



Politechnika Wrocławska

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Grafenowe przetworniki
nanoelektromechaniczne**

Krzysztof Gajewski

Politechnika Wrocławska
Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki
Zakład Nanometrologii

Rozprawa doktorska

Grafenowe przetworniki nanoelektromechaniczne

Krzysztof Gajewski

Promotor: prof. dr hab. inż. Teodor Gotszalk

Wrocław, 2019

Autor rozprawy pragnie podziękować następującym osobom, bez pomocy których poniższa praca by nie powstała:

prof. dr. hab. inż. Teodorowi Gotszalkowi za wprowadzenie do nanoświata i wieloletnią opiekę naukową i interesujące prace. Prof. dr. hab. inż. Karolowi Nitschowi oraz prof. dr. hab. inż. Zbigniewowi Kowalskiemu za wiele cennych rad.

Prof. Norbertowi Kleinowi, dr. Olenie Shaforost, dr. Stefanowi Goniszewskiemu, dr. Sami Ramadan z Imperial College w Londynie, jak i prof. Ling Hao, dr. John Gallopowi i Nicoli Black z National Physical Laboratory w Teddington za wprowadzenie w świat spektroskopii Ramana, membran grafenowych i ich wytwarzania oraz interesujące badania, jak również ciepłe przyjęcie w trakcie pobytu w Wielkiej Brytanii.

Prof. Adrianowi Ionescu, dr. Władysławowi Grabińskiemu, dr. Clarze Moldovan, dr. Wolfgangowi Vitale z École Polytechnique Fédérale de Lausanne oraz dr. Tobiemu Hallamie z Trinity College w Dublinie za ciekawe próbki wyzwalające nowe pomysły, badania i motywujące do działania.

Prof. dr. hab. inż. Piotrowi Niedzielskiemu, dr. hab. inż. Witoldowi Kaczorowskiemu, dr. inż. Witoldowi Szymańskiemu z Politechniki Łódzkiej za wprowadzenie do świata grafenowej elektroniki elastycznej, niebanalne próbki i wiele wspólnych badań.

Dr. Piotrowi Grabcowi, dr. inż. Andrzejowi Sierakowskiemu, Pawłowi Janusowi z Instytutu Technologii Elektronowej w Warszawie za „podstawy” do działania z membranami grafenowymi.

Dr. hab. Włodzimierzowi Strupińskiemu, dr. Iwonie Pasternak, dr. Tymoteuszowi Ciukowi z Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie za pierwsze doświadczenia z grafenem, jak i membranami grafenowymi, które pozwoliły uzyskać wartościową wiedzę na temat struktur dwuwymiarowych.

Dr. hab. inż. Leszkowi Bryi i dr. inż. Joannie Jadczak z Politechniki Wrocławskiej za eksperymenty spektroskopii Ramana membran grafenowych.

Oraz Koleżankom i Kolegom z Zakładu Nanometrologii Wydziału Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej, Stowarzyszenia Polskich Entuzjastów Nanotechnologii w szczególności dr. inż. Magdalenie Moczale-Dusanowskiej, mgr. inż. Karolinie Orłowskiej, mgr. inż. Maciejowi Rudkowi, dr. inż. Danielowi Kopcowi za wieloletnią współpracę, dyskusje i przyjemną atmosferę w pracy.

Dr. inż. Grzegorzowi Wielgoszewskiemu, dr. hab. inż. Jarosławowi Serafińczukowi, dr. inż. Mirosławowi Woszczynie, dr. inż. Pawłowi Zawierusze za wprowadzenie do świata mikroskopii bliskich oddziaływań i prac w laboratorium.

Mgr. inż. Annie Szumskiej, mgr. inż. Marcie Krukiewicz, mgr. inż. Adriannie Grai, inż. Ngo Quang Si, mgr. inż. Rafałowi Kramkowi, mgr. inż. Mohamedowi Labadi za nieocenioną pracę i wsparcie w pomiarach struktur grafenowych.

Prof. dr. hab. inż. Marii Dąbrowskiej-Szacie, dr. Annie Sankowskiej, mgr. inż. Zuzannie Kowalskiej, mgr. inż. Magdalenie Tamulewicz, inż. Ewelinie Gackiej, dr. hab. inż. Łukaszowi Gelczukowi, dr. hab. inż. Grzegorzowi Jóźwiakowi, dr. hab. inż. Tomaszowi Piaseckiemu, dr. inż. Piotrowi Paletko, dr. inż. Jackowi Radojewskiemu, dr. inż. Konradowi Nieradce, mgr. inż. Michałowi Babijowi, mgr. inż. Piotrowi Kunickiemu, mgr. inż. Michałowi Zielonemu, mgr. inż. Wojciechowi Majstrzykowi, mgr. inż. Adamowi Piotrowiczowi za wiele wspólnych działań. I wszystkim tym, których nie sposób wymienić.

Szczególne podziękowania kieruję Aleksandrze, Rodzicom, Rodzinie oraz Przyjaciółom za cierpliwość i udzielone wsparcie.

Spis treści

Spis ważniejszych oznaczeń i akronimów	9
Wprowadzenie	15
1 Grafen	19
1.1 Właściwości grafenu	19
1.1.1 Właściwości strukturalne	19
1.1.2 Właściwości elektryczne	20
1.1.3 Właściwości optyczne	21
1.1.4 Właściwości termiczne	22
1.2 Metody wytwarzania grafenu	22
1.2.1 Eksfoliacja	25
1.2.2 Sublimacja węgla krzemu	26
1.2.3 Osadzanie chemiczne z fazy gazowej	27
1.3 Przenoszenie grafenu	29
1.4 Podłoża grafenowych przetworników nanoelektromechanicznych	31
2 Grafenowe przetworniki nanoelektromechaniczne	35
2.1 Wprowadzenie	35
2.2 Grafen jako element przetwornikowy	39
2.2.1 Grafen jako element dynamiczny	40
2.2.2 Grafen jako element statyczny	45
2.2.3 Grafen jako element tensometryczny	47
3 Metody badań grafenu	49
3.1 Wprowadzenie	49
3.2 Mikroskopia optyczna	50
3.3 Spektroskopia Ramana	51
3.3.1 Zasada działania spektroskopii Ramana	54
3.3.2 Spektroskopia Ramana w charakteryzacji grafenu	55
3.4 Skaningowy mikroskop tunelowy do pomiaru struktur grafenowych	57
3.4.1 Efekt tunelowy	58
3.4.2 Budowa skaningowego mikroskopu tunelowego	62
3.4.3 Tryby pomiarowe skaningowego mikroskopu tunelowego	63
3.4.4 Zakłócenia podczas pomiaru w skaningowym mikroskopie tunelowym	70
3.4.5 Głowica skaningowego mikroskopu tunelowego	73
3.4.6 Skaner piezoelektryczny	75
3.4.7 Przetwornik prąd/napięcie z układem polaryzacji próbki	83

3.4.8	Karta trasowania sygnałów w skaningowym mikroskopie tunelowym	85
3.4.9	Pozycjonowanie próbki	88
3.4.10	Regulator proporcjonalno-całkująco-różniczkujący	88
3.4.11	Wzmacniacze wysokonapięciowe	91
3.4.12	Karta przetworników analogowo-cyfrowych	93
3.4.13	Karta przetworników cyfrowo-analogowych	93
3.4.14	Sterownik silnika zbliżania zgrubnego	94
3.4.15	Mikroprocesorowa karta sterownika skaningowego mikroskopu tunelowego	96
3.4.16	Komora pomiarowa	97
3.4.17	Układ tłumienia drgań	97
3.4.18	Kamera optyczna	102
3.4.19	Wytwarzanie ostrzy pomiarowych do skaningowego mikroskopu tunelowego	105
3.4.20	Charakteryzacja skaningowego mikroskopu tunelowego	107
3.4.21	Ocena systemu skaningowego mikroskopu tunelowego za pomocą symulatora złącza tunelowego	115
3.4.22	Przegląd badań grafenowych przyrządów nanoelektromechanicznych z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu tunelowego	124
3.5	Mikroskopia sił atomowych	127
3.5.1	Wprowadzenie	127
3.5.2	Tryby pomiarowe mikroskopii sił atomowych wykorzystywane w pomiarach grafenowych przetworników nanoelektromechanicznych	128
3.5.3	Mikroskopia korelacyjna z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych	144
3.5.4	Przegląd badań grafenu z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych	147
3.6	Skaningowa mikroskopia elektronowa oraz transmisyjna mikroskopia elektronowa	151
3.6.1	Mikroskopia tunelowa jako alternatywna do mikroskopii elektronowej i transmisyjnej	152
3.7	Wibrometria laserowa	153
3.7.1	Przegląd badań grafenowych systemów elektromechanicznych z wykorzystaniem interferometru	154
3.8	Mikroskopia mikrofalowa jako technika badawcza obiektów drgających	156
4	Badania grafenowych przetworników nanoelektromechanicznych	158
4.1	Wpływ podłoża na właściwości elektromechaniczne grafenu	158

4.2	Pomiar właściwości elektromechanicznych grafenowych przetworników nanoelektromechanicznych w statycznym mikroskopie sił atomowych	164
4.2.1	Stosowanie ostrza przewodzącego - przetwornik liniowy czy logarytmiczny?	165
4.2.2	Rejestracja ugięcia membrany grafenowej w trybie statycznym mikroskopii sił atomowych	168
4.2.3	Spektroskopia siła-odległość z jednoczesnym pomiarem prądu na membranie grafenowej	174
4.3	Obserwacja odkształcenia membrany grafenowej w skaningowym mikroskopie tunelowym	177
4.4	Obserwacja rezonansu własnego membrany grafenowej	178
4.4.1	Rezonans własny membrany grafenowej obserwowany za pomocą wibrometru laserowego	179
4.4.2	Rezonans własny membrany grafenowej obserwowany za pomocą mikroskopii mikrofalowej	182
4.4.3	Porównanie metod pomiarowych	184
4.5	Obserwacja zmian parametrów elektrycznych grafenu na podłożu elastycznym	185
4.6	Obserwacja rozkładu potencjału na powierzchni grafenu za pomocą skaningowej potencjometrii tunelowej połączonej z innymi technikami mikroskopowymi i spektroskopowymi	192
4.6.1	Grafen BLG Al_2O_3 swobodnie leżący na podłożu z elektrodami równoległymi	192
4.6.2	Grafen na podłożu służącym do polaryzacji próbek wysokim gradientem potencjału [1]	197

Spis ważniejszych oznaczeń i akronimów

A/C	przetwornik analogowo-cyfrowy
AC-STM	ang. <i>alternating current scanning tunneling microscope</i> , skaningowy mikroskop tunelowy pracujący z prądem przemiennym
AFM	ang. <i>atomic force microscope</i> , mikroskop sił atomowych
ARM	ang. <i>advanced RISC machine</i> , zaawansowana maszyna RISC, procesor bazujący na rdzeniu ARM
ARMScope	karta sterownika skaningowego mikroskopu tunelowego wykorzystująca procesor ARM
C-AFM	ang. <i>conductive atomic force microscopy</i> , mikroskopia sił atomowych z przewodzącą sondą
C/A	przetwornik cyfrowo-analogowy
CC-CAFM	ang. <i>constant-current conductive atomic force microscopy</i> , stałoprądowy mikroskop sił atomowych z przewodzącą sondą
CCD	ang. <i>charge-coupled device</i> , urządzenie ze sprzężonym ładunkiem
CPD	ang. <i>contact potential difference</i> , kontaktowa różnica potencjałów
CPE ₀	ang. <i>constant phase element</i> , element stałofazowy
CVD	ang. <i>chemical vapor deposition</i> , osadzanie chemiczne z fazy gazowej
EPFL	fr. <i>École Polytechnique Fédérale de Lausanne</i> , Politechnika Federalna w Lozannie
FIB	ang. <i>focused ion beam</i> , zogniskowana wiązka jonów
FWHM	ang. <i>full width at half maximum</i> , szerokość połówkowa, szerokość w poziomie wysokości
GF	ang. <i>gauge factor</i> , czułość odkształcenia
GNEMS	ang. <i>graphene nanoelectromechanical system</i> , grafenowy system nanoelektromechaniczny
HOPG	ang. <i>highly oriented pyrolytic graphite</i> , wysokozorientowany grafit pyrolityczny
HRVS	ang. <i>high resolution voltage source</i> , źródło napięciowe o podwyższonej rozdzielczości nastaw
HSMG	ang. <i>high strength metallurgical graphene</i> , grafen metalurgiczny o wysokiej wytrzymałości
HV	ang. <i>high voltage</i> , wysokie napięcie
I/U	prąd na napięcie, przetwornik
IC	ang. <i>Imperial College London</i> , Imperial College w Londynie
ID	ang. <i>inner diameter</i> , średnica wewnętrzna
ITE	Instytut Technologii Elektronowej w Warszawie

ITME	Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie
KPFM	ang. <i>Kelvin probe force microscopy</i> , mikroskopia sił z sondą Kelwina
LDOS	ang. <i>local density of states</i> , lokalna gęstość stanów
LDPE	ang. ang. <i>Low-density polyethylene</i> , polietylen o niskiej gęstości
LG	ang. <i>logarithmic</i> , wzmacniacz logarytmujący
LI	ang. <i>lock-in</i> , wzmacniacz fazoczuły typu lock-in
MEMS	ang. <i>micro-electro-mechanical systems</i> , system mikro-elektro-mechaniczny
NEMS	ang. <i>nano-electro-mechanical systems</i> , systemy nano-elektro-mechaniczne
NPL	ang. <i>National Physical Laboratory Teddington</i> , Narodowe Laboratorium Fizyczne w Teddington
OD	ang. <i>outer diameter</i> , średnica zewnętrzna
PC	ang. <i>personal computer</i> , komputer osobisty
PDMS	poli(dimetylosiloksan)
PID	<i>proportional-integral-differential</i> , regulator proporcjonalno-całkująco-różniczkujący
PMMA	poli(metakrylan metylu)
PWr	Politechnika Wrocławska
PŁ	Politechnika Łódzka
SEM	ang. <i>scanning electron microscope</i> , skaningowy mikroskop elektronowy
SH	ang. <i>sample and hold</i> , układ próbkująco-pamiętający
SMU	ang. <i>source measurement unit</i> , źródło mierzące
SPM	<i>scanning probe microscopy</i> , mikroskopia bliskich oddziaływań
SSRM	ang. <i>scanning spreading resistance microscopy</i> , mikroskopia skaningowa rezystancji rozproszonej
STM	ang. <i>scanning tunneling microscope</i> , skaningowy mikroskop tunelowy
STP	ang. <i>scanning tunneling potentiometry</i> , skaningowa potencjometria tunelowa
TCD	ang. <i>Trinity College Dublin</i> , Trinity College w Dublinie
TEM	ang. <i>transmission electron microscope</i> , transmisyjny mikroskop elektronowy
TJSE	ang. <i>tunneling junction simulation environment</i> , symulatora złącza tunelowego
TM-AFM	ang. <i>tapping mode atomic force microscopy</i> , mikroskopia sił atomowych w trybie przerywanego kontaktu
WEMiF	Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki
ZN	Zakład Nanometrologii

A_0	amplituda początkowa drgań oscylatora harmonicznego
A_T	amplituda drgań termicznych sondy pomiarowej
A_T	amplituda drgań termicznych sondy pomiarowej AFM
A	powierzchnia struktury
$\mathbf{a}_1$	wektor translacji sieci krystalicznej w grafenie
$\mathbf{a}_2$	wektor translacji sieci krystalicznej w grafenie
α	polaryzowalność
a	promień okrągłej struktury
B	pasmo pomiarowe szumu termicznego
$\mathbf{b}_1$	wektor sieci odwrotnej w grafenie
$\mathbf{b}_2$	wektor sieci odwrotnej w grafenie
β	współczynnik tłumienia w oscylatorze harmonicznym
C_p	pojemność pasożytnicza rezystora w sprzężeniu zwrotnym w I stopniu wzmocniania w przetworniku I/U
C	pojemność, oznaczenie kondensatora
c	stała tłumienia w oscylatorze harmonicznym
γ	ciężar na jednostkę objętości wyrażony w $\frac{N}{m^2}$
D_m	okres oddziałujących ze sobą struktur periodycznych (1.42 Å w wypadku HOPG) w efekcie Moiré
D_t	średnica piezorurki zdefiniowana jako średnia średnicy zewnętrznej (OD) i średnicy wewnętrznej (ID) piezorurki, $D_t = (OD + ID)/2$
D	sztywność zginania zdefiniowana jako $\frac{Eh^3}{12(1 - \nu^2)}$; w wypadku schematów elektrycznych oznaczenie diody
d_{31}	współczynnik piezoelektryczny
d_{HOPG}	to odległość pomiędzy warstwami HOPG, 3.35 Å
d_f	pasmo przenoszenia
dL_{XY}	odkształcenie skanera w osiach X/Y
dL_Z	odkształcenie skanera w osi Z
d_{st}	odległość ostrza sondy pomiarowej od mierzonej próbki
d	okres struktury Moiré
E_{el}	pole elektromagnetyczne padające na próbkę
E_e	energia poruszającego się elektronu
E_F	poziom Fermiego
E_n	energia stanu elektronowego „n” próbki
E	moduł Younga
ε_0	przenikalność elektryczna próżni
ε	względne wydłużenie wzdłużne
e_{xx}	jednostkowe wydłużenie w osi X
e_{xy}	odkształcenie ścinające w płaszczyźnie XY
e_{yy}	jednostkowe wydłużenie w osi Y

F	przyłożona siła
f_0	częstotliwość oscylacji, początkowa lub też sygnału nośnego
f_m	częstotliwość oscylacji, sygnału modulującego
f	częstotliwość oscylacji - elementu drgającego, jak i sygnału
g	przyspieszenie ziemskie
H	transmitancja układu
$\hbar$	zredukowana stała Plancka
h	grubość struktury
θ	kąt skierowany we współrzędnych biegunowych, przesunięcie fazowe, kąt odorientowania
I_0	intensywność promieniowania laserowego
$I_{1M\Omega}$	natężenie prądu przepływającego przez rezystancję 1 Ω
I_R	intensywność rozproszenia Ramana
I_{in}	natężenie prądu wejściowego do układu elektronicznego
I'_S	prąd nasycenia diody
I_t	natężenie prądu tunelowego
K_{II}	wzmocnienie drugiego stopnia wzmacniającego przetwornika I/U
K_{XY}	stała skanera piezoelektrycznego w osiach XY
K_Z	stała skanera piezoelektrycznego w osi Z
K'	punkt węzłowy w sieci odwrotnej grafenu
K	punkt węzłowy w sieci odwrotnej grafenu
k_{STM}	współczynnik skalujący stosowany w symulatorze złącza tunelowego
k_Z	czynnik skalujący skaner piezoelektryczny w osi Z
κ	stała zaniku
k_b	stała Boltzmanna
k_{eff}	efektywna sztywność układu ostrze – próbka
k_l	sztywność belki pomiarowej
$k_{membrana}$	sztywność membrany
k_{pIII}	dodatkowy dzielnik członu różniczkującego w regulatorze PID
k_{pII}	składowa numer 2 członu proporcjonalnego w regulatorze PID
k_{pI}	składowa numer 1 członu proporcjonalnego w regulatorze PID
k_{sk}	czynnik skalujący oś Z, o ile nie dokonano pomiaru przy maksymalnych możliwych wzmocnieniach karty wzmacniaczy wysokonapięciowych
k_{tip}	sztywność belki sondy pomiarowej
k_x	składowa x wektora falowego
k_y	składowa y wektora falowego
k	wektor falowy
L_p	długość ścianki piezorurki
L	indukcyjność, oznaczenie cewki
$\lambda_{padajce}$	długość fali fotonu absorbowanego w spektroskopii Ramana
$\lambda_{rozproszone}$	długość fali fotonu emitowanego w spektroskopii Ramana
l	długość
m	masa, np. struktury, elementu, elektronu
μ_F	prędkość Fermiego

N	liczba molekuł w określonym stanie, na których zachodzi rozproszenie Ramana
ν'_l	przesunięcie Ramana
ν	współczynnik Poisson'a
n	współczynnik doskonałości diody
P	obciążenie struktury
p_z	moment pędu elektronu w osi Z
p	prawdopodobieństwo przetunelowania z określonego stanu elektronowego do wolnego stanu elektronowego
Q_R	amplituda drgań molekuł w rozproszeniu Ramana
Q	dobroć układu, belki pomiarowej
q	parametr materiałowy związany ze współczynnikiem Poissona przy odkształceniach nieliniowych
R_{FB}	rezystor w sprzężeniu zwrotnym przetwornika I/U
R_t	promień krzywizny sondy pomiarowej
R	rezystancja, oznaczenie rezystora
$\frac{1}{R_1}$	zakrzywienie płaszczyzny XZ
$\frac{1}{R_2}$	zakrzywienie płaszczyzny YZ
r_d	rezystancja dynamiczna
$\rho_S(z, E)$	lokalnej gęstości stanów elektronowych
ρ	rezystywność wykorzystywanego materiału
r	promień wodzący we współrzędnych biegunowych, promień struktury
σ_x	naprężenie struktury w osi X
σ_y	naprężenie struktury w osi Y
S	naciąg struktury
s	szerokość
T_d	stała czasowa członu różniczkującego w regulatorze PID
T_i	stała czasowa członu całkującego w regulatorze PID
T_k	energia kinetyczna
T	temperatura w Kelwinach
τ_D	czas zaniku odpowiedzi sondy
τ	naprężenie ścinające
t	grubość ścianki piezorurki
U_0	Napięcie wyjściowe układu elektronicznego
U_{AC}	amplituda napięcia przemiennego
U_{IU}	Napięcie wyjściowe przetwornika I/U
U_{PID}	napięcie z regulatora PID
U_{CPDcal}	kalibracyjna kontaktowa różnica potencjałów wykorzystywana podczas wyznaczania pracy wyjścia próbk
U_{CPD}	kontaktowa różnica potencjałów
U_{el1}	napięcie przyłożone na elektrodę 1 w trybie STP
U_{el2}	napięcie przyłożone na elektrodę 2 w trybie STP
U_n	Napięcie skuteczne szumu termicznego elementów rezystancyjnych
U_{pol}	napięcie polaryzujące próbkę

$U(z)$	rozkład potencjału w osi z , w której przusza się elektron
U	energia potencjalna
V_j	wysokość bariery potencjału złącza p-n
φ_s	praca wyjścia z materiału próbki
φ_t	praca wyjścia z materiału ostrza
φ	praca wyjścia
$v_{membrana}$	ugięcie membrany podczas spektroskopii F-z
v_{piezo}	ruch skanera piezoelektrycznego podczas spektroskopii F-z
v	przemieszczenie/odkształcenie struktury
v_{tip}	ugięcie belki sondy pomiarowej w czasie spektroskopii F-z
w_z	prędkość poruszającego się elektronu
w	ciężar struktury
x	składowa x położenia punktu na strukturze
$\psi(z)$	funkcja falowa opisująca stan elektronu
y	składowa y położenia punktu na strukturze
ω_d	pulsacja tłumionego oscylatora harmonicznego
ω	pulsacja zdefiniowana jako $2 \cdot \pi \cdot f$

Wprowadzenie

Od zarania dziejów ciekawość popycha człowieka do rozwiązywania coraz to nowych problemów, dążenia do nowych odkryć oraz konstruowania nowych wynalazków. Działaniom tym nierozdzielnie towarzyszą różne, mniej lub bardziej złożone materiały. Jednym z najistotniejszych pierwiastków jest węgiel, który towarzyszył człowiekowi od najdawniejszych czasów. Czy to przy rozpalamiu ognia, pisaniu, czy też w medycynie. Nie należy zapominać o tym, że węgiel jest składnikiem budulcowym chemii organicznej, jak i podstawą życia na ziemi.

