

# Primjena i nadogradnja eksperimentalnog postava za konfokalnu mikroskopiju 2-D materijala

Ana Senkić

20. siječnja 2019.

## Sažetak

U ovom eksperimentalnom radu uspješno sam demonstrirala primjenu konfokalnog mikroskopa za karakterizaciju atomski tankih dvodimenzionalnih materijala, poput grafena tehnikom mikro-Raman spektroskopije. Ovakav eksperimentalni postav poslužio je za jednoznačno potvrđivanje uspješno izoliranog jednosloja grafena iz kristala grafita tehnikom mehaničke eksfolijacije.

Iako tehnika mehaničke eksfolijacije nema poželjnu skalabilnost i kontrolu sinteze uzoraka poput nekih drugih tehnika dobivanja uzoraka, njena prednost je u tome što se na ovaj način mogu dobiti uzorci grafena visoke čistoće i niske koncentracije defekata. Također, uzorci nisu izmijenjeni pod utjecajem podloge (zbog, primjerice, dopiranja i naprezanja) što omogućava izučavanje intrinzičnih svojstava neizmijenjenog grafena, ali i drugih dvodimenzionalnih materijala poput dihalogenida prijelaznih metala (TMDs) i njihovih heterostruktura.

## 1 Uvod

Otkrićem grafena 2004. godine [1] započela je nova era istraživanja materijala. Taj čudnovati dvodimenzionalni (2-D) materijal, koji prema teorijskim predviđanjima ne bi smio postojati zbog termičkih fluktuacija [2], i danas je tema brojnih istraživanja zbog svojih izuzetnih svojstava, poput velike električne vodljivosti, elastičnosti i čvrstoće, kao i nepostojanje energijskog procijepa, konstantne apsorpcije u cijelom elektromagnetskom spektru te mnogih drugih [3].

Grafen je dvodimenzionalna alotropska modifikacija ugljika, koji se, zbog svojih navedenih svojstava, nametnuo kao obećavajući kandidat za razvoj novih optoelektroničkih, elektroničkih uređaja te u kombinaciji s drugim 2-D materijalima, heterostruktura - materijala željenih svojstava. Primjene grafena su višestruke: u medicini kao kontrastni agent

za MR [4]; za izradu superkondenzatora koji bi zamijenio standardne Li-ionske baterije [5]; u proizvodnji laganih, tankih, prozirnih i fleksibilnih solarnih ćelija; u optoelektronici za proizvodnju tankih i fleksibilnih zaslona za dodir. S obzirom da grafen ne posjeduje energetski procijep, njegova primjena u elektronici je ograničena [6]. Godinama znanstvenici pokušavaju otvoriti energetski procjep u grafenu uzistovremeno zadržavanje izvrsnih transportnih svojstava [7],[8],[9].

Alternativa tom pristupu inženjeringa energetskog procijepa je primjena drugih 2-D materijala koja imaju poluvodička svojstva, poput dihalogenida prijelaznih metala (eng. *transition metal dichalcogenides* - TMDs). TMDs su materijali općenite formule  $MX_2$ , gdje je M atom prijelaznog metala, poput Mo ili W, a X je halkogeni element (S, Se, Te i sl.). Za razliku od grafena, ovi materijali imaju direktni energijski procijep (1-2 eV) u blizini vidljivog i infracrvenog dijela spektra, zbog čega vrlo efikasno apsorbiraju i emitiraju svjetlost. Oni mogu imati poluvodička, polumetalna, metalna [11] ili čak supravodička [12] svojstva ovisno o kombinaciji prijelaznog metala i halkogenog elementa. Primjerice,  $MoS_2$  je potencijalna zamjena današnjih silicijskih tranzistora [13].

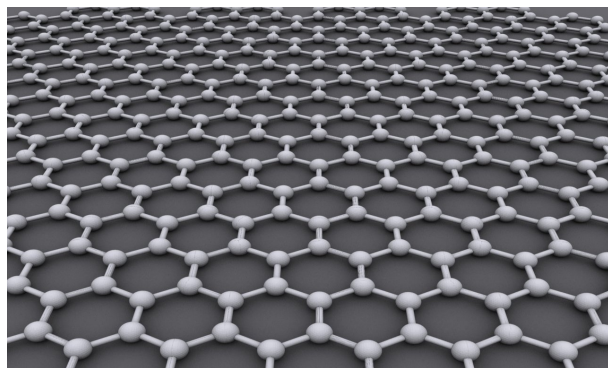
Također, jednoslojna kristalna struktura TMD-a nema centra inverzije (lom inverzne simetrije), kao što je slučaj u grafenu, što dovodi do pojave novog stupnja slobode nositelja naboja. Novi stupanj slobode omogućava nastanak tzv. dolinotronike (eng. *valleytronics*). Naime, poluvodiči s više dolina unutar prve Brillouinove zone se mogu iskoristiti za manipulaciju, spremanje i čitanje bitova na način da se nule i jedinice pridjeljuju diskretnim vrijednostima kristalnog impulsa.

Još jedna razlika u odnosu na grafen je jako spin-orbit vezanje koje uzrokuje spin-orbit cijepanje od nekoliko stotina meV-a u valentnoj vrpici [14] i nekoliko meV-a u vodljivoj vrpici [15]. To cijepanje omogućuje kontroliranje spina elektrona

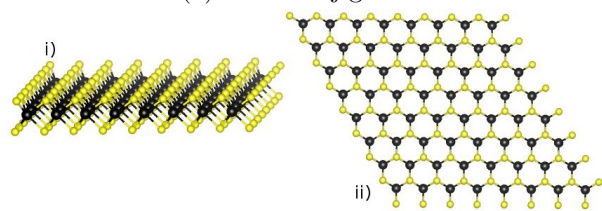
podešavanjem pobudne energije lasera. Upravo zbog toga, MoS<sub>2</sub> je odličan kandidat za razvoj spintronike.

Često se ova grupa 2-D materijala kombinira s grafenom kako bi se napravile van der Waalove heterostrukture koje bi se mogle iskoristiti kao osnovni dijelovi mnogih uređaja poput tranzistora, fotodetektora, novih LED i sličnih [16]. Takve heterostrukture predstavljaju nove poluvodičke materijale poželjnih svojstava - manjih po dimenzijama, a boljih svojstava, poput odlične mobilnosti, savitljivosti i efikasnosti.

