



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNY EGYETEM

Exfoliált 1T-Tantál-diszulfid alagútmikroszkópos vizsgálata

TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT

Szerző:

Brezovcsik Dániel
BME TTK Fizika BSc

Témavezető:

dr. Nemes-Incze Péter
MTA, Energiatudományi
Kutatóközpont,
Topológia Nanoszerkezetekben
Lendület Csoport

Budapest, 2018. Október 26.

Tartalomjegyzék

1. Bevezető	3
1.1. A töltéssűrűség-hullámok	3
1.2. Az átmenetifém-dikalkogenidek	6
1.2.1. Az átmenetifém-dikalkogenidek szerkezete	6
1.3. A tantál-diszulfid	7
1.3.1. TSH állapotok a TaS ₂ -ben	8
1.3.2. TSH állapotok rétegvastagság-függése	9
1.4. Mérési módszerek	9
1.4.1. Az AFM rövid bemutatása	10
1.4.2. Az STM rövid bemutatása	11
1.5. Mintapreparációs módszerek	14
2. Eredmények	18
2.1. AFM vizsgálatok légekőri nyomáson	18
2.2. STM mérések vákuumban	20
2.2.1. A minta feltérképezése	21
2.2.2. A TSH szerkezet	22
2.2.3. További jelenségek	26
3. Konklúzió	30
4. Köszönetnyilvánítás	31

Kivonat

Egyes fémek és félfémek esetében az elektronok által képzett Fermi folyadék egy kritikus hőmérséklet alatt instabillá válik. Egy ilyen instabilitás a töltéssűrűség-hullám (TSH), amely egy új periodikus kvantum állapota a Fermi folyadéknak és leginkább egy vagy kétdimenziós elektron rendszerekben jelenik meg. Napjainkban egyre nagyobb jelentősége van az ilyen alacsony dimenziós elektron rendszereknek, úgy az alap kutatásban, mint az alkalmazások terén. Ilyen alacsony dimenziós rendszereknek számítanak a réteges szerkezetű anyagok, amelyek egyszerű exfoliációs módszerekkel könnyen vékonyíthatók. Ezáltal kísérletileg elérhetővé vált, az akár egy elemi cella vastag rétege vizsgálatára.

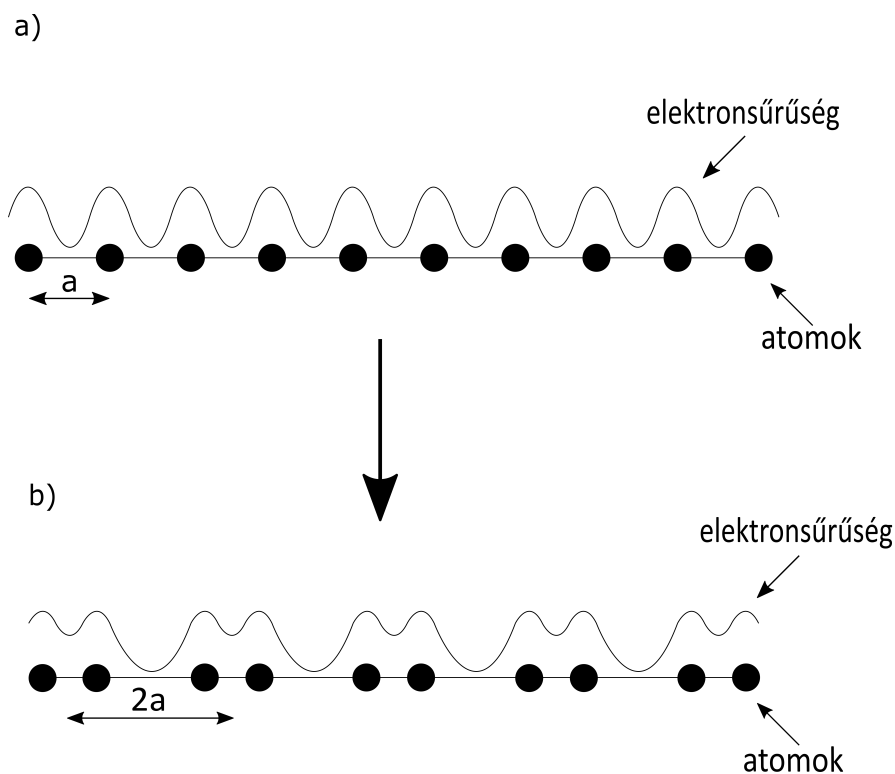
Egy ilyen réteges szerkezetű anyag a Tantál-diszulfid (TaS_2), amelyről már régóta ismert, hogy az 1T allotrópjája szobahőmérsékleten is TSH állapotban van. Mivel a legtöbb réteges anyag erős elváltozást mutat a fizikai tulajdonságaiban, ha egy elemi cella vastagságban vizsgáljuk, érdemes követni a TaS_2 TSH állapotának a változásait a kristályok vastagságának függvényében. Azonban a néhány rétegű TaS_2 -re jellemző a relatív gyors oxidáció, így ez erősen megnehezíti a kísérleteket. Dolgozatomban erre a problémára kerestem választ azért, hogy vákuum (10^{-8} mbar) körülmények között exfoliáltam TaS_2 kristályokat. Az exfoliációs kísérletek eredményeit, optikai mikroszkópos, atomerő mikroszkópos, valamint nagyvákuumban pásztázó alagútmikroszkópos vizsgálatok segítségével követtem.

1. Bevezető

A grafén 2004-es felfedezése felélénkítette a kutatók érdeklődését a kétdimenziós anyagok iránt, nem véletlenül, hiszen ezeknek az anyagoknak gyökeresen más tulajdonságaik lehetnek, mint a háromdimenziós, kristályos változatuknak. Azonban nem csak az egy atom vagy elemi cella vastag anyagoknak változnak meg a fizikai tulajdonságai, hiszen már évtizedek óta ismerünk olyan jelenségeket és állapotokat, amelyek főleg ún. alacsony dimenziós anyagi szerkezetekben, például réteges szerkeztű kristályokban fordulnak elő és amelyek újra a kutatások témájává válhatnak. Egy ilyen állapot a töltéssűrűség-hullám (TSH) állapot, amely a szupravezetéshez hasonlóan a fémes kristályokban levő Fermi-folyadék alacsony hőmérsékleten jelentkező instabilitásának periodikus megnyilvánulása. Az elmúlt néhány évtized kutatása során újra előtérbe került ennek a fizikai állapotnak a tanulmányozása, hiszen a kétdimenziós anyagokat előállítani képes eljárások fejlődésével a TSH állapot különböző változatait számos anyagban megfigyelhetjük akár egy- vagy néhányréteg vastagságú mintákban. Utóbbi azért is fontos, mert a néhány elemi cella vastag rétegek fizikai mérete és környezettel való kölcsönhatása, vagy további vékonyítása hatással bír a kristály fizikai tulajdonságaira és így a TSH állapotra. Így úgymond finom-hangolni lehet a rendszer elektronszerkezetét [1].

1.1. A töltéssűrűség-hullámok

Alacsony hőmérsékleteken, egy dimenziós fémek illetve félfémek Fermi szintjéhez közeli elektronok állapotai nem stabilak [2]. Az instabilitás oka az, hogy egy ilyen egyszerű, egydimenziós esetben a töltéshordozóknak energetikailag kedvezőbb egy térben periodikus töltéssűrűség függvény szerint elrendeződniük. Ez az új periodicitás megnöveli az elemi cella méretét.



1. ábra. Peierls-átalakulás egydimenziós fémben: a) elektronfonon kölcsönhatások figyelmen kívül hagyásával leírható elrendezés; b) Peierls-instabilitás miatt létrejött periódusduplázás (dimerizálódás).

Az 1. ábrán látható módon elektron-elektron és elektron-fonon kölcsönhatásoktól eltekintve a vizsgált anyag egy egydimenziós rácsban a rácsállandóval rendelkezik. A töltéssűrűség is ezt az alap periodicitást követi. Ekkor az elektron állapotok a Fermi-szintig be vannak töltve. Ha viszont figyelembe vesszük az elektron-fonon kölcsönhatásokat, energetikailag kedvezőbb lehet egy dupla periódusú rács-elrendezés kialakulása. Az elektronok energiája csökken a sávfelszakadás következtében, és amennyiben ez az energia-csökkenés abszolút értékben nagyobb, mint a rácsot felépítő ionok elmozdításához (tehát a rács deformálásához) szükséges energia, akkor egyértelműen ez az állapot fog megvalósulni, tehát a szupravezetéssel ellentétben, egy szigetelő állapot alakul ki a sávfelszakadás miatt. Ezt a fajta deformációt Peierls-torzulásnak nevezzük, amely leginkább egydimenziós vagy kvázi egydimenziós fémekben és félfémekben játszódik le, alacsony hőmérsékleten. Figyelembe kell venni ugyanis, hogy magasabb hőmérsékleteken a termikus gerjesztése az elektronoknak csökkenti az átrendeződés következtében létrejött energianyereséget, ezért csak egy kritikus hőmérséklet alatt (anyagtól függően) létezik stabil TSH állapot.

Az egydimenziós anyagokon (polimerek, stb.) túlmenően tömbi fémekben ill. félfémekben a TSH állapot kialakulását elősegíti ha az anyag kristályszerkezete anizotróp. Réteges szerkezetű fémek és félfémek képeznek egy ilyen anyagcsaládot. Ilyen anyagokban viszonylag laza kötéssel kapcsolódnak egymáshoz a kristálysíkok, vagyis az atomi síkok közötti kémiai kötés legalább egy nagyságrenddel gyengébb mint a síkon belül (pl: grafit). Így az elektronok sokkal nagyobb valószínűséggel fognak a kristály síkokkal párhuzamosan elmozdulni, mint hogy rá merőleges irányban mozogjanak [4]. Ez megteremt egy kvázi kétdimenziós elrendezést erősen anizotróp elektronszerkezettel. Az így kialakult a kvázi két-dimenziós Fermi felület még nem elegendő feltétel a TSH kialakulására. TSH olyan réteges anyagokban jelenik meg, ahol a kristály síkokon belül is erősen anizotróp a töltéshordozók mozgása. Ezen esetben kialakulhat olyan "kvázi 1D" Fermi felület ami nagyon hajlamos a TSH instabilitásra, a fent tárgyalt egyszerű, kvalitatív model szerint.

Az ilyen kvázi egydimenziós elektronszerkezettel rendelkező anyagok Fermi-felületének jelentős tulajdonsága az illeszkedő Fermi-felületek, ami azt jelenti, hogy a felületnek léteznek párhuzamos felületelemei, amelyeknek számos olyan pontpárja van, amely egy adott hosszúságú és irányú q vektorral összeköthető. Másképpen megfogalmazva, egy megfelelő q vektorral eltolva a Fermi-felület egy megfelelő tartományát, az fedésbe hozható az átellenes oldali tartománnyal. Egydimenziós modellünkben a Fermi-felület két pontból áll, $\pm k_F$ hullámszámvektorral, amely felületről így már belátható, hogy rendelkezik az illeszkedő tulajdonsággal, az egyik pont fedésbe hozható a másik ponttal egy eltolással. A legtöbb szilárdtest, amelyben megfigyeltek már TSH állapotot, a Fermi-felületük hasonlóképpen rendelkezik az illeszkedő (nesting) tulajdonsággal, ami alapvető fontosságú. Az ilyen Fermi-felülettel rendelkező anyagoknak az elektronszerkezete a fent tárgyalt kvázi egydimenziós rendszert követi. Ez azt is jelenti, hogy a kvázi egydimenziós elrendezés kitüntetett irányában levő szomszédos atomokhoz tartozó hullámfüggvények átfedése lényegesen nagyobb, mint az arra merőleges irányokban [3], az így kialakult rendszer pedig a TSH állapot kialakulását elősegíti. Azonban fontos kiemelni, hogy nem magyarázható minden rendszerben a TSH kialakulása a Fermi-felület illeszkedés jelenlétével, tehát a TSH állapot jelenléte és a Fermi-felület illeszkedés fennállása között nincs egyértelmű összefüggés [6][7]. A TSH állapot kialakulásának általános mechanizmusa jelenleg is aktív kutatási terület.

