

Karakterizacija novih slojevitih materijala MPX₃ površinski osjetljivim eksperimentalnim metodama

Lucija Malkoč

Fizički odsjek Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilište u Zagrebu

Mentor: dr. sc. Marko Kralj

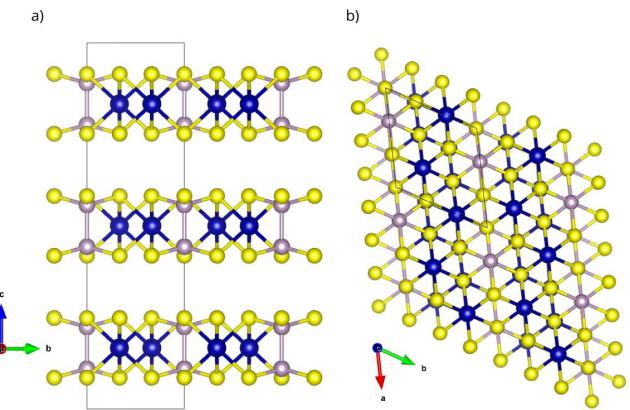
Institut za fiziku, Zagreb

I. UVOD

Iako se dvodimenzionalni (2D) materijali u obliku tankih filmova proučavaju više desetljeća, fizika čvrstog stanja doživjela je revoluciju 2004. godine kada je iz grafita izoliran prvi atomski tanki materijal, grafen [5], za čije je otkriće dodijeljena i Nobelova nagrada 2010. godine. U grafitu, kao i u većini drugih slojevitih materijala, ugljikovi atomi unutar ravnine su povezani jakim kovalentnim vezama, dok slojevi međudjeluju slabom van der Waalsovom silom. Upravo zbog slabe van der Waalsove sile je moguće izolirati individualne slojeve iz cjelovitog kristala. Danas se pod nazivom „2D materijali“ najčešće podrazumijevaju slojeviti materijali koji se mogu jednostavnim tehnikama, poput mehaničke eksfolijacije, stanjiti na atomsku debljinu od svega jednog nanometra. Ovisno o kombinaciji elemenata u kristalnoj strukturi, 2D materijali mogu imati široki raspon svojstava: od izolatorskih (poput heksagonalnog borovog nitrida – hBN), poluvodičkih (dihalkogenidi prijelaznih metala, metal-fosfor-trihalkogenidi), polumetalnih (grafen), metalnih (borofen) pa sve do supravodljivih (perovskitni oksidi). Zbog toga što imaju izrazito velik omjer površine i volumena, svojstva 2D materijala bitno su drugačija od njihovih cjelovitih (eng. bulk) oblika. Primjerice, kod mnogih poluvodičkih 2D materijala, njihov energijski procijep doživi prijelaz iz indirektnog u direktni, kada im se debljina svede na jedan sloj. Posljedično, procesi poput eksitonske pobude postaju efikasniji te se takvi materijali mogu koristiti za poboljšane fotovoltaike [6].

U ovom radu ću ispitivati svojstva CoPS₃ kristala dobivenog CVT metodom (eng. *chemical vapor transport*) sinteze. On pripada klasi slojevitih poluvodičkih materijala MPX₃, poznatoj kao metal-fosfor-trihalkogenidi. U oznaci, M predstavlja element prijelaznog metala, P je fosfor, a X je halkogeni element. Ovisno o kombinaciji prijelaznog metala i halkogenog elementa, MPX₃ može imati energijski procijep između 1,2 i 3,5 eV (350 – 1030 nm), čineći ove materijale vrlo atraktivnima za primjenu u fotokatalizi [7], punjivim Li-baterijama [14], superkapacitorima [8] i slično. Za razliku od dihalkogenida prijelaznih metala, MPX₃ imaju intrinzična magnetska [9] svojstva, zbog čega su privukli pozornost u razvoju novih procesnih komponenti [10].

