

A grafén, a grafitkristály egyetlen atomnyi vastag, különálló kristálysíkja számos lenyűgöző tulajdonsággal rendelkezik: a legjobb elektromos vezető szobahőmérsékleten, kiváló hővezető, páratlan a szakítószilárdsága, ugyanakkor optikai tulajdonságai első ránézésre nem különösebben tűnnek izgalmasnak. A mérések azt mutatták, hogy egyetlen grafénréteg a fény hullámhosszától függetlenül, a teljes látható tartományban a rá eső fény 2,3%-át nyeli el. Bár ez az érték szokatlanul nagy, a pontos elnyelési értéket viszonylag egyszerűen levezethetjük az optikai transzmisszióhoz a grafén optikai vezetőképessége függvényében történő kifejezéséből. Ezt elvégezve azt kapjuk, hogy a grafén elnyelése egy univerzális  $\pi\alpha$  értéket vesz fel, ahol  $\alpha = 1/137$  a finomszerkezeti állandó. Gyakorlati szempontból úgy tekinthetjük, hogy a grafén a teljes látható optikai tartományban átlátszó.

A grafén fényvel való kölcsönhatásának egy új és sokkal izgalmasabb fejezete nyílt, amikor két kutatócsoport egymástól függetlenül kísérletileg megmutatta, hogy a fény képes plazmonjellegű kollektív gerjesztéseket létrehozni a grafén különleges elektronrendszerében [1, 2]. A plazmonokat a fény által egy fém elektronrendszerében keltett kollektív oszcillációként képzelhetjük el. Az első mérések megmutatták, hogy a grafénplazmonok frekvenciája nem a látható fénynek megfelelő frekvenciatartományba, hanem a távoli infravörös és a THz-es tartományokba esik. A kísérletek során 10 mikrométeres hullámhosszú infravörös fényvel világítottak meg egy grafénmintát, a fény becsatolásához egy fémmel bevont atomerő-mikroszkóp (AFM – atomic force microscope) hegyét használták, amely nanométeres távolságra helyezkedett el a grafén felett. A tű hegyén keresztül a fény becsatolódt a grafénba, gerjesztve annak elektronrendszerét, létrehozva a grafénplazmonokat. A fémes bevonatú, nanométeres görbületi sugarú hegygel rendelkező AFM-tűre azért volt szükség, mert a közel merőleges beesésű gerjesztő fény impulzusának nincs a grafén síkjába eső komponense, így nem képes hatékonyan becsatolódni abba. A fény által gerjesztett terjedő plazmonmó-

dusok a grafénminta éleiről és hibáiról visszaverődve, a túból éppen induló plazmonokkal interferálnak, és ezzel a távotérben detektálható intenzitásmodulációt hoznak létre a szórt fényben. Ily módon a becsatoló AFM-tűvel pásztázva a grafénminta felületét, a helyfüggő (az AFM-tű pozíciójának függvényében ábrázolt) szórt intenzitás direkt módon kirajzolja az plazmonok interferenciamentázatát. Az itt részletezett kísérleti módszert szórás (vagy apertúramentes) pásztázó optikai közel-tér-mikroszkópiának (SNOM – scanning near-field optical microscopy) nevezzük. A megfigyelt grafénplazmonok hullámhossza a SNOM mérésekben a száz nanométeres nagyságrendbe esett. Vagyis a becsatolt fény hullámhossza a grafénban több mint két nagyságrenddel csökkent. Ennek a „fényűritésnek” a következtében a grafénplazmonok nagyon erős elektromos közelterekkel rendelkeznek, vagyis környezetükben jelentősen felerősítik a fény-anyag kölcsönhatást. Ennek a jelenségnek az egyik gyakorlati alkalmazása az úgynevezett felületerősített Raman-szórás (SERS – surface enhanced Raman scattering), amikor a plazmonok erős elektromos terébe kerülő molekulák Raman-szórásának hatáskeresztmetszete több nagyságrenddel megnő, lehetővé téve, hogy nagy érzékenységgel, vagyis nagyon kis koncentrációban is detektálható legyen a Raman-jelük. A felületerősített Raman-spektroszkópia a jelenleg létező optikai érzékelő módszerek közül az egyik legérzékenyebb [3]. A gyakorlatban felületerősített Raman-szórást leggyakrabban arany vagy ezüst nanorészecskékből álló rétegekkel hoznak létre. A fém nanoszemcsékben létrejövő lokalizált plazmonok erős elektromos közelterei sok nagyságrenddel képesek felerősíteni a környezetükbe kerülő molekulák Raman-jelét. Ugyanakkor a fém nanorészecskékből felépülő SERS-hordozóknak van egy jelentős gyakorlati hátránya: a környezeti stabilitásuk meglehetősen limitált, néhány órán belül is jelentősen csökkenhet az erősítési tényezőjük. Felmerül a kérdés, hogy a grafénplazmonok is használhatók lennének-e a Raman-szórás erősítésére, különösen annak fényében, hogy kivételesen erős közelterek jellemzik őket. Ennek megvalósítására azonban frekvenciájukat a látható fény frekvenciatartományának közelébe kell hangolnunk, mert a Raman-spektroszkópiás mérések itt végezhetőek el hatékonyan.