1.2. Az átmenetifém-dikalkogenidek

A bevezetőben említett alacsony dimenziós, réteges szerkezetű anyagok közé sorolhatjuk az átmenetifém-dikalkogenideket (ÁFD), amelyek valóban nem véletlenül kerültek újra a tudományos élet kitüntetett figyelmébe. Többféle TSH állapotok mellett megfigyelhetünk bennük félvezetést vagy szupravezetést is [8], valamint igen ígéretes lehetőségeket rejtenek az alkalmazási területei is, éppen ezért az elmúlt években számos kutatás foglalkozott az alkalmazási lehetőségekkel fotovoltaiikus eszközökben, energia- és memóriatárolásban és számtalan egyéb területen [1]. További érdekes és kedvező tulajdonságuk az ÁFD-nek, hogy ezeket az anyagokat könnyedén tudjuk exfoliálni [9], és így a kristály méretét változtatni (akár egy elemi cella vastagságúra csökkenteni), aminek következtében lehetőség nyílik a rájuk jellemző fizikai tulajdonságokat a rendszer fizikai méretének függvényében vizsgálni.

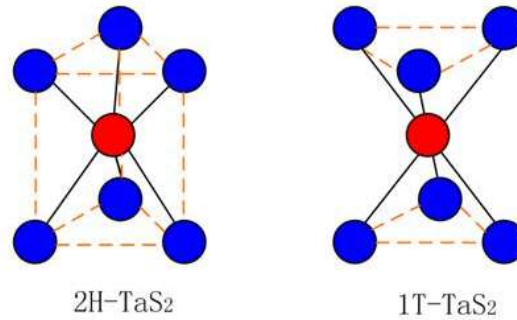
1.2.1. Az átmenetifém-dikalkogenidek szerkezete

Az ÁFD-ek általános képlete MX_2 , ahol M egy átmeneti fém atomot jelöl (Mo, V, Ta, stb.), X pedig egy kalkogenid atomot (S, Se, Te). Az ÁFD-ek alkotta kristályok egyes rétegei egy középső átmeneti fémből alkotta rétegből és két, ezt közrefogó kalkogenid rétegből épülnek fel. A szendvicsszerűen felépített molekulásíkok egymáshoz laza Van der Waals-kötéssel kapcsolódnak, míg a síkbeli molekulák között erős kovalens kötés létesül. Az egy rétegen belüli atomok is többféleképpen helyezkedhetnek el egymáshoz képest, valamint a Van der Waals-kötéssel összekapcsoló rétegek is különbözőképpen lehetnek pozícionálva, az allotróp módosulat függvényében.

Ez a felépítés a TaS_2 , $TaSe_2$, VS_2 , stb. esetében egy olyan anizotróp elektronszerkezetet idéz elő, amiben a fentebb tárgyalt Peierls-átalakulás végbe mehet, a megfelelő körülmények között, továbbá az atomi rétegek közötti, viszonylag gyenge kölcsönhatás lehetővé teszi az exfoliációt.

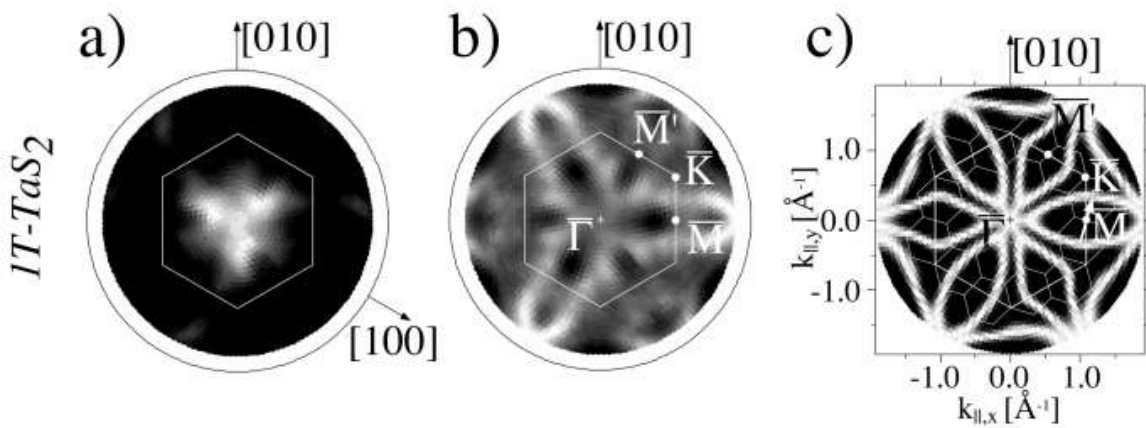
1.3. A tantál-diszulfid

Jelen dolgozat tárgya az 1T-TaS₂, amely egy tantál és két kén atomból álló átmenetifém-dikalkogénid. A TaS₂ két leggyakoribb allotróp módosulata az 1T és a 2H, de 3R, 4H és 6R módosulatok is léteznek [10]. Az 1T és 2H fázisok közötti különbség a tantál és a kén atomok egymáshoz viszonyított elhelyezkedéséből származik (2. ábra).



2. ábra. A TaS₂ 1T és 2H állapota [11].

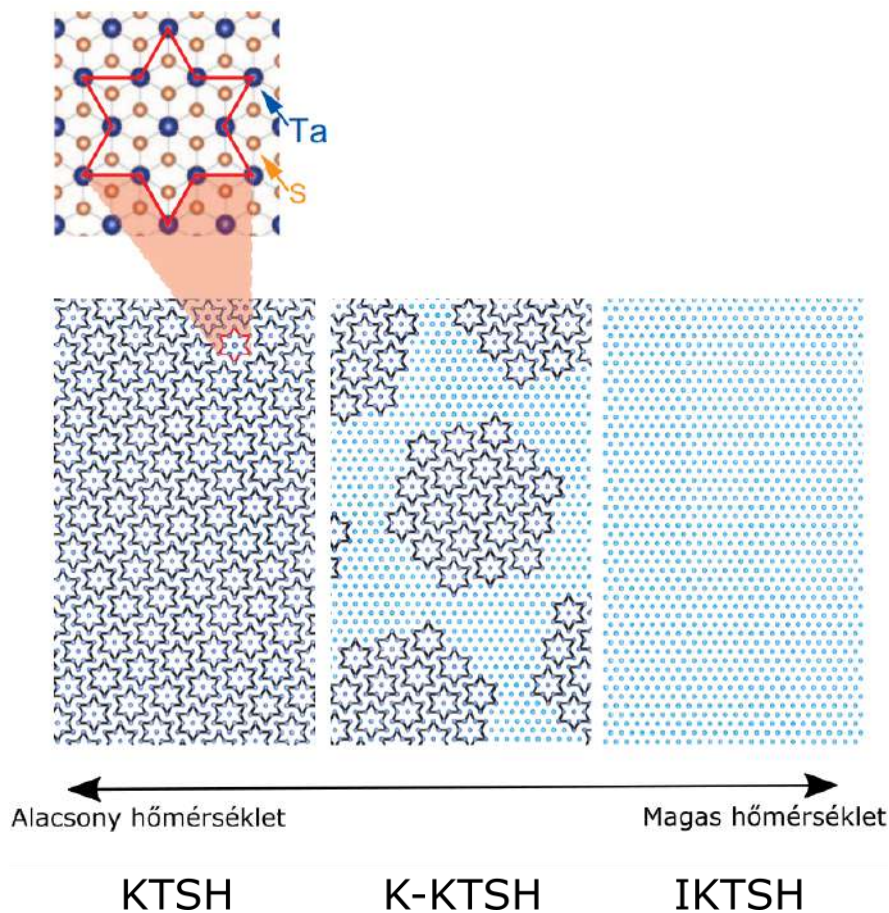
A TaS₂-re is jellemző az illeszkedő Fermi-felület (3. ábra), a rekonstruált felület számos, eltolással egymással fedésbe hozható felület tartományt tartalmaz. Tehát, az anyagra jellemző a kvázi egydimenziós elektronszerkezet, amely valószínűsíti egy kritikus hőmérséklet alatti TSH állapotot.



3. ábra. Fermi-felület leképezés eredménye ARPES (szögfelbontásos fotoemissziós spektroszkópia) méréssel 1T-TaS₂ esetében nyers adatokkal (a), rácsvektorok irányában vett normálás után (b) illetve töltéssűrűség-függvény szimuláció hozzáadásával, a Brillouin-zóna feltüntetésével (c) [6].

1.3.1. TSH állapotok a TaS₂-ben

A TaS₂ kiemelten fontos tulajdonsága, hogy szobahőmérsékleten is megfigyelhető benne TSH állapot, ami mind a jelenség kutatását, mind a későbbi alkalmazását megkönnyíti. A tömbi TaS₂-ben megfigyelhető kommenzurábilis, közel kommenzurábilis és inkomenzurábilis TSH állapot is, ami - ahogy majd látni fogjuk - nem csak a már említett hőmérséklettől, de a rétegvastagságtól is függ [12]. Általánosságban megfigyelhető, hogy alacsony hőmérsékleten a nem torzult ráccsal kommenzurábilis TSH állapot jelenik meg (KTSH), magasabb hőmérsékleten ez átalakul közel kommenzurábilissá (K-KTSH), még magasabb hőmérsékleten inkomenzurábilissá (IKTSH), egy maximális hőmérséklet után pedig megszűnik a TSH állapot jelenléte (4. ábra). Kristályban melegítés esetén 220 K hőmérsékletig a kommenzurábilis TSH állapot - ami 13 Ta atomot tartalmazó, Dávid-csillag alakú halmazokba rendeződött szerkezetet mutat - a jellemző.

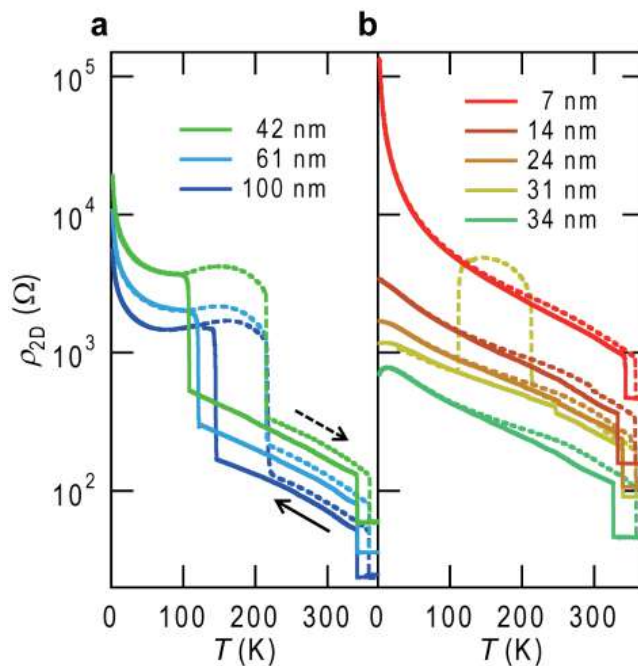


4. ábra. TSH állapotok hőmérsékletfüggése. Tömbi szerkezet esetén, normál körülmények között az átalakulások kritikus hőmérsékletei melegítés esetében 220 K (KTSH \rightleftharpoons K-KTSH) és 350 K (K-KTSH \rightleftharpoons IKTSH) [13].

220 K körül a Dávid-csillagszerű halmazok egy nagyobb hatszögrácsba rendeződnek, ezt nevezzük közel kommenzurábilis TSH állapotnak, amely körülbelül 350 K-ig stabil, tehát szobahőmérsékleten is ez a K-KTSH állapot fog megvalósulni, ami 350 K-nél melegebb hőmérsékleteken átalakul inkommenzurábilis TSH állapottá [13].

1.3.2. TSH állapotok rétegvastagság-függése

Az alább bemutatott példa jól szemlélteti, hogy a rétegvastagság is szerepet játszik a TSH állapotok átalakulásában. A kristály vastagságát csökkentve csökkenthető a KTSH-KKTSH átmenet hőmérséklete, sőt, a 40 nm-nél vékonyabb TaS₂ rétegek megőrzik K-KTSH állapotukat, és így alacsony ellenállásukat 0 K-ig lehűtve (5. ábra), vagyis egyfajta túlhűtött K-KTSH állapotot lehet előidézni, a megfelelő hűtési sebesség mellett (1 K/perc) [12].



