



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

PhD téziszfüzet

Van der Waals heterostruktúrák:
a mintakészítéstől a hidrosztatikai nyomás alatti
mérésekig

FÜLÖP Bálint

Témavezető: Dr. CSONKA Szabolcs
Egyetemi docens
Fizika Tanszék
BME

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

2022

1 Bevezetés

A grafén 2004-es felfedezése új fejezetet nyitott az anyagtudományban,¹ amit a 2010-es Nobel-díjjal is elismertek.² Jelentősége nem csupán az, hogy ez volt az első egy atomi réteg vastag kétdimenziós (2D) anyag, amit valaha előállítottak, hanem kiemelkedő mechanikai és páratlan elektromos tulajdonságokkal is bír, mint benne az elektronok tömegtelen Dirac jellege, kiralitása és a nemtriviális Berry fázis megjelenése, a Klein-féle alagúteffektus, kvantumelektrodinamikai effektusok a fénysebességnél háromszázszor lassabban vagy akár a félegész kvantum Hall effektus.³⁻⁹ Jelen PhD munka előtt a BME Nanoelectronika Laborban a 2D kutatás tárgya Si szubsztráton fektetett vagy felfüggesztett egyedülálló grafén volt.¹⁰⁻¹⁷

Az elmúlt években más kristályokból is sikerült néhány réteg vastag darabokat leválasztani a grafénnél alkalmazott mikromechanikai hasítós módszerrel. Ezek között megtalálhatóak félvezetők, szigetelők, félfémek, szupravezetők vagy erősen korrelált anyagok is.^{18,19} Ráadásul ezen rétegek egymásra is helyezhetők, és az így kialakult struktúrákban kovalens kötések stabilizálják az atomokat alkotó rétegekben, míg a rétegeket a van der Waals (vdW) kölcsönhatás tartja össze.^{18,20}

Több módszer is alkalmazható a rétegek összeállítására, amelyek közül a száraz rétegzéses összeállítás (*dry stacking assembly*) adja a legjobb eredményt.²¹ Segítségével egy vagy néhány réteg vastag kristályok bármelyike kombinálható tetszőleges kristálytani irányban egymáshoz képest, ami a lehetőségek sokkal szélesebb körét kínálja a rétegenkénti növesztéses eljárásához képest. Ezen felül a rétegek közötti kölcsönhatás a kialakított heterostruktúrák elektronszerkezetét módosítja, ami érdekes fizikai rendszerek sokaságát eredményezi, épülve többek között a közelségi hatás indukálta spin-pálya kölcsönhatásra, a spin szelepeknél is alkalmazott alagúteffektusra, a szomszédos rétegek indukálta mágneses rendeződésre, vagy a moiré effektusokból eredő szupravezetésre és más egzotikus jelenségekre, amik évek óta kiterjedt kutatásnak adják témáját.^{22,23}

2 Célkitűzés

Doktori disszertációm eredményei a vdW heterostruktúrák készítésének és tanulmányozásának változatos részleteit érintik.

Első feladatomban a doktori munka folyamán a rétegzéshez használt fő berendezés, egy transzfer mikroszkóp megépítése volt, valamint a rétegzéses módszert a BME Nanoelectronika Labor körülményeihez igazítottam az előzőleg a Bázeli Egyetemen, prof. Christian Schönenberger csoportjában tett látogatásom során megszerzett tapasztalataim alapján.

A vdW heterostruktúrák kutatásának egyik lehetséges iránya mind újabb anyagok bevonása a lehetséges építőkövek közé. Azonban bizonyos réteges szerkezetű kristályokat nehéz felhasználni, mert kémiaiilag nem stabilak levegőn,²⁴ vagy mert nehéz elegendően levékonyítani őket. Egy figyelemre méltó példája az utóbbi esetben a BiTeI rétegzett hármasszögletű vegyület, amelyben óriás Rasba-típusú spin-pálya kölcsönhatás jelenik meg,²⁵ ami jövőbeli spintronikai eszközök egy fontos építőelemévé teheti a BiTeI-t. Az egyrétegű BiTeI (ami Bi, Te és I atomok egyetlen hármasszögletét jelenti) kristályok előállítása viszont egészen a doktori munkámig váratott magára, mert a poláris struktúrából adódóan erősebb a rétegek közötti vonzás benne, mint a grafit vagy a vdW heteroszerkezetekben szintén gyakran használt hexagonális bór-nitrid (hBN) kristály esetében. Munkám során az egyik feladatomban volt egyrétegű BiTeI struktúrák előállítása.