U reprezentativnom monosloju, struktura se može vidjeti kao konfiguracija sa sačastim rasporedom metalnih iona raspršenih oko P₂S₆ bipiramida [11]. Individualni slojevi povezani su van der Waalsovim silama. Njegova kristalna rešetka formira C₂/m prostornu grupu čije su konstante rešetke su $a = 5,908 \text{ \AA}$ unutar ravnine, $c = 19,206 \text{ \AA}$ izvan



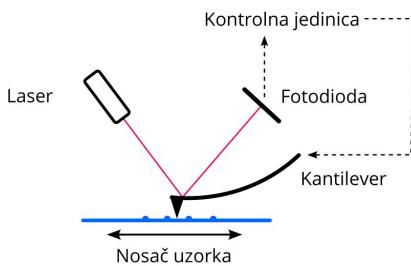
Slika 1. Prikaz kristalne strukture kemijskog spoja CoPS₃. Žute kuglice predstavljaju sumpor, plave kobalt, a roze fosfor. Na a) dijelu slike prikazana je slojevita struktura, dok je na b) dijelu slike prikazana površinska struktura. Sivi okvir pokazuje granice jedinice. Prikaz je stvoren korištenjem VISTA Simulator modela.

ravnine, te razlika između dva sloja $c' = c/3 = 6,402 \text{ \AA}$ [13]. Heksagonalna struktura koju stvaraju prstenovi Co ujedno su i pravci kalanja. Vizualni prikaz kristalne strukture prikazan je na slici 1.

U ovom radu sam koristila mikroskopske i spektroskopske tehnike kako bih ustanovila kvalitetu strukture i kemijskog sastava kristala CoPS₃. Cilj je potvrditi stechiometrijski omjer kemijskog sastava materijala CoPS₃ (1 : 1 : 3) te pravilno uređenje i čistoću kristalne rešetke. Seminar sam odradila u laboratorijima na Institutu za fiziku, u Grupi za istraživanje površina, međupovršina i 2D materijala, pod mentorstvom dr. sc. Marka Kralja.

II. EKSPERIMENTALNE METODE

Mikroskop atomskih sila (eng. *atomic force microscope*, AFM) je mikroskopska metoda koja omogućuje oslikavanje površine materijala na nanometarskoj skali. Temeljni princip rada zasniva se na korištenju oscilirajuće konzole na čijem se slobodnom vrhu nalazi vrlo tanka proba, čiji vrh ima promjer od svega nekoliko nanometara. Interakcija između površine uzorka i AFM vrha prilikom skeniranja mijenja frekvenciju titranja konzole, unutar AFM uređaja nazvane kantilever, s obzirom na iznos i smjer interakcije. Laserska zraka odbi-



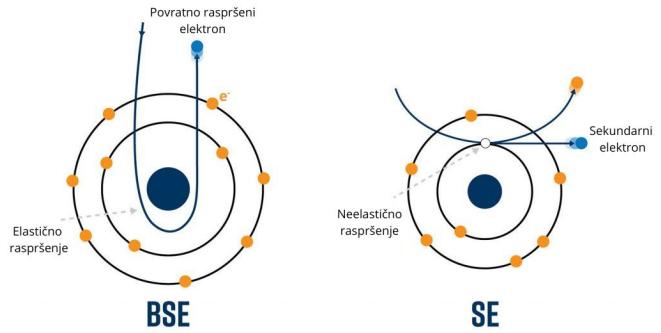
Slika 2. Shematski prikaz AFM uređaja. Slika je preuzeta i adaptirana s [1].

jena na konzoli upada na detektorsku diodu te nam daje povratnu informaciju iz koje se naprednim matematičkim metodama rekonstruira izgled površine. AFM se može koristiti u nekoliko različitih načina rada, uključujući kontaktni, nekontaktni i "tapping" način rada. U kontaktnom modu, vrh stalno dodiruje površinu uzorka, dok u nekontaktnom modu vrh oscilira blizu površine bez direktnog dodirivanja. U "tapping" načinu rada, vrh oscilira i povremeno dodiruje površinu uzorka. Svaki od ovih načina rada omogućuje preciznu karakterizaciju različitih aspekata površine, uključujući topografiju, mehanička svojstva i električne karakteristike ovisno o vrsti AFM vrha koji smo izabrali.

