



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem  
Természettudományi Kar, Fizika Tanszék

2024

# Romboéderes és hexagonális grafit lokális elektromos vezetőképességének vizsgálata atomerő-mikroszkóppal

OTDK dolgozat

**Készítette:**

**Varga Dóra,**  
fizika BSc 3. évf

**Témavezető:**

**Kandrai Konrád,**  
Nanoszerkezetek Laboratórium,  
Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet (MFA)  
Energiatudományi Kutatóközpont (EK)  
Magyar Kutatási Hálózat (HUN-REN)

# Tartalomjegyzék

|                                     |           |
|-------------------------------------|-----------|
| <b>Kivonat</b>                      | <b>2</b>  |
| <b>1. Bevezetés</b>                 | <b>3</b>  |
| 1.1. Romboéderes grafit . . . . .   | 3         |
| 1.2. A vizsgált minták . . . . .    | 5         |
| <b>2. Kísérleti eszközök</b>        | <b>6</b>  |
| 2.1. Optikai mikroszkóp . . . . .   | 6         |
| 2.2. Atomerő-mikroszkóp . . . . .   | 7         |
| 2.3. Indiumos kontaktálás . . . . . | 11        |
| 2.4. Raman-spektroszkópia . . . . . | 13        |
| <b>3. Kísérletek és eredmények</b>  | <b>15</b> |
| 3.1. Mérések . . . . .              | 16        |
| 3.2. Számolások . . . . .           | 21        |
| <b>4. Következtetések</b>           | <b>26</b> |
| <b>Köszönetnyilvánítás</b>          | <b>27</b> |
| <b>Melléklet</b>                    | <b>28</b> |
| <b>Saját eredmények</b>             | <b>29</b> |
| <b>Hivatkozások</b>                 | <b>30</b> |

## Kivonat

A szén kétdimenziós változatának, a grafénnek a 2004-es előállításáért [1] és az azon végzett úttörő kísérletekért 2010-ben Nobel-díjat kapott André Geim és Konstantin Novoselov. Ezt követően, a 2D anyagok vizsgálata a kondenzált anyagok fizikájának egyik legfontosabb kutatási területévé vált. Az ilyen réteges anyagok fizikai tulajdonságok igen széles spektrumát tartalmazzzák, találhatunk közöttük fémeket, félfémeket, félvezetőket, szupravezetőket, topologikus szigetelőket és egyéb egzotikus tulajdonságokkal rendelkező anyagcsoportokat. Az ilyen anyagokat megfelelő módon, rétegenként egymásra helyezve ezek a különleges tulajdonságok hangolhatók, így létrehozva új 2D elektronrendszereket. Ennek az új kutatási területnek még nagyon a kezdetén vagyunk, hiszen jelenleg a legegyszerűbb rendszerekben is fedezünk még fel meglepő új jelenségeket. Ilyen rendszerek például a grafénrétegek különböző módon való egymásra helyezése, amelyre jó példák a grafit romboéderes és hexagonális módosulatai.

A grafitban a szénatomok méhsejtrács elrendezésben vannak, a grafénrétegeket pedig van der Waals-erők tartják össze. A legstabilabb a hexagonális kristályszerkezetű grafit, amelyet ABA, vagy Bernal rétegződésűnek is neveznek. Ebben felváltva követik egymást a grafénrétegek „A” és „B” pozícióban. Ezzel szemben, a romboéderes, vagy ABC rétegződésű grafit, egy metastabil konfiguráció, amely sokkal ritkábban fordul elő. A romboéderes grafitnak különleges elektromos tulajdonságai vannak, például tartalmaz egy lapos sávot a Fermi-szinten, ami egy csúcsként jelenik meg az állapotsűrűségben. Ezen lapos sáv és a hozzá tartozó Fermi felület instabil elektron-elektron kölcsönhatások jelenlétében [2]. Ezáltal a romboéderes grafit az egyik legegyszerűbb korrelált elektron effektusokat mutató kristály, ideális modell rendszert képez a kölcsönható elektronrendszerek tanulmányozására.

Dolgozatomban a hexagonális - romboéderes grafit doménhatáron végzett vezető atomerő-mikroszkópiás (C-AFM: conductive atomic force microscopy) méréseim eredményét mutatom be. A kutatómunka eredményeképp megmutattam, hogy vezető AFM-el kísérletileg meg lehet különböztetni a hexagonális és romboéderes doméneket. A mérések során a romboéderes és hexagonális domének kontrasztját vizsgáltam a minta-tű közti feszültség függvényében. Méréseim során megfigyeltem egy kontraszt inverziót a hexagonális és romboéderes domének között, amelyet saját számításokkal modelleztem. Ehhez felhasználtam a két grafit módosulat sűrűségfunkcionál-elmélettel számolt állapotsűrűségét.

Munkám eredménye nagymértékben hozzájárul a vékonyrétegű grafitmintákban található ABA és ABC domének gyors kísérleti azonosításához, valamint a különböző doméneken vezető AFM-el végzett mérések eredményeinek megértéséhez.

# 1. Bevezetés

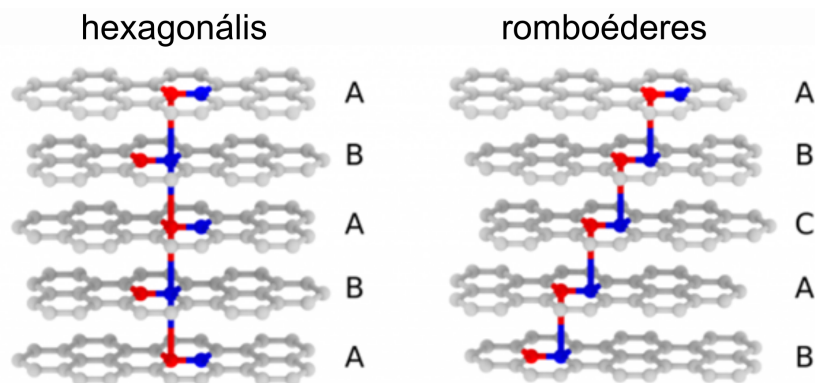
A grafit a szén egyik kristályos formája, ami egymásra rétegzett grafén kristálysíkokból áll. A természetben is előfordul, és normál körülmények között a szén legstabilabb formája. Mind az iparban, mind a tudományban számos alkalmazása van: ceruzákban, kenőanyagként, elektródákként, stb. alkalmazzák. Jó hő- és elektromos vezető, nagy hőmérsékleten és nyomáson pedig gyémánttá alakul át.

A grafitban a szénatomok hexagonális, avagy méhsejtrács elrendezésben találhatóak, és a grafénrétegeket van der Waals-erők tartják össze. A legstabilabb kristályszerkezetű grafit az úgynevezett ABA, vagy másik nevén Bernal rétegződésű, ahol minden második grafénréteg szénatomjai egymás fölött helyezkednek el.

## 1.1. Romboéderes grafit

A grafit másik módosulata, a romboéderes - avagy ABC rétegződésű grafit - egy metastabil konfiguráció, ami ritkábban fordul elő a természetben. A szerkezetéből feltűnik, hogy a hexagonális grafittól eltérően, a romboéderes grafit esetében minden harmadik réteg van átfedésben egymással. Az 1. ábrán látható, amint a romboéderes grafit esetében a szénatomok közötti kovalens (rétegen belüli) és van der Waals (rétegek közötti) kötések lépcsőszerű rendszerben helyezkednek el, amely piros és kék szénatomok által vannak szemléltetve. A különleges kristályszerkezet ahhoz vezet, hogy a kristályt határoló grafénrétegeken egy felületi elektron állapot alakul ki, ami összefügg azzal, hogy egy lapos sávot tartalmaz a Fermi-szinten, amely az állapotsűrűségben egy csúcsként jelenik meg. Ez a lapos sáv és a hozzá tartozó Fermi felület instabil elektron-elektron kölcsönhatások jelenlétében [2]. A grafit alacsony vakancia-koncentrációja [3] és az egyszerű szerkezete révén az egyik legegyszerűbb lapos sávval rendelkező kristály, és úgyszintén az egyik legegyszerűbb kristály, amely erős korrelációs effektusokat mutat. Ez is hozzájárul ahhoz, hogy a romboéderes grafit egy ideális modellrendszert

kínál a kölcsönható elektronrendszerek tanulmányozására.



1. ábra. Hexagonális és romboéderes grafit szerkezete. Az ekvivalens grafén síkok, amelyek atomjai egymás felett helyezkednek el, azonos betűvel vannak jelölve. Piros és kék atomok jelölik a grafén sík két alrácát. [2]

Jelentős előrelépések a fizikában általában a legegyszerűbb rendszerek tanulmányozásából származnak, azonban a kölcsönható elektronrendszerek esetében ez a fontos tudományos vezérlő elv első látásra kevésbé teljesül, hiszen leggyakrabban az erős kölcsönhatásokat mutató anyagok három, négy vagy akár több atomi komponenset tartalmazó bonyolult szerkezetekben kristályosodnak. Ezzel ellentétben grafit kristály csupán szén atomokból épül fel, és az erős kölcsönhatások a romboéderes grafit „lépcsőszerű” atomi szerkezetéből fakadnak. A kölcsönható elektronrendszerek tulajdonságainak megértése az egyik legfontosabb kihívása a modern szilárdtestfizikának. A korrelált topológikus elektronrendszerek alkalmazásai lehetővé tehetik a disszipációmentes töltéstranszportot, spintronikai alkalmazásokat, topológikus szupravezetést, stb.

Mindezen okok miatt fontos a romboéderes grafit tanulmányozása, hogy a segítségével jobban megérthessük a korrelált elektronrendszerek fizikáját és elősegíthessük az alkalmazások fejlődését.

## 1.2. A vizsgált minták

A jelen kutatómunka során tanulmányozott minták mechanikai, ragasztószalagos exfoliációval voltak előállítva. Ennek során a rétegeket ragasztószalag segítségével egy szilíciumszeletre helyezik, aminek a felületén vékony szilícium-dioxid réteg van, így a hordozó és a grafitminta között elektromos vezetés nem lesz. Az ilyen típusú minták esetében gyakran találkozunk olyanokkal, hogy úgy ABA, mint ABC tartományok is jelen vannak a mintában [4], ami nem érhető el a szokásos rétegnövesztési technikákkal.

Az előállítási mód következtében viszonylag ritka az az eset, amikor tiszta romboéderes mintánk van, amelyben nincs egyáltalán hexagonális rész. Tipikusan az ilyen mintákban ABA és ABC rétegződésű domének vannak, valamint a három rétegnél vastagabb mintákban előfordulhatnak egyéb, egyes rétegződések is, például négy réteg vastagú mintában az ABCB rétegződés. Ezeknek a lehetséges rétegződéseknek a száma legalább három réteg vastag mintákban  $n = 2^{N-3} + 2^{(N-k)/2}$ , ahol  $N$  a rétegek száma,  $k$  pedig 3, ha  $N$  páratlan, és 4, ha  $N$  páros, így például 3 réteg esetén két rétegződés létezik, 4 réteg esetén 3, és így tovább. [5] Az ABA és ABC tartományokat egy doménfal választja el egymástól, ennek a falnak a tanulmányozása a kutatómunkám egyik fő feladata volt.

Ehhez hasonló doménfalakat megfigyeltek már hexagonális grafit felületén is, kis szögben elforgatott grafénrétegeken [6]. Ezen kívül 2021-ben Ariskina és társai ugyan végeztek vezető AFM méréseket hexagonális és romboéderes grafit kristályokon, de a doménfalakon keresztül nem végeztek nagy térbeli felbontású, kvantitatív összehasonlítást a vezetőképességről. [7] Ilyen nagy felbontású, a doménfalakat és magukat a doméneket vizsgáló méréseket tapping (avagy kopogtató) AFM módban, a grafit különböző rétegződéseinek eltérő mechanikai tulajdonságait kihasználva végeztek már, ahol el is tudták különíteni a doméneket egymástól a rezgési fázis képekben, valamint a doménfalakat is tudták manipulálni. [8]

## 2. Kísérleti eszközök

### 2.1. Optikai mikroszkóp

Az optikai mikroszkóp (avagy fénymikroszkóp), látható fény és összetett lencserendszerek segítségével nagyítja fel olyan kicsi tárgyak képeit, amiket szabad szemmel nem lennének képesek vizsgálni. Általában két főbb lencserendszer alkotja: az objektív és az okulár.

Az objektív lencse a tárgy közelében van, annak képét felnagyítva létrehoz róla egy valós képet a mikroszkóp belsejében. Ezt a képet rögzíthetjük fényérzékeny detektorokkal (pl. CCD vagy CMOS kamera) digitális formában, vagy megfigyelhetjük az okulár segítségével, ami tovább nagyítja, és a megfigyelő számára egy nagyított, invertált virtuális képet jelenít meg. A legtöbb összetett mikroszkóp cserélhető objektívekkel rendelkezik, az objektív és az okulár cseréjével tehát állítható például a nagyítás, a látómező mérete vagy akár a mélységélesség is. [9] Egy másik jellemzője a mikroszkópoknak, a maximális feloldóképesség, vagyis hogy milyen távol kell lennie két pontnak, hogy azokat különállónak tudjuk érzékelni, amit a minimálisan feloldott távolság határoz meg, a következő képlet által:

$$d_{min} = 0.61 \cdot \frac{\lambda}{NA} \quad (1)$$

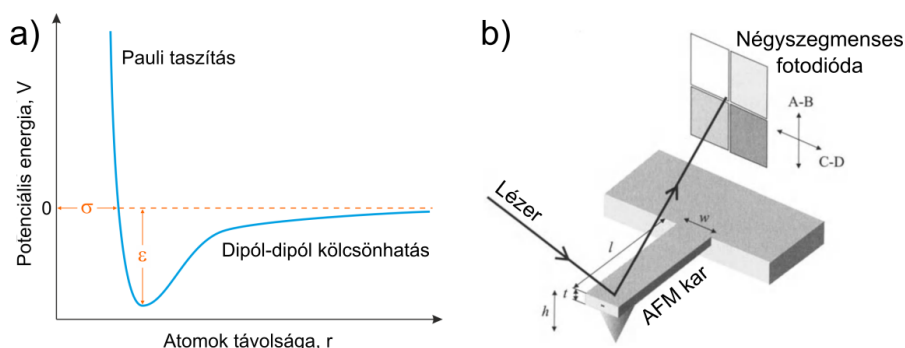
ahol  $d_{min}$  a minimálisan feloldott távolság,  $\lambda$  a fény hullámhossza, NA pedig az objektív numerikus apertúrája, ami a nagyítás mellett a másik adat ami minden objektíven szerepel, és  $NA = n \cdot \sin \alpha$ , ahol  $n$  a közeg törésmutatója, illetve  $\alpha$  az objektív lencséjébe érkező fénynyaláb maximális szöge (ami természetesen függ a lencse fókustávolságától és az úgynevezett munkatávolságtól, azaz hogy milyen messze van a lencse a tárgytól).

A jelen kutatómunka keretében két optikai mikroszkópot használtam: egy Zeiss AX10 Imager A1m mikroszkópot, amivel a felhasznált optikai mikroszkópos képeket készítettem, és egy Nikon Eclipse LV150N mikroszkópot, amit a mintákkal való elektromos kontaktus létesítése során szükséges műveletek

közben használtam.

## 2.2. Atomerő-mikroszkóp

Az atomerő-mikroszkóp (angolul Atomic Force Microscopy, röviden AFM) működése azon alapul, hogy egy nanométeres skálán hegyes tű segítségével tapogatunk le egy felületet, kihasználva a tű hegye és a minta közötti kölcsönhatásokat. Az AFM tű egy laprugóra van helyezve, aminek a deformációját leggyakrabban egy, a laprugó hátáról pozícióérzékelő fotodiódára visszavert lézernyaláb segítségével mérjük, ahogy azt a 2-es ábra b) panelje is szemlélteti. Négysegmenses fotodióda használata esetén nem csak a laprugó hajlását tudjuk mérni, hanem a torzióját is, ami hasznos lehet az oldalirányú erők meghatározásához. A deformáció mérésére egyéb, ritkábban használt módok is léteznek, mérhető például a kapacitás a tű és a minta mögé helyezett elekt róda között, vagy akár használhatjuk a laprugó hátoldalát egy interferométer tükrként is. [10]



2. ábra. A semleges atomok és molekulák közötti kölcsönhatást közelítő Lennard-Jones potenciál, és a tű pozíciójának mérésére lézeres visszaverődést használó AFM működésének vázlatos rajza. [11, 12]

Az AFM egyik leggyakoribb alkalmazása a minta felületének topográfiai térképezése. Ilyenkor a minta felületi síkjában  $x$  és  $y$  irányban, soronként végigpásztázzuk úgy, hogy a  $z$  irányú (felületre merőleges) mozgítás segítségével azonos szinten tartjuk a tűre ható erőket, majd ezekből a  $z$  értékekből rekonstruálható a topográfiai kép. A tű és a felület közötti kölcsönhatást

legjobban a Lennard-Jones potenciállal tudjuk közelíteni [10]:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2)$$

Ennek a potenciálnak két fő része van: a mintához közel a tűre igen erős taszító erő hat, ami abból adódik, hogy a nagyságrendileg 0,1 nm-es távolságon belül az atomok elektronfelhői átfednek egymással (ezt nevezik Pauli-taszításnak is), valamint a nagy minta-tű távolság esetén fellépő kölcsönhatások, amelyek értelmében a tűre vonzó erők hatnak (lásd 2. ábra, a) panel). A potenciál végtelen távolság esetén aszimptotikusan tart a nullához.

Egy tipikus AFM tű görbületi sugara 10 nm-es nagyságrendű. Ennél nagyobb távolságskálán a tű gyakorlatilag Dirac-deltához közelít, így úgy tekintjük, hogy tökéletesen képes lekövetni a minta felületét. Természetesen a valóságban a tű görbületi sugarának nagyságrendjében a felbontás torzul [13].

Az AFM számos üzemmódban tud működni. A kontakt AFM mód során a tűt pásztázzuk a minta felületén úgy, hogy a domináns tű-minta kölcsönhatások a taszító jellegű erők legyenek. Az erő állandó értéken tartása mellett végezzük a mérést, amelyről egy PID visszacsatolás gondoskodik.

Egy másik AFM üzemmód az úgynevezett kopogtató (angolul tapping) mód, ahol a visszacsatolást a rezgő tű rezgési amplitúdójára kapcsoljuk. A tűt a laprugó rezonanciafrekvenciáján, vagy még gyakrabban annak közelében rezgetjük, így kis erő változások is detektálhatóak a rezgési amplitúdó elváltozásával, hiszen a megváltozó minta-tű kölcsönhatások miatt a laprugó rezgése is el fog hangolódni. Ezt az oszcillációt tipikusan egy, a tűtartóban található kis méretű piezo elemmel érik el. A felület letapogatása a rezgési amplitúdó azonos szinten tartásával történik, vagyis a tűt állandó magasságban rezgetjük a minta felett, miközben az alig ér hozzá. Ennek következtében ez a mód jelentősen kisebb valószínűséggel roncsolja a mintánk felületét. Ebben az üzemmódban a gerjesztő jelhez viszonyítva rögzíthető a tű rezgési fázisa is, ez az adat pedig információkat tartalmaz a rezgés ciklusai során disszipált energiáról, ezáltal olyan, a topográfiai képen nem látható

tulajdonságok is láthatóak, mint például a minta különböző részeinek eltérő merevsége vagy tapadása.

A PinPoint a Park Systems gyártmányú AFM-ek szabadalmaztatott működési módja, amely pontos, és kvantitatív nanomechanikai képeket tud szolgáltatni a gyors erőspektroszkópiai leképezésen keresztül [14]. A nanomechanikai tulajdonságok, köztük a tapadási erő és a rugalmassági modulus feltérképezése mellett a PinPoint módban szabályozott érintkezési erő és idő pontosabb és kevésbé invazív elektromos és elektromechanikus képalkotást tesz lehetővé. PinPoint módban az AFM tű a teljes szkennelési terület minden pixelében megközelíti a felületet és visszahúzódik, hogy egyidejűleg megmérje a minta felületének 3D topográfiai és nanomechanikai tulajdonságait. Az XY szkennner minden pixelnél leáll, és nagy sebességű erő-távolság görbéket készít az AFM tű és a minta közötti érintkezési erő és érintkezési idő jól meghatározott szabályozásával. A tű közelítése és visszahúzása közben a rendszer méri az erő-távolság görbét, amiből kiszámolja a felület merevségét, illetve a disszipációs és egyéb tulajdonságokat. A PinPoint mód képes egyidejűleg és valós időben mérni a topográfiát, a merevséget, a rugalmassági modulus és a tapadási erőket. Azáltal, hogy az AFM tűt közelítési-visszahúzási technikával, néhány nanonewton erővel a felületbe nyomja, a PinPoint súrlódásmentes működést biztosít, amely kiküszöböli a nyíróerőt, és így megelőzi az AFM tű és a minta sérülését. Ezenkívül a PinPoint kombinálható elektromos és elektromechanikus mérési módokkal, lehetővé téve a nyíróerőkre érzékeny lágy minták noninvazív jellemzését.

A vezető atomerő-mikroszkóp (Conductive Atomic Force Microscope, C-AFM) egy rendkívül hatékony technika a nanoskálájú anyagok és felületek elemzésében. Ez az egyedi mérési technika lehetővé teszi, hogy a nanométeres skálán vizsgáljuk az anyagok elektromos vezetőképességét és mechanikai tulajdonságait. Ezzel a módszerrel tudjuk vizsgálni az anyag vezetőképességét, ellenállását, vagy akár egyes nanoelektronikai eszközök viselkedését. Az üzemmód számos alkalmazást nyit meg, a félvezetők és vékonyrétegek tanulmányozásától a nanoszerkezetek és elektronikai eszközök jellemzéséig.

A C-AFM egyik kulcsfontosságú előnye a nanoskálájú elektromos tulajdonságok magas felbontású térképezésének képessége. Pontosan meghatározhatjuk és elemezhetjük a vezetőképességet a minta különböző pontjaiban, ami rendkívül hasznos a nanotechnológiában, valamint az anyagtudományban és a félvezetők kutatásában. Ez a technika meghatározó szerepet játszik hibák, rendezetlenség vagy elektromos tulajdonságok változásainak azonosításában, amelyek a hagyományos mérésekkel nem mérhetőek.

A C-AFM egy elektromos áramkört integrál az AFM berendezésbe, lehetővé téve az anyag felszínének helyi elektromos jellemzőinek mérését. Az elv az, hogy a kontakt, a kopogtató AFM, vagy akár PinPoint üzemmód működés során egy feszültséget kapcsolunk az AFM tű és a minta közé, és mérni tudjuk a minta-tű rendszeren átfolyó áramerősséget, de mindeközben a visszacsatolást továbbra is a tű és a minta közötti mechanikai kölcsönhatás adja, tehát a minta-tű között fellépő erő alapján történik a tű mozgatása a minta felületén. Ennek következménye, hogy ilyen módon szigetelő anyagok is mérhetőek, vagyis nem kell különösen óvatosnak lennünk a minta szélének közelében, hiszen a szigetelőn való mérés során bár a vezetőképességről nem kapunk értelmezhető adatokat, de sem a mintát, sem a műszert nem roncsoljuk, ami nagy előny például a pásztázó alagútmikroszkópos (STM) mérésekhez képest.

Összefoglalva, a vezető atomerő-mikroszkóp, vagy C-AFM, egy kifinomult képalkotási és mérési technika, amely nélkülözhetetlen szerepet játszik a nanoskálájú anyagok és elektromos tulajdonságaik megértésének előmozdításában.

A jelen kutatómunka során egy koreai gyártású Park Systems NX10-es atomerő-mikroszkópot használtam, amely számos üzemmódban tud működni: kontakt AFM, vezető AFM, kopogtató AFM, „true non-contact AFM”, PinPoint, piezoresponse force microscopy (PFM), Kelvin probe force microscopy (KPFM), pásztázó alagútmikroszkóp (STM), illetve elektrokémiai üzemmódokban. Ezek közül én a kontakt, non-kontakt, illetve az elektromos vezető AFM üzemmódokat használtam. A vezető AFM adatokat úgy

kontakt AFM, mint PinPoint AFM üzemmódban készítettem. Az elektromos vezető PinPoint üzemmód használatának számos előnye van a kontakt vezető AFM használatához képest. A PinPoint vezető AFM a hagyományos kontakt vezető AFM-hez képest nagyobb pontossággal végez méréseket, úgy topográfiai, mint elektromos szempontból, a következők miatt: a nyíróerők nagyon alacsonyak, amely megőrzi az AFM tű minőségét és élettartamát, és ezáltal növeli az ismételhetőséget (reprodukálhatóságot); nagyobb térbeli felbontás az alacsonyabb AFM tű kopás mellett; szabályozott érintkezési erő és idő a rendkívül pontos áramérzékelés érdekében; meghatározott érintkezési erő, amely megőrzi a minta épségét, különösen puha, polimer felületeken; illetve vezetőképeség, topográfiai és nanomechanikai mintatulajdonságok egyidejű mérése.

Az általam végzett vezető atomerő-mikroszkópiás mérésekhez használt tűk Oxford Instruments által gyártott ASYELEC.01-R2 típusúak voltak. Ezek a tűk szilíciumból készültek, titán-irídium elektromosan vezető réteggel vannak borítva, rugóállandójuk  $k \approx 2,8 \frac{\text{N}}{\text{m}}$ , és a hegyük 25 nm sugarú.

## 2.3. Indiumos kontaktálás

Ahhoz, hogy vezető AFM méréseket hajthassunk végre, elektromosan vezető minták szükségesek. Mivel az általam is vizsgált romboédes (ABC rétegződésű) grafit minták  $\text{SiO}_2$  szubsztrátra voltak exfoliálva, ezért az elektromos kapcsolat nem biztosított. Annak érdekében, hogy elektromos méréseket tudjunk végezni (C-AFM vagy STM), külön ki kell kontaktálnunk a romboédes grafit mintákat.

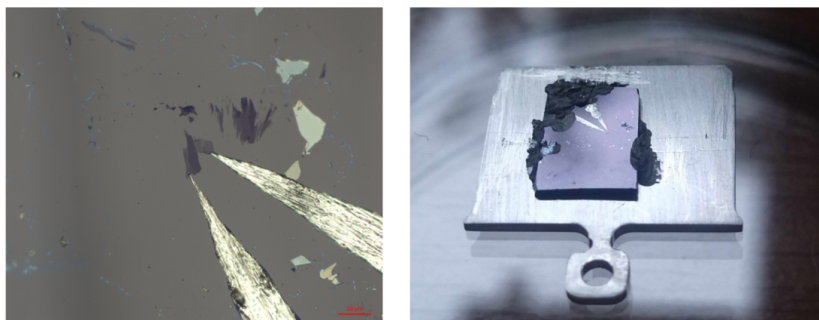
Az indium (In) kontaktálás egy rendkívül hasznos eljárás a nanotechnológiában és mikrotechnológiában, mely lehetővé teszi a mikrométeres méretű kétdimenziós anyagok és kristályok precíz elektromos kapcsolatának létrehozását. [15] Ez az eljárás fontos az olyan alkalmazásokban, ahol mikrométeres pontosságú forrasztások vagy elektromos kontaktusok létrehozása elengedhetetlen.

Az indium egy olyan fém, amely jó elektromos és hővezető képességek-

kel rendelkeznek, így ideális választásnak bizonyul a mikrométerű kontaktusok kialakításához grafit és grafén kristályokon. Az indium olvadási hőmérséklete  $157^{\circ}\text{C}$ , ami egy fontos tulajdonság a kontaktálás szempontjából. Annak érdekében, hogy pontos kontaktusokat hozzunk létre, először indium olvadékból lassan kihúzzunk egy hegyes, szilárd tűskét. A kihúzás sebességét és a minta hőmérsékletét szigorúan szabályozva biztosítjuk, hogy a tűske vége mikrométeres nagyságrendű legyen.

Az indiumos kontaktálás elve és menete a következő: egy mikroszkópos transzferrendszerbe helyezzük a mintánkat, a hegyes tűske végű indium szálát pedig a minta fölé helyezzük. Ekkor úgy a mintát, mint az indium tűskét három irányban lehet mozgatni mikrométercsavarok segítségével. Felmelegítve a mintát legalább  $157^{\circ}\text{C}$ -ra, mikroszkóp segítségével ráhelyezzük a tűskét a mintánkra úgy, hogy az minél kisebb részét fedje be a mintának (hiszen AFM és Raman-méréseket akarunk végrehajtani a mintán kontaktálás után, ezeket pedig ellehetetlenítené, ha a minta vizsgálandó felületére fémréteg kerülne). Ezután pedig az indiumot, olvadt formában, kihúzzuk a hordozó ( $\text{SiO}_2$ ) szélére, ahol a kihűlés és megszilárdulás után már makroszkopikus kontaktus révén lehet elektromos kapcsolatot megvalósítani a minta és a fém mintatartó között, amely tartó már közvetlenül fog érintkezni a C-AFM elektronikájával. Az indiumtűske és a mintatartó elektromos összeköttetésére általában vagy szénszálas ragasztószalagot, vagy vákuumban is jól rögzítő ezüstpasztát használunk.

A hátránya az indiumos kontaktálásnak az, hogy az indium nem nedvesíti jól a  $\text{SiO}_2$  szubsztrátot, tehát nehezen tapad hozzá; a tűske könnyen oxidálódik letevéskor, amikor magas a hőmérséklet; illetve az, hogy a magas hőmérséklet miatt bizonyos minták károsodhatnak, vagy átalakulhatnak. Mind a három hátrány orvoslása érdekében, mint ahogyan az iparban legtöbbször, én is egy indium-ón ötvözetet használtam, ami 52% indiumból és 48% ónból áll, emiatt általában In52Sn48-ként hivatkoznak rá. Ez az In52Sn48 rendkívül jól nedvesíti, és nagyon jól tapad az oxid szubsztrát felületéhez; nehezebben oxidálódik; illetve csupán  $119^{\circ}\text{C}$  az olvadási hőmérséklete.



3. ábra. Kontaktált minta. Bal oldalon kép a mintáról és az elektromos kontaktot létesítő hozzáforrasztott indium-ón tűskékről, jobb oldalon kamerával készült kép a szilícium hordozóról, amin ezüstpasztával van biztosítva a vezetés a tűskék és a fém mintatartó között.

A dolgozat során bemutatott minden mintát legalább két hegyes indium tűskével kontaktáltam ki, annak érdekében, hogy le tudjuk tesztelni az átvezetést még a mérések megkezdése előtt, illetve, hogy ha véletlenül az egyik kontaktus mégsem megfelelő, vagy idővel sérülés éri azt, akkor a másikat továbbra is használhassuk a C-AFM mérések során. Egy ilyen indium-ón ötvözetrel és ezüstpasztával kontaktált minta (a 25-ös számú minta) látható a 3. képen.

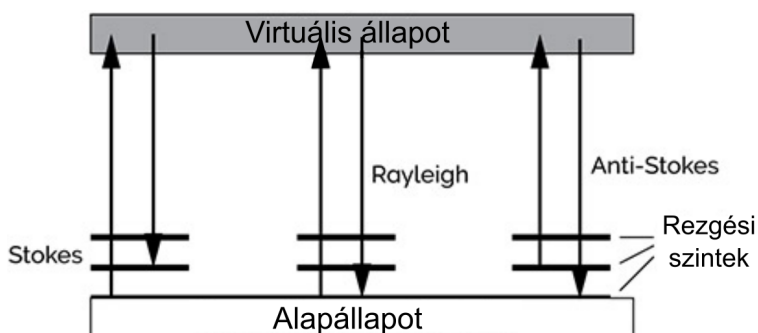
## 2.4. Raman-spektroszkópia

A Raman-spektroszkópia alapját képező Raman-szórás 1928-ban fedezte fel C. V. Raman indiai fizikus, aki ezen felfedezéséért két évvel később, 1930-ban elnyerte a fizikai Nobel-díjat. [16]

Alapvetően molekulák és kristályos anyagok vizsgálatára használt módszer. Mivel minden kristálynak jellegzetes az ilyen módon kapott Raman-spektruma, így ez a módszer alkalmas kristályos szerkezetű anyagok egyértelmű azonosítására és vizsgálatára, a kristálytani irányuk meghatározására, vagy akár hőmérsékletük mérésére is. A kémiában is használt, hiszen a vibrációs frekvenciák jellemzőek a molekula kémiai kötéseire és szimmetriáira, így a módszer szintén alkalmas a kémiai és molekuláris kötések tanulmányozására. Ezeken kívül használható még biológiai minták tanulmányozására is,

és noninvazív mivolta miatt akár műtárgyak vizsgálatára is alkalmazható.

A Raman-spektroszkópia alapját az a tény képi, hogy az anyagokban a rácsrezgéseken (fononokon) való szóródáskor a fény energiája képes megváltozni. Ez alapján három szórási effektust különböztetünk meg: a rugalmas Rayleigh-szórást, ahol a bejövő és kimenő foton energiája megegyezik, a rugalmatlan Stokes-szórást, ahol a kimenő foton alacsonyabb energiájú, mivel egy kristályrezgés magasabb energiaszintre gerjesztődik, vagyis a foton energiát ad át az anyagnak, és a szintén rugalmatlan anti-Stokes-szórást, ahol a rezgés egy alacsonyabb energiaállapotba kerül, ezért magasabb energiájú foton lesz kibocsátva, tehát a foton felvesz energiát a rendszertől. Ezeknek a szórásoknak az energiaszintek szerinti magyarázata a 4. ábrán látható. Ezek közül természetesen az utóbbi kettő, a rugalmatlan szórások azok, amelyek során a fény frekvenciája változik. Ahhoz, hogy az így kapott spektrumban a gyengén Raman-szóródott vonalakat meg tudjuk különböztetni a Rayleigh-szórás vonalaitól, érdemes monokromatikus lézer fényforrást használni. Ekkor a kapott Raman-spektrum az ún. Raman-eltolódás függvényében adja meg az adott eltolódású fotonok intenzitását.

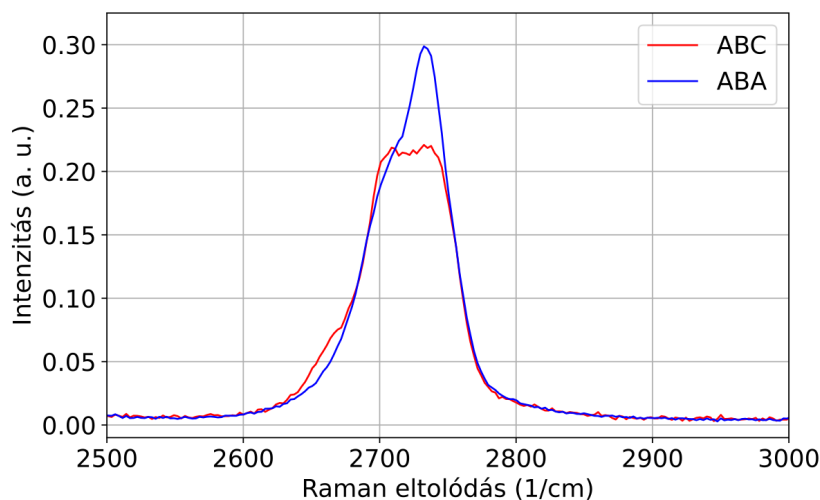


4. ábra. A Rayleigh, Stokes-, és anti-Stokes-szórások energiaszintek szerinti magyarázata. [17]

A jelen kutatómunka során a minták elemzésére egy WiTec konfokális Raman-spektroszkópot használtunk. Magukat a Raman-méréseket nem én végeztem, hanem a kutatócsoport más tagjai, akiknek segítségét ezúton is szeretném megköszönni.

### 3. Kísérletek és eredmények

Romboéderes grafitot tartalmazó minták azonosítása elsősorban Raman-spektroszkópia segítségével történik, [4] a grafit úgynevezett 2D csúcsa alakjának vizsgálata által. Az 5. ábrán látható a grafit ezen 2D csúcsa, pirossal a romboéderes grafit esetén, kékkel pedig a hexagonális grafit esetén. Látható, ahogyan az ABA grafit esetében a 2D csúcsnak van egy kis "váll", majd afölött egy hegyesebb csúcsa is. Ez a kisebb csúcs nem jelenik meg az ABC grafit esetében, vagyis annak szélesebb a teteje, emiatt alacsonyabb a csúcs maximuma, vagyis nagyobb a 2D csúcs félértékszélessége is, ezért látszanak az ebből az adatból készített térképeken a grafit ABC és ABA doménjei. Az ilyen térképeken a grafit Raman-spektrumának a 2D csúcsára illesztett Lorentz-függvény félértékszélességei vannak ábrázolva, ahol szélesebb a 2D csúcs (jelen képeken ezt a sárga, vagy sárgászöld szín jelöli), ott a grafit romboéderes, ahol pedig keskenyebb (amit kék, vagy kékeszöld szín jelöl), ott hexagonális.



5. ábra. Grafit kristály Raman-spektrumának részlete, a 2D csúcs környékén, pirossal romboéderes, kékkel hexagonális grafit esetén.

Ez a 2D csúcs egyébként a két fononon való szóródás eredménye, amikor is először létrejön egy elektron-lyuk pár, majd az elektron szóródik a K'

völgybe, aztán vissza a K völgybe, végül pedig megtörténik az elektron-lyuk pár rekombinációja. A dupla szóródás miatt ez a csúcs érzékeny a sávszerkezetre, így pedig a grafit rétegződésére is.

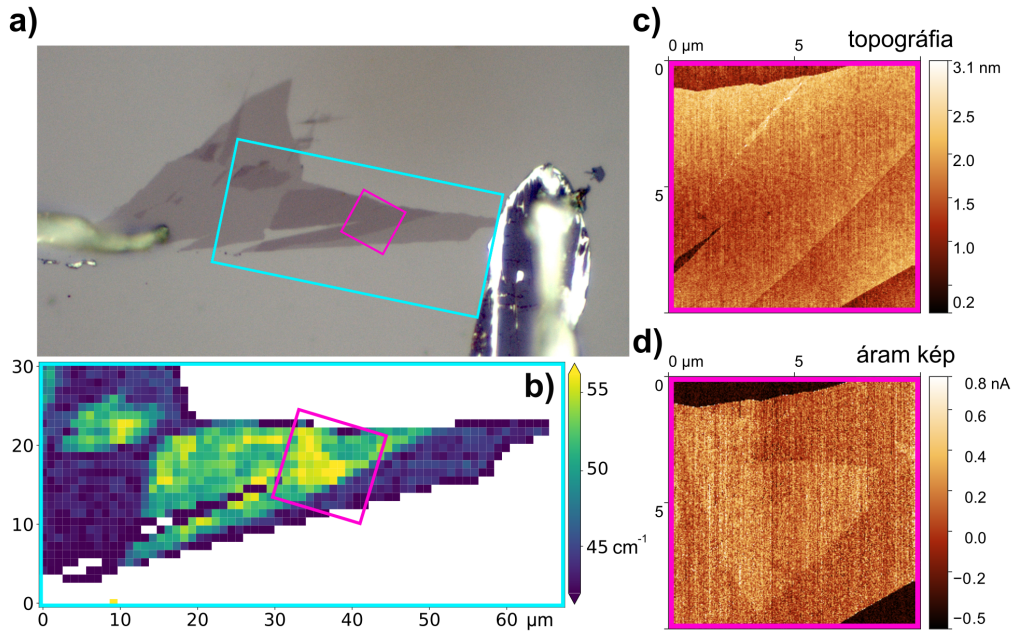
A kicsi, tipikusan néhány tíz vagy száz mikrométeres kiterjedésű minták vizsgálata során a domének pontos határainak megismerése fontos, viszont kicsit sem egyszerű feladat, mivel optikai mikroszkóppal értelemszerűen nem látható a minták rétegződése, csak az alakjuk, a Raman-mikroszkóp, ami pedig már tud információval szolgálni a rétegződésről is, maximálisan 0,5–1  $\mu\text{m}$ -es nagyságrendű felbontást tud csak elérni. Ennél nagyobb felbontás eléréséhez használhatóak például atomerő-mikroszkópiás vagy pásztázó alagútmikroszkópiás módszerek. Az egyik talán legegyszerűbb módszer a különböző elektronszerkezetű rétegződések eltérő vezetőképességét kihasználva a vezető AFM használata, hiszen ennek felbontása lényegesen jobb a Raman-mikroszkópénál, egyes AFM-ekkel akár atomi felbontást is el lehet érni, valamint az, hogy az STM-el ellentétben nem vagyunk csak vezető vagy félvezető anyagot vizsgálatára korlátozva, így gond nélkül a teljes mintán, annak szélén és akár a hordozón is egyszerre tudunk mérni.

### 3.1. Mérések

Jelen kutatómunkám első fontos eredménye az volt, hogy sikerült vezetőképesség kontrasztot azonosítani a minta hexagonális és romboéderes rétegződésű doménjei között. A kontrasztot vezető AFM áram képekben figyeltem meg először, ezzel pedig fel tudtam térképezni egy teljes ABC domén határait. Ez a domén látható a 6. ábrán, ahol a b) panelen a Raman-mikroszkópos képen a világos sárgával látszódó rész a romboéderes rétegződésű domén, a d) panelen pedig a középső, világosabbnak látszó rész az, ahol magasabb áramerősséget mértünk, ami itt a romboéderes doménnek felel meg.

Ezt a két panelt összevetve jól látszik, hogy a minta adott területén valóban van egy ABC domén, amely két oldalán ABC-ABA doménhatár van (az áram képen ezek a bal oldalon és a jobb felül látható határok), a harmadik oldalát a minta széle határolja (ez a "felső" széle), az utolsó oldalát pedig egy

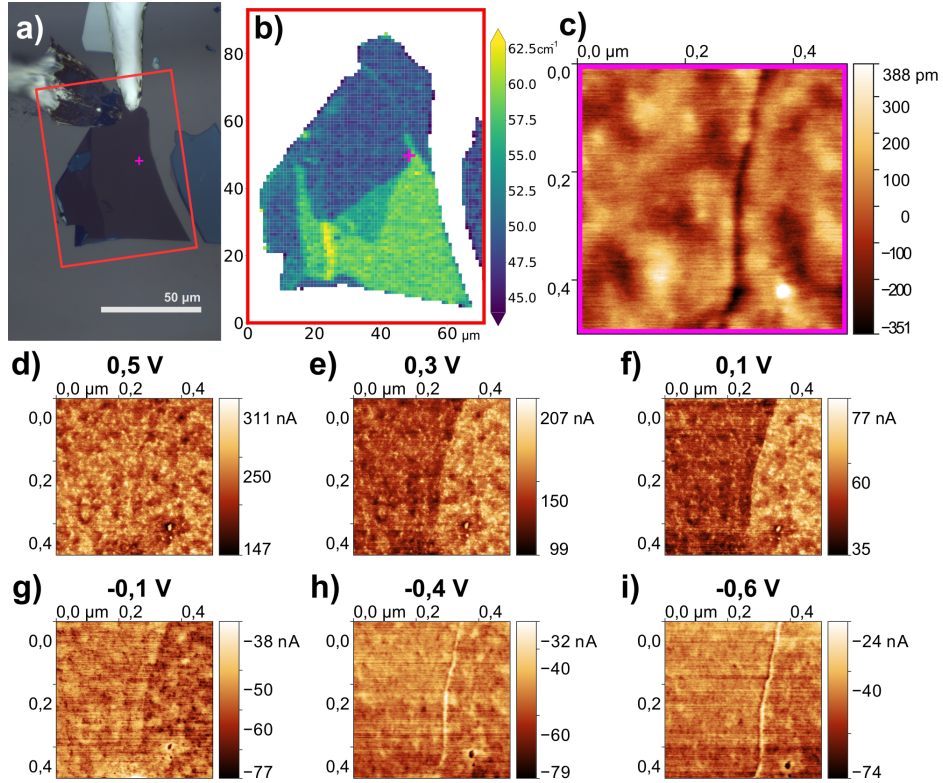
réteghatár, ahol a minta 3 rétegnyi vastagságából 2 réteges vastagságba lép át (a kép jobb alsó részén).



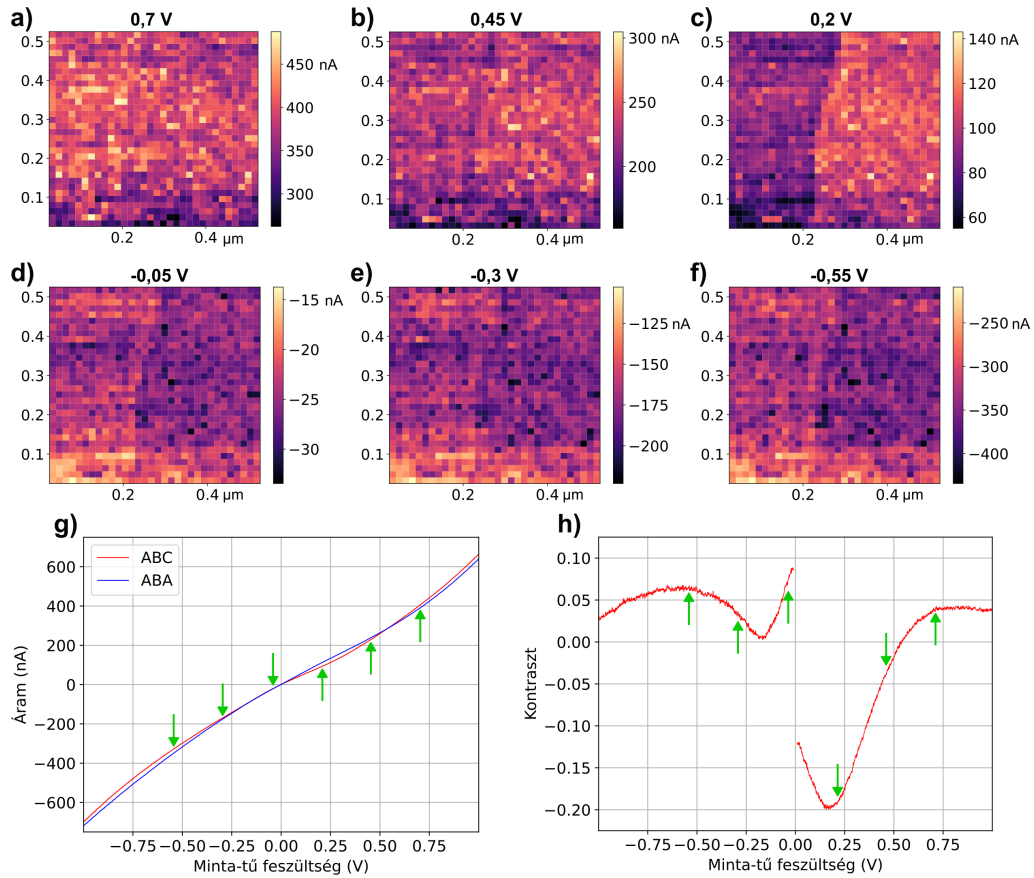
6. ábra. A 46-os minta optikai mikroszkópos képe, Raman-térképe, illetve AFM képei. Az a) panelen az optikai mikroszkóppal készült kép, rajta világoskékkel jelölve a Raman-mikroszkópos, magentával a vezető atomerő-mikroszkópos kép helye, a b) panelen a Raman-mikroszkóppal készült 2D csúcsokra illesztett Lorentz-függvény félértékszélesség térképe, a c) és d) paneleken rendre a vezető AFM-el készített topográfiai és áramerősség képek. Az AFM képek PinPoint módban, 0,35 V-os erő alapérték és 0,2 V-os mintatű feszültség mellett készültek.

A továbbiakban egy 8 grafénrétegből álló mintán végzett méréseimet fogom bemutatni, amiben 7 ABC rétegződés található, és egy rétegződési hibát tartalmaz. Könnyen megfigyelhető a mérések során, hogy az ABA és ABC domének közti kontraszt változik a mintára kapcsolt feszültség függvényében. Annak érdekében, hogy ezt jobban karakterizálhassuk, a 0,8 V és -0,8 V közötti feszültségtartományon 50 mV-onként készítettem egy-egy C-AFM képet azonos helyen úgy, hogy a doménhatár nagyjából a kép közepén legyen. A képeket kontakt üzemmódban, 0,35 V-os erő alapérték (setpoint) mellett készítettem, ami azt jelenti, hogy a tű laprugójának deformációja hatására

eltérő lézer miatt a detektoron ezt az értéket mérjük. Ezek a képek közül látható néhány a 7. ábrán, a topográfiai kép mellett.



7. ábra. A 43-as minta optikai mikroszkópos képe, Raman-térképe, illetve AFM képei. Az a) panelen az optikai mikroszkóppal készült kép, rajta pirossal jelölve a Raman-mikroszkópos térkép helye, magentával pedig a vezető atomerő-mikroszkóppal felvett képek helye, a b) panelen a Raman-mikroszkóppal készült 2D csúcsokra illesztett Lorentz-függvény félértékszélesség térképe, a c) panelen az AFM-el készített topográfiai kép, amelyen látszik a doménfal a romboéderes és a hexagonális rétegek között. Az AFM képeken a doménfal bal oldalán a romboéderes, míg a jobb oldalán a hexagonális domén található. A d), e), f), g), h) illetve i) panelek: áramerősség képek a következő minta-tű feszültségeken: 0,5 V; 0,3 V; 0,1 V; -0,1 V; -0,4 V; -0,6 V. Észrevehető a kontraszt inverzió az f) és a g) panel között, amelyek a 0,1 V és -0,1 V feszültségeknek felelnek meg.



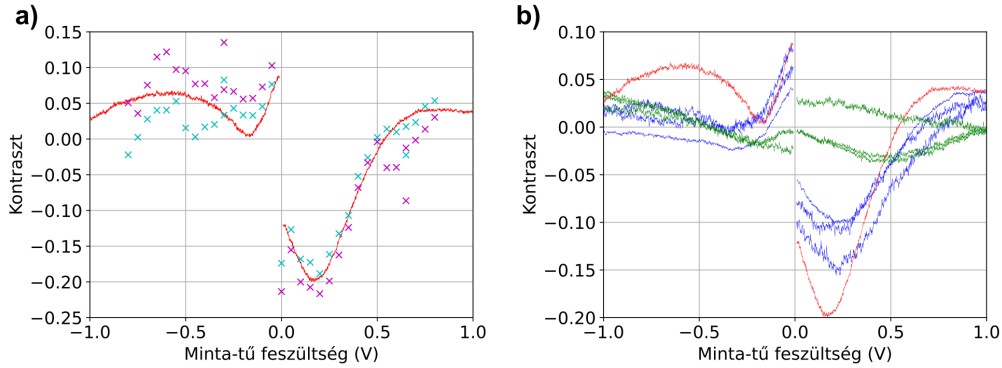
8. ábra. A 43-as mintán készített I/V spektrumokból álló térkép, ugyanazon a helyen, mint a 7. ábra C-AFM képei. Az a), b), c), d), e) és f) paneleken a felvett I/V térképek, rendre  $0.7\text{ V}$ ;  $0.45\text{ V}$ ;  $0.2\text{ V}$ ;  $-0.05\text{ V}$ ;  $-0.3\text{ V}$  és  $-0.55\text{ V}$  feszültségek mellett. A g) panelen pirossal az ABC doménen (képek bal oldala), kékkel pedig az ABA doménen (képek jobb oldala) felvett I/V görbék átlaga, zölddel jelölve az a)–f) paneleken ábrázolt feszültségek láthatóak, a h) panelen pedig az ABC és ABA domének I/V görbéiből számolt előjeles kontrasztja látható.

Annak érdekében, hogy ezt a változó kontrasztot mennyiségileg vizsgálhassam, áram-feszültség (I/V) spektrumokat vettem fel a doménhatár mindkét oldalán. Az I/V spektrumok készítésénél az AFM egy adott pozícióban  $-1\text{ V}$  és  $+1\text{ V}$  között adott számú feszültségen rögzíti az áramerősséget. Ezekből a spektrumokból térkép is készíthető, úgy, hogy megadott felbontású képet mérünk, aminek pixeljei egy-egy I/V spektrumot tartalmaznak. Az

egyik ilyen I/V spektrumokból álló térkép látható a 8. ábrán különböző feszültségeken a a)–f) paneleken, valamint a két doménre külön-külön átlagolt I/V spektrumok a g) panelen, és azok kontrasztja a mintára adott feszültség függvényében a h) panelen. Ez a kontraszt az ABC doménen és az ABA doménen vett érték különbsége, normálva az átlaguk abszolútértékével, vagyis az alábbi képlet írja le:

$$\text{Kontraszt} = \frac{I_{\text{ABC}} - I_{\text{ABA}}}{|I_{\text{teljes}}|} \quad (3)$$

Ezt a képletet az alapján választottuk, hogy olyan mennyiséget kapjunk, amely dimenziótlan, és információt ad arról, hogy vizuálisan mit látunk a képen. Így annak érdekében, hogy a számolt kontraszt visszaadja azt is, melyik domén volt világosabb és melyik sötétebb, a kontrasztérték akkor lesz pozitív, ha az ABC doménen mértünk magasabb áramot, ami a gyakorlatban azt jelenti, hogy az áramerősség képen az ABC domén volt a világosabb.



9. ábra. Az ABC és ABA domének közötti C-AFM áramerősség kontraszt. Az a) panelen pirossal az I/V spektrumokból kapott kontraszt a minta-tű feszültség függvényében, mellette világoskékkel és magentával a C-AFM képekből kigyűjtött adatok, rendre az odafele és visszafelé pásztázás képeiből. A b) panelen az összes felvett I/V térkép kontrasztja, pirossal az eddig már tárgyalt, a 8. ábrán is bemutatott kontraszt, zölddel a többi ugyanazon a helyen mért, kékkel pedig a minta egy másik pontján mért I/V térképek kontrasztjai.

Ehhez hasonló módon számolhatjuk maguk a C-AFM mérések áramerős-

ség képeinek kontrasztját is. Ehhez az összes rögzített képen kigyűjtöttem az ABC és ABA domén áramerősség értékeinek átlagát, valamint az átlagos áramerősséget a teljes képre véve, leszámítva magát a doménfalat. Ezeket az adatokat felhasználva is kiszámoltam a kontrasztot az előzőleg már említett módon (lásd (3)-as képlet).

Ezek a kontrasztértékek láthatóak a minta-tű feszültség függvényében a 9. ábrán az a) panelen, világoskék színnel az AFM pásztázása során balról jobbra irányban ("odafelé" irány), magentával pedig a jobbról balra ("vissza-felé") rögzített áramerősség értékekből vett adatokkal számolva, mellettük pirossal pedig összehasonlításképpen a 8. ábrán is bemutatott kontraszttal. Ugyanezen ábra b) paneljén az eddig is tárgyalt I/V spektrumokból származó kontrasztszámítás (piros) mellett ábrázolva van zölddel a többi, ugyanazon a helyen felvett I/V spektrumból számolt kontraszt, kékkel pedig a minta egy másik pontján, nagyjából  $3\text{ }\mu\text{m}$ -rel távolabb, de szintén ugyanazon doménfalon végzett mérések kontrasztjai. Jól látszik, hogy a kékkel ábrázolt kontrasztok nagyban hasonlítanak a pirossal ábrázoltra, arra viszont, hogy az azonos helyen mért értékek (piros és zöldek) miért nem hasonlítanak egymásra, nem tudtunk pontos magyarázatot találni. Nem zárható ki a tű vagy a minta felületének az elváltozása, mivel ezeket a méréseket nem ugyanazon a napon végeztem. [18]

### 3.2. Számolások

Az eddigi, mérésekből származó eredményeim alátámasztására saját számításokat végeztem. Ehhez felhasználtam 7 rétegű romboéderes és hexagonális grafitra kollégám által, sűrűségfüggvény-elméleti modellből számolt állapotsűrűség (DOS) értékeket, amelyek a 10. ábra a) panelén láthatóak, feketével ábrázolva. Megjegyzésként, a 43-as minta romboéderes tartománya egy 8 rétegszámból álló kristály, amelyben 7 ABC rétegződésű réteg található, valamint egy rétegződési hiba. Emiatt a legjobban a 7 rétegű tiszta romboéderes grafit állapotsűrűsége hasonlít hozzá.

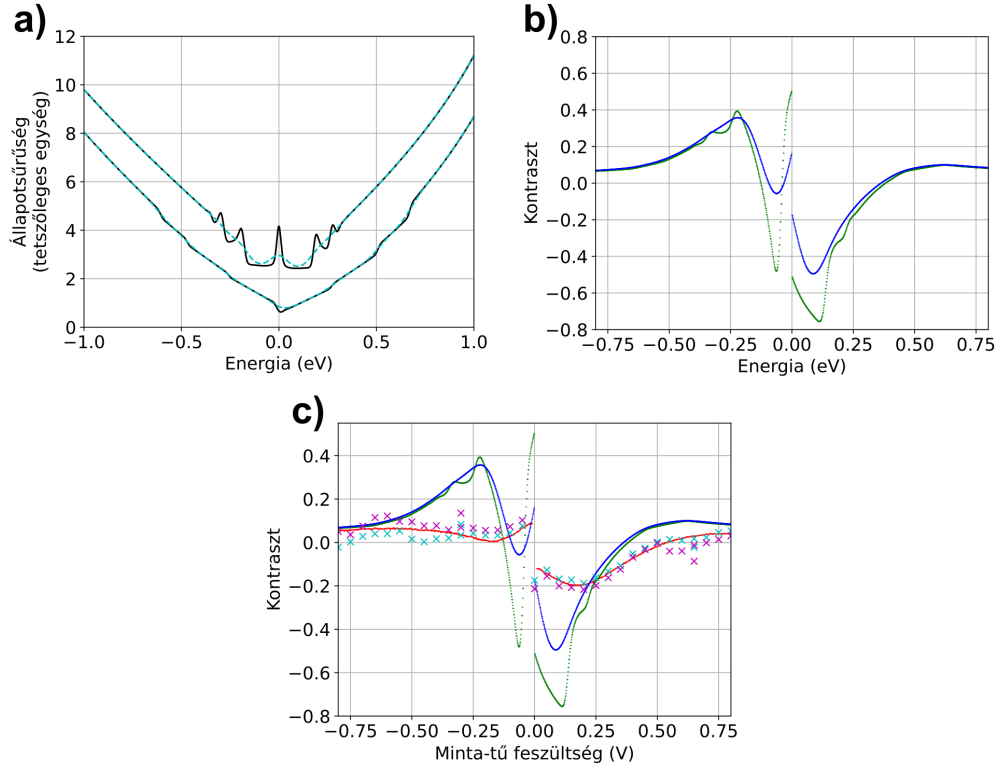
Mivel ezek a számolások 0 K-es hőmérsékletre készültek, én viszont a mé-

réseimet szobahőmérsékletű környezetben végeztem, ezért a számításaimhoz felhasználtam Gauss-eloszlással kiszélesített állapotsűrűséget, amely 300 K-es hőmérsékleti kiszélesedésnek felel meg. A használt Gauss függvény feszültség-pixelben mért szórása  $\sigma = 27$ . Ezeket a módosított állapotsűrűségeket szintén a 10. ábra a) paneljén ábrázoltam, szaggatott világoskék vonallal jelölve. A jobb átláthatóság érdekében a romboéderes grafit állapotsűrűségeit pozitív y irányban eltoltam ezen az ábrán.

A vezető atomerő-mikroszkópos mérések során az áram, amit mérünk arányos a Fermi-energia és a mintára adott feszültség közötti állapotok számával. Ez a közelítés azért alkalmazható, mert a tű és a minta közé kapcsolt feszültség a tű hegye, és a minta között esik. Emiatt az állapotsűrűség 0 V és a minta-tű feszültség közötti integráljának arányosnak kell lennie az azon a feszültségen mérhető áramerősséggel.

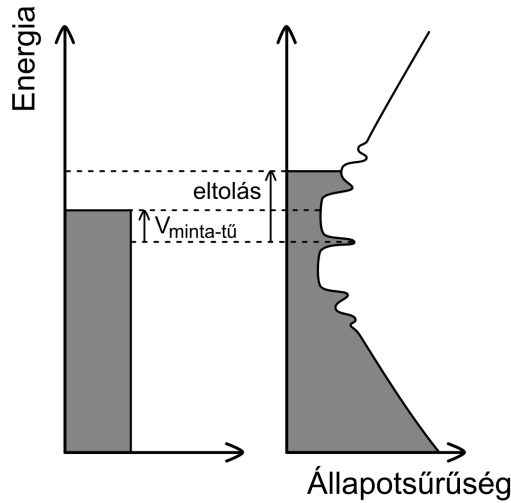
A minta környezeti szennyezése miatt fellép egy dőpolás is, ami azt jelenti, hogy a töltésszemleges esethez képest a mintán elektron többlet vagy elektron hiány lép fel. Emiatt a minta Fermi nívón levő állapotsűrűsége globálisan és lokálisan is eltolódhat [2]. Ezt a dőpolást a kontrasztok számítása esetében egy eltolás paraméter segítségével vettem figyelembe. Ezen paraméter értéke azt jelentette, hogy mennyivel toltam el a minta állapotsűrűségét az x tengely (feszültség / energia) mentén mielőtt az integrálást elvégeztem. Mindez a 11. ábrán van vázolva.

Mindezeket a számításokat elvégezve -0,8 V és 0,8 V között (vagyis azon a feszültségtartományon, ahol a vezető AFM képeket készítettem), az ABC és ABA állapotsűrűségekre, majd azok különbségét a már megszokott módon normálva (megint csak a (3) képlet szerint) szintén kapunk egy dimenziótlan kontrasztértéket, ami összehasonlítható a mért kontrasztértékekkel. Ennek a kontrasztnak a változását vizsgáltam az eltolás értékének függvényében, és arra jutottam, hogy -0,05 V-os eltolás érték mellett a kontraszt igencsak hasonlít a kísérleti úton kapott kontrasztokra.



10. ábra. Elméleti alapon számolt állapotsűrűségek, saját számításaim eredménye, illetve az elméleti és kísérleti eredmények összehasonlítása. Az a) panelen az állapotsűrűségek (feketével) és a Gauss-függvénnyel elmosott változatuk (szaggatott világoskék vonallal). Alul a hexagonális, felül a romboéderes grafit állapotsűrűsége, a jobb áttekinthetőség érdekében az ABC DOS az y tengelyen felfelé eltolva. A b) panelen az állapotsűrűségek számolt kontrasztot, zölddel a 0 K-nek megfelelő eredeti állapotsűrűségből, késsel a Gauss-függvénnyel módosított, 300 K-nek megfelelő állapotsűrűségből számolva. A c) panelen az összes különböző módon számolt kontrasztot: késsel és zölddel az elméleti számítások eredménye, akárcsak az előző panelen, pirossal az I/V spektrumokból kapott, világoskékkel és magentával pedig a C-AFM áramerősség képeiből kigyűjtött kontrasztok.

Maga a számolt kontraszt a 10. ábra b) paneljén látható zölddel az eredeti, 0 K-re számolt adatokat felhasználva, kékkel pedig a Gauss-függvénnyel kiszélesített, nagyjából 300 K-nek megfelelő állapotsűrűségeket használva. Ugyanezen ábra c) paneljén ezek a kontrasztok együtt vannak ábrázolva a kísérleti úton kapott kontrasztokkal, ahol is látható, hogy erős minőségbeli hasonlóságot mutatnak, ezzel alátámasztva a mérésekben tapasztalt kontrasztinverziót.



11. ábra. Vázlatrajz az elektron transzportjelenségről. A tűt (bal oldalt) teljes egészében fémnek tekintjük, emiatt konstans az állapotsűrűsége, míg a mintának (jobb oldalt) a 7 rétegű romboéderes grafit állapotsűrűsége van ábrázolva.

A kontrasztinverziónak az egyszerű magyarázata az, hogy erősen eltér a hexagonális és a romboéderes grafit állapotsűrűsége az energia függvényében (lásd 10. ábra a) paneljén). Ezt az állapotsűrűséget a tű-minta feszültség által meghatározott energia ablakban mintavételezzük (11. ábra). Például a Fermi nívón (az energia 0 értéke a 10. ábra a) paneljén) található lapos sáv miatt kialakuló csúcs környékén nagyobb a romboéderes grafit állapotsűrűsége, mint a hexagonális kristályé, viszont az állapotsűrűség csúcs melletti energiákon már kisebb, mint a hexagonális esetben. Ha a tű-minta feszült-

ség és a minta dópolása olyan, hogy csak a romboéderes állapotsűrűség csúcs környékén levő állapotok járulnak hozzá az áramhoz, akkor az ABC grafit vezetőképessége a nagyobb, ha viszont a minta dópolása miatt a felületi állapot melletti energiákon mérünk, akkor a hexagonális módosulatnak lesz nagyobb a vezetőképessége. Így a tű-minta feszültség és a minta véges dópolásának a figyelembevételével kvalitatíven magyarázható a mért dimenziótlan kontraszt nagyságrendje, illetve a feszültség változtatásával fellépő kontrasztváltozás.

Mivel az eltolásparaméter jelenlétének fő magyarázata a minta dópolása a szubsztrát vagy felületi szennyezők által, feltételezhető, hogy a mérések eredményeképpen kapott kontrasztok és az állapotsűrűségeket felhasznált számítások eredményeképp kapott kontrasztok összevetésével információt kaphatunk egy minta lokális dópolásáról, ezt jövőbeli mérésekkel tervezem tovább vizsgálni.

Az elméleti modell jelenlegi legnagyobb hibája az, hogy a számolásaim során nem vettem figyelembe a tű által okozható mintabeli sávelhajlást [7]. Ennek a figyelembevétele által lehetséges, hogy a kontraszt kvantitatívabb modellezésére is lehetőség nyílik.

## 4. Következtetések

A romboéderes grafit különleges tulajdonságai révén nagy érdeklődést kelt a tudományos közösségben. Azért is ígéretes, mivel az egyik legegyszerűbb ismert kristály, amely állapotsűrűségében egy elektron-elektron kölcsönhatásokkal szemben instabil lapos sávot tartalmaz a Fermi szinten. Ezért az ABC grafit kutatásának nagy jelentősége van, mivel általa megérthetjük a korrelált elektronrendszerek fizikáját, ami akár annak alkalmazásainak fejlődéséhez is hozzájárulhat.

Jelen dolgozatban a romboéderes – hexagonális grafit doménhatárok tanulmányozása vezető atomerő-mikroszkóppal volt a fő feladatom. Új tudományos eredménynek számít, hogy nanométeres felbontásban kimutattam az ABC és ABA régiók közötti áramerősség kontrasztot vezető AFM segítségével. Ezenkívül megfigyeltem egy kontrasztinverziót a tű és a minta közötti feszültség függvényében, amely a két grafit eltérő állapotsűrűségére és így különleges sávszerkezetére vezethető vissza. A mérési kontraszt nagyságrendjét és a kontraszt inverzióját sikerült egy egyszerű számítás segítségével kvalitatíven modellezni.

Munkám lényegesen hozzájárult a romboéderes grafit azonosításának és mérési módszereinek fejlesztéséhez. Megalapoztam a kutatócsoportunkon belül a vezető AFM használatát e kristályok karakterizációjára. Eredményemet egy közeljövőben megjelenő tudományos cikkben tervezzük publikálni. A továbbiakban a munkám első sorban az elméleti modell finomítására fog koncentrálni, figyelembe véve a tű által indukált sávelhajlást, továbbá vizsgálni szeretném azt is, hogy az általam alkalmazott módszer alkalmas lehet-e a minta lokális dőpolásának detektálására.

## Köszönetnyilvánítás

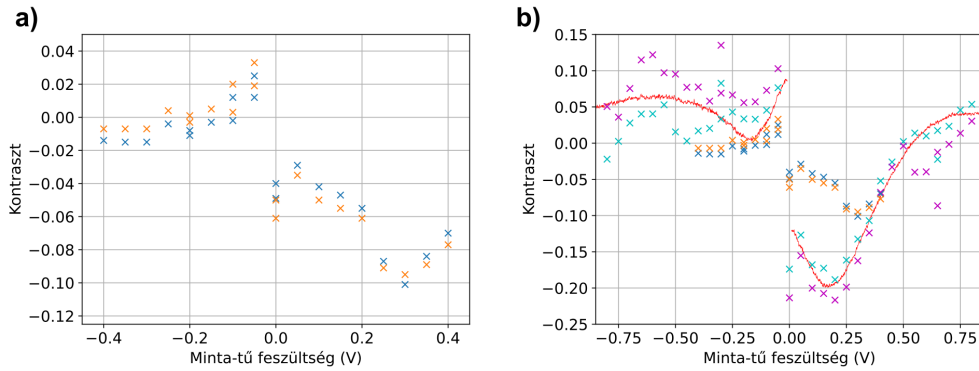
Szeretnék köszönetet mondani mindenekelőtt Kandrai Konrádnak, akinek szakmai és emberi támogatásában részesültem a kutatómunkám során.

Köszönettel tartozom Nemes-Incze Péternek az értékes tanácsadásért, Máriy Krisztiánnak a romboéderes minták készítéséért és a Raman mérésekben nyújtott segítségéért, illetve Tajkov Zoltánnak az állapotsűrűség számításokért.

Úgyszintén hálás vagyok az Energiatudományi Kutatóközpont Nanoszerkezetek Laboratórium többi munkatársának a segítségükért és a lehetőségért, hogy náluk végezhettem a kutatásomat.

## Melléklet

A 7. ábrán látható képek készítése során 0,8 V és -0,8 V közötti tartományban vizsgáltam a domének kontrasztját. Ezt később megismételtam, de ez alkalommal csak 0,4 V és -0,4 V között végeztem méréseket, ugyanakkora, 50 mV-os lépésközökkel. Ezeket a 12. ábrán ábrázoltam, ahol a késsel jelölt adatok az odafelé pásztázás során készült képekből, a narancssárgák pedig a visszafelé pásztázás képeiből lettek kigyűjtve, minden más jelölés pedig ugyanaz, mint a 9. ábra a) paneljén.



12. ábra. Az ABC és ABA rétegződésű domének közötti C-AFM áremerősség kontraszt. Az a) késsel és narancssárgával a C-AFM képekből kigyűjtött adatok a 0,4 V és -0,4 V közötti mérésekből, rendre az odafelé és visszafelé pásztázás képeiből. A b) panelen ugyanaz, kiegészítve a 9. ábra a) paneljén látható adatokkal: pirossal az I/V spektrumokból kapott kontraszt a mintatű feszültség függvényében, világoskékkel és magentával a C-AFM képekből kigyűjtött adatok a 0,8 V és -0,8 V közötti mérésekből

Jól látható, hogy ezen mérés kontrasztja alapvetően hasonlít az előző mérések eredményeire, viszont a kontrasztok abszolútértéke általában kisebb. Ennek valószínű magyarázata az, hogy a két méréshez ugyanazon tűt használtam fel, de a kettő között más méréseket is végeztem vele, így a tű vezető bevonata megkophatott.

## Saját eredmények

A dolgozatom alapját képző kutatás fő célkitűzése az volt, hogy vezető atomerő-mikroszkópiás módszer segítségével olyan módszert dolgozzak ki, amit a kutatócsoport tagja által vizsgált minták feltérképezése során az eddig használt módszerek mellett alkalmazva hozzájárul ehhez a feltérképezési folyamathoz. A kutatásom eredményeképpen a mintákban az ABC-ABA domének határai nanométeres skálán vizsgálhatóak azok eltérő elektromos tulajdonságait kihasználva.

A munka során kutatótársaim által előállított mintákon dolgoztam, általuk készített Raman-mikroszkópos méréseket felhasználva. Szintén egyik kutatótársamtól származtak a 10. ábra a) paneljén bemutatott, elméleti alapon számolt állapotsűrűségek.

Az általam végzett műveletek és mérések, a saját eredményeim:

- A mintákkal való elektromos kontaktusok készítése (indium-ón ötvözzel történő kontaktálás, amiről bővebben a 2.3. alfejezetben írtam), minden, a dolgozatban bemutatott minta esetén.
- Atomerő-mikroszkópiás mérések több üzemmódban, de főleg kontakt vagy PinPont módú C-AFM-et használva, valamint a szintén AFM-el készített spektroszkópiai mérések.
- A spektroszkópiai mérések feldolgozásához használt Python program elkészítése.
- A kapott állapotsűrűség-számolásokból a 3.2. alfejezetben kifejtett számolási műveletek, és a számolások végzéséhez, automatizálásához használt program elkészítése.
- A gyakorlati megalapozása a lokális vezetőképesség-kontraszt használatának a minták feltérképezéshez.

## Hivatkozások

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, „Electric field effect in atomically thin carbon films,” *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [2] I. Hagymási, M. S. M. Isa, Z. Tajkov, K. Máritý, L. Oroszlány, J. Koltai, A. Alassaf, P. Kun, K. Kandrai, A. Pálinkás, P. Vancsó, L. Tapasztó, and P. Nemes-Incze, „Observation of competing, correlated ground states in the flat band of rhombohedral graphite,” *Science Advances*, vol. 8, no. 35, p. eabo6879, 2022.
- [3] F. Joucken, C. Bena, Z. Ge, E. Quezada-Lopez, S. Pinon, V. Kaladzhyan, T. Taniguchi, K. Watanabe, A. Ferreira, and J. J. Velasco, „Direct visualization of native defects in graphite and their effect on the electronic properties of bernal-stacked bilayer graphene,” *Nano Letters*, vol. 21, no. 17, pp. 7100–7108, 2021. PMID: 34415771.
- [4] Y. Yang, Y.-C. Zou, C. R. Woods, Y. Shi, J. Yin, S. Xu, S. Ozdemir, T. Taniguchi, K. Watanabe, A. K. Geim, K. S. Novoselov, S. J. Haigh, and A. Mishchenko, „Stacking order in graphite films controlled by van der waals technology,” *Nano Letters*, vol. 19, no. 12, pp. 8526–8532, 2019. PMID: 31664847.
- [5] S. S. Atri, W. Cao, B. Alon, N. Roy, M. V. Stern, V. Falko, M. Goldstein, L. Kronik, M. Urbakh, O. Hod, and M. Ben Shalom, „Spontaneous electric polarization in graphene polytypes,” *Advanced Physics Research*, vol. 3, no. 5, p. 2300095, 2024.
- [6] S. Zhang, Q. Xu, Y. Hou, A. Song, Y. Ma, L. Gao, M. Zhu, T. Ma, L. Liu, X.-Q. Feng, and Q. Li, „Domino-like stacking order switching in twisted monolayer–multilayer graphene,” *Nature Materials*, vol. 21, pp. 621–626, Jun 2022.

- [7] R. Ariskina, M. Schnedler, P. D. Esquinazi, A. Champi, M. Stiller, W. Hergert, R. E. Dunin-Borkowski, P. Ebert, T. Venus, and I. Estrela-Lopis, „Influence of surface band bending on a narrow band gap semiconductor: Tunneling atomic force studies of graphite with bernal and rhombohedral stacking orders,” *Phys. Rev. Mater.*, vol. 5, p. 044601, Apr 2021.
- [8] H. Wu, X. Yu, M. Zhu, Z. Zhu, J. Zhang, S. Zhang, S. Qin, G. Wang, G. Peng, J. Dai, and K. S. Novoselov, „Direct visualization and manipulation of stacking orders in few-layer graphene by dynamic atomic force microscopy,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 12, no. 30, pp. 7328–7334, 2021. PMID: 34319748.
- [9] Nikon’s MicroscopyU, „Basic concepts and formulas in microscopy.” <https://www.microscopyu.com/microscopy-basics>. Utoljára elérve: 2024. április 18.
- [10] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications*. Cambridge University Press, 1994.
- [11] Croatian-English Chemistry Dictionary & Glossary, „Lennard-jones potential.” <https://glossary.periodni.com/glossary.php?en=Lennard-Jones+potential>. Utoljára elérve: 2024. április 18.
- [12] E. Meyer, H. J. Hug, and R. Bennewitz, *Scanning Probe Microscopy: The Lab on a Tip*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004.
- [13] F. Ohnesorge and G. Binnig, „True atomic resolution by atomic force microscopy through repulsive and attractive forces,” *Science*, vol. 260, no. 5113, pp. 1451–1456, 1993.
- [14] Park Systems, „Park AFM Nanomechanical Mode.” <https://www.parksystems.com/products/park-afm-modes/nanomechanical-modes?i=0>. Utoljára elérve: 2024. április 18.

- [15] C. Girit and A. Zettl, „Soldering to a single atomic layer,” *Applied Physics Letters*, vol. 91, p. 193512, 11 2007.
- [16] C. V. Raman and K. S. Krishnan, „A new type of secondary radiation,” *Nature*, vol. 121, pp. 501–502, Mar 1928.
- [17] Oxford Instruments, „What are the Basic Principles of Raman Spectroscopy?.” <https://andor.oxinst.com/learning/view/article/raman-spectroscopy>. Utoljára elérve: 2024. április 21.
- [18] N. L. Tolman, R. Bai, and H. Liu, „Hydrocarbons in the meniscus: Effects on conductive atomic force microscopy,” *Langmuir*, vol. 39, no. 12, pp. 4274–4281, 2023. PMID: 36935562.