Transzport kísérletekben kiemelten fontos az elektromos kontaktusok kialakításának módja a heterostruktúra vezető rétegéhez, ami jelen tézisben tárgyalta minták esetében grafén. Mivel általában legalább egy védő hBN vagy egy másik réteg fedi a grafént, az elektromos kontaktusok kialakítása rendszerint a rétegszerkezet átfúrásával történik a megfelelő helyeken, ami egy vonal mentén teszi hozzáférhetővé a grafénréteget annak pereme mentén (1D kontaktus).²⁶ Egy alternatív megközelítésben a fedő hBN réteget az összeállítás előtt kilyukasztva az összeállított hBN/grafén/hBN szerkezetben a grafén réteg belsejét tudjuk felülről kontaktálni. Ezek az ún. belső pont kontaktusok (*inner point contacts*, PC-k) távol vannak a grafén réteg peremétől, attól és egymástól topológiailag elválasztva. A feladatomban az volt, hogy ezt az elválasztottságot vizsgáljam transzport mérésekkel erős merőleges mágneses térben, ahol a minta a kvantált Hall állapotban van.

A vdW heterostruktúrák vizsgálatának egy másik kísérleti dimenziója a rétegek közötti kölcsönhatás erősségének vizsgálata, ami lényegesen függ a rétegek közötti távolságtól. Bár ez általában minden mintánál a mintakészítés során rögzül, amit többek között a szomszédos rétegek kristálytani irányai által bezárt szög vagy a rétegek

közi szennyeződések mértéke szab meg, lehetséges a rétegek közti kölcsönhatás változtatása a mintakészítést követően is hidrosztatikai nyomás alkalmazásával. Akármilyen ígéretes is, hidrosztatikai nyomás kísérletek csak a legutóbbi időkben jelentek meg elvéve,^{27–29} mert a szokványos nanoáramkörökön végzett transzport kísérletek nem kompatibilisek a nagy nyomású környezettel. Feladatomból volt ennek az inkompatibilitásnak a szisztematikus megoldása, hogy rendelkezésre álljon vdW nanoáramkörök nyomás alatti mérésének egy hatékony módszere és egy hozzá tartozó berendezés.

A hidrosztatikai nyomás hatására a rétegek összébbnyomódását várjuk, ami megnöveli a rétegek közti kölcsönhatást. Utolsó feladatomból az új nagy nyomású berendezéssel egy hBN/grafén/WSe₂ heterostrukturán vizsgáltam a megnövekvő rétegek közti kölcsönhatás szerepét a transzport kísérletekben. Ismert, hogy a WSe₂-ből származó spin-pálya kölcsönhatás átöröklődik a grafénbe az ilyen struktúrákban, ami a várakozás szerint a nyomás segítségével megnövelhető.

