



**Önrendeződő adszorbeátumok vizsgálata
van der Waals-anyagok felületén
pásztázószondás mikroszkópiával**

Kálvin György

Témavezető:

Dr. Pálinkás András

EK MFA Topológia Nanoszerkezetekben Lendület Csoport

2021

Tartalomjegyzék

1. Absztrakt	1
2. Bevezetés	2
2.1. Van der Waals-anyagok	2
2.1.1. Grafén	3
2.1.2. Egyéb vdW-anyagok	4
2.1.3. Van der Waals-heterostruktúrák	5
2.2. Van der Waals anyagok súrlódási tulajdonságai	6
2.3. Önszerveződő molekulák grafitos felületeken	12
2.4. Atomerő-mikroszkóp	16
2.4.1. Az AFM működési elve	16
2.4.2. Jellemző tű–minta kölcsönhatások	18
2.4.3. Súrlódási erők mikroszkópikus méretskálán	20
2.5. Pásztázó alagútmikroszkópia	21
2.5.1. Alagúteffektus	21
3. Saját eredmények	23
3.1. Domének megfigyelése	23
3.2. Domének létrehozása	26
3.2.1. Környezeti levegő hatásának vizsgálata	26
3.2.2. Műanyag edényben tárolt desztillált víz hatásának vizsgálata	27
3.2.3. Műanyag edényben tárolt izopropil-alkohol hatásának vizsgálata	29
3.3. Az adszorbeátumok eltávolítása	30
3.4. A domének átalakítása	34
3.5. Alagútmikroszkópiás mérések	38
4. Kitekintés, további lehetőségek	42
5. Összefoglalás	43
6. Köszönetnyilvánítás	44

1. Absztrakt

Különböző van der Waals-anyagokon megfigyelték, hogy azok egykristály felületein kialakul egy olyan súrlódási anizotrópia, amely a felülettől eltérő, kétfogású szimmetriával rendelkezik és doménes rendeződést mutat. Az irodalomban két versengő elmélet született az anizotróp súrlódási domének megjelenésének magyarázatára; a jelenség ezek szerint a felső rétegek gyűrődésével vagy környezeti adszorbeátumok rendeződésével írható le.

Kutatásom során pásztázószondás mikroszkópiával vizsgáltam a súrlódási anizotrópiát és megmutattam, hogy azt a környezetből származó önrendeződő adszorbeátumok okozzák. Több különböző (hexagonális bór-nitrid, molibdén-diszulfid, grafit és grafén) és különböző vastagságú vdW-kristályon kimutattam a súrlódási domének jelenlétét az irodalmi megfigyelésekkel összhangban, továbbá atomerő-mikroszkópiás módszerrel megmutattam, hogy azokon az adszorbeátumok önszerveződő módon sávokba rendeződnek. Először sikerült a súrlódási doméneket akaratlagosan létrehoznom, a módszer segítségével pedig egyértelműen megmutatni, hogy a doménes rendeződésű súrlódási anizotrópiát adszorbeátumok okozzák, nem pedig a felső rétegek gyűrődése. Munkám egyik fontos aspektusa volt a molekulák által létrehozott doménes szerkezet néhány száz nanométeres skálán történő precíz manipulálása, azok kontrollált megváltoztatása atomerő-mikroszkóppal. Sikerült feltárni ennek a módszernek a legfontosabb aspektusait, mint például a pásztázási irányt a manipulálás során. A témában fontos kérdés a létrejött molekularéteg kontrollált eltávolítása, ami során újból elérhető a tiszta, atomilag sík felület. Ebben a kérdésben sikert értünk el vákuumban történő hőkezelés segítségével. A szakirodalomban nem található meg a környezetből származó adszorbeátumok pásztázó alagútmikroszkópos vizsgálata. Munkám egyik legmeghatározóbb eredménye, hogy elsőként sikerült pásztázó alagútmikroszkóppal leképezni a környezetből származó, önrendező adszorbeátumokat. Sikerült olyan felbontást elérni, mely segítségével láthatóvá váltak a molekularéteget alkotó sávok és azok belső szerkezete is.

2. Bevezetés

Az elméleti és kísérleti szilárdtestfizikában a grafén 2004-es felfedezése [1] a különböző van der Waals-anyagokat és azok felhasználását a figyelem középpontjába hozta. Több ilyen vdW-anyagot is lehet akár egy réteg vastagságig vékonyítani, ezáltal tulajdonképpen egy kétdimenziós (2D) anyagot létrehozva, amely a tömbi anyagtól jelentősen eltérő mechanikai és elektromos tulajdonságokkal rendelkezik. Ezekből az úgynevezett 2D anyagokból, akár csak az építőközből, azok egymásra pakolásával különféle heterostrukturákat hozhatunk létre, amelyek különféle érdekes tulajdonságokkal rendelkezhetnek. Ezen anyagoknak kiváló vizsgálati módszere a pásztázószondás mikroszkópia, mely segítségével a minta felületét tudjuk vizsgálni, annak topográfiáját, vagy akár annak elektromos és mechanikai tulajdonságait.

2.1. Van der Waals-anyagok

A van der Waals-anyagok családjába olyan réteges anyagok tartoznak, amelyekben egy rétegen belül az egy vagy többféle atomok kovalens kötéssel kapcsolódnak egymáshoz, ugyanakkor az egyes rétegeket csak a jóval gyengébb van der Waals-erő tartja össze. Ennek köszönhetően ezek az anyagok a rétegek mentén könnyen hasíthatóak. Többek között egy tömbi anyagról a felső néhány réteget leválasztva egy atomilag tiszta, sík felületet kaphatunk, ezenfelül a lehasított rétegeket akár tovább is vékonyíthatjuk. Több, egymás utáni hasítással elméletileg akár egyetlen, atomilag vékony rétegre bonthatunk számos ilyen anyagot. Ezeket az egyetlen atomi réteg vékony anyagokat nevezhetjük kétdimenziós (2D) anyagoknak is. Az ismert tömbi anyagok közül számítások szerint mintegy 5000 különböző anyag tartozhat a vdW-anyagok kategóriájába, amelyek közül mintegy 1000 darab könnyen hasítható lehet, akár az egyetlen vastagságig. [2].

Az egyik legismertebb ilyen anyag a grafit, amely a fentiek közül is az egyik legkönnyebben hasítható. Az egyetlen réteg grafitot nevezzük grafénnek, amelynek 2004-es felfedezése új utat nyitott az anyagtudományban [1]. A grafén első sikeres előállítása óta a 2D anyagok kutatása rendkívüli érdeklődésre tett szert, mivel ezek, a potenciálisan akár egyetlen réteggig vékonyítható anyagok a tömbi anyagtól eltérő, újszerű, változatos mechanikai [3] és elektronika tulajdonságokkal rendelkezhetnek [4].

Megtalálunk közöttük fémeket, szigetelőket, félfémeket, félvezetőket éppúgy, mint az olyan egzotikusabb tulajdonságokkal rendelkező anyagokat, mint a topologikus szigetelők vagy szupravezetők. Ezek közül a vdW-anyagok közül napjainkig mindössze néhány tucatot állítottak elő egyréteges vastagságban.

Jelentős, új szabadsági fokot jelent, hogy ezeket az egyetlen atomi réteg vastag anyagoka t egymásra is helyezhetjük, akár azok relatív elforgatását $< 1^\circ$ pontossággal hangol-

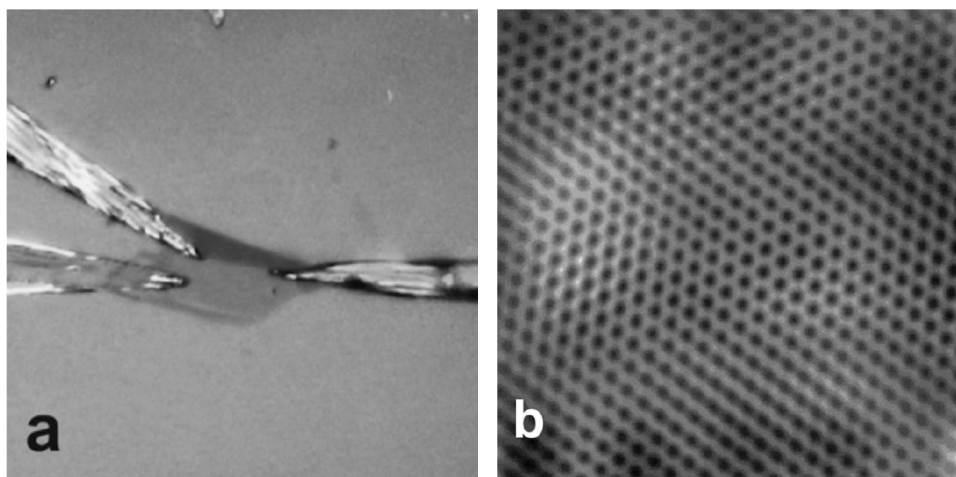
va, azaz, így eddig el nem érhető pontossággal rétegezhetünk egymásra különböző típusú anyagokat, így - azok tulajdonságait is hangolva - mesterséges struktúrákat létrehozva. Fontos és érdekes, hogy egyetlen réteg vastag kristályokat használva nem csak a potenciálisan előállítható anyagok sokkal szélesebb tárháza áll majd rendelkezésünkre, hanem olyan klasszikus fizikai, anyagtudományi problémákat is új nézőpontból közelíthetünk meg, mint a felületek nedvesítése vagy sűrűsödése [5, 6].

A továbbiakban röviden bemutatok néhány, a dolgozatomból szempontjából releváns van der Waals-anyagot, majd tárgyalom a rajtuk észlelhető sűrűsödési anizotrópia és sűrűsödési domének jelenségét.

2.1.1. Grafén

A grafén az egyik legrégebben, legátfogóbban kutatott 2D anyag. A grafén egy atomi réteg vastagságú grafit, amely számos igen kedvező elektronikai és mechanikai tulajdonsággal rendelkezik. A grafénban a töltéshordozók mozgékonyasága normál körülmények között is nagyságrendekkel nagyobb, mint a kristályos szilíciumban [7]. Különlegesen tiszta (felfüggesztett vagy hBN rétegek közé zárt) mintákban a grafénban lévő töltéshordozók mobilitása megközelítheti a rácsrezgések által meghatározott maximum értéket: szobahőmérsékleten $(1,5 - 2) \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, alacsony hőmérsékleten nagyságrendileg $10^6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [8]. Kedvező elektromos tulajdonságai mellett rengeteg hasznos mechanikai tulajdonsággal is rendelkezik. Szakítószilárdsága ($\sigma = 130 \pm 10 \text{ GPa}$) nagyságrendekkel nagyobb, mint a gyémánté, ugyanakkor igen rugalmas, akár több, mint 10%-os megnyúlást is elvisel [3]. Ezen egyedülálló tulajdonságoknak köszönhetően a grafén alkalmas különböző kompozit anyagok előállításához [9]. Elképesztő elektromos és mechanikai tulajdonságai miatt nagyon sok felhasználási lehetősége van, melyet a tudományos világ aktívan kutat, fejleszt.

A különféle 2D anyagok sokféle lehetséges felhasználási területen alkalmazhatóak lehetnek különleges elektronikai, illetve optoelektronikai tulajdonságaik miatt. Gyakran használt ilyen anyagok például a grafén, molibdén-szulfid (MoS_2), hexagonális bór-nitrid (hBN) és sok más anyag. A hBN abban különbözik a grafitól, hogy itt a kristályrácsot két különböző atom alkotja, bór és nitrogén, melyek erős poláros kovalens kötéssel kapcsolódnak egymáshoz hatszögrácsos szerkezetben. A grafittal ellentétben itt a hatszögrácsos síkok pontosan egymáson helyezkednek el, míg grafit esetében a vdW erő által egyben tartott rétegek egymáshoz képest eltolva helyezkednek el [11].



1. ábra. (a) Grafén optikai mikroszkópos képe Si/SiO_2 szubsztráton. (b) Grafén pásztázó alagútmikroszkóppal készített atomi felbontású topográfiai képe ($6 \times 6 \text{ nm}^2$ területen), ahol megfigyelhetjük a grafén jellegzetes méhsejtes szerkezetét [10]

2.1.2. Egyéb vdW-anyagok

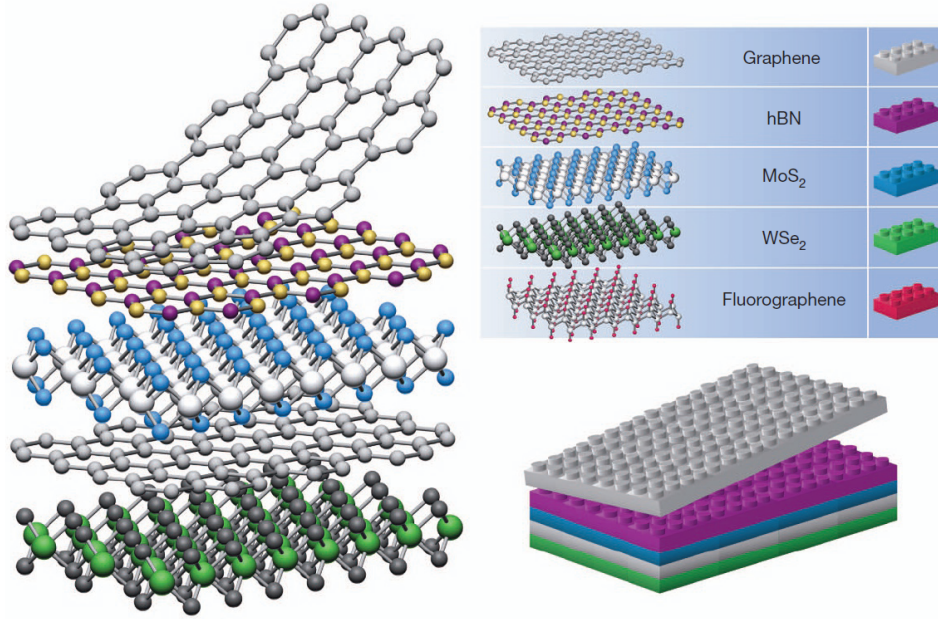
A hexagonális bór-nitrid méhsejt rácsos szerkezete hasonló a grafénhoz, azonban attól jelentősen eltérő elektromos tulajdonságokat mutat, széles ($\approx 6 \text{ eV}$) tiltott sávval rendelkezik, ezáltal szigetelő, alacsony a dielektromos állandója, jó hővezető és kémiaiilag semleges. A többi nitrid félvezetőkkel ellentétben (mint például gallium-nitrid vagy alumínium-nitrid) a hBN hexagonális szerkezete a kétdimenziós anyagok mintapéldájává teszi. Atomilag sima felszínnel rendelkezik, ami kiváló hordozóvá teszi a grafén számára és alapvető építőelemmé vált VdW-heterostruktúrák számára [12].

A grafénhoz hasonlóan a kétdimenziós anyagok, akár csak a TMD-k (transition-metal dichalcogenides) nagy érdeklődésnek örvendenek egyedi fizikai, kémiai és strukturális tulajdonságaik, és az ezekből fakadó felhasználási lehetőségeik miatt. A TMD anyagok között a kétdimenziós rétegekből álló molibdén-diszulfid (MoS_2) újabban igen népszerű anyag. A MoS_2 félvezető, míg tömbi anyag esetében 1,3 eV-os indirekt tiltott sávval rendelkezik, addig egyréteg esetében hozzávetőlegesen 1,9 eV-os direkt tiltott sávja van, ez teszi lehetővé optikai felhasználásokra [13]. A tömbi MoS_2 rendezetten egymásra rakott szendvicsszerű S-Mo-S rétegekből áll, ezen belül a Mo és S atomok hatszögrácsot alkotnak elkülönülő síkokban. Egyedi elektronikai tulajdonságainak köszönhetően sok területen lehetséges ennek az anyagnak a használata, mint például szenzorokban vagy fotokatalizátorként hidrogén gyártásban [14].

2.1.3. Van der Waals-heterostruktúrák

Az elkülönített atomilag vékony egyrétegek összeilleszthetőek egy előre megtervezett heterostruktúrába, ezeket rétegről rétegre felépíthetjük [15]. Ilyen struktúrák előállítása és kutatása az egyik legjobban fejlődő terület a szilárdtestfizikában. Már a fentiekben említett három anyagból felépíthető struktúrák esetén is nagy szabadságunk van abban, hogy a vezető (félfém) grafénből, a szigetelő hBN-ből és a félvezető tulajdonságú MoS_2 -ből milyen szerkezeteket készítünk. A hBN például kiválóan alkalmas arra, hogy a többi 2D anyag számára egy szigetelő, atomilag sík hordozót alkosson. Ismert, hogy pl. a grafénen elért legmagasabb töltéshordozó mozgékonyági méréseket is, hBN hordozóra transzferált grafénen érték el, ugyanis itt különösen számít, hogy a grafén mentes legyen a szennyeződésektől [8]. Távlatosan is fontos, hogy mind a grafén, mind hBN alkalmas lehet a vele letakart egyéb 2D anyagok megvédésére, így szigetelő vagy vezető réteget is választhatunk, amelyek a gázmolekulák számára áthatolhatatlan réteget alkotnak, így akár levegőn degradálódó 2D anyagokból is készíthetünk mintákat. A 2D anyagokból felépített struktúrák esetén nem csak abban van különösen nagy szabadságunk, hogy ezeket rétegről rétegre építhetjük fel, hanem a különböző növesztési eljárásokkal szemben itt a rétegek közötti elforgatási szöget is képesek lehetünk befolyásolni. Ez akár már két egymáshoz képest elforgatott grafén réteg esetén is újszerű viselkedéshez, akár szupravezetéshez vezethet [16]. Tágabban értelmezve a forgatási szabadsági fok egy új területet nyitott meg, a "twistronics" területét [17], mivel az így kialakuló moiré szuperstruktúrák és más kölcsönhatások következtében sok más újszerű fizikai, kvantummechanikai jelenség tesztelhető, amelyekkel számos érdekes alkalmazási terület elképzelhető, ezért is ennyire kutatott terület.

Az ilyen 2D anyagok egyik legelterjedtebb vizsgálati módszere a pásztázószondás mikroszkópia. Az egyik legelterjedtebb mikroszkóp fajták ebben a családban az atomerő-mikroszkóp és a pásztázó alagútmikroszkóp, melyek segítségével nem csak a minta topográfiájáról tudunk információt szerezni, hanem a minta felületének súrlódásáról, annak különböző rugalmassági tulajdonságairól és elektromos jellemzőiről is. Az atomerő-mikroszkópiáról és a pásztázó alagútmikroszkópiáról 2.4 és 2.5 fejezetben beszélünk részletesebben.



2. ábra. 2D anyagok egymásra építése hasonló, mint a LEGO® kockák egymásra rakása. Sokféle ilyen anyagból hozhatunk létre ilyen heterostruktúrákat [15].

2.2. Van der Waals anyagok súrlódási tulajdonságai

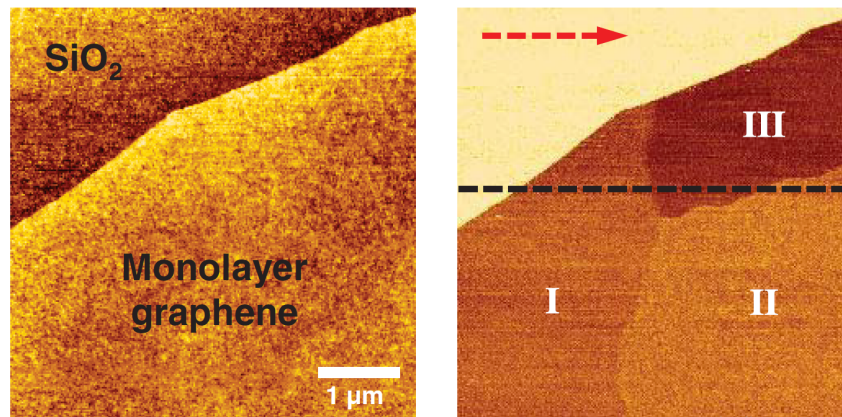
Úttörő munkájukkal James Hone csoportja megmutatta, hogy a különböző exfoliált van der Waals-anyagokon (grafén, hBN, MoS_2 , $NbSe_2$) mérhető súrlódási erő rétegszámfüggő, amennyiben a hordozó szubsztrát és a réteges anyag közötti adhézió gyenge [6]. A legnagyobb súrlódási erő a monorétegen volt mérhető, míg a rétegszám növelésével a mérhető súrlódási erő monoton csökkent, majd elérte a tömbi anyagon mérhető értéket. Ez a megfigyelést SiO_2 -re exfoliált és felfüggesztett vdW-anyagokra igaz. Abban az esetben, ha a hordozó és a réteges anyag közötti adhézió erős (pl. csillám vagy különböző vdW-anyagok) a rétegszámfüggés megszűnik.