Na Slici 1. možemo vidjeti da obje vrste 2-D materijala imaju heksagonalnu rešetku - u slučaju grafena atomi ugljika čine planarnu heksagonalnu rešetku od jednog sloja atoma, dok se kod TMD-a pod jednoslojem podrazumijevaju tri atomske ravnine: ravnina atoma prijelaznog metala koja se nalazi između dviju ravnina halkogenog atoma te je s njima povezana jakom kovalentnom vezom. Kao i u grafitu, tako i u višeslojnim TMDs slojevi su međusobno povezani slabim van der Waalovim silama. Upravo one omogućavaju stanjivanje materijala do željenog broja slojeva, ali i stvaranje spomenutih heterostrukture.



(a): Monosloj grafena



(b): Monosloj dihalogenida prijelaznog metala. Pod i) je označen jednosloj TMD-a, gdje žuti krugovi predstavljaju halkogene atome, a crni metal. Slika ii) je prikaz kristalne rešetke odozgo.

Slika 1: Kristalna struktura grafena (pod a) i TMD-a (pod b).<sup>1</sup>

<sup>1</sup>preuzeto s: a) <https://hr.wikipedia.org/wiki/Grafen>,  
b) [https://en.wikipedia.org/wiki/Transition\\_metal\\_dichalcogenide\\_monolayers](https://en.wikipedia.org/wiki/Transition_metal_dichalcogenide_monolayers)

Ovaj seminar sastoji se od četiri poglavlja: u prvom dijelu dan je pregled područja i motivacija; u drugom poglavlju prikazane su eksperimentalne metode koje sam koristila; u trećem poglavlju su prikazani rezultati eksperimentalnog rada i diskusija, a u četvrtom poglavlju dani su osnovni zaključci i kratki osvrt na buduće aktivnosti.

## 2 Eksperimentalne metode

U ovom poglavlju predstaviti ću eksperimentalne tehnike koje sam koristila u ovom radu: mehaničku eksfolijaciju grafena, optičku karakterizaciju grafena mikro-Raman spektrometrom te tehniku mjerenja debljine slojeva grafena pomoću mikroskopa atomskih sila.

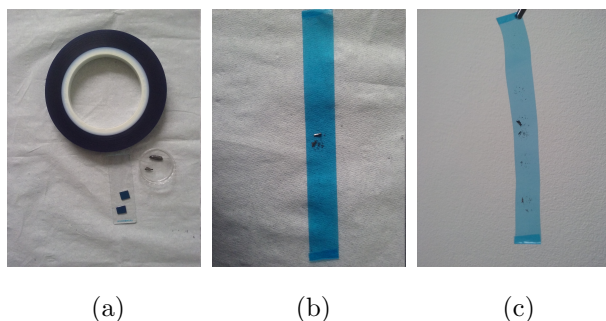
### 2.1 Mehanička eksfolijacija

Prvi grafen dobiven je takozvanom metodom mehaničke eksfolijacije i ta tehnika je prvi put opisana 2004. godine [1], te u kasnijem radu iz 2005. godine [17] pomoću koje se proizvodi uglavnom čisti, neizmijenjeni (eng. *pristine*) grafen.

Ravnine ugljikovih atoma unutar grafita su međusobno povezane slabim van der Waalovim silama, zbog kojih grafit ostaje na papiru dok pišemo. Što znači da se djelovanjem vrlo male sile mogu izolirati tanki slojevi grafita. To su iskoristili Geim i Novoselov koristeći ljepljivu traku za izoliranje stabilnih jednoslojnih uzoraka grafena i za to otkriće su dobili Nobelovu nagradu 2010. godine.

Međutim, tako dobiveni uzorci su mali, u rasponu od nekoliko mikrona do veličine od oko 100  $\mu\text{m}$ , te su nasumično razmješteni na podlozi. Za mnoge primjene poželjnije su neke druge tehnike dobivanja grafena, kao što je taloženje kemijskih para (eng. *Chemical vapor deposition* - CVD) [19] na podloge i epitaksijalni rast na SiC [20], [21]. Te tehnike daju puno veće uzorke, rasponu od nekoliko milimetara [22]. Grafen se također može sintetizirati eksfolijacijom iz tekuće faze [23].

Na Institutu za fiziku se grafen dobivao epitaksijalnim rastom i CVD metodom, a ovo je prvi put da je grafen dobiven tehnikom mehaničke eksfolijacije. Navedenom tehnikom se dobiju uzorci nejednake veličine i debljine pa stoga nije pogodna za kontroliranu izradu kakva je potrebna kod tranzistora i sličnih složenih uređaja, ali je čistoća takvog grafena puno veća nego u drugim navedenim tehnikama.



Slika 2: Postupak mehaničke eksfolijacije. Pod a) su prikazani potrebni materijali za eksfolijaciju, b) prvi korak eksfolijacije, c) četiri puta eksfolirani grafit.

Neki koraci postupka mehaničke eksfolijacije su prikazani na Slici 2. Na Slici 2.a) prikazan je sav potreban pribor za sintezu grafitnih slojeva i grafena. Kako bi se dobio što bolji uzorak (sa što manje defekata), potrebno je imati kvalitetnu sintezu grafita i čistu podlogu Si/SiO<sub>2</sub>. U prvom koraku se sitni dijelovi grafita stave pincetom na ljepljivu traku (Slika 2.b), zatim se ona pažljivo presavija nekoliko puta (u ovom slučaju četiri puta) dok se više grafit ne primijeti, vrh Slike 2.c). Zatim se s ljepljive trake uzorci grafita prenesu pažljivim odljepljivanjem na prethodno očišćenu podlogu Si/SiO<sub>2</sub>.

Čišćenje podloge Si/SiO<sub>2</sub> se vrši na način da se prvo pripremi papir s polietilenom na kojeg će se poredati podloge. Unutar dva sloja papira se stavi dvosloj polietilena. Jedan sloj polietilena se ukloni pincetom, tako da je zraku izložena unutrašnja, čišća strana. Na polietilen se poredaju podloge Si/SiO<sub>2</sub> površine ~ 1 cm<sup>2</sup> reflektirajućom stranom prema dolje. Preklapi se drugim slojem papira. Pripremljeni "sendvič" se propusti kroz laminator dva puta. Ovim procesom se većina nečistoća prenese s podloge na polietilen.