W latach 50. XX wieku, po wynalezieniu tranzystora przez J. Bardeena oraz W. Brattaina w 1947 roku, krzem stał się powszechnie wykorzystywanym materiałem. Stał się on podstawą wielu urządzeń, bez których nie wyobrażamy sobie życia. Obecnie jednak, ze względu na postępującą miniaturyzację, dochodzimy do kresu wykorzystania krzemu w elektronice. W poszukiwaniu coraz to nowych materiałów, człowiek powraca do znanego mu materiału, jakim jest węgiel.

W 2004 roku A. Geim i K. Novoselov jako pierwsi wyodrębnili grafen z wysokoorientowanego grafitu pirolitycznego (ang. *highly oriented pyrolytic graphite*, HOPG) [2]. Grafen składa się z atomów węgla tworzących strukturę heksagonalną w płaszczyźnie dwuwymiarowej. Grafit natomiast składa się z wielu warstw grafenowych ułożonych jedna na drugiej. Poszczególne warstwy grafenowe połączone są ze sobą słabymi siłami van der Waalsa. Materiał ten z wielu powodów wydaje się atrakcyjny. Elektryczność w grafenie wykazuje największą ruchliwość, grafen wykazuje największą przewodność cieplną, jest również zaliczany do najwytrzymalszych mechanicznie materiałów. Dzięki grafenowi wyodrębniono nową rodzinę materiałów, tak zwanych materiałów dwuwymiarowych (ang. *2D material*, 2D), w których jeden charakterystyczny wymiar struktury odpowiada pojedynczej warstwie atomowej.

Choć historia grafenu rozumianego jako fizycznie istniejący materiał zaczyna się w 2004 roku, należy pamiętać, że zainteresowanie materiałami węglowymi sięga wiele lat wstecz. Pierwsze zastosowanie grafitu datuje się na czasy neolityczne, kiedy był on zastosowany jako składnik farb stosowanych w garncarstwie [3]. Grafit zaczęto powszechnie stosować wraz z wynalezieniem ołówka w drugiej połowie XVI wieku [4].

Jako pierwszy strukturę elektronową grafenu w graficie opisał P. R. Wallace [5]. Zauważył on, że grafen jest półprzewodnikiem o zerowej przerwie wzbronionej. Dalsze badania na temat struktury elektronowej grafenu w graficie prowadzili J. W. McClure, J. C. Slonczewski i P. R. Weiss [6, 7]. Wcześniej jednak Landau i Peierls twierdzili, że kryształy dwuwymiarowe są niestabilne termodynamicznie, zatem nie mogą istnieć [8].

Równoległe do prac teoretycznych próbowano wytworzyć struktury grafenowe. Przeważnie powstawał materiał o grubości kilku, kilkunastu warstw. W 1962 r. H. P. Boehm i in. wytworzyli tlenek grafenu o grubości kilku warstw atomowych, niemniej ich metoda chemiczna daleka była od otrzymania czystego grafenu [9]. W latach 90. XX wieku podejmowano próby wytworzenia grafenu z HOPG, niemniej powstały materiał miał grubość około 30 do 80 warstw atomowych [10, 11]. Z sukcesem grafen wytworzono dopiero na początku XXI wieku. A. Geim i K. Novoselov zrywali warstwy grafenowe jedna po drugiej, tak aby grafit przytwierdzony do podłoża miał grubość jednej warstwy atomowej. Użyli

do tego taśmy adhezyjnej Scotch [2]. Pomysł ten, choć prosty, okazał się nadzwyczaj skuteczny. Grafen otworzył przed badaczami świat materiałów 2D takich jak silicen, fosforen i inne [12]. Doniosłość tego wydarzenia spowodowała, że odkrywców grafenu uhonorowano w 2010 roku Nagrodą Nobla. W tym miejscu należy zaznaczyć, że A. Geim jest pierwszym naukowcem, którego nagrodzono zarówno IgNoblem (w 2000 roku za pracę nad właściwościami magnetycznymi wody; w pracy tej zaprezentował żabę lewitującą nad magnesem), jak i Nagrodą Nobla.

Wraz z odkryciem grafenu powstał szereg prac badawczych, mających na celu poznanie właściwości tego materiału. Przedstawiono również szereg prac aplikacyjnych. W pracach tych skupiono się przede wszystkim na właściwościach elektrycznych grafenu. W mniejszym stopniu skupiano się na badaniu właściwości mechanicznych, zwłaszcza struktur zawieszonych nad wnęką bądź też umieszczonych na podłożu elastycznym. Struktury te wydają się ciekawe przynajmniej z trzech powodów: po pierwsze, grafen zawieszony nad wnęką jest odizolowany od podłoża. W efekcie wpływ podłoża na właściwości materiału osadzonego pozostaje ograniczony. Po drugie, możliwe jest poznanie właściwości mechanicznych takiego materiału. Po trzecie, materiał aktywny osadzony na podłożu elastycznym może stanowić element bazy dla elektroniki elastycznej.

Do badań grafenu wykorzystuje się szereg metod badawczych, między innymi mikroskopię bliskich oddziaływań (ang. *scanning probe microscopy*, SPM), mikroskopię elektronową, spektroskopię Ramana, transmisyjną mikroskopię elektronową, spektroskopię fotoelektronów rentgenowskich, dyfrakcję elektronów niskiej energii. W odniesieniu do niniejszej rozprawy najistotniejszymi metodami badawczymi były pierwsze trzy wymienione powyżej, ze szczególnym uwzględnieniem skaningowego mikroskopu tunelowego (ang. *scanning tunneling microscope*, STM). Jest to technika, która umożliwia obserwację materiału z atomową rozdzielczością, podobnie jak w przypadku mikroskopu transmisyjnego. Jest to jednak metoda znacznie tańsza, nie wymaga specjalnej preparatyki oraz bardzo skomplikowanego otoczenia sprzętowego.

W odniesieniu do mikroskopii bliskich oddziaływań, dość często można zauważyć, że urządzenie to jest wykorzystywane przede wszystkim do obrazowania topografii powierzchni. W połączeniu z innymi technikami (np. spektroskopią Ramana) uzyskiwane informacje nie zawsze pochodzą dokładnie z tego samego miejsca na próbce. Zatem otrzymane wyniki stanowią pewną statystykę próbek, a nie zestaw informacji na temat określonego miejsca na próbce.

Podczas realizacji poniższej rozprawy doktorskiej autor za cel nadrzędny obrał opracowanie metodyki charakteryzacji urządzeń grafenowych z wykorzystaniem technik mikroskopowych i technik spektroskopowych. Szczególny nacisk położono na szeroko pojętą mikroskopię bliskich oddziaływań oraz spektroskopię Ramana. Do realizacji powyższego celu konieczne było:

- Zaprojektowanie i wykonanie próbek grafenowych przetworników nanoelektromechanicznych - membran grafenowych oraz grafenu osadzonego na podłożu elastycznym.
- Zaprojektowanie i uruchomienie skaningowego mikroskopu tunelowego zdolnego do pomiaru warstw grafenowych.

- Zrealizowanie badań grafenowych układów elektromechanicznych zarówno za pomocą mikroskopii sił atomowych, jak i za pomocą mikroskopii tunelowej.
- Wykazanie, że możliwe jest wyznaczenie właściwości elektrycznych i mechanicznych grafenowych układów elektromechanicznych za pomocą mikroskopii bliskich oddziaływań połączonej ze spektroskopią Ramana.
- Określenie źródła zmian właściwości elektrycznych oraz mechanicznych w grafenowych układów elektromechanicznych.

W odniesieniu do mikroskopii bliskich oddziaływań, istotnym działaniem autora rozprawy było zaprojektowanie, wykonanie oraz uruchomienie mikroskopu STM. Związane jest to z możliwością badania grafenowych przyrządów elektromechanicznych z rozdzielczością atomową. Ponadto urządzenie to wydaje się odpowiednie do badania właściwości materiałów przewodzących, a więc takich jak grafen. Konstrukcja takiego mikroskopu związana jest również ze specyfiką działania Zakładu Nanometrologii (dawny Zakład Metrologii Mikro- i Nanostruktur na Wydziale Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej, ZN WEMiF PWr), gdzie mikroskopia bliskich oddziaływań jest konsekwentnie od wielu lat rozwijana.

Rozprawę podzielono na cztery rozdziały.

W rozdziale pierwszym opisano grafen, który jest jednym z tak zwanych materiałów 2D, czyli tworzących strukturę krystaliczną o grubości pojedynczej warstwy atomowej. Ruch nośników w takiej strukturze jest ograniczony do płaszczyzny XY. Opisano podstawowe właściwości fizyczne grafenu, metody wytwarzania i przenoszenia z podłoża źródłowego na podłoże docelowe. W części tej szczególny nacisk położono na metody wytwarzania i transferu wykorzystane w trakcie realizacji poniższej rozprawy.

W rozdziale drugim skupiono się na opisie konstrukcji grafenowych przyrządów budowanych i wykorzystywanych przez autora rozprawy. Przedstawiono również podstawowe zależności wykorzystane do oszacowania parametrów mechanicznych grafenu.

W rozdziale trzecim, najobszerniejszym w poniższej rozprawie omówiono metody charakteryzacji grafenu wykorzystywane w trakcie badań. Opisano tu zarówno urządzenia komercyjne (mikroskopy optyczne, elektronowe, sił atomowych, spektroskop Ramana), jak i autorskie rozwiązania wdrożone przez autora. Do autorskich konstrukcji należy zaliczyć skaningowy mikroskop tunelowy pracujący w trybie skaningowej potencjometrii tunelowej oraz tryby korelacyjne mikroskopii sił atomowych. Najszerzej opisano skaningową mikroskopię tunelową (technika pomiarowa) wraz ze skaningowym mikroskopem tunelowym (urządzenie pomiarowe), gdzie przedstawiono rys historyczny, zasadę działania oraz konstrukcję mikroskopu STM. Opis urządzeń komercyjnych poprzedzono krótkim wstępem historycznym i teoretycznym.

W rozdziale czwartym omówiono wyniki badań grafenowych przetworników nanoelektromechanicznych. Na przykładzie podłoża SiO_2 zawierającego mikrownęki zaprezentowano wpływ podłoża na właściwości elektromechaniczne grafenu. Za pomocą mikroskopu sił atomowych (ang. *atomic force microscope*, AFM) w trybie statycznym wykonano pomiary membran grafenowych zarówno w trybach przewodzących, jak i spektroskopii siła-odległość (F-z). Zaobserwowano również elektrostatyczne przyciąganie membrany za pomocą mikroskopu STM. Z pomocą dostępnego sprzętu możliwa była rejestracja

częstotliwości rezonansowej drgającej membrany grafenowej. Za pomocą dedykowanego układu do rozciągania próbek obserwowano zmianę właściwości elektrycznych grafenu na podłożach elastycznych. Zastosowanie skaningowej potencjometrii tunelowej pozwoliło na pomiar potencjałów elektrycznych na powierzchni struktur w układzie podobnym, ale zapewniającym dużo większą zdolność rozdzielczą aniżeli technika mikroskopii sił z sondą Kelvina (ang. *Kelvin probe force microscopy*, KPFM).

Rozprawę kończy krótkie podsumowanie.

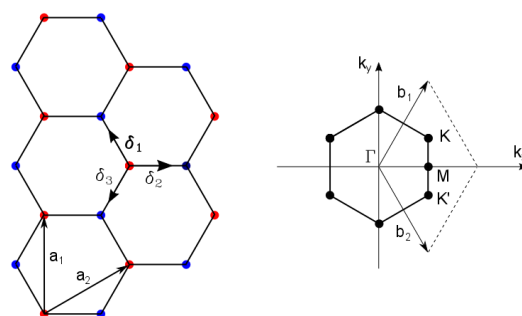
Należy zaznaczyć, że przedstawione w rozprawie badania były częścią grantu naukowego finansowanego przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej TEAM (*High-resolution Force and Mass Metrology using actuated MEMS/NEMS devices* - Wysokorozdzielcza metrologia zmian siły i masy za pomocą urządzeń MEMS/NEMS; grant nr TEAM/2012-9/3). Prace badawcze autora kontynuowane były w ramach grantu finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu PRELUDIUM 9 (*Badania właściwości grafenowych układów nanoelektromechanicznych za pomocą mikroskopii bliskich oddziaływań i spektroskopii Ramana*; grant nr 2015/17/N/ST7/03850).

Grafen

Grafen jest materiałem dwuwymiarowym składającym się z pojedynczej warstwy atomów węgla. Układając warstwy grafenu kolejno na sobie otrzymuje się trójwymiarowy grafit. Ponadto wyróżniono następujące struktury grafenowe - monowarstwa, dwuwarstwa i wielowarstwa (3 - 10 warstw). Struktura złożona z więcej niż 10 warstw grafenowych to cienka warstwa grafitowa. Takie wyróżnienie wynika chociażby z właściwości elektrycznych grafenu [13]. Wyłącznie mono- i dwuwarstwa grafenowa jest zaliczana do półprzewodników. Dla struktur o 3 i więcej warstw pojawiają się nośniki prądu, a pasmo przewodnictwa i pasmo walencyjne wzajemnie przenikają się [8]. W dalszej części rozdziału omówione zostaną podstawowe właściwości grafenu.

1.1 Właściwości grafenu

1.1.1 Właściwości strukturalne



Rysunek 1.1: Struktura heksagonalna grafenu oraz jej strefa Brillouin'a. Z lewej strony ukazano strukturę krystaliczną grafenu stworzoną z dwóch wzajemnie przenikających się podsieci (czerwone i niebieskie kółka). a_1 i a_2 ; δ_i , $i = 1, 2, 3$ to wektory do najbliższych sąsiadów. Z prawej strony widoczna jest strefa Brillouin'a. b_1 i b_2 to wektory sieci odwrotnej. Stożki Diraca umiejscowione są w punktach K i K' . Rysunek powstały na podstawie [13].

Grafen składa się z atomów węgla tworzących strukturę heksagonalną (rys. 1.1). Komórkę elementarną tworzą dwa atomy, a wektory translacji $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ są zdefiniowane następująco:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}) \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad (1.1)$$

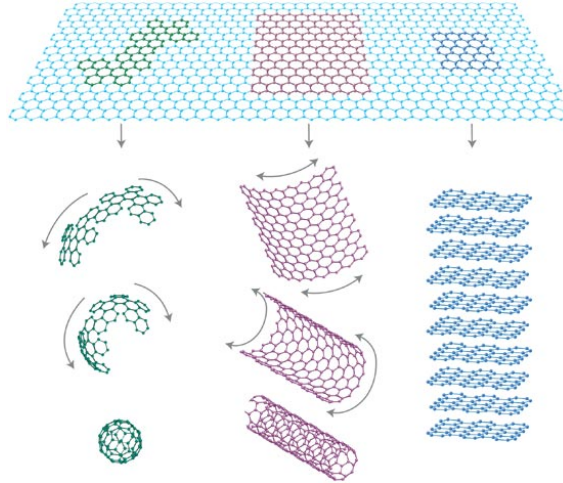
gdzie $a \sim 1,42 \text{ \AA}$ jest odległością pomiędzy najbliższymi atomami węgla. Wektory sieci odwrotnej $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$ definiuje się jako:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}) \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}) \quad (1.2)$$

Z punktu widzenia właściwości elektrycznych grafenu istotne są punkty $\mathbf{K}$ i $\mathbf{K}'$ węzłów sieci odwrotnej, których położenie jest następujące:

$$\mathbf{K} = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right), \quad \mathbf{K}' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \quad (1.3)$$

Grafen po odpowiedniej modyfikacji stanowi bazę dla n-wymiarowych materiałów węglowych takich jak fullereny (układy 0-wymiarowe), nanorurki (układy 1-wymiarowe) czy też grafit (układy 3-wymiarowe). Modyfikacje te sprowadzają się do odpowiedniego „przyścięcia”, zwinięcia, czy też ułożenia warstw grafenowych jedna na drugiej (rys. 1.2).



Rysunek 1.2: Przykład modyfikacji grafenu w celu uzyskania innych struktur węglowych: 0-wymiarowych fullerenów, 1-wymiarowych nanorurek, 3-wymiarowego grafitu [8].

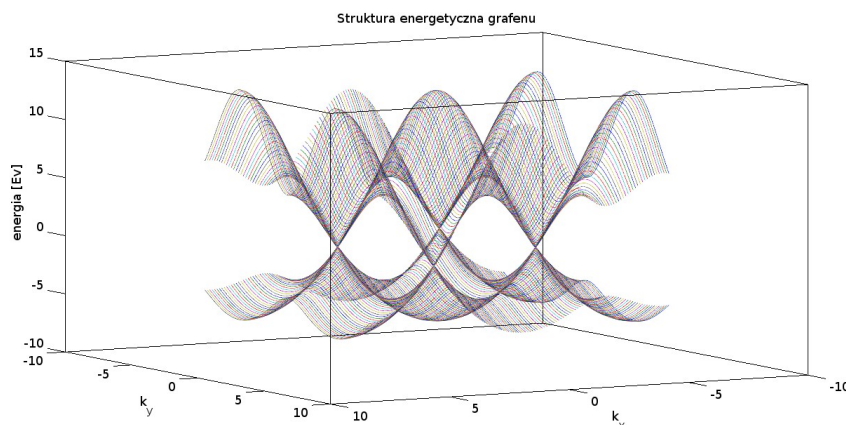
1.1.2 Właściwości elektryczne

Budowa krystaliczna grafenu rzutuje na jego właściwości elektryczne. Struktura energetyczna grafenu opisana jest za pomocą równania $E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t \sqrt{3 + f(\mathbf{k})} - t' f(\mathbf{k})$, gdzie $t \sim 2.8 \text{ eV}$, a $t' \sim -0.2t$,

$$f(\mathbf{k}) = 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos \frac{\sqrt{3}}{2} k_y a \cos(\frac{3}{2} k_x a), \quad (1.4)$$

a k_x , k_y to składowe wektora falowego $\mathbf{k}$ w osiach x/y (rys. 1.1 i 1.3) [5, 13]. Pasma walencyjne styka się z pasmem przewodnictwa w punktach $\mathbf{K}$ i $\mathbf{K}'$, a więc grafen jest półprzewodnikiem o zerowej przerwie wzbronionej. Specyficzna interakcja elektronów z atomami

węgla w grafenie powoduje że są one przedstawiane jako kwazi-cząstki, które dla niskich energii E są opisywane za pomocą równania Diraca, poruszając się z prędkością $\mu_F \sim 10^6 \frac{m}{s}$. Z tego powodu elektrony w grafenie nazywa się bezmasowymi fermionami Diraca.



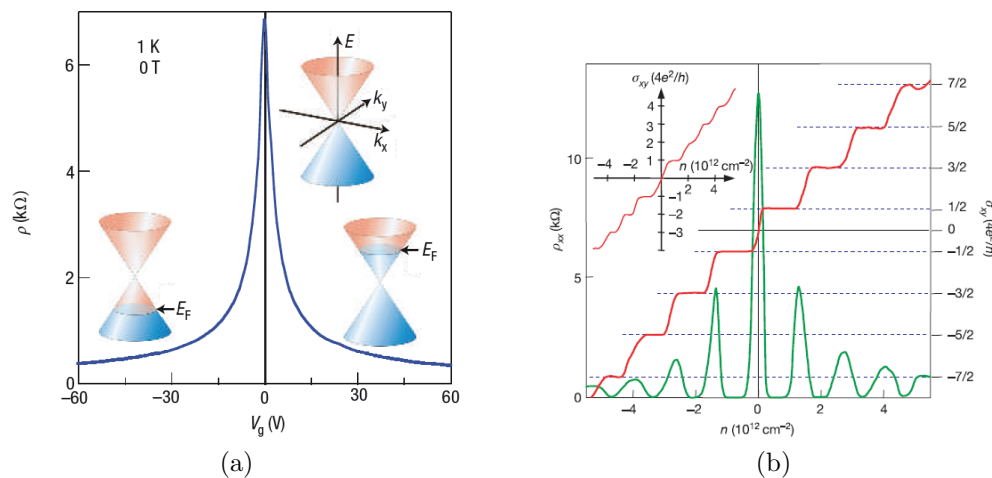
Rysunek 1.3: Struktura energetyczna grafenu wyznaczona na podstawie [13].

Grafen wykazuje domieszkowanie ambipolarne, czyli stopień domieszkowania, jak i jego typ (elektronowe lub dziurowe) może być sterowane za pomocą zewnętrznego pola elektrycznego (rys. 1.4a) [8]. Jednocześnie zachowana jest wysoka ruchliwość elektronów, która może przekraczać $15\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ w temperaturze pokojowej [2] (dla porównania ruchliwość elektronów w krzemie to około $1\,400\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$). Teoretycznie możliwa do uzyskania ruchliwość nośników w grafenie wynosi $100\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Skutkuje to balistycznym ruchem elektronów na odległości rzędu setek nanometrów. Co istotne, ruchliwość ta nie zależy od stopnia domieszkowania materiału [8]. Kwantowy efekt Halla obserwuje się w materiałach dwuwymiarowych, także w grafenie. Przybiera on formę ułamkową i może być obserwowany w temperaturze pokojowej (rys. 1.4b) [14]. Warto wskazać, że w wypadku obserwacji efektu Halla w strukturach półprzewodnikowych wymagane jest zwykle zastosowanie układów kriogenicznych oraz skomplikowanych technologii wytwarzania struktur półprzewodnikowych. Zastosowanie grafenu istotnie upraszcza eksperymenty, co prowadzić może do opracowania powszechnie stosowanych wzorców rezystancji [15, 16].

Brak przerwy wzbronionej w grafenie istotnie ogranicza jego zastosowanie w przyrządach półprzewodnikowych. Przerwę wzbronioną w grafenie można wytworzyć konstruując wstążki grafenowe – struktury o długości wielokrotnie większej, aniżeli ich szerokość. Szerokość przerwy wzbronionej we wstążce grafenowej rośnie odwrotnie proporcjonalnie do szerokości wstążki. Kim i in. eksperymentalnie wykazali, że wstążka grafenowa o długości $1\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$ i szerokości 15 nm wykazywała przerwę wzbronioną $\sim 300\text{ meV}$ [18]. Wartość ta maleje do około $\sim 1\text{ meV}$ w wypadku wstążki grafenowej o szerokości 90 nm . Prace teoretyczne pokazują, że wstążki grafenowe o szerokości pojedynczych nanometrów mogą mieć przerwę wzbronioną wynoszącą pojedyncze elektronowolty [19].

