
ZPS 2

Wysokorozdzielcza charakteryzacja materiałów 2D wykonana za pomocą spektroskopii Ramana, mikroskopu sił atomowych (AFM)

opiekun: prof. dr hab. Andrzej Wysmolek

Wykonanie projektu:
Adrianna Chamryga
Jakub Jagiełło
Artur Dobrowolski

Wstęp

Celem projektu jest pełna charakteryzacja materiałów 2D takich jak np. : grafen, MoS₂, hBN za pomocą czterech technik: spektroskopii Ramana, AFM. W pomiarach wykorzystane zostaną przystawki wykonane za pomocą druku 3D, które pozwolą na połączenie tych czterech metod. Mapy pomiarowe zostaną wykonane w tych samych miejscach na próbce aby oddać jak najlepszy obraz.

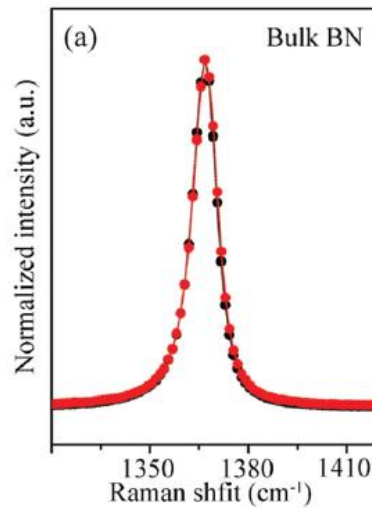
W wyniku charakteryzacji poznamy morfologię powierzchni podłoża, jakość materiału 2D, liczbę warstw danego materiału wykorzystując przy tym metodę badania spadku intensywności w spektroskopii Ramana i potwierdzając to pozostałymi metodami.

Spektroskopia ramanowska

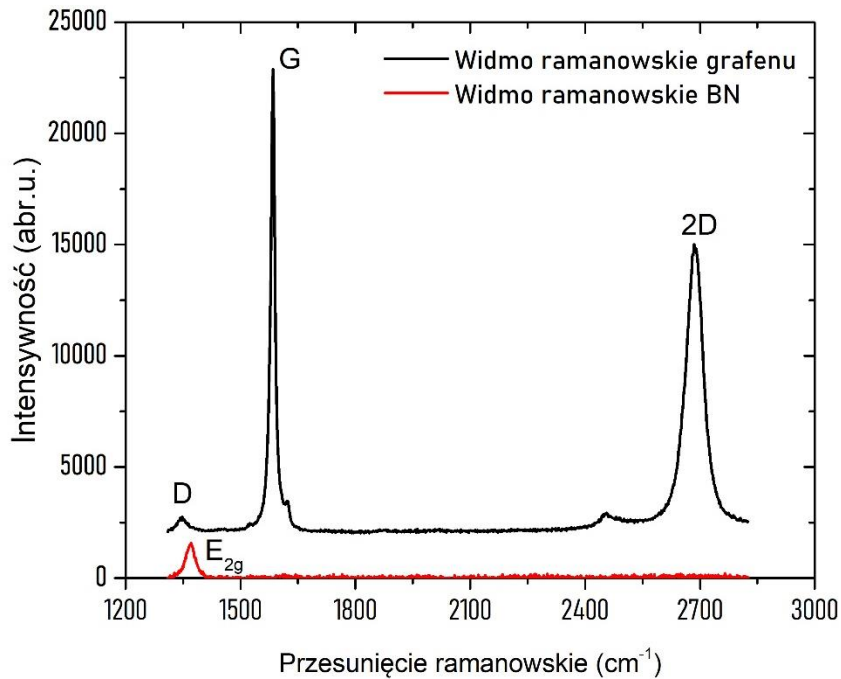
Otrzymane wyniki w spektroskopii ramanowskiej prezentujemy w następującej postaci:

1. Rys.1 Literaturowe widmo modu E_{2g} BN.
2. Rys.2 Uzyskane widmo ramanowskie grafenu i BN.
3. Rys.3 Podgląd optyczny mierzonego obszaru (A) oraz mapa intensywności modu podłożowego Si (B) w miejscu próbki, gdzie obecne są miejsca odsłoniętego podłoża Si, warstwy grafenowej i warstwy BN.
4. Rys.4 Wykres punktowy wartości intensywności modu podłożowego z mapy Rys.1_B, linie pionowe wyznaczają teoretyczne wartości dla konkretnych liczb warstw.
5. Rys.5 Widma ramanowskie modu Si z obszarów: referencji, grafenu i BN.

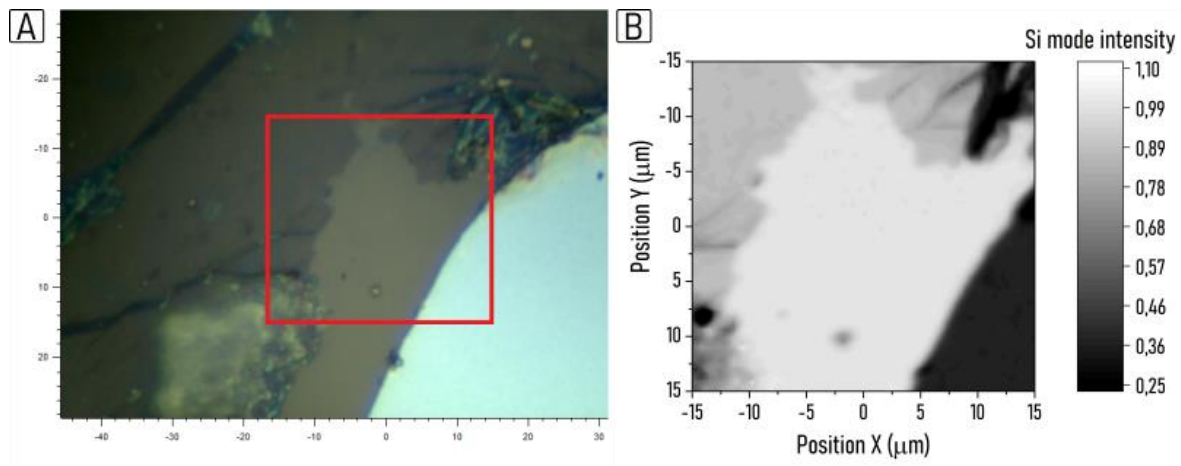
6. Rys.6 Mapa pozycji grafenowego modu G (A) i 2D (B).
7. Rys.7 Mapa szerokości grafenowego modu 2D (A) oraz stosunku intensywności modów 2D i G.
8. Stoliczek do spektrometru ramanowskiego
9. Stoliczek do mikroskopu AFM.



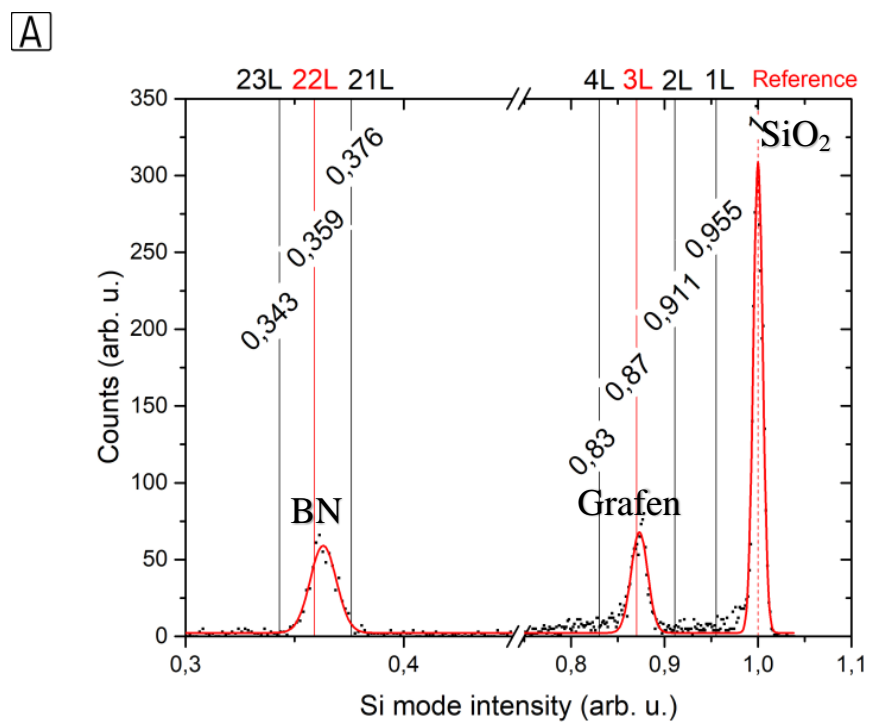
Rys.1 Literaturowe widmo ramanowskie modu E_{2g} azotku boru. [1]



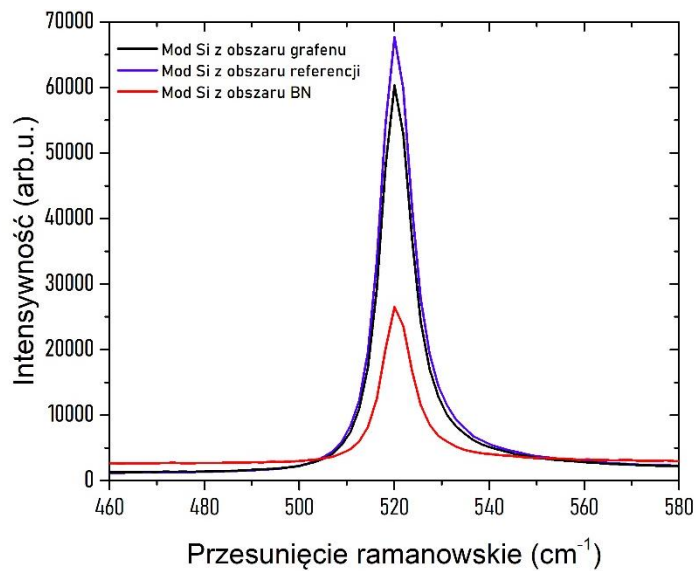
Rys.2 Uzyskane widmo ramanowskie grafenu i BN



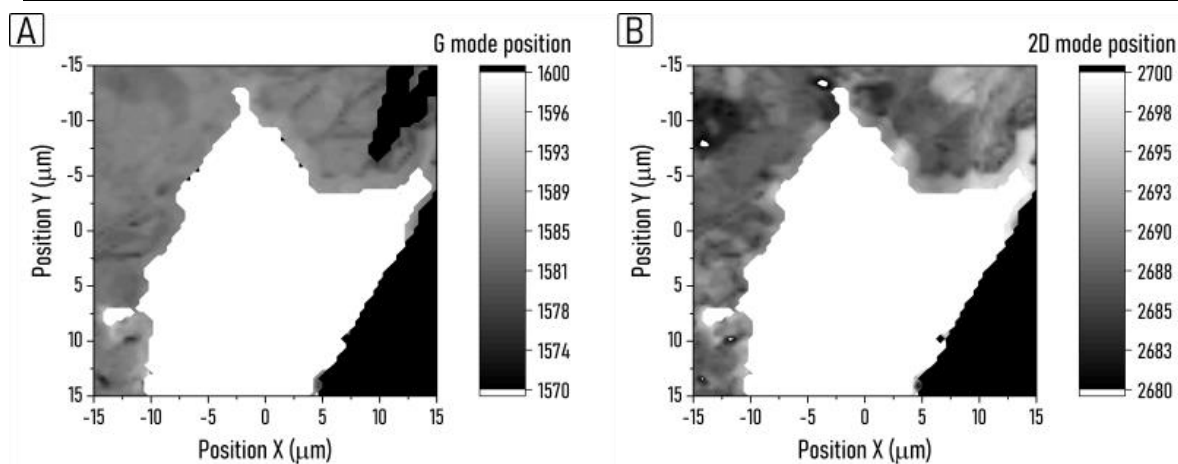
Rys.3 Podgląd optyczny mierzonej części próbki (A) oraz mapa intensywności modu podłożowego Si (B) w miejscu próbki, gdzie obecne są obszary odsłoniętego podłoża Si, warstwy grafenowej i warstwy BN.



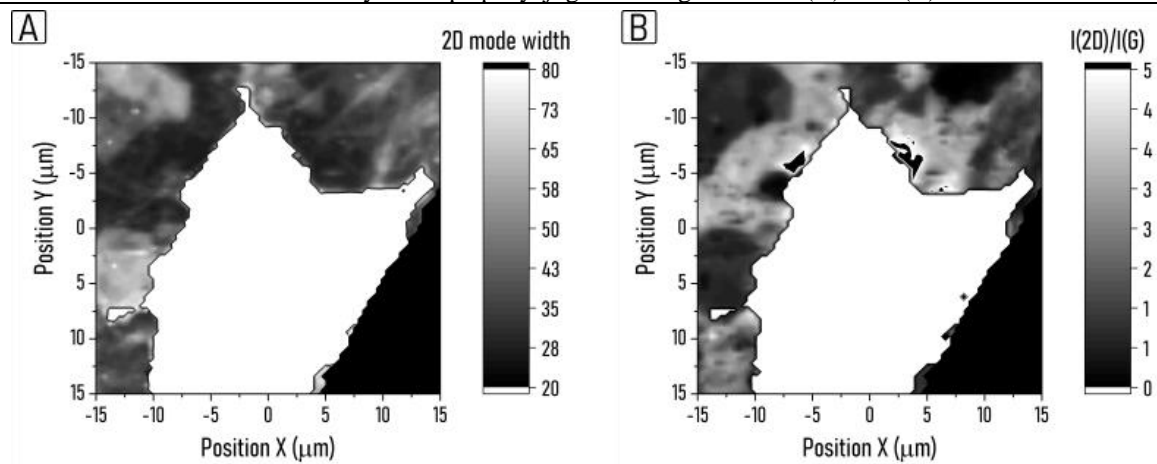
Rys.4 Wykres punktowy wartości intensywności modu podłożowego z mapy Rys.1_B, linie pionowe wyznaczają teoretyczne wartości dla konkretnych liczb warstw.



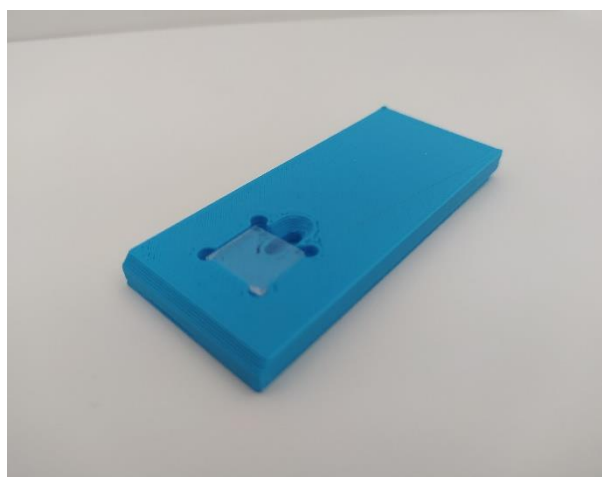
Rys.5 Mod Si z obszarów: grafenu, referencji i BN.



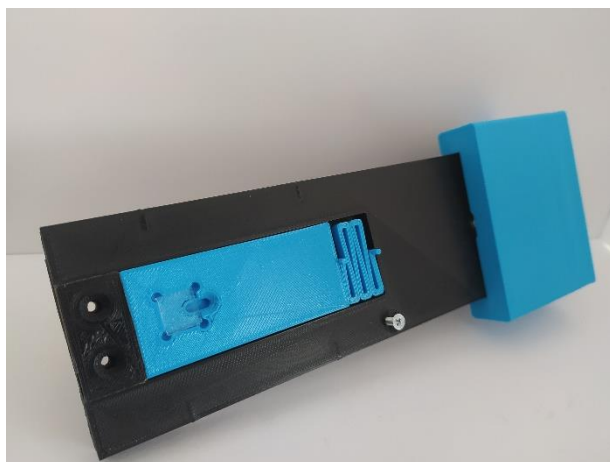
Rys.6 Mapa pozycji grafenowego modu G (A) i 2D (B).



Rys.7 Mapa szerokości grafenowego modu 2D (A) oraz stosunku intensywności modów 2D i G.



Rys.8 Stoliczek pomiarowy do spektrometru ramanowskiego



Rys.9. Stoliczek pomiarowy do mikroskopu AFM

Wyniki i dyskusja

W centralnej części mierzonej części rozciąga się obszar odsłoniętego podłoża Si, który posłużył jako element referencyjny analizy spadku intensywności światła odbitego od podłoża. W obszarze pokrytym grafenem (identyfikacja na podstawie widma ramanowskiego) spadek intensywności światła odpowiada obecności trzech warstw materiału. W pozostałej części, zidentyfikowanej jako BN, spadek intensywności światła jest znacznie wyraźniejszy i zakładając analogiczne współczynniki BN jak dla grafenu[2], można powiązać go z obecnością 22 warstw

BN. Potwierdzają to również widma ramanowskie modu Si w obszarach: referencji, grafenu i BN. Intensywność modu Si maleje w obszarach materiałów 2D. Analizując widmo ramanowskie grafenu można zaobserwować pewną zależność pozycji modu G od występujących w warstwie grafenu „pomarszczeń” i „zakładek”. Pozycja modu 2D jest słabiej powiązana ze wspomnianymi zgnieceniami. Z kolei szerokość modu 2D i stosunek intensywności modów 2D i G korelują ze sobą silnie, nie odwzorowując jednocześnie pomarszczeń i zakładek w takim stopniu jak pozycja modu G. Skorelowane zmiany tych wartości muszą wobec tego wynikać z własności i niejednorodności wewnątrz samego materiału. Jedynie szerokość modu 2D „w tle” nieznacznie zmienia swoją wartość w przypadku obecności zakładek i pomarszczeń.

Mikroskopia sił atomowych

Opis metody

KPFM (Kelvin Probe Force Microscopy) to narzędzie pozwalające na obrazowanie rozkładu potencjału powierzchniowego (pracy wyjścia) na powierzchni różnego typu materiałów. W metodzie KPFM wykorzystuje się mikroskop sił atomowych. Zasada działania opiera się na mierzeniu lokalnej różnicy potencjałów między przewodzącą sondą mikroskopu a powierzchnią próbki. Zmierzone napięcie można wyrazić wzorem:

$$V_{CPD} = \frac{\Phi_{tip} - \Phi_{sample}}{e} \quad (1)$$

Gdzie: Φ_{tip} to praca wyjścia sondy, Φ_{sample} to praca wyjścia próbki, e to ładunek elementarny

Kalibracja polega na pomiarze lokalnej różnicy potencjałów V_{CPD_Au} między sondą a próbką referencyjną – taką o znanej wartości pracy wyjścia Φ_{ref} :

$$V_{CPD_Au} = \frac{\Phi_{tip} - \Phi_{ref}}{e} \quad (2)$$

Korzystając z (1) i (2) wyznaczono wzór na pracę wyjścia badanego materiału Φ_{sample} :

$$\Phi_{sample} = \Phi_{ref} + eV_{CPD_Au} - eV_{CPD} \quad (3)$$

Pomiar pracy wyjścia

Korzystając z Mikroskopu Sił Atomowych Dimension Icon® producenta Bruker i trybu PeakForce KPFM™ zmierzono próbkę A338. Pomiar obejmował obszar $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$. Na powierzchni można wyróżnić trzy materiały: BN, podłoże i grafen. Miejsce pomiaru wybrano w taki sposób, żeby umożliwić skan wszystkich trzech materiałów jednocześnie. Jako referencję wybrano obszar z samym krzemowym podłożem (przyjęto wartość tablicową równą 4.60eV , odczytaną z materiałów dostarczonych przez producenta urządzenia). Zgodnie ze wzorem (3), obliczono pracę wyjścia wszystkich powierzchni, a wyniki zebrano w tabeli poniżej:

Materiał	Wartość bezwzględna pracy wyjścia [eV]
BN	3.985
Grafen	4.85

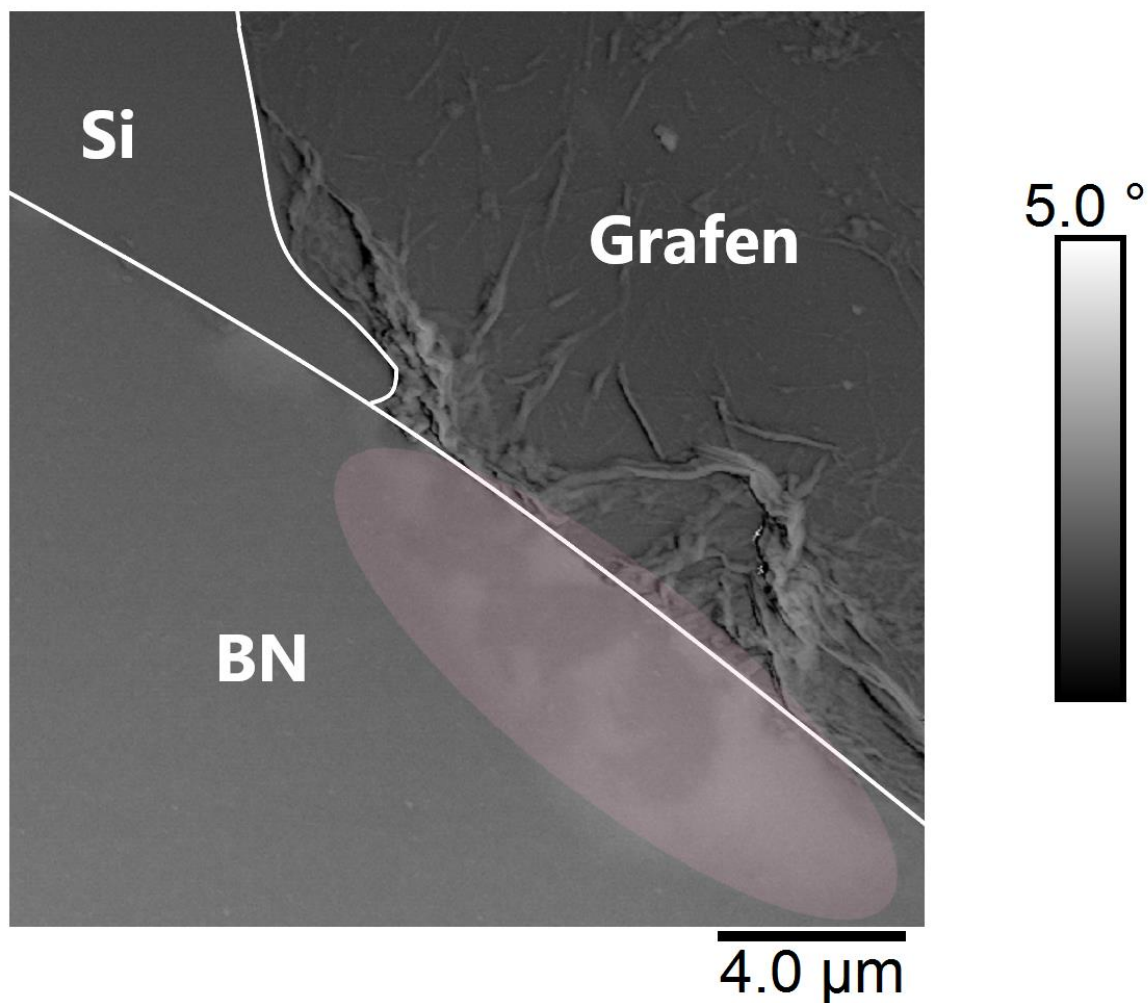
Chcąc porównać powyższe wartości z danymi literaturowymi należy pamiętać o tym, że ich wiarygodność zależy od jakości powierzchni próbki referencyjnej, ponieważ wszystkie obliczenia oparte są na założeniu, że referencja (w tym przypadku podłoże krzemowe) wykazuje dokładnie tablicową wartość pracy wyjścia. W przypadku grafenu w pracy [3] pokazano, że praca wyjścia czystego grafenu wynosi 4.6eV . Niestety, ustalenie tej wartości dla h-BN nie jest takie oczywiste i w zależności od użytego podłoża wartości wahają się od 3.5eV dla hBN/Co(1000) i hBN/Ni(111) przez 3.65 (hBN/Ti(0001)), 4.15eV (hBN/Rh(111)), 4.39eV (BCN) do nawet 5.74eV dla hBN/ [4] [5]. Dla struktur, które wydają się najbliższe badanej próbce otrzymano wartości $4.64\text{eV} - 4.84\text{eV}$ dla hBN/SLG*/hBN oraz $4.85\text{eV} - 4.91\text{eV}$ dla hBN/FLG**/hBN, jednak w tej pracy [6] skorzystano z innej metody wyznaczania pracy wyjścia (EFM). Mając powyższe na uwadze, przedstawione wartości prac wyjścia są prawdziwe tylko dla tej konkretnej struktury (22 warstwy BN częściowo przykrywające trzy zmarszczone warstwy grafenu, osadzone na podłożu krzemowym). Warto również podkreślić, że niezależnie od przyjętej wartości pracy wyjścia dla krzemu, praca wyjścia dla Si jest nieco niższa niż dla grafenu, ale o ponad 0.5eV wyższa niż w przypadku BN. KPFM jako metoda niebezpośrednia może wydawać się mało istotna, ale połączona z innymi metodami ma szansę znacznie wzbogacić wiedzę o materiale.

*SLG – pojedyncza warstwa grafenu

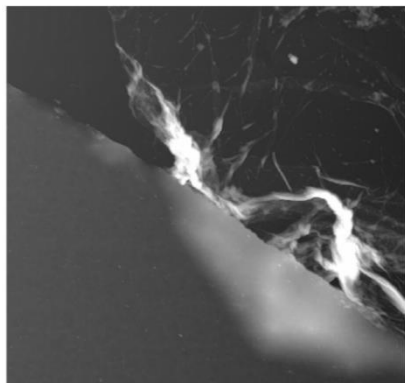
**FLG – kilka warstw grafenu

Wyniki i wnioski

Dla porządku, poniżej znajduje się wykres fazowy (*Rysunek 1*) (który został zmierzony równocześnie z topografią), na którym zaznaczono granice między poszczególnymi materiałami. Wyniki pomiaru AFM przedstawiono i opisano na następnym stronie.

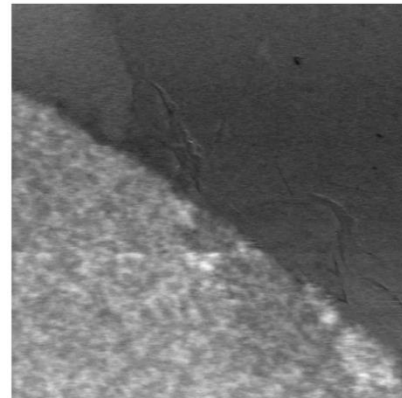


Rys.10 Wykres fazowy uzyskany za pomocą AFM, na którym białymi liniami zaznaczono granice między poszczególnymi obszarami (Si - krzemowe podłoże, BN i grafen). Dodatkowo, bładoróżowym kolorem zaznaczono obszar „pagórka”, o którym mowa będzie w kolejnym akapicie.



500.0 nm

4.0 μm

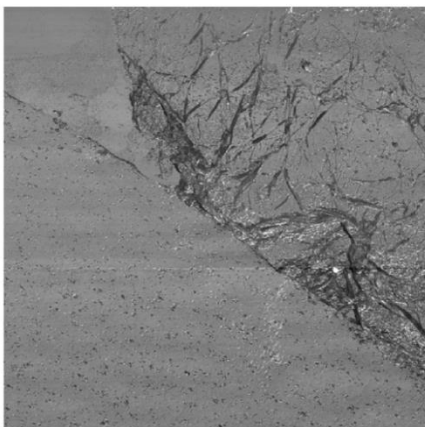


2.5 V

4.0 μm

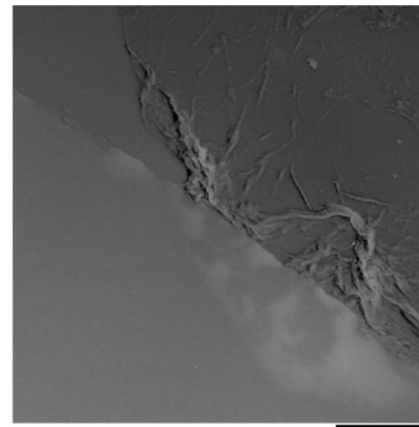
11. Topografia próbki uzyskana za pomocą AFM.

12. Rozkład ładunku na powierzchni badanego materiału (wykres pracy wyjścia) uzyskany za pomocą AFM metodą KPFM



1.0 V

4.0 μm



5.0 °

4.0 μm

13. Adhezja powierzchni uzyskana za pomocą AFM

Rysunek 14. Wykres fazowy (przesunięcie fazowe) uzyskany za pomocą AFM

W górnym lewym narożniku znajduje się zdjęcie przedstawiające topografię powierzchni (Rysunek 11), w górnym prawym narożniku pokazano rozkład ładunku powierzchniowego (lub inaczej wykres pracy wyjścia) (Rysunek 12). Na dole, lewy obrazek przedstawia wykres adhezji

(Rysunek 13), a prawy wykres fazowy (Rysunek14). Wyróżnić można trzy obszary, o których mowa była wcześniej (podłoże, grafen i BN). Wnioski jakie się nasuwają są następujące:

- Grafen na krawędziach jest mocno zmarszczony. Najwyższe z nierówności odbijają się również na wykresie potencjału. Tłumaczyć to można dwojako – albo przez zmarszczenia, ładunek rozkłada się nierównomiernie, albo układ sprzężenia zwrotnego w urządzeniu działa zbyt wolno i to co widzimy na prawej mapce, w rzeczywistości jest tylko artefaktem (odbiciem topografii).
- Komentarz do rozkładu potencjału: wzniesienie po stronie BN i jego brak na wykresie potencjału sugeruję, że warstwa BN częściowo leży na pomarszczonej warstwie grafenu. Metoda KPFM „widzi” tylko co jest na powierzchni, dlatego mimo że topografia się zmieniła, to nie ma to wpływu na wartość potencjału w tym miejscu. Ten „pagórek” jest delikatniejszy niż zmiany, o których była mowa w poprzednim punkcie, stąd układ sprzężenia zwrotnego miał szansę zadziałać odpowiednio szybko.
- W przypadku różnych materiałów ułożonych obok siebie, wykres fazowy wnosi dokładniejszą informację na temat granic między poszczególnymi materiałami niż pozostałe kanały. Jednak, dużą trudnością w jego interpretacji jest fakt, że na różnicę faz między wzbudzeniem sondy a jej rzeczywistym ruchem, wpływ ma wiele czynników (mechanicznych, elektrycznych, magnetycznych itd.). W tym przypadku zdecydowano się pokazać wykres fazowy razem z wykresem topografii, żeby zobrazować następujący wniosek: zmiany fazy w obszarze „pagórka” mają swoją przyczynę w czymś co jest pod powierzchnią (brak zmian na wykresie potencjału) i w czymś co nie przekłada się na właściwości mechaniczne takiej struktury (brak zmian na wykresie adhezji). Dokładniejsza analiza tego zjawiska wymaga większej wiedzy na temat użytych materiałów i metod otrzymania badanej próbki.

Bibliografia

- [1] Q. Cai, D. Scullion, A. Falin, K. Watanbe, T. Taniguchi, Y. Chen, E. J. G. Santos, L. H. Li, “ Raman signature and phonon dispersion of atomically thin boron nitride”, *Nanoscale* 9, 3059 (2017).
- [2] H. X. Jiang and J. Y. Lin, “Review—Hexagonal Boron Nitride Epilayers: Growth, Optical Properties and Device Applications,” *ECS J. Solid State Sci. Technol* 6, Q3012 (2017),

[3] Gholizadeh, R., & Yu, Y.-X. (2014). Work Functions of Pristine and Heteroatom-Doped Graphenes under Different External Electric Fields: An ab Initio DFT Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(48), 28274–28282. doi:10.1021/jp5095195

[4] Auwärter, W. (2018). Hexagonal boron nitride monolayers on metal supports: Versatile templates for atoms, molecules and nanostructures. *Surface Science Reports*. doi:10.1016/j.surfrep.2018.10.001

[5] Thomas, S., Manju, M. S., Ajith, K. M., Lee, S. U., & Asle Zaeem, M. (2020). Strain-induced work function in h-BN and BCN monolayers. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 114180. doi:10.1016/j.physe.2020.114180

[6] Pandey, M., Soni, R., Mathur, A., Singh, A., Singh, A. K., Raghavan, S., & Chandni, U. (2019). Noninvasive Subsurface Electrical Probe for Encapsulated Layers in van der Waals Heterostructures. *Physical Review Applied*, 12(6). doi:10.1103/physrevapplied.12.064