A legegyszerűbb, klasszikus közelítésben a grafénplazmonok rezonanciafrekvenciája felírható  $\omega_p \sim [E_F/D]^{1/2}$  alakban, ahol  $E_F$  a grafén Fermi-energiája,  $D$  pedig a grafén jellemző laterális mérete. Ahhoz tehát, hogy a grafénplazmonok frekvenciáját növeljük a látható tartomány irányába, vagy a Fermi-energiát kell megnövelni, vagy a grafén szerkezetek méretét csökkenteni. A Fermi-energia a töltéshordozók koncentrációjától függ ( $E_F$



Tapasztó Levente a Magyar Kutatási Hálózat Energiatudományi Kutatóközpont Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézetének tudományos tanácsadója és Nanoszerkezetek Laboratóriumának, valamint a BME Fizika Karának kutatóprofesszora. Egy Junior Prima díjjal kitüntetett Lendület- és ERC-ösztöndíjas kutatócsoport vezetője. Fizikusi diplomát a kolozsvári Babeş-Bolyai Tudományegyetemen, PhD-fokozatot az ELTE Fizika Doktori Iskolájában szerzett. 2023 óta az MTA doktora. Kutatási területe a nanoskalájú anyagtudomány, azon belül a kétdimenziós anyagok kutatása.

$\sim \sqrt{n}$ ), tehát dőpolással hangolható. Könnyen belátható, hogy a Fermi-energia jelentős eltolásához irreálisan nagymértékű dőpolásra volna szükség, amely az alkalmazások szempontjából releváns körülmények között nem lehet stabil. A másik lehetőség, hogy a kétdimenziós grafénsíkból grafén nanoszerkezeteket hozunk létre. Az elméleti becslések alapján ezeknek a szerkezeteknek a laterális méretét 10 nm alá kell csökkentenünk ahhoz, hogy a bennük lokalizált plazmonok frekvenciája a látható tartományba kerüljön. Ennek kísérleti megvalósítása során a kétdimenziós grafénrétegből grafén nanoszalagokat hoztak létre. A szalagok szélességének csökkentésével a plazmonok sajátfrekvenciája valóban növekedett, ám ezzel párhuzamosan a plazmon rezonanciagörbéje is fokozatosan ellaposodott, vagyis a plazmonok élettartama csökkent a grafén szerkezetek méretének csökkenésével [4]. Ennek okai a grafénéleken végbemenő szórás és relaxációs folyamatok. Ahogy a grafén szerkezet mérete csökken, az élek hatása egyre dominánsabbá válik, egyre erősebben csillapítva a plazmon-gerjesztéseket, csökkentve azok élettartamát. A mérések azt mutatták, hogy kb. 50 nm széles szalagok esetében a plazmonrezonancia szinte teljesen eltűnik.