3 Tézispontok

1. **Elsőként demonstráltam az óriás Rasba-kölcsönhatást mutató BiTeI kristály egyrétegű leválasztását.** Megmutattam, hogy az arany felületen végzett, módosított mechanikai exfoliációs eljárással akár 50–100 μm vízszintes kiterjedésű kristályok is elérhetőek. Pásztázó alagútmikroszkópos mérések segítségével kimutattam a BiTeI kristály jelenlétét az elkészített minták felületén. Pásztázó atomerő-mikroszkópos módszerrel megmutattam, hogy az optikailag észlelt nagy foltokban a felületet majdnem teljesen folytonosan fedi a BiTeI, csupán elszórtan találhatóak apróbb lyukak rajta. Ezen lyukak peremén megmutattam, hogy a fedés egyetlen hármásréteg vastagságú. Azokon a helyeken, ahol a hármásréteg jelen van, a minta felületén teraszok figyelhetők meg, amik az alatta fekvő arany felületi rekonstrukciójával magyarázhatóak, amit a hármásréteg szorosan lekövet. Megmutattam, hogy a színszelektív kontrasztemelt optikai mikroszkópos képen észlelhető határvonal a minta felületén megfelel a BiTeI hármásréteg határának. [T1]
2. **Megmutattam, hogy a grafén pont kontaktusok kvantum Hall élállapotai topológiailag el vannak választva egymástól és a perem élállapotától.** Transzport méréseket folytattam mágneses térben belső pont kontaktusokkal ellátott hBN/grafén/hBN heteroszerkezeteken, ahol a pont kontaktusok a felső hBN réteg megfűrésével készültek a heteroszerkezet összeállítását megelőzően. Megmutattam, hogy az elektromos vezetés megszűnik nagy mágneses térben bizonyos töltéssűrűségeknél, ami demonstrálja, hogy a pont kontaktusokat körülvevő élállapotok egymástól és a minta peremén futó élállapottól is topologikusan el vannak választva. [T2]
3. **Megmutattam, hogy egy hBN védőréteg szükséges és elégséges védelem grafén alapú vdW heteroszerkezetek mérésére kerozin környezetben, hidrosztatikai nyomás alatt.** Kifejlesztettem egy új berendezést vdW heteroszerkezetek hidrosztatikai nyomás alatti transzport mérésére, ami egy dugattyús nyomáscellába illő mintatartó fejen alapul, amely több mint 2 GPa maximális nyomást tud elérni. Sikeres transzport méréseket folytattam kerozint használva nyomásközvetítő közegként. Megmutattam, hogy a kerozin jelenléte erősen lerontja a grafén mobilitását, egy védő hBN réteg azonban képes azt megóvni ettől a nem kívánt hatástól. [T3]
4. **Hidrosztatikai nyomás segítségével megnöveltem az átörökölt spin-pálya kölcsönhatás mértékét grafénban.** Transzport méréseket végeztem egy hBN/grafén/WSe₂ heteroszerkezetten négy, növekvő nyomásértéknél légköri nyomás és 1.8 GPa között. A nyomás növelésével az elvégzett mágneses vezetőképesség mérések a kezdeti gyenge lokalizációs jelalakból gyenge antilokalizációs jelalakba fejlődtek. Több illesztési formula és egy új illesztési eljárás segítségével elemezve az adatokat, valamint kiegészítő tervezérelt mérések kiértékelésével elválasztottam a kiralitás és a spin-pálya kölcsönhatás hatását a jelalakra, és megmutattam, hogy az észlelt jelalak-változás a Rasba spin-pálya paraméter légköri értékéhez képest mintegy 70%-kal történt növekedése okozta. [T4]

A tézispontokhoz kapcsolódó publikációk

- [T1] Bálint Fülöp, Zoltán Tajkov, János Pető, Péter Kun, János Koltai, László Oroszlány, Endre Tóvári, Hiroshi Murakawa, Yoshinori Tokura, Sándor Bordács, Levente Tapasztó, and Szabolcs Csonka. Exfoliation of single layer BiTeI flakes. *2D Materials*, 5(3):031013, June 2018. Impact factor (2018): 8.55
- [T2] Clewin Handschin, Bálint Fülöp, Péter Makk, Sofya Blanter, Markus Weiss, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Szabolcs Csonka, and Christian Schönenberger. Point contacts in encapsulated graphene. *Appl. Phys. Lett.*, 107(18):183108, November 2015. Impact factor (2015): 3.53
- [T3] Bálint Fülöp, Albin Márffy, Endre Tóvári, Máté Kedves, Simon Zihlmann, David Indolese, Zoltán Kovács-Krausz, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Christian Schönenberger, István Kézsmárki, Péter Makk, and Szabolcs Csonka. New method of transport measurements on van der Waals heterostructures under pressure. *Journal of Applied Physics*, 130(6):064303, August 2021. Editor's Pick. Impact factor (2020): 2.546
- [T4] Bálint Fülöp, Albin Márffy, Simon Zihlmann, Martin Gmitra, Endre Tóvári, Bálint Szentpéteri, Máté Kedves, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Jaroslav Fabian, Christian Schönenberger, Péter Makk, and Szabolcs Csonka. Boosting proximity spin-orbit coupling in graphene/WSe₂ heterostructures via hydrostatic pressure. *npj 2D Materials and Applications*, 5(1):82, September 2021. Impact factor (2021): 11.44