Megmutatták [6], hogy álló helyzetből indítva az AFM-tűt a súrlódási erő a pásztázás első néhány nanométerén "keményedik", majd beáll egy adott szintre. Ez a két jelenség (a súrlódási erő rétegszámfüggése és felkeményedése) szemléletesen azzal magyarázható, hogy az AFM tű egy adott nyomóerő mellett a pásztázás során valamelyest felgyúri maga előtt a rétegeket és ez adja a mért súrlódási erőt. Természetesen vastagabb rétegeken vagy olyan hordozókon, amelyre az atomi réteg jól tapad, ez a hatás kisebb és mértéke függ az adott anyag rugalmas tulajdonságaitól. Ez a jelenségek jól megértett, a [18] tanulmányban ez számolásokkal is jól alátámasztott.

A munkám során vizsgált effektusok a különböző vdW-anyagokon megfigyelhető súrlódási jelenségek egy másik csoportját alkotják, ahol a fentiekkel ellentétben az anyag kristályszerkezetétől eltérő szimmetriájú anizotrópiával és domének kialakulásával találkozhatunk. A következőkben összefoglalom a vdW-anyagokon kialakuló súrlódási domé-

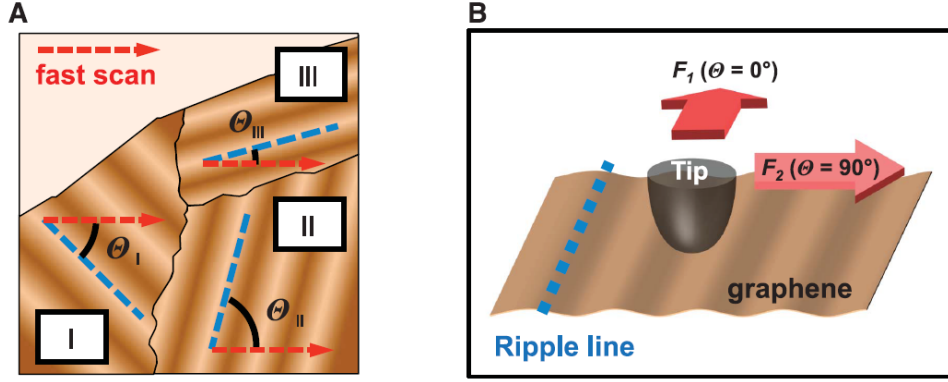
nek vizsgálatának általam ismert eddigi eredményeit, illetve a felmerülő nyitott kérdéseket is tárgyalom.

Jin Sik Choi és társai exfoliált, egyréteg grafén mintá AFM-es vizsgálatakor súrlódási doméneket figyeltek meg, azaz olyan területeket egy adott egykristály monorétegen belül, amelyek látszólag csak a rajtuk mérhető súrlódási erőben különböztek. Egy adott mintán három különböző domént különböztettek meg, ahogy az a 3. ábrán is látható [19]. A súrlódási képen megfigyelt domének nem láthatóak a topográfiai AFM felvételen. Sem az optikai felvételeken, sem pedig Raman-spektroszkópiával nem tudtak kimutatni különbséget az egyes domének között.



3. ábra. Súrlódási domének egyréteg grafénon. Bal: AFM topográfiai kép. Jobb: AFM súrlódási kép. A piros nyíl mutatja a pásztázás irányát [19].

Vizsgálták a súrlódási erő irányfüggését úgy, hogy a mintát forgatták, ezzel változtatták a pásztázási irány és a minta orientációját. Az egyes doméneken súrlódási anizotrópiát figyeltek meg, az adott területen mérhető súrlódás 180° -os periodicitást mutatott és a megfigyelt három domén esetén az anizotrópia tengelyei egymással 60° -os szöget zárnak be. Ennek a súrlódási anizotrópiának a magyarázatakor, követve a [6] -ben tárgyalt gyűrődések szerepét, ők azzal a feltételezéssel éltek, hogy a grafénon hullámszerű gyűrődések jelennek meg, amik egy doménen belül párhuzamos sávokat alkotnak. Feltételezésük szerint ez a szilícium-dioxid (SiO_2) hordozó és a grafén inhomogén kölcsönhatásából származik, a gyűrődések orientációja pedig a karosszék vagy a cikcakk irányokat követheti. Megfigyeléseik alapján nem minden mintán alakul ki ez a súrlódási anizotrópia. Fontos kiemelni, hogy ezeket a gyűrődésekből származó sávokat nem sikerült direkt módon megfigyelniük, jelenlétükre csupán az egyes doméneken mérhető 180° -os anizotrópiából, illetve azok egymáshoz képesti 60° -os elforgatásából következtetnek.



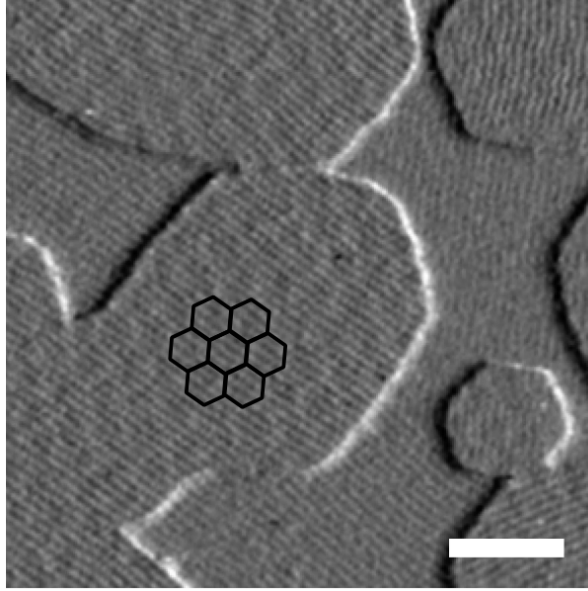
4. ábra. A gyűrődések sematikus ábrázolása és a súrlódási domének 180 °-os periódusú anizotrópiája [19].

Mathias J. Boland és társai néhány réteg molibdén-diszulfidon (MoS_2) megfigyelhető súrlódási doméneket vizsgáltak [20]. Az AFM-mel mért súrlódási képeken 4 nm periódusú sávokat figyeltek meg, amelyek akár több száz nm kiterjedésű doménekbe rendeződtek és egymással 60°-ot zártak be. Ezek a domének a minta forgatásakor együtt forogtak a mintával. Több különböző tűt és több különböző leképezési paramétert használva kizárták, hogy a doménekbe rendeződő sávok mérési műtermékek lennének, és az előző kutatásokkal összhangban a MoS_2 belső tulajdonságának, azon természetesen megjelenő gyűrődéseknek tulajdonítják a sávok megjelenését. Hasonló doménekbe rendeződő sávokat figyeltek meg M. V. Rastei és társai tömbi grafit mintákon felvett súrlódási AFM felvételeken [21]. Három különböző irányú, egymással 60°-ot bezáró domént figyeltek meg.

A súrlódási domének kutatásában David Goldhaber-Gordon és csoportja új megközelítésben vizsgálta a súrlódási anizotrópiát [22]. Tanulmányukban megmutatták, hogy a különböző AFM üzemmódokban megfigyelt 4 nm periódusú sávok nem a grafén szerkezeti tulajdonságaiból származnak, hanem önszerveződő környezeti adszorbeátumok hozzáklétre. Tapping módban való pásztázás során sikerült nagy felbontású képet készíteniük hBN-re növesztett grafénról, melyen a két réteg moiréja segítségével meg tudták határozni, hogy a sávok karosszék irányba orientálódnak (5. ábra). A közel epitaxiális növesztésnek köszönhetően a grafén és a hBN közötti elforgatási szög itt közel 0°. Az általuk készített képen láthatóak a sávok, melyek a hBN és a ránövesztett grafén határán folyamatosan áthaladnak. Mivel a tömbi bór-nitrid és a ránövesztett egyréteg grafén eltérő rugalmassági tulajdonságokkal rendelkezik, a tény, hogy ezek változatlanul, irány- és periódusváltás nélkül áthaladnak, azt mutatja, hogy a sávok nem a grafén, illetve a bór-nitrid belső szerkezeti tulajdonságaiból származó "gyűrődések".

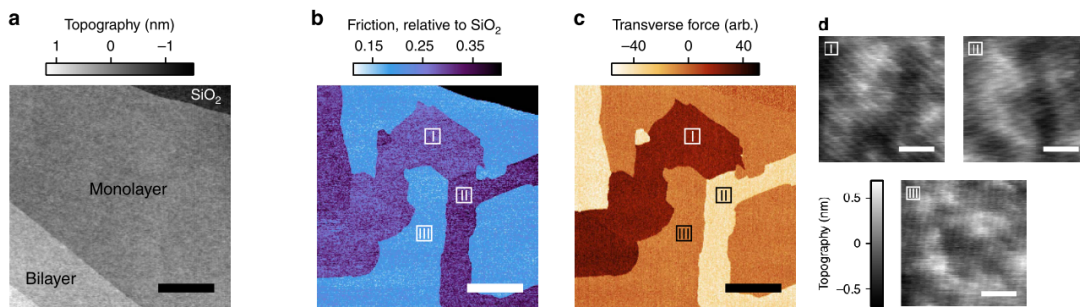
Boland és társai tanulmánya [20], miszerint néhány atomi réteg vastag MoS_2 -on is ilyen, 4 nm periódusú sávok keletkeznek, tovább erősíti azt a feltételezést, hogy nem a

réteges anyagok "intrinsic"(belső tulajdonságból származó) gyűrődése okozhatja az így kialakuló sávokat, ill. a súrlódási anizotrópiát, hiszen ezek rugalmas tulajdonságai nagymértékben eltérnek.



5. ábra. A sávok orientációja grafénen és hBN-en [22].

Egyértelműen megmutatták a súrlódási anizotrópia és a sávok közötti kapcsolatot (6. ábra). Egy- és kétréteg grafénon vizsgálták a súrlódási doméneket. Az eltérő súrlódási doménknél nagyfelbontású képet készítettek, ezáltal sikerült megmutatniuk, hogy az azonos súrlódással rendelkező területeknél a sávok orientációja is megegyezik, ezáltal megmutatták a sávok és a súrlódás közötti összefüggést. Méréseik során azt tapasztalták, hogy akkor a legkisebb a súrlódási erő, ha a sávokkal merőlegesen pásztázunk, és akkor a legnagyobb, ha közel párhuzamosan pásztázunk.

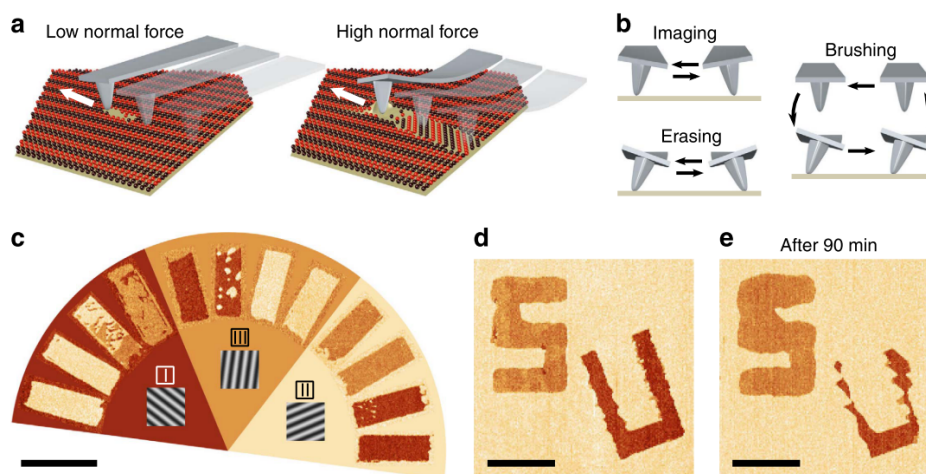


6. ábra. (a) Kontakt módban a minta topográfiája, a skála $3 \mu\text{m}$. (b) Az egyidejűleg felvett súrlódási kép. (c) A transzverzális erők ugyanerről a területről. (d) A különböző domének (I, II, III) tapping-módban felvett képe, a skála 20 nm . Minden domén a sávok által karakterizált, a sávok periódusa $(4.3 \pm 0.2) \text{ nm}$, egymással bezárt szögük a különböző tartományokban közel 60° [22].

Nem csak grafénon, hanem hBN-en is vizsgálták a doméneket és a sávokat, ezek hasonlósága a kétféle anyagon arra következtet, hogy azonos eredetűek a kialakuló sávok. Kutatásuk során sikerült a doméneket reverzibilisen átalakítani szubmikrométeres pontossággal, AFM segítségével. Kontakt módban, erős normális irányú erő (30 nN) melletti pásztázással sikerült módosítani a sávok orientációját, ezáltal a doménszerkezetet. Méréseik során kétféle manipulálási módszert alkalmaztak. Az egyik az úgynevezett "erase" volt, amely során gyors, oda-vissza szkennelést végeztek. Ezzel a módszerrel az adott lepásztázott területen sikerült a sávokat egy irányba beállítaniuk, amely a legstabilabbnak bizonyult az adott területen. Megjegyzendő, hogy ugyan ezzel a módszerrel megbízhatóan egy irányba tudták beállítani a lepásztázott területen a sávokat, azt, hogy a 3 különböző karosszék irányból melyik konkrét irány választódik ki az "erase" módszer során azt nem tudták "megjósolni". Ezt részben a pásztázás irányával, nagyjából viszont a grafén lokális mechanikai feszültségével magyarázták. A másik manipulálási módszerük az ún. "brush stroke", ami során erős normális irányú erőt alkalmaztak, és minden pásztázott sor után felemelték a tűt, így csak egy irányba pásztáztak. Ezzel a módszerrel "rajzolták át" a doméneket. Megállapították, hogy ezzel a módszerrel egy adott irányból (doménről) át tudták fordítani a sávokat a másik két irány (domén) valamelyikére, továbbá, hogy ez az átfordítás a sávok és a pásztázási irány relatív szögétől is függ. Ugyanakkor ebben az esetben sem tudták a módosítást megjósolható módon végezni. Ezekkel a módszerekkel sikerült viszonylag gyorsan mintázatokat létrehozni a doménszerkezetbe szubmikrométeres pontossággal (7. ábra). A "rajzolás" nem minden esetben sikerült, továbbá sokszor az átfordítás után sem maradnak stabilak az így rajzolt domének.

Munkájukban először mutatták be, hogy a sűrűdési domének kialakulását egy önszerveződő adszorbeátum réteg okozza és atomerő-mikroszkópos pásztázással azok átrajzolhatók, azonban több kérdés megválaszolatlanul maradt. Egyik ilyen megfigyelés az, hogy a módosított doménszerkezet nem minden esetben marad stabil, sok esetben gyorsan átfordulnak a sávok egy másik irányba. Méréseik során csak néhány réteg, teljesen sík grafénon tudtak módosításokat végrehajtani, vastagabb mintán ez nem sikerült. A tanulmányban nem teljesen kivizsgált, hogy a domének módosítása, és annak stabilitása milyen összefüggésben van a pásztázási iránnyal.

További megemlíthető hiányosság, hogy a doménekbe rendeződő adszorbeátumok szándékolt létrehozhatóságáról, azok lehetséges eltávolításáról vagy kémiai összetételéről nem mutatnak eredményeket. A sávok létrehozásához folyékony nitrogén hőmérsékletű hőkezelést használtak: a mintát 1-5 percig hagyták a folyékony nitrogénben, majd a kondenzátumot száraz levegővel távolították el. A sávok előállítása ilyen módszerrel azonban nem minden esetben sikerült. Úgy gondolják, hogy a sávok önrendeződő, a környezetből származó adszorbeátumok. Az adszorbeátumok direkt kémiai meghatározása nem volt



7. ábra. (a) A kis és nagy normális irányú erő hatása a sávok szerkezetére.. (b) Az alkal-mazott manipulálási módok sematikus ábrázolása. (c) A domének átfordítása, és azok stabilitása a pásztázási irány függvényében. A 12 kép a transzverzális erőket ábrázolja, a skála 3 μm . (d,e) A transzverzális erő képe közvetlenül az írás után, és az írás után 90 perccel. Látható, hogy más irányban rajzolt mintázatok eltérő stabilitással rendelkeznek [22].

benne munkájuk célkitűzésében. A sávokat nitrogén vagy víz, esetleg más szervesetlen anyagok önrendeződéseként interpretálják. Megemlítik, hogy azonban a laboratóriumi levegő bőségesen tele van szénhidrogénekkal (például a vákuumpumpa olaja vagy a különböző műanyag eszközök kipárolgása miatt), és ezek akár hozzá is kapcsolódhatnak a grafén felületéhez.

A fenti hiányosságok miatt a különböző réteges anyagokon előforduló súrlódási domének eredetének magyarázata a mai napig vitatott. Az újabb eredmények magyarázatakor is előfordul mindkét értelmezés: az irodalomban megtalálhatók mind az "intrinsic" gyűrődésekkel [23–25], mind az "extrinsic", adszorbeátumok jelenlétével [26, 27] magyarázott eredmények.

A dolgozatban később bemutatott eredményeim a Gallagher és társai által bemutatott eredményeket erősítik meg [22], sőt azt több ponton tovább is viszik. Először sikerült szándékolt, reprodukálható módon létrehoznom, ill. eltávolítanom a súrlódási doméneket okozó adszorbeátumokat. Megmutattam továbbá, hogy azok orientálhatósága, azaz a súrlódási domének átírása nem csak monorétegeken, hanem tömbi anyagok felületén is lehetséges. Jelentős új eredmény, hogy ezt a környezeti levegőből spontán módon önrendeződő adszorbeátum monoréteget először sikerült atomi felbontásban leképeznem alacsony hőmérsékletű pásztázó alagútmikroszkópiás méréssel.

A bevezető további részében röviden áttekintem a grafitos felületeken létrejövő ön-szerveződő adszorbeátumok releváns irodalmát.

2.3. Önszerveződő molekulák grafitos felületeken

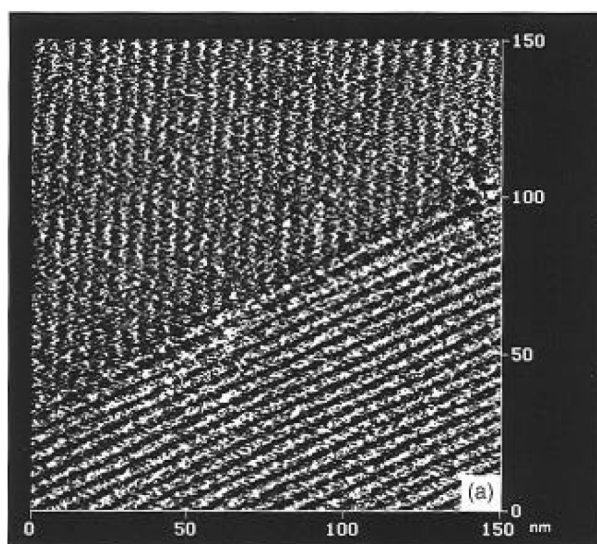
A szakirodalomban sokszor vizsgált jelenség különböző molekulák önszerveződő adszorbeálódása grafitos felületeken [28]. Ennek a hatalmas területnek a bemutatására jelen keretek között még vázlatosan sem vállalkozhatom, mindössze a saját méréseim szempontjából releváns néhány eredményt tárgyalok.

A grafit mind a mai napig az STM és az AFM mérések esetén az egyik standard, "benchmark" anyagnak számít, sokszor a grafit jól ismert paramétereit használjuk a be rendezésünk kalibrálásához is. Olcsón elérhető, természetben is előforduló, levegőn stabil anyag, amely, mint a bevezetőben említettem, könnyen hasítható, így könnyen juthatunk atomilag tiszta sík felületekhez. Számos jó tulajdonsága miatt már régóta, igen széles körben vizsgált. A grafit hatszöges síkjára könnyen adszorbeálódhatnak különböző aromás vagy hosszú szénláncú szénhidrogének és ezen folyamat vizsgálatában is alapvető módszernek számít a különböző SPM-ek alkalmazása.