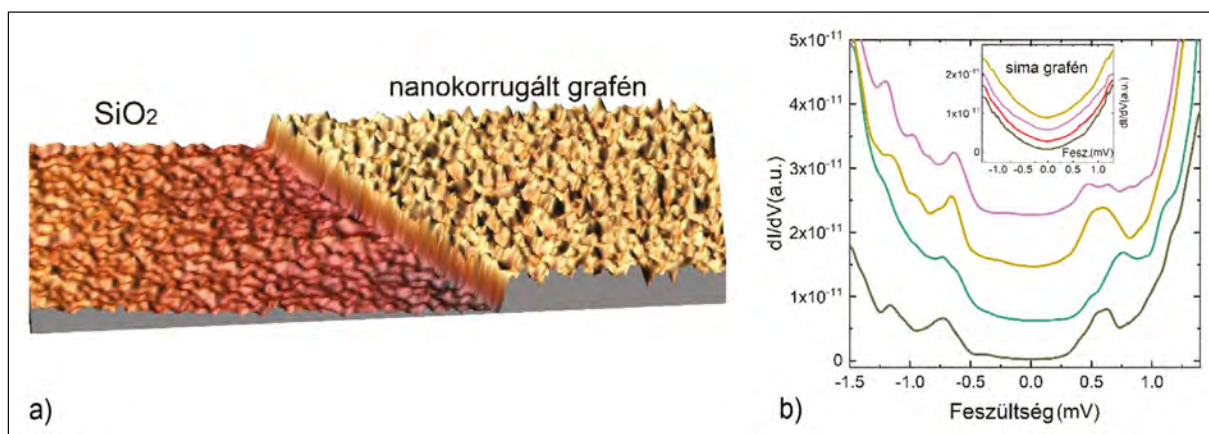
Ekkor tehát úgy nézett ki, hogy a két rendelkezésünkre álló paraméter közül egyik sem alkalmas arra a gyakorlatban, hogy a grafén plazmonok frekvenciáját a látható tartományba skálázza fel.

Kézenfekvő ötletnek tűnhet, hogy élek nélkül, elektromos potenciál segítségével zárjuk be a grafén plazmonokat. Ez azonban a grafénban szintén megoldhatatlan feladat az úgynevezett Klein-alagutazás jelensége miatt, vagyis mivel a grafén nulla effektív tömegű töltéshordozói bizonyos beesési irányok mentén bármilyen elektrosztatikus potenciálfalon át tudnak hatolni.

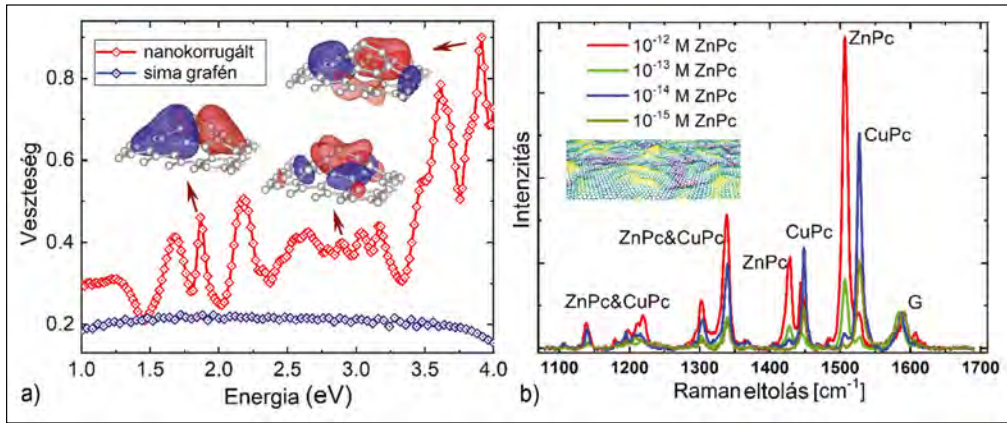
Az áttörést jelentő ötletünk [5] az volt, hogy a grafén töltéshordozóit be lehet zárni élek nélkül, nanométeres skálájú mechanikai feszültség (deformáció) segítségével is. Ehhez azonban minden korábbinál erősebb nanoskálájú gyűrődéseket kell létrehozni a grafén atomi szerkezetében. A grafén szerkezete egyébként sem tökéletesen