Ramanova spektroskopija je neinvanzivna, analitička tehnika koja se koristi za proučavanje vibracijskih, rotacijskih i drugih modova titranja u molekulama i kristalnim sustavima. Temeljni princip zasniva se na Ramanovom raspršenju, pri čemu dolazi do neelastičnog raspršenja laserske zrake na uzorku. Prilikom obasjavanja uzorka laserskom zrakom većina fotona je elastično raspršena (Rayleighovo raspršenje), ali mali dio fotona se rasprši neelastično pri čemu promijeni svoju energiju, koja se definira kao Ramanov pomak. Ovaj pomak u energiji daje informacije o vibracijama molekula ili kristalnog sustava. Svaki kristalni sustav ima svoj jedinstveni Ramanov spektar koji proizlazi iz periodičnosti kristalne rešetke, što nam omogućuje identifikaciju i karakterizaciju kristalne strukture uzorka. Ta karakterizacija sastoji se od međuatomskih interakcija, simetrije kristalne rešetke i deformacija unutar kristalne strukture. Prednost Ramanove spektroskopije je što se može odvijati u različitim okruženjima uzorka poput tekućina, plinova i čvrste tvari, te pod različitim uvjetima poput tlaka, temperature, električnog ili vanjskog magnetskog polja. Ovakva fleksibilnost okoline daje uvid u fazne prijelaze kristalnih struktura.

Skenirajući elektronski mikroskop (eng. *scanning electron microscope*, SEM) je mikroskopska tehnika koja služi za karakterizaciju površinskih struktura na nanoskali. Temeljni princip rada zasniva se na korištenju snopa ubrzanih elektrona za skeniranje površine uzorka. Elektroni u interakciji s površinom stvaraju više tipova raspršenja elektronske zrake, koji osim različitih fizikalnih uzroka imaju i različita mjesta nastajanja u materijalu.

Sekundarni elektroni nastaju prilikom neelastičnog raspršenja elektrona te se pojavljuju u blizini površine materijala



Slika 3. Konceptualna ilustracija nastanka signala povratno raspršenih elektrona (BSE) i sekundarnih elektrona (SE). Slika je preuzeta i adaptirana s [3].

stoga se njihov signal koristi za stvaranje topografske slike uzorka. Povratno raspršeni elektroni (eng. *back-scattered electrons*, BSE) su posljedica elastičnog raspršenja elektrona iznad površine materijala pri visokom upadnom kutu ($> 90^\circ$). Kada elektronska zraka nalijeće na Coulombov potencijal pozitivne atomske jezgre, dolazi do otklona brzih elektrona koji se potom emitiraju iz površine materijala. Doprinos povratno raspršenih elektrona proporcionalan je atomskom broju jezgre stoga kontrast na slikama sadrži informaciju o sastavu površine - teži elementi će biti svjetlijie, dok lakši elementi tamnije boje na slici. Shematski prikaz principa nastajanja BSE i SE zračenja nalazi se na Slici 3.

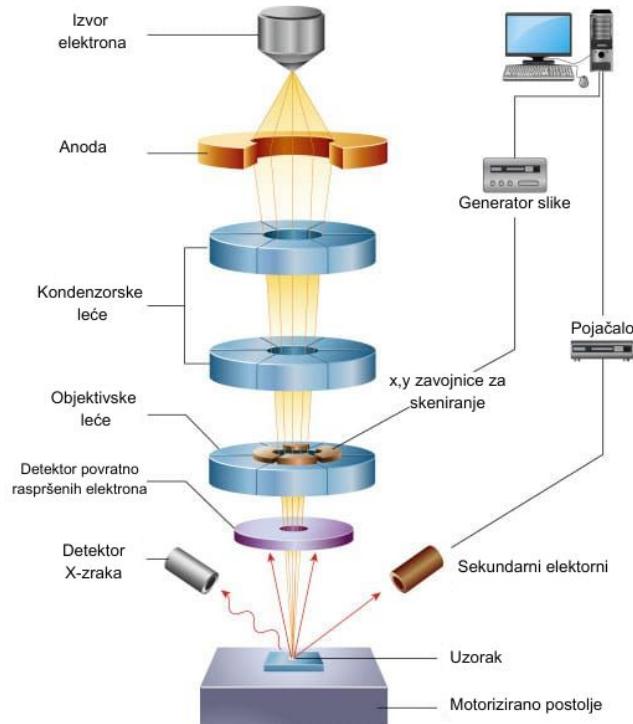
Zaušavno zračenje (Bremsstrahlung) još je jedna posljedica prolaza ubrzanih elektrona u području jezgara atoma u materijalu. Promjena putanje ili iznosa brzine uzrokuje emitiranje elektromagnetskog zračenja. Intenzitet i energija emitiranih elektrona proporcionalni su atomskom broju jezgre i brzini upadnih elektrona, respektivno.