5. ábra. Az ellenállás hőmérsékletfüggése, különböző rétegvastagságú kristályokra [12].

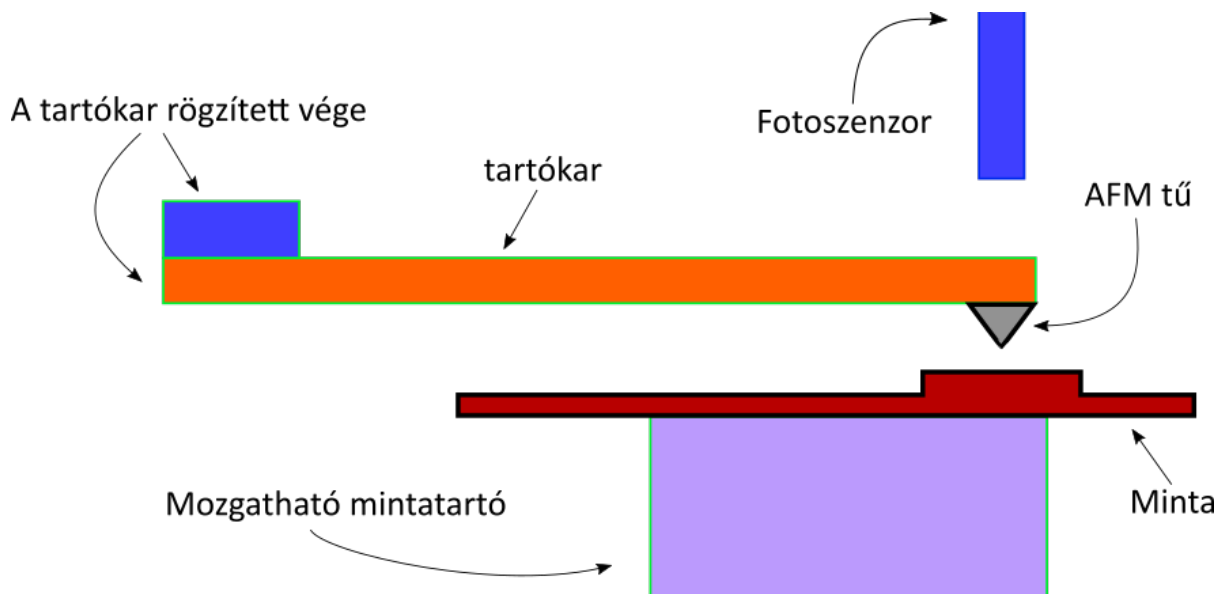
1.4. Mérési módszerek

Dolgozatomban összefoglalom a pásztázó alagútmikroszkóppal (Scanning tunneling microscope, STM), atomerő-mikroszkóppal (Atomic force microscope, AFM) illetve optikai mikroszkóppal végzett méréseim eredményét az aranyra exfoliált 1T-TaS₂ mintákon. Ehhez röviden bemutatom ebben a fejezetben a két legfontosabb, általam használt mérési eljárást, módszert, valamint az ezekhez igénybe vett eszközöket, az atomerő-mikroszkópot

(Atomic Force Microscope, AFM) és a pásztázó alagútmikroszkópot (Scanning tunneling microscope, STM).

1.4.1. Az AFM rövid bemutatása

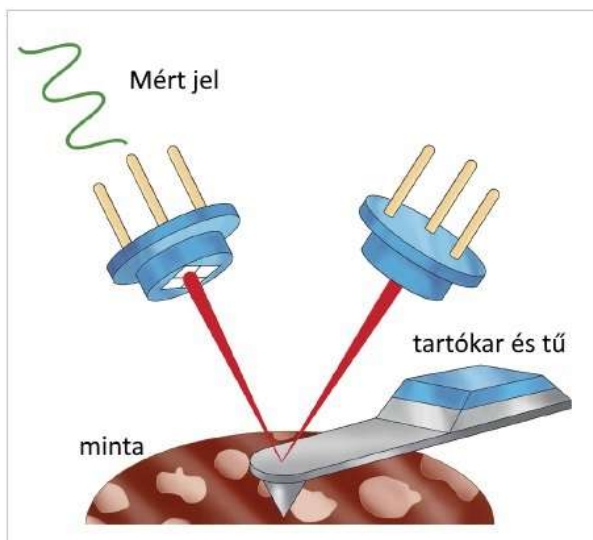
Az atomerő-mikroszkópia lényege az adott minta felületéről való - elsősorban topográfiai - információszerzés. Ez az információgyűjtés a felület, és a mikroszkóp tűje közötti kölcsönhatásból származó erő mérésén alapul. A mikroszkóp tűjét a felszínhez közelítve, egyre jobban mérhetővé válik a tű és a minta felszíne közötti vonzó jellegű Van der Waals-kölcsönhatás. Tovább közelítve a tűt a Van der Waals-kölcsönhatásból származó erőhatás növekedik, ám egy bizonyos határtávolságon belül dominánsá válnak a távolságban jóval rövidebb úton lecsengő, ám erősebb, taszító jellegű kölcsönhatások, mint például a Coulomb-kölcsönhatás.



6. ábra. Az AFM vázlatos felépítése. A főbb elemek a piezoelektromos mintamozgatóegység, a lézerforrás, a fotodióda és az ahhoz tartozó vezérlő elektronika, valamint a tartókar és a végén a tű.

Az AFM tű egy rugalmas tartókar végén helyezkedik el, így a tű a mintával való kölcsönhatások miatt kialakult erőhatások miatt elmozduláskor tulajdonképpen meghajlítja ezt a tartókart. Amennyiben ismerjük a tartókar rugóállandóját, az elhajlás mértékét mérve következtethetünk a tűt ért erőre. Az elhajlás mértéke nagy pontosságú optikai rendszerrel mérhető, ami a gyakorlatban egy, a tartókar végére irányított lézernyaláb visszaverődött komponensét mérő fotodetektorral valósul meg [7. ábra]. A visszaverődött nyaláb eredeti pozíciójához képesti elmozdulását a fotodetektoron mérve tehát visszakö-

vetkeztethető a tartókar elhajlása, amiből az AFM tűre ható erő és az ahhoz tartozó tű-minta távolság kiszámolható.



7. ábra. A tartókar meghajlásának mérése vázlatosan bemutatva [14].

Többféle mérési mód szerint is vizsgálhatóak a minták. Szobahőmérsékleten, normál körülmények között az ún. kopogtató-módot (tapping mode) érdemes használni a legtöbb esetben. A tapping mode használatával a tartókar rezonanciafrekvenciájához közeli frekvenciával oszcilláltatjuk a tartókart a minta felett úgy, hogy az AFM tű a felülethez is hozzáérjen egy rezgési periódus során. Pásztázva a tűt a minta felületén, miközben a rezgési amplitúdót állandó értéken tartja a vezérlő elektronika, feltérképezhető a minta felületi topográfiája. További módok a közvetlen- illetve közvetett érintkezési-mód (contact és non-contact mode). Előbbi esetében a tartókar elhajlását, és így a rá ható erőt állandó értéken tartjuk, így végigpásztázva a felületet az AFM tű leköveti a felület topográfiai változásait. Utóbbi esetben a tartókart a letapogató-móddhoz hasonlóan a felület felett oszcilláltatjuk, ám nem érintkeztetjük a tűt a minta felületével. Ekkor, ha a tű a mintához elég közel kerül, a rá ható erőhatások miatt megváltozik a rezonanciafrekvenciája, amely a rezgés amplitúdójának megváltozásával jár, amelyből már következtethetünk a tű-minta közötti erőhatás nagyságára és így a köztük levő távolságra is.

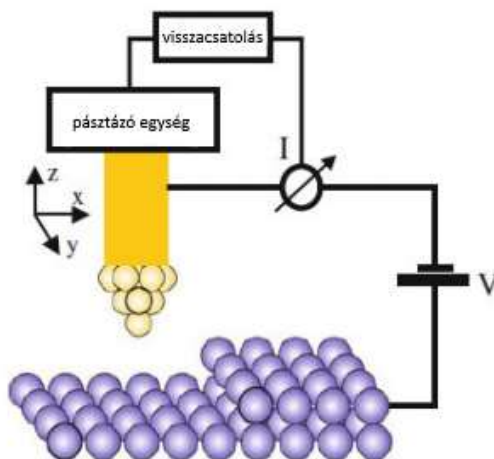
1.4.2. Az STM rövid bemutatása

Dolgozatom szemponyjából a legfontosabb mérési metódus a pásztázó alagútmikroszkópia volt, ugyanis ezzel vizsgáltam az exfoliált TaS₂ minták TSH állapotait vákuumkamrabeli pásztázó alagútmikroszkóp (STM) segítségével.

Az STM működése az alagúteffektuson alapszik. Az AFM-hez hasonlóan (valójában az STM-et találták fel és használták előbb, így inkább az AFM hasonlít sok szempontból az STM-hez) itt is egy hegyes fém tűt (Platina-Iridium vagy Volfrám általában) használunk a vizsgált minta felületéről való információszerzéshez. Amennyiben a piezoelektromos mozgatóegység segítségével a tű-minta távolságot csökkentjük szubnanométeres ($\sim 5\text{Å}$) nagyságrendig, bár a tű és a minta között még mindig vákuum található, a kettő közé kapcsolt elektromos tér hatására a felület és a tű atomilag hegyes vége között áram kezd folyni az alagúteffektusnak köszönhetően. Ez az áram nA nagyságrendű, lényegében a tű mintához legközelebbi atomján keresztül folyik.

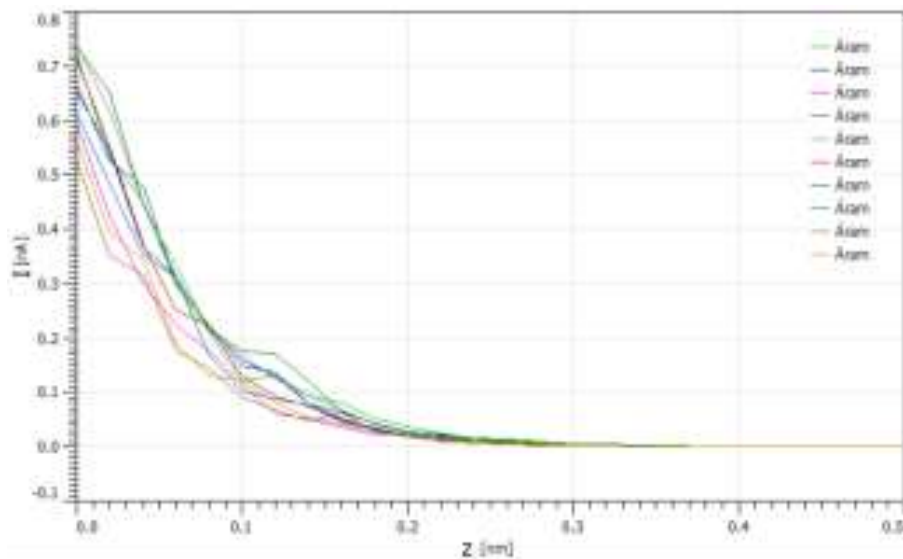
$$I \propto \int_0^{eV_{\text{bias}}} \rho_t(E) \cdot \rho_m(E - eV_{\text{bias}}) \cdot e^{-\kappa z} dE \quad (1)$$

A (1) egyenlet kifejezi az alagútáram függését a tű ($\rho_t(E)$) és a minta ($\rho_s(E)$) állapotsűrűsége és az energia függvényében. Ahogyan a [9.ábra] is mutatja, az alagútáram a tű-minta távolsággal (z) exponenciálisan csökken. A kapcsolt feszültség (V_{bias}) a rendszer Fermi-energiáit egymáshoz képest eltolja, ami azért fontos, mert e nélkül a két elektromosan vezető között nem folyhatna konstans áram, mivel a közelítés utáni kezdeti töltéshordozó áramlás külső feszültség hiányában kiegyenlíti a rendszer E_F energiáit, így tehát vezető fémek esetében az elektronok által legmagasabban betöltött állapotokhoz tartozó energiaértékek megegyeznének.



8. ábra. Az STM felépítésének vázlatos ábrázolása [15].