Egyéb publikációk

- [T5] Zoltán Scherübl, András Pályi, György Frank, István Endre Lukács, Gergő Fülöp, Bálint Fülöp, Jesper Nygård, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Gergely Zaránd, and Szabolcs Csonka. Observation of spin-orbit coupling induced Weyl points in a two-electron double quantum dot. *Nature Communications Physics*, 2(1):108, September 2019. Impact factor (2019): 8.11
- [T6] Zoltán Kovács-Krausz, Anamul Md Hoque, Péter Makk, Bálint Szentpéteri, Mátyás Kocsis, Bálint Fülöp, Michael Vasilievich Yakushev, Tatyana Vladimirovna Kuznetsova, Oleg Evgenevich Tereshchenko, Konstantin Aleksandrovich Kokh, István Endre Lukács, Takashi Taniguchi, Kenji Watanabe, Saroj Prasad Dash, and Szabolcs Csonka. Electrically controlled spin injection from giant Rashba spin-orbit conductor BiTeBr. *Nano Lett.*, 20(7):4782–4791, July 2020. Impact factor (2019): 11.238
- [T7] Péter Kun, Bálint Fülöp, Gergely Dobrik, Péter Nemes-Incze, István Endre Lukács, Szabolcs Csonka, Chanyong Hwang, and Levente Tapasztó. Robust quantum point contact operation of narrow graphene constrictions patterned by AFM cleavage lithography. *npj 2D Materials and Applications*, 4(1):43, December 2020. Impact factor (2019): 11.44
- [T8] Bálint Szentpéteri, Peter Rickhaus, Folkert K. de Vries, Albin Márffy, Bálint Fülöp, Endre Tóvári, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Andor Kormányos, Szabolcs Csonka, and Péter Makk. Tailoring the band structure of twisted double bilayer graphene with pressure. *Nano Lett.*, 21(20):8777–8784, October 2021. Impact factor (2021): 11.189

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, p. 666, Oct. 2004.
- [2] “The nobel prize in physics 2010.” <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2010/summary/>. Accessed on 01/02/2021.

- [3] C. L. Kane and E. J. Mele, Quantum Spin Hall Effect in Graphene Phys. Rev. Lett., vol. 95, p. 226801, Nov 2005.
- [4] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene Nature, vol. 438, pp. 197–200, Nov. 2005.
- [5] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry’s phase in graphene Nature, vol. 438, pp. 201–204, Nov. 2005.
- [6] V. V. Cheianov and V. I. Fal’ko, Selective transmission of Dirac electrons and ballistic magnetoresistance of n - p junctions in graphene Phys. Rev. B, vol. 74, p. 041403, Jul 2006.
- [7] F. V. Tikhonenko, D. W. Horsell, R. V. Gorbachev, and A. K. Savchenko, Weak Localization in Graphene Flakes Phys. Rev. Lett., vol. 100, p. 056802, Feb. 2008.
- [8] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, The electronic properties of graphene Rev. Mod. Phys., vol. 81, pp. 109–162, Jan 2009.
- [9] P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, and A. K. Geim, Making graphene visible Appl. Phys. Lett., vol. 91, no. 6, pp. –, 2007.
- [10] P. Neumann, E. Tóvári, S. Csonka, K. Kamarás, Z. Horváth, and L. Biró, Large scale nanopatterning of graphene Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, vol. 282, pp. 130–133, 2012. Ion Beam Synthesis and Modification of Nanostructured Materials and Surfaces.
- [11] R. Maurand, P. Rickhaus, P. Makk, S. Hess, E. Tóvári, C. Handschin, M. Weiss, and C. Schönenberger, Fabrication of ballistic suspended graphene with local-gating Carbon, vol. 79, pp. 486–492, 2014.
- [12] P. Rakyta, E. Tóvári, M. Csontos, S. Csonka, A. Csordás, and J. Cserti, Emergence of bound states in ballistic magnetotransport of graphene antidots Phys. Rev. B, vol. 90, p. 125428, Sep 2014.
- [13] E. Tóvári, M. Csontos, T. Kriváchy, P. Fürjes, and S. Csonka, Characterization of SiO₂/SiN_x gate insulators for graphene based nanoelectromechanical systems Applied Physics Letters, vol. 105, no. 12, p. 123114, 2014.
- [14] P. Rickhaus, P. Makk, M.-H. Liu, E. Tóvári, M. Weiss, R. Maurand, K. Richter, and C. Schönenberger, Snake trajectories in ultraclean graphene p-n junctions Nat. Commun., vol. 6, p. 6470, Mar. 2015.
- [15] M.-H. Liu, P. Rickhaus, P. Makk, E. Tóvári, R. Maurand, F. Tkatschenko, M. Weiss, C. Schönenberger, and K. Richter, Scalable Tight-Binding Model for Graphene Phys. Rev. Lett., vol. 114, p. 036601, Jan 2015.
- [16] E. Tóvári, P. Makk, M.-H. Liu, P. Rickhaus, Z. Kovacs-Krausz, K. Richter, C. Schönenberger, and S. Csonka, Gate-controlled conductance enhancement from quantum Hall channels along graphene p-n junctions Nanoscale, vol. 8, pp. 19910–19916, 2016.
- [17] E. Tóvári, P. Makk, P. Rickhaus, C. Schönenberger, and S. Csonka, Signatures of single quantum dots in graphene nanoribbons within the quantum Hall regime Nanoscale, vol. 8, pp. 11480–11486, 2016.
- [18] A. K. Geim and I. V. Grigorieva, Van der Waals heterostructures Nature, vol. 499, pp. 419–425, July 2013.
- [19] K. J. Koski and Y. Cui, The New Skinny in Two-Dimensional Nanomaterials ACS Nano, vol. 7, pp. 3739–3743, May 2013.