Emisija karakterističnih X-zraka nastaje kao posljedica relaksacije atoma iz pobuđenog u osnovno stanje. Detekcija ovakvog tipa zračenja daje nam uvid u kemijski sastav uzorka. Frekvencija karakteristične X-zrake određuje kemijski element, dok omjeri njihovih intenziteta određuju stohiometrijske omjere. Detekcija i detaljna analiza ovakvih signala naziva se energetsko-disperzijska spektroskopija (EDS), što je ujedno i posljednja eksperimentalna metoda u karakterizaciji koja slijedi.

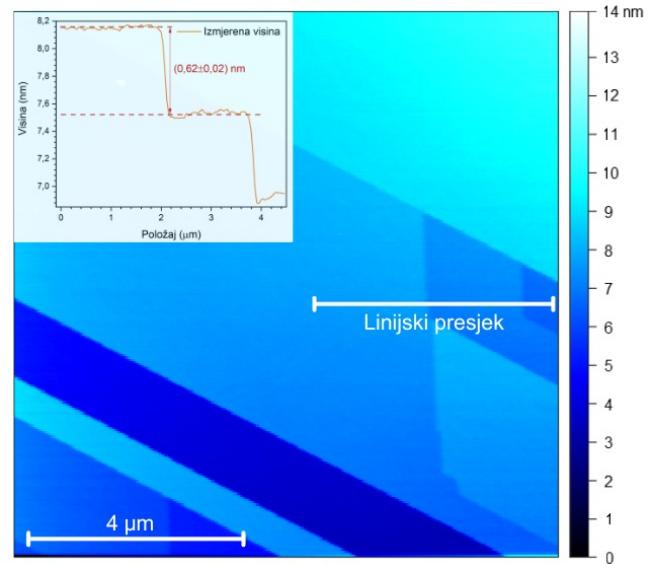
III. ANALIZA REZULTATA

A. Analiza AFM podataka

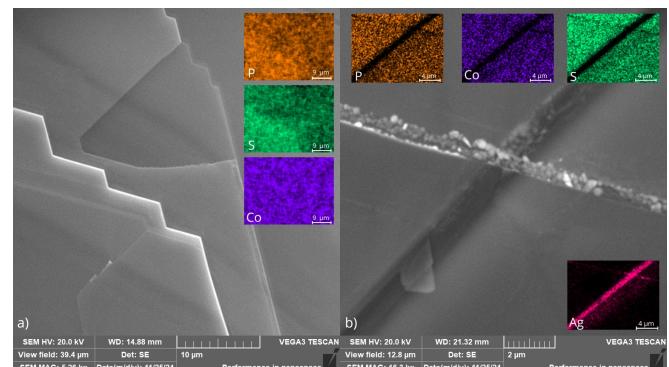
Uzorak je prije analize na AFM mikroskopiji bio površinski očišćen kalanjem uz pomoć ljepljive trake i postavljen na mikroskopsko stakalce. Na taj način su uklonjeni površinski slojevi koji su možda oksidirali zbog izloženosti atmosferskim uvjetima. AFM proba koja je korištena prilikom analize definirana je komercijalnom oznakom PPP-NCHR čija su nominalna svojstva rezonantna frekvencija 330 kHz, konstanta sile 42 $\frac{N}{m}$, dužina 125 μm , srednja širina 30 μm i debljina 4



Slika 4. Shematski prikaz SEM i EDS uređaja. Slika je preuzeta i adaptirana s [2].



Slika 5. AFM topografska slika uzorka CoPS₃ s analizom dubine na označenom linijskom presjeku.



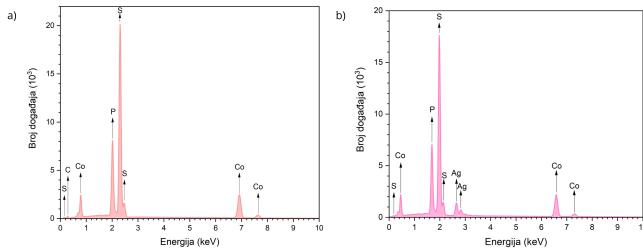
Slika 6. Rezultati SEM i EDS mapiranja područjima A bez nečistoće i B s onečišćenjem srebrom na uzorku CoPS₃ prikazani na dijelovima slike a) i b) respektivno.