Esetünkben a tűt a piezoelektromos mozgatóegység mozgatja, aminek segítségével akár 1Å -nél is kisebb mértékű elmozdításokat lehet pontosan végrehajtani. A tű és a minta között folyó alagútáram exponenciális jellege miatt a tű-minta távolság Å nagy-



9. ábra. Tipikus, ún. $I(z)$ spektroszkópiával készült távolság-áram függvény. A mérés során a tűt 5\AA -re eltávolítottam a minta felületéről. Látható, hogy alig több, mint 1\AA távolodás az áram tizedére való csökkenésével jár.

ságrendű megváltozása az áramban egy nagyságrendű változást okoz [9. ábra]. Ez azért is előnyös, mert így a minta felületéhez legközelebbi tű-atom fog csak hozzájárulni az alagútáramhoz.

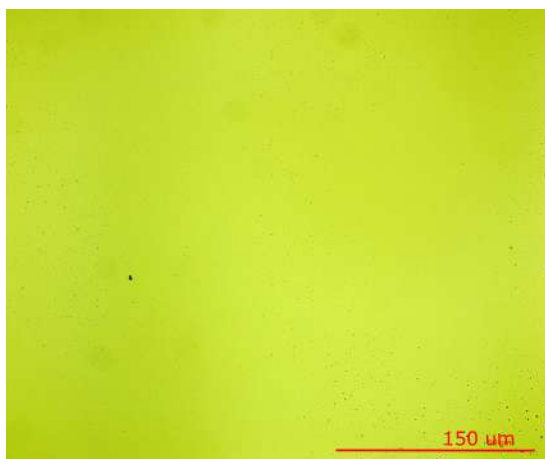
Az STM képképző üzemmódja az AFM közvetlen érintkezéssel módjához hasonló. Ez esetben a kialakult alagútáramot állandó értéken szeretnénk tartani, így a minta felületén pásztázva az STM tűvel a tű leköveti a minta lokális állapotsűrűség-változásait, ami általában a valós topográfiai szerkezetéről közvetett információt ad. Észrevehető, hogy a TSH állapotok megfigyelése esetén nem topográfiai változásból ered a lokális állapotsűrűség megváltozása, vagyis közvetlenül a töltéssűrűség változásait mérjük.

További jelentős üzemmódja az STM-nek a spektroszkópia üzemmód, amellyel a lokális állapotsűrűséget mérhetjük az elektron energiáinak függvényében. Ez az adott pontokban való áram-feszültség görbék felvételével érhető el, amelynél a tű-minta közötti feszültséget változtatva rögzítjük a mért áramértékeket. Mivel a mért alagútáram a minta Fermi-nívója és a bekapcsolt feszültséggel arányos energia közötti állapotsűrűséggel arányos, a felvett görbe ábrázolja a két energia közötti állapotsűrűséget az energia függvényében. Ebből eredeztethető a differenciált áram-feszültség függvény, amely közvetlenül a minta feszültséggel arányos energián való állapotsűrűségről ad információt.

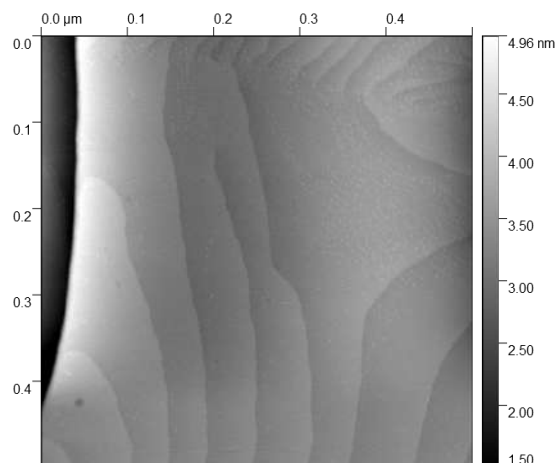
1.5. Mintapreparációs módszerek

A mintakészítés célja egy olyan, STM (Scanning Tunneling Microscope) és AFM (Atomic Force Microscope) kompatibilis minta létrehozása, amely arany felületen tartalmaz tantál-diszulfidot, lehetőleg monorétegeket is. A MTA EK, Nanoszerkezetek Osztályon végzett legújabb erre irányuló kutatások igen ígéretesnek mutatják az aranyra való exfoliálás módszerét ÁFD-ek esetében, ugyanis a "hagyományos" ún. scotch-szalag módszerével előállított egy- és vékonyrétegek méreténél nagyságrendekkel nagyobb, néhány száz mikron átmérőjű egyrétegeket is elő lehet állítani. Ezt az teszi lehetővé, hogy az ÁFD-ek esetében az ÁFD kristály legalsó, vagyis az arany felülettel érintkező atomi rétege erősebben kapcsolódik az arany felülethez, mint ahogyan a saját szomszédos tömb-beli rétegéhez [16]. Mindkét mikroszkóp esetében maximum 5 mm oldalhosszúságú mintát tudunk vizsgálni, így nagyjából ekkora szilícium mintatartókat vágtam ki nagy tisztaságú szilícium lemezekből.

Végső mintánkként arany szubsztráton levő exfoliált TaS_2 -t szeretnénk előállítani, tehát a szilícium mintatartó lemezek felületére arany felületet kell ráragasztani. Ehhez vékony aranyréteggel bevont csillám lemezeket használunk fel, melyeket először is irányított lánggal (pl. egy lángpisztoly segítségével) hőkezelünk. A hőkezelés folyamata alatt egyenletes sebességgel pásztáztam az aranyozott felületet, éppen annyira felhevítve azt, hogy látható izzásba kezdjen a lemezke. Néhány perc alatt ez a technika elegendően simává és szennyeződésmentessé teszi a felületünket. Fontos megjegyezni, hogy az arany nem ezen oldalára fog kerülni a TaS_2 kristály, ezt az oldalt a következő lépésben a szilícium mintatartó felületével szeretnénk összeragasztani.



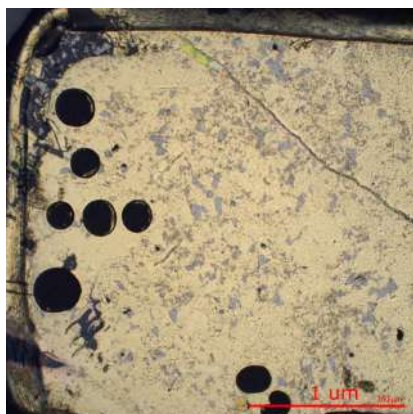
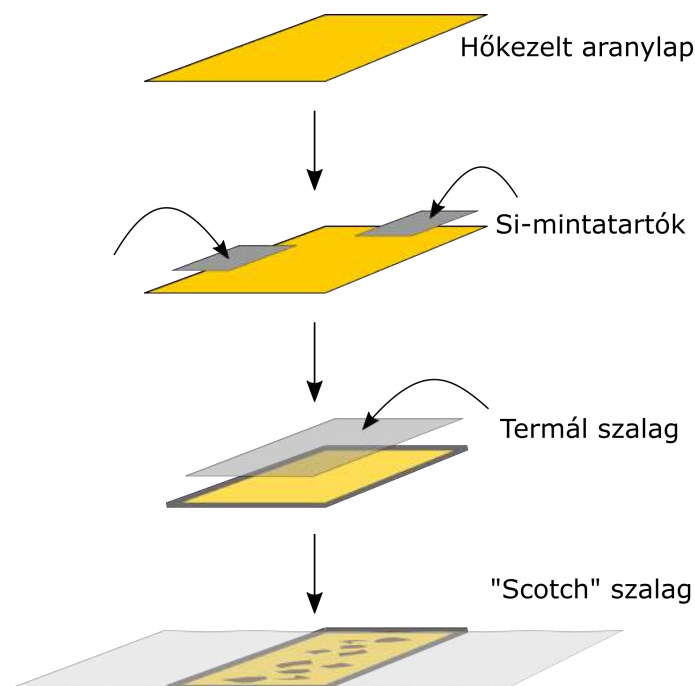
(a) Hőkezelt aranylap felülete optikai képen 20x-os nagyításban, a makroméretű szennyeződések száma minimális



(b) Hőkezelt aranylap felülete 500 nm-es ablakban felvett STM képen.

10. ábra

Hőkezelés után a szilícium mintatartó hátoldalát bekarcoljuk, és a felületére a már korábban kikevert epoxigyanta ragasztót csepegtetünk és oszlatjuk el a karcokon. Ezzel a bekarcolással keletkezett mélyedésekbe is bejut a ragasztóanyag, aminek következtében könnyebben ragad meg a felületen az aranyréteg. A beragasztózott mintatartókat ezután a hőkezelt arany felületre rakjuk, majd 1 órán át 180 fokra előmelegített melegítőlapra rakjuk melegedni. Ekkor az epoxi ragasztó megköt, a mintatartó teljesen ráragad az aranyozott felületre. Az aranyozott csillám lemezről könnyedén lepattinthatjuk a mintatartót, és mivel az epoxigyanta magával rántja az aranyréteget is, most már a szilícium felületén van egy tiszta és sima aranyrétegünk, mely aranyréteg eddig nem érintkezett közvetlenül külső behatásokkal, így várhatóan kevés szennyeződést tartalmaz. Továbbá a csillám közel atomilag sima felületének köszönhetően az arany felülete is atomilag sima lesz, ~ 100 nm-es tartományban, (111) kristály lépcsőket képezve [10.(b)].

(a) TaS₂ kristály [17].(b) Exfoliált minta optikai képe
2.5x-ös nagyításban.

(c) A mintakészítés vázlatos folyamata.

11. ábra

Az így előkészített arany felületre TaS₂ kristályokat exfoliálunk. Az exfoliációt előkészítvén TaS₂ kristályokat viszünk fel egy termálszalag (hő hatására elengedő ragasztó) felületére, majd ezt rányomjuk az arany mintánkra. A szalagot tartalmazó mintát 90-95 Celsius fokra melegítjük fel, ezáltal a termálszalag felenged, a felületen hagyva a szalagban ragadt kristályokat, ezután óvatosan eltávolíthatjuk. Utolsó lépésként ragasztószalagot helyezünk a felületre, amivel a végső exfoliációt végrehajthatjuk. Ennek a lépésnek a jelentősége a vastag kristályok felületről való eltávolítása. Így a TaS₂ kristályokat elszakítjuk a felülettől, viszont az ÁFD-ek és az arany közötti kölcsönhatás korábban tárgyalt tulajdonságai miatt a kristályok letétele után számos mono- és vékonyréteg marad az arany felületen. A kristályok helyén lenyomatokat látni optikai mikroszkóppal, ezeken a helyeken érdemes AFM/STM segítségével keresni vékonyréteg TaS₂-t. A vizsgált anyagunk azonban igen gyorsan oxidálódik levegőn normál körülmények között, valamint könnyedén megköt a felületén egyéb szennyező anyagokat is, amik rendkívül megnehezítik

az STM-el és AFM-el való vizsgálatokat. Éppen ezért vákuumban érdemes ezt az utolsó lépést, az exfoliálást végrehajtani, majd utána is vákuum körülmények között szeretnénk mérni a mintákat.

A vákuumbeli exfoliációhoz előkészítettünk egy alufólia kosarat, aminek a feladata az, hogy belerakjuk az exfoliálás után a már nem kellő eszközöket, és így biztonságosan kivehetjük majd a minta mérőberendezésbe való behelyezése után a vákuumkamrából. Egy horog alakú, 2-3 cm hosszúságú rézpálcára rátekertünk egy ragasztószalagot, de egy körülbelül 1 cm-es szalagrészt szabadon hagytunk, amit aztán rányomtunk a mintára. Ezek után helyeztük be az alumínium kosarat és a mintánkat a vákuumkamra preparációs terébe, ahol a megfelelő nagy vákuumú nyomás kialakítása után exfoliáltunk, a rézpálcát a ragasztószalaggal együtt a kosárba helyeztük, a mintatartóból a mintánkat kivettük, majd behelyeztük az STM mintatartójába, ami így mérésre készen állt.