1990-ben, a pásztázó szondás mikroszkópia kezdeti éveiben G. C. McGonigal és társai megmutatták, hogy a grafit felületére különböző alkánokat ($n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$ és $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$) felvéve azok a grafit cikcakk irányait követve rendeződnek és egymással párhuzamosan, a hosszúságuknak megfelelő szélességű sávokat alakítanak ki [29]. A hosszú szénláncok a grafit cikcakk irányát követték, ezért belőlük önszerveződő módon szorosan egymás mellett elhelyezkedő kötegekből álló néhány nanométer periódusú sávok alakultak ki a szénláncokra merőlegesen, azaz a grafit karosszék irányával megegyező irányba. Ez a felfedezés, azaz, hogy a különböző szénhidrogének oldatból felvéve önrendeződnek HOPG felületén, ill. hogy ezek szerkezetét STM-mel jól vizsgálhatjuk felületkémiailag kutatások új spektrumát nyitotta meg. Néhány éven belül a különböző hosszú láncú alkánok, alkoholok, karbonsavak, ill. aromás csoportokat vagy halogéneket is tartalmazó szénhidrogének széles spektrumát vizsgálták grafitos felületeken [30, 31].

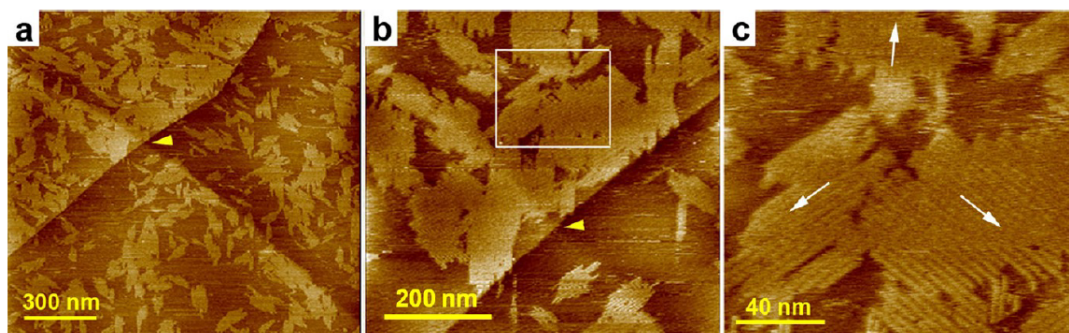
Különböző felületaktív anyagok (kvaterner ammónium típusú kationos, hosszú szénláncú felületaktív anyagok) csillám, grafit és MoS_2 felületekre való adszorpcióját vizsgálta Srinivas Manne és Hermann E. Gaub 1995-ben [32]. Csillámon az egy szénláncal rendelkező kvaterner ammóniumok különböző irányú sávokba önszerveződtek, míg a több szénláncú anyagok adszorpciója esetén nem figyelték meg az ehhez hasonló rendeződést. Azt találták, hogy az előbbiek grafiton $4,7 \pm 0,3 \text{ nm}$, míg MoS_2 -n $5,1 \pm 0,4 \text{ nm}$ periódusú, szabályos, egy irányba álló sávokat alkotnak.

1996-ban Erica J. Wanless és William A. Ducker SDS (Sodium Dodecyl Sulfate - nátrium-dodecil-szulfát) molekulák grafiton való önszerveződéséről számoltak be [33]. Több száz nanométer átmérőjű, azonos irányba álló sávokból álló doménekről számoltak be és több doménhatárt is megfigyeltek, ahol a sávok iránya egymással hozzátétőlegesen 60° -ot zárt be.



8. ábra. Az SDS molekulák által kialakított sávok grafiton [33].

Yi-Hsien Lu és munkatársai nagyjából 4 nm periódusú sávokat, és azok kialakulását figyelték meg AFM mérésekkel [34] desztillált vízben lévő grafit felületén (9. ábra). Ők a sávok kialakulásának okát, akaratlagosan hozzáadott egyéb oldott anyagok hiányában, a vízben oldott gáz(nitrogén) molekuláknak tulajdonították. Kutatásuk során megfigyelték a víz és a hidrofób grafit határfelületen a domének kialakulását és növekedését.

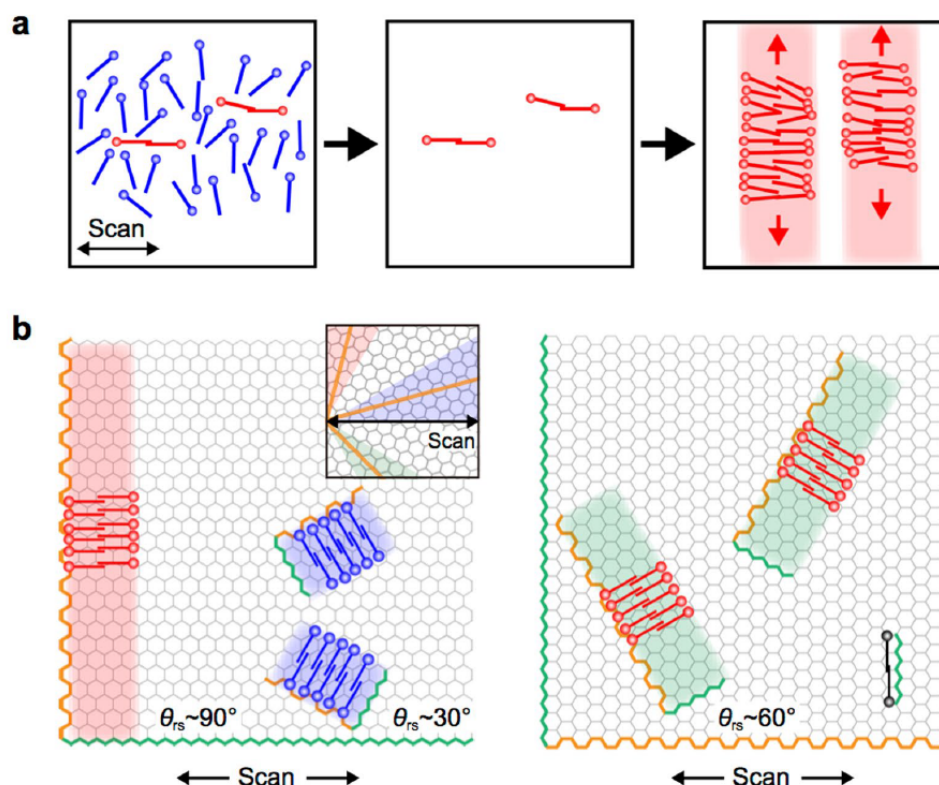


9. ábra. AFM képek a domének időfejlődéséről és a kialakuló sávokról [34].

Daniel S. Wastl és munkatársai vizsgálták a grafén és a környezet levegőjének kölcsönhatását, és megfigyelésük alapján pusztán a levegőnek kitett grafénon is kialakultak a sávyszerű domének. Eredményeiket ők is nitrogén molekulák adszorpciójával magyarázták [35].

2018-ban Liu Hong és csapata közvetlen módon hoztak létre sávokat néhány rétegű grafén felületen [36]. Mikrofecskendő segítségével [33]-hez hasonlóan SDS molekulákat jutattak a grafén felszínére, és közben atomerő-mikroszkóppal vizsgálták ezek adszorbeálódását. Megfigyeléseik alapján ezen sávok iránya egymással 60° -os szöget zárt be. Nagyon fontos megfigyelésük, hogy ha egy adott irányba pásztáznak, bizonyos esetekben a sávok orientációja megváltozik, a pásztázás irányára közel merőleges irányba állnak be.

Magyarázatuk szerint az SDS molekulákból kialakuló kettősrétegek úgy önszerveződnek, hogy a molekulák hossz tengelye a grafén cikcakk irányába áll be és ezek a hosszanti molekulák egymás mellett szorosan elhelyezkedve alakítják ki a karosszék irányú sávokat. Mivel maguk a molekulák cikcakk irányba állnak, ezért azokat cikcakk irányú pásztázással lehet forgatni. Az SDS molekulák által okozott sávok nagyon sok hasonlóságot mutatnak a Gallagher és társai által írt [22] tanulmányban vizsgált sávokkal, például azok periódusa, illetve az, hogy ezen a sávok orientációját is sikerült módosítani.

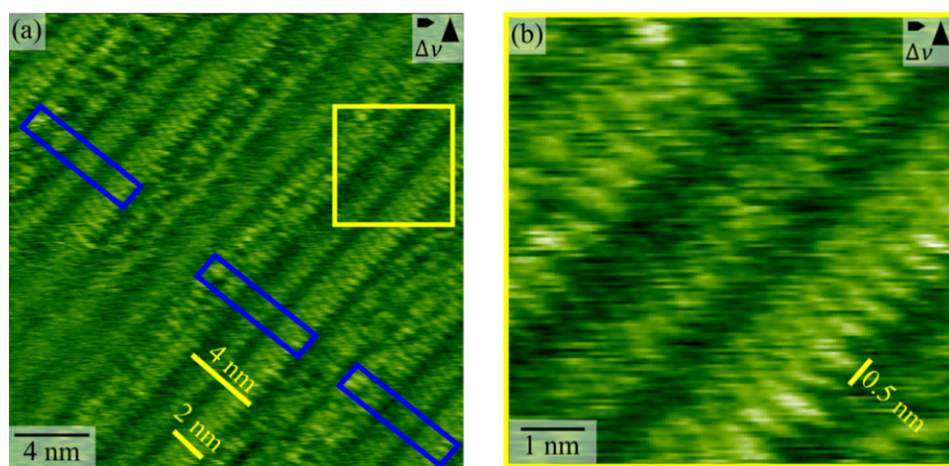


10. ábra. (a) SDS molekulák önszerveződése és rendeződése, illetve a sávok kialakulása grafit felületen. (b) Lehetséges molekula rendeződési irányok különböző irányú pásztázás esetén, cikcakk(bal) és karosszék(jobb) irány esetén [36].

Az SDS vegyület igen gyakori a különböző tisztítószerekben, így tulajdonképpen jelen van a minket körülvevő levegőben. A tanulmányban látottak azt feltételezik, hogy az adszorbeátumokat különböző felületaktív anyagok hozzák létre, melyek a labor levegőjében, akár kis koncentrációban, de megtalálható.

Az egyik legfrissebb eredmény ebben a témában Sebastien Seibert és munkatársai által készített tanulmány [37]. 2020-as cikkükben tárgyalt kutatásuk során a grafit-víz határfelületen kialakuló sávokat vizsgálták atomerő-mikroszkóppal. A vizsgált mintákon a grafit felületére vizet cseppentettek, melyhez üveg, illetve műanyag pipettát használtak. Mikor műanyag fecskendővel cseppentettek, akkor minden esetben kialakultak az adszorbeátumok által okozott sávok, ellenben amikor üveg pipettát használtak, nem alakultak

ki. Úgy tartják, hogy a sávokért különféle kémiai anyagok lehetnek felelősek, esetleg szén-hidrogének, melyek a műanyag pipettából származnak. Egyik legfontosabb eredménye a kutatásuknak, hogy AFM mérésük során sikerült olyan nagy felbontást elérniük, hogy az egyes sávok belső szerkezetét sikerült láthatóvá tenni.



11. ábra. (a) Nagy felbontású AFM kép a sávokról. (b) A sárga négyzet által kijelölt területről készült kép. Látható a sávok belső struktúrája, a belső sávok periódusa hozzávetőlegesen 0.5 nm [37].

Fontos kiemelni, hogy az ebben az alfejezetben bemutatott önszerveződő molekulák és a különböző vdW-anyagokon megfigyelt súrlódási domének közötti egyértelmű kapcsolatot még nem mutatták ki ismereteink szerint.

Saját munkám egyik első lépéseként azt terveztem megvizsgálni, hogy a [37] hivatkozásban bemutatott egyszerű módszerrel létrehozható-e az önszerveződő adszorbeátum réteg grafit, hBN és grafén felületeken, illetve, hogy ezek közvetlenül kapcsolatba hozhatók-e [22]-ben bemutatott súrlódási doménekkkel.

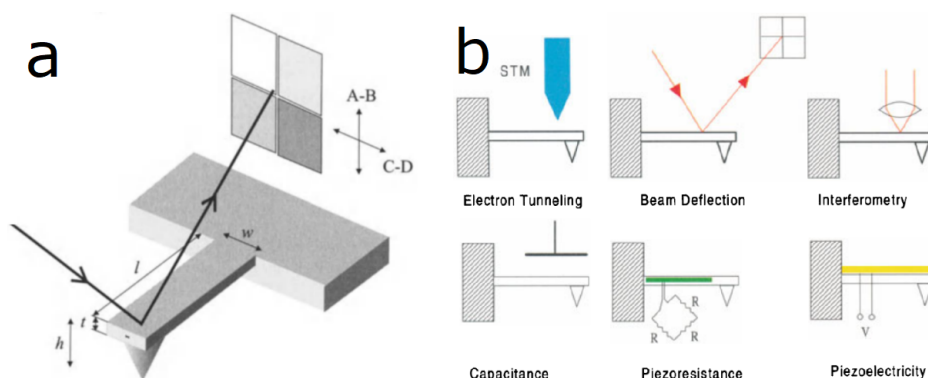
A különböző vdW-anyagok felületén kialakuló súrlódási, ill. önszerveződő molekularéteg domének vizsgálatakor a fentebb bemutatott munkákban a legfontosabb mérési módszerek a pásztázó atomerő-mikroszkóp, ill. alagútmikroszkóp voltak. Ezért a következő fejezetben röviden összefoglalom a mérési módszerek alapjait. Munkám során az AFM berendezést két üzemmódban: kontakt módban, ill. PeakForce QNM® üzemmódban használtam, ezért az ezek közötti hasonlóságokra és különbségekre is kitérek, különös tekintettel, hogy a vizsgált felület milyen eltérő tulajdonságait ismerhetjük meg az adott módszer alkalmazásával.

2.4. Atomerő-mikroszkóp

Az első pásztázószondás mikroszkóp az 1981-ben kifejlesztett pásztázó alagútmikroszkóp (Scanning Tunneling Microscope, STM) volt. Megalkotói, Gerd Binnig és Heinrich Rohrer munkáját 1986-ban fizikai Nobel-díjjal jutalmazták [38]. A pásztázószondás mikroszkópia alapja az, hogy piezoelektromos mozgató berendezéssel pásztázunk a mintán, és eközben valamilyen módszerrel mérjük a szonda és a minta közötti kölcsönhatást. A pásztázószondás mikroszkópok családjának több tagja is van, attól függően, hogy milyen szondát, tűt használunk és attól, hogy milyen típusú a minta és a tű közti kölcsönhatás. Az első és legfontosabb bővülése a családnak a pásztázó erőmikroszkóp, vagy másnéven az atomerő-mikroszkóp (AFM - Atomic Force Microscope) volt [39]. A következőkben az AFM működési elvét, illetve annak képalkotását és módjait fogom ismertetni.

2.4.1. Az AFM működési elve

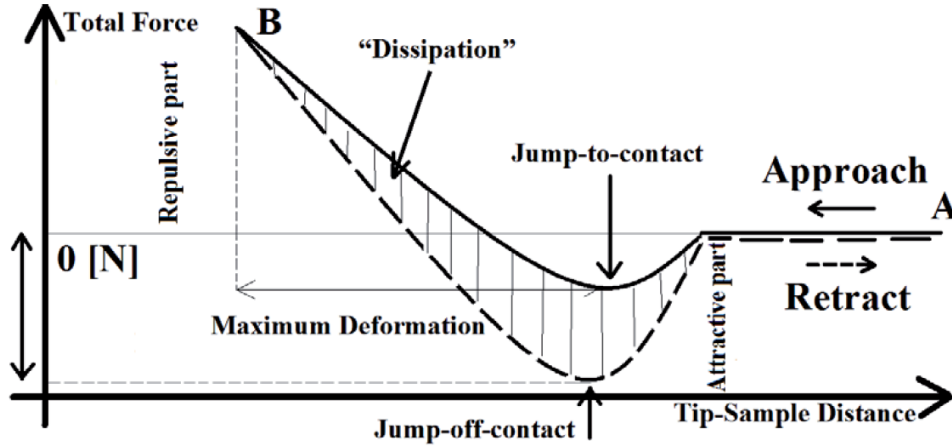
Az AFM alapvető elképzelése, hogy mérjük egy hegyes tű és a minta között fellépő erőket. Legtöbbször a tű egy laprugó végén helyezkedik el, ami arra szolgál, hogy érzékeljük a tű és a minta közötti erőt. Az erő mérésének többféle módja lehetséges, például a laprugó lehajlása által, vagy annak dinamikus jellemzőinek megváltozásával. Az egyik legelterjedtebb ilyen módszer, hogy a laprugó végére egy fénynyalábot irányítunk, a laprugóról visszaverődő fénysugár pozícióját vizsgáljuk egy négyosztatú fotodiódán, és ebből következtetünk a laprugó lehajlásáról. A négyosztatú fotodióda segítségével a horizontális és a vertikális elmozdulást is tudjuk detektálni, és ezáltal tudjuk mérni a laprugó torzióját is, mivel ez horizontális eltérést okoz a fénysugár pozícióján a fotodiódán. Léteznek még más alternatív módszerek a laprugó lehajlásának mérésére (12. ábra).



12. ábra. (a) Lehajlásmérés négyosztatú fotodiódával. b) Alternatív módszerek a lehajlás mérésére [39].

Az AFM-nek sok üzemmódja használatos. A működési módokat két szempont szerint oszthatjuk fel: megkülönböztetünk a laprugó lehajlásának mérésében statikus és dinamikus üzemmódot, illetve a tű-minta kölcsönhatás tekintetében kontakt és nonkontakt üzemmódokat. Az egyik legfontosabb statikus mód az úgynevezett "kontakt mód", ahol a laprugó statikus lehajlását vizsgáljuk. Visszacsatolórendszer segítségével a laprugó lehajlását (azaz a tű és a minta közötti erőt) állandó értéken tartjuk úgy, hogy a tű lekövesse a minta topográfiáját, miközben a mintánk felett az x és y síkon mozgatjuk a tűt. A rendszer rögzíti az x és az y tengely menti pozíciót és az ezekhez tartozó z tengely menti értéket, így a minta felületéről egy topográfiai képet kapunk. A minta mozgatását piezoelektromos kerámiák végzik, amik akár szubnanométeres pozicionálást is lehetővé tesznek. Egy másik statikus módban történő mérési eljárás, ha minta és a tű távolsága állandó, és így pásztázunk a mintánk felszínén, ilyenkor a felületnek az erőterképét tudjuk meghatározni. Dinamikus üzemmódban a laprugó rezgési tulajdonságainak megváltozását detektáljuk, amit a minta és a tű között fellépő kölcsönhatás okoz. Ezekbe a tulajdonságokba beletartozik a laprugó sajátfrekvenciája, a rezgési amplitúdója, illetve a gerjesztés és a rezgés közötti fáziseltolódás. Ha a laprugót a rezonanciafrekvenciájához közel gerjesztjük, akkor már igen kicsi erőhatás is képes a rezonanciát elhangolni. A rezonanciafrekvenciát használva a visszacsatolás paraméterének, és kontaktusmentesen pásztázunk, akkor beszélünk dinamikus erő mikroszkópiáról. Ha a rezgés amplitúdóját használjuk visszacsatolásként, ami erősebb kölcsönhatás esetében van, akkor tapping (kopogtató) üzemmódról beszélünk [39].

Méréseim során az egyik igen gyakran használt üzemmód a PeakForce QNM® mód volt (QNM = Quantitative NanoMechanics), amit a Bruker Corporation fejlesztett tovább az úgynevezett impulzus erő üzemmódból. A PeakForce QNM® üzemmódban a laprugót a rezonanciafrekvenciánál sokkal kisebb frekvencián gerjesztve minden mérési pontban az általunk meghatározott hajlításig (erőig) a mintához nyomjuk, majd az erőmentes távolságba visszaemeljük. Ehhez a meghatározott maximális meghajláshoz tartozó legmagasabb taszítóerő-értéket nevezzük "peak force"-nak. Ebben az üzemmódban minden pontban rögzítjük az erő-távolság görbét, ezáltal nem csak a minta felületének topográfiájára, hanem annak mechanikai tulajdonságaira is következtethetünk, például a lokális adhéziós erőre vagy a keménységre.