B. Analiza SEM i EDS rezultata

Prije postavljanja uzorka u uređaj za SEM i EDS analizu uzorak je ponovno očišćen kalanjem uz pomoć ljepljive trake. Uzorak je zatim postavljen na adekvatan nosač uz pomoć srebrene paste. Ubrzavanje elektrona prilikom skeniranja postavljeno je na 20 kV. Dobiveni rezultati, prikazani na slici 6, pokazuju glatke i dobro definirane stepenaste plohe na površini uzorka, karakteristične za slojevite materijale, što upućuje na uniforman rast kristalne strukture tijekom sinteze. Smjerovi rubova stepenica slijede jasno definirane kristalografske osi, međusobno zakrenuto 60°, odnosno 120°, EDS spektroskopija, prikazana na slici 7 potvrđuje prisutnost kobalta (Co), fosfora (P) i sumpora (S) kao primarne elemente u uzorku. Također, omjeri broja pojedinih vrsta atoma u materijalu u skladu su sa stehiometrijskim omjerom kemijskog spoja CoPS₃ (1 : 1 : 3), rezultati prikazani

Tablica I. Omjer intenziteta EDS spektra na području A.

Element	Udio atoma[%]	Relativna greška [%]
Kobalt	21.94	2.73
Fosfor	19.87	4.04
Sumpor	58.18	3.63



Slika 7. Rezultati EDS spektroskopije na područjima A, na kojem ne postoje nečistoće, i B, na kojem postoji onečišćenje srebrom (Ag), uzorka CoPS₃ prikazani na dijelovima slike a) i b) respektivno.

Tablica II. Omjer intenziteta EDS spektra na području B.

Element	Udio atoma[%]	Relativna greška [%]
Kobalt	15.56	2,75
Fosfor	15.09	4,07
Sumpor	43.29	3,64
Srebro	3.19	3,39

u tablicama I i II. EDS mapiranje, prikazano na slici 6, potvrđuje homogenu raspodjelu tih elemenata na cijelom području analize. Nečistoće u materijalu su minimalne osim na jednom području uzorka. To područje prikazano je na slici kao značajno udubljenje, dok EDS mapiranje pokazuje prisustvo srebra (Ag). Najvjerojatniji uzrok takvog rezultata je pucanje uzorka prilikom postavljanja na SEM nosač.

C. Analiza podataka dobivenih Ramanovom spektrokopijom

Za mjerjenje Ramanovih spektara korišten je komercijalni Renishaw inVia Ramanov mikroskop. Opremljen je s kontinuiranim laserom valne duljine 532 nm. Prilikom mjerjenja korišten je objektiv s povećanjem od 50×, difrakcijska rešetka sa 2400 zareza po milimetru, sa snagom lasera na uzorku od 0,14 mW i vremenom akvizicije 20 × 3 sekunde. Shematski prikaz uređaja prikazan je na slici 8. Za polarizacijski ovisna mjerjenja, upadna polarizacija lasera je imala dva smjera: x te y, dok je analizator imao x-smjer. Na sobnoj temperaturi Raman aktivni modovi mogu se zapisati uz pomoć točkaste grupe D_{3d} kao:

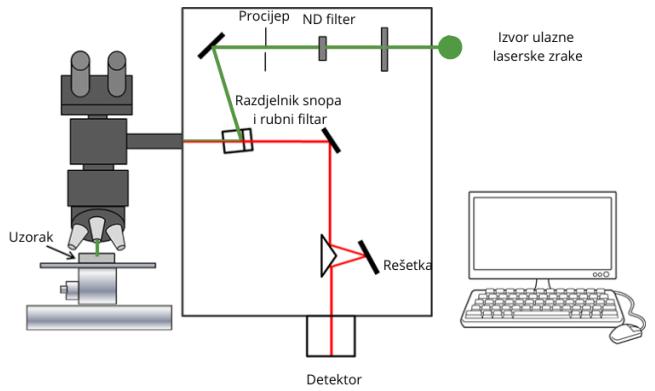
$$\Gamma_{\text{Raman}} = 3A_{1g} + 5E_g + 2A_{2g},$$

Tablica III. Ramanovi pomaci u okomitoj konfiguraciji.

Oznaka	x_c [cm ⁻¹]	Reprezentacija	A [a.u.]	w [cm ⁻¹]
P ₁	111,6 ± 0,5	E _g	12900 ± 800	17 ± 2
P ₂	153,26 ± 0,05	E _g	40600 ± 500	8,7 ± 0,2
P ₄	276,9 ± 0,1	E _g	14200 ± 500	6,6 ± 0,3
P ₆	555,5 ± 0,8	E _g	2500 ± 500	9 ± 2

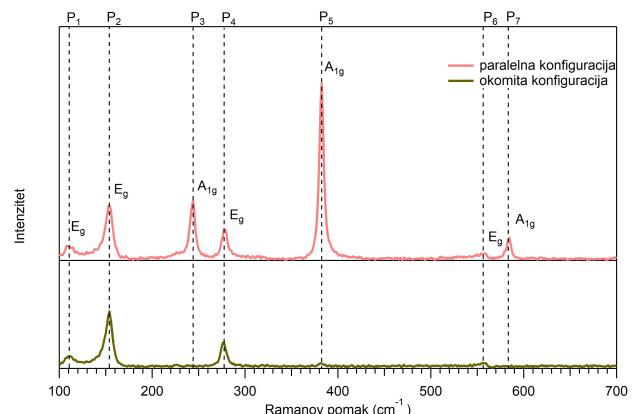
Tablica IV. Ramanovi pomaci u paralelnoj konfiguraciji.

Oznaka	x_c [cm ⁻¹]	Reprezentacija	A [a.u.]	w [cm ⁻¹]
P ₁	111,5 ± 0,5	E _g	17000 ± 1000	17 ± 2
P ₂	153,33 ± 0,08	E _g	42800 ± 800	9,0 ± 0,2
P ₃	243,47 ± 0,06	A _{1g}	33000 ± 600	6,5 ± 0,2
P ₄	278,2 ± 0,1	E _g	18500 ± 700	7,0 ± 0,4
P ₅	382,37 ± 0,02	A _{1g}	83600 ± 600	5,33 ± 0,05
P ₆	558 ± 1	E _g	8000 ± 1000	21 ± 5
P ₇	584,1 ± 0,1	A _{1g}	9400 ± 600	5,0 ± 0,4



Slika 8. Shematski prikaz uređaja za Ramanovu spektroskopiju. Slika je preuzeta i adaptirana s [4].

gdje A modovi predstavljaju titranja u z-smjeru (smjer okomit na ravninu jednog sloja materijala), dok E modovi predstavljaju titranja unutar xy ravnine (ravnina u kojoj se nalazi površina materijala). A_{1g} mod je simetričan obzirom na operaciju rotacije oko glavne osi kristala, dok je A_{2g} antisimetričan. Prema literaturi, A_{2g} mod je Raman neaktivovan [12]. Na slici 9 prikazani su Ramanovi spekttri u paralelnoj i okomitoj konfiguraciji polarizacija. U paralelnoj konfiguraciji upadna zraka i analizator imaju polarizaciju u x-smjeru, dok u okomitoj konfiguraciji upadna zraka i analizator imaju polarizacije



Slika 9. Prikaz Ramanovog spektra uzorka CoPS₃ u dvije različite konfiguracije.

u x-, odnosno y-smjeru. Za okomitu konfiguraciju sustava, intenzitet A_{1g} signala nestane upravo iz razloga što je upadna polarizacija lasera u x-smjeru, a detektira se odziv u y smjeru.

Ramanovi spektrovi su prilagođeni na više Lorentzijanskih funkcija: 4 u slučaju okomite konfiguracije te 7 u slučaju paralelne. Funkcija je dana izrazom:

$$y(x) = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2},$$

gdje je y_0 pomak na y-osi, A površina ispod krivulje, odnosno intenzitet spektroskopske linije, x_c je centar funkcije, odnosno frekvencija Ramanovog moda titranja, a w je širina Ramanovog moda titranja na pola visine (eng. *full width at half maximum*, FWHM). Za potpuno poznavanje materijala, potrebno je dobiti informaciju o sva tri parametra ove funkcije. Naime, intenzitet Ramanovih modova ovisi o kvaliteti kristalne strukture uzorka, kao i o njegovoj debljini. Uzorak s manjom koncentracijom defekata te uzorci većih debljina će u pravilu imati veće intenzitete Ramanovih modova. Također, iznosi frekvencija Ramanovih modova mogu se mijenjati naprezanjem materijala te dopiranjem. Nапоследу, širina Ramanovih modova nam daje informaciju o jakosti elektron-fonon vezanja, što je bitan parametar u istraživanjima koja obuhvaćaju temperaturno-ovisna mjerena, što je tema izvan opsega ovog seminara.