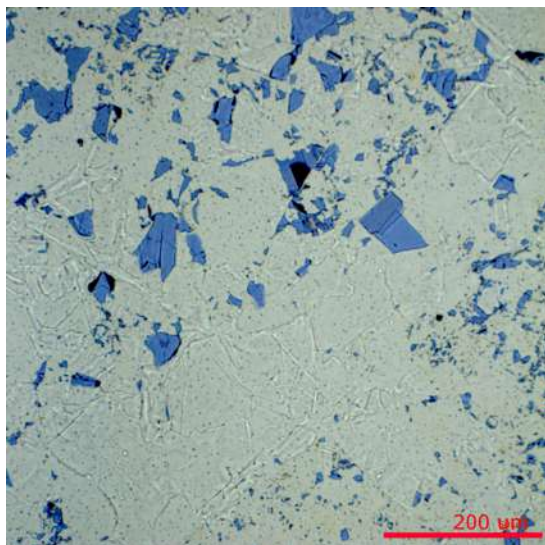
2. Eredmények

Munkám során több mintát is készítettem, így több, különféle módon elkészült mintát is megvizsgálhattam. Az első néhány mintát levegőn exfoliáltam, így egyszerűen meg tudtam vizsgálni optikai mikroszkóppal illetve szobahőmérsékleten végzett AFM mérés segítségével. Ezek tanulsága szerint valóban lehetséges az általam alkalmazott minta-preparációs technikával előkészített mintákon nagy felületen létrehozni egy- és vékonyréteg TaS_2 -t, melyek optikai mikroszkóppal vizsgálva halvány lenyomatokként látszódnak [12.(a), (b)]. A mintakészítési eljárás magában hordozza a hiba lehetőségét, az exfoliáció nemcsak a TaS_2 kristályokat, de helyenként az aranyfelületet is feltépi, valószínűleg a tökéletlen mintatartó ragasztásnak köszönhetően [13.(b)], de általában így is sikerült számos lenyomatot megfigyelni a mintákon. Ezeket a lenyomatszerű területeket vizsgáltam meg AFM segítségével.

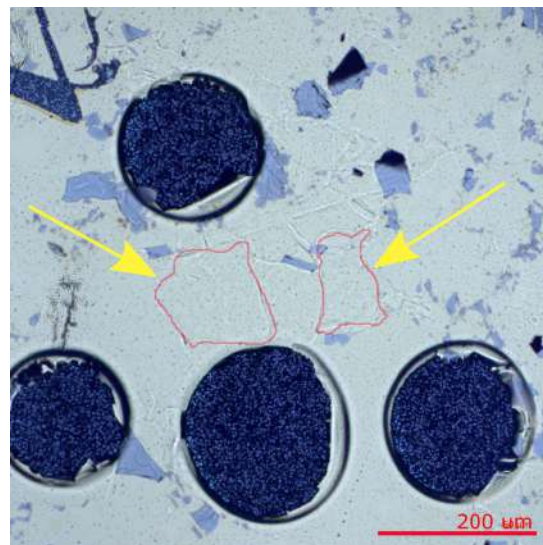
2.1. AFM vizsgálatok légköri nyomáson

A levegőn való AFM vizsgálatoknak több előnye is van. Az általunk használt mikroszkóp jóval nagyobb területen, ún. ablakban képes képet rögzíteni ($\approx 100 \mu\text{m}$ -es ablakban, szemben az STM $\approx 10 \mu\text{m}$ -es ablakával), amit felhasználva gyorsabban kaphatunk egy általános képet a vizsgált minta felületéről, hiszen egy relatívan nagy felületet tudunk egy képben megvizsgálni. Ez azért fontos, mert így megbecsülhetjük a minták általános szennyezettségi szintjét, valamint a minta topográfia jellemzőiről is információt kapunk.

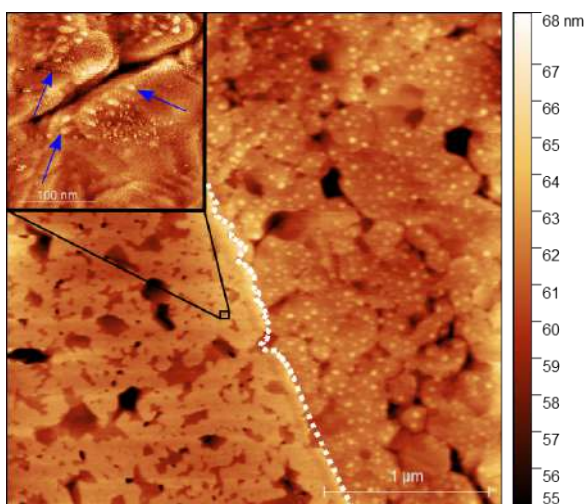
A [13.(c), (d)] ábrán láthatóak szobahőmérsékleten, normál nyomáson készült AFM képek a [13.(b)] ábrán látható lenyomatról. A sötétebb területek a mélyebb, a világosabb területek a magasabb területeket jelölik. A skálákról leolvasható, hogy néhány tíz nanométer a legmélyebb és a legmagasabb pontja a felvett képeknek, tehát az exfoliált minta elegendően sima az AFM és STM vizsgálatok szempontjából. A [13.(c)] ábra tartalmazza a levegőn való exfoliáció két legfontosabb problémáját. Látható, hogy a TaS_2 egy szabálytalan, "bolyhos" szerkezetet mutat, aminek a kiváltó oka a TaS_2 gyors oxidációja levegőn [20][5]. Ez a jelenség rendkívül megnehezítené a TSH állapotok vizsgálatát STM-ben, ugyanis a legfelső, oxidálódó réteg fizikai tulajdonságainak különbsége a TSH állapotok megfigyelhetőségére is kihatással vannak. Szintén észrevehető a [13.(c)] ábrán, hogy számos, néhány-, esetleg néhány tíz nanométeres szennyeződés található a felületen, ami egyértelműen elkerülendő a mi esetünkben, az ilyen apró szennyeződések nem csak megnehezítik a megfelelően mérhető felület megtalálását, de a mikroszkóp tujére is rárakódhat egy, az ilyen szennyeződésekől lemorzsolódó darab.



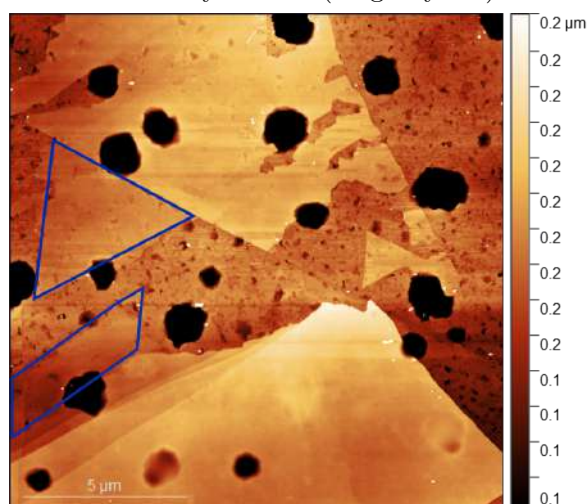
(a) Optikai felvétel az exfoliáció után létrejött lenyomatokról, 20x-os felbontásban.



(b) Optikai felvételen láthatóak az exfoliáció okozta hibák (sötét, kör alakú részek), közöttük lenyomatok (sárga nyilak).



(c) A (b) ábrán látható lenyomatról 3 μm -es AFM kép. A fehér vonaltól balra TaS_2 , jobbra az arany felület látható. Jól észrevehetőek az oxidáció jelei, valamint a mikroszennyeződések (kék nyilak).



(d) A (b) ábrán látható lenyomatról 15 μm -es AFM kép. A hőkezelés által létrejött lyukak, illetve a kristályok mellett látható, már oxidálódó TaS_2 rétegek is jól kivehetőek.

12. ábra

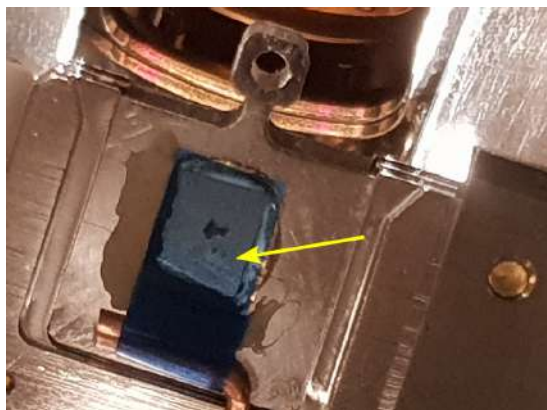
További érdekes következtetés vonható le a [13.(d)] ábrából, ami egy meglehetősen nagy, 15 μm -es ablakban készült felvételt ábrázol. A képen látható néhány "vastagabb", 20-25 nm-es kristály, melyek a méretükhöz hasonlóan szabályosan szakadtak el a tömbi kristálytól. Mellettük azonban felfedezhető a [13.(c)] ábrán is látható rendezetlen formá-

jú, oxidálódó réteg, ami azt jelenti, hogy a vizsgált lenyomatban néhány tíz nanométer vastag kristályok is maradtak a nagy kiterjedésű mono- vagy vékonyrétegen. Megfigyelhetőek továbbá 1-2 μm átmérőjű lyukak is, melyek az aranylap hőkezelése folyamán alakulnak ki, ideális esetben ezek száma és mérete minimalizálható.

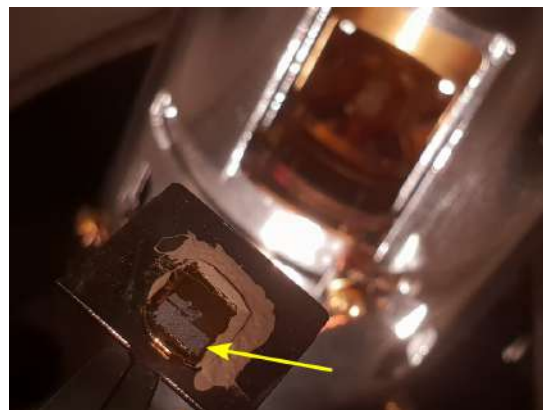
Az atomerő-mikroszkópos vizsgálatok konklúziója egyértelműen az, hogy a TaS_2 és hozzá hasonlóan erősen oxidálódó anyagok mintáinak előállítása és vizsgálata vákuum körülmények között érdemes, így megelőzve a szennyeződések felületre rakódását és lelassítván az oxidációt. Fontos azonban megjegyezni, hogy a levegőn exfoliált minták is alkalmasak nem csak AFM, de STM-mel való mérésre is, ám a vákuumkamrában való elhelyezés ebben az esetben is szükséges, tekintettel a TaS_2 gyors (néhány nap után már erősen észrevehető) oxidációjára.

2.2. STM mérések vákuumban

Az előkészített minták TSH állapotait STM-mel vizsgáltam meg, vákuum körülmények között ($\approx 10^{-8}\text{mbar}$), szobahőmérsékleten. A minták exfoliációja a mérésekhez használt vákuumkamra preparációs kamrájában történt. Az aktuálisan exfoliált mintát a vákuumkamra ablakán keresztül láthattuk, ami azért fontos, mert szemmel is nagyjából megbecsülhető, hogy mely területeken érdemes TaS_2 -t keresni, és mely területeken látható esetleg valamilyen hiba, amit nem érdemes vizsgálni [13. ábra]. Az STM tűje és a minta felszíne közé feszültséget kapcsolva, a tűt közelítve a mintához alagútáram fog folyni a kettő között. Ha ezt az áramot állandó értéken tartjuk, a felület felett pásztázva a tű leköveti a felszín változásait. Fontos megjegyezni, hogy ezzel az eljárással a minta felszínének elektronszerkezetéről és az elektromos töltéssűrűségének helyfüggéséről kapunk információt - pontosan ezért tudunk STM méréssel TSH állapotokat megfigyelni.



(a) A mintán található kék színű scotch-szalag alatt szabad szemmel is észrevehető kristályok találhatóak.