13. ábra. AFM mérés során az erőgörbe, és az abból következtetett mechanikai tulajdonságok [40].

2.4.2. Jellemző tű–minta kölcsönhatások

Atomerő-mikroszkóp esetében a minta és a tű között fellépő erő többféle kölcsönhatásból származik. Ezek különböző módon függenek a távolságtól, így a különböző tartományokban más jelenségek fognak dominálni.

Rövid hatótávú erők

Ez az erő dominál a kisebb távolságok esetében, igen erős kölcsönhatás, a távolság függvényében nagyon gyorsan lecseng. Ez egy taszító kölcsönhatás, mely abból származik, hogy a minta és a tű atomjainak elektronfelhői átfednek, és a Pauli-elv értelmében taszító erő lép fel. Ezt az erőt legkönnyebben a Lennard-Jones potenciállal modellezhetünk:

$$U_{LJ} = -4\epsilon \left(\frac{\sigma^6}{r^6} - \frac{\sigma^{12}}{r^{12}} \right) \quad (1)$$

ahol σ és ϵ paraméterek, r a távolság. Amennyiben így írjuk le a kölcsönhatást, ez tartalmazza a vonzó van der Waals-kölcsönhatást, amelyet az $\frac{1}{r^6}$ -os tag ír le.

A van der Waals-kölcsönhatás

A van der Waals-erők tulajdonképpen a dipól-dipól kölcsönhatásból származó erők. Ez a kölcsönhatás két elektromosan semleges részecske között fellépő kölcsönhatás. Kvantumfluktuációk miatt az egyik atomon változó dipólmomentum jön létre, ami a másik atomon indukált dipólmomentumot hoz létre (Coulomb-kölcsönhatás). Ez a vonzó típusú vdW-erő r^{-6} -nal cseng le. Az erő meghatározásához figyelembe kell venni a tű és a minta geometriáját, mivel ebben az esetben a tű és a minta pár száz atomja is részt vesz a kölcsönhatásban, így ilyenkor az erőket fel kell összegezni a geometriának megfelelően.

Makroszkópikus méretskálán az erőt a Hamaker-közelítéssel számolhatjuk, melyben úgy számolunk, hogy egy gömb közelít egy síkhoz. Ilyen elrendezést feltételezve a van der Waals-erő [39]:

$$F_{vdW} = -\frac{HR}{6D^2} \quad (2)$$

ahol H a Hamaker-állandó, amely az anyagpárra jellemző, R a tű (gömb) görbületi sugara és D a távolság.

Elektrosztatikus erő

Az elektrosztatikus erő a vezető tű és a minta lokális töltései között lépnek fel. Az erőt és a távolságfüggést a Coulomb törvény írja le. Ha a minta és a tű közé U_{bias} előfeszítő feszültséget alkalmazunk, és feltételezzük, hogy a távolságuk kisebb, mint a tű görbületi sugara, akkor a közöttük fellépő erő [39]:

$$F_C = -\frac{\pi\epsilon_0 R(U_{bias} - \Phi)^2}{r} \quad (3)$$

ahol R a tű görbületi sugara, Φ a kontaktpotenciál, r a távolság, ϵ_0 a vákuum permittivitása.

Kapilláris erők

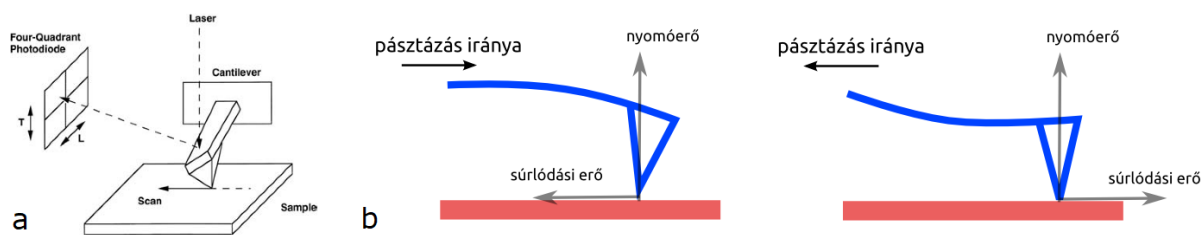
Az anyagok felületén levegőn egy vékony víz filmréteg alakul ki. Ha közelítjük a tűt a mintánkhoz, akkor a minta és a tű között egy vékony meniszkusz alakulhat ki. Ez a vékony meniszkusz a felületi feszültség következtében egy vonzó kölcsönhatást okoz. Ez az effektus legjobban akkor figyelhető meg, ha a tűt távolítjuk a mintától. Ez a vonzó kölcsönhatás mindaddig fennmarad, amíg jelen van a meniszkusz, és ezáltal a felületi feszültség [39]. Az előbb felsorolt effektusok mellett felléphetnek más kölcsönhatások (pl. mágneses kölcsönhatás) is.

2.4.3. Súrlódási erők mikroszkópikus méretskálán

Hétköznapi életünkben jól ismerjük a súrlódás jelenségét. Makroszkopikus méretskálán a száraz súrlódási erő az érintkező felületek érdességétől függ. Ez egy alapvető jelenség, melynek törvényszerűségei már régóta ismertek. Ezzel szemben a mikroszkópikus méretskálán fellépő súrlódási erők jelensége a mai napig nem teljes mélységében megértett dolog. Atomilag vékony tű elmozdulása egy felületen és a közben fellépő erők eredete igen komplex [41], azonban ilyen méretskálán is közelíthetjük a súrlódási erőket annak klasszikus képével, ugyanakkor fontos különbség például az, hogy a fellépő súrlódási erő nem egyeneses arányos a nyomóerővel. Ennek a jelenségnek az a magyarázata, hogy ezen a méretskálán az érintkező felületek nagysága is nagyban függ a normális irányú erőtől.

Ismert, hogy tömbi anyagok egykristály felületein (pl. grafit, Cu(111)) végzett kontakt módú AFM mérések esetén a laprugó torziójából, azaz a lézerfolt horizontális kitéréséből kiszámítható ún. "súrlódási" képen a minta kristályrácsa is felbontható a tű és a felület között atomi skálán végbemenő ún. "stick-slip" (tapadás-csúszás) effektus miatt [42]. A pásztázás során tű az egyes atomi pozíciókban jól tapadhat, ez a tapadás a következő megfelelő atomi pozícióig egyfajta rugalmas erőként fennmarad, majd a tű "beugrik" a következő pozícióba. Ez a mért laterális erőben fűrészfog-jel szerű jellé alakul, amelynek periódusa a rácspériódust adja vissza.

Atomerő-mikroszkóp esetében, amikor kontakt módban pásztázunk, a tű mozog a minta felületén, akkor a súrlódás következtében a minta-tű érintkezés laterális erőt hoz létre a tű hegyén. Ez a laterális erő torziós elhajlást okoz a laprugón, amit lézersugaras AFM-mel rögzíteni tudunk a négyosztatú fotodiódán. A súrlódási erő nagyban függ a normális irányú erőtől, illetve a tű sebességétől [39].



14. ábra. (a) A súrlódási erő mikroszkópia (FFM) működési elve [43]. (b) A súrlódási erő torzító hatása a magasságmérés során.

Normál esetben, amikor a laprugó hossz tengelyével párhuzamosan pásztázunk, akkor a tűre ható laterális (síkbeli) erők nem csak a laprugó torzióját, és így a lézerfolt horizontális kitérését eredményezik, hanem a 14.b ábrán látható módon vertikális kitérést is okoz, tehát ez a magassági képen is megjelenik. Ezt a jelenséget nevezzük cross-talknak. Ha ezt ki szeretnénk küszöbölni, nem 0° -ban, hanem 90° -ban pásztázunk. Az első esetben ezért csak laterális erőkről beszélhetünk, míg a második esetben valóban súrlódási képről. Az

irodalomban, ahol csak a mérés kvalitatív elemzése a cél gyakran nem tesznek különbséget a kétféle erőterkép között. Munkám során legtöbbször 0° -ban pásztáztam, ugyanis amint azt a 6. ábrán láthatjuk a méréseim szempontjából releváns súrlódási doméneken jobb kontraszt érhető el ezzel a pásztázási iránnyal. A súrlódási erőben (90°), ill. a laterális erőben (0°) megjelenő domének ekvivalensek.

2.5. Pásztázó alagútmikroszkópia

Pásztázó alagútmikroszkópia (STM) esetében egy hegyes fém tűt a minta közvetlen közelébe helyezünk. A minta és a tű közötti távolság csupán csak néhány angström, ami azt jelenti, hogy az elektronok hullámfüggvénye a minta és tű esetében elkezd átfedni. A köztük közé kapcsolt előfeszítési feszültség hatására az elektronok átalagutaznak a potenciálgáton. Az alagútáram a pA és nA tartományba esik, melyet egy erősítővel mérünk meg. Ez a bemeneti jel a visszacsatolás számára, amely azért felel, hogy állandó értéken tartsa az alagútáramot az x-y síkban való szkennelés során. Az alagútáram állandó értéken tartása végett a piezo közelíti vagy távolítja a tűt a felülettől. Ez a módszer hasonló, mint az AFM esetében, azzal a különbséggel, hogy itt nem a laprugó lehajlása konstans, hanem az alagútáram. Ezt a működési módot constant current módnak hívjuk.

Léteznek más szkennelési módok, mint például a constant height mód, mely során a tű a minta felett állandó magasságban mozog, ezzel a szkennelési mód során az alagútáram változását mérjük [39].

2.5.1. Alagúteffektus

A kvantummechanika értelmében egy részecske E energiával át tud hatolni egy $\phi > E$ magasságú, z szélességű potenciálgáton. A klasszikus értelemben vett tiltott régióban a ψ hullámfüggvény exponenciálisan cseng le.

$$\psi(z) = \psi(0) \exp\left(-\frac{\sqrt{2m(\phi - E)}z}{\hbar}\right), \quad (4)$$

ahol m a részecske tömege és $\hbar = 1.05 \cdot 10^{-34} Js$ a redukált Planck-állandó. Két fém elektróda között az alagútáramot I_t úgy határozhatjuk meg, hogy számításba vesszük a minta állapotsűrűségét $\rho_S(E_F)$ a Fermi-energián:

$$I_t \propto V \rho_s(E_F) \exp\left(-2\frac{\sqrt{2m(\phi - E)}z}{\hbar}\right) \propto V \rho_s(E_F) e^{-1.025\sqrt{\phi}z}. \quad (5)$$

Ebben az esetben a jellemző potenciálgát magassággal $\phi = 5 \text{ eV}$, ami megegyezik az arany kilépési munkájával, az alagútáram egy nagyságrenddel csökken, ha minta és a tű

közötti távolságot 1 angströmmel megnöveljük.

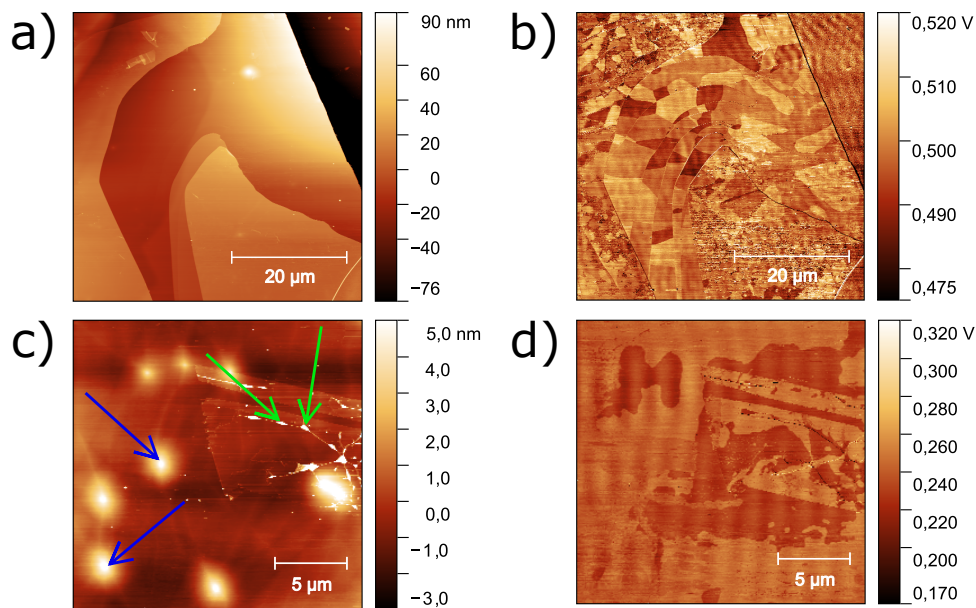
Az STM több különböző környezetben is használható, mint például ultranagy vákuumban (UHV), folyadékokban vagy légköri nyomáson. A legtöbb STM mérés UHV-ban történik, ugyanis a vezető felület létrehozásához a mintán ilyen környezetre van szükség, kivétel ez alól az arany, a nemesfémek, a grafit illetve más réteges anyagok, mint például a TMD-k, amik légköri nyomáson is vizsgálhatók [39].

3. Saját eredmények

Munkám célja a vdW-anyagok felületén kialakuló súrlódási domének megfigyelése és körültekintő vizsgálata mellett azok eredetének, kialakulásának, módosításának, illetve eltüntetésének vizsgálata. Méréseim során AFM-et használtam kontakt és PeakForce QNM® üzemmódban levegőn, illetve alacsony hőmérsékletű (9K) UHV STM-et. Az AFM mérések során különböző tűket is használtam, ezzel is jobban megvizsgálva a domének tulajdonságait, ill. annak módosítását. Mérésünk igen érzékeny a környezeti zajokra, így az AFM mikroszkópot egy gumikötelek által felfüggesztett gránitlapon végeztem, ami alkalmas arra, hogy a kis, illetve nagy frekvenciás rezgések nagy hányadát kiszűrje, ezzel is pontosabbá téve a mérést.

3.1. Domének megfigyelése

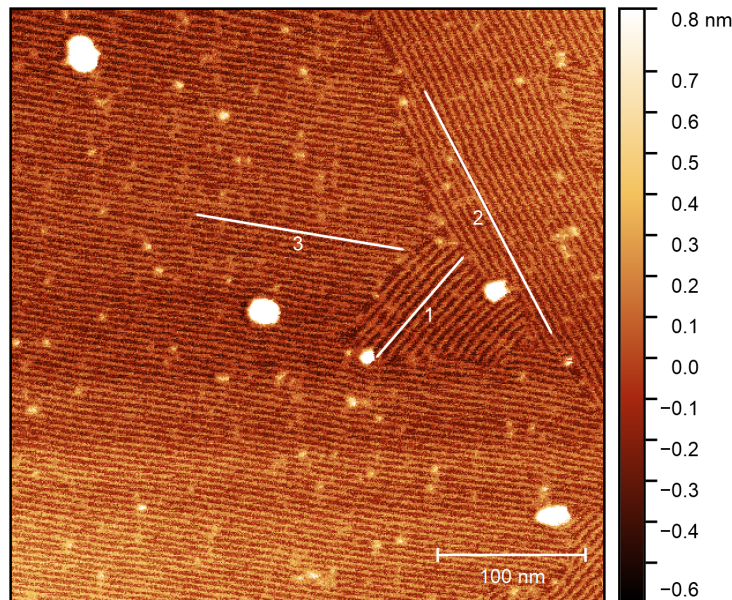
Kutatásom során a doméneket igyekeztem többféle anyagon megfigyelni. Az általam készített minták nagyrésze szilícium-oxidra, ragasztószalagos exfoliálással létrehozott néhány réteg grafit, illetve bór-nitrid volt. A doméneket ezek mellett megvizsgáltam tömbi grafit, HOPG (Highly Ordered Pyrolytic Graphite) mintán, a témavezetőmmel létrehozott hBN-grafén heterostruktúrán, illetve molibdén-diszulfidon. Első lépésként a célom a súrlódási domének megfigyelése volt súrlódási erő mikroszkópiás (FFM) méréssel, majd PeakForce QNM® mérések elvégzése ugyanitt, hogy megvizsgáljam, hogy valóban megtalálhatók-e ezeken a területeken az irodalomból ismert 4 nm periódusú sávok.



15. ábra. Grafit, illetve hBN-grafén heterostruktúrán megfigyelt domének kontakt AFM vizsgálata. (a) Grafit minta topográfiája, (b), illetve súrlódási képe. (c) hBN-grafén heterostruktúra topográfiája, (d), illetve súrlódási képe.

A 15. ábrán a felső sorban egy általam létrehozott grafit minta van, amit ragasztószalagos exfoliálással hoztam létre SiO_2 hordozóra. Fontos észre venni, hogy míg a 15.a topográfiai felvételen nem látunk doménes szerkezetet, addig az egyidejűleg rögzített 15.b sűrűdési képen megfigyelhetünk több, jól elkülönülő sűrűdésű domént, míg az ábra jobb felső sarkában a SiO_2 hordozót láthatjuk. Az alsó sorban egy hBN-grafén heterostruktúra látható, melyet témavezetőm készített. A felvétel teljes területén a hBN hordozó látható, amelyet részben fed egy nagyobb egyrétegű és egy kisebb kétrétegű grafén lemezke. A nagyobb világos foltok, amelyeket kék nyíllal jelölök az ábrán, a tömbi hBN kristály és a SiO_2 hordozó közé az exfoliálás előtt került koszoszemcsék. Ezek az általunk vizsgált jelenséget nem befolyásolják. Megfigyelhetők továbbá a hBN és a grafén lemezek közé csapdázódott levegőből kialakuló buborékok az ábra jobb oldalán (zöld nyíl). A d ábrán látható, egyidejűleg rögzített sűrűdési képen megfigyelhetők a jól elkülönülő domének, mind a hBN, mind az egyrétegű grafén felületén, emellett azt is, hogy ezek "áthaladnak" a hBN-grafén határon. A sűrűdési kép bal felső sarkában megfigyelhetünk egy M betű alakú sűrűdési domént, melyet témavezetőm hozott létre korábban. A méréseket kontakt módban végeztem, a Bruker Corp. által gyártott DNP-10(D) tűvel.

A következőkben az irodalomban sűrűn tárgyalt sávokat [22, 37] igyekeztem megvizsgálni. Igen nagy felbontást kell elérnünk, ugyanis a sávok periódusa 4-6 nm között mozog. Ehhez a PeakForce QNM® üzemmódot használtam ScanAsyst-Air tűvel, melynek görbületi sugara $R \approx 2 \text{ nm}$.

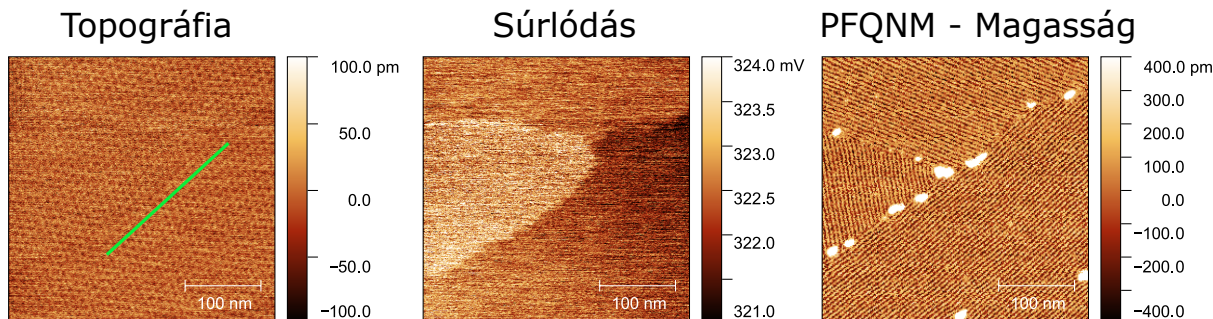


16. ábra. Grafénon megfigyelt sávok és azok orientációja.

Az 16. ábrán bejelöltem az eltérő doménekben a sávok orientációját, amik mérésem alapján egymáshoz képest $(58 \pm 3)^\circ$ volt, tehát közel 60° -ot zárnak be. A képen a legmagasabb pontok különböző szennyeződések a grafén felületén, de ezek mérésünket nem

befolyásolták. Megfigyelhetjük, hogy a sávok különböző periódussal rendelkezhetnek, több mérést elvégezve tipikusan 4-6 nm közötti periódusokat sikerült megfigyelnem.