Informacije dobivene iz analize Ramanovih spektara prikazane su u tablicama III i IV. Dobiveni rezultati upućuju na uzorak visoke kvalitete i u dobrom su slaganju sa dosad poznatim rezultatima [13].

IV. ZAKLJUČAK

Zaključno, kombinacija mikroskopije atomske sile (AFM), skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), spektroskopije energetskih disperzijskih rendgenskih zraka (EDS) i Ramanove spektroskopije pružila je sveobuhvatan uvid u strukturalnu, morfološku, elementarnu i vibracijsku svojstva CoPS_3 uzorka. AFM i SEM analize potvrđile su postojanje slojevitog materijala bez nečistoća dok je AFM dodatno pokazao da je debljina slojeva uzorka u skladu s debljinom jednog atomskog sloja CoPS_3 . Elementarni sastav je potvrđen EDS-om, koji je ukazao na prisutnost koralta, fosfora i sumpora u očekivanim stehiometrijskim omjerima. Ramanovom spektroskopijom utvrđene su frekvencije titranja kristalne rešetke CoPS_3 , komplementirajući strukturu karakterizaciju. Zajedno, ove tehnike nude detaljno razumijevanje svojstava kristalne strukture CoPS_3 .

-
- [1] <https://anufrievroman.com/method/afm/>, preuzeto 05.01.2025.
 - [2] <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/>, preuzeto 05.01.2025.
 - [3] <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/>, preuzeto 02.01.2025.
 - [4] <https://viva.pressbooks.pub/analyticalmethodsingeosciences/chapter/7-4-parts-of-a-raman-spectrometer/>, preuzeto 10.01.2025.
 - [5] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos i A. A. Firsov, *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*, Nature, 2010.
 - [6] Meng-Lin Tsai, Sheng-Han Su, Jan-Kai Chang, Dung-Sheng Tsai, Chang-Hsiao Chen, Chih-I Wu‡Lain-Jong Li, Lih-Juann Chen†, Jr-Hau He. *Monolayer MoS₂ Heterojunction Solar Cells*. ACS Publications, 2014.
 - [7] Fengmei Wang, Tofik A. Shifa, Peng Yu, Peng He, Yang Liu, Feng Wang, Zhenxing Wang, Xueying Zhan, Xiaoding Lou, Fan Xia, Jun He. *New Frontiers on van der Waals Layered Metal Phosphorous Trichalcogenides*, Adv. Funct. Mater. 2018,
 - [8] Keval K. Sonigara, Jayraj V. Vaghasiya, Carmen C. Mayorga-Martinez, Martin Pumera, *Flexible energy storage patch based on NiPS₃/graphene zinc-ion hybrid supercapacitor for integrated biosensors*, Chemical Engineering Journal, 2023.
 - [9] P. A. Joy and S. Vasudevan, *Magnetism in the layered transition-metal thiophosphates MPS₃ (M=Mn, Fe, and Ni)*, APS, 1992.
 - [10] Bheema Lingam Chittari¹, Youngju Park, Dongkyu Lee, Moonsup Han, Allan H. MacDonald³, Euyheon Hwang¹, and Jeil Jung, *Electronic and magnetic properties of single-layer MPX₃ metal phosphorous trichalcogenides*, American Physical society, 2016
 - [11] Fengmei Wang, and Marshet Getaye Sendeku, *Two-Dimensional Metal Phosphorus Trichalcogenide Nanosstructure for Sustainable Energy Conversion*, American Chemical Society, 2022
 - [12] Qiye Liu , Le Wang, Ying Fu, Xi Zhang, Lianglong Huang, Huimin Su, Junhao Lin, Xiaobin Chen, Dapeng Yu, Xiaodong Cui, Jia-Wei Mei , i Jun-Feng Dai, *Magnetic order in XY-type antiferromagnetic monolayer CoPS₃ revealed by Raman spectroscopy*, American Physical society, 2021
 - [13] Yukun Jin, Yichen Jin, Kexin Li, Mouhui Yan, Yefei Guo, Yong Zhou, Alexei Preobrajenski, Yuriy Dedkov, i Elena Voloshin, *Mixed Insulating State for van der Waals CoPS₃*, The Journal of Physical Chemistry, 2022.
 - [14] Dimitris Alexandropoulos Guest Editor, Judy Rorison Guest Editor, Naci Balkan Guest Editor, Ayse Erol Guest Editor, Xavier Marie Guest Editor, *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, Ipss, 2011.