1.1.3 Właściwości optyczne

Grafen jest praktycznie przezroczysty dla światła białego. Nieznacznie słabiej grafen przepuszcza promieniowanie ultrafioletowe [20, 21]. Absorpcja wynosi $\sim 2.3\%$, a współczynnik



Rysunek 1.4: Domieszkowanie ambipolarne w grafenie wywołane zewnętrznym polem elektrycznym [8], rys. 1.4a oraz ułamkowy efekt Halla obserwowany w grafenie, rys. 1.4b. Wstawka ukazuje całkowity efekt Halla zarejestrowany dla dwuwarstwy grafenowej [17].

odbicia jest praktycznie pomijalny ($< 0.1\%$) [22]. Wielkości te związane są z właściwościami elektrycznymi grafenu i traktowaniem elektronów w grafenie jako cząstki relatywistyczne [22]. Absorpcja zwiększa się liniowo wraz ze wzrostem liczby położonych warstw [23]. Należy nadmienić, że pomimo niewielkiego współczynnika odbicia istnieje możliwość obserwacji grafenu umieszczonego na podłożu (na przykład SiO_2) o ściśle określonej grubości [24].

1.1.4 Właściwości termiczne

Przewiduje się, że przewodność termiczna grafenu jest największą spośród materiałów znanych człowiekowi. Mieści się ona w przedziale od 3000 do $5300 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [25, 26]. Tak wysoką przewodność grafen może zawdzięczać swojej strukturze krystalicznej oraz długiej drodze swobodnej drgań fononowych [27]. Początkowo pomiary przewodności termicznej grafenu były wykonywane za pomocą spektroskopii Ramana [26]. Jednakże ostatnich latach skaningowa mikroskopia termiczna znalazła zastosowanie w badaniach grafenu [28]. Podobne prace były realizowane w Zakładzie Nanometrologii w trakcie prac badawczych mgr. inż. Macieja Rudka [29].

1.2 Metody wytwarzania grafenu

Istnieje wiele metod wytwarzania grafenu. Różnią się one wykorzystywanymi urządzeniami, jak i materiałami z których otrzymuje się grafen. Zasadniczo metody wytwarzania można podzielić na dwie grupy:

- Technologie top-down – wykorzystywanym materiałem źródłowym jest HOPG, z którego za pomocą szeregu procesów fizycznych i/lub chemicznych wyodrębnia się pojedyncze warstwy grafenowe. Do tej grupy zalicza się tak zwaną eksfoliację na sucho, jak i na mokro [23, 30, 31].

- Technologie bottom-up – wykorzystywanym materiałem źródłowym jest związek chemiczny zawierający węgiel, który pod wpływem procesów fizycznych i/lub chemicznych ulega rozpadowi. Tak wydzielone atomy węgla trafiają na podłoże, na którym atom po atomie tworzy się warstwa grafenowa. Do tej grupy zalicza się metody osadzania z fazy gazowej (fizyczne, jak i chemiczne), czy też sublimację z SiC [23, 30, 31].

Zależnie od użytej metody otrzymuje się materiał o różnej jakości czy też koszcie jednostkowym. Istotna jest również skalowalność danej metody. W efekcie odmienne może być przeznaczenie materiału wyprodukowanego za pomocą danej metody. Podstawowe informacje na temat metod wytwarzania zestawiono w tab. 1.1.

Tablica 1.1: Zestawienie metod wytwarzania grafenu, podstawowych cech otrzymanego produktu wraz z aplikacją wytworzonego produktu.
Opracowane na podstawie [23, 25, 30, 31].

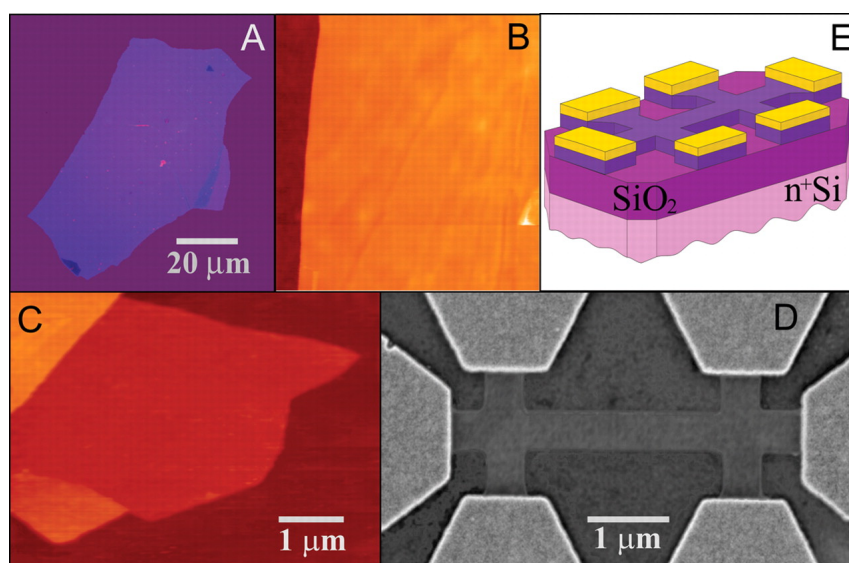
metoda	rozmiar kryształu [μm]	wielkość próbki [mm]	zalety metody	wady metody	zastosowanie produktu
mechaniczna eksfoliacja	$> 1\ 000$	> 1	niewielkie koszty, prosta w realizacji, wysoka jakość otrzymanego produktu	kłopotliwa w masowej produkcji, trudność w wyszukiwaniu monowarstwy	badawcze
chemiczna eksfoliacja	$\leq 0,1$	bardzo duża, pojedyncze warstwy nachodzą na siebie	relatywnie niewielkie koszty, prosta w realizacji	materiał silnie pofałdowany, nieciągły	powłoki, tusze przewodzące, kompozyty, przezroczyste elektrody, magazynowanie energii, bioaplikacje
CVD	1 000	$\sim 1\ 000$	możliwość uzyskania bardzo dużych powierzchni materiału dobrej jakości, stosowany w produkcji masowej, niski koszt jednostkowy	zastosowanie wysokiej temperatury, wysokie koszty aparatury, konieczność opanowania procesu technologicznego	fotonika, nanoelektronika, przezroczyste elektrody, czujniki, bioaplikacje
sublimacja SiC	50	100	jakość grafenu wyższa niż w metodach CVD	stosowana wysoka temperatura procesu, wysoki koszt stosowanych podłoży	elektronika wysokiej częstotliwości

1.2.1 Eksfoliacja

Eksfoliacja na sucho

Eksfoliacja na sucho jest historycznie najstarszą metodą, którą otrzymano grafen. Za jej pomocą A. Geim i K. Novoselov wytworzyli i zbadali pierwsze struktury grafenowe [2]. Nobliści w swojej metodzie wykorzystali grafit HOPG jako materiał bazowy. Za pomocą suchego trawienia w płazmie tlenowej wytworzyli struktury typu mesa o rozmiarach od $2\ \mu\text{m}$ do $2\ \text{mm}$. Następnie, struktury grafitowe przyłożono do około $1\ \mu\text{m}$ warstwy fotorezystu naniesionego na podłoże szklane. Po wygrzaniu struktury zerwano HOPG pozostawiając cienkie warstwy węglowe na powierzchni fotorezystu. Tak powstałe płatki grafitowe wielokrotnie pocieniano za pomocą taśmy klejącej. Po określonej liczbie powtórzeń powstałe warstwy grafenowe uwolniono z fotorezystu za pomocą acetonu. Podłoże Si z wytworzonym SiO_2 na powierzchni zanurzono w roztworze acetonu zawierającym warstwy grafenowe. W efekcie część warstw grafenowych osadziła się na podłożu dzięki siłom van der Waalsa i/lub siłom kapilarnym. Pozostałe na podłożu warstwy czyszczono za pomocą roztworu wody i izopropanolu. Grubszych warstw grafenowych pozbywano się za pomocą ultradźwięków. Przykładowe otrzymane warstwy grafenowe przedstawiono na rys. 1.5. Grafen oraz wielowarstwy grafenowe identyfikuje się za pomocą mikroskopu optycznego. Do identyfikacji grafenu stosuje się również mikroskopię elektronową oraz mikroskopię bliskich oddziaływań.

W praktyce laboratoryjnej metodę tą można uprościć do zerwania warstw grafenowych z HOPG za pomocą taśmy klejącej. Następnie proces ten powtarza się na warstwach pozostałych na taśmie klejącej z każdego poprzedniego kroku pocieniania warstw grafenowych. Proces pocieniania kończy się przyklejając pozostałe warstwy grafenowe do podłoża Si z wytworzoną $90\ \text{nm}$ lub $300\ \text{nm}$ warstwą SiO_2 . Otrzymany w ten sposób grafen można czyścić w roztworach acetonu czy izopropanolu.

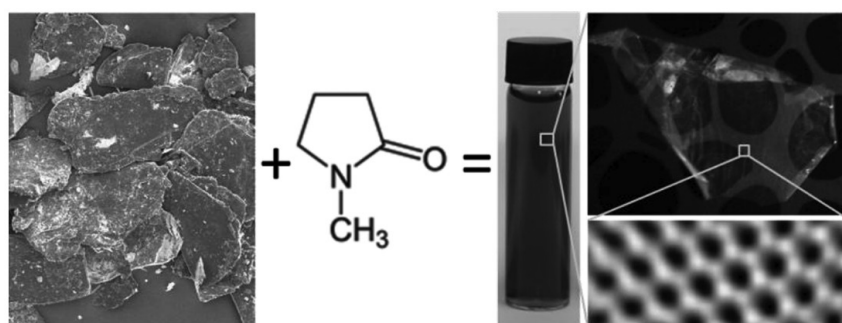


Rysunek 1.5: Warstwy grafenowe otrzymane metodą eksfoliacji na sucho [2]. Obraz optyczny A), oraz AFM B) wybranej wielowarstwy grafenowej. Rys. C) przedstawia fragment pojedynczej warstwy grafenowej, D) oraz E) przedstawiają urządzenie wykonane przez A. Geima i K. Novoselova.

Metoda ta jest prosta w zastosowaniu, jednakże użytkownik jest ograniczony wymiarami otrzymanego produktu do wymiaru materiału źródłowego. Z tego powodu metoda ta nie ma zastosowania praktycznego w przemyśle. Można ją natomiast wykorzystać w warunkach laboratoryjnych.

Eksfoliacja na mokro

Eksfoliacja grafenu na mokro polega na poddaniu HOPG bądź też tleneku grafenu działaniu rozpuszczalnika, którego napięcie powierzchniowe wspomaga zwiększaniu się powierzchni grafenu [25]. W procesie tym stosuje się roztwory wodne, jak i bezwodne, np. dimetyloformamid czy też N-Metylopirolidon [25,32,33]. W wyniku działania rozpuszczalnika materiał objętościowy ulega rozpadowi na cieńsze fragmenty, również monowarstwy. Proces ten zazwyczaj jest wspomagany ultradźwiękami czy też mikrofalami [34], a im dłużej on trwa, tym większą ilość grafenu można uzyskać. Większe fragmenty grafenu można wyodrębnić z roztworu za pomocą odwirowania. Należy zaznaczyć, że tak otrzymany grafen jest utrzymywany w zawieszinie (w ilości kilku mg/ml) i jest on zwykle niewielkich rozmiarów ($< 1 \mu\text{m}$). Stąd też jego zastosowanie jest ograniczone. Grafen uzyskany za pomocą mokrej eksfoliacji zaprezentowano na rys. 1.6.



Rysunek 1.6: Warstwy grafenowe otrzymane metodą eksfoliacji na mokro [32]. Na rysunku od lewej przedstawiono grafit, użyty rozpuszczalnik – N-Metylopirolidon, wynikową zawiesinę zawierającą grafen oraz obrazy ze skaningowego mikroskopu elektronowego (ang. *scanning electron microscope*, SEM) i transmisyjnego mikroskopu elektronowego, (ang. *transmission electron microscope*, TEM) [32].

1.2.2 Sublimacja węgla krzemu

Sublimacja węgla krzemu pozwala na uzyskanie grafenu o zdecydowanie większej powierzchni, aniżeli w wypadku eksfoliacji z HOPG. Proces ten polega na podgrzaniu podłoża SiC do temperatur rzędu 1250 – 1450 °C, powyżej której krzem zaczyna sublimować z podłoża [35–38]. Proces ten wykonywany jest w próżni. W efekcie na powierzchni pozostaje warstwa węglowa tworząca docelowo grafen. Liczba uzyskanych warstw grafenowych w wyniku sublimacji zależy od tego, czy krzem czy węgiel stanowi granicę krystaliczną podłoża. Dla SiC(0001) od strony Si proces zwykle zatrzymuje się po wzroście 2-3 warstw grafenowych [39]. Grafen wytworzony tą metodą charakteryzuje się bardzo dobrymi parametrami elektrycznymi [25]. Niestety zastosowanie tej metody wydaje się ograniczone ze względu na wysokie koszty podłoża oraz wysokie koszty procesu, jak i problem z transferem grafenu na inne podłoża [25]. W tym miejscu można nadmienić jak ważna jest szybkość publikacji

uzyskanych osiągnięć naukowych – praca C. Bergera i in. [35] trafiła do recenzji na tydzień przed opublikowaniem pracy A. Geima i K. Novoselova [2].

1.2.3 Osadzanie chemiczne z fazy gazowej

Osadzanie chemiczne z fazy gazowej (ang. *chemical vapor deposition*, CVD) jest jedną z najpowszechniej stosowanych metod otrzymywania grafenu. Umożliwia produkcję grafenu o dużej powierzchni [40,41]. Proces ten najczęściej wykonuje się na podłożach/foliach miedzianych bądź też z niklu, niemniej inne pierwiastki takie jak molibden, wolfram, platyna, ruten, iryd czy też węgiel krzemu również są używane [23,31]. Za pomocą CVD zaproponowano produkcję grafenu na skalę przemysłową – w rolkach o szerokości prawie jednego metra a długości ograniczonej zastosowaną folią miedzianą [42]. Wzrost grafenu odbywa się w próżni i wysokiej temperaturze (ale niższej, niż w wypadku sublimacji węgla krzemu). W takich warunkach do komory procesowej wprowadzany jest prekursor grafenu (np. metan, etylen), który ulega rozpadowi pod wpływem temperatury. Tak otrzymany materiał wymaga przenoszenia na podłoże izolacyjne (bądź inne podłoże docelowe). Z tego powodu, jak i możliwych defektów strukturalnych grafen otrzymany tą metodą może wykazywać gorsze właściwości, aniżeli grafen eksfoliowany.

Ze względu na wykorzystanie metod CVD do wytworzenia grafenu na potrzeby grafenowych przetworników nanoelektromechanicznych, w niniejszej rozprawie, szczegółowe procedury wytwarzania zostaną opisane w paragrafie „Wytwarzanie grafenu na potrzeby grafenowych systemów nanoelektromechanicznych”.

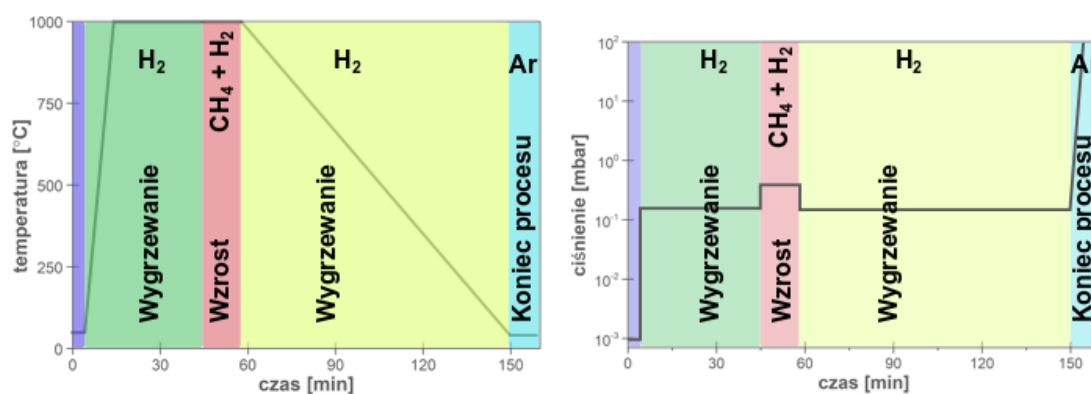
Wytwarzanie grafenu na potrzeby grafenowych systemów nanoelektromechanicznych

Pierwsze doświadczenia autora dotyczyły warstw grafenowych otrzymanymi samodzielnie za pomocą eksfoliacji na sucho [43,44]. Dalsze prace, ze względu na nawiązaną współpracę z wiodącymi ośrodkami krajowymi oraz zagranicznymi (École Polytechnique Fédérale de Lausanne / Trinity College Dublin – EPFL / TCD, Imperial College / National Physical Laboratory – IC/NPL, Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych – ITME, Politechnika Łódzka – PŁ), dotyczyły grafenu otrzymanego za pomocą metod CVD. W dalszej części rozprawy zostaną przedstawione receptury użyte do wytworzenia warstw grafenowych stosowane przez ośrodki partnerskie. Należy pamiętać, że ze względu na dynamikę wzrostu CVD podane parametry ciśnienia i czasu ekspozycji mieszanin reakcyjnych stanowią pewne uogólnienie.

Grafen EPFL / TCD, [45–47]

Schematycznie proces przedstawiono na rys. 1.7. W celu zmniejszenia chropowatości powierzchni folię miedzianą (Alfa Aesar lub Gould GmbH) polerowano elektrochemicznie tak, aby miała grubość $18\mu\text{m}$. Następnie folię umieszczono w komorze reakcyjnej. Folię miedzianą podgrzewano do temperatury 1000°C przez około 15 minut przy stałym przepływie 10 centymetrów sześciennych na minutę (ang. *square cubic centimeters per minute*, sccm) wodoru i ciśnieniu 50 Pa. Po osiągnięciu temperatury 1000°C próbkę wygrzewano przez około 30 minut w celu jej oczyszczenia. W kolejnym kroku do komory reakcyjnej wprowadzono metan lub etylen wymieszany z wodorem (stosunek metanu lub etylenu

do wodoru – 2:1) utrzymując przepływ mieszaniny na poziomie 20 sccm. Po upływie 20 minut i pokryciu podłoża przez grafen zatrzymano przepływ źródła węgla. Utrzymując ciągły przepływ wodoru, próbkę chłodzono przez 2 godziny aż do osiągnięcia temperatury pokojowej. Po zapowietrzeniu komory reakcyjnej argonem proces wzrostu grafenu został zakończony.



Rysunek 1.7: Proces wzrostu grafenu powstałego we współpracy z EPFL / TCD [45].

Grafen IC / NPL, [48, 49]

Przed wzrostem folię miedzianą (Alfa Aesar) o grubości $25\mu m$ myto w acetonie. Po umyciu folię miedzianą umieszczono na 10 minut w płuczce ultradźwiękowej wypełnionej izopropanolem. Po tym czasie folię miedzianą myto w wodzie dejonizowanej. Bezpośrednio przed umieszczeniem w komorze reakcyjnej folię miedzianą płukano przez 20 minut w 50% roztworze kwasu octowego (aby pozbyć się tlenku z powierzchni miedzi). Następnie folię miedzianą podgrzano do temperatury $1000^\circ C$ pod ciśnieniem 1 Pa i przepływie 80 sccm wodoru. Po ustabilizowaniu się temperatury folię miedzianą wygrzewano przez 60 minut. Wzrost grafenu trwał 15 minut przy przepływie wodoru 80 sccm i 1 sccm metanu pod ciśnieniem 11 kPa w temperaturze $1000^\circ C$. Po zakończeniu procesu wzrostu grafenu próbkę chłodzono przez 50 minut pod ciśnieniem atmosferycznym.

Grafen ITME [50, 51]

Folię miedzianą 3N JTCHTE GOULD Electronic o grubości $12\mu m$ lub $25\mu m$ wygrzewano w temperaturze $1000^\circ C$ w atmosferze argonu. Następnie do komory reakcyjnej wprowadzono wodór utrzymując ciśnienie 10 kPa. W kolejnym kroku do komory reakcyjnej wprowadzono mieszaninę propanu z wodorem na 2 minuty. Po procesie wzrostu grafenu próbkę z grafenem chłodzono do temperatury pokojowej w atmosferze argonu.

Grafen PŁ [52–55]

Wzrost odbywał się na stopie miedzi (72%) z niklem (28%). Podłoże podgrzano do temperatury $1200 - 1250^\circ C$, powyżej temperatury topnienia stopu utrzymując ciśnienie 100 kPa w komorze reakcyjnej w atmosferze argonu. Po osiągnięci zadanego przedziału temperatur i utrzymaniu przez minutę, podłoże schłodzono do temperatury $1050^\circ C$ z prędkością $0,5^\circ C/min$. Następnie do komory wprowadzono mieszaninę acetyleny, wodoru i etylenu

przy przeciętnej proporcji gazów 2:1:2 i ciśnieniu 3 kPa. Po zakończeniu wzrostu grafenu próbkę chłodzono do temperatury pokojowej w atmosferze argonu.

1.3 Przenoszenie grafenu

Grafen powstały i pozostawiony na podłożach przewodzących miałby niewielkie zastosowanie użytkowe, zwłaszcza w elektronice czy też układach przetwornikowych. Z tego powodu konieczne jest przenoszenie grafenu na inne podłoża, głównie nieprzewodzące. W kontekście poniższej rozprawy takim podłożem będzie krzem z wytworzoną na powierzchni warstwą SiO_2 lub Al_2O_3 . Istotą transferu jest to, aby materiał przeniesiono z jak najmniejszym uszczerbkiem dla jego struktury i właściwości. O ile materiał pierwotny może (choć jest to niepożądane) zawierać dodatkowe warstwy grafenowe i wykazywać teksturyzację wynikającą z odtwarzania powierzchni podłoża czy też defekty struktury krystalicznej (granice ziaren, atomy podstawieniowe, wakanse, i inne), o tyle podczas przenoszenia może on zostać dodatkowo uszkodzony (czego należy unikać). Przenoszenie materiału zwykle odbywa się za pośrednictwem podłoża „wspornikowego”, wykonanego najczęściej z polimeru [41, 56]. Istnieją również metody transferu, w których nie wykorzystuje się podłoża wspornikowego, a transferowany materiał przenoszony jest bezpośrednio na podłoże docelowe [50]. Istotne różnice można spotkać w sposobie uwolnienia grafenu od podłoża pierwotnego (trawienie mokre [57] i elektrochemiczna delaminacja [51]) oraz sposobie uwalniania grafenu z polimeru (trawienie mokre [41, 58], metody suche - mikropiecząt-kowanie [46, 59]). W poniższej rozprawie grafen transferowano następującymi metodami, które zostaną szczegółowo omówione:

1. trawienie/delaminacja i uwalnianie grafenu poprzez trawienie materiału wspornikowego;
2. trawienie z uwalnianiem grafenu na sucho;
3. trawienie bez materiału wspornikowego;

Trawienie/delaminacja i uwalnianie grafenu poprzez trawienie materiału wspornikowego [45, 48, 49, 51]

W przypadku przedstawianej metody grafen jest przenoszony na podłoże docelowe z wykorzystaniem materiału wspornikowego. Uwolnienie z metalu odbywa się w dwojaki sposób: za pomocą trawienia metalu, bądź też za pomocą elektrochemicznej delaminacji. Poli(metakrylan metylu) (PMMA) w stanie ciekłym umieszczony jest na grafenie, po czym za pomocą wirówki jest rozprowadzany po powierzchni. Przeciętna grubość tak wytworzonej warstwy wynosi 400 nm. Struktura miedź/grafen/polimer pozostawiona jest do utwardzenia PMMA na około 24 godziny w warunkach atmosferycznych. W kolejnym kroku usuwany jest grafen, który mógł wzrastać na spodniej stronie miedzi. Odbywa się to w 10% roztworze kwasu azotowego (bądź też w płazmie tlenowej) przez około minutę. Następny krok przebiega dwutorowo – za pomocą trawienia miedzi (rys. 1.8), bądź też za pomocą elektrochemicznej delaminacji.