Kutatásom során sikerült megmutatnom a sávok és a súrlódási domének közötti összefüggést, és vizsgáltam a súrlódási anizotrópiát, amely a sávok irányának a következménye.



17. ábra. Közel 0°-os elforgatású, 12,4 nm-es periódusú moiré szuperstruktúrát mutató hBN/grafén heteroszerkezeten megfigyelhető súrlódási domének és sávok. Bal: A minta topográfiája kontakt módban, a zöld vonal a kristály egy karosszék irányát jelöli. Közép: A tűre ható súrlódási erők kontakt módban. Jobb: A sávok PFQNM módban.

A 17. ábrán láthatjuk, hogy a súrlódási(torziós) képen megfigyelhető három jól elkülönülő súrlódási domén megegyezik a PeakForce QNM® módban felvett magassági képen látható, a sávok orientációját tekintve három jól elkülönülő területtel. A három különböző területen a sávok iránya egymással 60°-os szöget zárnak be. Ezen két, különböző módban felvett kép által egyértelműen megállapítható a sávok orientációja és a súrlódási domének közötti összefüggés. A topográfiai képet megvizsgálva láthatjuk, hogy nincsenek rács hibák vagy elforgatások a vizsgált területen, így ez egy tökéletes egykristály ezen kép alapján. A topográfiai képen a grafén-hBN heterostruktúrákon látható moiré segítségével a vizsgált területen megtudjuk határozni a különböző kristálytani irányokat. Összehasonlítva ezt és a PeakForce QNM® képen látható sávok orientációját, kiderül, hogy minden egyes sáv karosszék irányba áll. Méréseimet 0°-os pásztázási irányban végeztem. Megemlítendő, hogy ezen a területen a jobb oldalon látható PeakForce méréseket végeztem el időrendben előbb, amelyen a domének határán még látható néhány olyan részecske, egyéb környezeti szennyeződés, amelyeket az ezt követő kontakt AFM mérés során a tű "kiszepert" a vizsgálandó területről. Ebben az esetben mind a kontakt méréseket, mind a PeakForce QNM® méréseket ScanAsyst-Air tűvel végeztem.

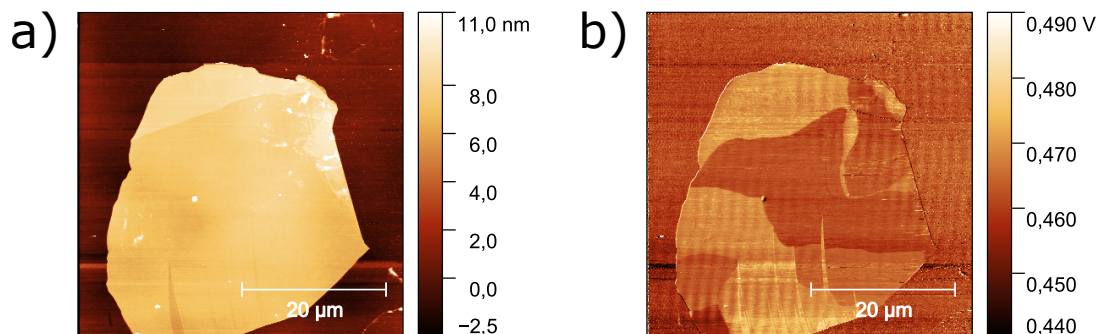
Szilícium-dioxidra exfoliált MoS_2 minta vizsgálata során is sikerült kontakt módban megvizsgálni a súrlódási anizotrópiát, azon jól elkülönülő domének voltak megfigyelhetők. PeakForce QNM® módban ugyanúgy megfigyelhetők voltak a nagyjából 4,5 nm periódusú sávok, hasonlóan, mint grafit illetve hBN esetében.

3.2. Domének létrehozása

Ebben a fejezetben a lehetséges létrehozási módszereket fogom bemutatni, illetve azt, hogy ezekkel miként tudjuk magyarázni a domének eredetét.

3.2.1. Környezeti levegő hatásának vizsgálata

A szakirodalom alapos áttanulmányozása után kutatásom arra irányult, hogy bizonyítékokat találjak arról, hogy a sávokat, és ezáltal a doméneket a környezetünkből származó szénhidrogének hozzák létre. Tudjuk, hogy a frissen hasított kristályok, beleértve a grafitot és a bór-nitridet, teljesen tiszták. Frissen hasított grafit mintákon egyetlen esetben sem sikerült sűrűlódási doméneket megfigyelnünk. Nem sikerült továbbá a domének megjelenését, fejlődését sem megfigyelni >24 órás mérések során sem, amikor frissen hasított kristályfelületeket vizsgáltunk. Ugyanakkor néhány napos, hetes mintákon rendszerint sikerült megfigyelni a sűrűlódási doméneket. Ezért elsőként azt vizsgáltam, hogy ha a mintámat huzamosabb ideig kiteszem a laborba úgy, hogy azt nem fedem le, kialakulnak-e a domének. Különböző mintákon, hBN-en, grafénon, illetve HOPG-n vizsgáltam, közrejátszik-e a levegő ezek kialakulásában. Környezetünk levegője sokféle szénhidrogént tartalmaz, hiszen a laborban rengeteg féle műanyag eszközt használunk, illetve különböző felületaktív anyagok is jelen vannak.



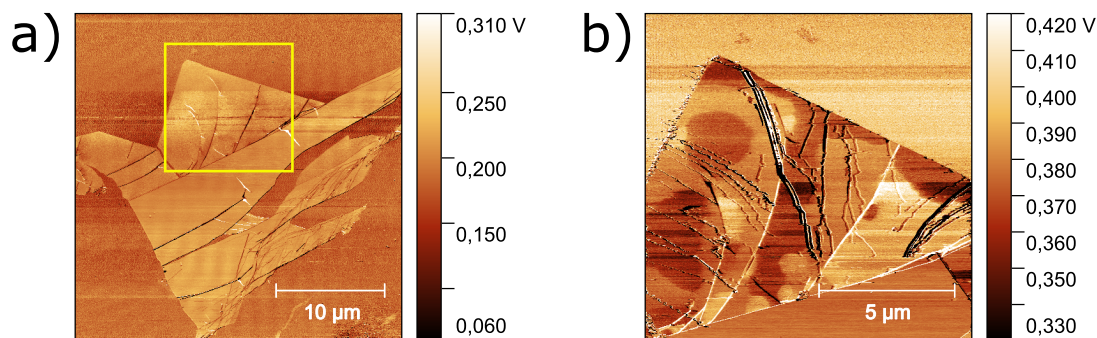
18. ábra. Bór-nitrid minta 1 hétig levegőnek kitéve. (a) A minta topográfiája kontakt módban. (b) A minta sűrűlódási képe kontakt módban.

A 18. ábrán megfigyelhetjük a kialakuló doméneket, ahol három különböző sűrűlódású terület figyelhető meg. Több mérést is végeztem, az alábbi kísérletet elvégeztem hBN mellett grafit, illetve grafén és HOPG mintán is, és az esetek nagy többségében kialakultak a domének a kristályok felületén. A labor levegőjén való létrehozás sikeresnek bizonyult, azonban ez sajnos nem egy determinisztikus folyamat. Nincs garantálva, hogy kialakulnak domének, sokszor egy nap alatt is megjelennek, azonban van olyan, hogy 3-4 nap alatt sem alakulnak ki. A következőkben olyan létrehozási módokkal kísérleteztem, mellyel kontrolláltan, egyszerűen létre tudjuk hozni a doménszerkezetet. Fontos kiemelni,

hogy a szakirodalomban eddig (legjobb tudomásunk szerint) nem számoltak be a súrlódási domének kontrollálható, reprodukálható módon történő akaratlagos létrehozásáról. Az eddig megfigyelt súrlódási domének többsége spontán kialakult szerkezetek volt, pl. laborlevegőn [35] vagy víz-grafit határfelületen [34]. A [22]-ben bemutatott folyékony nitrogén hőkezelés vagy a [25]-ben bemutatott hirtelen hűtési eljárás csak a próbálkozások egy részében vezetett eredményre.

3.2.2. Műanyag edényben tárolt desztillált víz hatásának vizsgálata

Sebastian Seibert és társai [37] a tanulmányukban úgy találták, hogy grafit felületén akkor alakultak ki 4-6 nm periódusú sávokból álló domének, amikor műanyag pipettából cseppentettek a vizsgált minta felületére. Mivel ez a módszer igen kézenfekvő, kutatásom során és is megpróbáltam alkalmazni ezt a módszert. Első ilyen tesztjeim során polietilén spricflaskában tárolt desztillált vizet használtam. A mintámra cseppentettem a vízből, majd pár percig rajta hagytam a vizet, ezután nitrogéngázzal szárítottam meg. A legjobb eredmény érdekében a mintát vákuumba helyeztem, hogy a lehető legjobban megszársítsam a mintámat.

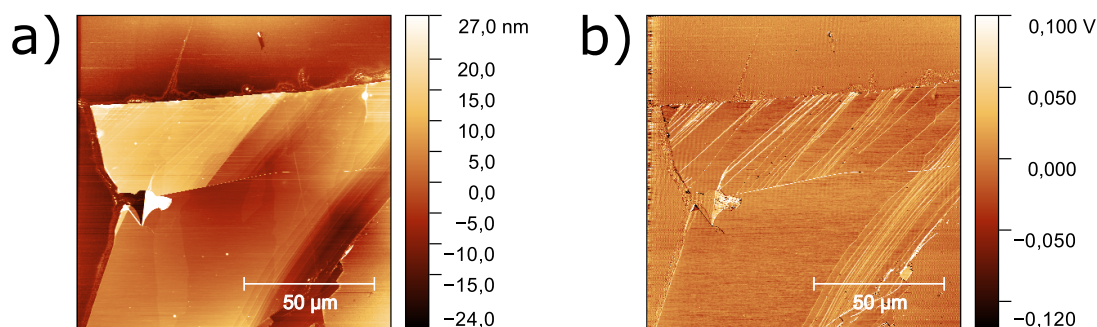


19. ábra. SiO_2 -re exfoliált grafit minta súrlódási képe. (a) A minta súrlódási képe közvetlenül exfoliálás után. (b) Polietilén spricflaskából származó vízzel való cseppentés után a bal oldali ábrán sárga négyzettel jelölt terület súrlódási képe.

A 19. ábrán megfigyelhetjük, hogy a műanyag flaskában tárolt vízzel való kezelés után egyértelműen kialakultak a domének. Az (a) ábrán megfigyelhető, hogy míg a frissen exfoliált mintán nincsenek domének, a teljes grafit mintán mindenhol ugyanolyan súrlódási erőt mérünk, addig a cseppentés után, amint a (b) ábrán láthatjuk, hogy három különböző súrlódási domén alakult ki. Megjegyzendő, hogy a súrlódási képen többször fekete csíkok jelentek meg, amiatt, hogy kontakt módban pásztázás során a tű a felületen lévő szennyeződésekkel arrébb tolja. A szennyeződések a spricflaskából származnak, ugyanis a benne lévő víz sok ideig benne állt, és benne felgyülemlettek különböző szennyeződések. Ezek jelenléte befolyásolja mind a topográfiai, mind a súrlódási képet, ezáltal igen zavaróak tudnak lenni. Következő méréseim során igyekeztem minimálisra csökkenteni a

szennyeződések számát.

Frissen desztillált vizet öntöttem egy előzetesen kitisztított műanyag spricflaskába, majd a vizet néhány óráig állni hagytam benne. Az ebből a spricflaskából származó vízzel sok mérést végeztem, és azt tapasztaltam, hogy ezek is létrehozzák a doméneket, de ekkor sokkal kevesebb egyéb, nagyméretű szennyeződés található a felületen. Ezek a kísérletek afelé mutatnak, hogy az adszorbeátumok valamilyen kapcsolatban állhatnak a műanyag spricflaskával, ugyanis a műanyaggal nem érintkező desztillált víz nem hoz létre doméneket. Ugyanakkor szakirodalomban a domének kialakulását sokszor víz, illetve nitrogén molekuláknak tulajdonítják [22, 34, 35]. Az általam használt desztillált vízből nincsenek kivonva a gázok, így az tartalmaz oldott nitrogént is. Az említett tanulmányban megnevezett ok cáfolása érdekében közvetlenül a desztilláló berendezésbőló folytattam a mintám felszínére vizet, ezáltal elérve a lehető legnagyobb tisztaságot, kiküszöbölve minden szennyeződést, elkerülve a műanyagokkal való érintkezést is. Az ilyen vízzel kezelt minta, ami nagy mennyiségben tartalmaz gázokat, lehetőséget ad annak vizsgálatára, hogy a domének kialakulásában szerepet játszik-e a víz, illetve nitrogén molekulák. Az ilyesfajta mintapreparálást több esetben is elvégeztem.



20. ábra. SiO_2 -re exfoliált grafit minta súrlódási képe kontakt AFM móddal, desztillált vízzel való kezelés után. (a) A minta topográfiaja. (b) A minta súrlódási képe.

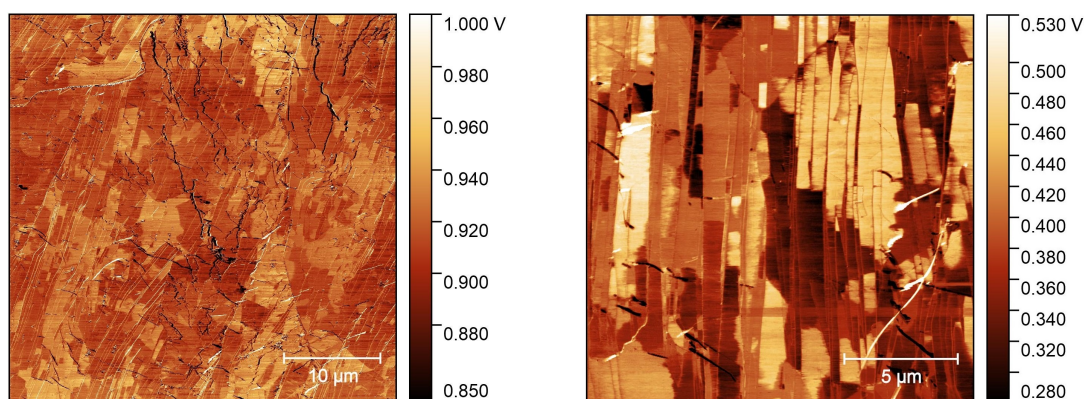
Láthatjuk, hogy a közvetlenül a desztilláló berendezésből származó vízzel kezelt grafit minta felületén nem alakultak ki súrlódási domének. A mintapreparálás megegyezett az előzőekkel, azt leszámítva, hogy most teljesen tiszta desztillált vizet használtunk. Az, hogy azt tapasztaltuk, hogy ilyen módon nem látunk kialakult doménszerkezetet, közvetlen bizonyítéka annak, hogy az adszorbeátumokat nem víz és nitrogén molekulák alkotják, hanem valamilyen szénhidrogének, ugyanis a műanyag spricflaskával való érintkezés feltétele a doménképződésnek. Több független mérést is végeztem, hasonlóan tapasztaltam hBN-en, illetve tömbi grafit mintán is. Méréseimet itt is DNP-10(D) tűvel végeztem.

Összefoglalva, Siebert-ék módszerét alkalmazva sikerült a súrlódási doméneket létrehozni, és azt alaposabban körüljárva közvetett bizonyítékot szereztem, hogy az adszorbeátumok valójában különböző szénhidrogén molekulák, melyek a spricflaskából a desztillált vízbe oldódnak. Ahhoz, hogy jobban megbizonyosodjak, hogy ezt nem víz mo-

lekulák alkotják, próbáltam más folyadékkal, más oldószerrel is létrehozni a doméneket, azt igazolva, hogy az adszorbeátumok valamilyen módon a műanyag spriccflaskából is származhatnak. Ezt részletesebben a következő alfejezetben fogom tárgyalni.

3.2.3. Műanyag edényben tárolt izopropil-alkohol hatásának vizsgálata

Az izopropil-alkohol (IPA) az egyik leggyakrabban használt oldószer a víz mellett. A laborban az IPA tárolására hasonló spriccflaskát használunk, mint a desztillált víz esetében. Érdekesnek találtam megvizsgálni azt, hogy vajon ha oldószer gyanánt IPA-t használunk, akkor az ezzel történő kezelés után kialakulnak-e domének, és ha igen, mennyi hasonlóságot mutatnak az eddig megfigyelttel. Méréseimet ebben az esetben is elvégeztem több különböző mintán, így HOPG-n, hBN-en, illetve grafiton. A mintapreparálási módszer azonos volt a vízzel való kezelésnél tárgyaltakkal.



21. ábra. Spriccflaskából származó IPA-val kezelt HOPG minta súrlódási képe kontakt AFM-mel. A két kép két különböző mintát ábrázol.

A fenti képen a két különböző mintán hasonló doménszerkezet alakult ki, a mintapreparálási módszer azonos volt. Megfigyelhetjük a három különböző súrlódással rendelkező doméneket, és láthatjuk, hogy a legtöbb esetben a doménhatárok az atomi lépcsőknél helyezkednek el. A tény, hogy ha IPA-t használunk oldószerként, akkor az ezzel történő kezelés során is kialakulnak a domének, tovább erősíti azt a feltételezést, hogy nem vízmolekulák önrendeződnek a vdW-anyagok felületén, hanem egyéb szénhidrogének, melyek a kísérleteimet tekintve a spriccflaskából származnak. Ez előbbieken megmutattuk, hogy tudunk kontrolláltan létrehozni doméneket, és közvetett bizonyítékokat szereztünk a doméneket eredetéről. Érdekes kérdés számomra, hogy ha ezeket a doméneket létre tudjuk hozni, vajon lehetséges-e őket eltávolítani? Dolgozatom következő fejezetében az erre irányuló kutatásaimat fogom bemutatni.

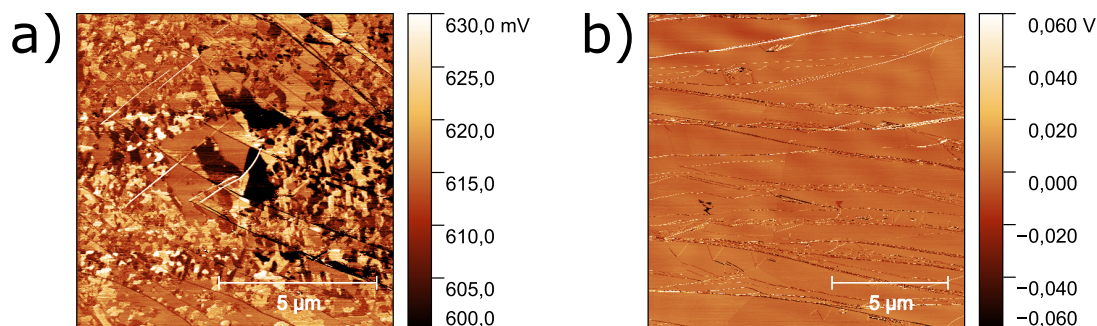
3.3. Az adszorbeátumok eltávolítása

Amikor atomilag vékony rétegeket vizsgálunk, elvárás, hogy a vizsgált mintánk teljesen tiszta legyen. Az adszorbeátumok a kristály felületén összefüggő egyréteget alkotnak, amelyek befolyásolhatják méréseinket. Akár grafént, akár vdW-heterostruktúrákat vizsgálunk, ezek az adszorbeátumok jelentősen módosíthatják annak tulajdonságait. Sűrűdési erő mikroszkópia esetében, az adszorbeátumok okozzák a legnagyobb hatást a minta sűrűdési képében, amik rossz méréshez vezethetnek abban az esetben, hogyha az atomilag sík kristályunk sűrűdési tulajdonságait akarjuk vizsgálni. A legtöbb esetben azonban azt szeretnénk elérni, hogy a mintánk minél tisztább legyen. Az előbb felsorolt tényezők miatt fontos eszközt szolgáltathat az, ha ismerjük ezen adszorbeátumok eltávolításának módját, lehetőség adna pontosabb mérések végzéséhez abban az esetben, ha a mintán már kialakultak a domének.

Kutatásom egyik célja a fent említett eltávolítás volt. Az ennek irányába történő munkám során megpróbáltam különféle módszerekkel az adszorbeátumokat eltávolítani a mintáim felületéről. Amennyiben ezek valamilyen polimerek, akkor ezek erős UV fénnel esetleg bonthatók és így eltávolíthatók. Nagyteljesítményű UV lámpával világítottam meg egy grafit mintát, melyen ismertem a doménszerkezetet. Több óra megvilágítás után AFM-mel vizsgáltam a kezelt mintát, melyen méréseim alapján semmilyen változás nem történt. Következőnek a mintámat nagyteljesítményű kék lézerrel (488nm) világítottam meg huzamosabb ideig. Több ilyen kezelés során sem tapasztaltam változást a minta doménszerkezetében.

A fenti próbálkozások nem jártak sikerrel, azonban ezek után megpróbálkoztam a hőkezeléssel. Choi és társai az eredeti 2011-es Science [19] cikkükben már beszámoltak arról, hogy hőkezeléssel a sűrűdési domének módosíthatók/eltávolíthatók lehetnek, de részletes eredményeket nem mutattak. Nagyobb hőmérsékleten sok változás mehet végbe a molekulákon, illetve azok elrendeződésében. Feltételezéseim szerint hőkezeléssel az adszorbeátumok szerkezete, így a doménszerkezetben változás jöhet létre, vagy akár ezek el is tűnhetnek. Amennyiben nem csak az egyes molekulák elrendeződésében jön létre változás, hanem magukban a molekulákban, azok az anyag felületéről "elpárologhatnak" részben, vagy akár egészben. Egy olyan HOPG mintán, amin előzetesen már vízzel létrehoztam a doméneket, hőkezelést alkalmaztam. Egy melegítőlapra helyeztem a mintámat, aminek hőmérsékletét szobahőmérsékletről egészen 200° -os hőmérsékletre emeltem. A mintán a hőkezelést 45 percig végeztem normál légköri nyomáson, levegőn, majd ezután megvizsgáltam AFM-mel.

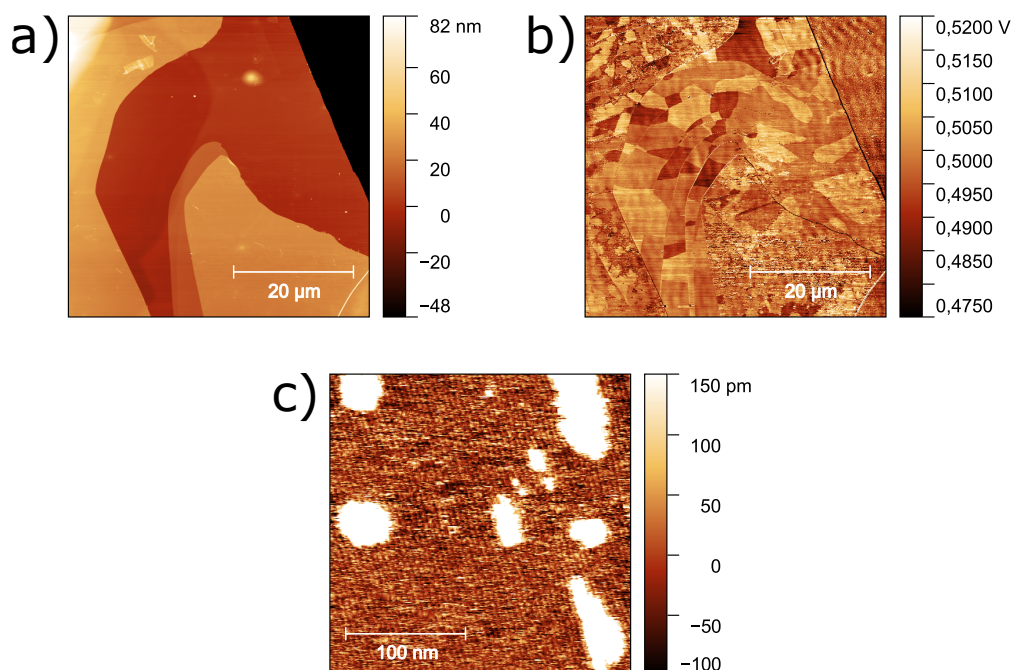
A 22. képen megfigyelhetjük, hogy hőkezelés után eltűntek a domének, a sűrűdési erő megegyezik az egész minta felületén. A mérésorozat annak a bizonyítéka, hogy a hőkezelés során igen jelentős változás történt a felületre adszorbált molekulák rendeződésében.



22. ábra. A HOPG minta sűrűlátsi képe kontakt AFM-mel. (a) Műanyag flakából való vízceppentés után. (b) Hőkezelést követően.

Mivel ebben az esetben csak a sűrűlátsást vizsgáltuk, és a sávokat nem vizsgáltunk, arról nem szereztünk információt, hogy esetleg csak az adszorbeátumok rendeződése változott meg, vagy esetleg a molekulák eltűntek a felületről.

Az előbbi mérések előrehaladást jelent annak irányába, hogy eltávolítsuk az adszorbeátumokat. A hőkezelés során történt változások alaposabb megértéséhez újabb kísérletet végeztem, ez alkalommal SiO_2 -re exfoliált grafit mintával. A mintát egy héten keresztül lefedetlenül tároltam a laborban, majd ezután megvizsgáltam a mintát kontakt, illetve PeakForce QNM[®] módban.

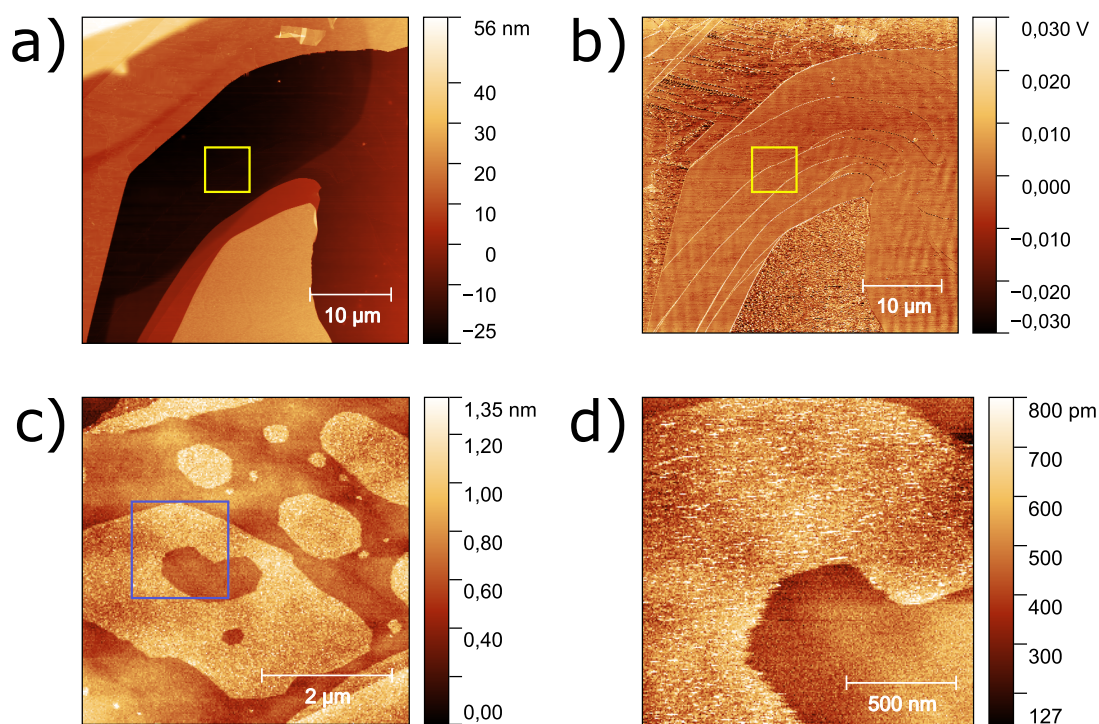


23. ábra. A grafit minta egy hét levegőn tárolás után. (a) A minta topográfiai képe kontakt AFM módban. (b) A minta sűrűlátsi képe kontakt AFM módban. (c) A mintán található sávok PeakForce QNM[®] módban. (Megjegyzés: Az (a) és (b) ábra megegyezik a 15.a és 15.b ábrákkal.)

A készített mintán megfigyelhetjük mind a kialakuló doméneket, mind a sávokat kisebb méretskálán. A 23.c ábrán a sávok mellett megjelenő egyéb szennyeződések kissé

befolyásolták a sávok jó felbontású vizsgálatát, azonban még így is láthatóak. Miután megbizonyosodtam a domének létezéséről, és sikerült megfigyelnem a sávokat is, a minta készen állt a hőkezelésre. Az előzőekben tárgyaltakkal megegyező módon hőkezelttem. A kezelés után a mintát megvizsgáltam kontakt, illetve PeakForce QNM® módban.

Összevetve a 23.b ábrán és a 24.b ábrán látható súrlódási képet, láthatjuk, hogy a mintáról eltűntek a súrlódási domének hőkezelés után. PeakForce QNM® módban lehetőségem volt nagyfelbontású képet készítenem a területről. A 24.c képen az 24.a-b ábrán sárga négyzettel jelölt területről láthatunk egy topográfiai képet. Láthatjuk, hogy a minta felszínén eltérő magasságú területek vannak. A ki nem magasodó részek atomilag sík, tiszta felületek. A 24. ábrán a kék négyzettel jelölt területről készített kép segítségével megmértem az eltérést a kétféle terület között, ami hozzávetőlegesen 0,3 nm volt, ami egy atomi réteget jelent. Nagyfelbontású kép készítésekor, olyan méretskálán, ahol a sávok láthatóvá válnak, zajon kívül nem látunk mást, ebből arra következtetek, hogy a hőkezelés során az adszorbeátumok eltűntek a felületről.



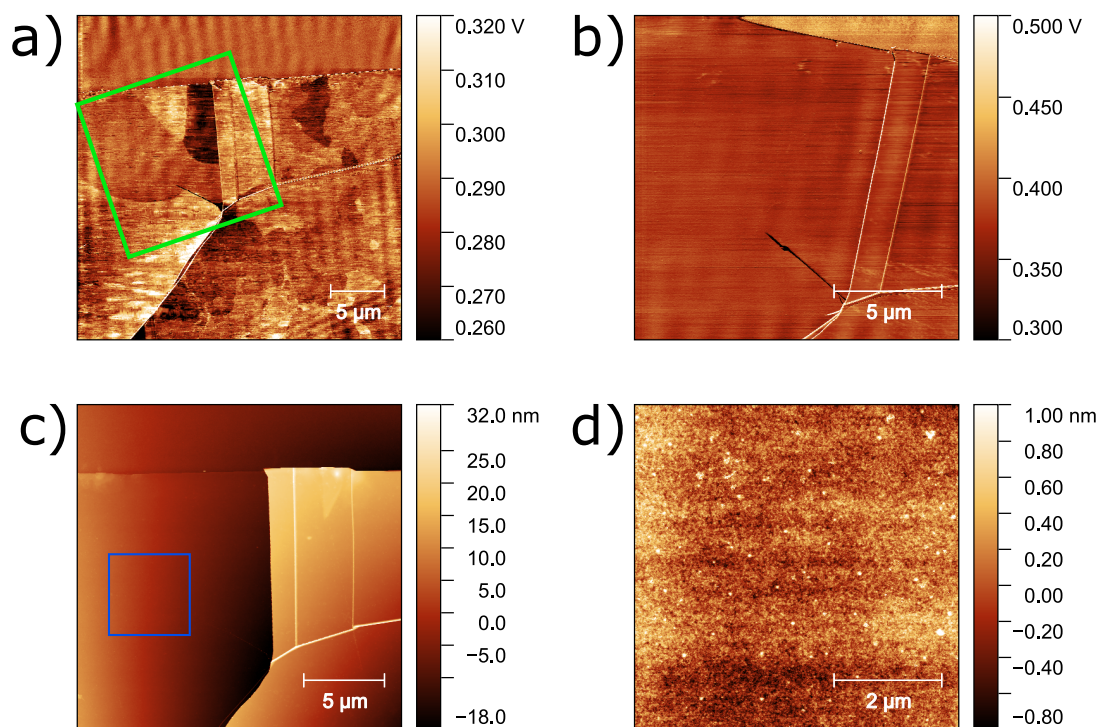
24. ábra. A grafit minta a hőkezelés után. (a) A minta topográfiai képe kontakt AFM módban. (b) A minta súrlódási képe kontakt AFM módban. (c) A minta topográfiaja PeakForce QNM® módban, a b) képen sárga négyzettel jelölt területről. (d) A minta topográfiaja PeakForce QNM® módban, a c) ábrán kék négyzettel jelölt területről.

A hőkezelés után súrlódási doméneket nem mutató területeken PeakForce AFM mérést végezve más típusú, anizotróp súrlódást nem okozó, de a felületen rendeződő kondenzátumot találtam. Ez származhat az eredeti molekulák részleges elpárolgásából, hőbomlása után visszamaradó anyagból, vagy egyéb, a grafit felületre a magasabb hőmérsékleten

kitelepedő szennyezőktől. Méréseink által sikerült azt megmutatni, hogy a mintánkon a hőkezelés után a sűrűláti anizotrópia, illetve a hosszútávú rendezettség megszűnik.

Megjegyzendő, hogy ezt szobalevegőn történő hőkezelés során a felületen maradt szennyeződésektől nem tudtuk elérni a kívánt, adszorbeátumoktól teljesen mentes felületet, ezért érdemes volt megvizsgálni, hogy vákuumban történő hőkezelés esetén sikerül-e jobb eredményt elérnünk. Vákuum alkalmazása esetén a felületről esetlegesen eltávozó molekulákat nem engedjük visszaadszorbeálódni a felületre, ez lehetőséget ad nagyobb tisztaság elérésére. A kísérletet hasonlóképpen a szobalevegőn történő hőkezeléshez $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on végeztem 1 óra időtartamig, de ezúttal vákuumkamercében, $\approx 30 \cdot 10^{-3}\text{ mbar}$ nyomáson.

A 25.b ábrán megfigyelhetjük, hogy hasonlóképpen a szobalevegőn történő hőkezeléshez, megszűntek a sűrűláti anizotrópia. Ha megfigyeljük a 25.c-d képeket, láthatjuk, hogy a mintánk felülete sokkal tisztább lett, mint az előző esetben, nem alakultak ki a 24.c ábrán látható területek, mely azt mutatja, hogy vákuumban történő hőkezelés során tisztább felület érhető el. A mintán nem voltak megfigyelhetőek a sűrűláti doméneket adó sávok, amik azt mutatják, hogy a mintára adszorbeálódott molekulák deszorbalódtak vagy átalakultak és elvesztették a sávokba rendezett szerkezetüket.



25. ábra. Grafit minta vákuumban történő hőkezelés során. (a) A minta sűrűláti képe kontakt AFM módban hőkezelés előtt. (b) A minta sűrűláti képe kontakt AFM módban a hőkezelés után, az a) ábrán zöld négyzettel jelölt területről. (c) A minta topográfiája PeakForce QNM® módban. (d) A minta topográfiája PeakForce QNM® módban, a c) ábrán kék négyzettel jelölt területről.

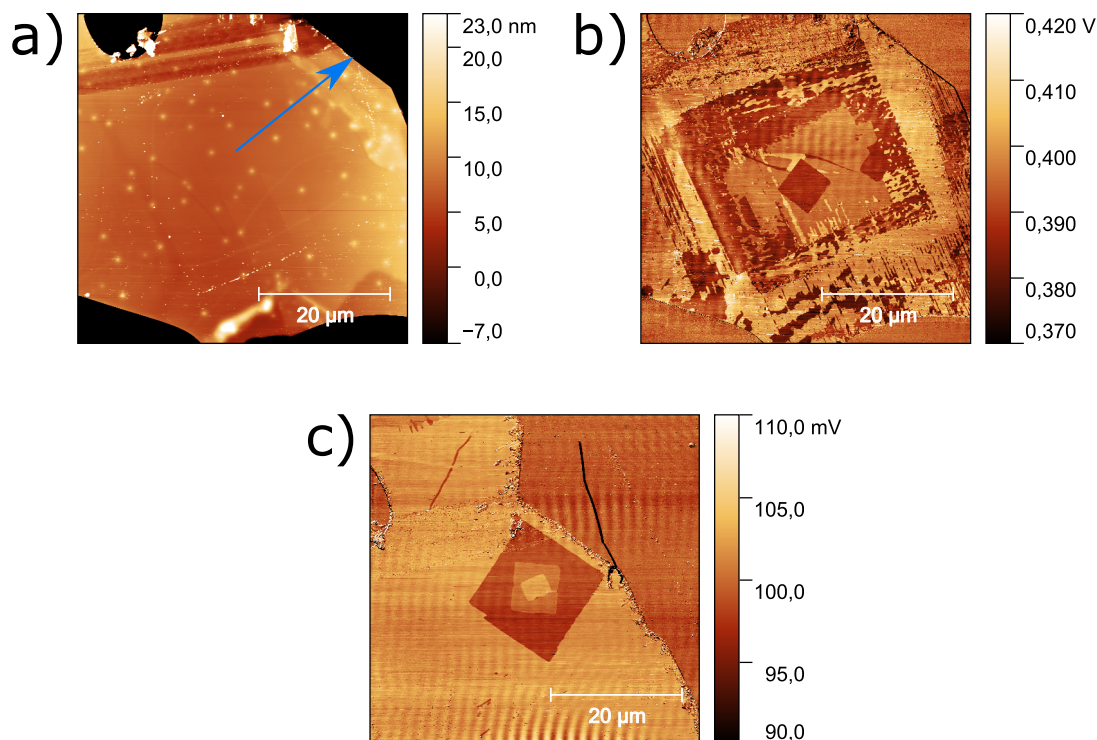
3.4. A domének átalakítása

A bevezetőben részletesen tárgyaltam Gallagher és társai által készített tanulmányt [22]. Munkájuk során elsősorban azzal foglalkoztak, hogy az adszorbeátumok által létrehozott sávok orientációját megváltoztassák, és ezáltal az egyes doméneket kontrolláltan át tudják alakítani. Cikkükben megmutatták, hogy sikeresen manipulálták a doménszerkezetet, melyhez AFM-et használtak kontakt módban. Munkájuk során megfigyelték, hogy az átfordíthatóság függ a sávok és a pásztázási irány szögétől, azonban azt nem sikerült kideríteniük, hogy ezek milyen konkrét kapcsolatban vannak. Megjegyezték, hogy az átfordítást nem tudták determinisztikusan elvégezni, azaz kiválasztani, hogy az átfordítás után a három lehetséges beállítás közül konkrétan melyik irány jöjjön létre. Eltérő pásztázási szögek esetében eltérő stabilitással fog létrejönni az új doménszerkezet, de az számukra is nyitott kérdés, hogy mi az ideális pásztázási irány, és az, hogy az eltérő irányokban történő pásztázás során milyen doménné fog átalakulni.

Munkám során arra törekedtem, hogy megvizsgáljam a [22, 36] hivatkozásokban bemutatott AFM túvel végzett mechanikai manipulálási módszer során mik az ideális pásztázási paraméterek, beleértve a normális irányú erőt, a pásztázási sebességet, és azt, hogy adott méretű pásztázási terület esetében mi az ideális felbontás, ugyanis ettől függ, hogy milyen "sűrűn" pásztázunk. Vizsgáltam továbbá a minta pozíciója és a tű hossz tengelye közötti elforgatásának (a minta forgatásának), illetve egy adott elrendezésben a pásztázási iránynak a domének módosítására és azok stabilitására vett hatását.

A következőkben a domének átalakítását egy hBN-n mintán mutatom be, melynek a felülete atomilag sík volt, nagyon kevés lépcső volt benne, ezáltal megkönnyítve a méréseket. A kezdeti kísérletek során véletlenszerűen választott irányokba pásztáztam, erős normális irányú erővel, átlagos pásztázási sebességgel. Ezek során azt tapasztaltam, hogy azonos paraméterek mellett a különböző irányokba való pásztázás során igen különböző stabilitással sikerült az átfordítás. Volt olyan, hogy az átfordított terület stabil maradt, de volt olyan, hogy az adott területen többféle doménra esett szét. Az irodalomból [22] tudjuk, hogy a sávok jól meghatározott irányokba állnak, ezek karosszék irányt követnek. A következő mérések során az volt az ötlet, hogy keressünk egy egyenes élet a kristály szélén, ugyanis az exfoliáció során az gyakran kristálytani irányokba hasad. A hBN mintán egy ilyen egyenes élt választottam ki (lásd: 26.a ábrán kék nyíllal jelölt él), és ennek az élnek az irányát választottam pásztázási iránynak.