Kako bi se podloge dodatno očistile, potrebno je izložiti nereflektirajuću stranu podloge otvorenom plamenu 10-ak sekundi. Prilikom ovog procesa treba biti naročito oprezan jer plamen postiže temperature preko 1000 °C. Na ovaj način osiguravamo uzorak od dodatne kontaminacije zbog zaostalih nečistoća s podloge.

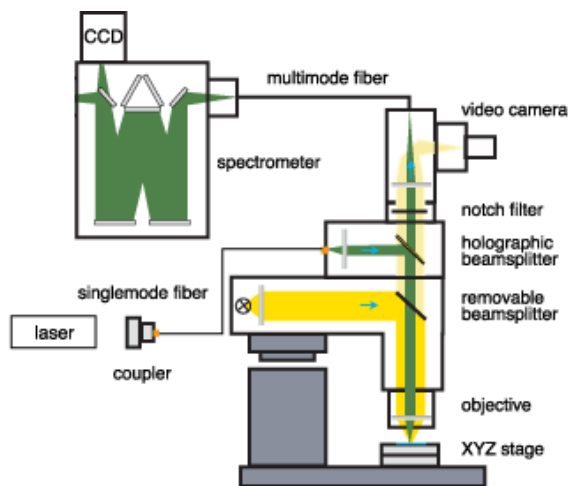
## 2.2 Optička karakterizacija

Optički postav baziran na konfokalnom mikroskopu kućne izrade načinjen je po principu modularnog tzv. "kavez" sustava (eng. *cage system*), te se uz minimalne modifikacije može koristiti i kao svjetlosni mikroskop, ali i kao Raman spektrometar.

Opremljen je odgovarajućim kompletom filtera, dihroičkih zrcala, polarizacijskih pločica i objektivom zajedno s xy translatorom, koji se koriste za sekvencijalne pomake uzorka i akvizicije s uzorka kako bi se prikupili podaci s definiranog područja slike s rezolucijom ispod mikrona. Prikupljena reflektirana svjetlost vodi se putem optičkog vlakna jezgre promjera 50 μm, koja služi kao pukotina (eng. *pin-hole*) u konfokalnom postavu do 300 mm dugačkog spektrografa koji je opremljen s CCD (eng. *charge coupled device*) detektorom s mogućnošću hlađenja. Raman spektrometar s tri difrakcijske rešetke 150, 300 i 1800 zarezova/mm koristi se za prikupljanje apsorpcijskih, fotoluminiscencijskih i Raman spektara.

Za mjerenje Raman spektara koristimo rešetku od 1800 zarezova/mm koja nam daje rezoluciju od 1 cm<sup>-1</sup>. Postojeći laser valne duljine 532 nm (2.33 eV) služi za ispitivanje materijala poput MoS<sub>2</sub> i WS<sub>2</sub>, ali budući da neka svojstva materijala jako ovise o energiji pobuđenja, u postupku smo nadogradnje eksperimentalnog postava laserom veće energije pobude, točnije 488 nm laserom (2.54 eV).

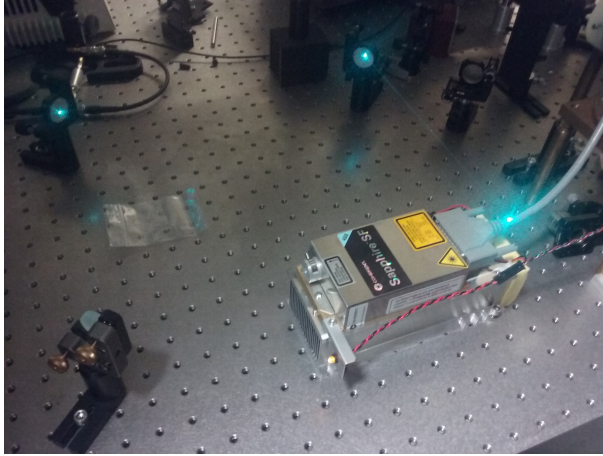
Nadograđeni eksperimentalni postav će omogućiti istraživanje novih svojstava već izučavanih materijala, ali i ispitivanje materijala koji se do sada nisu proučavali na Institutu za fiziku. Na Slici 3. prikazan je Raman spektrometar sa sličnim postavom kao i u našem Laboratoriju za lasersku mikroskopiju.



Slika 3: Raman spektrometar baziran na konfokalnom mikroskopu.<sup>2</sup>

Jedan od zadataka koje sam odradila u Laboratoriju za lasersku mikroskopiju, a koji je vezan za nadogradnju Raman konfokalnog mikroskopa je instalacija novonabavljenog jednodimenzionalnog lasera pobudne valne duljine 488 nm (Sapphire Coherent), koji je prikazan na Slici 4.

<sup>2</sup>preuzeto s <http://spie.org/Images/Graphics/Newsroom/Imported/nov03/nsomfig1.gif>



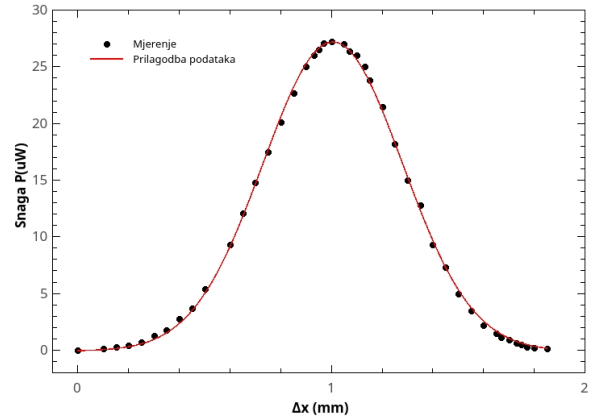
Slika 4: Prikaz lasera valne duljine 488 nm.