sík. A  $\text{SiO}_2$  hordozón található grafénban egy véletlenszerű magasságmoduláció figyelhető meg, abból adódóan, hogy a grafén közel atomi skálán képes követni a hordozó felületének egyenetlenségeit. De a szabadon álló (felfüggesztett) grafén szerkezetét is enyhe nanométeres hullámszerűség stabilizálja [6]. Ahhoz viszont, hogy a grafén tulajdonságait lényegesen befolyásolja atomi szerkezetének korrugációja, sokkal nagyobb amplitúdójú érdességre van szükség, mint a korábban megfigyelt szerkezeti modulációk. Ennek megvalósítására kidolgoztunk egy ciklikus hőszökkenés alapuló eljárást, amely lehetővé tette, hogy a grafén szerkezetében minden korábbinál nagyobb amplitúdójú, nanoskálájú gyűrődéseket hozunk létre. Az eljárás során  $\text{SiO}_2$  hordozón található grafént hőszökkenésnek tesszük ki úgy, hogy hirtelen betoljuk egy  $350^\circ\text{C}$ -os kemencébe, majd ugyanolyan gyorsan eltávolítva onnan, visszahűtjük szobahőmérsékletre. Az eljárást többször megismételjük, miközben a kemence hőmérsékletét lépcsőzetesen növeljük  $400^\circ\text{C}$ -ig. A hőkezelési eljárás után a grafén atomi szerkezetét (topográfiaját) pásztázó szondás módszerekkel vizsgáltuk. A nagy felbontású pásztázó alagútmikroszkópos (STM) vizsgálatokhoz a szigetelő  $\text{SiO}_2$  hordozón található grafénkristályokat elektromos kontaktussal láttuk el. Az STM-mérések során komoly technikai kihívást jelentett, hogy az STM-tűnek ezeken a jellemzően 10 mikron körüli, elektromos kontaktusokkal rendelkező grafénkristályokon kellett landolnia, különben a szigetelő hordozóba fúródik, és tönkremegy. A ciklikus hőkezelésnek kitett grafénmintákon készült AFM-képek megmutatták, hogy azok szerkezetében valóban egy véletlenszerű, erős nanokorrugáció (gyűrődés) jött létre (1a. ábra). A gyűrődések jellemző laterális mérete 5 nm, míg a magasságuk meghaladja az 1 nanométert.

A grafénsíknak ilyen erős nanoskálájú meggyűrődését két kiemelkedően erős hatás versengése eredményezi. Egyrészt a  $\text{SiO}_2$  hordozóra helyezett grafénban óriási mechanikai feszültségeket tudunk kelteni a hőmérséklet változtatásával, a grafén és a hordozó eltérő előjelű hőtágulási együtthatója miatt. Másrészt a grafén



1. ábra. a) A ciklikus hőszökkenéssel meggyűrődött grafén AFM-képe minden korábbinál erősebb nanoskálájú gyűrődéseket (kb. 5 nm laterális méret, 1 nm magasság) mutat. b) Alagútspektroszkópiai mérések graféngyűrődéseken jól azonosítható csúcsokkal (0,5 és 1 eV környékén), amelyek a töltéshordozók kvantumos bezártságát mutatják. Összehasonlításképp, a kvázisima grafénon mért alagútspektrumok nem mutatnak csúcsokat



2. ábra. a) A nanogyűrt (piros görbe) és sima (kék görbe) grafén optikai gerjesztései a látható frekvenciatartományban, az elméletileg számolt elektronenergia-vesztés alapján. A gyűrt grafén esetében jól azonosítható veszteségi csúcsok jelennek meg, amelyekből több a gyűrődésre lokalizált, plazmonjellegű optikai gerjesztésnek felel meg. b) Felületerősített Raman-szórás gyűrt grafénmintán, amely segítségével extrém hig oldatokból is sikerült detektálni cink-ftalocianin molekulákat Raman-spektroszkópiával

és a  $\text{SiO}_2$  hordozó között nagyon erős adhézió lép fel [7]. A két versengő folyamat erejét jól mutatja, hogy a hőszokknak kitett grafénmintákon gyakran figyeltük meg a grafén szakadását, amely csak 20% körüli deformációnál várható.