A 26.b ábrán a módosítások utáni sűrűlódási képet láthatjuk. Megfigyelhetünk több, egymásba ágyazott négyzetet, melyet különböző irányokba, illetve különböző paraméterekkel pásztáztunk. Megfigyelve a külső négyzeteket azt látjuk, hogy nem homogének a doméneket tekintve, itt ugyanis nem megfelelő paraméterekkel történt a pásztázás. A belső négyzet megrajzolása már a kitapasztalt, megfelelő paraméterekkel történt.

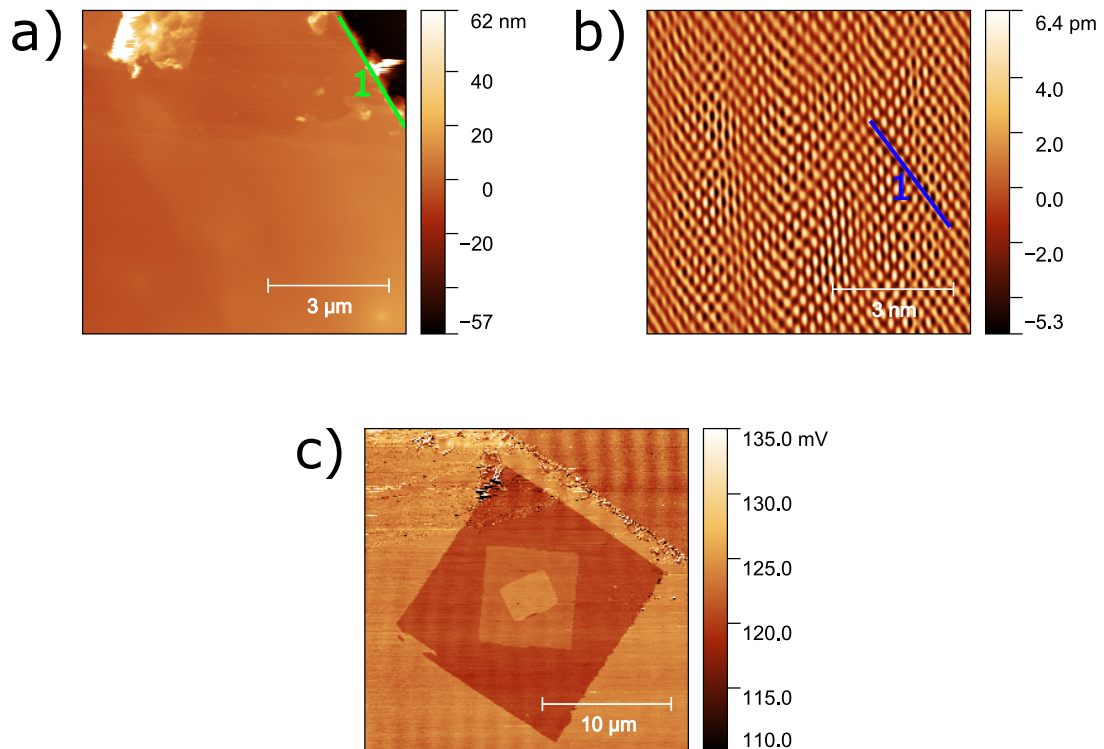


26. ábra. Bór-nitrid mintán a doménszerkezet az átfésülés után. (a) A minta topográfia. A kék nyíl jelöli az átalakításhoz kijelölt élt. (b) A kezdeti fésülések eredménye a doménszerkezeten. (c) A kitapasztalt paraméterekkel történő fésülés eredménye a doménszerkezeten.

Méréseim során azt tapasztaltam, hogy viszonylag nagy normális irányú erőre van szükségünk ehhez. Az átfordításkor átlagos pásztázási sebességet alkalmaztam, ami nagyjából $60 \mu\text{m/s}$ volt. Fontos paraméter ezek mellett az is, hogy úgy kell megválasztanunk a felbontást (ez samples/line van megadva) adott nagyságú terület "rajzolása" során, hogy nagyjából 10 nm -enként végezzen pásztázást, így viszonylag sűrűn halad át a mintán úgy, hogy azzal kontaktusban van. A módosítás során az előbb említett paraméterek mellett a 26.b ábrán látható belső négyzetnek megfelelő irányba pásztáztam, majd ezután ezt elforgattam 60° -ban, illetve 120° -ban, mivel várakozásunk szerint ezek különböző doméneket fognak alkotni úgy, hogy azok stabilak is maradjanak. Ismert ugyanis, hogy a doméneken mérhető súrlódás, ami közvetlen kapcsolatban áll a sávok orientációjával, melyek különböző doméneken 60° -ot zárnak be egymással. A 26.c ábrán a hBN minta súrlódási képét láthatjuk, miután megfelelő paraméterekkel, illetve három különböző, egymáshoz képest 60° -ot bezáró irányban pásztáztunk. Ezen megfigyelhetjük a három, egymásba rajzolt négyzetet, amit az előzőekben tárgyalt módon csináltam. A domének nem csak éles határral rendelkeznek, hanem igen stabilak is, ugyanis akár hetek alatt sem megy végbe jelentős változás rajtuk.

Több elvégzett sikeres és sikertelen átalakítási kísérlet során azt tapasztaltam, hogy a módosításhoz elengedhetetlen a megfelelő irány kiválasztása. Mint a 3.1 fejezetben

láthattuk, amely összhangban van a Gallagher és társai [22] által elért eredményekkel, az adszorbeátumok által okozott sávok karosszék irányba orientálódnak, melyek egymással 60° -ot zárnak be. Az átalakítás során megfigyelhettünk az átalakítás sikeressége szempontjából egy 60° -os szimmetriát, és ismerve, hogy a sávok is kristálytani irányokba rendeződnek, feltételezhetjük, hogy a sávok orientációjának, és ezáltal a súrlódási kép megváltoztatásához is valamilyen kristálytani irányba kell pásztáznunk. Az irodalomban eddig nem részletezték, hogy pontosan milyen irányba kell történnjen a pásztázás, hogy az átalakítás sikeres legyen. Kutatásom egyik fontos célja ennek az iránynak a meghatározása volt, ugyanis csak ennek ismeretében tudjuk nagy pontossággal átalakítani a domén-szerkezetet. A megfelelő pásztázási irány felderítéséhez az előbbiekben már bemutatott bór-nitrid mintát használtam, ugyanis azon az látszódt, hogy a sikeres átalakításhoz a pásztázási irány az egyik általam választott éllel zárjon be $n \cdot 60^\circ$ -ot, ahol n nem negatív egész szám. Az előzőekben feltételeztük, hogy az általunk kiválasztott él párhuzamos valamelyik kristálytani iránnyal, emiatt választottuk ezt a pásztázási iránynak. Az él kristálytani irányának meghatározásához a mintán az élünk mellett rácscsatlósítási képet készítettünk, mely segítségével meghatározhatjuk a kristálytani irányokat.

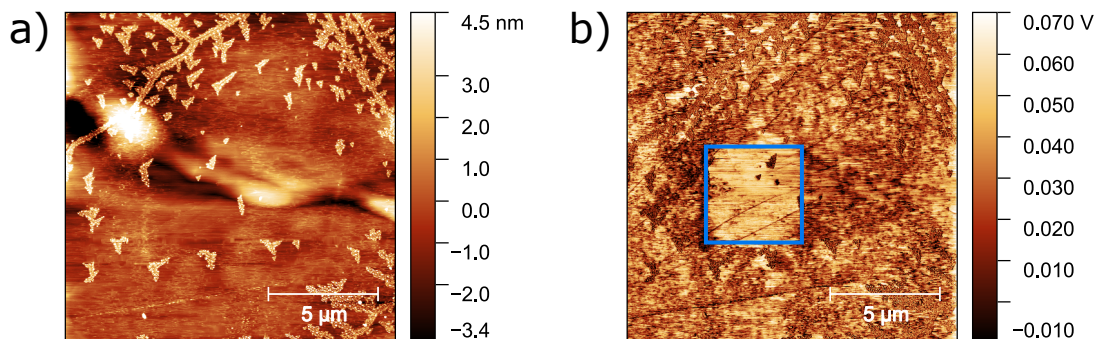


27. ábra. Bór-nitrid mintán a kristálytani irányok, illetve a jó pásztázási irány meghatározása. (a) A minta topográfiai képe. (b) A minta rácscsatlósítási képe. (c) A kitapasztalt paraméterekkel történő feszítés eredménye a doménszerkezeten.

A 27.b ábrán kék vonallal jelöltem a rácscsatlósítási segítségével meghatározott egyik cikk-cakk irányt. Összehasonlítva ezt a 27.a ábrával, láthatjuk, hogy a mintán a "fé-

süléshez" kiválasztott él, melyet zöld vonallal jelöltem, cikk-cakk irányt követ. A sikeres módosítás során ezzel az éllel párhuzamosan, illetve $\pm 60^\circ$ -os irányokba pásztáztunk. Ezek segítségével kijelenthetjük, hogy a sikeres átalakításhoz a módosítási folyamat során cikk-cakk irányba kell pásztázzunk. Cikk-cakk irányba történő módosítás után a sávok továbbra is ugyanúgy karosszék irányba állnak, azaz a sávokkal merőleges irányú pásztázás esetén lesz sikeres a módosítás. Ezek az eredmények afelé mutatnak, hogy a sávok rendelkezhetnek valamilyen belső struktúrával, amely összhangban van [37] cikkel, amelyben sikerült olyan felbontást elérniük AFM-mel, hogy megfigyelhették a műanyag pipettából származó, sávokba rendeződő molekulákat.

Fontos eredmény a domének módosítása szempontjából az, hogy ezt sikerült megvalósítani nem csak egyréteg grafiton, hanem tömbi grafit, illetve hBN és MoS_2 mintán is, tehát mindegyik esetében hasonló folyamatokról beszélhetünk. Az efféle módosítását a doméneknek csak néhány réteg grafénon, illetve bór-nitriden sikerült eddig megvalósítani, ahogy a szakirodalomban szerepel, ott ugyanis kizárólag csak pár réteg vastagságú anyagokkal foglalkoztak. Új tudományos eredmény, hogy tömbi hBN-en sikerült a súrlódási domének mintázatát megbízhatóan átalakítanom, és megmutatni, hogy az átalakítás során a pásztázási irány valamelyik cikk-cakk iránnyal párhuzamos legyen. MoS_2 esetében a kialakult doménszerkezet átalakítását még nem vizsgálták, kutatásom során azonban sikerült megmutatni, hogy a módosítást ezen anyagon is meg lehet valósítani.

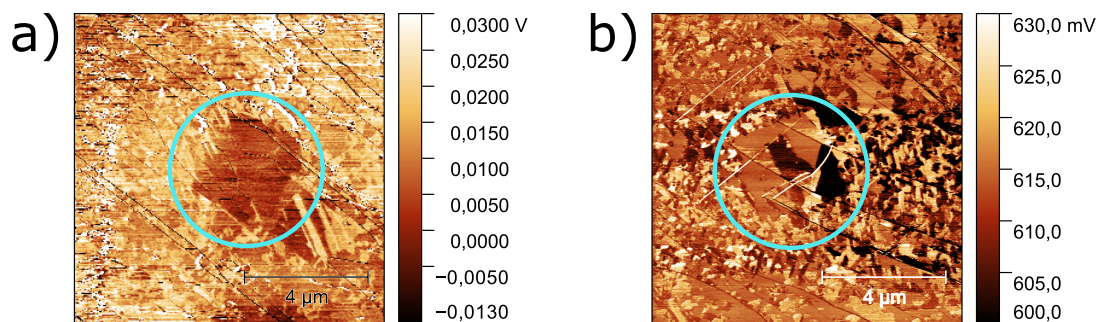


28. ábra. Molibdén-szulfid mintán a doménszerkezet annak módosítása után. (a) A minta topográfiai képe. (b) A minta súrlódási képe. A kék négyzettel jelölt területen végeztem el az "átfésülést."

A 28.b ábrán láthatjuk, hogy a módosítás után a területen sikerült egy adott súrlódási domént kialakítanunk, melyet a kék négyzet jelöl.

Fontos megvizsgálni, hogy az irányított módosítás lehetséges-e nem csak a természetes módon kialakult doméneken, hanem az akaratlagosan létrehozott doméneken. Méréseim során irányítottan hoztam létre súrlódási doméneket exfoliált hBN-en, grafiton és tömbi HOPG-n, műanyag flaskában tárolt víz, illetve izopropil-alkohol segítségével.

A 29. ábrán két HOPG minta súrlódási képét láthatjuk, amiken előzetesen akaratlagosan hoztam létre a súrlódási doméneket. A mintán ezután megpróbáltam a doménszerke-



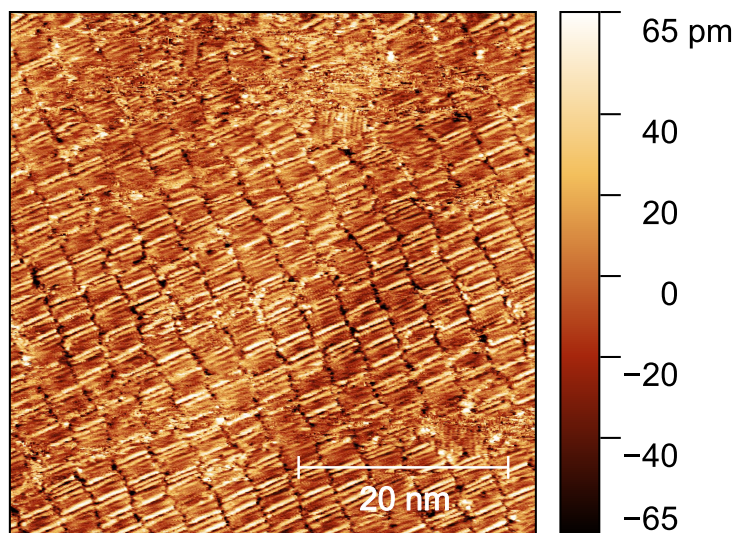
29. ábra. Két HOPG minta sűrűdési képe a kék körrel jelölt területnél a módosítás után. (a) Vízrel előállított doménes szerkezet a módosítás után. (b) IPA-val előállított doménes szerkezet a módosítás után.

zetet kontrolláltan átalakítani. Mindkét mintán láthatjuk a négyzeteket, ahol elvégeztük a módosítást. A 29.b ábrán láthatjuk, hogy ha oldószerként IPA-t használunk, akkor rengeteg, kisebb területű domén alakul ki, feltehetőleg azért, mert itt nagyobb koncentrációban van jelen a sűrűdési doméneket kialakító szénhidrogén, mint a levegő esetén, ezért több ponton indul meg a doménképződés. Ezeket a kisebb doméneket sikerült két nagyobb doménba "átforgatni". Fontos eredménynek tartom, hogy sikerült tömbi grafiton ezt megvalósítani, ugyanis ez egy megerősítés arra, hogy a sávokat, és ezáltal a doméneket nem gyűrődések hozzák létre, ugyanis ha tényleg ezek alkotnák, akkor több ezer réteg esetében ez az effektus elhanyagolhatóvá válna, így HOPG esetében is, és így nem is tudnánk módosítani ezeket. Méréseim ellenben azt mutatják, hogy ez az effektus és a doménszerkezet módosítása megegyezik, mint néhány réteg grafén, illetve hBN esetében.

3.5. Alagútmikroszkópiás mérések

Általánosan STM mérések során jobb felbontást tudunk elérni, mint AFM mérésekkel, ami a két mérési módszer eltérő működése miatt van. Az előzőekben minden mérésemet atomerő-mikroszkóppal végeztem, azonban a jobb felbontás elérése végett megpróbálkoztam STM mérésekkel is, noha az irodalomban eddig a környezetből származó, feltehetőleg szigetelő adszorbeátumokat nem vizsgálták ilyen módszerrel. Egy előzetesen már AFM-mel megvizsgált HOPG mintán, melyen láthattuk az adszorbeátumok sávos elrendeződését, végeztem az STM méréseket 9 Kelvinen és jobb, mint $5 \cdot 10^{-11}$ torr nyomáson.

A 30. ábrán megfigyelhetjük a nagyobb periódussal rendelkező sávokat, akárcsak AFM-mel készült képek esetében, azonban STM esetében ezekkel a pásztázási paraméterekkel sikerült olyan felbontást elérni, mellyel a sávok belső szerkezete is láthatóvá vált, ezáltal nekem sikerült először igazolnom, hogy a sűrűdési doméneket adó periodikus sávok erre merőlegesen rendeződött lineáris molekulákból állnak, melyek hosszúsága megegyezik a sávok szélességével. Az STM méréseknél megszokott módon a műszerünk laterális

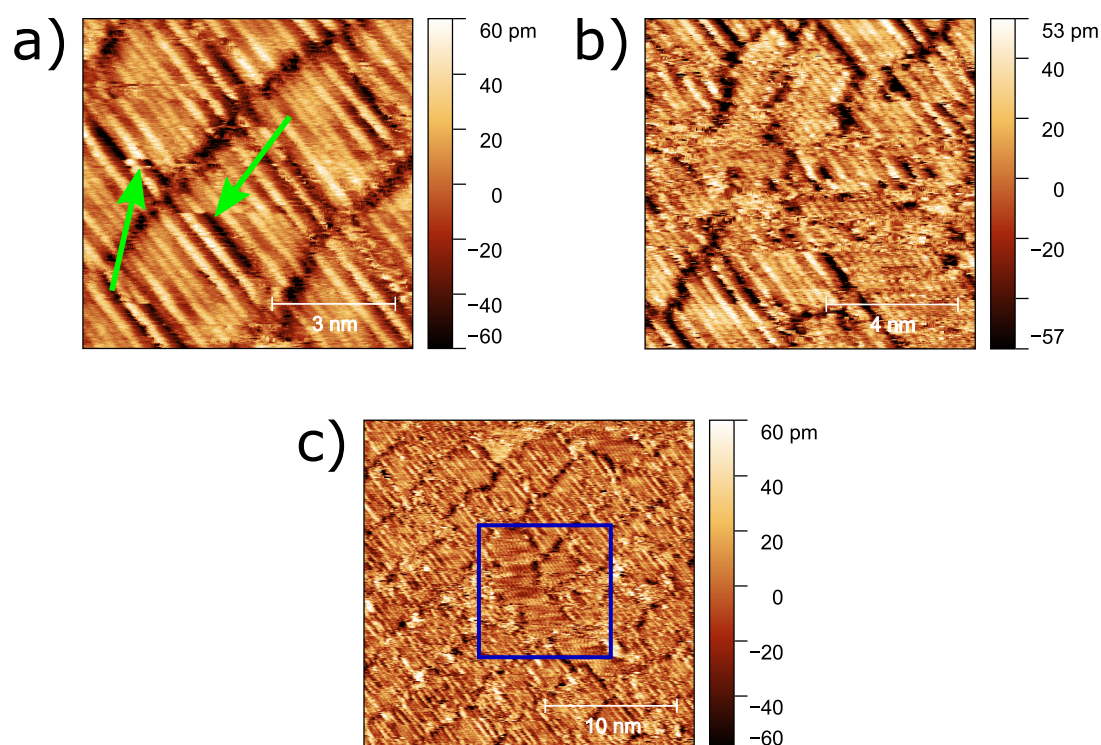


30. ábra. A HOPG mintán lévő adszorbeátumok vizsgálata STM-mel. $V_{bias} = 400 \text{ mV}$, $I_t = 20 \text{ pA}$

felbontását a grafit rácsállandójának 246 pm -es értékéhez kalibráltuk. Ezzel a kalibrációval alacsonyhőmérsékletű STM mérés esetén az előbbieken bemutatott, szobalevegőn mért AFM mérésekhez képest nagyságrenddel jobb relatív pontossággal vagyunk képesek meghatározni molekulák és a belőlük kialakuló sávok periódusát. A kalibrált STM mérések alapján a sávok periódusa $(4,02 \pm 0,05) \text{ nm}$ -nek adódott, a sávokat alkotó molekulák egymástól mért távolsága hozzávetőlegesen $0,5 \text{ nm}$. Az itt megfigyelt eredmények hasonlóak a [37] cikkben tárgyalt eredményekkel, melyben folyadékban történő AFM méréssel sikerült megmutatni műanyag pipettával felvitt adszorbeátumok belső szerkezetét. Kutatásukkal ellentétben saját méréseim során a környezetből spontán kialakuló, ismeretlen eredetű molekulák önszerveződését sikerült megvizsgálnom.