Kako se laserska svjetlost dovodi do mikroskopa jednomodnim vlaknom prilagođenim za tu valnu duljinu, potrebno je izraditi postav za uхват zrake u jednomodno optičko vlakno. On uključuje nabavu prikladnog nosača (eng. *fiber port*) i leće (eng. *fiber coupler*) čija će žarišna daljina odgovarati parametrima lasera (valnoj duljini lasera  $\lambda$  te promjeru zrake  $\omega$ ) i promjeru moda optičkog polja optičkog vlakna u kojeg se zraka uvodi (eng. *mode field diameter* - MDF).

Kako bi se to moglo što bolje učiniti, morao se odrediti promjer laserske zrake u tzv. režimu dalekog polja (eng. *far field*), odnosno na metar udaljenosti od otvora lasera. Mjerenje promjera zrake se vrši na način da se pomoću uske pukotine ( $10 \mu\text{m}$ ) snima intenzitetski profil zrake okomito na smjer prostiranja zrake, odnosno uzduž njenog poprečnog presjeka. Na Slici 5. je prikazana ovisnost snage laserske zrake duž promjera poprečnog presjeka zrake. Kako bi se odredio promjer zrake, potrebno je prilagoditi mjerenja na Gaussijan:

$$f(x) = y_0 + \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{A}{\omega} \exp \left[ -2 \left( \frac{x - x_c}{\omega} \right)^2 \right].$$

Prilagodбом mjerenja na Gaussijan, za širinu na pola maksimuma (eng. *full width half maximum* - FWHM) se dobije  $\omega = (0.550 \pm 0.004) \text{ mm}$ .



Slika 5: Profil zrake lasera valne duljine 488 nm na udaljenosti od 1m od otvora lasera.

Ovako nadograđeni konfokalni postav će se koristiti za ispitivanje svojstava materijala poput  $\text{MoSe}_2$  i  $\text{WSe}_2$ , čiji će se jednoslojevi također izolirati tehnikom mehaničke eksfolijacije. Moći će se ujedno i nadopuniti istraživanja optičkih svojstava  $\text{MoS}_2$  i  $\text{WS}_2$  koja su se do sada ispitivala laserom valne duljine 532 nm.

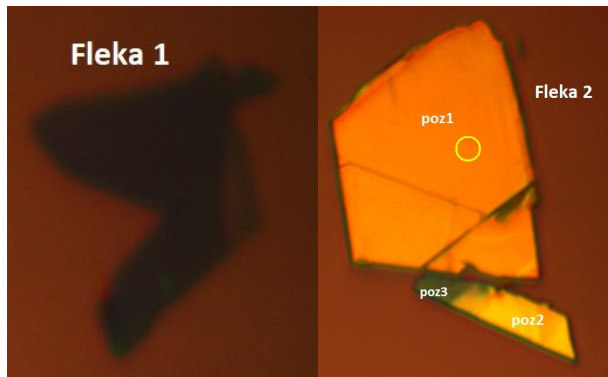
Optički postav baziran na konfokalnom mikroskopu koristi se i za mikroskopiranje uzoraka bijelom svjetlošću obasjavanjem uzorka tehnikom Köhlerove iluminacije uzorka [24],[25]. Svjetlost koju koristimo za snimanje optičkih slika je širokopolasni nekoherentni izvor bijele svjetlosti: kvarcna wolfram-halogen lamp (Thorlabs) koja nudi široki spektar u području od 400-2200 nm. Köhlerovo osvjetljenje djeluje tako da stvara iznimno ravnomjerno osvjetljenje uzorka i osigurava da slika izvora osvjetljavanja (na primjer nit žarulje wolfram-halogene žarulje) nije vidljiva na nastaloj slici. Köhlerovo osvjetljenje je uobičajena tehnika za osvjetljavanje uzoraka u modernoj optičkoj mikroskopiji.

Postojeći konfokalni mikroskop koristi se za mikroskopiranje uzoraka bijelom svjetlošću te određivanje debljine uzorka na temelju kontrasta podloge i uzorka, koja nastaje kao posljedica interferencijskih efekata. Na intenzitet optičkog kontrasta koji dolazi kao posljedica refleksije svjetlosti od atomski debelih kristala, primjenjuje se Fresnelov zakon na način na kojeg su ga razvili Blake i suradnici [26].

Slika 6. prikazuje optičke slike višeslojnog grafit na  $\text{Si/SiO}_2$  podlozi na kojoj smo vršili mjerenja. Vidimo da različite debljine uzorka imaju različite optičke kontraste pa se na ovaj način mogu razlikovati i dijelovi uzorka s različitim brojem slojeva.

Dok se Fleka 1 sastoji od manjeg broja slojeva grafit, slika Fleke 2 pokazuje jači, gotovo metalni

intenzitet reflektiranog signala uslijed veće debljine uzorka i jačeg interferencijskog efekta. Na slici Fleke 2 naznačene su različite pozicije (poz1-poz3) pri čemu poz1 odgovara debelom sloju grafita, a poz3 je tanji sloj grafita, čiji intenzitet optičke slike odgovara intenzitetima dijelova slike Fleke 1.



Slika 6: Prikaz prvog eksfoliranog uzorka. Žuti krug prikazuje položaj lasera valne duljine 532 nm. Veće površine eksfoliranog uzorka različitih debljina se uobičajno nazivaju fleke (eng. *flakes*).

Primjer potencijalnog jednosloja grafena je prikazan na Slici 7., na kojoj se vidi optička slika eksfoliranog grafita, vrlo blijedog kontrasta (poz1 i poz2), što upućuje na to da se radi o potencijalnom jednosloju grafita - grafenu. Upravo uzorci prikazani na Slici 7. bit će predmet analize rezultata (vidi poglavlje 3).



Slika 7: Prikaz tanjeg eksfoliranog uzorka.

### 2.3 Mjerenje debljina slojeva mikroskopijom atomskih sila (AFM)

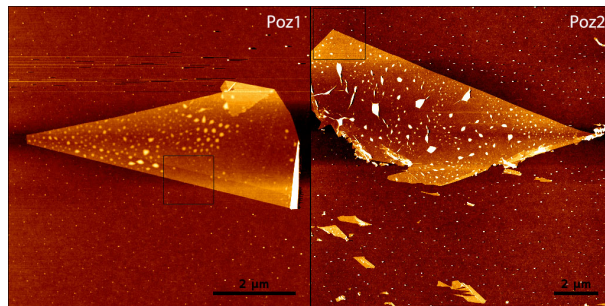
Za mjerenje debljine atomskih slojeva koristili smo novi, tek instalirani, mikroskop atomskih sila (eng. **atomic force microscope** - AFM) NanoWizzard 4.