Trawienie miedzi

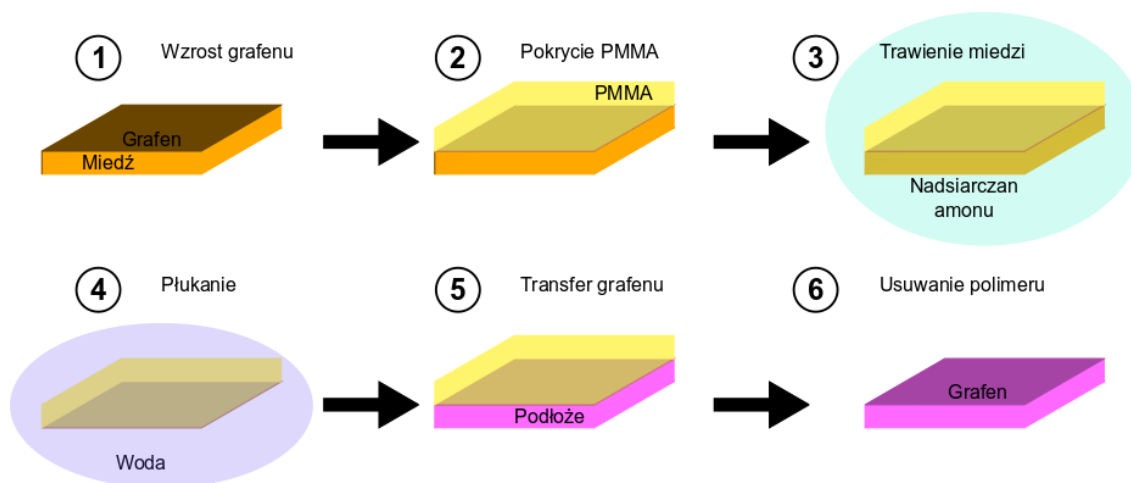
Struktura miedź/grafen/polimer przenoszona jest do roztworu trawiącego miedź - nadsiarczanu amonu. Roztwór trawiący miedź jest wymieniany trzykrotnie po około 12 godzinach. Po wytrawieniu miedzi grafen z PMMA jest dwukrotnie płukany w wodzie dejonizowanej, przez 6 godzin na 1 kąpiel. Na koniec grafen/PMMA jest przykładany do podłoża docelowego.

Elektrochemiczna delaminacja

Delaminacja odbywa się w roztworze chlorku potasu lub też chlorku sodu w stężeniach od 2 mM do 2 M. Miedź, na której wzrastał grafen pełni funkcję katody. Grafen pełni funkcję anody. Typowe napięcie przyłożone do katody wynosiło -4 do -6 V. Katoda jest wsuwana jednostajnie do roztworu elektrolitu z prędkością 1 mm/s. Pod wpływem przepływu jonów dochodzi do odspojenia warstwy grafen/PMMA, która swobodnie pływa na powierzchni elektrolitu. Następnie grafen/PMMA jest płukany w wodzie dejonizowanej. Na koniec grafen/PMMA jest przykładany do podłoża docelowego.

Procedury po transferze grafenu na podłoże docelowe

Po przyłożeniu grafenu/PMMA do podłoża docelowego tak utworzona struktura jest wygrzewana. Trawienie PMMA odbywa się w acetonie (czas trwania procesu do 2 godzin) lub dichlorometanie (czas trwania procesu do 24 godzin), po czym grafen jest czyszczony w roztworze izopropanolu, a następnie w wodzie dejonizowanej. Należy zaznaczyć, że trawienie PMMA na mokro może zmniejszać uzysk membran grafenowych.

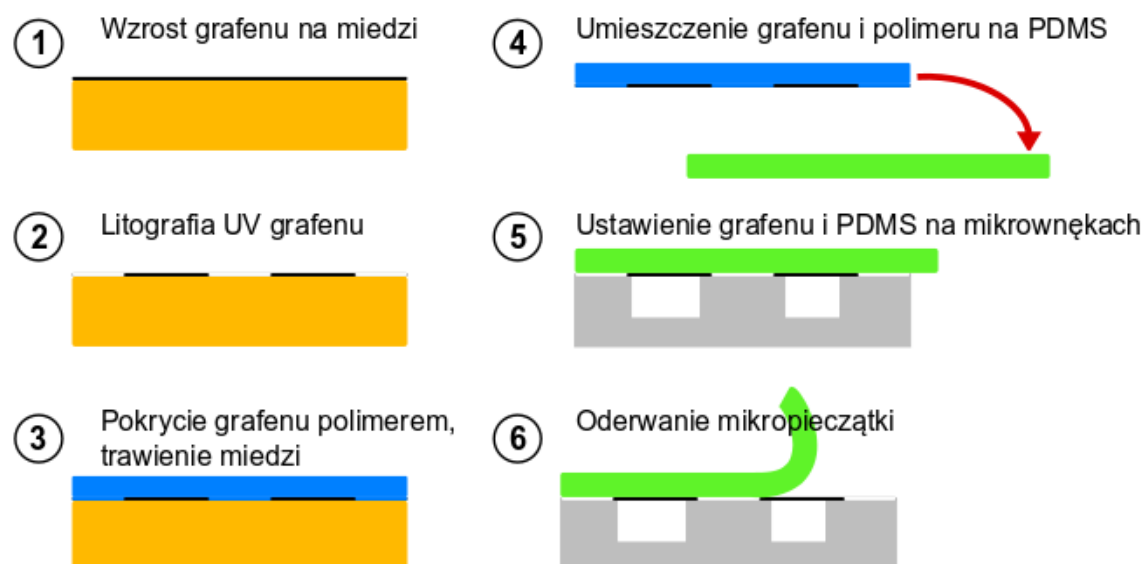


Rysunek 1.8: Schematyczne przedstawienie procesu transferu grafenu z wykorzystaniem trawienia miedzi w nadsiarczanie amonu [48, 49].

Trawienie miedzi z uwalnianiem grafenu na sucho [45, 46]

Za pomocą podanej metody otrzymano mikrowstążki grafenowe – grafen o długości około 10 mm i szerokości 20 μm (rys. 1.9). Do wytworzenia mikrowstążek przed transferem grafen poddano procesom fotolitografii. Na grafen nałożono warstwę fotorezystu (Shipley S1813), po czym naświetlono żądany wzór. Po wywołaniu fotorezystu, grafen w otwartych oknach maski został wytrawiony w płazmie tlenowej przez 20 sekund. Następnie usunięto

maskę a pozostały grafen przemyto N-Metylopirolidonem oraz pokryto nitrocelulozą. Z tak przygotowanej struktury strawiono miedź za pomocą nadsiarczuanu amonu. Po strawieniu miedzi strukturę grafen/nitroceluloza przeniesiono na 3 mm blok z poli(dimetylosiloksanu) (PDMS). Nitrocelulozę trawiono w acetonitrylu przez 2 godziny. Tak przygotowaną pieczętkę pozycjonowano nad podłożem docelowym. Po delikatnym przyłożeniu pieczętki grafen wiązał się z podłożem docelowym za pomocą sił van der Waalsa.



Rysunek 1.9: Schematyczne przedstawienie procesu transferu grafenu za pomocą mikropieczętkowania [46].

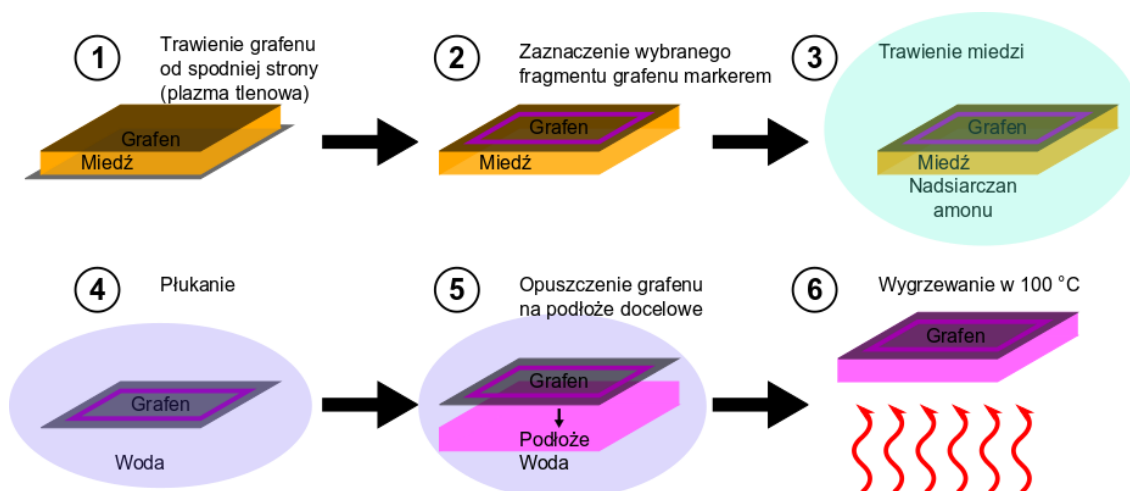
Trawienie bez materiału wspornikowego [50]

W ostatniej zaprezentowanej metodzie nie wykorzystywano żadnego podłoża pośredniczącego w transferze (rys. 1.10). Za wsparcie grafenu posłużył tusz z wodoodpornego markera. Grafen ze spodniej warstwy miedzi trawiono za pomocą plazmy tlenowej. Następnie wybrany obszar zaznaczono za pomocą wodoodpornego markera. Tak przygotowaną strukturę grafenu z miedzią umieszczono na powierzchni nadsiarczuanu amonu. Po uwolnieniu z miedzi, grafen czyszczono za pomocą ciągłego przepływu i wymianie wody dejonizowanej. Następnie w roztworze pod grafenem umieszczono podłoże, na które transferowano grafen. Po wypuszczeniu wody z naczynia grafen osiada na podłożu docelowym. W celu poprawy adhezji grafenu do podłoża strukturę wygrzeano w temperaturze 100°C.

1.4 Podłoża grafenowych przetworników nanoelektromechanicznych

Badania struktur grafenowych wymagały zaprojektowania stosownych podłoży, na które można przenosić grafen. W dalszej części rozprawy wyróżnić można dwa rodzaje struktur grafenowych, które zostały poddane analizie:

- grafen zawieszony nad mikrownęką;
- grafen swobodnie leżący na podłożu elastycznym;

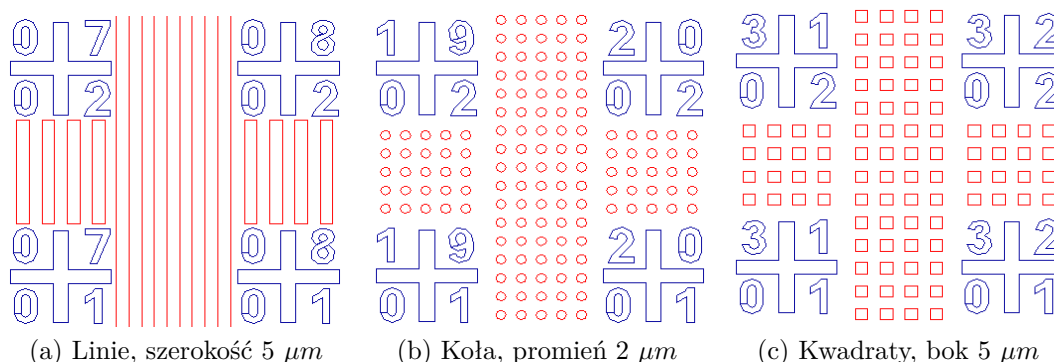


Rysunek 1.10: Schematyczne przedstawienie procesu transferu grafenu bez zastosowania materiału wspornikowego [60].

Grafen zawieszony nad mikrownąką osadzany był zarówno na podłożach wykonanych według projektu autora niniejszej rozprawy, jak i na podłożach wykonanych w ośrodkach partnerskich. W przypadku podłoża elastycznego użyto polietylenu o niskiej gęstości (ang. *Low-density polyethylene*, LDPE).

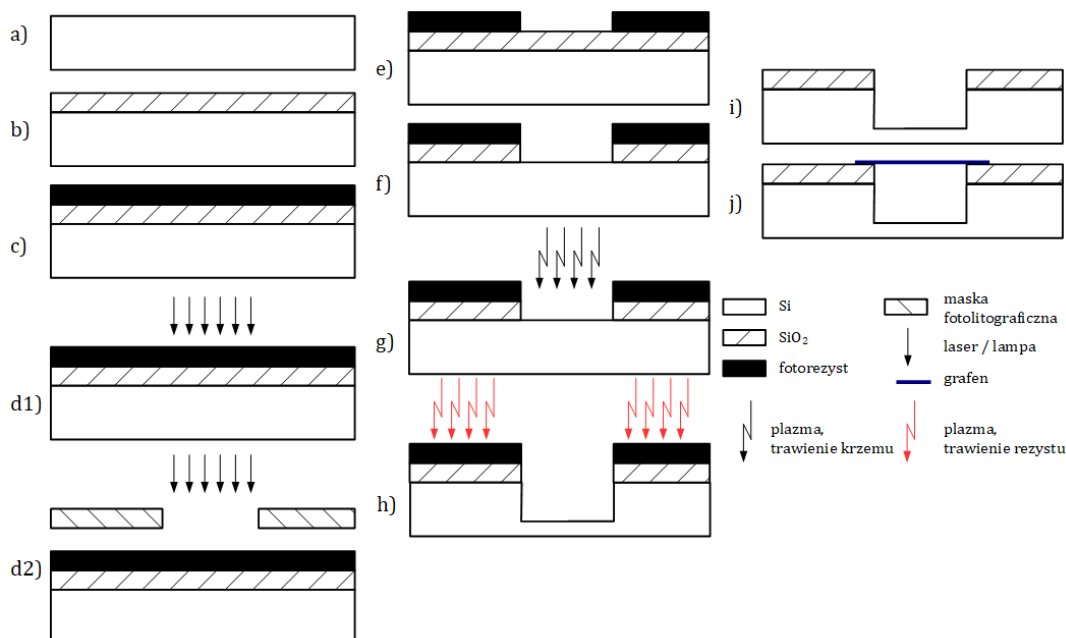
Autor rozprawy zaprojektował struktury grafenowe w postaci belek dwustronnie zamocowanych, membran okrągłych oraz membran kwadratowych, które wykonywano na podłożu o wymiarach $4000 \mu\text{m} \times 4000 \mu\text{m}$. Z uwagi na konstrukcję grafenu swobodnie leżący na podłożu też mógł być poddany analizie. W efekcie podłoża zawierały mikrownąki w kształcie i wymiarach:

- linii – długość $45 \mu\text{m}$ oraz $3700 \mu\text{m}$, szerokość $0,5; 1; 2; 5; 10; 15; 20 \mu\text{m}$;
- okrągłe – promień $0,5; 1; 2; 5; 10; 20 \mu\text{m}$;
- kwadratowe – bok $1; 2; 5; 10; 20; 30 \mu\text{m}$;



Rysunek 1.11: Wybrane fragmenty projektu maski fotolitograficznej służącej do wytworzenia podłoża do struktur grafenowych stworzone według projektu autora rozprawy [44].

Głębokość mikrownęk, zależnie od wersji podłoża, wynosiły 90, 300 i 1400 nm. Na podłożach zaprojektowano również znaczniki umożliwiające orientację na powierzchni. Przykładowe wzory z maski zaprezentowano na rys. 1.11.



Rysunek 1.12: Schematyczne przedstawienie procesu wytwarzania podłoża z mikrownękami dla struktur grafenowych według projektu autora rozprawy [44,61].

Proces technologiczny zastosowany do wytworzenia podłoża do struktur grafenowych zaprezentowano na rys. 1.12 [44,61]. W wypadku podłoża z mikrownękami o głębokości 90 i 300 nm grubość wytworzonego SiO_2 odpowiada głębokości mikrownęk, a kroku technologicznego g) nie wykonuje się. Na podłożu z wnękami o głębokości $1,4 \mu\text{m}$ wytworzono tlenek o grubości 300 nm i należy wykonać wszystkie przedstawione kroki technologiczne.

Do wytworzenia podłoża wykorzystano podłoże krzemowe typu „n” (100), rezystywność $1-3 \Omega \text{ cm}$ rys. 1.12a. Następnie wytworzono 90 nm lub 300 nm warstwę SiO_2 , rys. 1.12b. Na warstwie tlenku naniesiono fotorezyst (Shipley 1805, grubość 500 nm), rys. 1.12c. Wzory na fotorezyste naświetlano w dwojaki sposób, rys. 1.12d. Za pomocą urządzenia do bezpośredniego nanoszenia wzoru litograficznego (ang. *direct writing lithography*, HIMT DWL200 wyposażony w laser argonowy o długości fali 365 nm), rys. 1.12d1 lub za pomocą maski fotolitograficznej na stepperze (GCA DSW 850, wykorzystano linię g promieni świetlnych z lampy rtęciowej o długości fali 465 nm), rys. 1.12d2. Po litografii usunięto naświetlony fotorezyst, rys. 1.12e. W odsłoniętych oknach wytrawiono SiO_2 , rys. 1.12f. W wypadku podłoża z wnękami o głębokości $1,4 \mu\text{m}$ wnęki pogłębiano poprzez trawienie plazmowe, rys. 1.12g. Następnie podłoże jest czyszczone z rezystu za pomocą plazmy tlenowej, rys. 1.12h. Tak wykonane podłoże, rys. 1.12i, jest gotowe do transferu grafenu, rys. 1.12j. W celu ułatwienia polaryzacji próbki, na spodnią część podłoża rozpylono warstwę aluminium.

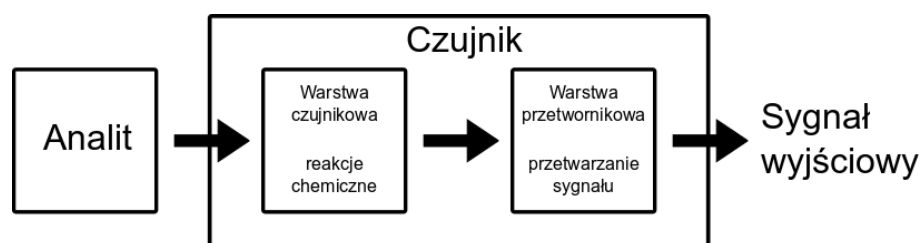
Autor rozprawy badał również struktury grafenowe wykonane na podłożach wykonanego według projektu partnerów naukowych. W strukturach EPFL zastosowano wysoko-rezystywne podłoże krzemowe z warstwą SiO_2 wytworzoną na powierzchni, w którym

wykonano wnęki okrągłe, jak i kwadratowe o wymiarach od 2 do 100 μm . Głębokość wnęk wynosiła od 500 nm do 2 μm . Na powierzchni SiO_2 wytworzono 50 nm warstwę przewodzącą z palladu.

Grafenowe przetworniki nanoelektromechaniczne

2.1 Wprowadzenie

Przetwornikiem nazywamy urządzenie zmieniające (przetwarzające) jedną formę energii w inną [62]. Proces tej zamiany nazywamy przetwarzaniem. W praktyce pomiarowej rozważyć można przemianę wielkości nieelektrycznej (takiej jak temperatura, przyspieszenie) do postaci dogodnej do zarejestrowania przez urządzenie pomiarowe (na przykład napięcie lub rezystancja). Z tego powodu przetworniki znajdują powszechnie zastosowanie w czujnikach (rys. 2.1). Konstrukcja czujnika może zależeć od środowiska pracy, mierzonego/wykrywanego parametru lub też jego zasady działania. Istotnie różna będzie budowa układu wykrywającego biomarkery za pomocą elektrochemiluminescencji [63] od układu wykrywającego zmianę masy i bazującego na zmianie częstotliwości rezonansowej elementu drgającego [64].



Rysunek 2.1: Model czujnika [65]. Przetwornik przetwarza mierzoną wielkość do postaci możliwej do zarejestrowania przez urządzenie pomiarowe.

Zastosowanie elementów drgających, w formie drutów, belek czy też membran w rozwiązaniach bioczuźnikowych wydaje się być korzystne z uwagi na możliwość uzyskania krótki czas odpowiedzi [66]. Przykładowe prototypowe zastosowanie belek można znaleźć w pracach [64,67]. Alternatywą do detekcji zmiany częstotliwości rezonansowej elementów mechanicznych może być rejestracja ich statycznego ugięcia. W wyniku adsorpcji materiału na powierzchni dochodzi do ugięcia takiego elementu [68]. Ugięcie to może być rejestrowane za pomocą wiązki laserowej, nawet przy zastosowaniu macierzy belek [69]. Wykorzystanie

układów rezonansowych, jak i statycznych jest jedną ze specjalizacji ZN WEMIF PWr [70–72]. Stosowane układy mechaniczne wykonane z krzemu lub też Si_3N_4 mają wymiary od kilkudziesięciu do kilkuset mikrometrów, a grubość od setek nanometrów do pojedynczych mikrometrów. Dzięki temu można je zaliczyć do kategorii systemów mikroelektromechanicznych, ang. *micro-electro-mechanical systems*, MEMS). Czułość układu rezonansowego na zmianę masy wynosiła 1,6 fg/Hz [72], natomiast zarejestrowane ugięcie statyczne belki wywołane było przyrostem masy o 4 pg [73].

Postępująca miniaturyzacja pozwala uzyskać niższy próg detekcji powodując, że przynajmniej jeden wymiar charakterystyczny nanodrutów, belek, membran jest rzędu kilku do kilkudziesięciu nanometrów (systemy nanoelektromechaniczne, ang. *nano-electro-mechanical systems*, NEMS). Jednocześnie, możliwość użycia materiałów takich jak krzem czy azotki krzemu, z uwagi na stosowane procesy technologiczne, staje się coraz trudniejsze. Widoczny wzrost zainteresowania materiałami 2D, a zwłaszcza grafenu, na przestrzeni ostatnich lat skutkowało pierwszymi rozwiązaniami prototypowymi grafenowych układów rezonansowych [74–77]. Pierwsze prace bazowały na materiale eksfoliowanym [74, 75]. W kolejnych, odnotować można grafen sublimowany i przetworzony do postaci belek na podłożu źródłowym ([76]) lub też grafen CVD wytworzony na jednym podłożu i tworzący membrany po przeniesieniu na podłoże docelowe [77]. Ze względu na możliwość zastosowania w masowej produkcji, grafen CVD wydaje się być wartym użycia. Koszt podłoża jest zdecydowanie niższy, aniżeli w wypadku grafenu sublimowanego. Większa jest również skalowalność, w porównaniu do materiału eksfoliowanego. Częstotliwości rezonansowe zaprezentowanych struktur rozpoczynają się od pojedynczych megaherców dla struktur o wymiarach kilku- do kilkunastu mikrometrów [74, 75]. Związane jest to z naciąganiem atomowo-cienkiej struktury.

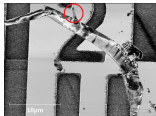
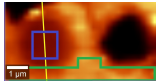
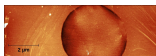
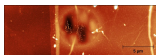
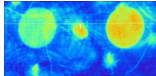
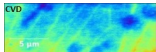
Wysoka wytrzymałość grafenu na rozciąganie powoduje, że może on także znaleźć zastosowanie w układach tensometrycznych [25]. Grafen przeznaczony do takich układów umieszczony jest na podłożu elastycznym [78, 79]. W takim układzie rejestrowana może być zmiana rezystancji aktywnego materiału [78, 80] lub też zmiana pracy wyjścia [79]. Z uwagi na ogół zjawisk zachodzących w trakcie rozciągania, korzystne jest zastosowanie do charakteryzacji technik umożliwiające obrazowanie powierzchni zarówno w mikro-, jak i skali nano. W tym zakresie wymiarów doskonale sprawdza się mikroskopia bliskich oddziaływań. Według wiedzy autora, w trakcie rozciągania układy te były charakteryzowane wyłącznie w obszarach mniejszych niż 1 μm . Zasada działania układów tensometrycznych powoduje, że podobnie, jak to miało miejsce w wypadku struktur drgających, zastosowanie grafenu CVD wydaje się być bardziej praktyczne.

Grafen CVD może wykazywać gorsze właściwości elektryczne czy też mechaniczne w porównaniu do materiału eksfoliowanego [23, 31]. Zatem wskazane jest badanie nie tylko wytworzonego elementu przetwornikowego, ale również charakteryzacja samego materiału zastosowanego do jego produkcji. Ocenę jakości wytworzonego materiału dokonuje się za pomocą spektroskopii Ramana. Spektroskopia Ramana wspierana może być innymi technikami jak mikroskopia optyczna, elektronowa, transmisyjna czy bliskich oddziaływań. Do pomiarów dynamicznych wykorzystuje się interferometr, wraz z aktuacją elektryczną lub optyczną.

Analiza doniesień literaturowych pokazuje, że pomimo dostępnego szerokiego spektrum uzupełniających się technik pomiarowych, autorzy ograniczają się zwykle do pojedynczych

wybranych. Z tego powodu autor rozprawy skupił się na opracowaniu metodyki charakteryzacji grafenu jako materiału, który może być zastosowany jako element przetwornikowy. W tym celu zastosowane zostanie możliwie najwięcej, dostępnych autorowi, technik pomiarowych. Zaprezentowane zostaną dwa rozwiązania aplikacyjne - grafen zawieszony nad mikrowną jako barometr (przetwornik ciśnienia w komorze pomiarowej na częstotliwość rezonansową układu drgającego) oraz grafen przeniesiony na podłoże elastyczne jako tensometr (przetwornik wydłużenia struktury na rezystancję). Z uwagi na grubość grafenu, materiał zawieszony nad mikrowną i grafen na podłożu elastycznym w dalszej części pracy określane będą jako grafenowe systemy nano-elektro-mechaniczne (ang. *graphene NEMS*, GNEMS). W wypadku, gdy powyższe struktury będą opisywane oddzielnie, grafen zawieszony nad mikrowną opisywany będzie jako membrana grafenowa. Podsumowanie struktur wykorzystanych w poniższej rozprawie przedstawiono w tab. 2.1. W dalszej części podrozdziału przedstawione zostaną podstawowe zależności dotyczące struktur drgających oraz rozciąganych. Przegląd badań z zastosowaniem poszczególnej aparatury pomiarowej zostanie przedstawiony w poszczególnych podrozdziałach rozdz. 3.

Tablica 2.1: Zestawienie struktur GNEMS opracowanych i badanych w poniższej rozprawie.

obraz struktury	akronim	podłoże	grafen	transfer	uwagi
	PWR	autorskie 90 nm	eksfoliowany	taśma scotch	[44], membrany grafitowe, najcieńszy płatek grafitowy 8 nm
	ITME	autorskie 300 nm	CVD	mokry, bez materiału wspornikowego	[60], kilka membran o średnicy 10 - 20 μm
	IC/NPL I	autorskie 1,4 μm		mokry z PMMA	[81], dużo membran do 2 μm, niewiele 5 μm, brak większych
	IC/NPL II				[61], dużo membran do 2 μm, niewiele 5 μm, brak większych
	IC/NPL III				dużo membran do 10 μm, użyto sondy mikrofalowej bliskiego pola
	EPFL/TCD			EPFL I	suchy, mikropiec-czątkowanie
	EPFL SLG	EPFL II		mokry z PMMA	
	EPFL BLG				podwójny transfer grafenu, użyto wibrometrii laserowej
	HSMG/CVD PŁ	LDPE			

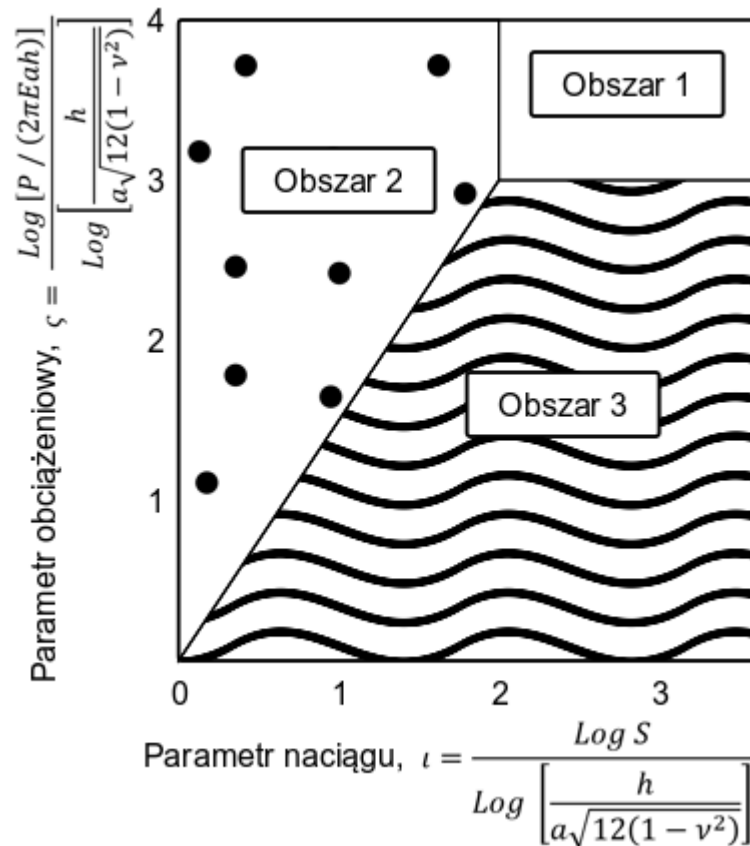
2.2 Grafen jako element przetwornikowy

Do opisu działania układów mikro- i nanomechanicznych wykorzystywanych w układach czujnikowych wykorzystywane są odpowiednie modele fizyczne. Zależnie od kształtu elementu aktywnego i sposobu jego przytwierdzenia z podłożem stosowane są m.in. modele belek, płyt czy też membran. Można rozważać statyczne ugięcie analizowanego elementu pod wpływem przyłożonej siły, czy też jego zachowanie dynamiczne – drgania swobodne i/lub wymuszone. Dokładny opis statycznego i dynamicznego zachowania elementów mechanicznych można znaleźć w pracach [83–86].

W ogólności, struktury grafenowe w zależności od grubości (liczby warstw) czy też używanych sił, jak i mierzonych odkształceń można rozważać jako:

- płytę ([87]);
- naciągniętą membranę odkształcaną w zakresie liniowym ([88–91]);
- naciągniętą membranę odkształcaną w zakresie nieliniowym ([88–91]);

U. Komaragiri i in. w pracy [92] zaprezentowali sposób rozróżnienia, w jakim zakresie naciągu czy też obciążenia znajduje się membrana bądź też płyta (rys. 2.2).



Rysunek 2.2: Zakres parametrów odpowiadających naciągowi i obciążeniu struktury pozwalający określić analizowany obiekt jako płytę (obszar 1), naciągniętą membranę (wstępnie naprężoną; obszar 2) oraz nieliniową membranę (obszar 3) [92]. Parametry podane na osiach oznaczają: P - obciążenie struktury, E - moduł Younga, a - średnica okrągłej struktury, h - grubość struktury, ν - współczynnik Poisson'a, S - naciąg struktury

Poniżej przedstawione zostaną wybrane zagadnienia, najważniejsze z punktu widzenia struktur badanych w przedstawionej rozprawie doktorskiej.

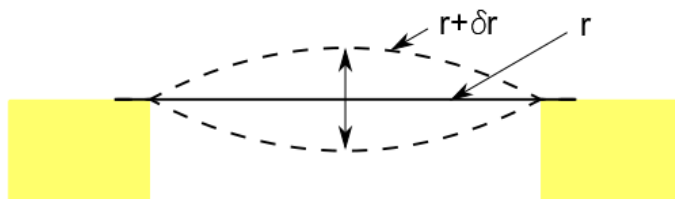
2.2.1 Grafen jako element dynamiczny

Drgania membrany [83]

Membrana jest strukturą idealnie sprężystą, nieskończenie cienką, złożoną z jednorodnego materiału o jednorodnej grubości. Przyjmuje się, że struktura taka jest jednorodnie naciągnięta we wszystkich kierunkach tak, że wszelkie niejednorodności naciągu powstałe w wyniku drgań można pominąć. Definiując:

- v – przemieszczenie dowolnego punktu membrany w osi x oraz y podczas drgań wzdłuż normalnej do płaszczyzny XY ;
- S – jednorodny naciąg na jednostkę długości krawędzi membrany (wyrażony w $\frac{N}{m}$);
- $\frac{w}{g}$ – masa membrany na jednostkę powierzchni (wyrażona w $\frac{kg}{m^2}$), gdzie w – ciężar membrany, a g – przyspieszenie ziemskie;

Zakładając jako warunek brzegowy obliczeń, że ugięcie membrany na krawędzi jest zerowe, przyrost energii potencjalnej membrany w wyniku ugięcia można wyznaczyć mnożąc jednorodny naciąg membrany S razy przyrost powierzchni A ugiętej membrany (rys. 2.3). Pod wpływem drań, przy małych ugięciach powierzchnia membrany będzie równa:



Rysunek 2.3: Przyrost powierzchni elementu pod wpływem drgań zobrazony jako przyrost promienia membrany okrągłej.

$$A = \iint \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 \right\} dx dy$$

Wzrost energii potencjalnej U wyniesie:

$$U = \frac{S}{2} \iint \left\{ \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 \right\} dx dy \quad (2.1)$$

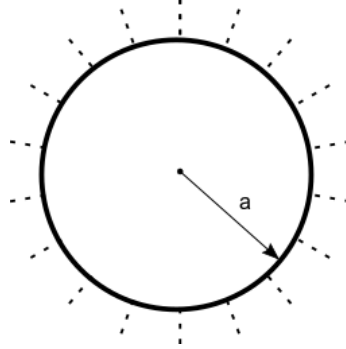
a energia kinetyczna T_k :

$$T_k = \frac{w}{2g} \iint v^2 dx dy \quad (2.2)$$

Do rozwiązania powyższych równań stosuje się metodę Rayleigh-Ritz'a. Przyjmując, że ugięcie membrany w trakcie drgań opisane jest przez równanie:

$$v = v_0 \cos \omega t \quad (2.3)$$

gdzie v_0 jest funkcją opisującą kształt ugiętej membrany w rezonansie spełniającą warunki brzegowe i zawierającą tyle czynników, ile modów należy wyznaczyć, a ω to pulsacja ($2 \cdot \pi \cdot f$). W wypadku okrągłej membrany, dogodnie jest przeprowadzić obliczenia w układzie biegunowym (rys. 2.4). Funkcja v_0 będzie postaci:



Rysunek 2.4: Model membrany służący do wyznaczenia częstotliwości rezonansowej i kształtu modu drgań [83].

$$v_0 = a_1 \cos \frac{\pi r}{2a} + a_2 \cos \frac{3\pi r}{2a} + \dots \quad (2.4)$$

gdzie a oznacza promień membrany. Po przekształceniach energia potencjalna maksymalna wyniesie:

$$V_{max} = \frac{S}{2} \int_0^a \left(\frac{\partial v_0}{\partial r} \right)^2 2\pi r dr \quad (2.5)$$

a energia kinetyczna maksymalna:

$$T_{k,max} = \frac{w}{2g} \omega^2 \int_0^a v_0^2 2\pi r dr \quad (2.6)$$

Przyrównując energię potencjalną i kinetyczną, po dalszych przekształceniach otrzymuje się częstotliwość f wynoszącą:

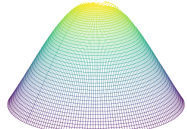
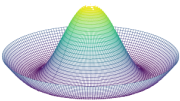
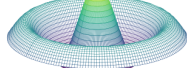
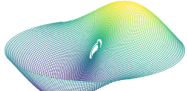
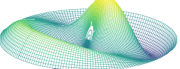
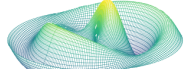
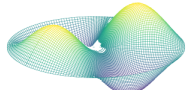
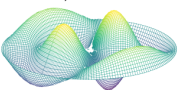
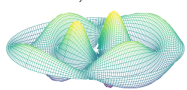
$$f = \frac{\alpha_{mn}}{2\pi a} \sqrt{\frac{gS}{w}} \quad (2.7)$$

Wartości czynników α_{mn} uzyskuje się poprzez wyznaczenie funkcji kształtu drgającej membrany. Znając funkcję kształtu można wyznaczyć miejsca, gdzie amplituda drgań membrany w rezonansie wynosi zero. Miejsca te rozłożone są radialnie, jak i dookoła osi membrany. Ich ilość zależy od modu drgań membrany (tj. czynników m i n). Funkcję kształtu wyznacza się analitycznie rozwiązując równanie Laplace'a [93]. Rozwiązania poszukuje się pośród funkcji postaci $v(s, \phi) = S_{mn}(s) \Phi_m(\phi)$ otrzymując ostatecznie [93]:

$$v_0 = v_{mn}(s, \phi) = K_m \cos(m\phi) J_m \left(\frac{\alpha_{mn}s}{a} \right) \quad (2.8)$$

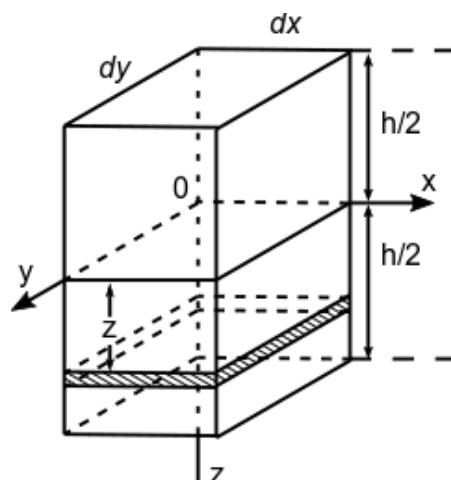
gdzie J_m jest funkcją Bessela pierwszego rodzaju. Wartości α_{nm} dla 3 najniższych rezonansów radialnych i osiowych zestawiono w tab. 2.2 [93]:

Tablica 2.2: Parametry α_{mn} wykorzystywane do wyznaczenia częstotliwości rezonansowej membrany [93].

α_{mn}		n		
		1	2	3
m	0	2,4049 	5,5201 	8,6537 
	1	3,8317 	7,0156 	10,1735 
	2	5,1356 	8,4172 	11,6198 

Drgania płyty [83]

Płytą określony zostanie element złożony z idealnie elastycznego, jednorodnego i izotropowego materiału o jednakowej grubości, znacząco mniejszej od pozostałych wymiarów. W dalszych rozważaniach płaszczyzna osi xy będzie znajdować się w połowie wysokości płyty. Przy małych (w odniesieniu do grubości płyty) odkształceniach płaszczyzny poszczególne wycinki $dx dy dx$ płyty pozostają równoległe do płaszczyzny xy . Ich oś obrotu jest równoległa do osi odkształcenia w środku płyty (2.5). Odkształcenie poszczególnych wycinków płyty można zdefiniować następująco:



Rysunek 2.5: Model płyty służący do wyznaczenia częstotliwości rezonansowej i kształtu modu drgań [83].

$$\begin{aligned}
e_{xx} &= \frac{z}{R_1} = -z \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \\
e_{yy} &= \frac{z}{R_2} = -z \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \\
e_{xy} &= -2z \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y}
\end{aligned} \tag{2.9}$$

gdzie:

- e_{xx}, e_{yy} – jednostkowe wydłużenia w osiach X i Y;
- e_{xy} – odkształcenie ścinające w płaszczyźnie XY;
- v – ugięcie płyty;
- $\frac{1}{R_1}, \frac{1}{R_2}$ – zakrzywienie płaszczyzn XZ, YZ;
- h – grubość płyty;

Odpowiednie naprężenia σ_x, σ_y i τ można wyliczyć na podstawie:

$$\begin{aligned}
\sigma_x &= \frac{E}{1-\nu^2} (e_{xx} + \nu e_{yy}) = -\frac{Ez}{1-\nu^2} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \nu \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) \\
\sigma_y &= \frac{E}{1-\nu^2} (e_{yy} + \nu e_{xx}) = -\frac{Ez}{1-\nu^2} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \nu \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \right) \\
\tau &= G e_{xy} = -\frac{Ez}{1+\nu} \cdot \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y}
\end{aligned} \tag{2.10}$$

gdzie ν oznacza współczynnik Poissona (0,165 dla grafenu). Energia potencjalna ugiętej membrany będzie wynosiła:

$$\begin{aligned}
U &= \iiint \left(\frac{e_{xx}\sigma_x}{2} + \frac{e_{yy}\sigma_y}{2} + \frac{e_{xy}\tau}{2} \right) dx dy dz \\
&= \frac{D}{2} \iint \left\{ \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \right)^2 + \left(\frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right)^2 + 2\nu \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + 2(1-\nu) \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} \right)^2 \right\} dx dy
\end{aligned} \tag{2.11}$$

gdzie D oznacza sztywność zginania (ang. *flexural rigidity*) płyty zdefiniowaną jako $D = \frac{Eh^3}{12(1-\nu^2)}$. Energia kinetyczna drgającej płyty wyniesie:

$$T_k = \frac{\gamma h}{2g} \iint v^2 dx dy, \tag{2.12}$$

a γ jest ciężarem na jednostkę objętości ($\frac{N}{m^3}$), a $\frac{\gamma h}{2g}$ jest masą na jednostkę powierzchni płyty ($\frac{kg}{m^2}$). Wyznaczając mody drgań membrany okrągłej, przechodząc do współrzędnych

biegunowych (r, θ) otrzymuje się następujące wydłużenia płyty:

$$\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 v}{\partial r^2} \cos^2 \theta - 2 \frac{\partial^2 v}{\partial \theta \partial r} \frac{\sin \theta \cos \theta}{r} + \frac{\partial v}{\partial r} \frac{\partial \sin^2 \theta}{r} + 2 \frac{\partial v}{\partial \theta} \frac{\sin \theta \cos \theta}{r^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial \theta^2} \frac{\sin^2 \theta}{r^2} \quad (2.13)$$

$$\frac{\partial^2 v}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 v}{\partial r^2} \sin^2 \theta + 2 \frac{\partial^2 v}{\partial \theta \partial r} \frac{\sin \theta \cos \theta}{r} + \frac{\partial v}{\partial r} \frac{\partial \cos^2 \theta}{r} - 2 \frac{\partial v}{\partial \theta} \frac{\sin \theta \cos \theta}{r^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial \theta^2} \frac{\cos^2 \theta}{r^2} \quad (2.14)$$

$$\frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 v}{\partial r^2} \sin \theta \cos \theta + \frac{\partial^2 v}{\partial r \partial \theta} \frac{\cos 2\theta}{r^2} + \frac{\partial v}{\partial r} \frac{\sin \theta \cos \theta}{r} - \frac{\partial^2 v}{\partial \theta^2} \frac{\sin \theta \cos \theta}{r^2} \quad (2.15)$$

Wykonując dalsze przekształcenia, zakładając że ugięcie jest symetryczne względem środka membrany, a płyta jest utwierdzona na krawędziach, równanie na energię potencjalną U płyty będzie postaci:

$$U = \pi D \int_0^a \left(\frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial r} \right)^2 r dr \quad (2.16)$$

natomiast energia kinetyczna T_k :

$$T_k = \frac{\pi \gamma h}{g} \int_0^a \dot{v}^2 r dr \quad (2.17)$$

Podobnie jak wypadku membrany, do wyznaczenia częstotliwości rezonansowej płyty zastosowanie mają funkcje Bessela i metoda Rayleigh-Ritz. Funkcja v jest postaci:

$$v = v_0 \cos \omega t, \quad (2.18)$$

gdzie v_0 jest funkcją zależną od r i θ , a ω to pulsacja ($2 \cdot \pi \cdot f$). Ze względu na fakt, że w najniższym rezonansie kształt membrany będzie osiowosymetryczny, funkcja v_0 będzie zależna wyłącznie od r . W efekcie v_0 będzie postaci:

$$v_0 = a_1 \left(1 - \frac{r^2}{a^2} \right)^2 + a_2 \left(1 - \frac{r^2}{a^2} \right)^3 + \dots \quad (2.19)$$

Podstawiając energię potencjalną i kinetyczną otrzyma się następujące równanie różniczkowe:

$$\frac{\partial}{\partial a_n} \int_0^a \left\{ \left(\frac{d^2 v_0}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dv_0}{dr} \right)^2 - \frac{\omega^2 \gamma h}{gD} v_0^2 \right\} r dr = 0 \quad (2.20)$$

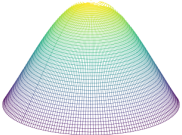
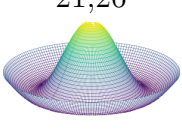
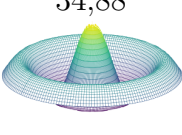
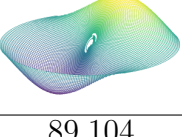
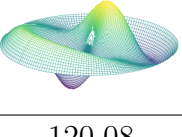
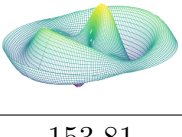
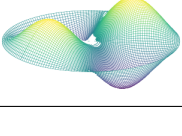
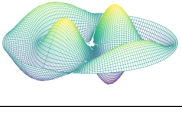
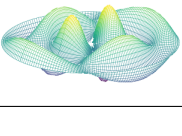
a wzór na częstotliwość rezonansową płyty będzie postaci:

$$f = \frac{a_{mn}}{a^2} \sqrt{\frac{gD}{\gamma h}} \quad (2.21)$$

Wartości α_{nm} dla 3 najniższych rezonansów radialnych i osiowych zestawiono w tab. 2.3. Kształt poszczególnych modów drgań będzie podobny do membrany.

Porównując wzory 2.7 i 2.21 można zauważyć, że w wypadku struktury modelowanej jako membrana, istotnym czynnikiem wpływającym na wynikową częstotliwość rezonansową odgrywa naciąg struktury. Jest to czynnik zewnętrzny oddziałujący na membranę, który może powstawać w trakcie transferu materiału na podłoże docelowe. W efekcie, membrany wykonane z różnych materiałów a o tej samej średnicy i naciągu powinny drgać tak samo. W wypadku płyt sytuacja jest odmienna – częstotliwość rezonansowa, poprzez

Tablica 2.3: Parametry α_{mn} wykorzystywane do wyznaczenia częstotliwości rezonansowej płyty [85].

α_{mn}		n		
		0	1	2
m	0	10,2158 	21,26 	34,88 
	1	39,771 	60,82 	84,58 
	2	89,104 	120,08 	153,81 

szttywność zginania, zależy przede wszystkim od parametrów materiałowych. Przeciętnie, częstotliwość rezonansowa membrany GNEMS jest wyższa, aniżeli częstotliwość rezonansowa płyty GNEMS [75, 77, 94]. Sugerować to może konieczność traktowania GNEMS jako membrany.

W kontekście zakresu stosowalności modelu struktury drgającej – membrany lub płyty – należy wspomnieć o pracach J. Lee i in. nad strukturami drgającymi wykonanych z MoS₂ [95]. Według ich pracy struktury wykonane z MoS₂ złożone z około 7 i mniej warstw atomowych należało traktować jako membrana. Grubsze struktury traktowano jako płyty.

2.2.2 Grafen jako element statyczny

Statyczne ugięcie membrany

Jeśli siła oddziałująca na strukturę zawieszoną nad okrągłą mikrowędką jest punktowa i przyłożona w jej środku, to zależność siła – odkształcenie opisana będzie następującą zależnością [91, 96]:

$$F = \left[\frac{4\pi h^3}{3(1-\nu^2)a^2} E + \pi S \right] v_{membrana} + \frac{hE}{q^3 a^2} v_{membrana}^3 \quad (2.22)$$

gdzie, F – przyłożona siła, $v_{membrana}$ – odkształcenie struktury (w tym wypadku membrany), h – grubość struktury, a – promień struktury, E – moduł Younga, ν – współczynnik Poissona, S – naciąg struktury, $q \sim 1.05 - 0.15\nu - 0.16\nu^2$ parametr materiałowy związany ze współczynnikiem Poissona (0,165 dla grafenu) charakterystyczny dla odkształcanej membrany. Podobną zależność, z pominiętym naciągiem można odnotować w pracy S. Timoshenko [84]. W równaniu 2.22 wyróżnić można trzy charakterystyczne czynniki. Dwa zależne liniowo od odkształcenia i jeden zależny od odkształcenia w trzeciej potęgze. Pierwszy liniowy czynnik odpowiada

modelowi płyty. Z uwagi na uwzględnienie w nim grubości w trzeciej potęgde, zwykle jest on pomijany w rozważaniach dotyczących struktur grafenowych. Wyjątek stanowią prace I. W. Frank i in. [97] dla belek dwustronnie utwierdzonych oraz M. Poot i in. [87] dla membran, gdzie poddawano analizie wielowarstwy grafenowe. Drugi parametr liniowy, zależny od naciągu struktury pojawia się w wyniku interakcji materiału z podłożem (np. siły van der Waalsa przyciągające grafen do ścianek mikrownęki, swobodne zwisanie materiału pod wpływem ciężaru własnego). Te dwa czynniki odpowiadają za liniowy przebieg spektroskopii F-z. Ostatni czynnik, w zależności od źródła, odpowiada modelowi płyty dla dużych odkształceń (wg S. Timoshenko [84]) bądź też membrany [88–91].

Odształcając membranę w zakresie liniowym (pojedynczych nanometrów) można wnioskować o jej sztywności, przy czym należy pamiętać, że dominującym czynnikiem może okazać się naciąg struktury. Realizując takie doświadczenie za pomocą mikroskopu AFM (w trybie spektroskopii F-z przedstawionej w rozdz. 3.5.2) ugięciu będzie ulegał zarówno grafen zawieszony nad mikrownęką, jak i belka sondy pomiarowej AFM (są to dwa obiekty sprężyste). Wielkość tych ugięć zależna będzie zarówno od sztywności membrany, jak i od sztywności sondy pomiarowej. W rezultacie otrzymuje się efektywną sztywność k_{eff} wynoszącą [98]:

$$k_{eff} = \frac{k_{tip}k_{membrana}}{k_{tip} + k_{membrana}} \quad (2.23)$$

gdzie k_{eff} to efektywna sztywność układu ostrze – próbka, k_{tip} - to sztywność belki sondy pomiarowej, $k_{membrana}$ - to sztywność membrany. Po przekształceniach sztywność membrany wynosić będzie:

$$k_{membrana} = \frac{k_{tip}k_{eff}}{k_{AFM} - k_{eff}} \quad (2.24)$$

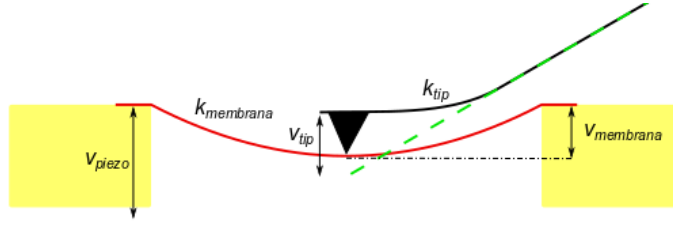
Biorąc pod uwagę relację k_{eff} do sztywności sondy pomiarowej rozważyć można następujące przypadki pomiarowe:

- sztywność układu większa od sztywności belki z ostrzem pomiarowym;
- sztywność układu równa sztywności belki z ostrzem pomiarowym;
- sztywność układu mniejsza od sztywności belki z ostrzem pomiarowym;

Pierwsza sytuacja związana jest z błędem wyznaczenia krzywej spektroskopii F-z, błędem pomiarowym bądź też podłożem wykorzystanym do spektroskopii sztywniejszym, aniżeli podłoże wykorzystanym podczas kalibracji belki z ostrzem pomiarowym. W efekcie otrzyma się sztywność badanego elementu ujemną, co jest niedopuszczalne w analizowanym wypadku. Druga sytuacja, oznacza „nieskończenie dużą” sztywność badanego elementu. Trzecia sytuacja oznacza pomiar elementu o „mierzalnej” sztywności.

Z powyższych równań można wywnioskować jak istotny jest dobór sztywności sondy pomiarowej. W wypadku zbyt miękkiej sondy, tylko sonda będzie ulegała odkształceniu. W sytuacji zbyt sztywnej sondy, tylko membrana ulegnie odkształceniu.

Gdy odkształcenie membrany obejmuje zakres nieliniowy, możliwe jest oszacowanie zarówno modułu Younga materiału, jak i naciągu membrany [88–91, 96, 99]. Odbywa się to poprzez dopasowanie spektroskopii F-z do krzywej opisanej wzorem 2.22. Odkształcenie



Rysunek 2.6: Ugięcie membrany $v_{membrana}$ i belki sondy pomiarowej v_{tip} pod wpływem ruchu skanera piezoelektrycznego w osi Z v_{piezo} podczas spektroskopii F-z. Ze spektroskopii F-z zarejestrować można efektywną sztywność k_{eff} wynikającą z wzajemnego oddziaływania membrany (o sztywności $k_{membrana}$) i belki sondy pomiarowej (sztywność k_{tip}).

membrany szacuje się na podstawie zależności [88, 91, 97]:

$$v_{membrana} = v_{piezo} - v_{tip} \quad (2.25)$$

gdzie $v_{membrana}$ to ugięcie membrany podczas spektroskopii F-z, v_{piezo} – ruch skanera piezoelektrycznego podczas spektroskopii F-z, v_{tip} – ugięcie belki sondy pomiarowej w czasie spektroskopii F-z (rys. 2.6). Sposób dopasowania spektroskopii F-z do odkształcenia badanej struktury zostanie szerzej opisany w rozdz. 3.5.2.

2.2.3 Grafen jako element tensometryczny

Tensometrem nazywany jest element służący do pomiaru naprężeń mechanicznych. Pomiar odbywa się poprzez rejestrację zmian np. rezystancji w efekcie odkształcenia. Zjawisko to w przewodzie miedzianym zaobserwował i opisał w 1856 r. w swoim wykładzie W. Thompson [100]. Tu należy wspomnieć, że to samo zjawisko prawdopodobnie wcześniej obserwował C. Wheatstone opisując w 1843 r. układ służący do pomiaru „rezystancji różnicowej” (mostek Wheatstone’a) [101, 102]. Rozwiązanie praktyczne przypada na rok 1936 i konstrukcje E. Simmonsa i A. Ruge [103, 104].

Pierwotnie tensometr skonstruowany był z przewodnika, którego rezystancja ulega zwiększeniu/zmniejszeniu, pod wpływem wydłużenia/skrócenia. Zakładano, że zmiana rezystancji zależy wyłącznie od zmian geometrycznych. W wypadku materiałów półprzewodnikowych dochodzić może również do zmian rezystywności pod wpływem naprężeń. Mając na uwadze, że rezystancja przewodnika o jednorodnym przekroju opisana jest wzorem:

$$R = \rho \frac{l}{wh}, \quad (2.26)$$

gdzie R to rezystancja przewodnika, ρ rezystywność wykorzystywanego materiału, l długość, s szerokość, h grubość przewodnika, a zmiana jednego z wymiarów spowoduje zmianę wymiarów przewodnika w pozostałych osiach w wielkości uzależnionej od współczynnika Poissona, to zmiana rezystancji przewodnika opisana będzie wzorem dla obciążenia

wzdłużnego [73, 105, 106]:

$$\begin{aligned}\frac{\Delta R}{R} &= \frac{\Delta l}{l} - \frac{\Delta s}{s} - \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta \rho}{\rho} \\ GF &= \frac{\frac{\Delta R}{R}}{\frac{\Delta l}{l}} = (1 + 2\nu) + \frac{\frac{\Delta \rho}{\rho}}{\frac{\Delta l}{l}}\end{aligned}\quad (2.27)$$

gdzie $\varepsilon = \frac{\Delta l}{l}$ jest względnym wzdłużnym wydłużeniem. Czułość odkształcenia GF jest niewielka dla przewodników metalowych i wynosi 2–5 [107]. W wypadku półprzewodników współczynnik ten może osiągać 100–200 [107, 108], a materiałów na podłożach elastycznych nawet do 2000 [109].

Metody badań grafenu

3.1 Wprowadzenie

Istnieje szereg metod i technik pomiarowych, które są wykorzystywane w badaniach materiałów. Za podstawowe kryterium ich podziału można uznać charakter otrzymywanych danych, a więc metody i techniki:

- mikroskopowe – techniki służące do badania powierzchni i warstwy przypowierzchniowej materiału, w których źródłem informacji o stanie preparatu mogą być fotony, elektrony bądź sonda pomiarowa;
- spektroskopowe – techniki służące do analizy składu chemicznego i struktury fizycznej, zmian składu chemicznego czy też struktury krystalicznej, w których źródłem informacji może być promieniowanie rentgenowskie, promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie od podczerwieni do ultrafioletu, elektrony lub pole magnetyczne;

Kolejnym kryterium podziału może być stan próbki po badaniu (niszczące, nieniszczące) czy też obszar zbierania informacji (powierzchnia, w zakresie od nanometrów do milimetrów lub też objętość).

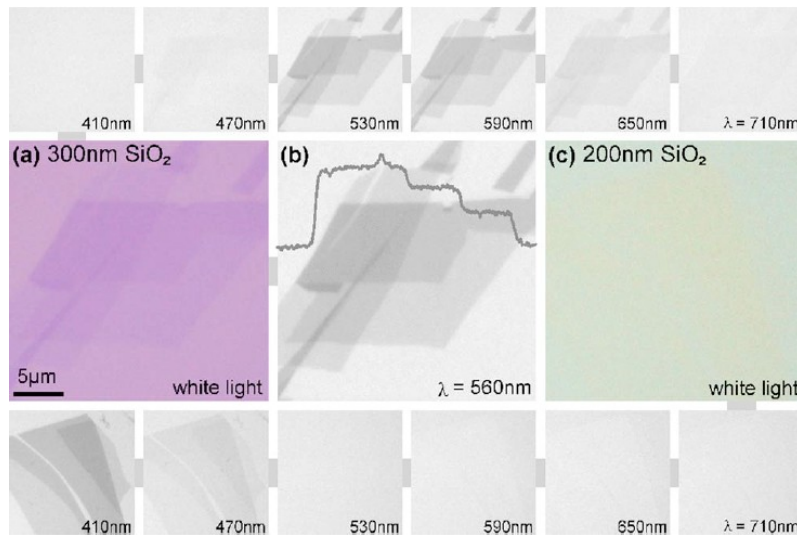
W dalszej części rozprawy zostaną przedstawione i opisane te metody i techniki, które były wykorzystywane przez autora do badań struktur GNEMS. Podane metody i techniki co do zasady są nieniszczące, a w zakresie uzyskiwanych informacji wzajemnie się uzupełniają. Ponadto są powszechnie stosowane w badaniach materiałów dwuwymiarowych. Będą to:

- mikroskopia optyczna;
- mikroskopia elektronowa;
- spektroskopia Ramana;
- skaningowa mikroskopia tunelowa;
- mikroskopia sił atomowych;

Badania z wykorzystaniem powyższych metod uzupełnione zostaną o wibrometrię laserową i mikroskopię mikrofalową. Metody te umożliwiają badanie struktur drgających. Prace te realizowano w ZN WEMiF PWr bądź też we współpracy ośrodkami partnerskimi.

3.2 Mikroskopia optyczna

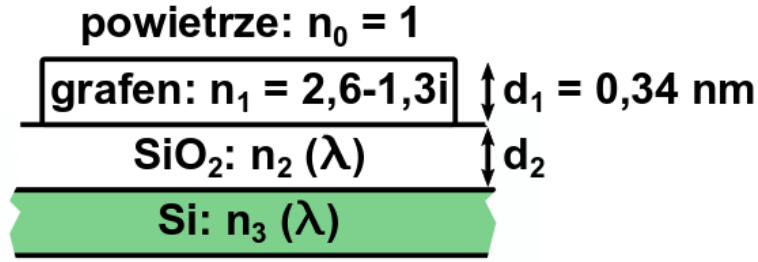
Wykorzystanie światła widzialnego stanowi jedną z podstawowych metod wykrywania grafenu osadzonego na podłożu oraz wykrycia ilości warstw wytworzonego materiału. Powszechnie do tego celu wykorzystuje się podłoża SiO₂ [24], choć można też stosować heterostruktury (np. GaAs-GaAlAs) [110]. Grafen wykrywany jest na podstawie kontrastu względem podłoża, jak i względem obszarów o różnej ilości warstw, rys. 3.1. Blake i in. [24] wyjaśnili powyższe zjawisko na podstawie równań Fresnela. Światło na granicy ośrodków o różnym współczynniku załamania w określonym stopniu ulega odbiciu, jak i transmisji wгłęb kolejnego ośrodka. W wypadku wystąpienia kolejnej granicy ośrodków, światło ulega dalszej transmisji/odbiciu. Zjawisko to będzie zależne od długości fali świetlnej padającej na badany materiał. Przy założeniu, że struktura powietrze-grafen-SiO₂-Si została



Rysunek 3.1: Wizualizacja kontrastu grafenu w zależności od grubości SiO₂ na podłożu oraz od wykorzystanej długości fali świetlnej [24]. a) grafen na 300 nm SiO₂ oświetlony światłem białym, b) światło zielone, c) inna próbka grafenowa przeniesiona na podłoże SiO₂ o grubości 200 nm i oświetlona światłem białym. W przypadku a) widoczna jest monowarstwa grafenowa, choć w wypadku c) nie jest to możliwe nawet dla trzech warstw. U góry i dołu a), b) i c) pokazano warstwy grafenowe z (a) i (c), oświetlone światłem przechodzącym przez filtry wąskopasmowe. Widoczny jest różny kontrast pomiędzy warstwami grafenowymi.

zdefiniowana jak na rys. 3.2, intensywność światła odbitego (I) grafenu względem podłoża można wyznaczyć na podstawie następującego wzoru:

$$I(n_1) = \left| \left(r_1 e^{i(\Phi_1 + \Phi_2)} + r_2 e^{-i(\Phi_1 - \Phi_2)} + r_3 e^{-i(\Phi_1 + \Phi_2)} + r_1 r_2 r_3 e^{i(\Phi_1 - \Phi_2)} \right) \times \right. \\ \left. \left(e^{i(\Phi_1 + \Phi_2)} + r_1 r_2 e^{-i(\Phi_1 - \Phi_2)} + r_1 r_3 e^{-i(\Phi_1 + \Phi_2)} + r_2 r_3 e^{i(\Phi_1 - \Phi_2)} \right)^{-1} \right|^2 \quad (3.1)$$



Rysunek 3.2: Model struktury powietrze-grafen-SiO₂-Si wykorzystanej do wyznaczenia poziomu kontrastu grafenu względem podłoża. Model pochodzi z pracy [24].

gdzie:

$$\begin{aligned} r_1 &= \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \\ r_2 &= \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \\ r_3 &= \frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3} \end{aligned} \quad (3.2)$$

oznaczają względne współczynniki załamania (n_1 , n_2 , n_3 współczynniki załamania poszczególnych warstw, przez które przechodzą promienie świetlne), a

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= 2\pi n_1 d_1 / \lambda \\ \Phi_2 &= 2\pi n_2 d_2 / \lambda \end{aligned} \quad (3.3)$$

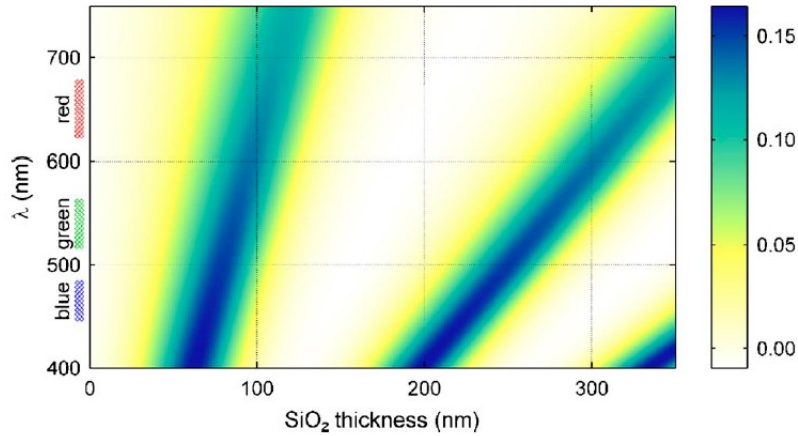
oznaczają przesunięcie fazowe powstałe w wyniku zmiany w drodze optycznej, a d_1 i d_2 to grubości odpowiednio grafenu i SiO₂. Kontrast C zdefiniowany zostanie jako względna intensywność grafenu w wypadku obecności ($n_1 \neq 1$) lub braku ($n_0 = n_1 = 1$) grafenu

$$C = \frac{I(n_1 = 1) - I(n_1)}{I(n_1 = 1)} \quad (3.4)$$

Na podstawie podanych zależności wyznaczono, że największy kontrast dla grafenu uzyskuje się na podłożu z wytworzonym SiO₂ o grubości ~ 280 nm. Uzasadnia to powszechne zastosowanie podłoży z warstwą SiO₂ o grubości 300 nm. Z wykreślonej zależności 3.4 od długości fali padającego światła (rys. 3.3) widać, że do detekcji optycznej grafenu nadaje się również SiO₂ o grubości 90 nm. Z tego powodu w dalszych badaniach autor rozprawy stosował podłoża, na których wytworzono warstwą SiO₂ o grubości 90 nm i 300 nm.

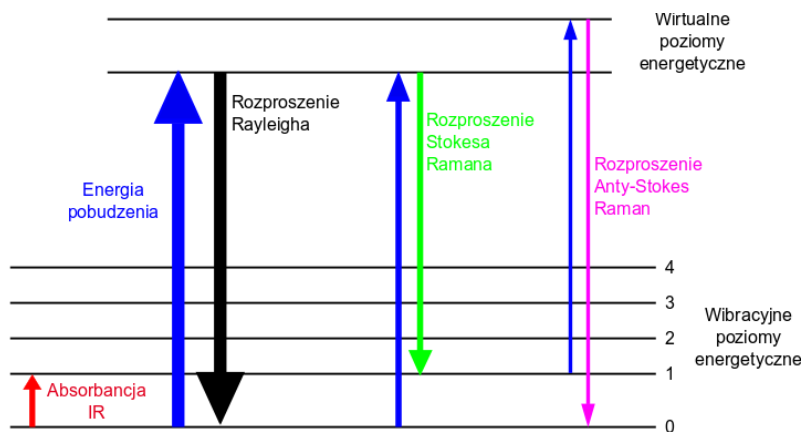
3.3 Spektroskopia Ramana

Rozproszenie Ramana teoretycznie przewidział A. Smekal w 1923 roku [111], a po raz pierwszy zaobserwował w 1928 roku C. V. Raman [112]. Warunkiem wystąpienia rozproszenia Ramana jest możliwość zmiany polaryzowalności α cząsteczki, czyli deformacji jej chmury elektronowej względem jąder atomowych cząsteczki pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego [113]. Promieniowanie elektromagnetyczne, w szczególności monochromatyczne emitowane z lasera emituje foton, który padając na cząsteczkę może doprowadzić



Rysunek 3.3: Kontrast grafenu na podłożu SiO₂ w zależności od długości fali padającego światła [24].

do powstania indukowanego momentu dipolowego w cząsteczce. W rezultacie dochodzi do wzbudzenia drgającej cząstki. Wzbudzona cząstka powracając do stanu podstawowego emituje foton o energii równej energii zaabsorbowanego wcześniej fotonu. W efekcie całkowita zmiana energii cząsteczki wynosi zero. Podane zjawisko określane jest rozpraszaniem Rayleigha. Jeśli podczas absorpcji fotonu przez cząsteczkę dochodzi do zmiany polaryzowalności cząsteczki w czasie, nastąpić może emisja fotonu o energii innej, aniżeli energia fotonu absorbowanego. Następuje rozproszenie Ramana. Gdy wyemitowany foton ma energię większą niż foton ze źródła promieniowania ma miejsce rozproszenie anty Stokesa-Ramana. Jeśli emitowany foton ma energię niższą niż foton ze źródła promieniowania zachodzi rozproszenie Stokesa-Ramana. Podane zjawisko zobrazowano na rys. 3.4. Naturę rozproszenia

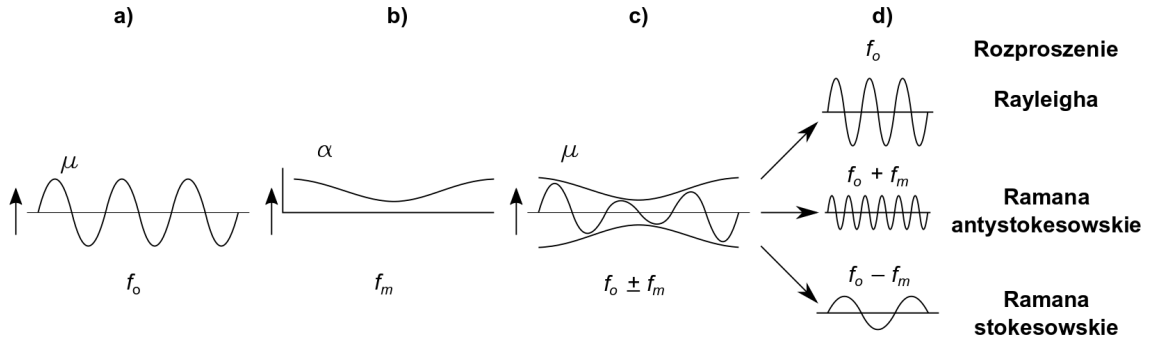


Rysunek 3.4: Rodzaje rozpraszania promieniowania [113].

Ramana można wyjaśnić poprzez rozumowanie zobrazowane na rys. 3.5

W wyniku oddziaływania promieniowania laserowego z cząsteczkami indukowany jest moment dipolowy μ równy [114]:

$$\mu = \alpha E_{el} \quad (3.5)$$



Rysunek 3.5: Schematyczne przedstawienie rozproszenia Ramana [114]. Rys. 3.5a) padające promieniowanie elektromagnetyczne wzbudza moment dipolowy cząsteczki tak, że drga on z częstotliwością równą częstotliwości fotonu. Rys. 3.5b) drgania cząsteczki mogą wpływać na polaryzowalność α , która modyfikuje amplitudę drgań momentu dipolowego. Rys. 3.5c) w efekcie uzyskuje się modulowane amplitudowo drgania momentu dipolowego. Na rys. 3.5d) zaprezentowano poszczególne składowe, które mogą być emitowane pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego.

gdzie α to polaryzowalność, a E_{el} padające pole elektromagnetyczne, oba zmienne w czasie. Pole elektromagnetyczne zmienia się w czasie z częstotliwością f_0 indukując moment dipolowy μ . Jednocześnie polaryzowalność wykazuje pewną wielkość, która może zmieniać się w czasie z mniejszą częstotliwością f_m . W efekcie moment dipolowy ulega modulacji amplitudowej, przez co powstają składowe rozproszenia o częstotliwościach f_0 (rozproszenie Rayleigha) oraz $f_0 \pm f_m$ (rozproszenie Stokes-Ramana / anty Stokes-Ramana). Jeśli jednak zmiany polaryzowalności w czasie nie zachodzą, modulacja nie ma miejsca, a obserwowane jest wyłącznie rozproszenie Rayleigha.

Rozproszenie Rayleigha jest zdecydowanie częstszym zjawiskiem (intensywność rozproszenia około 10^{-3}), aniżeli rozproszenie Ramana (intensywność rozproszenia około 10^{-6}). Intensywność rozproszenia Ramana I_R szacowana jest na podstawie zależności [114]:

$$I_R \sim f_0^4 I_0 N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_R} \right)^2 \quad (3.6)$$

gdzie I_0 – intensywność promieniowania laserowego, N – liczba molekuł w określonym stanie, na których zachodzi rozproszenie, f_0 – częstotliwość promieniowania laserowego, α – polaryzowalność, Q_R – amplituda drgań. Zmiana długości fali emitowanego fotonu względem długości fali fotonu absorbowanego określana jest przesunięciem Ramana ν'_l i definiuje się je następująco:

$$\nu'_l = \frac{1}{\lambda_{padajce}} - \frac{1}{\lambda_{rozproszone}} \quad (3.7)$$

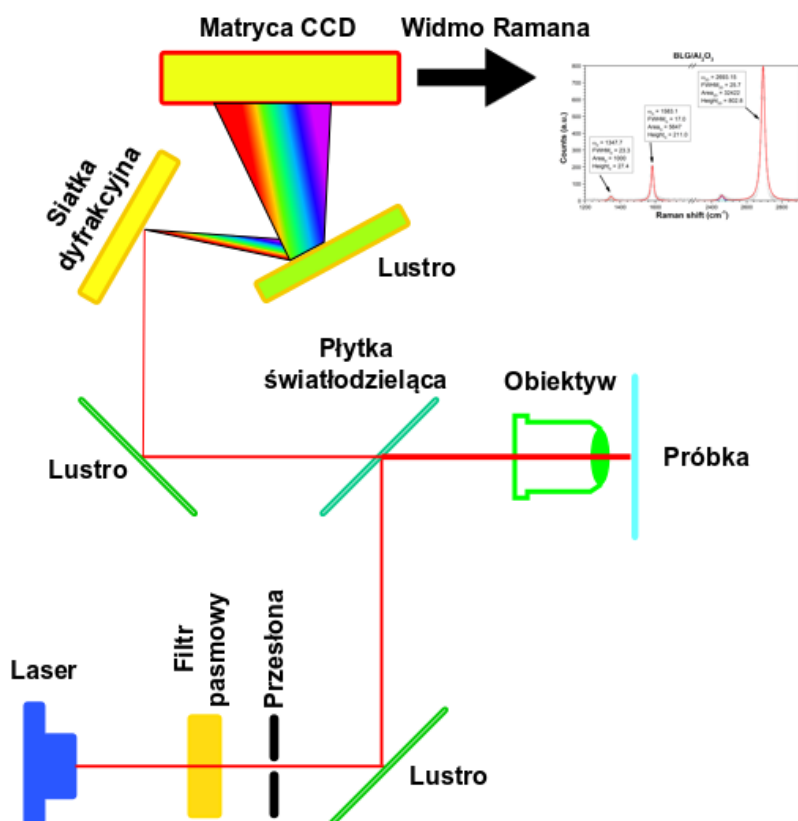
gdzie $\lambda_{padajce}$ oznacza długość fali fotonu absorbowanego, a $\lambda_{rozproszone}$ to długość fali fotonu emitowanego. Jednostką przesunięcia Ramana jest cm^{-1} . Jednostkę cm^{-1} określa się jako liczbę fal na jednostkę długości (w spektroskopii jest to przeważnie centymetr).

Z uwagi na fakt, że rozpraszanie nieelastyczne jest zdecydowanie mniej intensywne w porównaniu do rozpraszania elastycznego spektroskopia Ramana początkowo nie była zbyt popularna. Wraz z postępem techniki stosowanie spektroskopii Ramana stało się

łatwiejsze. Spektroskopia Ramana może być zastosowana do identyfikacji badanego materiału, jak i właściwości już zidentyfikowanej próbki (w kontekście badań nad grafenem określenie naprężeń struktury, poziomu domieszkowania) [115, 116]. Do wad spektroskopii Ramana należy zaliczyć jej lokalną rozdzielczość, ograniczoną do około setek nanometrów (zależną od długości fali użytej podczas pomiarów). Aby możliwe było zarejestrowanie widma ramanowskiego musi nastąpić zmiana polaryzacji podczas wzbudzenia analizowanej molekuly. W celu zidentyfikowania badanego materiału konieczna jest znajomość widma Ramana, jakie można zarejestrować na danym materiale. Dokonuje się tego poprzez porównanie widma otrzymanego z widmami zawartymi w bazach danych.

3.3.1 Zasada działania spektroskopii Ramana

3.3



Rysunek 3.6: Budowa spektroskopu Ramana [113].

Na rys. 3.6 przedstawiono schemat typowego spektroskopu Ramana. Do pobudzenia próbki stosuje się źródła promieniowania monochromatycznego (lasera). Stosuje się lasery pracujące w zakresie od ultrafioletu (244 nm) aż do podczerwieni (1064 nm). Promieniowanie lasera przechodzi przez filtr pasmowy i/lub przesłonę. Przesłona może być zastosowana do obniżenia mocy promieniowania monochromatycznego, aby uniknąć niepożądanej modyfikacji próbki. Należy jednak pamiętać, że im większa moc lasera padającego na próbkę, tym silniejszy sygnał Ramana zostanie zarejestrowany. Następnie promieniowanie laserowe jest skupiane na próbce poprzez obiektyw. Promieniowanie oddziałujące z próbką ulega odbiciu, po czym przez obiektyw powraca do spektrometru. Za pomocą kostki światłodziącej promieniowanie odbite zostaje skierowane na siatkę dyfrakcyjną. Na siatce

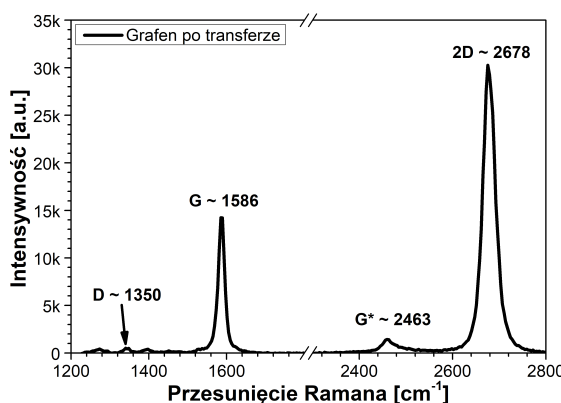
dyfrakcyjnej promieniowanie odbite od próbki ulega rozdziałowi na poszczególne składowe, które są dalej skierowane na matrycę CCD. Matryca CCD zlicza kolejne intensywności dla każdej długości fali rozłożonego promieniowania. Po zarejestrowaniu widma jest ono przetwarzane przez oprogramowanie komputerowe.

Należy zauważyć, że długość fali stosowanego lasera jest istotnym parametrem używanym podczas pomiaru. Przesunięcie długości fali o 10 nm dla laserów o różnych długościach fali emitowanego promieniowania elektromagnetycznego daje w rezultacie inne przesunięcie Ramana. Przykładowo przesunięcie o 10 nm w zakresie 800 – 810 nm daje w rezultacie 154 cm^{-1} , natomiast przesunięcie o 10 nm w zakresie 1000 – 1010 nm to 99 cm^{-1} .

Opcją spektroskopii Ramana jest tak zwane mapowanie Ramana, czyli obrazowanie przestrzenne widma Ramana. W wypadku zidentyfikowania poszukiwanego obszaru na próbce można zobrazować jego właściwości przestrzenne na powierzchni próbki. W tym celu wykonuje się serię pomiarową w punktach równo odległych od siebie, w których rejestruje się widma Ramana. Następnie po przetworzeniu widm Ramana można wyekstrahować interesujące parametry widma, które można złożyć w tak zwaną mapę. W rozdz. 4.1 pokazano mapę Ramana wykonaną w obszarze 30×30 punktów. Poszczególne piksele mapy powstały poprzez scałkowanie intensywności przesunięć Ramana w zakresie charakterystycznym dla danego modu drgań w grafenie. Przed całkowaniem tło było usuwane z widma.

W celu uniknięcia zniszczenia próbek grafenowych w trakcie prac badawczych, zwykle stosowano promieniowanie laserowe o mocy mniejszej niż 1 mW.

3.3.2 Spektroskopia Ramana w charakteryzacji grafenu



Rysunek 3.7: Przykładowe widmo Ramana grafenu zarejestrowane na próbce IC/NPL II [61] [opracowanie własne, pomiary wykonane we współpracy z dr. Stefanem Goniszewskim (IC/NPL)].

Przykładowe widmo Ramana próbki grafenowej zarejestrowane na próbce IC/NPL II zaprezentowano na rys. 3.7. Widmo Ramana charakterystyczne dla grafenu wykazuje dwa maksima widoczne przy przesunięciach $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ (mod G) i $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ (mod 2D) [117–119]. Maksima te ulegają przesunięciu pod wpływem szeregu czynników takich jak:

- defekty struktury grafenu [119];
- interakcje grafenu z podłożem [120];

- domieszkowanie [121, 122];
- naprężenia struktury grafenu [123, 124];

Szczegółową analizę kształtu modu 2D można wykorzystać do zbadania liczby warstw grafenowych [118, 119], a szerokość połówkową modu G (ang. *full width at half maximum*, FWHM) można wykorzystać do określenia poziomu domieszkowania grafenu [121, 122]. Zaburzenia struktury grafenu, zwłaszcza na krawędziach, wywołuje podwójny rezonans pojedynczego fotonu poprzez rozpraszanie elektron-defekt. Powoduje to powstanie maksimum w widmie ramana przy przesunięciu Ramana $\sim 1350\text{cm}^{-1}$ (tzw. mod D [119]). Pomiar modu D stosuje się do oszacowania stopnia zdefektowania grafenu. Innym charakterystycznym modem związanym z podwójnym rezonansem powstałym na defektach jest tak zwany mod D' obserwowany przy przesunięciu $\nu'_{D'} \sim 1620\text{ cm}^{-1}$. Kolejnym modem związanym z podwójnym rezonansem, G^* , można zaobserwować przy $\nu'_{G^*} \sim 2450\text{ cm}^{-1}$ [125]. Jego źródłem jest fonon optyczny w płaszczyźnie poprzecznej i jeden fonon akustyczny pozapłaszczyznowy wzdłużny. Należy zauważyć, że istnieją również inne mody związane z defektami powierzchni, takie jak D'' i dwufononowy mod rezonansowy $D + D'$ [115, 116, 125]. W dalszej części rozprawy spośród modów charakterystycznych dla defektów rozważane będą wyłącznie mody D i D' .

3.4 Skaningowy mikroskop tunelowy do pomiaru struktur grafenowych

Choć wiele odkryć w nauce bywa dziełem przypadku, o tyle budowa mikroskopu STM to proces, w którym można wyróżnić wiele milowych kroków stojących u podwalin finalnej konstrukcji. Działanie mikroskopu STM opiera się na zjawisku kwantowego tunelowania elektronów przez barierę potencjału. Zjawisko to polega na „przejściu” elektronu przez barierę potencjału o energii wyższej od energii tego elektronu. Takie zachowanie nie jest możliwe z punktu widzenia fizyki klasycznej. Teoria kwantowego tunelowania ma swoje początki w obserwacjach radioaktywności przeprowadzanych przez H. Becquerela w 1896 roku [126]. Na początku XX wieku R. Earhart badał przewodnictwo gazu znajdującego się pomiędzy elektrodami znajdującymi się w niewielkiej wzajemnej odległości [127]. Badania te od 1911 roku rozwijał F. Rother, przy czym w późniejszych latach zaczął on używać galwanometru do pomiaru tego prądu [128]. O ile przepływ prądu w gazach wyjaśniła teoria emisji polowej zaproponowana przez R. Fowlera i L. Nordheima w 1928 roku [129], to również w tym samym roku efektem tunelowym G. Gamov wyjaśnił czas połowicznego rozpadu [130]. Częstka α jest uwięziona w studni potencjału w atomie, ale istnieje niewielkie prawdopodobieństwo wydostania się tej cząstki z jądra. Obserwacje kwantowego tunelowania w półprzewodnikach przeprowadzał L. Esaki w 1958 roku [131].

Naukowcy badający ciała stałe dążyli do tego, aby móc zaobserwować powierzchnię struktur krystalicznych z atomową rozdzielczością. Konstrukcja E. Ruski z 1932 roku [132], transmisyjny mikroskop elektronowy, jak i skaningowy mikroskop elektronowy M. von Ardenne z 1937 roku były bliżej tego osiągnięcia [133]. W konstrukcjach tych elektrony emitowane są z katody, które po zogniskowaniu padają na próbkę. Elektrony odbite od próbki, jak

i te wybite z powierzchni próbki są zbierane przez detektor, na podstawie sygnału z którego odtwarzany jest obraz obserwowanej powierzchni. Niemniej rozdzielczość uzyskiwana przez te urządzenia przez długi czas była niewystarczająca.

Bezpośredni pierwowzór mikroskopu STM w swym działaniu wykorzystywał efekt polowy. W rezultacie pracował on wykorzystując wyższe napięcia i większe natężenia prądów, niż ma to miejsce w mikroskopie STM. Nazwano go *Topografiner*, a jego historia sięga 1966 roku. Wtedy to R. D. Young, badający efekt polowy i jego możliwe zastosowanie, zaprezentował urządzenie służące do pomiaru przemieszczeń i odległości [134]. Po dalszych modyfikacjach R.D. Young, J. Ward i F. Scire pokazali *Topografiner* w 1972 roku [135]. Jego rozdzielczość nie pozwalała na zaobserwowanie struktur atomowych. Pierwsza wersja mikroskopu zapewniała rozdzielczość 30 Å w osi Z oraz 4000 Å w osiach X/Y, przy czym

twierdzono, że rozdzielczość 200 Å w osiach X/Y jest możliwa do uzyskania. Poza wykorzystaniem efektu polowego, problemem konstrukcji *Topografinera* było niedostateczne tłumienie drgań mechanicznych czy też wysoki szum elektroniki. Dodatkowo dochodziło do migracji atomów w trakcie badania próbek. Ze względu na niemożność obserwowania powierzchni atomowych projekt *Topografinera* został zarzucony. Należy zaznaczyć, że mikroskop STM w swym działaniu (z dokładnością do efektu tunelowego) nie różni się od *Topografinera*.

Historia mikroskopii tunelowej liczy ponad 30 lat, przy czym wybrane najważniejsze momenty w jego historii zaprezentowano na rys. 3.8. W 1982 roku G. Binnig, H. Rohrer,

Ch. Geber i E. Weibel zaprezentowali efekt kwantowego tunelowania elektronów poprzez szczelinę powietrzną [136, 137]. Pokazali, że na podstawie pomiarów prądu tunelowego możliwe jest wyznaczenie pracy wyjścia elektronów. Należy zaznaczyć, że uzyskany wynik był silnie zależny od czystości powierzchni, jak i ciśnienia próżni w komorze pomiarowej. Pierwsze pomiary średniej pracy wyjścia pomiędzy powierzchniami platynowymi i wolframowymi dały wynik $\phi \sim 0,6$ eV, a po wyczyszczeniu powierzchni i obniżeniu ciśnienia próżni ($\sim 1,3^{-4}$ Pa) uzyskano $\phi \sim 3,2$ eV. Spodziewano się $\phi \sim 5,0$ eV. Również w 1982 roku G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber i E. Weibel przedstawili pierwszy artykuł dotyczący mikroskopu STM, w którym zaprezentowali jego zasadę działania i pierwsze obrazy (bardziej adekwatne by było określenie - oscylogramy) powierzchni złota i CaIrSn_4 [138]. Urządzenie to mogłoby być mniej znane, gdyby nie fakt, że STM spełnił pokładane przez fizyków nadzieje w obrazowaniu materiałów z atomową rozdzielczością. W 1983 roku twórcy mikroskopu STM zaprezentowali pierwsze obrazy przedstawiające strukturę atomową Si [139]. W efekcie, w 1986 roku G. Binnig i H. Rohrer zostali uhonorowani Nagrodą Nobla. W tym samym, 1986 roku, pojawiły się pierwsze doniesienia dotyczące mikroskopu AFM, należącego do tej samej rodziny mikroskopów co STM. AFM również zbudowali G. Binnig, Ch. Gerber, a także C. F. Quate [140].

3.4.1 Efekt tunelowy

W mechanice klasycznej elektron o energii E_e poruszający się w potencjale $U(z)$ opisać można następująco [141]:

$$\frac{p_z^2}{2m} + U(z) = E_e \quad (3.8)$$

gdzie m to masa elektronu $9,1 \cdot 10^{-31}$ g, a p_z moment pędu elektronu. W obszarze, gdzie $E_e > U(z)$ elektron ma niezerowy moment pędu p_z . W przeciwnym wypadku, elektron nie może się przemieszczać w jakimkolwiek obszarze, w którym $E_e < U(z)$, jak i przenikać do bariery potencjału. W mechanice kwantowej stan tego samego elektronu opisuje się funkcją falową $\psi(z)$ spełniającą równanie Schrödingera [141]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} \psi(z) + U(z) \psi(z) = E_e \psi(z) \quad (3.9)$$

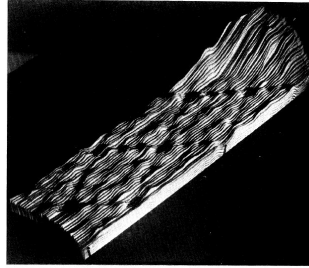
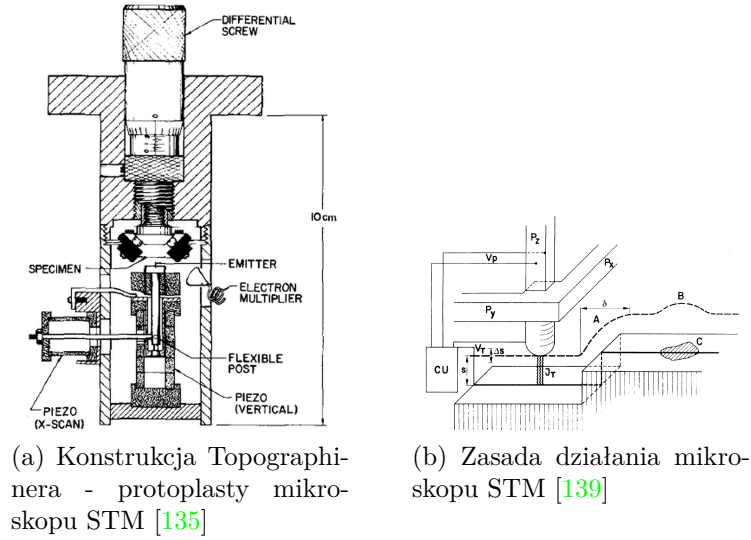
Rozważając barierę potencjału taką, jak pokazano na rys. 3.9, w obszarze dozwolonym przez mechanikę klasyczną ($E_e > U$) równanie 3.9 będzie miało następujące rozwiązanie [141]:

$$\psi(z) = \psi(0) e^{\pm ikz} \quad (3.10)$$

gdzie [141]:

$$k = \frac{\sqrt{2m(E_e - U)}}{\hbar} \quad (3.11)$$

jest wektorem falowym. W efekcie elektron może poruszać się zarówno w lewą, jak i prawą stronę osi z ze stałym momentem pędu wynoszącym $p_z = \hbar k = [2m(E_e - U)]^{1/2}$, ($\hbar$ - zredukowana stała Plancka) bądź też stałą prędkością $w_z = p_z/m$ (tak samo, jak ma to miejsce w mechanice klasycznej). W obszarze zabronionym przez mechanikę klasyczną rozwiązanie



(c) Rekonstrukcja 7×7 Si(111) w skali atomowej - dzięki temu obrazowi konstruktorzy mikroskopu STM otrzymali nagrodę Nobla [138]

Rysunek 3.8: Najważniejsze momenty z historii mikroskopii STM.

równania 3.9 będzie następujące [141]:

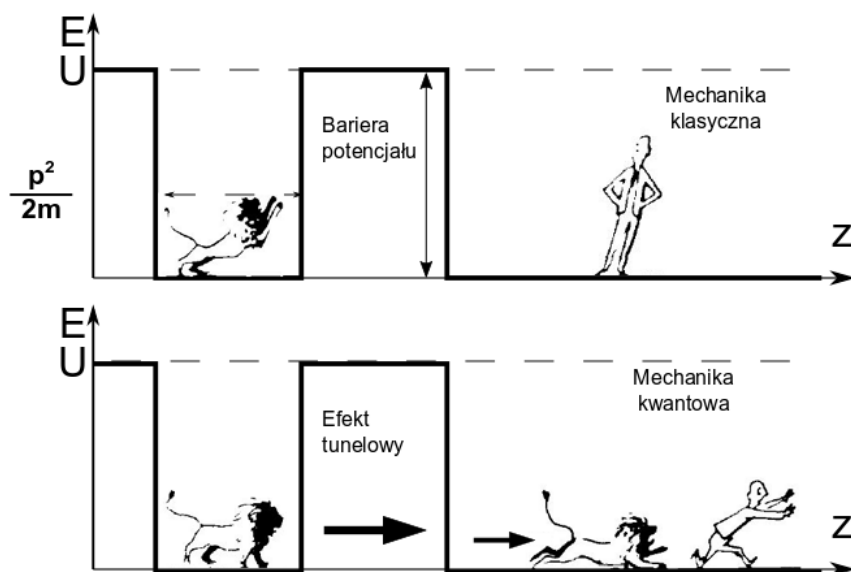
$$\psi(z) = \psi(0)e^{-i\kappa z} \quad (3.12)$$

gdzie κ [141]:

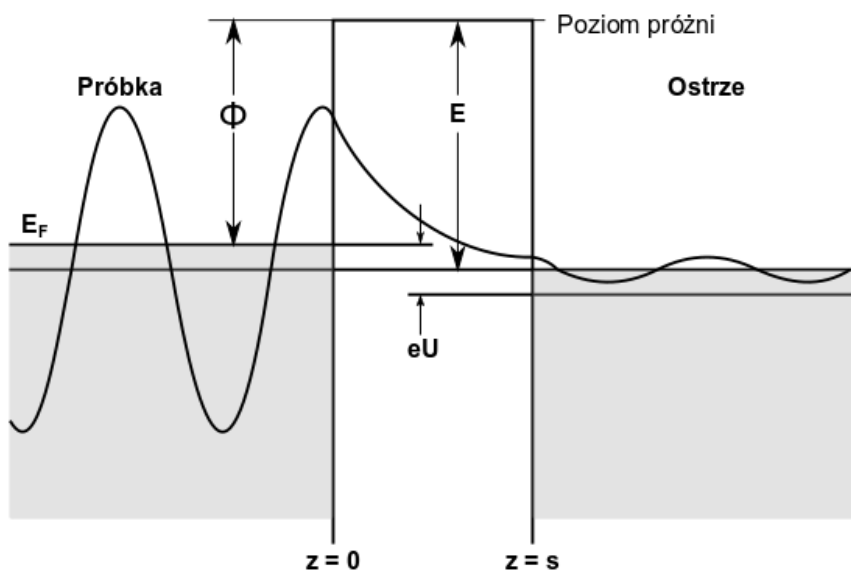
$$\kappa = \frac{\sqrt{2m(U - E_e)}}{\hbar} \quad (3.13)$$

jest stałą zaniku. Opisuje ona stan elektronu przenikającego barierę potencjału i zanikającego w kierunku dodatnim osi z . Gęstość prawdopodobieństwa obserwacji elektronu w pobliżu obszaru z definiuje się jako $|\psi(0)|^2 e^{-2\kappa z}$, w wypadku ruchu w kierunku $+z$, i jest niezerowa w obszarze bariery. Zatem istnieje szansa na penetrację bariery. Przy ruchu w kierunku $-z$, równanie 3.9 opisujące stan elektronu ma rozwiązanie $\psi(z) = \psi(0)e^{i\kappa z}$.

W wypadku mikroskopu STM elektron tuneluje od ostrza do próbki (lub na odwrót) poprzez szczelinę powietrzną. Bariera potencjału ma wysokość równoważną pracy wyjścia φ , czyli minimalnej energii potrzebnej na usunięcie elektronu z poziomu Fermiego do próżni. Podczas tunelowania elektronu między różnymi materiałami przyjmuje się tzw. średnią pracę wyjścia $\varphi = (\varphi_t + \varphi_s)/2$, gdzie φ_t to praca wyjścia z materiału ostrza,



Rysunek 3.9: Tunelowanie przez barierę potencjału. Zobrazowanie różnic w podejściu mechaniki klasycznej i mechaniki kwantowej. Rysunek wykorzystany przez J. H. van Vleck'a w swoim wykładzie, zaadoptowany na podstawie [142, 143]



Rysunek 3.10: Model złącza tunelowego dla układu metal-próżnia-metal na podstawie [141].

a φ_s to praca wyjścia z materiału próbki. Praca wyjścia dla węgla wynosi ~ 4.6 eV, a dla platyny ~ 5.7 eV. Model złącza tunelowego w mikroskopie STM przedstawiono na rys. 3.10. Tunelowanie elektronów od ostrza do próbki i odwrotnie jest jednakowo prawdopodobne, a więc bez przyłożenia napięcia polaryzującego próbkę przepływ prądu tunelowego nie występuje. Po przyłożeniu napięcia polaryzującego próbkę stany elektronowe próbki φ_n o energii E_n leżące pomiędzy $E_F - eU$ i E_F mają szansę na tunelowanie do ostrza. Zakładając, że napięcie polaryzujące próbkę jest dużo mniejsze niż wartość pracy wyjścia ($eU \ll \varphi$), to poziomy energetyczne poszukiwanych stanów elektronowych próbki znajdują się w pobliżu poziomu Fermiego ($E_n \sim -\varphi$). Prawdopodobieństwo p , że elektron z n -tego stanu elektronowego próbki przetuneluje do wolnego stanu elektronowego ostrza

w odległości $z = s$ wynosi [141]:

$$p \sim |\psi_n(0)|^2 e^{-2ks} \quad (3.14)$$

gdzie $\psi_n(0)$ jest wartością n -tego stanu elektronowego próbki na powierzchni próbki, a [141]:

$$k = \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar} \quad (3.15)$$

jest stałą zaniku stanu elektronowego próbki w pobliżu poziomu Fermiego w obszarze bariery. Przyjmując eU jako jednostkę pracy wyjścia i $\text{\AA}^{-1}$ jako jednostkę stałej zaniku, równanie 3.15 sprowadza się do [141]:

$$k = 0,51 \sqrt{\phi(eV)} \text{\AA}^{-1} \quad (3.16)$$

Przy zachowaniu stabilnych warunków pomiaru elektrony płynące z powierzchni próbki do ostrza znajdującego się w odległości $z = s$ poruszają się ze stałą prędkością. Prąd jest proporcjonalny do liczby stanów elektronowych próbki w przedziale energii eU odpowiedzialnym za przepływ prądu. Liczba stanów elektronowych będzie od właściwości próbki. W wypadku metali ich liczba będzie skończona, a dla półprzewodników czy też izolatorów, liczba stanów elektronowych będzie niewielka lub wyniesie zero. Uwzględniając wszystkie stany elektronowe próbki wokół przedziału energii eU , natężenie prądu tunelowego I_t będzie wynosiło [141]:

$$I_t \sim \sum_{E_n=E_F-eU}^{E_F} |\psi_n(0)|^2 e^{-2ks} \quad (3.17)$$

jeśli napięcie polaryzujące próbkę U jest na tyle małe, że gęstość stanów nie zmienia się znacznie, sumę w równaniu 3.17 można zapisać w odniesieniu do lokalnej gęstości stanów (ang. *local density of states*, LDOS) przy poziomie Fermiego. Wtedy, dla pozycji z i energii E_e , LDOS próbki oznaczone $\rho_S(z, E)$ definiuje się jako [141]:

$$\rho_S(z, E_e) \equiv \frac{1}{\delta E} \sum_{E_n=E_F-\delta E}^{E_F} |\psi_n(z)|^2 \quad (3.18)$$

dla dostatecznie małego przedziału energii ε . LDOS oznacza więc liczbę stanów elektronowych na jednostkę objętości na jednostkę energii w danym punkcie przestrzeni przy danej energii. Wielkość LDOS w pobliżu poziomu Fermiego pozwala określić, czy powierzchnia jest metaliczna, czy izolacyjna.

W odniesieniu do LDOS prąd tunelowy może być zapisany w postaci [141]:

$$\begin{aligned} I_t &\sim U \rho_S(0, E_F) e^{-2kW} \\ &\approx U \rho_S(0, E_F) e^{-1.025 \sqrt{\phi} W} \end{aligned} \quad (3.19)$$

Powyższe zależności pokazują najważniejszą charakterystykę mikroskopii tunelowej:

- Prąd tunelowy zmienia się eksponencjalnie wraz ze zmianą odległości od próbki.
- Przy zachowaniu stałej odległości próbki od ostrza pomiarowego, prąd tunelowy

będzie zmieniał się liniowo w funkcji przyłożonego napięcia (dla powierzchni metalicznych).

- Podczas pomiaru ze stałym prądem i napięciem polaryzującym próbkę mikroskop będzie reagował nie tylko na zmianę kształtu próbki, a również na lokalne zmiany pracy wyjścia (w konsekwencji składu powierzchni).
- Za pomocą mikroskopu STM możliwy jest pomiar i/lub obserwacja pracy wyjścia.

Na podstawie powyższych zależności można wywnioskować, że dokonując pomiaru STM przy stałym prądzie obraz STM można uznać za kontur lokalnej gęstości stanów elektronowych przy poziomie Fermiego, co dla metali będzie bezpośrednio przekładało się na topografię powierzchni [144].

3.4.2 Budowa skaningowego mikroskopu tunelowego

Na schemacie z rys. 3.11 przedstawiono architekturę mikroskopu STM skonstruowanego przez autora rozprawy, jak i całe stanowisko pomiarowe. W wypadku implementacji trybów pochodnych STM, powyższa architektura ulega odpowiedniemu rozszerzeniu. Mikroskop STM złożony jest z wielu komponentów mechanicznych, jak i modułów elektronicznych. Całość uzupełnia oprogramowanie sterujące zainstalowane na komputerze klasy PC. Praca poszczególnych komponentów rzutuje na stabilność pracy całego mikroskopu, jak i możliwość uzyskania obrazów w skali atomowej. Na podstawie pokazanego schematu, jak i gotowego systemu wyróżnić można następujące elementy, które zostaną opisane w dalszej części rozprawy.

Głowica pomiarowa złożona jest z następujących komponentów:

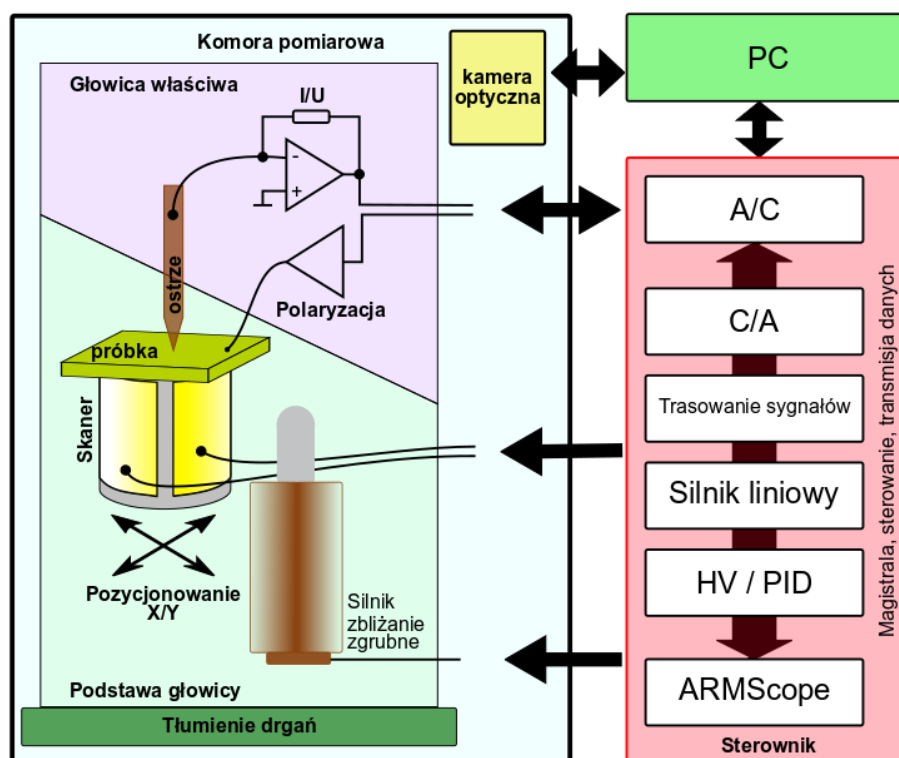
- skanera piezoelektrycznego;
- przetwornika prąd/napięcie (I/U) oraz układu polaryzacji próbki;
- układu pozycjonowania próbki;

Sterownik mikroskopu ARMScope złożony jest z następujących komponentów:

- regulatora proporcjonalno-całkująco-różniczkującego
(ang. *proportional-integral-derivative*, PID);
- wzmacniaczy wysokonapięciowych;
- przetworników analogowo/cyfrowych (A/C);
- przetworników cyfrowo/analogowych (C/A);
- układu sterowania silnikiem zbliżania zgrubnego;
- karty sterownika mikroskopu STM/AFM bazującej na mikrokontrolerze ARM;

Ponadto, mikroskop bliskich oddziaływań do poprawnej pracy potrzebuje:

- układu tłumienia drgań;
- komory pomiarowej;
- kamery optycznej do obserwacji obszaru skanowania;



(a) Architektura skaningowego mikroskopu tunelowego ZN WEMiF PWr.

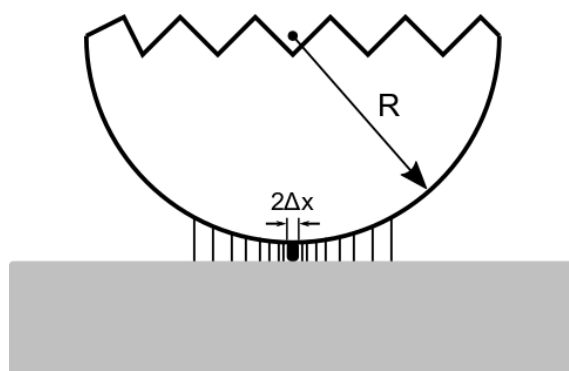


(b) Stanowisko mikroskopu STM pracującego w trybie STP.

Rysunek 3.11: Mikroskop STM skonstruowany przez autora rozprawy. Rys. 3.11a schemat blokowy, rys. 3.11b pracujący mikroskop – tu, w trybie skaningowej potencjometrii tunelowej (ang. *scanning tunneling potentiometry*, STP).

3.4.3 Tryby pomiarowe skaningowego mikroskopu tunelowego

Eksponencjalna zależność prądu tunelowego od odległości ostrza pomiarowego od podłoża powoduje, że STM jest bardzo czułym urządzeniem pomiarowym (rys. 3.12). Zgodnie z równaniem 3.17 przy przesunięciu ostrza o $1 \text{ \AA}$ natężenie prądu tunelowego zmienia się o około jeden rząd wielkości. Wykorzystując tę właściwość można wyróżnić dwa podstawowe tryby obrazowania powierzchni przez mikroskop STM:



Rysunek 3.12: Oszacowanie rozdzielczości mikroskopu STM. Ze względu na eksponencjalną zależność prądu tunelowego od odległości obszar przepływu prądu tunelowego między ostrzem a badaną powierzchnią jest niewielki. Oszacowano, że dla ostrza pomiarowego o promieniu krzywizny 1000 Å prąd tunelowy płynie w obszarze 45 Å [141].

3.4

- tryb stałego prądu tunelowego;
- tryb stałej wysokości;

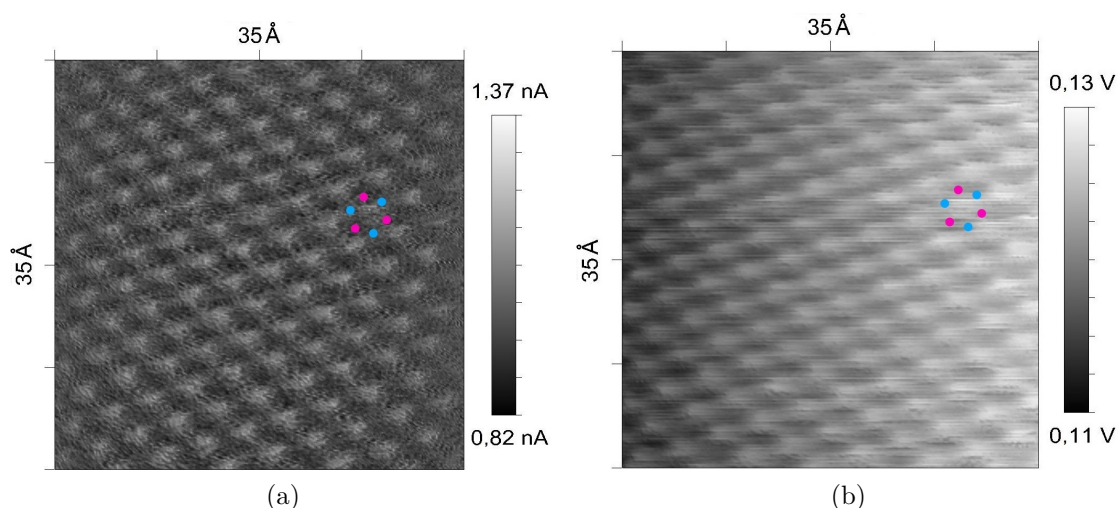
Powyższe tryby są zaimplementowane w podobny sposób i konstrukcyjnie nie odbiegają od schematu mikroskopu STM z rys. 3.11a. Różnią się stanem pętli sprzężenia zwrotnego, która jest sterowana poprzez układ próbkująco-pamiętający (ang. *sample and hold*, SH), umieszczony na wyjściu regulatora PID. W trybie stałego prądu tunelowego pętla sprzężenia zwrotnego jest zamknięta (napiecie na wyjściu układu SH jest jego chwilowym napięciem wejściowym). W trybie stałej wysokości pętla sprzężenia zwrotnego jest otwarta (napiecie na wyjściu układu SH jest stałe i odpowiada ostatniej chwilowej amplitudzie przed otwarciem pętli). Wprowadzając dodatkowe modyfikacje w otoczeniu mikroskopu STM można rozwijać dalsze tryby pomiarowe takie jak:

- tryb zmiennoprądowy;
- skaningowa potencjometria tunelowa;

Tryb stałego prądu

W trybie stałego prądu pętla ujemnego sprzężenia zwrotnego odpowiedzialna za sterowanie wysokością zawieszenia ostrza ponad powierzchnią jest zamknięta. Regulator PID dąży do utrzymania zdefiniowanego natężenia prądu tunelowego w obrębie skanowanej powierzchni. W przypadku próbek jednorodnych sygnał wytwarzany przez ten układ odzwierciedla topografię powierzchni badanej próbki. Przykładowy skan powierzchni HOPG przeprowadzony w trybie stałego prądu zaprezentowano na rys. 3.13. Natężenie prądu tunelowego płynącego w trakcie pomiaru zaprezentowano na rys. 3.13a, natomiast na rys. 3.13b pokazano obraz topografii powierzchni. Regulator PID był ustawiony tak, aby utrzymywał on stały przepływ prądu tunelowego wynoszący 1 nA, z uwagi na szybkość skanowania (około 20 linii/s) zarejestrowane natężenie prądu zmieniało się od 0,82 do 1,37 nA. Im szybsza odpowiedź regulatora PID, tym obserwowane fluktuacje natężenia prądu są mniejsze, z tym wyższe jest ryzyko niestabilnej pracy mikroskopu. Widoczne zmiany na obrazie topografii związane są nie tylko ze strukturą atomową próbki, jak

i również płaszczyzną związaną z pochyłością mierzonej próbki, która jest usuwana podczas przetwarzania obrazu. Na obrazie natężenia prądu tunelowego, jak i obrazie topografii powierzchni, w nawiązaniu do rys. 1.1, zwizualizowano pozycje atomów węgla w strukturze HOPG. Odmienne kolory odpowiadają poszczególnym podsieciom struktury HOPG. Tak powstały obraz wynika ze struktury energetycznej warstw grafenowych zaprezentowanych na rys. 1.3.

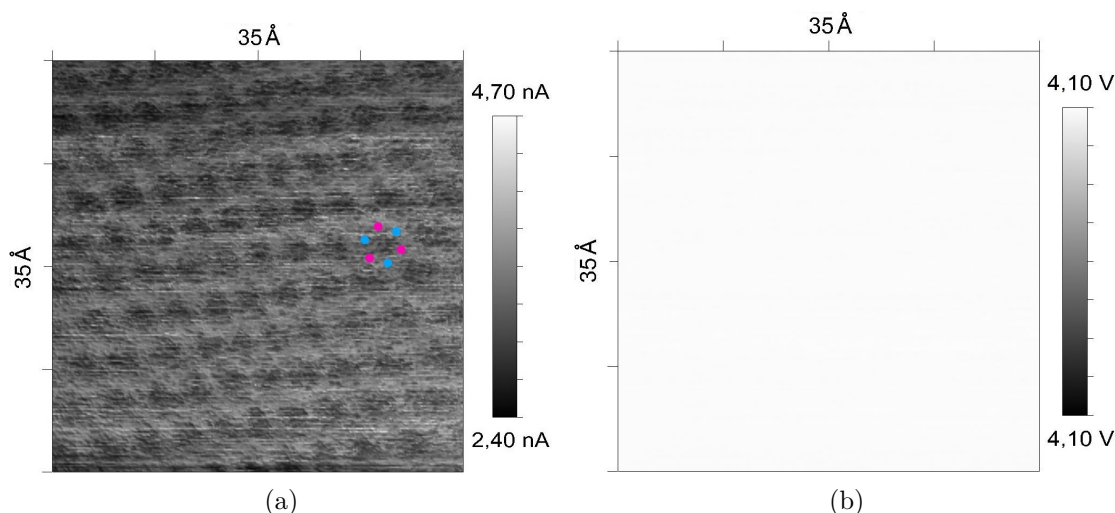


Rysunek 3.13: Przykład pomiaru HOPG w trybie stałego prądu. Rys. 3.13a ukazuje natężenie prądu tunelowego podczas przeprowadzonego skanu ($I_t \sim 1$ nA ; $U_{bias} \sim 100$ mV), natomiast rys. 3.13b ukazuje surowy obraz topografii powierzchni. Na obrazach zwizualizowano pozycje atomów węgla w strukturze HOPG [badania własne].

Tryb stałej wysokości

W trybie stałej wysokości pętla sprzężenia zwrotnego jest otwarta. