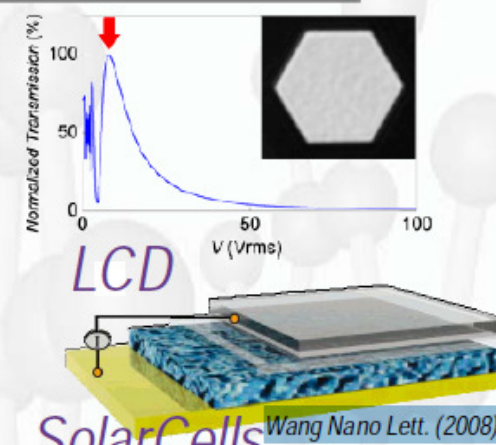
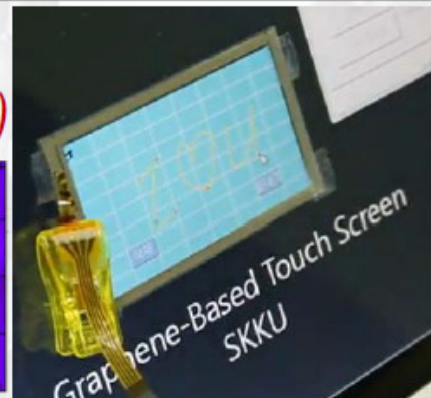
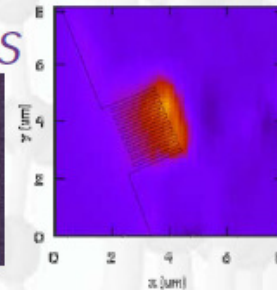
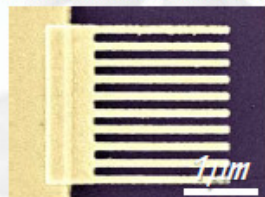
Tervek

Minden főbb alkalmazás realiztikus!

Photovoltaics

(Samsung roadmap: 2012)

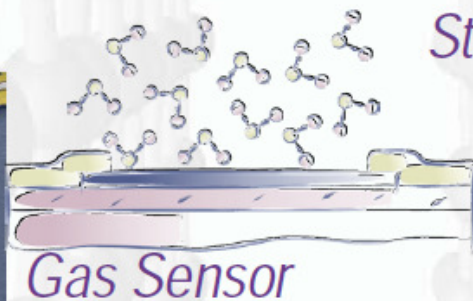
Photodetectors



Electronics

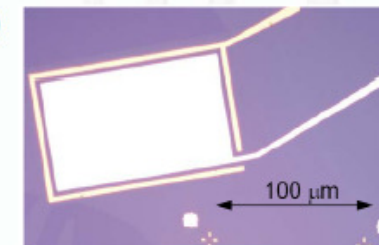
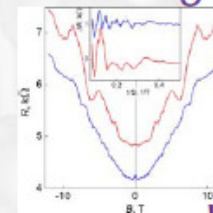
RF Transistor

Moon et al, IEEE El. Dev. Lett. (2009)
Lin et al, Nano Lett. (2009)
Lin et al, Science (2010)



Gas Sensor

Strain Gauge



Variable Capacitor

Composite Materials

Mechanically Strong; Conductive; Optically Active

...

Logika



ON IGEN

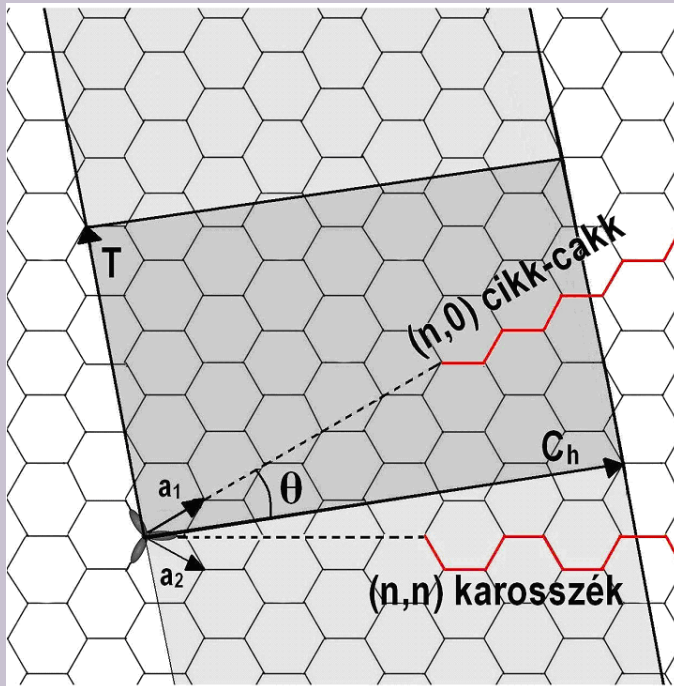
OFF NEM

Ha digitális logikai áramköröket akarunk építeni, akkor szükségünk van egy „kikapcsolt” állapotra! Ezt egy elegendően nagy tiltott sávval érhetjük el.

Amire szükségünk van az egy szobahőmérsékleten működő elektronika!

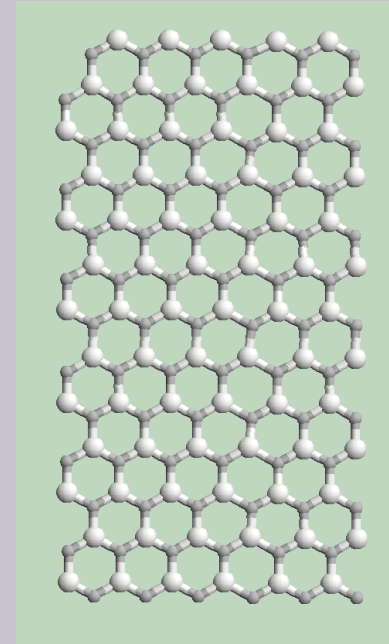
Hogyan?

Szalagok - GNR

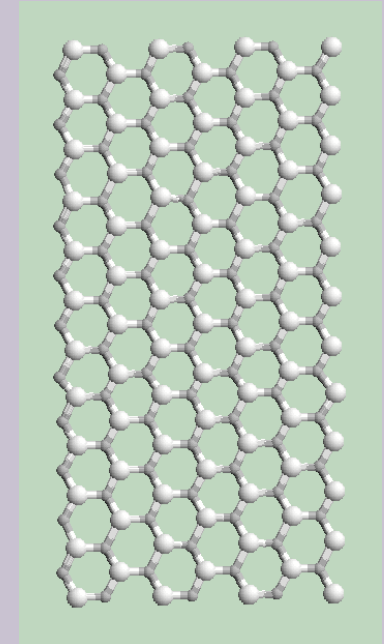


$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 = (n,m)$$

$$\tan \theta = \frac{\sqrt{3}n}{2m + n}$$



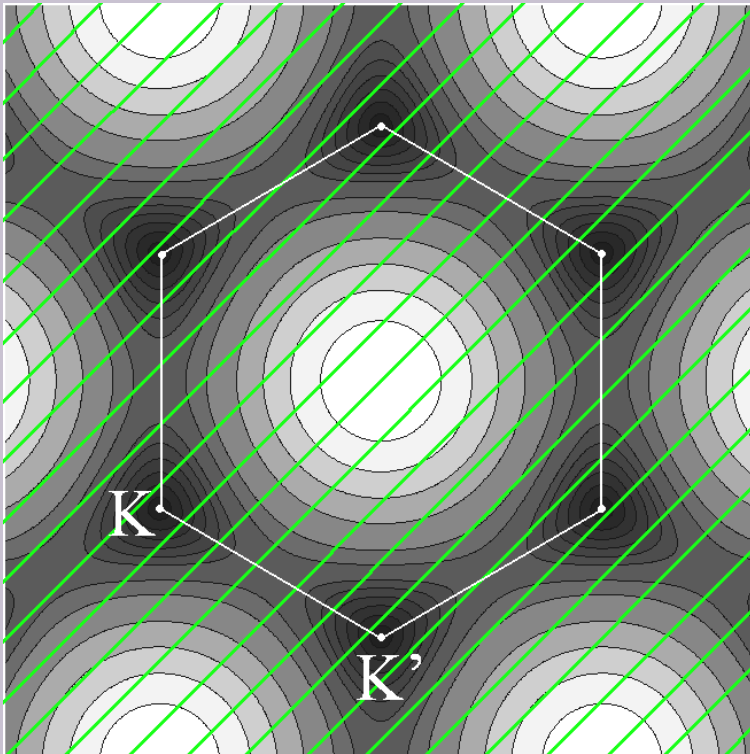
Karosszék



Cikk-cakk

típusú grafén nanoszalag

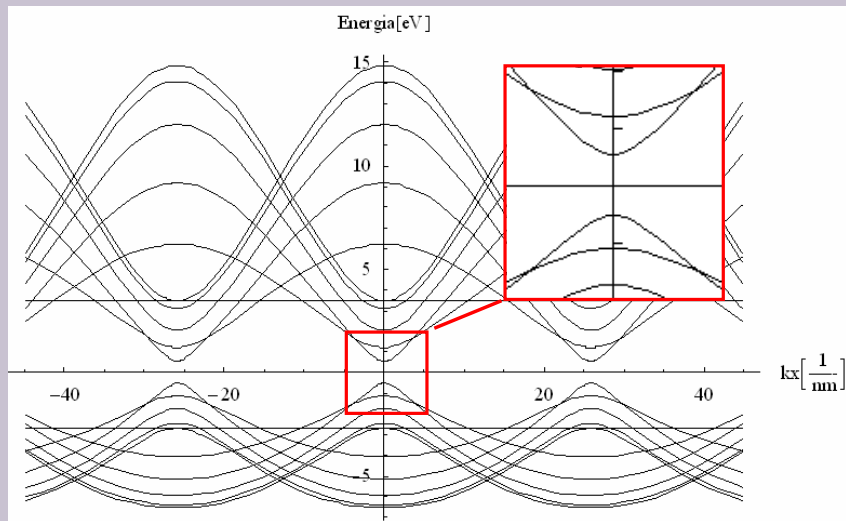
Szalagok - GNR



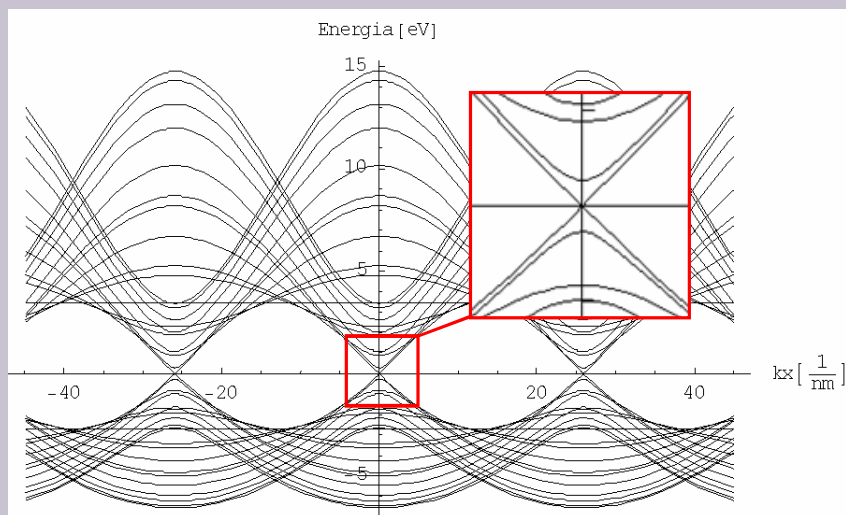
$$E_{2D}(\vec{k}) = \frac{\epsilon_{2p} \pm \gamma_0 w(\vec{k})}{1 \pm sw(\vec{k})}$$

$$\vec{C}_e \vec{k} = \frac{n\pi}{L}$$

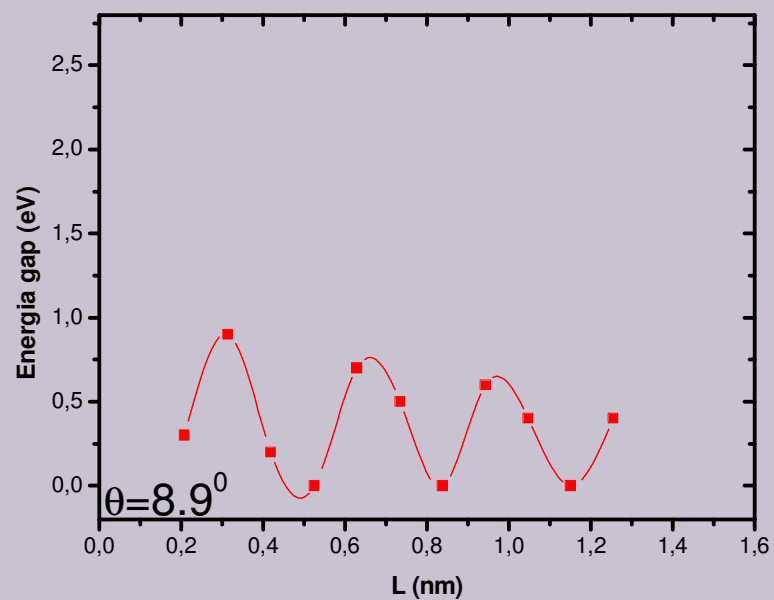
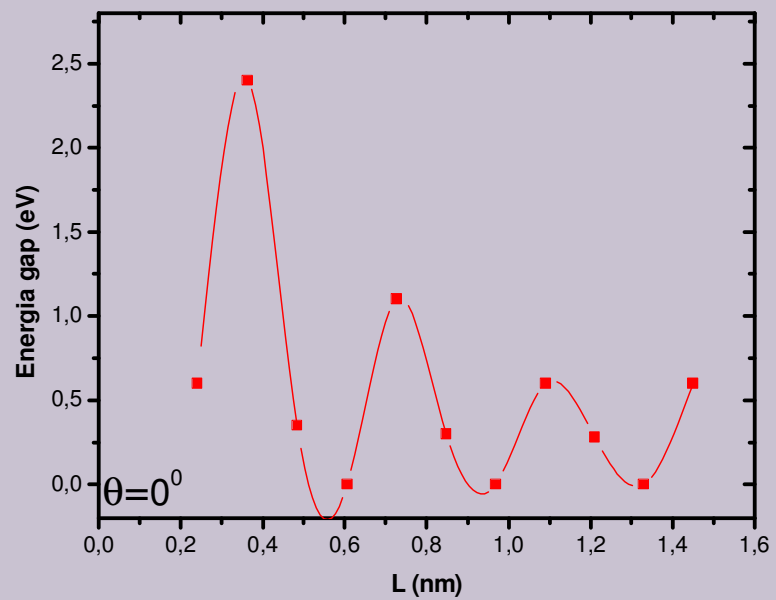
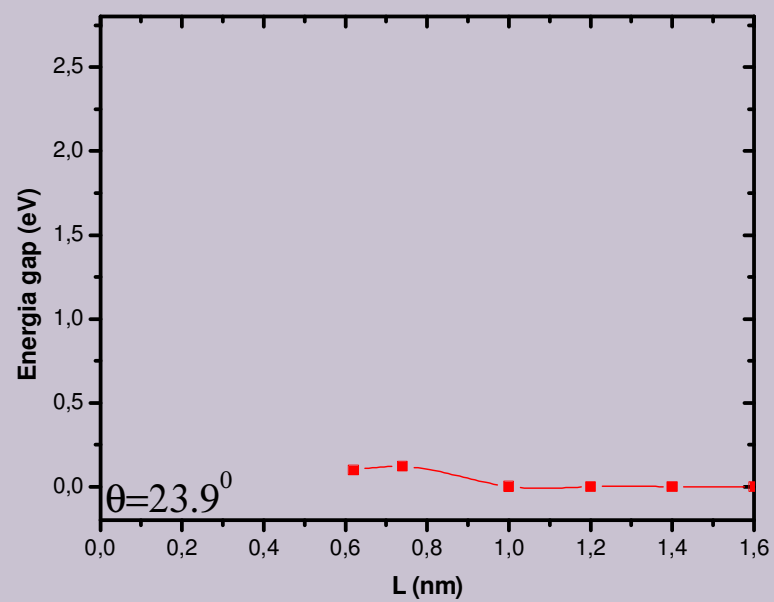
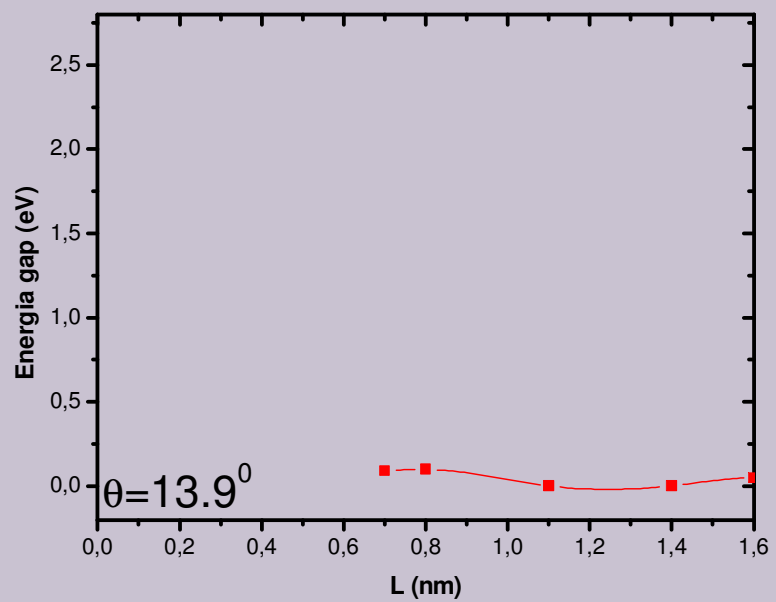
Szalagok - GNR



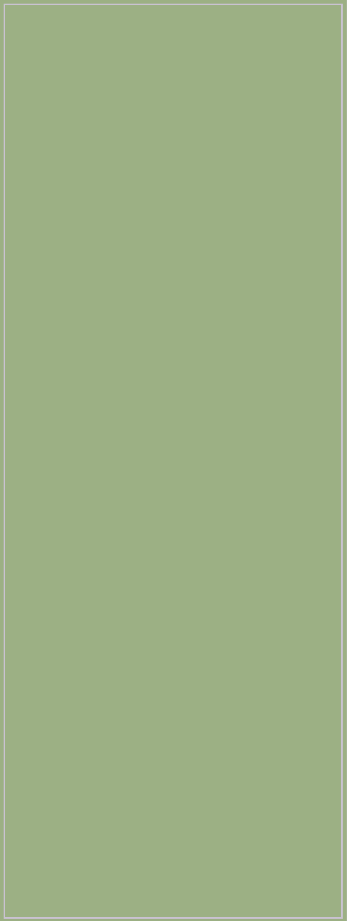
Félvezető jellegű grafén nanoszalag.
A tiltott sáv nagysága 1.1 eV.



A Fermi szinten egy kicsi de véges elektron
állapotsűrűség található, következésképpen
a szalag fémes viselkedést mutat.



Message to take home I.

- 
- Nanoszekezetek kialakítása szükséges (pl.: GNR)
 - A GNR-ket 2 paraméterrel jellemezhetjük:
 - ▣ a szalag szélességével
 - ▣ és az orientációjával
 - E két paraméter kézben tartásával előretervezhetjük az elektronszerkezetét a nanoszerkezeteknek
 - Nagy tiltott sávhoz keskeny szalag kell
 - Karosszék típusú szalag „félvezető” jellegű
 - Cikk-cakk típusú szalag „fémes” jellegű

Játszunk 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 szomszédjai mozdulatlanok maradjanak...

Kell egy eszköz ami ezeket a problémákat megoldja!



Pásztázó alagútmikroszkóp - STM



Gerd Binnig



Heinrich Rohrer

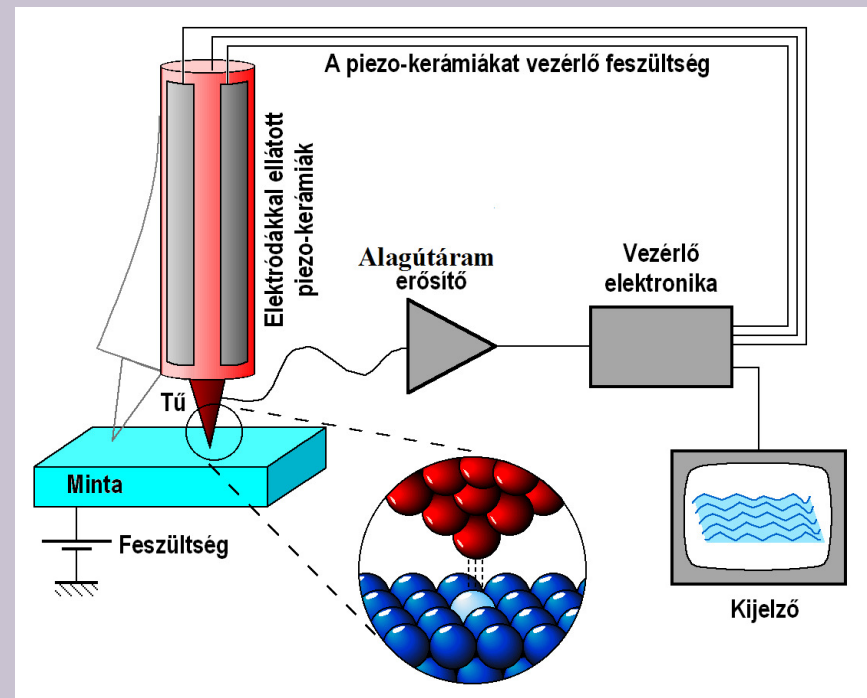
1981 - STM megalkotása

1986 - Nobel díj

"for their design of the scanning tunneling microscope"

Pásztázó alagútmikroszkóp - STM

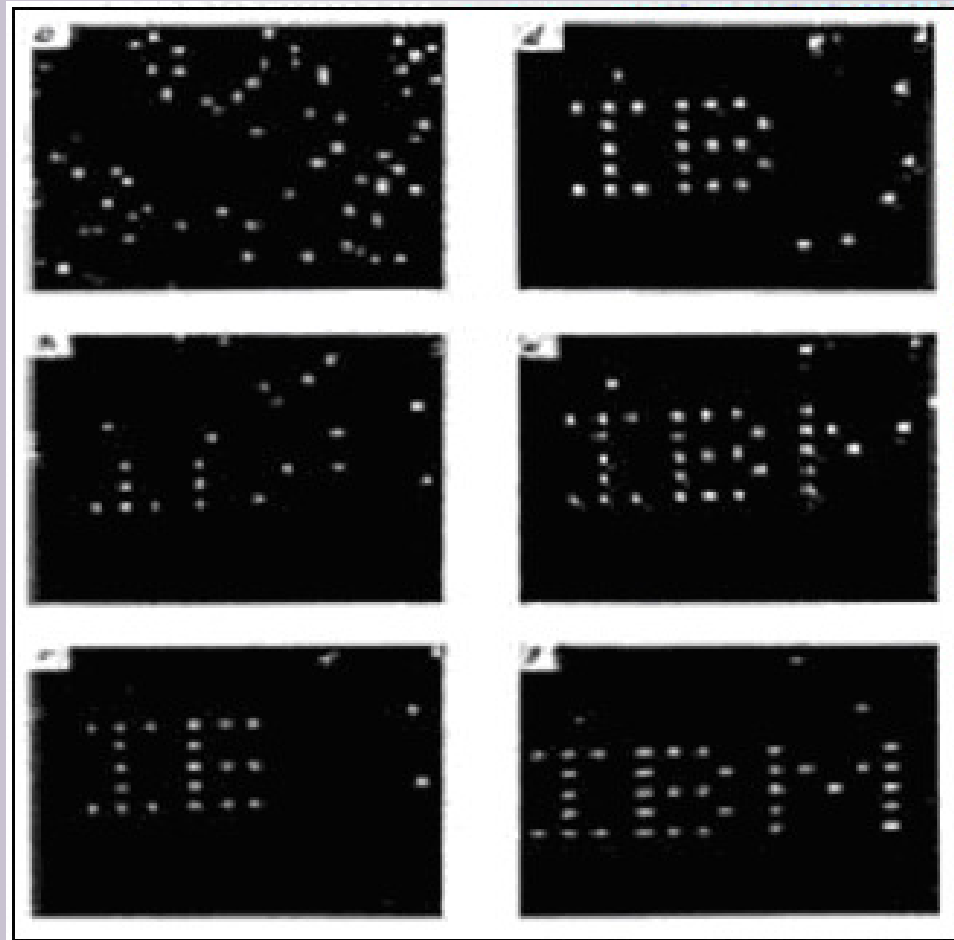
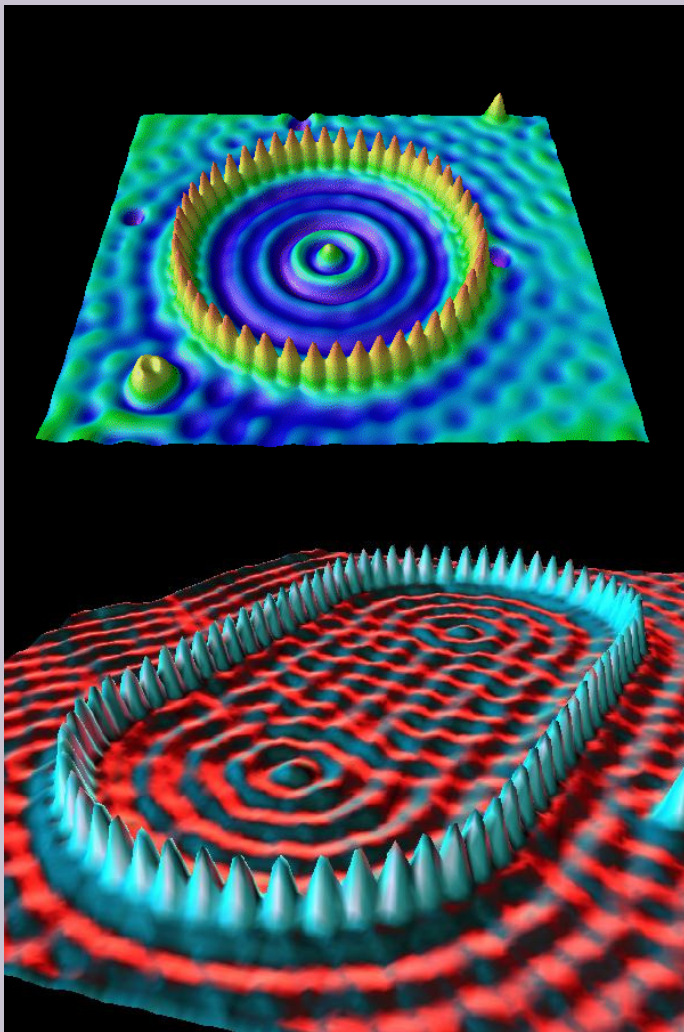
A pásztázószondás módszerek lényege, hogy a vizsgált mikroszkopikus mintához egy szondával (atomi léptékkal mérve) közel kerülünk, majd a szonda segítségével lokális méréseket, illetve módosításokat végezhetünk a mintán.



$$I_t(U_t) \approx \int_{E_F - eU_t}^{E_F} \rho_m(E) \rho_{tű}(E - eU_t) T(E) dE$$

$$T \propto e^{-2kd}$$

Pásztázó alagútmikroszkóp - STM



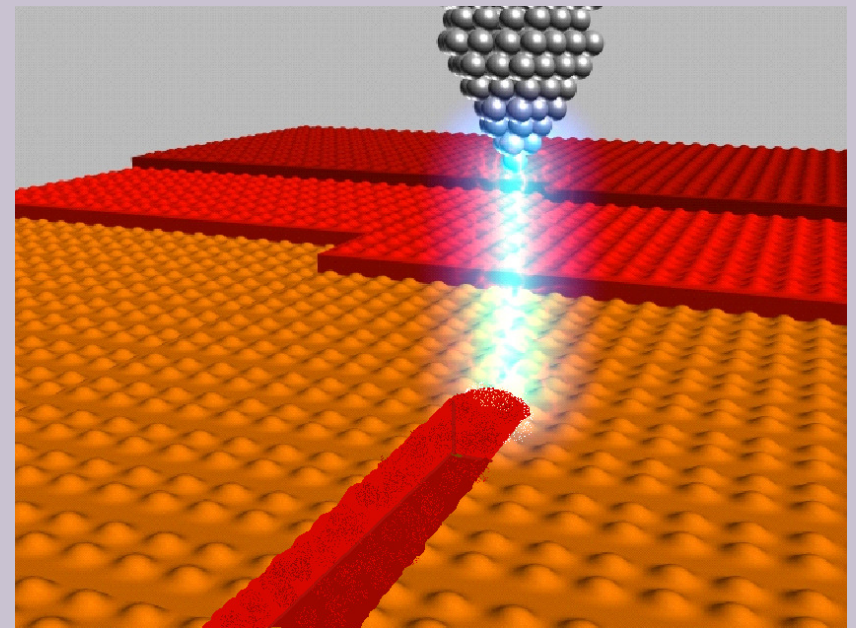
Nature, 344, 524, 1990

STM Nanolitográfia

- A vágás a tűre 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.

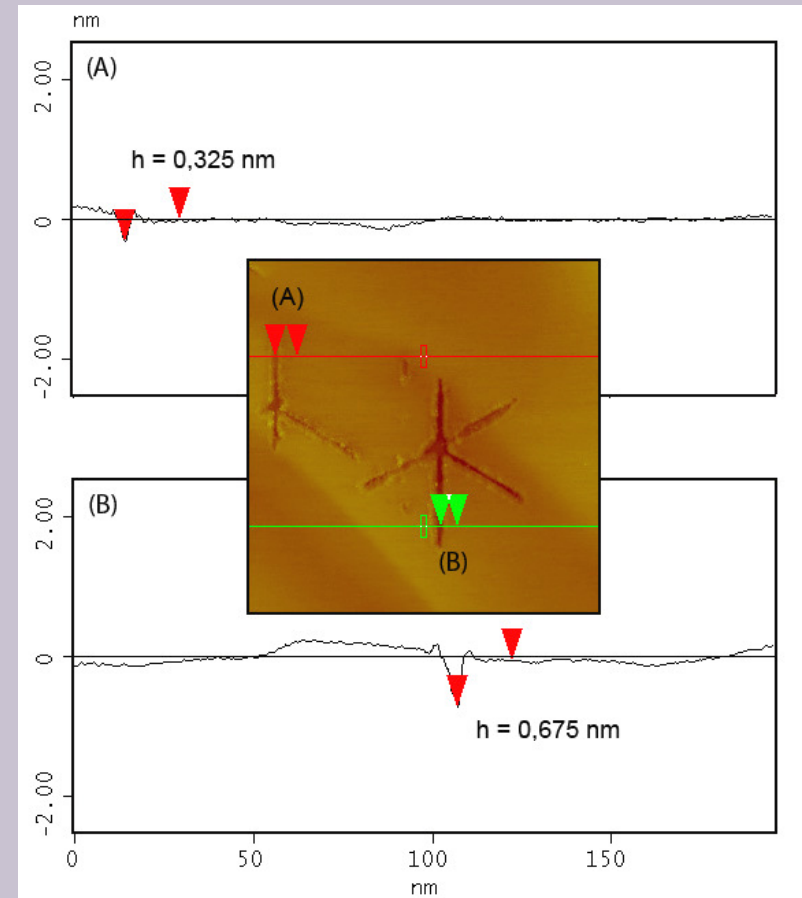
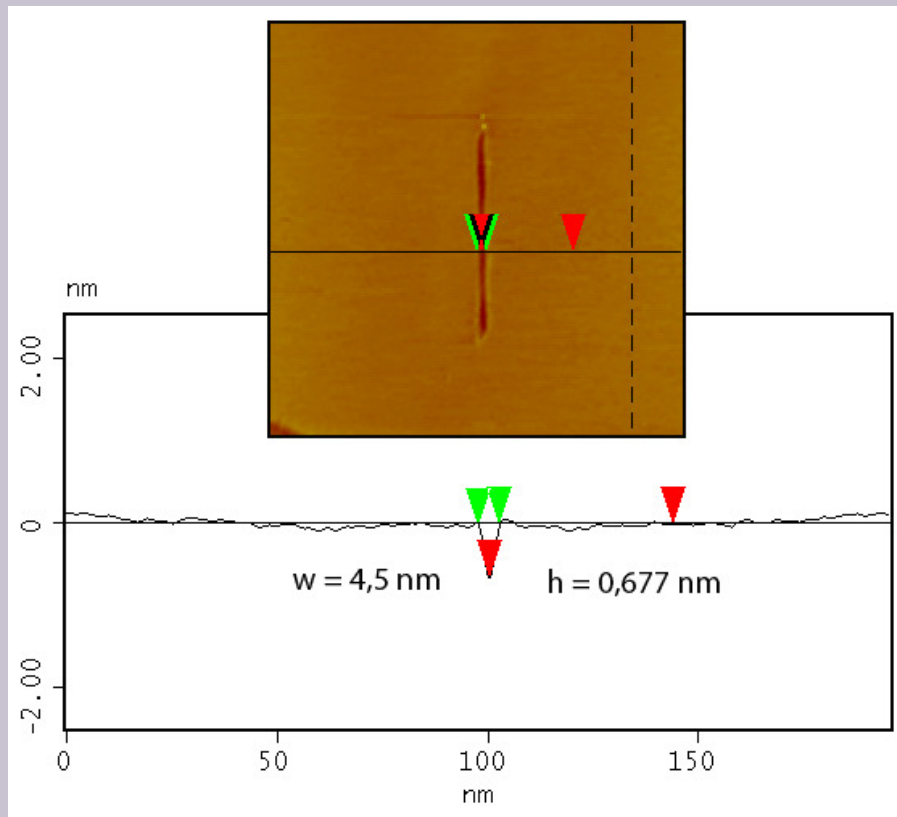
A tűt a kívánt alakzatnak megfelelően mozgatva bonyolult struktúrák is létrehozhatók!

Tipikus mozgatási sebesség: 1 - 5 nm/s



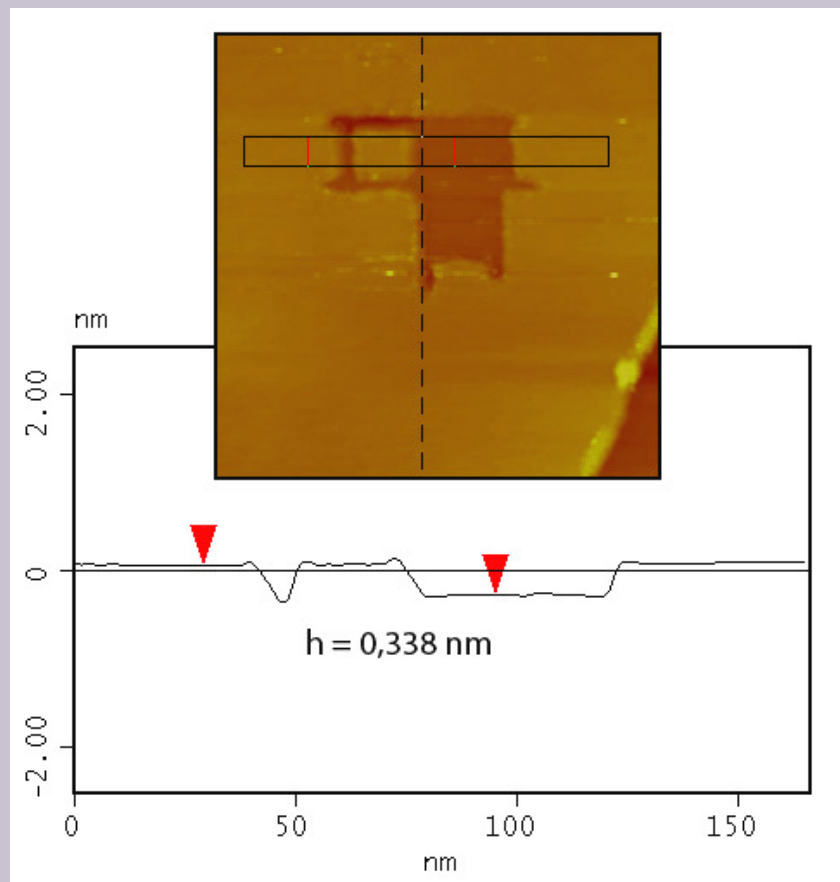
STM Nanolitográfia

Szabályozható mélységű vágások

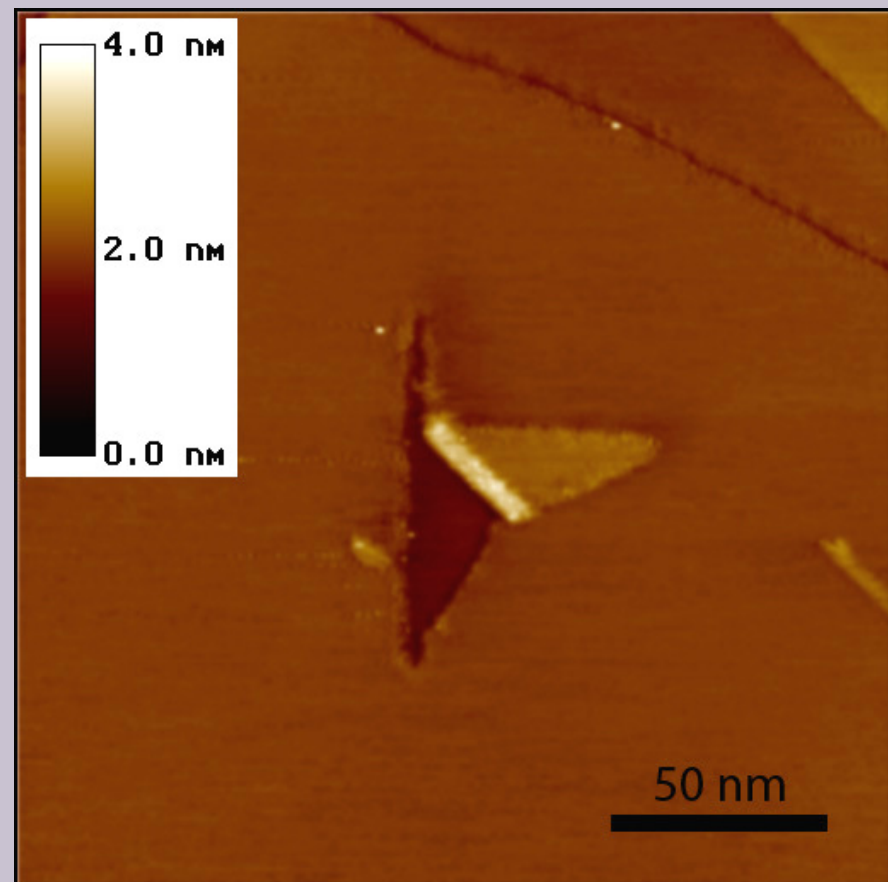


Crystallographically oriented high resolution lithography of graphene nanoribbons by STM lithography:
G. Dobrik, L. Tapasztó, P. Nemes-Incze, Ph. Lambin, L. P. Biró
Phys. Status Solidi B 247, No. 4, 896–902 (2010)

STM Nanolithográfia



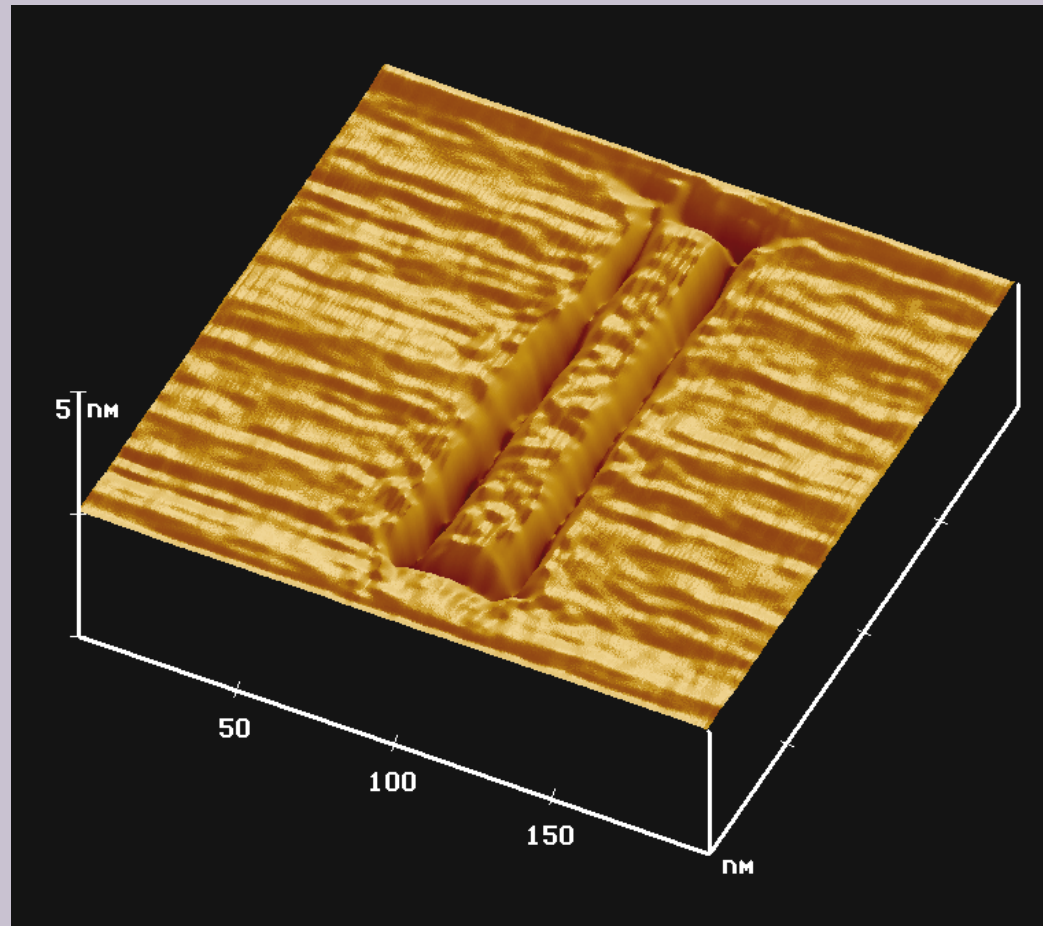
Crystallographically oriented high resolution lithography of graphene nanoribbons by STM lithography:
G. Dobrik, L. Tapasztó, P. Nemes-Incze, Ph. Lambin, L. P. Biró
Phys. Status Solidi B 247, No. 4, 896–902 (2010)



Nanometer wide ribbons and triangles by STM lithography of graphene:
Gergely Dobrik, Levente Tapasztó, and László P Biró
NANOPAGES

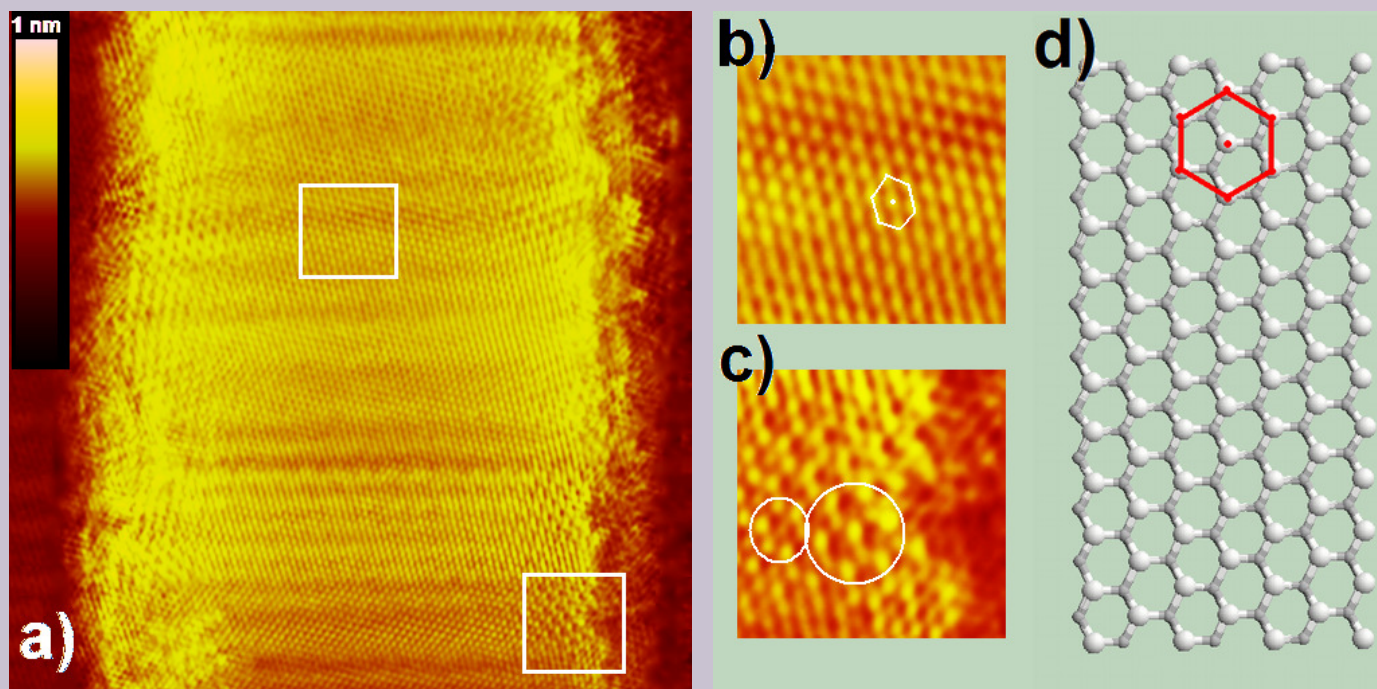
STM Nanolitográfia

Egy STM litográfiával
létrehozott **10 nm**
széles, 150 nm hosszú
grafén nanoszalag STM
képe, HOPG hordozón.



Tailoring the atomic structure of graphene nanoribbons by scanning tunnelling microscope lithography:
L. Tapasztó, G. Dobrik, Ph. Lambin, and LP. Biró,
Nature Nanotechnology, 3, 397 – 401 (2008)

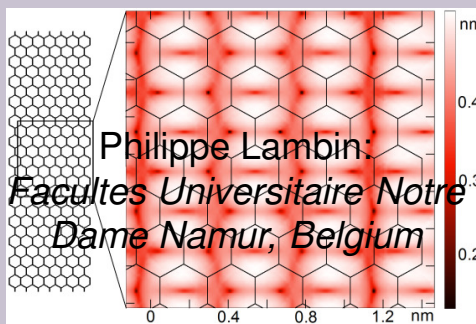
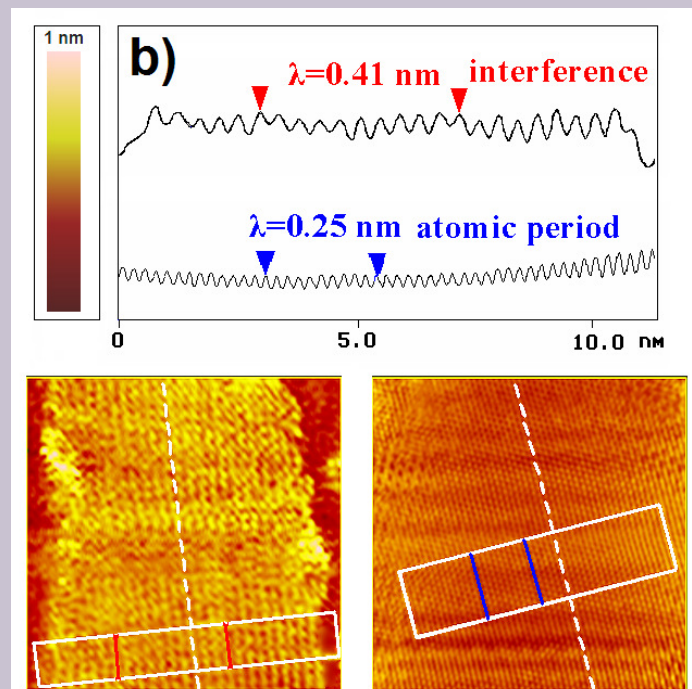
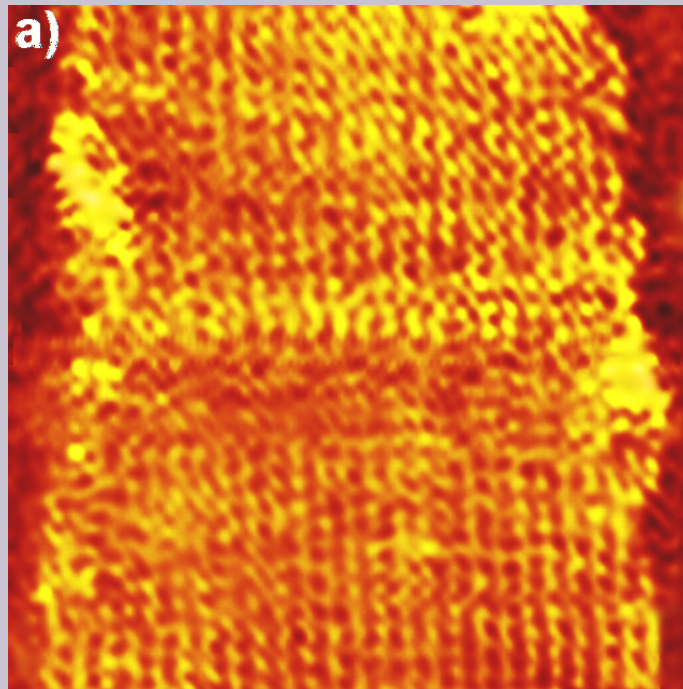
STM Nanolitográfia



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 **szuperstuktúrák jelenléte a széleknél – elektronszóródás**
- (d) A szalag kiralitásának beazonosítása az STM kép alapján (közel cikk-cakk)

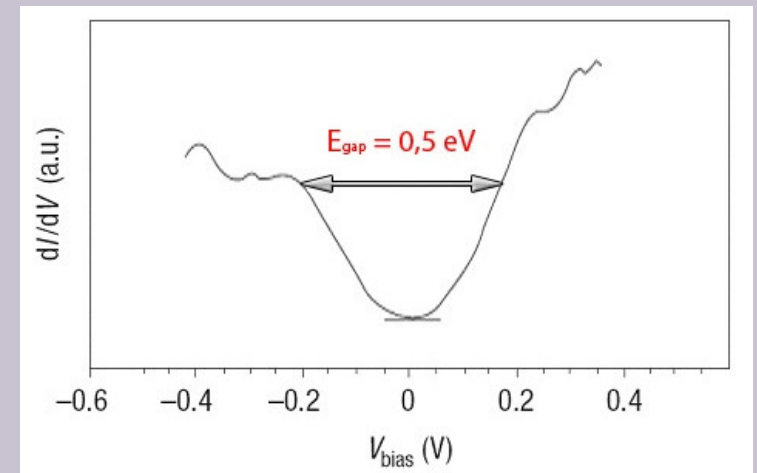
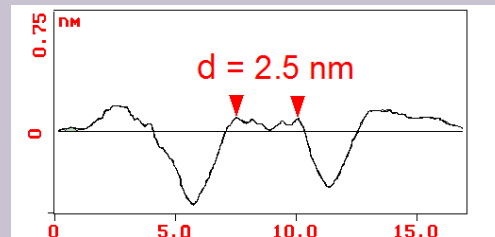
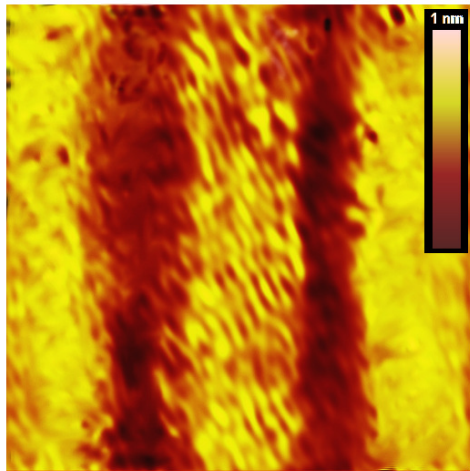
STM Nanolitográfia



- (a) 10 nm széles karosszék típusú szalag STM képe alacsony feszültségen (20 mV) leképezve
- Az észlelt oszcillációt az elektronoknak a szalag tengelyére merőleges bezártságából eredő interferenciahatásokkal magyarázhatjuk.
- (b) Vonalmetszetek az oszcillációból, illetve atomi szerkezetből. Az oszcilláció hullámhossza jól egyezik az elektronok Fermi-hullámhosszával grafénban (0.37 nm)

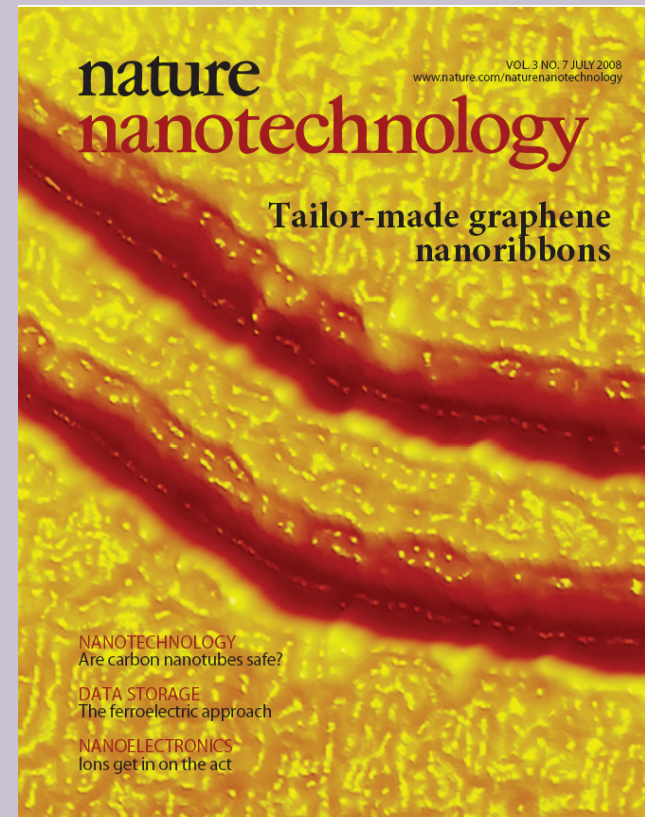
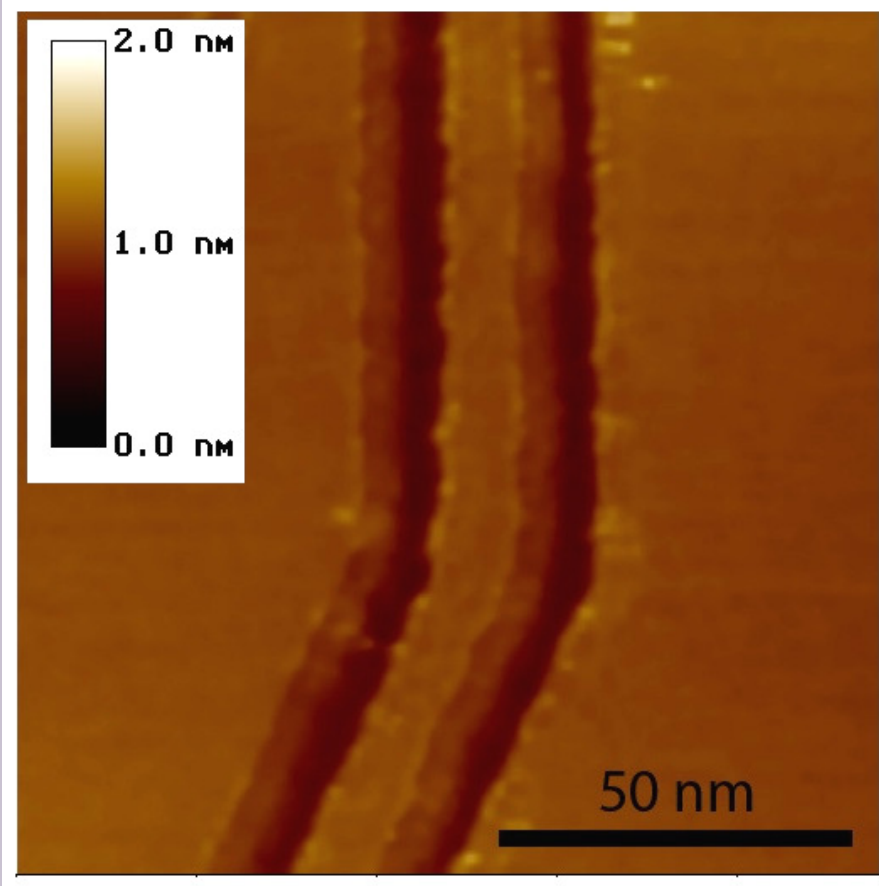
STM Nanolitográfia

Világ legkeskenyebb szén nanoszalagja, **2.5 nm** széles. STS méréseket végezve rajta kimutatható, hogy benne a tiltott sáv szélessége **0,5 eV**. Ez már szobahőmérsékleten működőképes elektronikára alkalmas!



Tailoring the atomic structure of graphene nanoribbons by scanning tunnelling microscope lithography:
L. Tapasztó, G. Dobrik, Ph. Lambin, and LP. Biró,
Nature Nanotechnology, 3, 397 – 401 (2008)

STM Nanolitográfia



Tailoring the atomic structure of graphene nanoribbons by scanning tunnelling microscope lithography:
L. Tapasztó, G. Dobrik, Ph. Lambin, and LP. Biró,
Nature Nanotechnology, 3, 397 – 401 (2008)

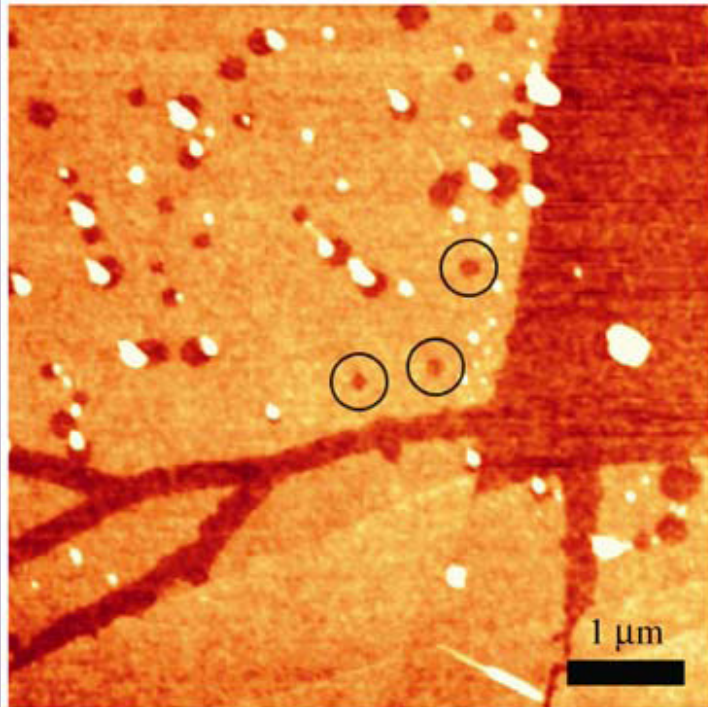
Message to take home II.



- Az STM ideális eszköz grafén nanoszerkezetek létrehozására
- Az STM nanolitográfia előnyei:
 - pontos orientáció kontroll
 - jól meghatározott vonalszélesség (nm-es pontosság)
 - „alkotói szabadság”
- Hátrányok:
 - „soros” process (lassú)
 - elektromosan vezető felületet igényel

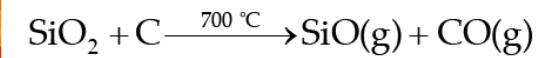
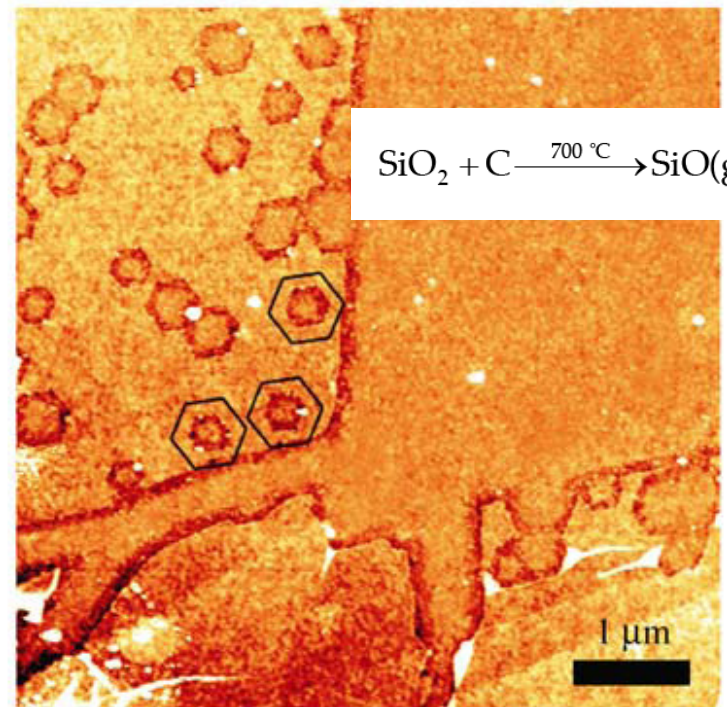
Karbotermikus marás (CTE)

O₂ N₂ gázkeverék, 500 °C, 40 perc



(a)