NanoWizzard 4 je svestrani instrument koji može brzo pretraživati velika područja uzorka u vrlo viso-

koj rezoluciji, te uz osiguran optički pristup uzorku ima mogućnost kombiniranja pretražnih metoda s metodama optičke karakterizacije. Mikroskop može raditi u različitim naprednim modovima koji osiguravaju snimanje ne samo topografije, već i niza drugih fizikalnih i kemijskih svojstava (npr. vodljivosti, površinskog potencijala ili elektronske strukture) koji su važni za cjeloviti opis 2-D materijala. Skenirajuća tehnika, poput AFM, smatra se vrlo korisnom metode za određivanje broja slojeva na brz i neinvanzivan način.

Uzorak prikazan na optičkoj Slici 7. snimali smo i AFM skenirajućom tehnikom u tzv. 'tapping' modu, pri čemu se za mjerenja koristila AFM igla proizvođača Nanosensors, model PPP-FM-AuD, a parametar nalijeganja igle na podlogu iznosio je 65% u odnosu na amplitudu slobodnog rada kantilevera.

Dobivena slika u amplitudnom modu za grafenske fleke naznačene s poz1 i poz2 na Slici 7. prikazane su na Slici 8. Ovakve slike omogućavaju detaljniji uvid u strukturu samih uzoraka. Bijele strukture koje se pojavljuju na AFM slici jednoslojnog grafena odgovaraju interkaliranim nečistoćama koje se nalaze na površini podloge Si/SiO<sub>2</sub> preko koje naliježe sloj grafena, pri čemu nastaju tipični nabori na samom materijalu koji rezultiraju povećanom amplitudom AFM signala. Takve konture su manje izražene na debljem uzorku.

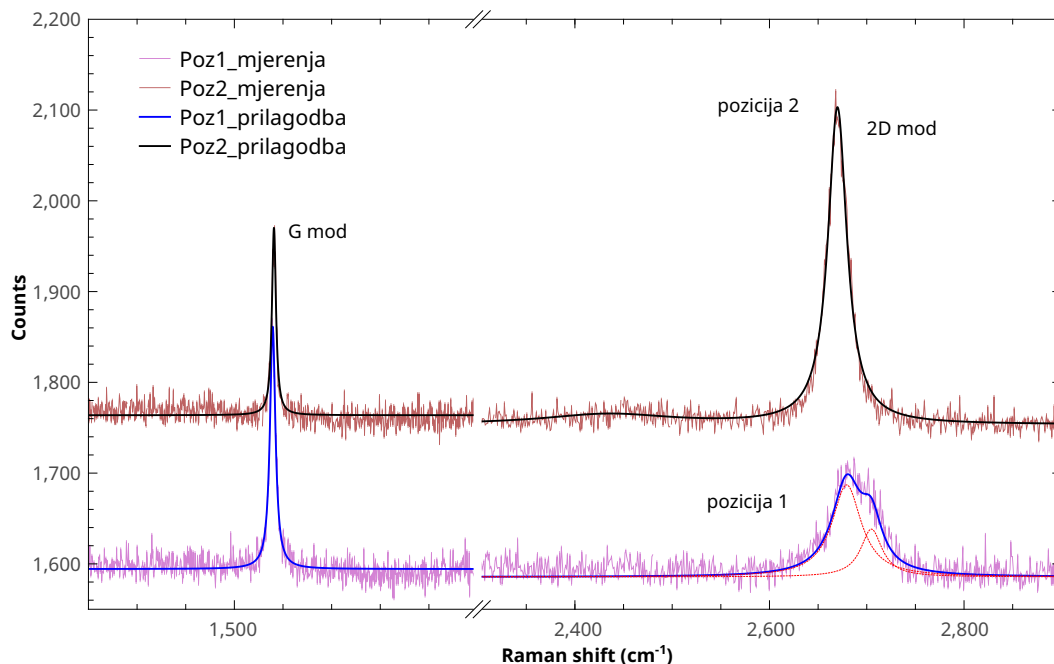


Slika 8: AFM slika snimana u amplitudnom modu grafitnog uzorka grafitnog (lijevo, poz1) i grafenskog uzorka (desno, poz2). Naznačeni kvadratići označavaju područje pretraživanja fleka u većoj rezoluciji radi određivanja visine uzorka (vidi Sliku 10.).

## 3 Rezultati mjerenja

S obzirom da je cilj ovog rada bilo pokazati uspješnost mehaničke eksfolijacije grafena iz kristala grafita, snimala sam Raman spektre stanjenog uzorka, prikazanog na Slici 7.

Raman spektri snimljeni na sredini flekica naznačenih s oznakama poz1 i poz2 na Slici 7. prikazani su na Slici 9.



Slika 9: Prikaz spektra stanjenog eksfoliranog uzorka.

Raman spektroskopija odlična je tehnika za istraživanje grafena, od utvrđivanja broja slojeva grafena, identifikacije neželjenih strukturnih oštećenja, postojanja funkcionalnih skupina i kemijskih modifikacija koje nastaju ili su uvedene u materijal tijekom sinteze grafena.

Kao rezultat toga, Raman spektar je od neprocjenjive važnosti za kontrolu kvalitete i za usporedbu uzoraka koje koriste različite istraživačke skupine. Iako je snimanje Raman spektara brzo i jednostavno, interpretacija podataka zahtijeva znanje i vještinu.

Postoji vrlo veliki broj znanstvenih publikacija koji se bavi problematikom interpretacije Raman spektara grafena i višeslojnog grafita, a povijesni pregled istraživanja i nastojanje da se napravi ujednačavanje nazivlja dobro je obrađen u publikaciji Ferarre i Bascoa [27] koja nudi i čitav niz dodatnih referentnih radova.

Spektri svih materijala na bazi ugljika pokazuju samo nekoliko značajnih svojstava, bez obzira na konačnu strukturu. Međutim, oblici, intenziteti i položaji Raman modova nose informacije koje su usporedive s informacijama dobivenim kompetitivnim tehnikama koje su složenije i destruktivnije.