A gyűrési folyamat a melegítési szakasszal indul, ilyenkor a hordozó kiterjed, a grafénréteg pedig próbál összehúzódni, ezáltal egy erős nyújtó feszültség hat rá. Ez bizonyos területeken a grafénréteg lokális megcsúszásával jár a  $\text{SiO}_2$  hordozó felületén. A hűlési szakaszban ébredő erős összenyomó feszültségek hatására a grafén több helyen elválik a hordozó felületétől, és merőleges irányban kihajlik, felgyűrődik, így relaxálva az összenyomó feszültséget.

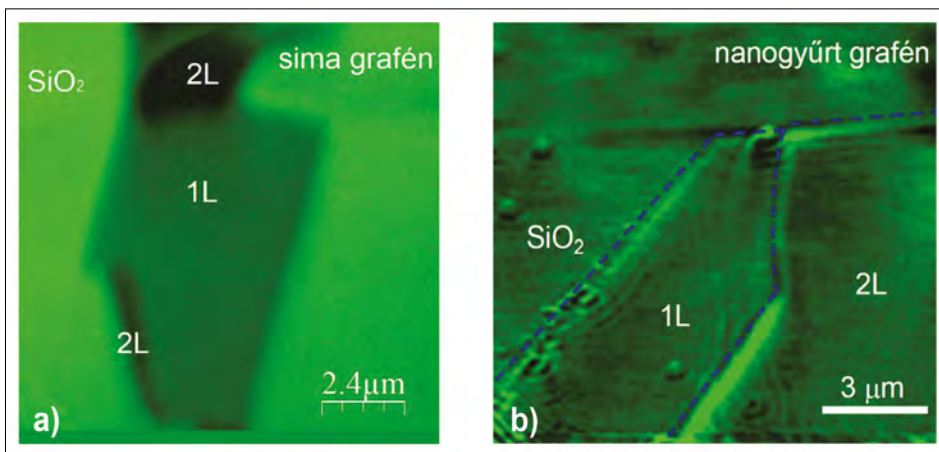
Következő lépésként alagútspektroszkópiai mérésekkel megvizsgáltuk, hogyan hat a grafén elektronszerkezetére az erős nanoskálájú gyűrődés. A mérések a grafén sáv szerkezetének jól észlelhető változásait mutatták a  $\pm 0,5$  és  $\pm 1,0$  V feszültségértékek környékén megjelenő csúcsok formájában (1b. ábra). Ezek a csúcsok nem figyelhetők meg a közel sima grafénrészekben. A megfigyelt csúcsok a töltéshordozók kvantumozottságának (lokalizációjának) a jelei [8]. A csúcsok távolságából meg lehet becsülni a jellemző lokalizációs hosszát, amelyre 3–4 nm értéket kaptunk, jó egyezésben a graféngyűrődések geometriájával. Sűrűségfüggő elméleten (DFT – density functional theory) alapuló szimulációkkal is megvizsgáltuk az alagútspektrumokban (a lokális elektron-állapotsűrűségben) megfigyelt csúcsok eredetét. Azt találtuk, hogy ezeknek a csúcsoknak megfelelő elektronállapotok teljes mértékben a graféngyűrődésekre lokalizáltak. Az él nélküli lokalizáció a graféngyűrődésekben a deformált rácsban mozgó töltéshordozók pályájával magyarázható. Megmutatható, hogy a mechanikai feszültség (rácsdeformáció) hatása a grafén töltéshordozóira hasonló egy külső mágneses tér hatásához, ezért ezt pszeudomágneses térnek nevezték el [9]. Az általunk létrehozott grafén nanogyűrődéseken létrejövő pszeudomágneses terek erőssége becslésünk

alapján eléri az ezer teslát. Ezek az erős pszeudomágneses terek nem homogének, ezért nem alakulnak ki Landau-nívó jellegű állapotok, de létrejöhetnek a gyűrődések peremén körbefutó zárt pályák, amelyeket kvázi-Landau-szinteknek nevezünk [10].