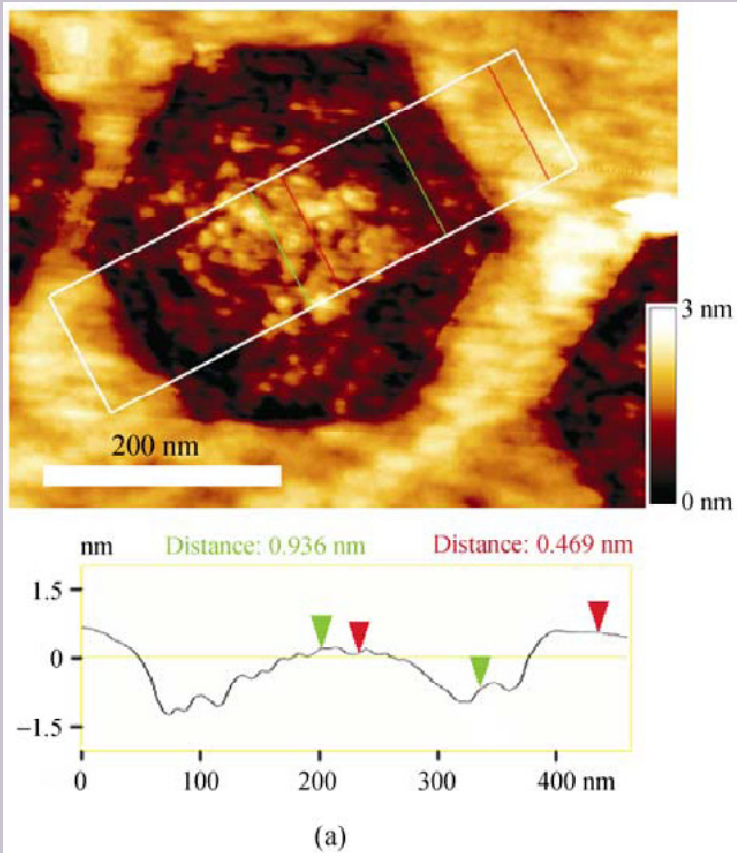
Ar gáz, 700 °C



(b)

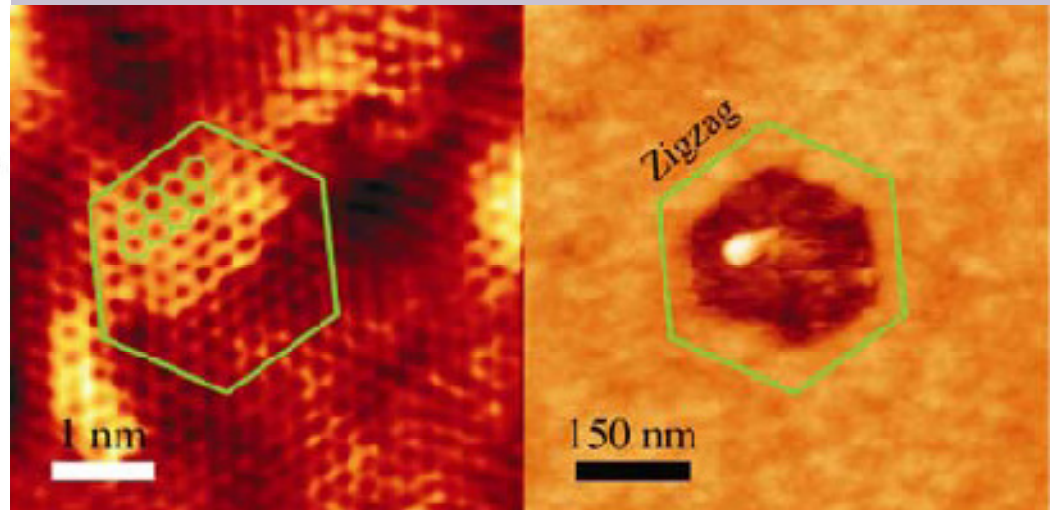
Crystallographically Selective Nanopatterning of Graphene on SiO₂:
Péter Nemes-Incze, Gábor Magda, Katalin Kamarás, and László Péter Biró
Nano Res (2010) 3: 110–116

CTE



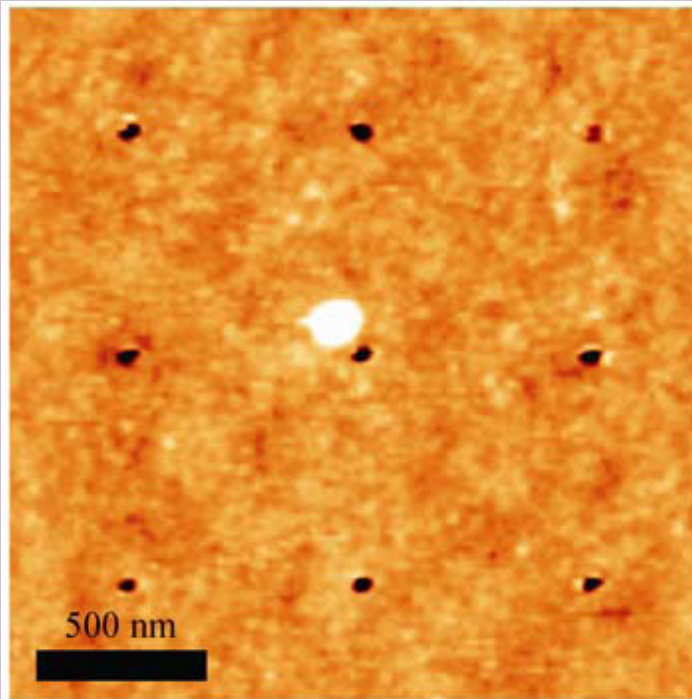
A vonalmetszeten jól látszik, hogy a marási folyamat közben a SiO_2 is „fogy”

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

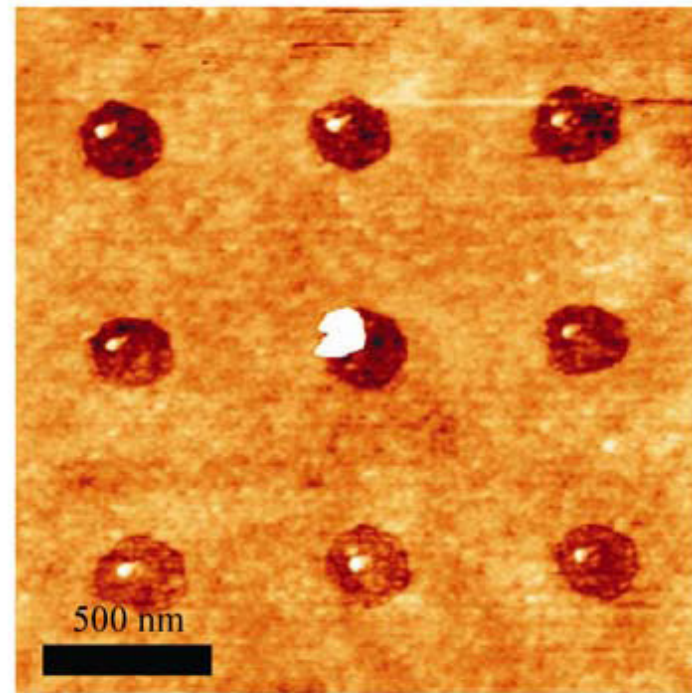


CTE

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



(a)



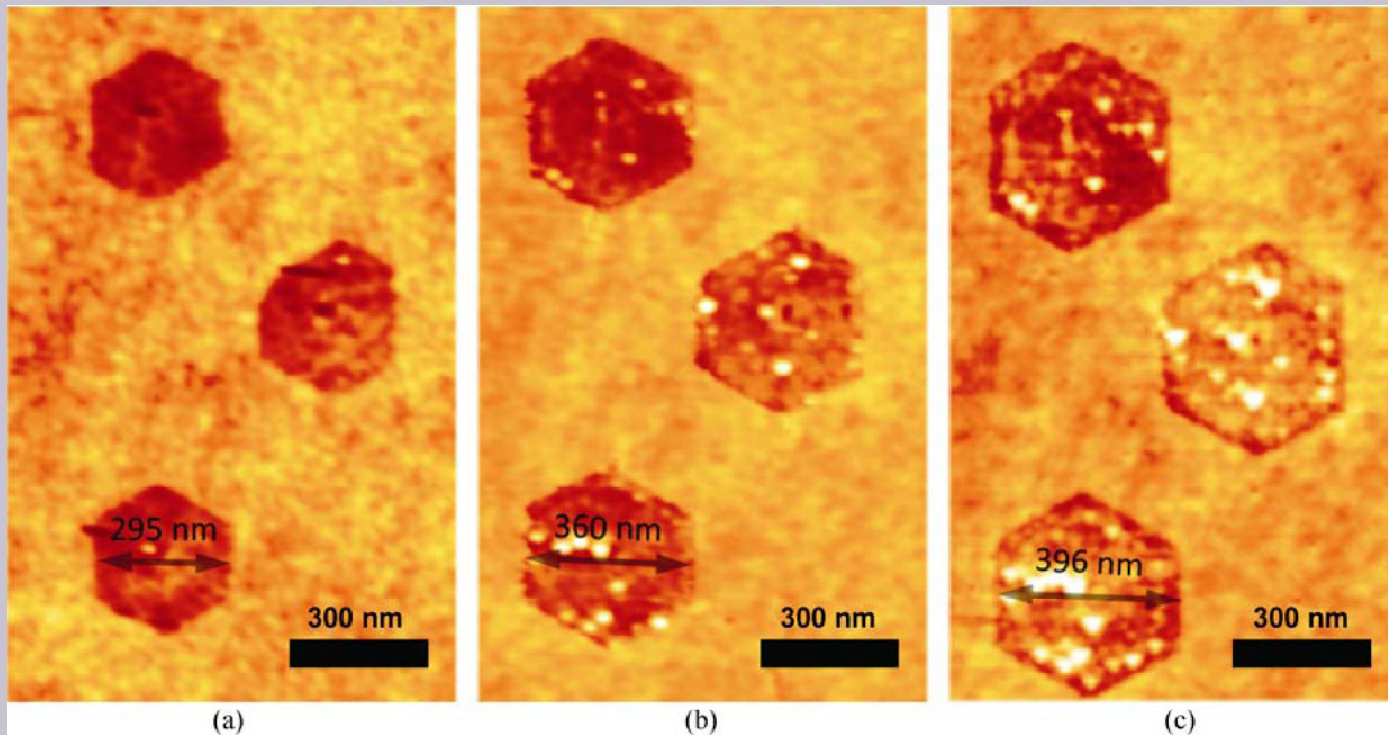
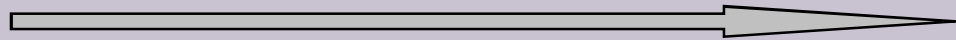
(b)

Crystallographically Selective Nanopatterning of Graphene on SiO₂:
Péter Nemes-Incze, Gábor Magda, Katalin Kamarás, and László Péter Biró
Nano Res (2010) 3: 110–116

CTE

A folyamat jól szabályozható, a hőkezelés időtartamával!

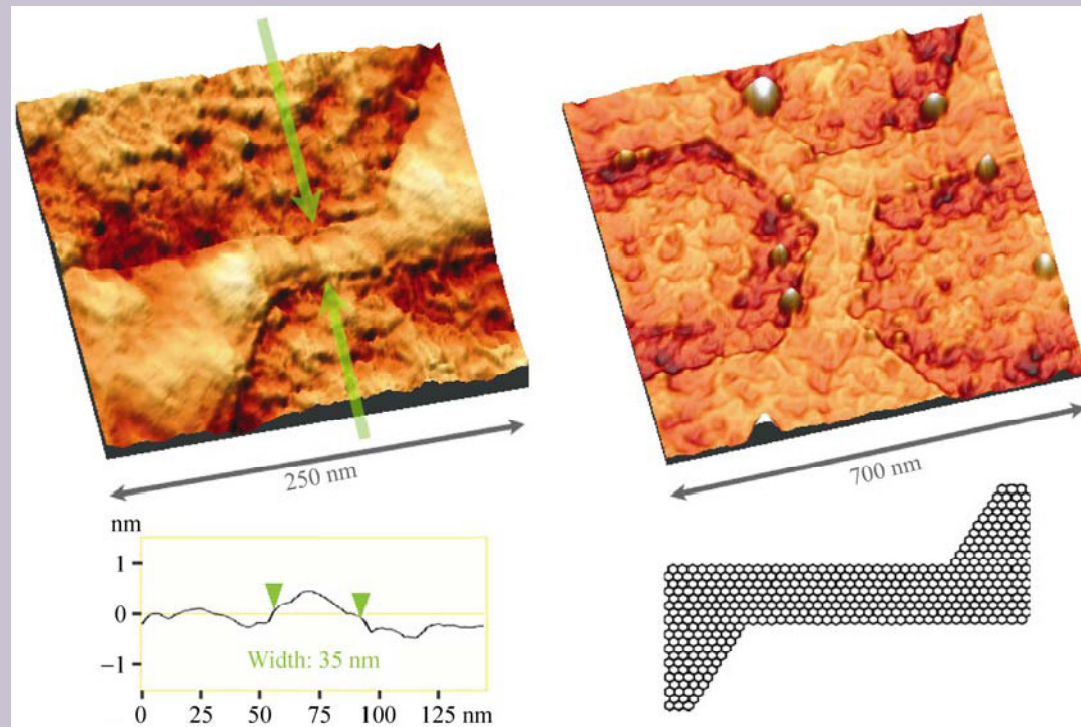
Hőkezelés időtartalma



Crystallographically Selective Nanopatterning of Graphene on SiO₂:
Péter Nemes-Incze, Gábor Magda, Katalin Kamarás, and László Péter Biró
Nano Res (2010) 3: 110–116

CTE

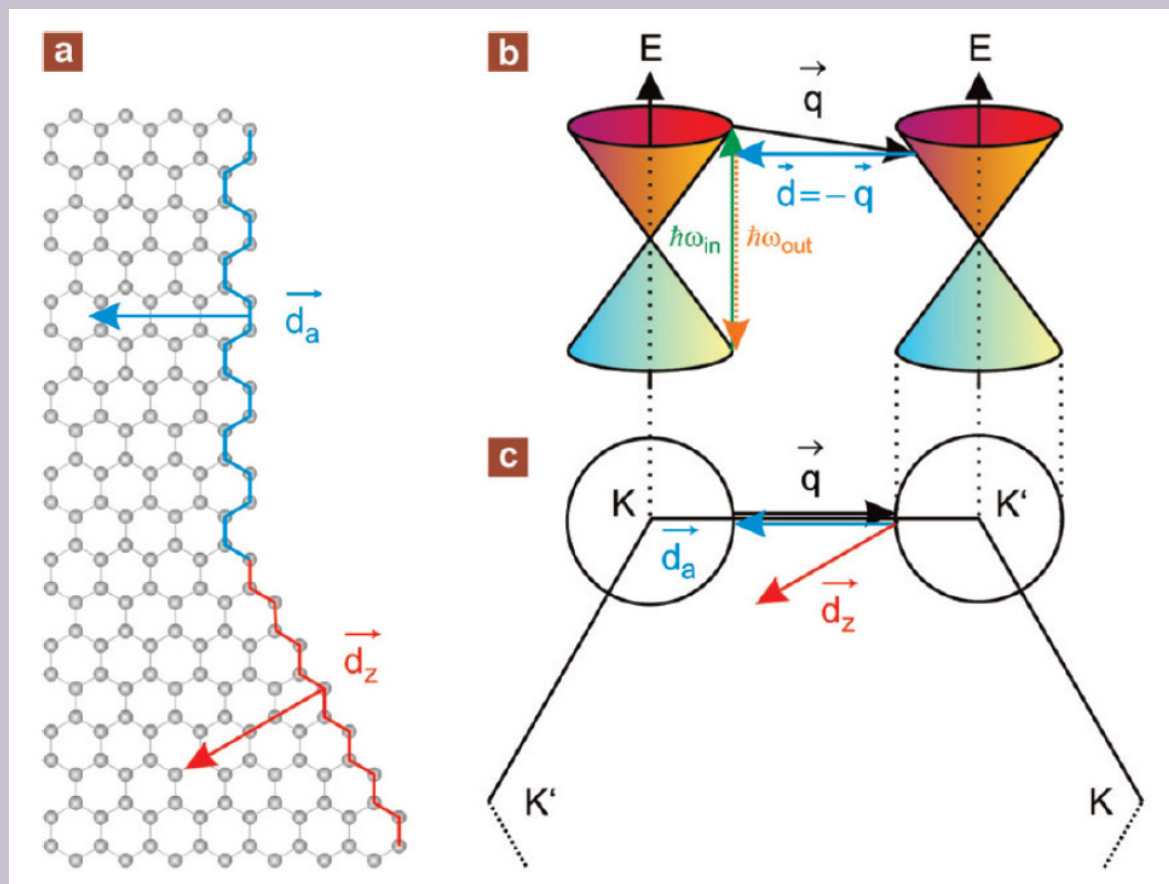
Jól meghatározott szélességű **szalagokat** és **Y elágazásokat** lehet létrehozni (a világon elsőként). A szalagok széle „éles”!