Raman spektar grafena uvijek posjeduje dva tipična Raman aktivna moda: G i 2D mod. **G mod** predstavlja **visokoenergetske vibracije** atoma ugljika u ravnini, tzv.  $E_{2g}$  fonoski mod u  $\Gamma$ -području Brillouinove zone [29]. Budući da je to vrh prvog reda

njegov položaj ne ovisi o energiji pobuđena. Njegov intenzitet ovisi o broju slojeva- povećanjem broja slojeva povećava se i intenzitet tog vrha.

**2D mod** predstavlja **viši harmonik** (eng. *overtone*) D moda, koji je uzrokovan načinima disanja šest atomskih prstenova i da bi taj (D) mod bio aktiviran, mora postojati defekt. D mod dolazi od dvostrukog raspršenja elektrona na transversalnom optičkom (TO) fononu oko K-područja Brillouinove zone (između K i K' točke). Budući da 2D mod potječe iz procesa u kojem je očuvanje momenta zadovoljeno s dva fonona suprotnih valnih vektora, nisu potrebni nikakvi defekti za njihovu aktivaciju, te je stoga uvijek prisutan. Ovaj mod ovisi o energiji pobude, što znači da je disperzivan.

Snimljeni Raman spektri prikazani na Slici 9. pokazuju dvije bitne razlike. Na **gornjem** spektru, koji pripada **poziciji 2** (poz2), G mod je na energiji  $1580 \text{ cm}^{-1}$  i manjeg je intenziteta od 2D moda na energiji  $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ .

Na **donjem** spektru, koji pripada **poziciji 1** (poz1), G mod na  $1580 \text{ cm}^{-1}$  je intenzivniji od 2D moda. Ovo potvrđuje da spektar snimljen na poz2 je snimljen na debljem sloju grafita. Nadalje, povećanjem broja slojeva 2D mod se cijepa na više vibracijskih modova koji onda daju širi profil s dva vrha od kojih jedan ima nižu, drugi višu energiju, što kod jednoslojnog grafena nije slučaj [29],[30],[31].

Prilagodbom eksperimentalnih krivulja na Loren-

tzijan oblika:  $f(x) = y_0 + \frac{2\omega A/\pi}{4(x-x_c)^2 + \omega^2}$ , dobiveno je da se za Raman spektar na poziciji 2 (*grafen*) 2D vrh nalazi na energiji **2669 cm<sup>-1</sup>** i ima širinu **23.6 cm<sup>-1</sup>**. Budući da se 2D vrh može prilagoditi na jedan Lorentzijan, to je prema literaturi [27] definitivan potpis grafena. Također, njegov intenzitet je 4 puta veći od intenziteta G vrha na 1580 cm<sup>-1</sup>, što je također u skladu s literaturom [29], [31].

Na poziciji 1 uzorka prikazanog na Slici 7. se nalazi *trosloj grafena*. Ovaj put se 2D vrh prilagodio na dva Lorentzijana (na Slici 9. prikazano crvenom bojom) koji se nalaze na energijama **2679 cm<sup>-1</sup>** i **2705 cm<sup>-1</sup>** te imaju širine **37 cm<sup>-1</sup>** i **27 cm<sup>-1</sup>**, respektivno.

Širenje 2D moda i njegovo energetska pomicanje prema višim energijama (stvrđnjavanje moda) karakteristično je za višeslojni grafen. Širenje se opaža već kod dvoslojnog grafena, a kako broj slojeva raste, tako se taj mod dodatno stvrđnjava i već za  $N \geq 5$  slojeva poprima oblik kakav ima u kristalnom (eng. *bulk*) grafitu [28].

U citiranom radu širenje 2D moda u višeslojnom grafenu te kompleksna struktura tog moda se objašnjavaju evolucijom energetskih vrpca oko K točke Brillouinovog prostora višeslojnog grafena koja uzrokuje kompleksnija elektron-fonon raspršenja u K i K' točkama inverznog prostora.

U slučaju dvosloja, 2D mod se cijepa na četiri komponente - moguća su četiri optička prijelaza koji imaju neiščežavajuće dipolne momente prijelaza između vanjskih i/ili unutarnjih valentnih i vodljivih vrpca oko iste K točke prostora. Nakon stvaranja elektron-šupljina parova, elektroni u vodljivoj vrpca se rasprše na optičkim fononima prema ili vanjskoj ili unutarnjoj vodljivoj vrpca oko K' prostora. To vodi do četiri rezonantna maksimuma koji čine 2D vrh i njegovu asimetričnu podstrukturu. Asimetričnost je uzrokovana nejednakim intenzitetima prijelaza između unutarnjih i vanjskih vrpca.

Uvidom u literaturu <sup>3</sup>, opaža se da je kod troslojnog grafena maksimum Lorentzijana na nižoj energiji većeg intenziteta od Lorentzijana na višoj energiji.

<sup>3</sup><https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=4393>

Drugim riječima, poprima asimetričan oblik i podstrukturu drugačiju od one kod dvoslojnog grafena [27], [28], a nije tako pomaknut prema višim energijama kao 2D Raman mod višeslojnog grafena.

Dakle, **Raman spektroskopija** omogućava **jasno razlikovanje** jednoslojnog od dvoslojnog ili troslojnog grafena.

Raman spektroskopija se može koristiti i za određivanje prisutnosti defekata u uzorku [29]. Ako postoje defekti onda se pojavljuju dodatni vrhovi na energijama 1350 cm<sup>-1</sup> (D vrh, neelastično raspršenje elektrona na fononu unutar jedne doline i zatim elastično raspršenje elektrona na defektu u drugoj dolini), 1620 cm<sup>-1</sup> (D' vrh, raspršenje na fononu i defektu unutar iste doline) te 2940 cm<sup>-1</sup> (D+G vrh).

Kako takvi signali na snimljenom Raman spektru grafena nisu prisutni, zaključujemo da ovako sintetizirani grafen ima **malu, zanemarivu koncentraciju defekata**.

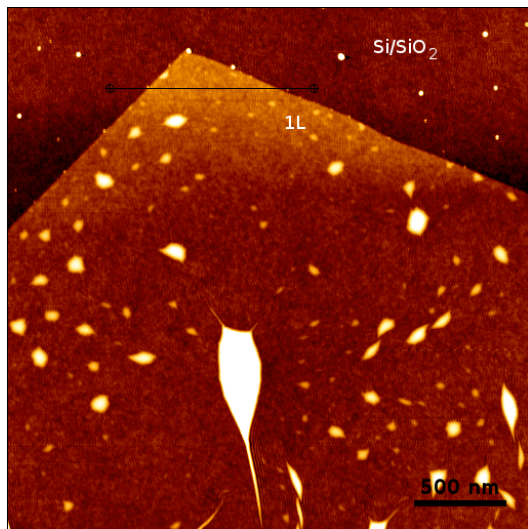
Za **određivanje debljine** dobivenih uzoraka koristili smo i **AFM** tehniku, kao komplementarnu metodu. Rezultati mjerenja i određivanje debljine uzorka prikazani su na Slici 10. Ona također prikazuje naznačene dijelove grafenske fleke prikazane na Slici 8. te linijski profil za naznačeni dio.

Visinska razlika između slojeva i podloge izmjerena "tapping" modom AFM-a je prikazana na Slici 10.c) i 10.d).

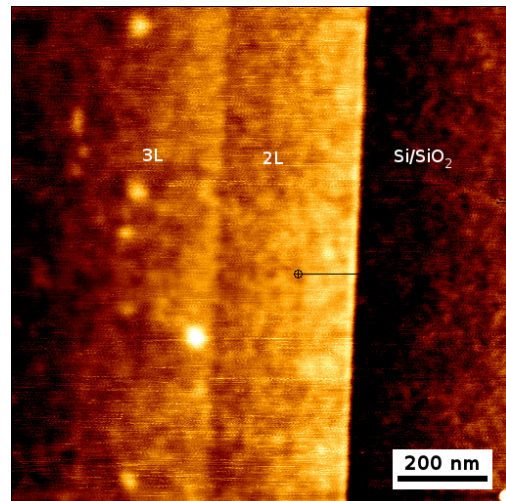
Dobivena visina uzorka grafena jednosloja na Si/SiO<sub>2</sub> podlozi je **2 nm**. Ovo upućuje da je visina na tom dijelu uzorka modificirana 1) površinom **podloge** koja je **kontaminirana nečistoćama**, što uzrokuje veću debljinu mjerenog uzorka od dosad najpreciznije izmjerene vrijednosti od 0.37 nm [32], 2) ili činjenicom da grafen može **adsorbirati vodu paru** iz zraka te se na taj način stvori tanki film preko njega, mijenjajući mu debljinu.

Visina trosloja prikazanog na Slici 10.d) iznosi **1 nm**, što je puno bliže teorijskoj vrijednosti. Treći sloj se nazire kao dodatna struktura na AFM slici.

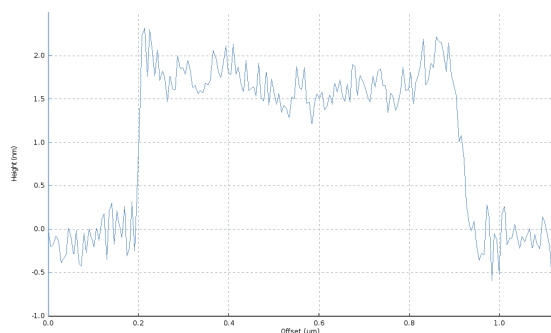
Očito je da ova tehnika nije tako precizna kao Raman spektroskopija u određivanju atomski tankih materijala.



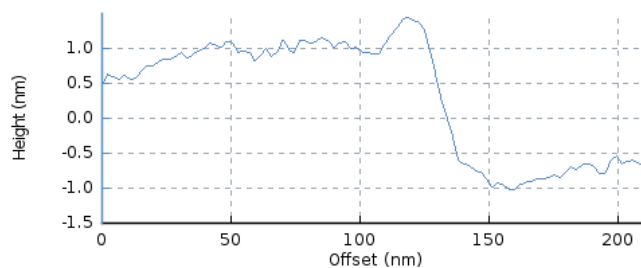
(a)



(b)



(c)



(d)

Slika 10: Na slici a) crnom linijom je označen dio fleke čija se visina mjerila, pod b) linijski profil tog dijela fleke. Pod c) visina grafena, pod d) visina dvosloja grafena.

## 4 Zaključak i budući planovi

Cilj ovog eksperimentalnog rada je bila demonstracija izoliranja stabilnog grafena - jednosloja grafita, tehnikom mehaničke eksfolijacije. Iako ova metoda nema poželjnu skalabilnost i kontrolu sinteze, njene prednosti su u tome što se na ovaj način mogu dobiti uzorci visoke čistoće i niske koncentracije defekata, što omogućava izučavanje neizmijenjenog grafena.

Na sličan način se planiraju izolirati i drugi dvodimenzionalni materijali, poput TMDs ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ) koji se na Institutu za fiziku dobivaju CVD metodom pa ova tehnika daje nove informacije o uzorcima koji se po načinu dobivanja, interakciji s podlogom i uvjetima sinteze međusobno razlikuju. Također, u planu je proširiti ovaj rad i na mehaničku eksfolijaciju diselenida, poput  $\text{WSe}_2$ , koji se do sada još nisu istraživali na Institutu za fiziku, a koji su važni materijali za potencijalnu promjenu, kako u poluvodičkim uređajima, tako i u heterostrukturama.

U tu svrhu, radi veće mogućnosti istraživanja radila sam i na nadogradnji postojećeg eksperimentalnog postava, gdje sam samostalno instalirala i karakterizirala novi laser veće pobudne energije (2.54 eV). Ova nadogradnja omogućit će istraživanje optičkih svojstava novih, gore spomenutih materijala.

Osnovni rezultat mog eksperimentalnog rada je uspješna samostalna sinteza tankih slojeva grafita i, u konačnici, grafena tehnikom mehaničke eksfolijacije. Nakon prijenosa eksfoliranog grafita na čistu podlogu  $\text{Si/SiO}_2$ , snimani su Raman spektri, koji nam omogućavaju jednoznačno određivanje vrste materijala. Analizom dobivenih Raman spektara ustanovljeno je da je uspješno izoliran jednosloj grafena, malog broja defekata koji je pogodan za daljnja istraživanja intrinzičnih svojstava grafena što je važno za razumijevanje i predviđanje svojstava grafena prilikom njegove integracije u 2-D heterostrukture.



## Literatura

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov. *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, Science 306, 666669 (2004)
- [2] L.D. Landau and E.M. Lifshitz. Chapter 1 - The fundamental principles of statistical physics. In *Course of Theoretical Physics*, pages 1-33. 1980.
- [3] A. K. Geim and K. S. Novoselov. *The rise of graphene*, Nature Materials, 6(3):183-191, 2007
- [4] Kanakia, S; Toussaint, J. D.; Chowdhury, S. M.; Lalwani, G; Tembulkar, T; Button, T; Shroyer, K. R.; Moore, W; Sitharaman, B. *Physicochemical characterization of a novel graphene-based magnetic resonance imaging contrast agent*. International Journal of Nanomedicine. 8: 2821–33, 2013.
- [5] Stoller, Meryl D.; Park, Sungjin; Zhu, Yanwu; An, Jinho; Ruoff, Rodney S. *Graphene-Based Ultracapacitors*. Nano Lett. 8 (10): 3498–502, 2008.
- [6] Yuanbo Zhang, Tsung-Ta Tang, Caglar Girit, Zhao Hao, Michael C. Martin, Alex Zettl, Michael F. Crommie, Y. Ron Shen, Feng Wang. *Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene*. Nature, 459(7248): 820-823, 2009.
- [7] M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, and P. Kim, *Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons*. Phys. Rev. Lett. 98, 206805, 2007.
- [8] C. Berger et al. *Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route Toward Graphene-Based Nanoelectronics*. J. Phys. Chem. B 108, 19912, 2004.
- [9] S. Y. Zhou, G.-H. Gweon, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. de Heer, D.-H. Lee, F. Guinea, A. H. Castro Neto, and A. Lanzara. *Substrate-Induced Bandgap Opening in Epitaxial Graphene*. Nature Mater. 6, 770, 2007.
- [10] C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, A. A. Zakharov, and U. Starke. *Quasi-Free-Standing Epitaxial Graphene on SiC Obtained by Hydrogen Intercalation* Phys. Rev. Lett. 103, 246804, 2009.
- [11] Qing Hua Wang, Kourosh Kalantar-Zadeh, Andras Kis, Jonathan N. Coleman, Michael S. Strano. *Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides*. Nature Nanotechnology, 7(11):699-7112,2012.
- [12] Manish Chhowalla, Hyeon Suk Shin, Goki Eda, Lain-Jong Li, Kian Ping Loh, Hua Zhang. *The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets*. Nature Chemistry, 5(4):263-275, 2013.
- [13] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, A. Kis. *Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors*. Nature Nanotechnology, 6(3):147-150, 2011.
- [14] Z. Y. Zhu, Y. C. Cheng, U. Schwingenschlögl. *Giant spin-orbit-induced spin splitting in two-dimensional transition-metal dichalcogenide semiconductors*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 84(15): 153402, 2011.
- [15] Andor Kormányos, Guido Burkard, Martin Gmitra, Jaroslav Fabian, Viktor Zólyomi, Neil D. Drummond, Vladimir Fal. *k<sub>q</sub> theory for two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors*. 2D Materials, 2(4):49501, 2015.
- [16] Yuan Liu, Nathan O. Weiss, Xidong Duan, Hung-Chieh Cheng, Yu Huang, Xiangfeng Duan. *Van der Waals heterostructures and devices*. Nature Reviews Materials 1, 16042, 2016
- [17] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim. *Two-dimensional atomic crystals*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 102, 10451-10453, 2005.

- [18] D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, G. Yu. *Synthesis of N-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties*. Nano Letters,9(5): 1752-1758, 2009
- [19] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff. *Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils*. Science 324, 13121314, 2009.
- [20] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, W. A. de Heer. *Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene*. Science 312, 1191-1196, 2006.
- [21] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg. *Controlling the electronic structure of bilayer graphene*. Science 313, 951-954, 2006.
- [22] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, S. Iijima. *Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes*. Nature Nanotechnology 5, 574-578, 2012.
- [23] Yenny Hernandez, Valeria Nicolosi, Mustafa Lotya, Fiona M. Blighe, Zhenyu Sun, Sukanta De, I. T. McGovern, Brendan Holland, Michele Byrne, Yurii K. Gun'ko, John J. Boland, Peter Niraj, Georg Duesberg, Satheesh Krishnamurthy, Robbie Goodhue, John Hutchison, Vittorio Scardaci, Andrea C. Ferrari, Jonathan N. Coleman. *High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite*. Nature Nanotechnology 3, 563-568, 2008.
- [24] Köhler, August. *Ein neues Beleuchtungsverfahren für mikrophotographische Zwecke*. Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie und für Mikroskopische Technik, 10 (4): 433-440,1893.
- [25] Köhler, August. *New Method of Illumination for Photomicrographical Purposes*. Journal of the Royal Microscopical Society. 14: 261-262, 1894.
- [26] P. Blake, E. W. Hill, A. H. C. Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, and A. K. Geim, Appl. Phys. Lett. 91, 063124, 2007.
- [27] Andrea C. Ferrari, Denis M. Basko. *Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene*. Nature Natotechnology 8, 235-246, 2013.
- [28] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim. *Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers*. Phys. rev. Lett 97, 187401. 2006.
- [29] Childres, Isaac, et al. *Raman spectroscopy of graphene and related materials*. New developments in photon and materials research 1, 2013.
- [30] Heydrich, S. *Raman spectroscopy of nanopatterned graphene*, 2014.
- [31] Malard, L.M., Pimenta, M.A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S. *Raman spectroscopy in graphene*. Physics Reports 473 51-87, 2009.
- [32] Jussila, Henri; Yang, He; Granqvist, Niko; Sun, Zhipei. *Surface plasmon resonance for characterization of large-area atomic-layer graphene film*. Optica. 3 (2): 151-158, 2016.