A lokalizációs folyamatot értelmezni lehet a töltéshordozók szórásának a szemszögéből is. Közismert, hogy a grafén szobahőmérsékleten páratlan vezetőképessége annak köszönhető, hogy a töltéshordozók visszaszórása lassan változó (nem atomi skálán éles) potenciálokban tiltott az alrácsszimmetria miatt. Ezt a jelenséget egy pszeudospin-jellegű megmaradó mennyiséggel írhatjuk le. Habár a gyűrődések az éllel ellentétben nem hoznak létre atomi skálán éles szórópotenciált, a lokalizációhoz szükséges visszaszórás mégis lehetségessé válik bennük, ugyanis a létrejövő erős pszeudomágneses terek elforgatják a töltéshordozók pszeudospinjét, így megengedette téve a sima grafénben tiltott visszaszórási folyamatokat és ezáltal a lokalizációt. Ezeket a visszaszórási folyamatokat a graféngyűrődéseken Raman-spektroszkópia segítségével is megfigyeltük [11]. Tehát egy egyszerű hőszokkra alapuló hőkezelési eljárással sikerült jelentősen megváltoztatnunk a grafén elektronszerkezetét.

Ezután elméleti számítások segítségével megvizsgáltuk a módosított elektronszerkezettel rendelkező gyűrt grafénrétegek optikai tulajdonságait. A szerkezetileg sima grafén vezetőképességére  $\sigma_0 = (e^2/4\hbar)$  érték adódik a teljes infravörös és látható tartományban. A gyűrt grafén szerkezet esetében az infravörös tartományban a vezetőképesség nem tér el ettől jelentősen, ám a látható tartományban (400–800 nm) határozott csúcsok jelennek meg a vezetőképességben a sima grafénhoz viszonyítva. Ez már előre jelzi, hogy az erős nanoskálájú gyűrődések hatással vannak a grafén optikai tulajdonságaira is. Ennek szemléltetésére kiszámoltuk a gyűrt grafén elektronenergia-vesztés (EELS – electron energy loss spectroscopy) karakterisztikáját [12] (2a. ábra).





3 ábra. Pásztázó optikai közeltermikuszkópos felvételek kvázisima (a) és nanogyűrt grafénmintákon (b). A gyűrt grafénmintán éles intenzitásmaximumok figyelhetők meg az élek közelében, illetve egy lecsengő oszcilláció, amely a látható frekvenciájú grafénplazmonok interferenciamintázatának tulajdonítható

A 2a. ábrán látható, hogy számos jól definiált veszteségi csúcs jelenik meg a gyűrt grafén számolt EELS-spektrumában, amelyek plazmonok jelenlétére utalhatnak. Ennek megerősítésére kiszámoltuk a különböző csúcsokhoz tartozó valós térbeli töltésselosztást, és azt találtuk, hogy ezek egy része egyértelműen a gyűrődésre lokalizált, optikailag aktív plazmonmódushoz tartozik. A látható frekvenciájú grafénplazmonok kísérleti észlelésének egyik legkézenfekvőbb módja, ha ki tudjuk mérni a Raman-erősítési tulajdonságukat. Ennek érdekében különböző hígítású cink-ftalocianin- (ZnPc-) oldatokat készítettünk. A gyűrt grafént mint SERS-hordozót használva, Raman-spektruskópiával sikerült kimutatni a molekulák jelenlétét nagyon kis koncentrációjú, akár femtomólos oldatokból is (2b. ábra), amely ezerszer kisebb koncentrációnak felel meg, mint a korábbi kimutatási határ [13]. További érdekesség, hogy a ZnPc-molekula jele mellett a mérésekben megjelent a réz-ftalocianin- (CuPc-) molekula jele is, amelyet azonban nem vittünk be az oldatba. Kiderült, hogy a CuPc-molekula a levegőből kimutatható szennyeződés. Gyakorlati szempontból nagyon fontos, hogy a nanogyűrt grafénalapú érzékelők sokkal olcsóbbak és stabilabbak, mint az ezüst vagy arany nanorészecskékből előállított hasonló SERS-hordozók. A gyűrt grafénminták hónapokig stabilan megőrizték érzékenységüket.