Crystallographically Selective Nanopatterning of Graphene on SiO₂:
Péter Nemes-Incze, Gábor Magda, Katalin Kamarás, and László Péter Biró
Nano Res (2010) 3: 110–116

Raman szórás cikk-cakk éleken

Double Raman resonance



$\hbar\omega_{in}$ Bejövő foton energia

$\hbar\omega_{out}$ Kimenő foton energia

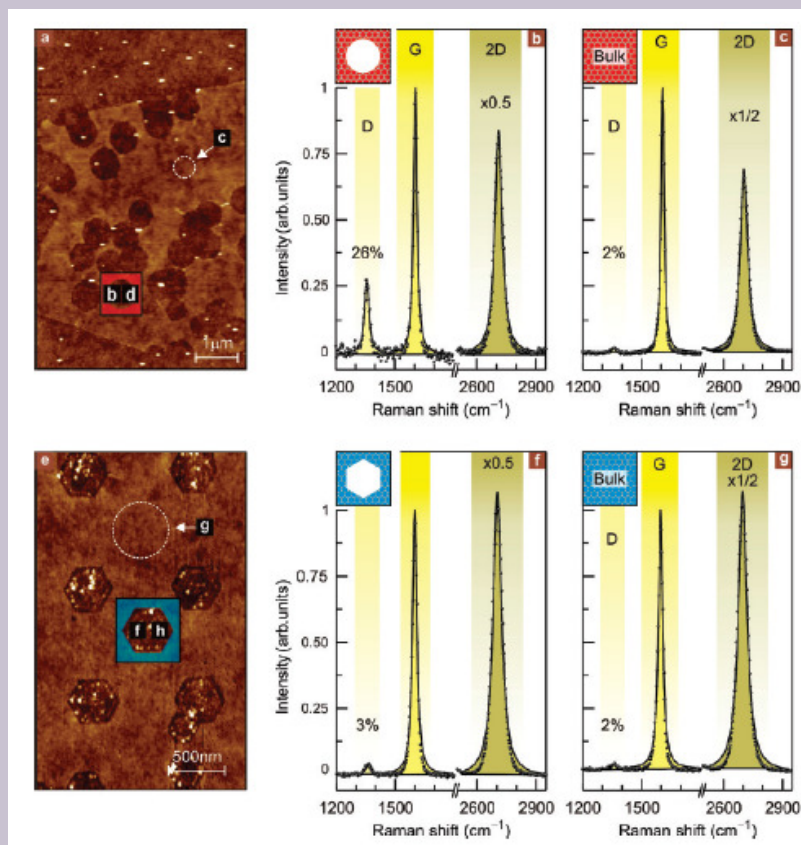
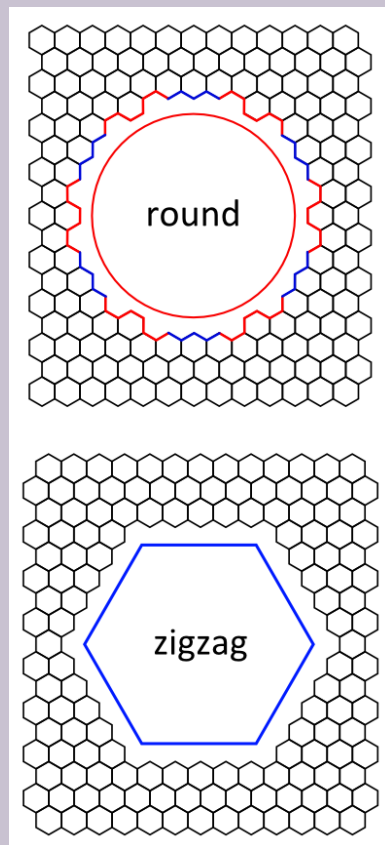
$\vec{q}$ Rugalmatlan szórás

$\vec{d}_a$ Defect wave vector of armchair edge

$\vec{d}_z$ Defect wave vector of zig-zag edge

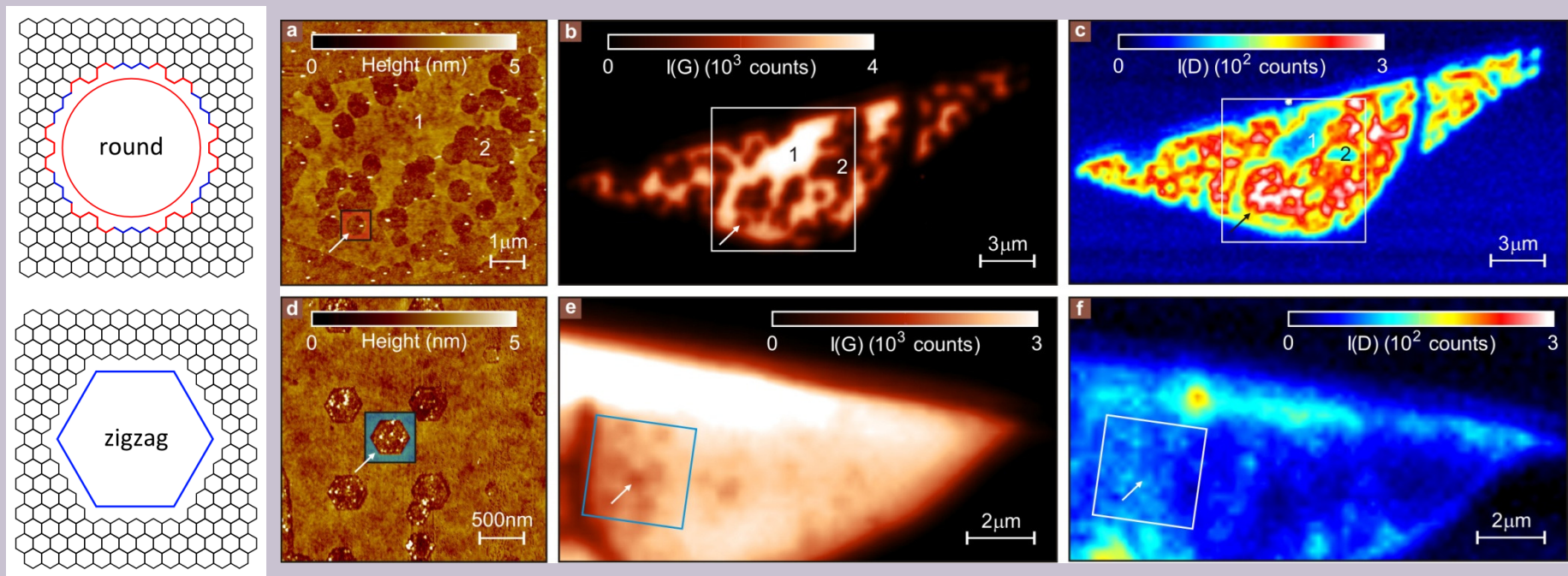
B. Krauss, P. Nemes-Incze, V. Skakalova, L.P. Biro, K.V. Klitzing, J.H. Smet,
Raman Scattering at Pure Graphene Zigzag Edges
Nano Lett. **10** (2010) 4544-4548.

Raman szórás cikk-cakk éleken



B. Krauss, P. Nemes-Incze, V. Skakalova, L.P. Biro, K.V. Klitzing, J.H. Smet,
Raman Scattering at Pure Graphene Zigzag Edges
Nano Lett. **10** (2010) 4544-4548.

Raman szórás cikk-cakk éleken



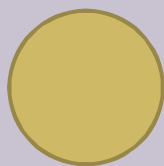
B. Krauss, P. Nemes-Incze, V. Skakalova, L.P. Biro, K.V. Klitzing, J.H. Smet,
Raman Scattering at Pure Graphene Zigzag Edges
Nano Lett. **10** (2010) 4544-4548.

Message to take home III.

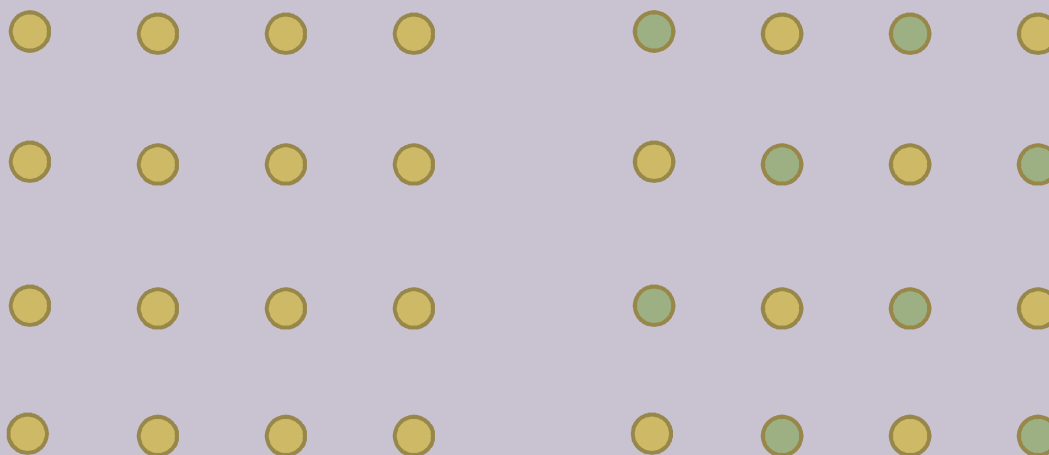
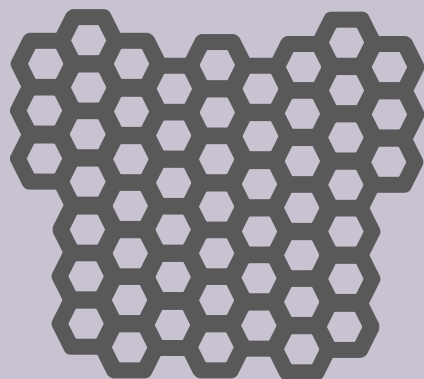


- A CTE ideális módszer cikk-cakk élű grafén nanoszerkezetek létrehozására
- A CTE módszer előnyei:
 - ▣ atomilag pontos cikk-cakk élek
 - ▣ jól kontrollálható növesztés (kisebb mint 1 nm)
 - ▣ szigetelő felület
 - ▣ párhuzamos process (gyors)
- Hátrányok:
 - ▣ kisebb az „alkotói szabadság”
 - ▣ Csak cikk-cakk élek

Hálózatok



Nanorészecske
meghatározott tulajdonságok



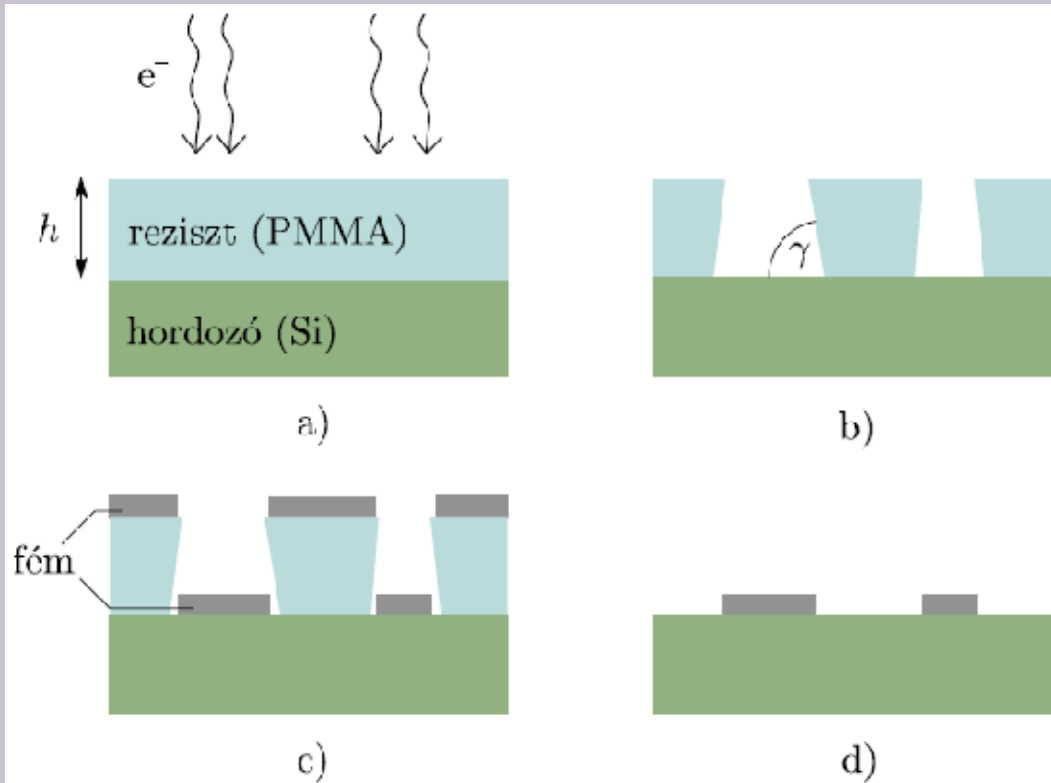
Hálózat
nanorészecskékből épül fel
újabb tulajdonságok megjelenése

Hálózat II.
különböző nanorészecskékből
épül fel, újabb tulajdonságok
megjelenése

Tóvári Endre: Grafén nanoszalagok előállítása
Témavezetők: Csonka Szabolcs, Neumann Péter



Az elektronsugaras litográfia (EBL)