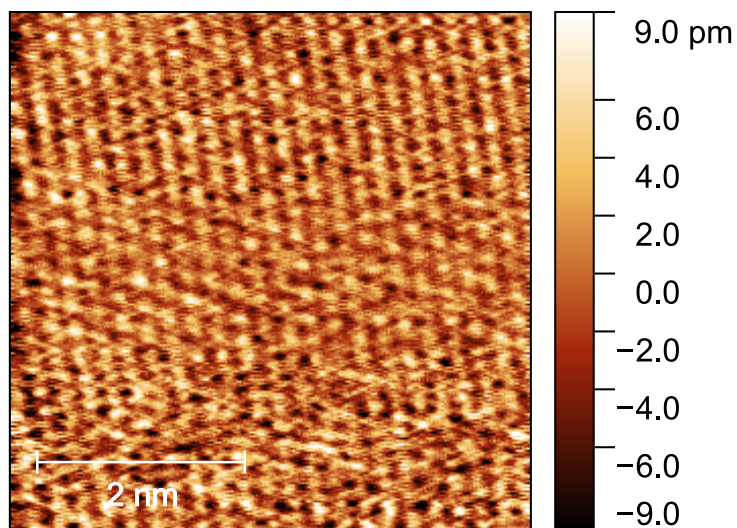
A molekulák leképezhetősége nagyban függ a pásztázási paraméterektől. A 5. egyenlet értelmében az alagútáram nagysága exponenciális függ a tű-minta távolságtól, tehát ha ≈ 1 angströmmel távolítom el a tűt a minta felszínétől, az alagútáram nagyjából egy nagyságrenddel csökken. Méréseim során több különböző konstans alagútáram érték esetében vizsgáltam a molekulák elrendeződését.

A 31.a ábrán megfigyelhetjük, hogy 40 pA áramerősség esetén még egészen jó felbontást tudunk elérni, a pásztázás a minta felületét kevésbé befolyásolja. Megjegyzendő, hogy ennél az áramerősségnél is képes lehet a tű 1-2 molekulát elmozdítani, amit az ábrán zöld nyilakkal jelöltem, ugyanakkor mivel a felvétel többi területén a leképezés folytonos, ebből arra következtethetünk, hogy a tű nem változott meg lényegesen. 31.b ábrán láthatjuk, hogy 80 pA -es áramerősség esetén sokkal jobban megváltozik a molekulák elrendeződése. A 31.c képen a kék négyzettel jelölt területen láthatjuk, hogy a magasabb áramerősséggel való pásztázás milyen hatással volt a területre. Nagyobb áramerősség esetén a tű sokkal



31. ábra. A mintán lévő adszorbeátumok elrendeződésének változása az áramerősség növelésével. (a) A minta topográfiai képe $I_t = 40$ pA esetén. (b) Azonos területen a minta topográfiai képe $I_t = 80$ pA esetén. (c) Nagyobb területen a minta topográfiai képe $I_t = 20$ pA esetén. A zöld négyzettel jelölt terület az előbbieken nagyobb alagútárammal pásztázott hely.

közelebb kerül a mintánkhoz, ezáltal a grafiton lévő molekulákkal kölcsönhatásba kerül, mellyel pásztázás során azok pozícióját és irányát módosíthatja. Amennyiben tovább növeljük az áramerősséget, akkor sokkal közelebb kerülünk a felülethez, azaz a tű beleérhet a grafitot fedő molekularétegbe. Ilyenkor a tűn változások jöhetnek létre, mellyel már nem lesznek láthatóak a sávokat alkotó molekulák, ugyanakkor ilyen esetekben láthatóvá válik a grafit atomi felbontása (lásd 32. ábra).



32. ábra. A HOPG minta atomi felbontású képe STM-mel.

Az ábrán láthatjuk a grafit jellegzetes atomi felbontását, azonban a kép igen zajos, ami feltehetőleg a felületünkön lévő adszorbeátumok miatt van.

A tény, hogy a molekulák a nagyjából 4 nm-es sávokra merőlegesen állnak be, tehát a kristály egyik cikk-cakk irányába állnak, magyarázatot ad arra, hogy a domének AFM-mel való átalakítása során miért kell ezen irányba pásztáznunk a módosítás sikeressége érdekében. Az AFM tűvel kontaktusba kerülnek ezek a molekulák, és mivel cikk-cakk irányba pásztáznunk, ezeket "átforгатja" egy másik cikk-cakk irányba.

4. Kitekintés, további lehetőségek

A 3.3 fejeztben bemutatott kísérleteim azt mutatták, hogy hőkezeléssel a doménes szerkezetet meg lehet szüntetni, és részletesebb vizsgálatok alapján a minta felületén más típusú, anizotróp súrlódást nem okozó, de a felületen rendeződő kondenzátumot találtam. Ez származhat az eredeti molekulák részleges elpárolgásából, hőbomlása után visszamaradó anyagból, vagy egyéb, a grafit felületre a magasabb hőmérsékleten kitelepedő szennyezőktől. Érdekes lehet megvizsgálni a ultranagy vákuumban történő hőkezelést, melyet a laborban található STM segítségével lehetne elvégezni, ugyanis ez rendelkezik preparációs kamrával is.

Sok új információt szerezhetünk adszorbeátumok ellipszometriás vizsgálatával, mely lehetőséget nyújthat a kialakuló réteg vastagságának meghatározására, illetve a réteg kialakulásának vizsgálatát hosszú időtartamú mérések segítségével. A jövőben érdemesnek tartom ilyen mérések elvégzését.

Különböző spektroszkópiás módszerek, mint például a Raman-spektroszkópia, illetve az infravörös spektroszkópia segítségével lehetőség van arra, hogy több információt szerezzünk a minta felületén önszerveződő molekulák kémiai összetételéről. Ilyen mérések már folyamatban vannak, illetve tervezünk a jövőben hasonló méréseket is.

Az irodalomban [30, 31] foglalkoztak egyes lineáris alkánok önszerveződésével. Több jel is mutat arra, hogy lehetséges, hogy az általunk vizsgált önszerveződő molekulák különböző lineáris alkánok. Az elméletek szerint különböző szénatom számmal rendelkező alkánok eltérő periódusú hosszú távú rendet kell mutasson, ugyanis maguk a molekuláknak is más a hossza. Érdekesnek tartom olyan kísérletek elvégzését, melyben különböző lineáris alkánok közvetlen felületre juttatása során vizsgáljuk az AFM segítségével is megfigyelhető sávok periódusát.

5. Összefoglalás

Kutatásom célja a szakirodalomban tárgyalt súrlódási domének vizsgálata volt. Munkám során elsődleges cél volt a doménes szerkezet kontrollálható előállítás. Sikert ezeket a doméneket determinisztikusan, akaratlagos módon létrehozni különböző van der Waals-anyagok felületén azzal, hogy a minta felületére műanyag spriccflaskában tárolt desztillált vizet és izopropil-alkoholt juttattam, amely oldószerként funkcionál a spriccflaskából kioldódó szénhidrogén számára. A súrlódási doméneket sikerült tömbi grafit, grafén, bór-nitrid és molibdén-szulfid mintákon is létrehozni, és ezeket atomerő-mikroszkóppal megvizsgálni. Sikert eredményt elérni az adszorbeátumok eltávolításában, több mérés is igazolja, hogy ezek vákuumban történő hőkezeléssel módosíthatóak, azok önrendeződését és súrlódási anizotrópiájukat meg lehet megszüntetni. Ezen eredményekkel sikerült megerősíteni azt, hogy a kialakuló sávok, illetve az abból származó súrlódási domének nem a vizsgált anyag egy saját jellemzője, hanem a környezetből származó adszorbeátumok által okozott külső hatásból származó tulajdonság. A doménszerkezet átalakításának vizsgálata során nekünk sikerült először megmutatni, hogy különböző vastagságú és anyagi minőségű vdW-anyagokon is lehetséges a domének módosítása, és hogy azok "átrajzolása" determinisztikusan megvalósítható. Egyik leghangsúlyosabb eredmény a módosítás szempontból a pontos pásztázási irány meghatározása. Rácsfelbontású felvételek segítségével megmutattam, hogy a pásztázás megfelelő iránya a kristály egyik cikk-cakk irányával párhuzamos kell legyen. Ezen felül, mivel kutatásom során sikerült tömbi grafiton, bór-nitriden és molibdén-szulfidon is létrehozni a doméneket, vizsgálhattam ezek átalakítását több mintán is. Sikert ezen mintákon is módosítást eszközölni a doménszerkezetben, ezáltal is megerősítve a környezeti adszorbeátumok által okozott súrlódási anizotrópia elméletét.

Különösen fontos eredmény a környezetből származó adszorbeátumok pásztázó alagútmikroszkóppal történő megfigyelése. Sikert olyan felbontást elérni, mely segítségével megmutattam, hogy az atomerőmikroszkóppal is megfigyelhető sávokat arra merőleges lineáris molekulák alkotják.

6. Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni témavezetőmnek, Pálincás Andrásnak áldozatos, kitartó munkáját, és hogy azt végig kísérte, és idejét nem sajnálva nyújtott segítséget mind a kutatásban, mind a dolgozat elkészülésében. Köszönöm Nemes-Incze Péternek, a kutatócsoport vezetőjének, hogy munkámat világszintű eszközökkel végezhettem, és azt, hogy bármi kérdéssel fordulhattam hozzá. Köszönöm a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal a K-134258 projekt keretében nyújtott támogatását. Az eredményekhez vezető kutatásokat a Magyar Tudományos Akadémia Lendület Programja keretében létrejött "Topológia Nanoszerkezetekben" Lendület Kutatócsoportban (projekt szám: LP2017-9/2017) végeztük.

Hivatkozások

1. Novoselov, K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. en. *Science* 306. köt., 666–669. old. ISSN: 0036-8075, 1095-9203 (2004. okt.).
2. Mounet, N. és tsai. Two-dimensional materials from high-throughput computational exfoliation of experimentally known compounds. *Nature Nanotechnology* 13. köt., 246–252. old. ISSN: 1748-3395 (2018. febr.).
3. Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W. & Hone, J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. en. *Science* 321. köt., 385–388. old. ISSN: 0036-8075, 1095-9203 (2008. júl.).
4. Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S. & Geim, A. K. The electronic properties of graphene. en. *Reviews of Modern Physics* 81. köt., 109–162. old. ISSN: 0034-6861, 1539-0756 (2009. jan.).
5. Shih, C.-J., Strano, M. S. & Blankschtein, D. Wetting translucency of graphene. en. *Nature Materials* 12. köt., 866–869. old. ISSN: 1476-1122, 1476-4660 (2013. okt.).
6. Lee, C. és tsai. Frictional Characteristics of Atomically Thin Sheets. en. *Science* 328. köt., 76–80. old. ISSN: 0036-8075, 1095-9203 (2010. ápr.).
7. Geim, A. K. & Novoselov, K. S. The rise of graphene. English. *Nature Materials* 6. köt., 183–191. old. ISSN: 1476-1122 (2007. márc.).
8. Banszerus, L. és tsai. Ballistic Transport Exceeding 28 μm in CVD Grown Graphene. en. *Nano Letters* 16. köt., 1387–1391. old. ISSN: 1530-6984, 1530-6992 (2016. febr.).
9. Stankovich, S. és tsai. Graphene-based composite materials. en. *Nature* 442. köt., 282–286. old. ISSN: 0028-0836, 1476-4687 (2006. júl.).
10. Tapasztó, L. és tsai. Tuning the electronic structure of graphene by ion irradiation. en. *Physical Review B* 78. köt., 233407. old. ISSN: 1098-0121, 1550-235X (2008. dec.).
11. Caldwell, J. D. és tsai. Photonics with hexagonal boron nitride. en. *Nature Reviews Materials* 4. köt., 552–567. old. ISSN: 2058-8437 (2019. aug.).
12. Cassabois, G., Valvin, P. & Gil, B. Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor. en. *Nature Photonics* 10. köt., 262–266. old. ISSN: 1749-4885, 1749-4893 (2016. ápr.).
13. Mak, K. F., Lee, C., Hone, J., Shan, J. & Heinz, T. F. Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor. en. *Physical Review Letters* 105. köt., 136805. old. ISSN: 0031-9007, 1079-7114 (2010. szept.).

14. Ye, L. és *tsai*. Tuning the Electrical Transport Properties of Multilayered Molybdenum Disulfide Nanosheets by Intercalating Phosphorus. en. *The Journal of Physical Chemistry C* 119. köt., 9560–9567. old. ISSN: 1932-7447, 1932-7455 (2015. ápr.).
15. Geim, A. K. & Grigorieva, I. V. Van der Waals heterostructures. en. *Nature* 499. köt., 419–425. old. ISSN: 0028-0836, 1476-4687 (2013. júl.).
16. Cao, Y. és *tsai*. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices. en. *Nature* 556. köt., 43–50. old. ISSN: 0028-0836, 1476-4687 (2018. ápr.).
17. Kennes, D. M. és *tsai*. Moiré heterostructures as a condensed-matter quantum simulator. en. *Nature Physics* 17. köt., 155–163. old. ISSN: 1745-2473, 1745-2481 (2021. febr.).
18. Li, S. és *tsai*. The evolving quality of frictional contact with graphene. en. *Nature* 539. köt., 541–545. old. ISSN: 0028-0836, 1476-4687 (2016. nov.).
19. Choi, J. S. és *tsai*. Friction Anisotropy-Driven Domain Imaging on Exfoliated Monolayer Graphene. en. *Science* 333. köt., 607–610. old. ISSN: 0036-8075, 1095-9203 (2011. júl.).
20. Boland, M. J., Nasser, M., Hunley, D. P., Ansary, A. & Strachan, D. R. Striped nanoscale friction and edge rigidity of MoS₂ layers. en. *RSC Advances* 5. köt., 92165–92173. old. ISSN: 2046-2069 (2015).
21. Rastei, M. V., Heinrich, B. & Gallani, J. L. Puckering Stick-Slip Friction Induced by a Sliding Nanoscale Contact. en. *Physical Review Letters* 111. köt., 84301. old. ISSN: 0031-9007, 1079-7114 (2013. aug.).
22. Gallagher, P. és *tsai*. Switchable friction enabled by nanoscale self-assembly on graphene. en. *Nature Communications* 7. köt., 10745. old. ISSN: 2041-1723 (2016. ápr.).
23. Lee, J. H. és *tsai*. Universality of strain-induced anisotropic friction domains on 2D materials. en. *NPG Asia Materials* 10. köt., 1069–1075. old. ISSN: 1884-4049, 1884-4057 (2018. nov.).
24. Dagdeviren, O. E., Acikgoz, O., Grütter, P. & Baykara, M. Z. Direct imaging, three-dimensional interaction spectroscopy, and friction anisotropy of atomic-scale ripples on MoS₂. en. *npj 2D Materials and Applications* 4. köt., 30. old. ISSN: 2397-7132 (2020. dec.).
25. Pang, F. és *tsai*. Strain-Engineered Rippling and Manipulation of Single-Layer WS₂ by Atomic Force Microscopy. en. *The Journal of Physical Chemistry C* 125. köt., 8696–8703. old. ISSN: 1932-7447, 1932-7455 (2021. ápr.).

26. Temiryazev, A., Frolov, A. & Temiryazeva, M. Atomic-force microscopy study of self-assembled atmospheric contamination on graphene and graphite surfaces. en. *Carbon* 143. köt., 30–37. old. ISSN: 00086223 (2019. márc.).
27. Gallagher, P. és tsai. Optical Imaging and Spectroscopic Characterization of Self-Assembled Environmental Adsorbates on Graphene. en. *Nano Letters* 18. köt., 2603–2608. old. ISSN: 1530-6984, 1530-6992 (2018. ápr.).
28. De Feyter, S. & De Schryver, F. C. Self-Assembly at the Liquid/Solid Interface: STM Reveals. en. *The Journal of Physical Chemistry B* 109. köt., 4290–4302. old. ISSN: 1520-6106, 1520-5207 (2005. márc.).
29. McGonigal, G. C., Bernhardt, R. H. & Thomson, D. J. Imaging alkane layers at the liquid/graphite interface with the scanning tunneling microscope. en. *Applied Physics Letters* 57. köt., 28–30. old. ISSN: 0003-6951, 1077-3118 (1990. júl.).
30. Rabe, J. P. & Buchholz, S. Commensurability and Mobility in Two-Dimensional Molecular Patterns on Graphite. en. *Science* 253. köt., 424–427. old. ISSN: 0036-8075, 1095-9203 (1991. júl.).
31. Cyr, D. M., Venkataraman, B. & Flynn, G. W. STM Investigations of Organic Molecules Physisorbed at the Liquid-Solid Interface. en. *Chemistry of Materials* 8. köt., 1600–1615. old. ISSN: 0897-4756, 1520-5002 (1996. jan.).
32. Manne, S. & Gaub, H. E. Molecular Organization of Surfactants at Solid-Liquid Interfaces. en. *Science* 270. köt., 1480–1482. old. ISSN: 0036-8075, 1095-9203 (1995. dec.).
33. Wanless, E. J. & Ducker, W. A. Organization of Sodium Dodecyl Sulfate at the Graphite-Solution Interface. en. *The Journal of Physical Chemistry* 100. köt., 3207–3214. old. ISSN: 0022-3654, 1541-5740 (1996. jan.).
34. Lu, Y.-H., Yang, C.-W. & Hwang, I.-S. Molecular Layer of Gaslike Domains at a Hydrophobic–Water Interface Observed by Frequency-Modulation Atomic Force Microscopy. en. *Langmuir* 28. köt., 12691–12695. old. ISSN: 0743-7463, 1520-5827 (2012. szept.).
35. Wastl, D. S. és tsai. Observation of 4 nm Pitch Stripe Domains Formed by Exposing Graphene to Ambient Air. en. *ACS Nano* 7. köt., 10032–10037. old. ISSN: 1936-0851, 1936-086X (2013. nov.).
36. Hong, L., Nishihara, T., Hijikata, Y., Miyauchi, Y. & Itami, K. Unidirectional molecular assembly alignment on graphene enabled by nanomechanical symmetry breaking. *Scientific Reports* 8. köt., 2333. old. ISSN: 2045-2322 (2018. dec.).

37. Seibert, S., Klassen, S., Latus, A., Bechstein, R. & Kühnle, A. Origin of Ubiquitous Stripes at the Graphite–Water Interface. *Langmuir* 36. köt., 7789–7794. old. ISSN: 0743-7463 (2020. júl.).
38. Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C. & Weibel, E. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* 49. köt., 57–61. old. (1 1982. júl.).
39. Meyer, E., Hug, H. J. & Bennewitz, R. *Scanning Probe Microscopy* (szerk. Meyer, E.) ISBN: 978-3-642-07737-1 (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2004).
40. Kámán, J. Young’s modulus and energy dissipation determination methods by AFM, with particular reference to a chalcogenide thin film. *Periodica polytechnica Electrical engineering and computer science* 59. köt., 18–25. old. ISSN: 20645279 (2015).
41. Manini, N., Mistura, G., Paolicelli, G., Tosatti, E. & Vanossi, A. Current trends in the physics of nanoscale friction. en. *Advances in Physics: X* 2. köt., 569–590. old. ISSN: 2374-6149 (2017. máj.).
42. Mate, C. M., McClelland, G. M., Erlandsson, R. & Chiang, S. Atomic-scale friction of a tungsten tip on a graphite surface. en. *Physical Review Letters* 59. köt., 1942–1945. old. ISSN: 0031-9007 (1987. okt.).
43. Han, Y., Schmitt, S. & Friedrich, K. Microfriction studies of filled PPS/PTFE-composite blends. en. *Industrial Lubrication and Tribology* 53. köt., 32–43. old. ISSN: 0036-8792 (2001. febr.).