Bár a grafénplazmonok frekvenciáját csak úgy sikerült a látható tartományba hangolni, hogy a plazmonokat nanométeres skálájú gyűrődésekbe csapdáztuk, ez nem jelenti azt, hogy ne létezhetnének terjedő grafénplazmon-módusok is a látható frekvenciatartományban. Kék lézerrel ( $\lambda = 488 \text{ nm}$ ) végzett pásztázó optikai közeltermikuszkópos vizsgálatokkal egyértelműen plazmoninterferencia-mintázatokat sikerült megfigyelnünk a gyűrt grafénban. Ez azért lehetséges, mert a grafén gyűrődései térben olyan közel helyezkednek el, hogy a szomszédos gyűrődések közötti távolság alig tíz nanométer, így a gyűrődésekbe csapdázott plazmonok kölcsönhatásba léphetnek egymással [14]. A kölcsönhatás révén pedig

a plazmonok képesek „kiszabadulni”, és a grafénban terjedő plazmonmódusokat létrehozni. Az ilyen propagáló grafénplazmonok akár plazmonalapú számítógépek megvalósítását is lehetővé tehetik [15]. Ennek kulcsa, hogy az információt nagy sebességű plazmonok szállítják, amelyek – a fénnel ellentétben – vezérelhetők elektromos térrel. A grafén pedig egy különösen ígéretes anyag a plazmonikai áramkörök megvalósítására, mert a plazmonok viszonylag kis veszteséggel képesek terjedni benne.

## Irodalom

1. J. Chen, et al. (2012): Optical nano-imaging of gate-tunable graphene plasmons. *Nature*, 487, 77.
2. Z. Fei, et al. (2012): Gate-tuning of graphene plasmons revealed by infrared nano-imaging. *Nature*, 487, 82.
3. J. Langer, et al. (2020): Present and future of surface-enhanced Raman scattering. *ACS Nano*, 14, 28.
4. F. J. Garcia de Abajo (2014): Graphene plasmonics: Challenges and opportunities. *ACS Photonics*, 1, 135.
5. G. Dobrik, ..., L. Tapasztó (2022): Large-area nanoengineering of graphene corrugations for visible-frequency graphene plasmons. *Nature Nanotechnol.*, 17, 61.
6. A. Fasolino, et al. (2007): Intrinsic ripples in graphene. *Nature Mater.*, 6, 858.
7. S. P. Koenig, et al. (2011): Ultrastrong adhesion of graphene membranes. *Nature Nanotechnol.*, 6, 543.
8. H. Lim, et al. (2015): Structurally driven one-dimensional electron confinement in sub-5-nm graphene nanowrinkles. *Nat. Commun.*, 6, 8601.
9. F. Guinea, et al. (2010): Energy gaps and a zero-field quantum Hall effect in graphene by strain engineering. *Nature Phys.*, 6, 30.
10. R. Carillo-Bastos, et al. (2014): Gaussian deformations in graphene ribbons: flowers and confinement. *Phys. Rev. B* 90, 041411.
11. P. Kun, et al. (2019): Large intravalley scattering due to pseudomagnetic fields in crumpled graphene. *npj 2D Mater. & Appl.*, 3, 11.
12. C. Colliex, et al. (2016): Electron Energy-Loss Spectroscopy imaging of surface plasmons at the nanometerscale. *Ultramicroscopy*, 162, A1.
13. S. Feng, et al. (2016): Ultrasensitive molecular sensor using N-doped graphene through enhanced Raman scattering. *Science Adv.*, 2, e1600322.
14. S. A. Maier, et al. (2003): Local detection of electromagnetic energy transport below the diffraction limit in metal nanoparticle plasmon waveguides. *Nature Mater.*, 2, 229.
15. M. S. Tame, et al. (2013): Quantum plasmonics. *Nature Phys.*, 9, 329.