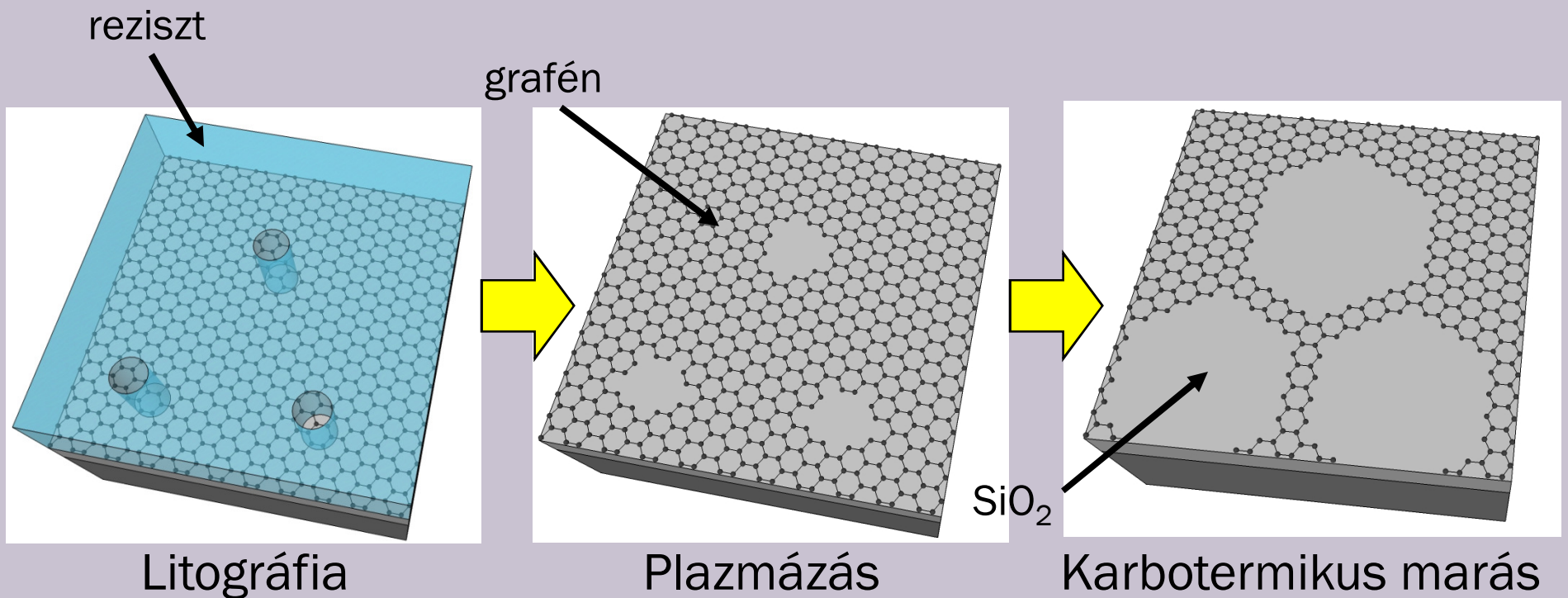
- a) Reziszt felvitele és a kívánt minta beírása
- b) A roncsolt reziszt kioldása
- c) Fém párologtatása a mintára
- d) Lift-Off



Pásztázó elektronmikroszkóp (SEM)

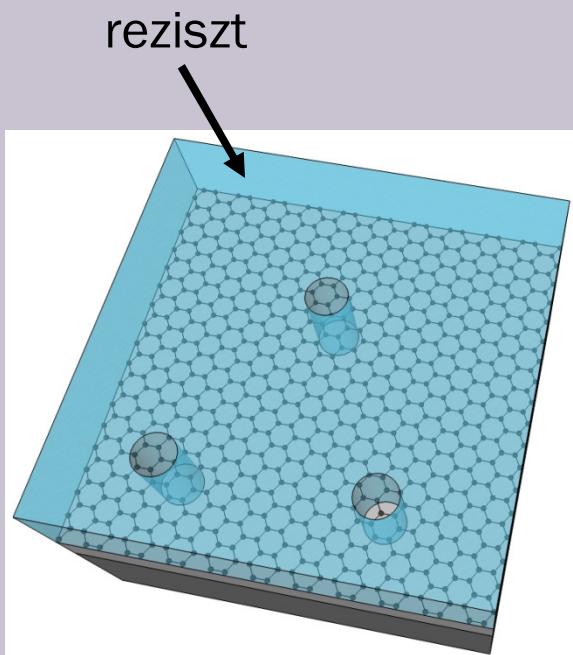
GNR - Network

- lyukak litografálása (pozitív) rezisztbe
- plazmával lyukak égetése a grafénba
- anizotróp karbotermikus marás (CTE)



Folyamat I.

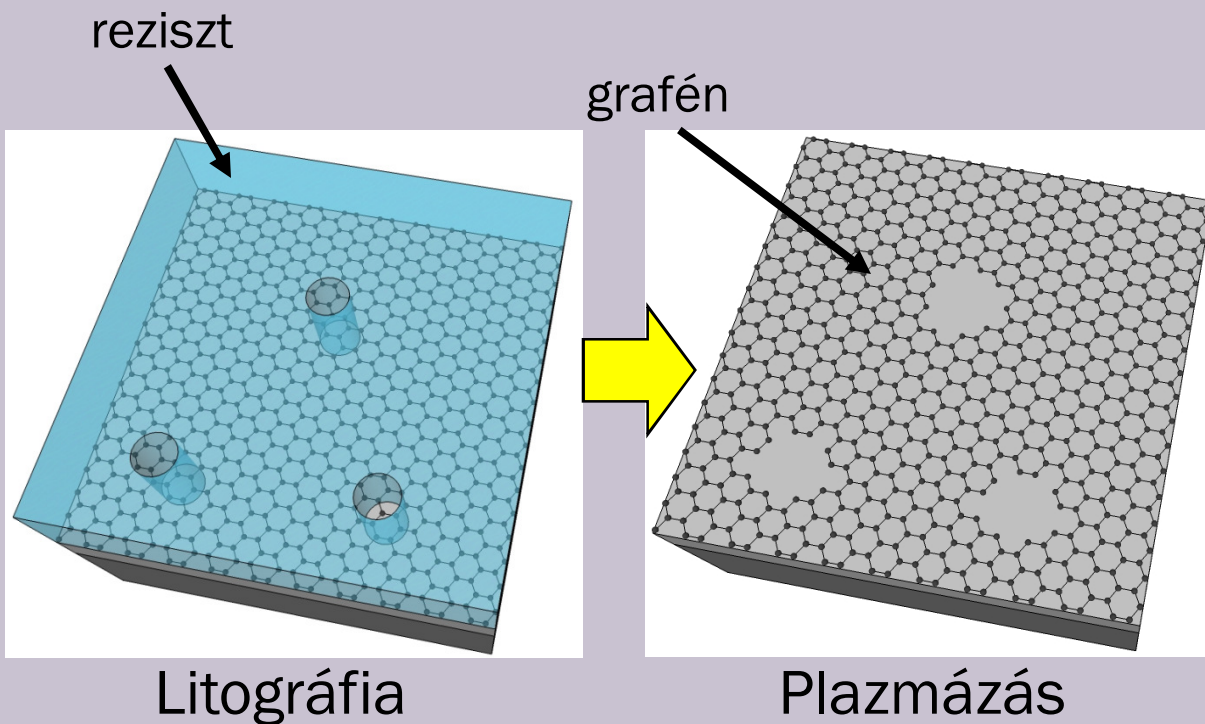
- lyukak litografálása (pozitív) rezisztbe



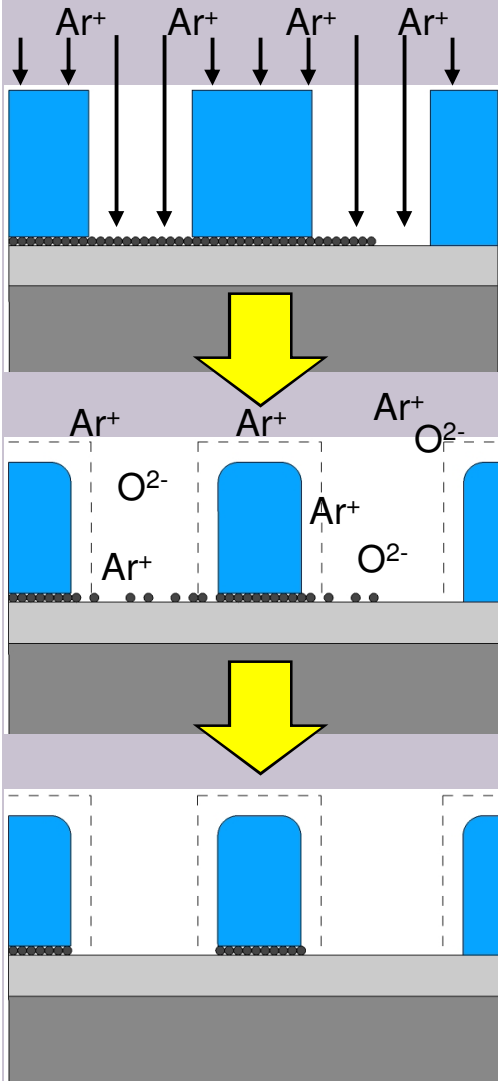
Litográfia

Folyamat II.

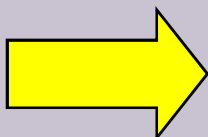
- lyukak litografálása (pozitív) rezisztbe
- plazmával lyukak égetése a grafénba

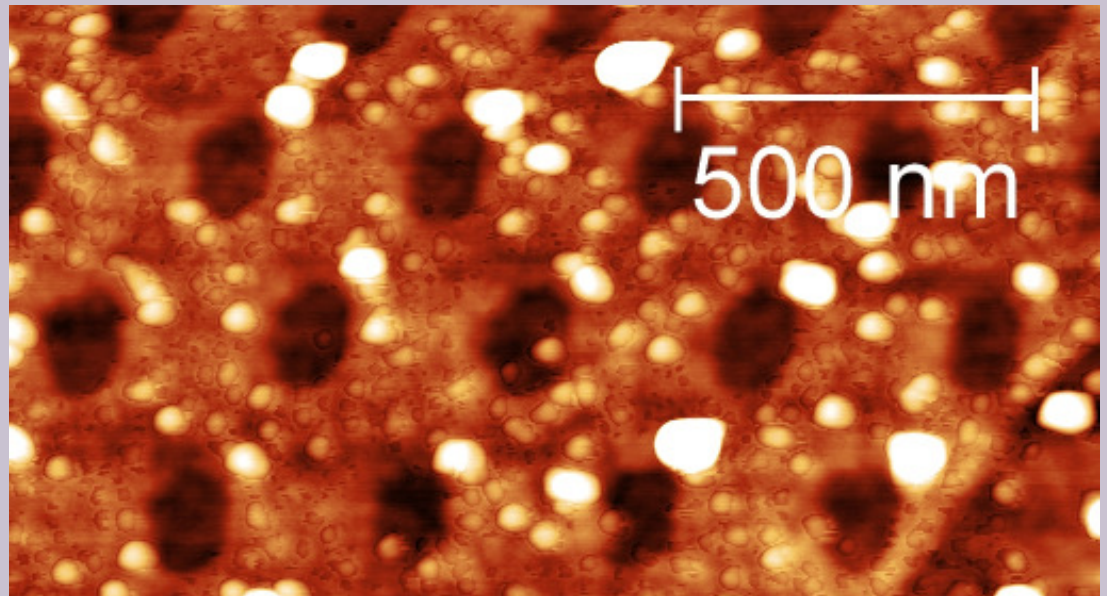


Lyukak égetése



- Az ablakokon át szabaddá vált grafént eloxidáljuk.
- Az oxidáció a hibahelyeken indul meg.
- Hibahelyeket besugározott Ar^+ ionokkal keltünk.

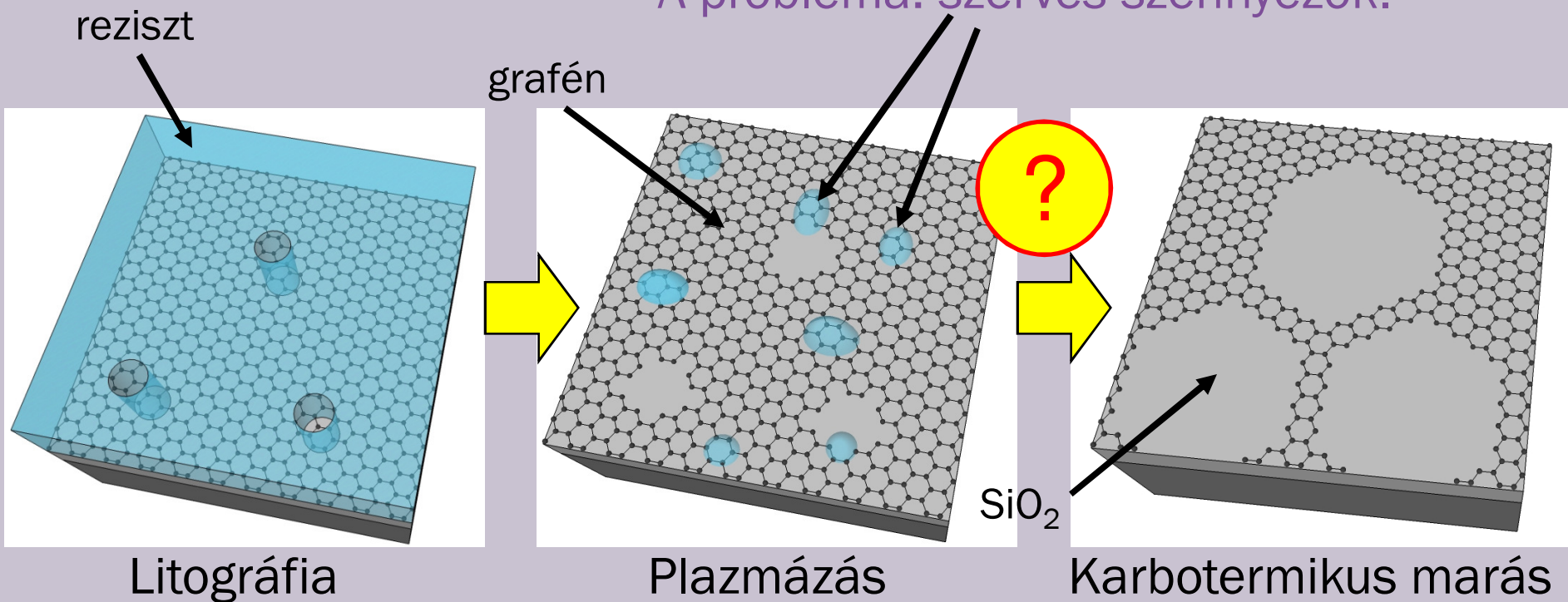

Maszk-leoldás



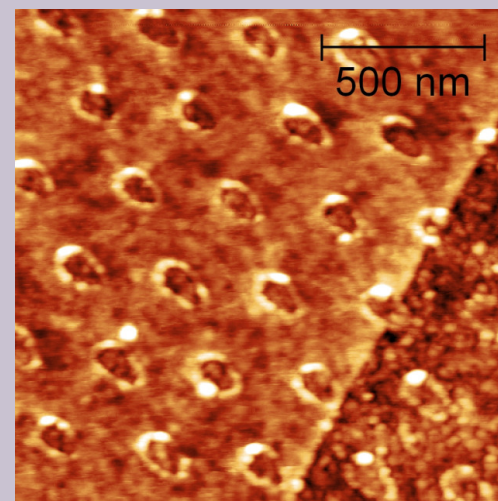
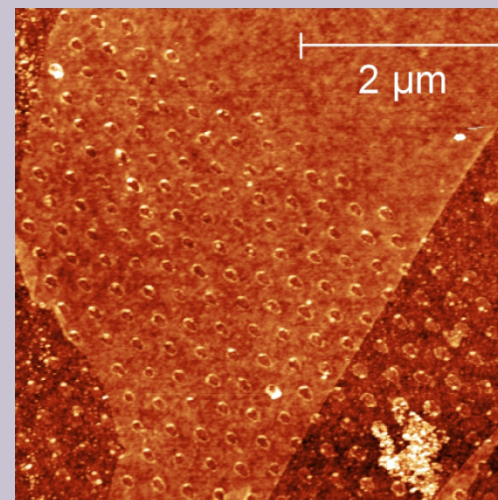
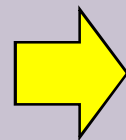
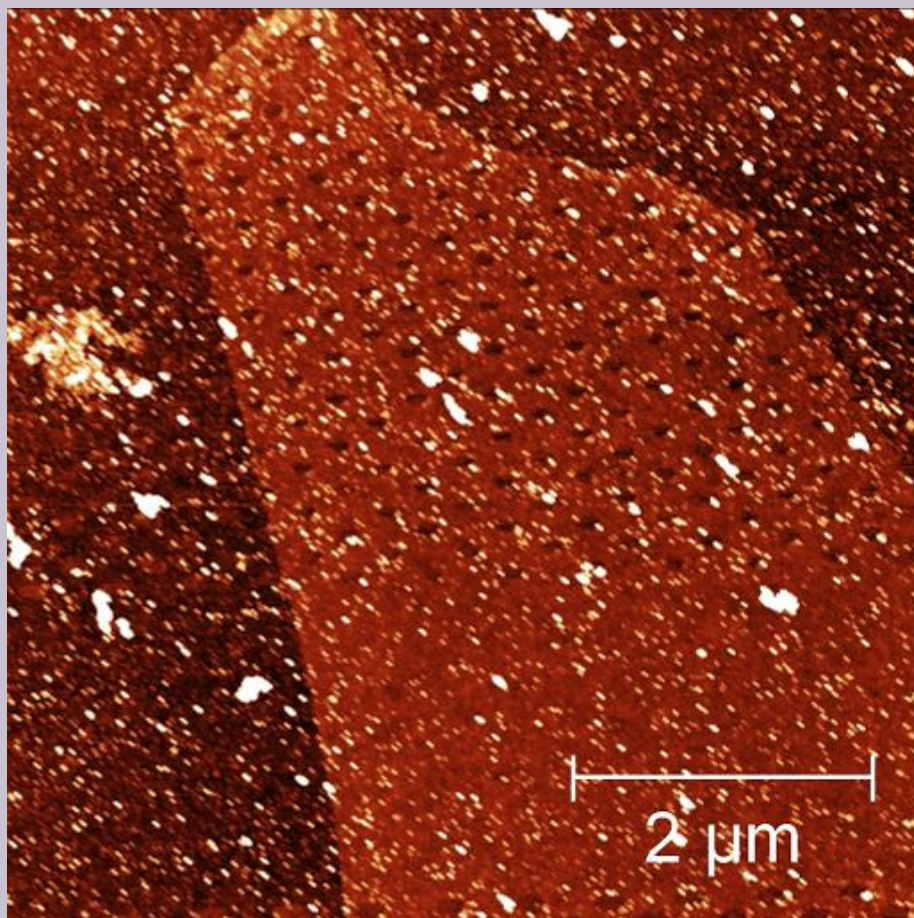
Folyamat III.

- lyukak litografálása (pozitív) rezisztbe
- plazmával lyukak égetése a grafénba
- anizotróp karbotermikus marás (CTE) ?

A probléma: szerves szennyezők.



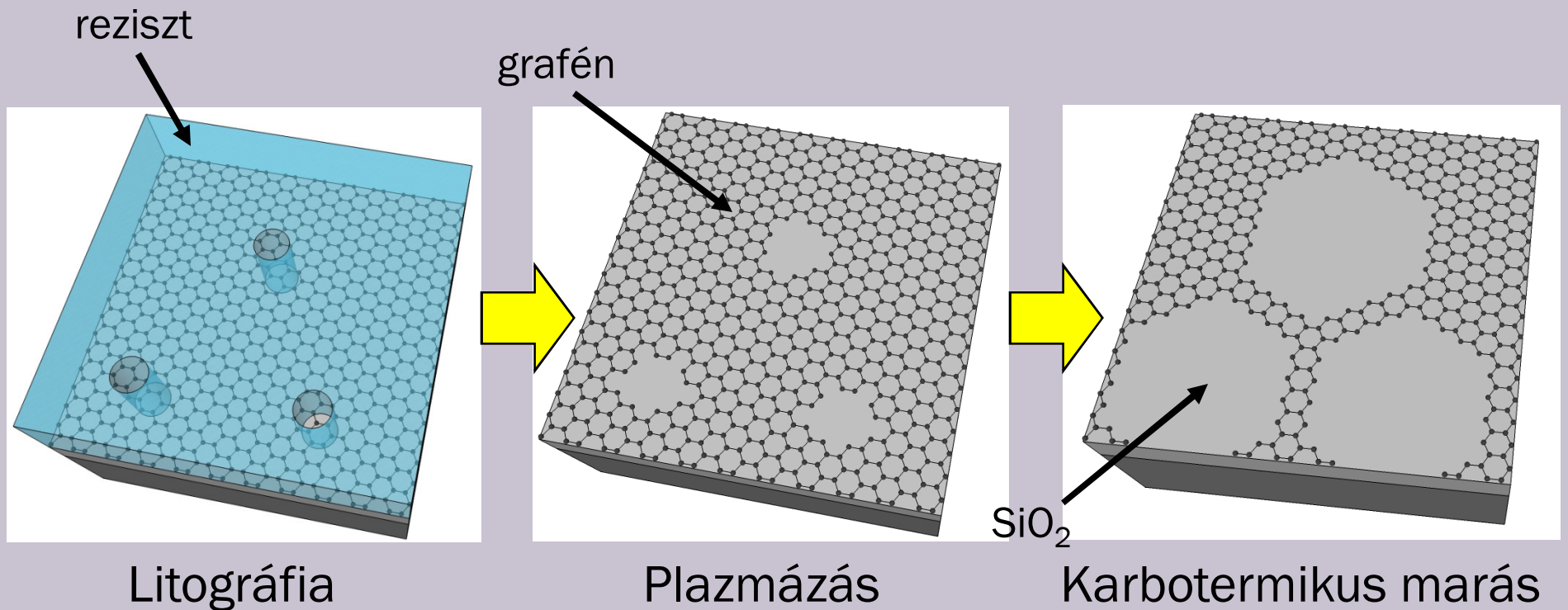
Tisztítás



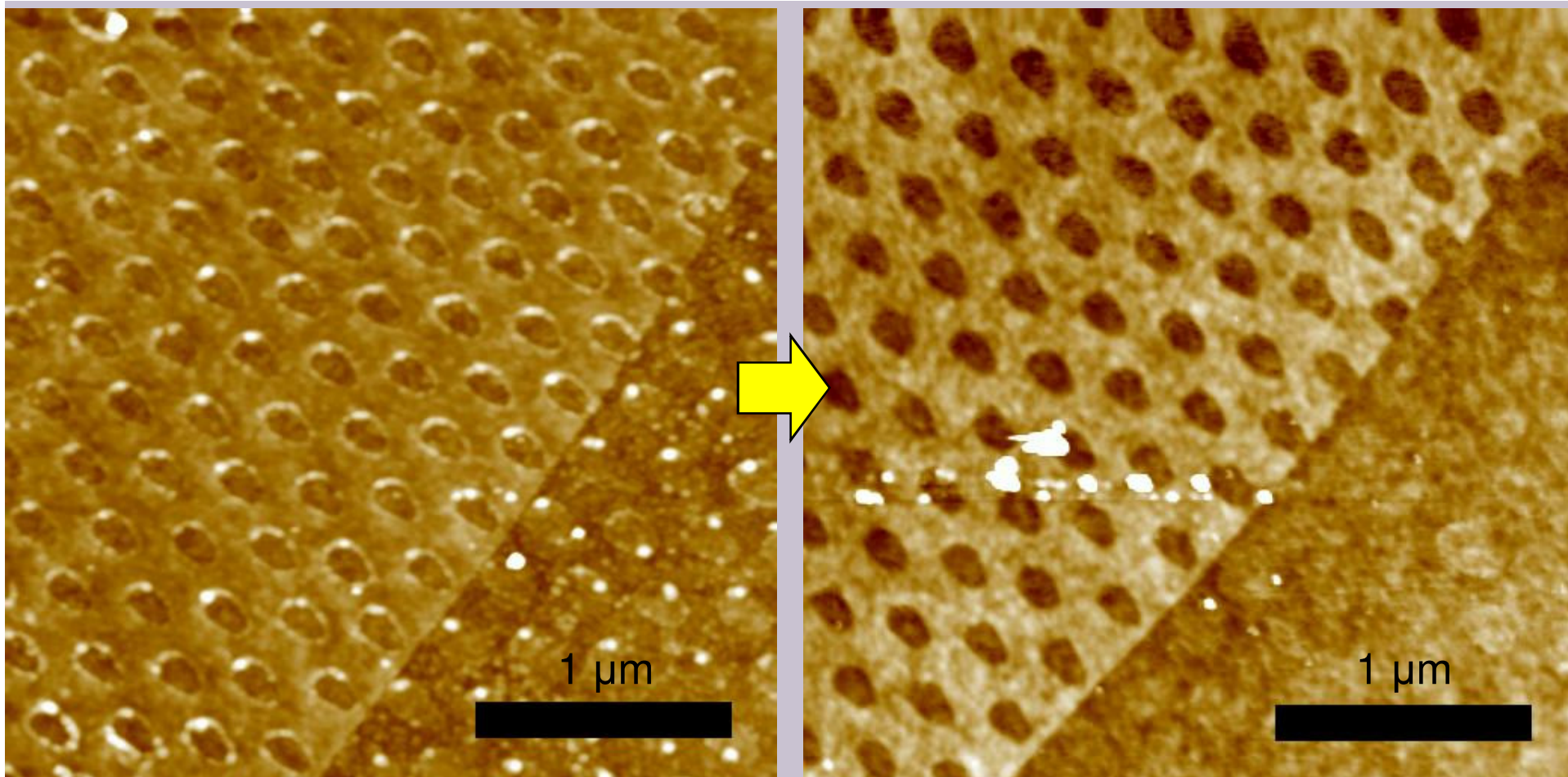
300 °C, 500 ml/min argonáram, 1 óra

Folyamat IV.

- lyukak litografálása (pozitív) rezisztbe
- plazmával lyukak égetése a grafénba
- anizotróp karbotermikus marás (CTE)

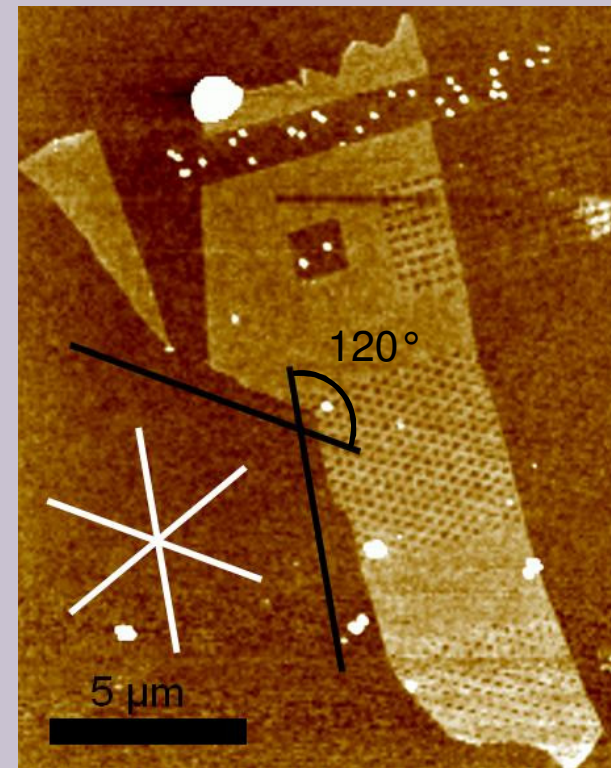
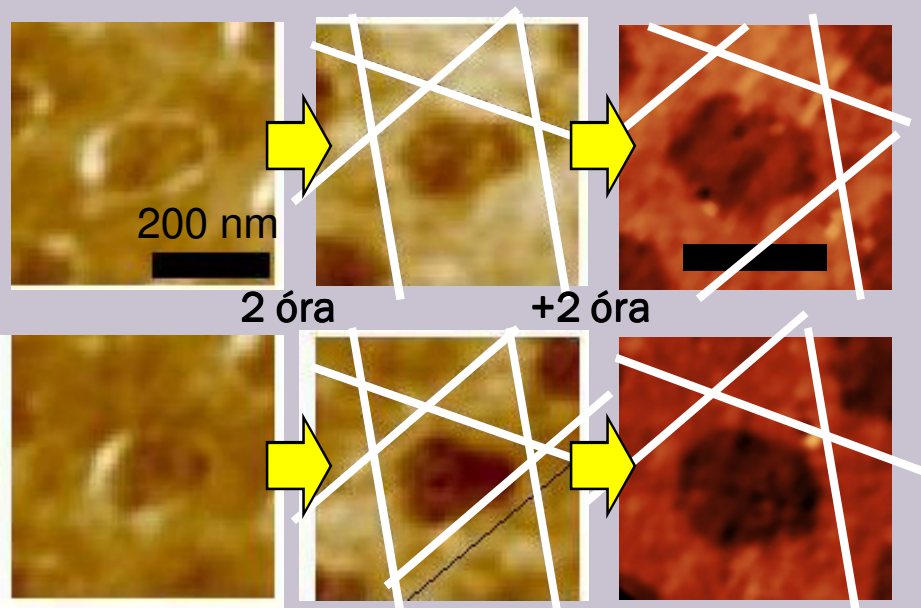
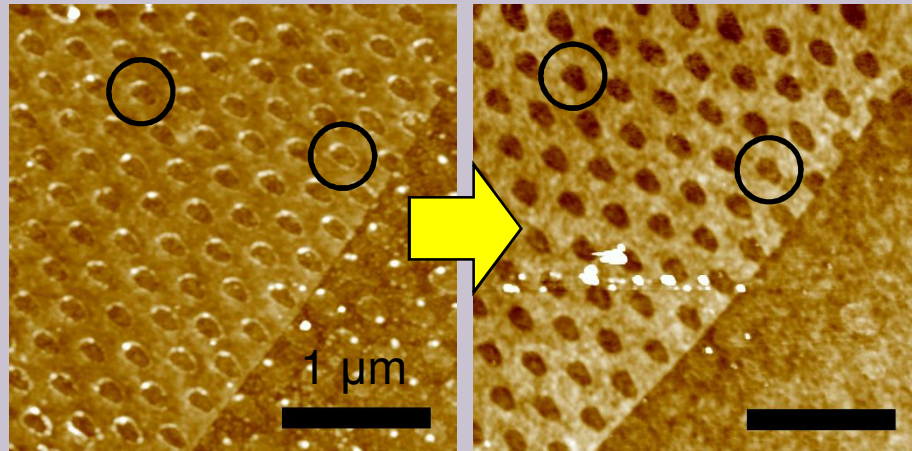


Karbotermikus marás



720°C, 1070 ml/min argonáram, 2 óra: a lyukak mérete körülbelül 25 nm-rel nőtt a hosszanti irányban, és átlagosan 20 nm-rel a keresztirányban.

Karbotermikus marás



A full-page background image showing a sunset or sunrise over a body of water. The sky is filled with dark, dramatic clouds that are illuminated from below by the sun, creating a gradient of colors from deep blue and purple at the top to bright orange and yellow near the horizon. The sun is partially visible as a bright, glowing orb just above the horizon line. The water in the foreground is calm, reflecting the colors of the sky and the sun. The overall mood is serene and majestic.

Köszönöm a Figyelmet!

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