- [20] L. A. Ponomarenko, A. K. Geim, A. A. Zhukov, R. Jalil, S. V. Morozov, K. S. Novoselov, I. V. Grigorieva, E. H. Hill, V. V. Cheianov, V. I. Fal'ko, K. Watanabe, T. Taniguchi, and R. V. Gorbachev, Tunable metal-insulator transition in double-layer graphene heterostructures *Nature Physics*, vol. 7, pp. 958–961, Dec. 2011.
- [21] P. J. Zomer, M. H. D. Guimarães, J. C. Brant, N. Tombros, and B. J. van Wees, Fast pick up technique for high quality heterostructures of bilayer graphene and hexagonal boron nitride *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, p. 013101, July 2014.
- [22] A. C. Ferrari, F. Bonaccorso, V. Fal'ko, K. S. Novoselov, S. Roche, P. Bøggild, S. Borini, F. H. L. Koppens, V. Palermo, N. Pugno, J. A. Garrido, R. Sordan, A. Bianco, L. Ballerini, M. Prato, E. Lidorikis, J. Kivioja, C. Marinelli, T. Ryhänen, A. Morpurgo, J. N. Coleman, V. Nicolosi, L. Colombo, A. Fert, M. Garcia-Hernandez, A. Bachtold, G. F. Schneider, F. Guinea, C. Dekker, M. Barbone, Z. Sun, C. Galiotis, A. N. Grigorenko, G. Konstantatos, A. Kis, M. Katsnelson, L. Vandersypen, A. Loiseau, V. Morandi, D. Neumaier, E. Treossi, V. Pellegrini, M. Polini, A. Tredicucci, G. M. Williams, B. Hee Hong, J.-H. Ahn, J. Min Kim, H. Zirath, B. J. van Wees, H. van der Zant, L. Occhipinti, A. Di Matteo, I. A. Kinloch, T. Seyller, E. Quesnel, X. Feng, K. Teo, N. Rupesinghe, P. Hakonen, S. R. T. Neil, Q. Tannock, T. Löfwander, and J. Kinaret, Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems *Nanoscale*, vol. 7, pp. 4598–4810, 2015.
- [23] F. Giustino, J. H. Lee, F. Trier, M. Bibes, S. M. Winter, R. Valentí, Y.-W. Son, L. Taillefer, C. Heil, A. I. Figueroa, B. Plaças, Q. Wu, O. V. Yazyev, E. P. A. M. Bakkers, J. Nygård, P. Forn-Díaz, S. De Franceschi, J. W. McIver, L. E. F. F. Torres, T. Low, A. Kumar, R. Galceran, S. O. Valenzuela, M. V. Costache, A. Manchon, E.-A. Kim, G. R. Schleder, A. Fazzio, and S. Roche, The 2021 quantum materials roadmap *J. Phys. Mater.*, vol. 3, p. 042006, Jan. 2021.
- [24] Y. Cao, A. Mishchenko, G. L. Yu, E. Khestanova, A. P. Rooney, E. Prestat, A. V. Kretinin, P. Blake, M. B. Shalom, C. Woods, J. Chapman, G. Balakrishnan, I. V. Grigorieva, K. S. Novoselov, B. A. Piot, M. Potemski, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. J. Haigh, A. K. Geim, and R. V. Gorbachev, Quality Heterostructures from Two-Dimensional Crystals Unstable in Air by Their Assembly in Inert Atmosphere *Nano Lett.*, vol. 15, pp. 4914–4921, Aug. 2015.
- [25] K. Ishizaka, M. S. Bahramy, H. Murakawa, M. Sakano, T. Shimojima, T. Sonobe, K. Koizumi, S. Shin, H. Miyahara, A. Kimura, K. Miyamoto, T. Okuda, H. Namatame, M. Taniguchi, R. Arita, N. Nagaosa, K. Kobayashi, Y. Murakami, R. Kumai, Y. Kaneko, Y. Onose, and Y. Tokura, Giant Rashba-type spin splitting in bulk BiTeI *Nat. Mater.*, vol. 10, pp. 521–526, July 2011.
- [26] L. Wang, I. Meric, P. Y. Huang, Q. Gao, Y. Gao, H. Tran, T. Taniguchi, K. Watanabe, L. M. Campos, D. A. Muller, J. Guo, P. Kim, J. Hone, K. L. Shepard, and C. R. Dean, One-Dimensional Electrical Contact to a Two-Dimensional Material *Science*, vol. 342, no. 6158, pp. 614–617, 2013.
- [27] M. Yankowitz, J. Jung, E. Laksono, N. Leconte, B. L. Chittari, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Adam, D. Graf, and C. R. Dean, Dynamic band-structure tuning of graphene moiré superlattices with pressure *Nature*, vol. 557, pp. 404–408, May 2018.
- [28] M. Yankowitz, S. Chen, H. Polshyn, Y. Zhang, K. Watanabe, T. Taniguchi, D. Graf, A. F. Young, and C. R. Dean, Tuning superconductivity in twisted bilayer graphene *Science*, vol. 363, p. 1059, Mar. 2019.
- [29] T. Song, Z. Fei, M. Yankowitz, Z. Lin, Q. Jiang, K. Hwangbo, Q. Zhang, B. Sun, T. Taniguchi, K. Watanabe, M. A. McGuire, D. Graf, T. Cao, J.-H. Chu, D. H. Cobden, C. R. Dean, D. Xiao, and X. Xu, Switching 2D magnetic states via pressure tuning of layer stacking *Nat. Mater.*, vol. 18, pp. 1298–1302, Dec. 2019.