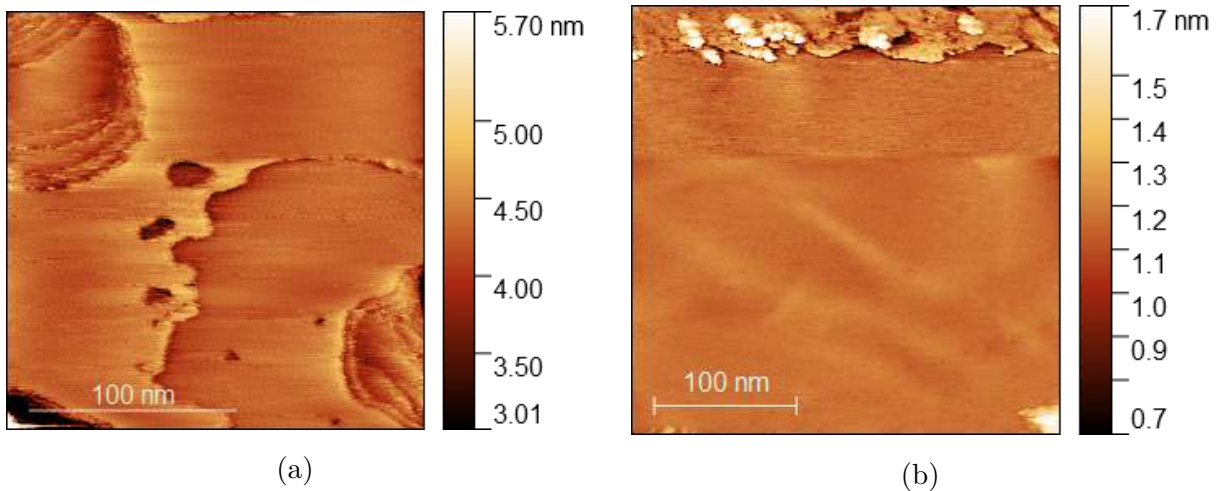


(b) Exfoliáció után az aranyfelület leszakadhat a mintáról (nyíl), ám a megfelelő támpontok alapján beazonosíthatóak a kristálydarabok exfoliációt megelőző pozíciói.

13. ábra

2.2.1. A minta feltérképezése

TSH állapotok megfigyeléséhez legalább néhány tíz nanométeres kiterjedésű, atomilag sima felületet szeretnénk találni. Ahogy azt már láttuk korábban az AFM-mel készült felvételeken, a minták felületei elegendően simának tűntek, így jó eséllyel kereshetünk rajta atomilag sima területek is. Ennek megfelelően az STM tűjét olyan területekre raktuk le, amelyen vékonyréteg TaS_2 -t nagy valószínűséggel találhatunk. Levegőn való exfoliáció esetén ilyenek az optikai mikroszkóppal megfigyelt lenyomatok, vákuumexfoliáció esetében pedig olyan területek, ahol az exfoliáció előtt kristályokat figyelhettünk meg, ám az exfoliációt követően már nem látszódtak a megfigyelt kristályok. Ezt követően feltérképezzük minta felületét néhány μm -es képek felvételével, majd az elegendően simának tűnő területekre ránagyítunk, fokozatosan csökkentett ablak méretekkel felvett képek segítségével. Amennyiben nagy kiterjedésen, atomi szinten sima a felvett terület és elegendően stabil a tű - vagyis a termikus drift minimális, valamint szennyeződés sem került rá - néhány száz nanométeres képen már kivehető a szobahőmérsékleten is jelenlévő, KTSH állapotra jellemző elrendezés [14. ábra].



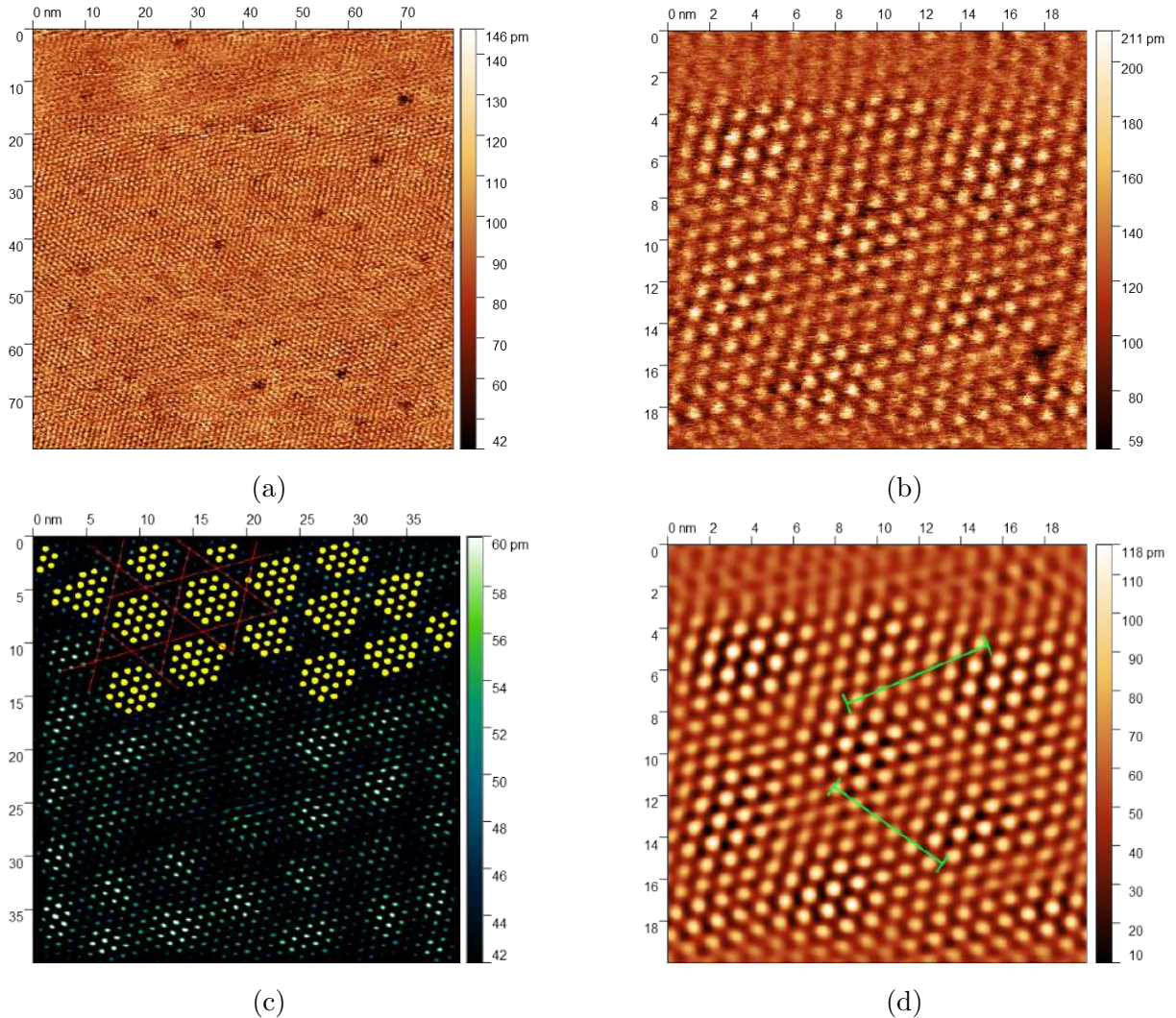
14. ábra. Az (a) és (b) ábra is STM-el felvett, 200 illetve 300 nm-es ablakban készített felvételeket mutat. Ehhez hasonló sima területeken jó eséllyel figyelhető meg a TSH állapot. Mérési paraméterek: $I = 300\text{pA}$, $U_{bias} = 100\text{mV}$, pásztázási sebesség $v_{scan} = 200\text{nm/s}$.

A [14.(a), (b)] ábrán bemutatott területekhez hasonló területeket érdemes tovább vizsgálni. A [14.(a)] képen jól láthatóak az elemi cella vastagságával ($5,9 \text{ \AA}$ [17]) összehasonlítható lépcsők, de $50\text{-}100 \text{ nm}^2$ -es, összefüggő, sima felületek már elég nagy méretűek megfelelő minőségű mérések elvégzéséhez. Nem ritka a néhány száz nm^2 kiterjedésű sima felület a mintákon [14.(b)], melyeken magától értetődően nagyobb kiterjedésben vizsgálhatjuk a TSH állapotok megnyilvánulásait.

2.2.2. A TSH szerkezet

100 nm-nél kisebb ablakban felvett képen már egyértelmű a TSH szerkezet jelenléte [15.(a)]. Észrevehető, hogy bár a TSH állapot periodicitása szépen látszik, a K-KTSH szuperrácsra jellemző doménszerkezet nem sejlik fel. Ennek fő oka az STM leképezési tökéletlenségeiben keresendő. Még nagyobb felbontás, stabilabb STM tű esetén, már jól látható a K-KTSH szerkezet [15.(b), (d)], ami a TaS_2 esetében a stabil TSH állapot szobahőmérséklet esetében. Bár szerkezetileg a különböző mérés technikai hibák (a termikus zaj okozta "elcsúszás", ún. drift, vagy a tű szennyezettsége) miatt nem látjuk "tökéletesnek" a hatszög-rácsot [15.(c)], ám a főbb tulajdonságait, mint a hatszögrács-szerű elrendezése, valamint a határ-domének Kagome-rácsszerű szerkezete [18][19] a felvételek tökéletlenségének ellenére is megfigyelhetővé vált. Számos hasonló kép felvételével megállapítható volt, hogy a K-KTSH szerkezet csúcsaihoz a topográfiai felvételeken nagyjából

20-30 pm-el nagyobb magasság tartozik, továbbá átlagosan 7,24 nm, vagyis 72,4Å távolságra vannak egymástól [15.(d)], ami összhangban van a szakirodalomban fellelhető K-KTSH csúcsokra vonatkozó értékekkel ($\approx 73\text{Å}$) [18][6].

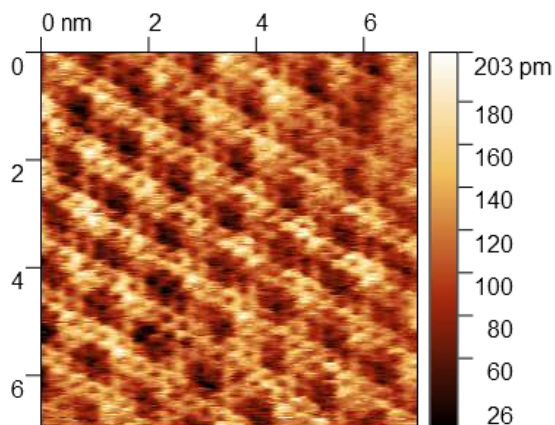


15. ábra. (a) - A TSH állapot szerkezete 80x80 nm-es képen. (b) - A K-KTSH szerkezet 20 nm-es ablakban felvett STM képen, a K-KTSH csúcsai szembetűnőek. (c) - 2D-s Fourier-szűrés után látható K-KTSH szerkezet, sárgával jelölve néhány KTSH csúcs a jobb láthatóság kedvéért, pirossal jelölve a határ-domének Kagome-rács szerű szerkezete. (d) - A (b) ábrán látható K-KTSH szerkezet 2D-s Fourier-szűrés után.

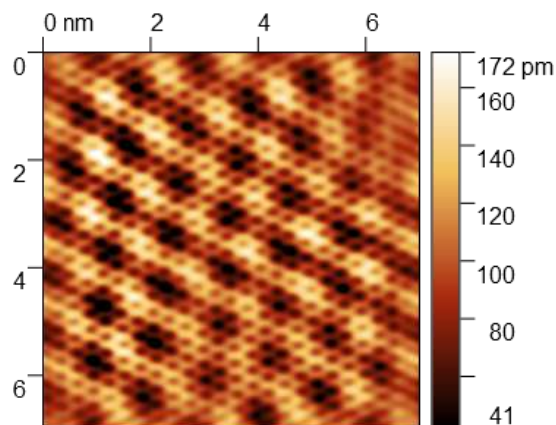
Mérési paraméterek: $I = 700\text{pA}$, $U_{bias} = 10\text{mV}$, pásztázási sebesség $v_{scan} = 30\text{nm/s}$.

Elegendő nagyítású ($\approx 10\text{-}20\text{ nm}^2$ -es) képeken már élesen elkülöníthetőek a KTSH állapot csúcsai, valamint megfelelően stabil mérési körülmények között a KTSH állapot mellett a tényleges atomi szerkezetet is látni lehet a topográfiai felvételeken [16.(a),(b)]. A KTSH csúcsok átlagos távolsága a felvett képeken végzett mérések után $d = 1,2\text{ nm}$

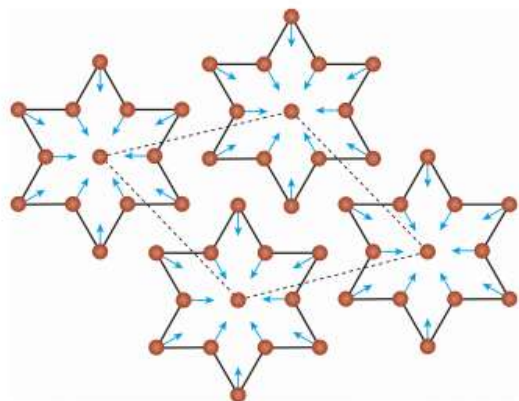
= 12Å-nek adódott, amit ha összevetünk a szakirodalomban fellelhető, $d_{elm} \approx 1,211$ nm = 12,11Å értékkel [18][19], megállapítható, hogy az elméletekkel és a már korábban elvégzett mérésekkel összhangban van az általunk vizsgált mintákon található KTSH állapot térbeli szerkezete. Az elméleti érték ebben az esetben az atomi rács rácsállandójából származtatható. A szendvicsszerűen beágyazott Ta atomok az elemi cella vastag rétegben egy $a = 3,36$ Å rácsállandójú háromszögrácsban helyezkednek el. Megállapítható, hogy a KTSH állapot kialakulása, és az ezzel együttjáró (pontosabban az ezt kiváltó) atomi szintű átrendeződés (ahol a 13 Ta atomból álló Dávid-csilla struktúra 12 "külső" Ta atomja kis mértékben a középső Ta atom felé mozdul el) összességében egy $\sqrt{13}a$ periódusú szuperstruktúrát hoz létre, vagyis a KTSH állapotnak ez a periodicitása. Esetünkben tehát az elméleti értéke a KTSH periódusnak $d = \sqrt{13} \cdot 3,36$ Å = 12,11Å. Az általunk számolt érték esetében a statisztikai hibán túl az STM nem megfelelő kalibrációja, valamint a már említett okok miatt jelenlévő termikus zaj is további hibát adhatott a mérési értékeknek.



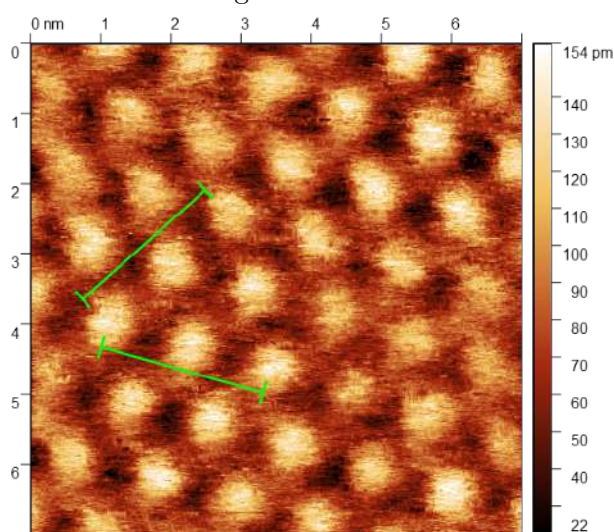
(a) Elegendően stabil környezetben a tényleges atomi felbontás is láthatóvá válik.



(b) Az (a) ábrán látható felvétel képjavító szűrések elvégzése után.



(c) Dávid-csillag alakú halmazokban tömörülnek a Ta atomok a TSH állapotban ((b) ábra).

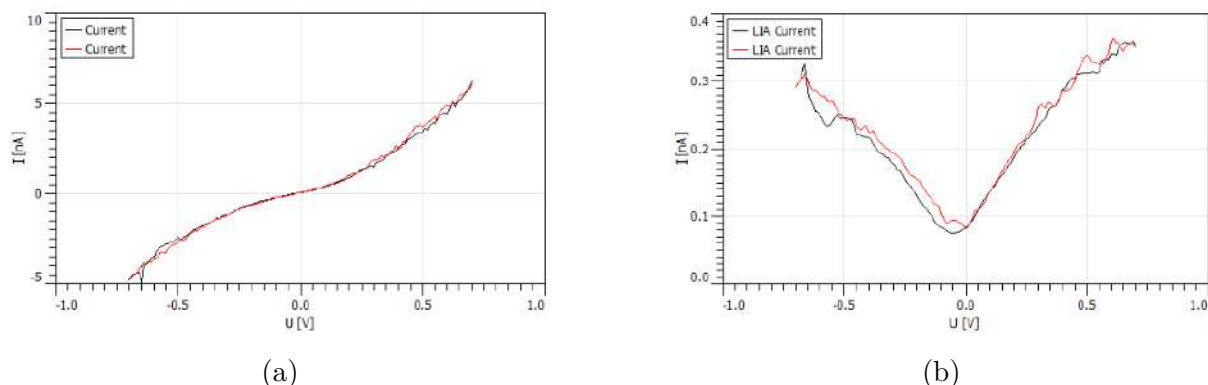


(d) KTSH szerkezet 7x7 nm-es ablakban.

16. ábra. Mérési paraméterek: $I = 900\text{pA}$, $U_{bias} = 10\text{mV}$, pásztázási sebesség $v_{scan} = 25\text{nm/s}$.

A TSH állapotok és az atomi felbontás felvétele mellett spektroszkópiai méréseket is végeztem a mintákon (Scanning tunneling spectroscopy, STS), melyek áram-feszültség ($I(V)$) illetve az áram-feszültség deriváltjaihoz ($dI/dV(V)$) tartozó görbék felvételét jelentette. A derivált függvény értékei közvetlenül arányosak a minta lokális állapotsűrűségével, ami összefüggésben áll az anyag vezetőképességével is. A dI/dV "V" alakú spektruma a Fermi szint közelében (0 V) csökkenő állapotsűrűséget mutat [17.(b)]. Sajnos a szobahőmérsékleten végzett méréssel a Fermi szint körül elhelyezkedő, alacsony

töltéssűrűségű sáv szélességét nem lehet pontosan meghatározni.



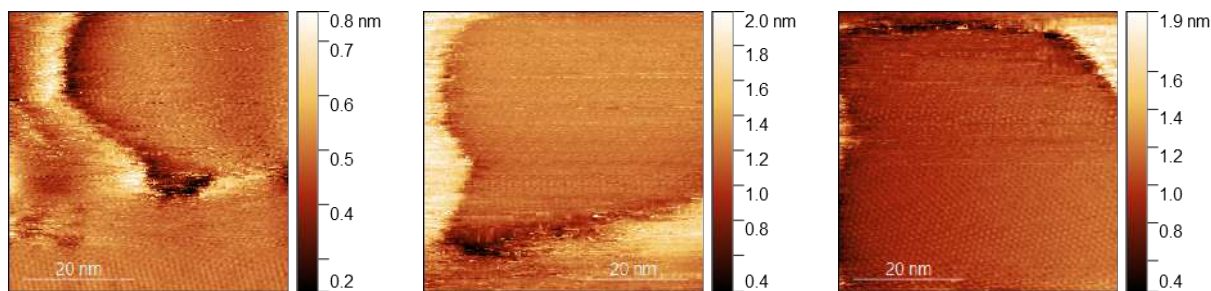
17. ábra. (a) - A mintán felvett áram-feszültség (I-V) görbe. (b) - Differenciált áram-feszültség (dI/dV) görbe.

2.2.3. További jelenségek

A minták vizsgálata során megfigyelhettem olyan jelenségeket is, amelyek nem feltétlenül voltak az eredeti mérésorozatnak a tárgyai, azonban végül érdemesnek találtam röviden kifejteni a látottakat. Az egyik ilyen igen érdekes jelenség a felületseprés vagy felületkarcolás (surface etching) jelensége. Korábban már megfigyelték, hogy STM mérés közben lehetséges a TaS₂ felületét úgymond megkarcolni, vagyis egy- vagy pár réteg elemi cella vastagságú darabot eltávolítani a felületből, fokozatosan a pásztázás során. A megfigyelések szerint ez a jelenség nagyobb valószínűséggel fordult elő olyan minták esetében, amelyek normál nyomáson, levegőn is tárolódtak, valamint a jelenség kialakulásának sebessége összefüggésben van a tú-minta feszültség nagyságával, a kialakult, mélyebb felületek orientációja pedig összefüggésben van a pásztázás irányával, bár egzakt, pontos összefüggés nem ismert [20].

Méréseim során nem volt célom a jelenség reprodukálása, mondhatni véletlenül figyeltem meg első alkalommal. Éppen ezért a felvételek sem ideálisak a kialakuló mélyedések megfigyelése szempontjából. A [18.(a), (b), (c)] felvételek az első ilyen megfigyelt felületi karcolást ábrázolják. Fontos megjegyezni, hogy a [18.(c)] nagyjából 20 nm-el jobbfelső irányban eltolt képet ábrázol. A felvételek között közel 5 perc telt el, tehát a mélyedések kialakulásának sebessége perces nagyságrendű.

Látható, hogy nagy felületű, atomi szinten sima felület jött létre végeredményül. Ennek a jelentősége az, hogy ez egy lehetőséget ad nem tökéletesen sima felületek "megtisztítására", és ahogyan azt korábbi mérések is kimutatták, a mélyedések képződésének irányát, valamint sebességét befolyásolni lehet a tú-minta feszültség változtatásával és a



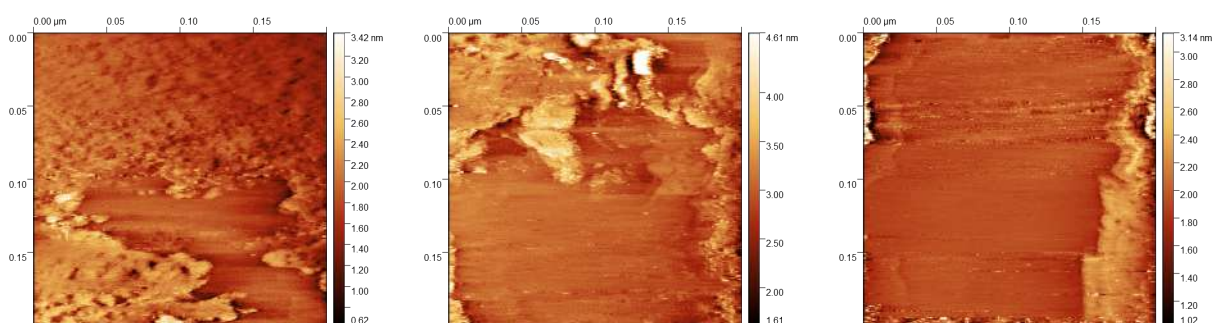
(a) A kezdeti állapot.

(b) Néhány perc elteltével a jobb felső oldali mélyedés észrevehetően nagyobb méretűvé vált.

(c) Végezetül 50 nm átmérőjű, atomi szinten sima felületet látunk.

18. ábra. Mérési paraméterek: $I = 700\text{pA}$, $U_{bias} = 20\text{mV}$, pásztázási sebesség $v_{scan} = 50\text{nm/s}$.

pásztázás irányával. Éppen ezért valójában ki lehet használni ezt a jelenséget akkor, ha tökéletesen sima területet keresünk a felületen, ám némileg oxidált, és/vagy kis mértékben szennyezett területet mérünk aktuálisan. Néhányszor sikerült ezzel a módszerrel valóban létrehozni atomilag sima felületeket, a tű-minta közé kapcsolt feszültség drasztikus emelésével, néhány felvétel készítésével (és így a tűvel az adott területen való pásztázással), erre egy példát mutat be a [19.(a), (b), (c)] ábra - hozzá kell tenni, hogy az STM tű hegyén szennyeződés lehetett, így nem magas minőségűek a felvételek. Az így létrehozott teljesen sima felületeken könnyedén meg lehetett megfigyelni a TSH állapotok szerkezetét, vagyis a megfigyelt jelenséget ki lehetett használni.

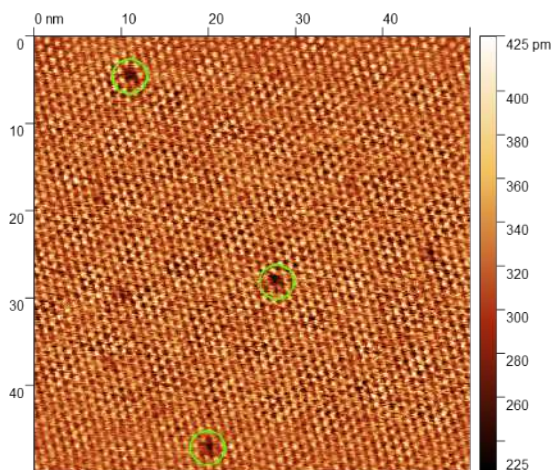


(a) Oxidáció jeleit tartalmazó terület.

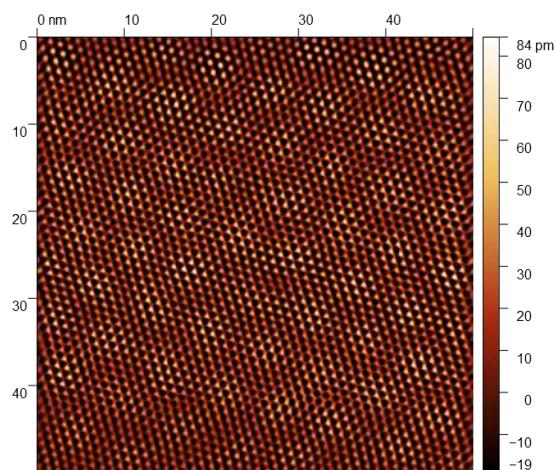
(b) 5 perc után már nagy felület látszódik teljesen simának.

(c) 10 perc után a 200 nm^2 -es kép nagy része már sima.

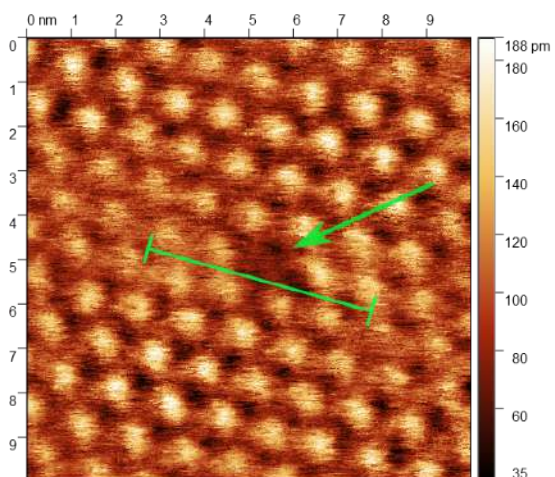
19. ábra. Mérési paraméterek: $I = 1100\text{pA}$, $U_{bias} = 500\text{mV}$, pásztázási sebesség $v_{scan} = 180\text{nm/s}$.



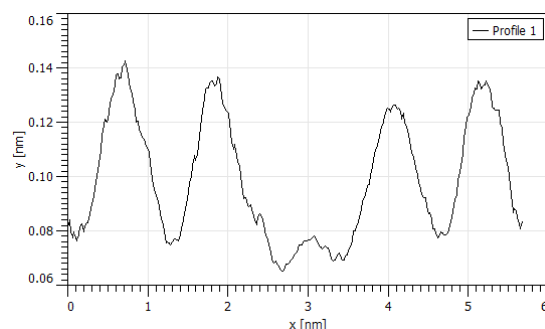
(a) TSH "hibák".



(b) TSH hibák 2D-s Fourier-szűrést követően.



(c) Egy "hiba" nagyított képen.



(d) A (c) ábrán látható zöld színű szakaszon való magasságmérés eredménye: Jól láthatóan alig emelkedik ki a háttérből a csúcs helye.

20. ábra. Mérési paraméterek (a) esetében: $I = 600\text{pA}$, $U_{bias} = 10\text{mV}$, pásztázási sebesség $v_{scan} = 40\text{nm/s}$.

Mérési paraméterek (c) esetében: $I = 800\text{pA}$, $U_{bias} = 10\text{mV}$, pásztázási sebesség $v_{scan} = 20\text{nm/s}$.

További érdekességként tűnt fel a mérések során a KTSH állapot csúcsainak "hibája" [20. ábra]. A leginkább vakanciára emlékeztető jelenség azért is érdekes, mert amint azt a bevezetőben tárgyaltam, a TSH állapotok a Fermi folyadék instabilitásának periodikus megnyilvánulása, vagyis ez feltételezi azt is, hogy ez egyfajta globális állapot, abban vakancia-szerű hibát nem várunk, bár ismert, hogy rácstorzulás okozhat a TSH állapotban

térbeli elváltozást [21]. Megpróbáltam atomi felbontású felvételt készíteni a talált hibákról, ám ez sajnos a mérési körülmények és az idő rövideje miatt nem sikerült. Ideális esetben ultra nagy vákuumban, néhány Kelvin-re lehűtött mintán valószínűleg eredményesebben lehetne vizsgálni ezeket a vakancia-szerű "foltokat". A hibákon mért dI/dV mérések nem mutattak különbséget a felület többi részéhez képest, valamint egyéb, képjavító eljárásokkal sem sikerült értékelhető különbséget kimutatni [20.(b)]. Mindazonáltal elmondható, hogy ezek TSH-vakanciák rendszeresen megfigyelhetőek voltak a mintákon, mind a levegőn, mind a vákuumban exfoliáltakon. Alig, vagy egyáltalán nem kimérhető magassággal rendelkeznek az STM topográfiai felvételein [20.(d)]. A mérési anomáliát a mérések számossága miatt nem tartom valószínűnek (a termikus elcsúszást vagy driftet is követni lehetett a hibákkal, azokat támpontként/markerként használva), elképzelhető, hogy egy kristálybeli vakancia, vagy diszlokáció a valódi oka a jelenségnek, ám mindenképp további vizsgálatok szükségesek ennek a megállapításához.

3. Konklúzió

Dolgozatomban bemutattam az aranysubstrátra exfoliált TaS₂ minták felületi jellegzetességeit optikai mikroszkóp, AFM és STM segítségével. Utóbbival megfigyeltem a szobahőmérsékleten jelenlévő közel-kommenzurábilis töltéssűrűség-hullám állapotot, amelynek általam mért periódusa összhangban van az irodalomban szereplő értékkel. Először alkalmaztam az aranyra való exfoliációt TaS₂ vékonyrétegek előállítására. Vizsgálataim során kimutattam, hogy vákuumban való exfoliáció esetén lehetséges megelőzni a TaS₂ felületének az oxidációját. Ezáltal lehetővé válik exfoliált rétegek vizsgálata STM segítségével. Az általam használt mintapreparációs eljárás nagy kiterjedésű, egy elemi cella vastag rétegek előállítására alkalmas. A dolgozatomban tárgyalt kutatás következő lépése lehet az egyrétegű TaS₂ rétegek előállítása és azonosítása, majd ezen rétegek TSH állapotait vizsgálni szobahőmérsékleten, vagy a mintát néhány Kelvinre lehűtve. További lehetőség a mintapreparációs eljárás javítására az ún. gloveboxban való előkészítés, ahol is enyhe túlnyomáson, közel oxigénmentes környezetben lehet a mintákat előkészíteni, így még jobban csökkenteni az oxidáció hatását, illetve lehetőség nyílik bonyolultabb heterostrukturákban alkalmazni a TaS₂-t. Ahogyan azt a bevezető is megemlíti, az ÁFD-ek alkalmazási lehetőségei igen ígéretesek, így mind az ipar, mind a tudomány szempontjából érdemes az ÁFD-eket és a TSH állapotokat mutató anyagokat tovább kutatni.

4. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném őszinte köszönetemet kifejezni mindenkinek, aki segített nekem a munkám során. Külön köszönöm témavezetőmnek, Nemes-Incze Péternek rendkívül hasznos és széleskörű szakmai segítségét és útmutatását, valamint köszönöm Hoffman Ákosnak, hogy türelmesen segített nekem a kezdeti lépésekben, továbbá köszönöm a Nanoszerkezetek Osztálynak, hogy lehetőséget adtak ezen dolgozat megszületésének. Rendkívül sokat tanultam a mérések időszaka alatt Pétertől, Ákostól és a munkatársaitól, és remélem, hogy ezen dolgozatomon felül a jövőben is lehetőségem nyílik a Nanoszerkezetek Osztállyal való közös munkára és tanulásra.

Hivatkozások

- [1] Mongur Hossain, Zhaoyang Zhao, Wen Wen, Xinsheng Wang, Juanxia Wu, Liming Xie. *Recent Advances in Two-Dimensional Materials with Charge Density Waves: Synthesis, Characterization and Applications* Crystals, 7, 298 (2017)
- [2] Grüner, G. *The dynamics of charge-density waves* Reviews of Modern Physics, Vol. 60, No. 4, (1988).
- [3] Sólyom, J. *A modern szilárdtestfizika alapjai III*. ELTE Eötvös Kiadó, (2003).
- [4] Thorne, R. E. *Charge-Density-Wave conductors* Phys. Today 49, 42–47 (1996).
- [5] Chamlagain, B., Cui, Q., Paudel, S., Cheng, M. M., Chen, P. Zhou, Z. *Thermally oxidized 2D TaS₂ as a high- κ gate dielectric for MoS₂ field-effect transistors*. 2D Mater. 4, 031002 (2017).
- [6] M. Bovet, D. Popović, F. Clerc, C. Koitzsch, U. Probst, E. Bucher, H. Berger, D. Naumović, P. Aebi, *Pseudogapped Fermi surfaces of 1T-TaS₂ and 1T-TaSe₂: A charge density wave effect*. Phys. Rev. B. 69, 125117 (2004).
- [7] M. D. Johannes and I. I. Mazin *Fermi surface nesting and the origin of charge density waves in metals* Phys. Rev. B 77, 165135 (2008).
- [8] Navarro-Moratalla, E. et al. *Enhanced superconductivity in atomically thin TaS₂*. Nat. Commun. 7, 11043 (2016).
- [9] Wang, Q. H. et al. *Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides*. Nature Nanotechnol. 7, 699–712 (2012).
- [10] Dunnill, Charles W.; MacLaren, Ian; Gregory, Duncan H. *Superconducting tantalum disulfide nanotapes; growth, structure and stoichiometry*. Nanoscale. 2 (1): 90–7 (2010).
- [11] Feng, D. *Charge density wave and superconductivity in transition metal dichalcogenides*, KITPC, (2007).
- [12] Yoshida, M. et al. *Controlling charge-density-wave states in nano-thick crystals of 1T-TaS₂*. Sci. Rep. 4, 7302 (2014).
- [13] Yoshida, M., Suzuki, R., Zhang, Y., Nakano, M., Iwasa, Y. *Memristive phase switching in two-dimensional crystals*. Sci. Adv. 1, e1500606 (2015).

- [14] *Fundamentals of Contact Mode and TappingMode Atomic Force Microscopy.*, <https://www.azonano.com>
- [15] Voigtländer, B. *Scanning Probe Microscopy. Atomic Force Microscopy and Scanning Tunneling Microscopy* NanoScience and Technology sorozat, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, (2015).
- [16] Magda, G. Z. et al. *Exfoliation of large-area transition metal chalcogenide single layers.* Sci Rep. 5, 14714 (2015).
- [17] <http://www.hqgraphene.com/1T-TaS2-CAN1.php>
- [18] Spijkerman, A., de Boer, J. L., Meetsma, A., Wieggers, G. A., van Smaalen, S. *X-ray crystal-structure refinement of the nearly commensurate phase of 1T-TaS2 in (3+2)-dimensional superspace.* Phys. Rev. B 56, 13757–13767 (1997).
- [19] Tsen, A. W. et al. *Structure and control of charge density waves in two-dimensional 1T-TaS2.* Proc. Natl Acad. Sci. USA 112, 15054–15059 (2015).
- [20] Yamaguchi, W., Shiino, O., Sugawara, H. Hasegawa T., Kitazawa, K. *Surface etching of 1T-TaS2 with the UHV-STM.* Applied Surface Science 119 (1997).
- [21] Hovden, R. et al. *Atomic lattice disorder in charge-density-wave phases of exfoliated dichalcogenides (1T-TaS2).* Proc. Natl Acad. Sci. USA 113, 11424 (2016).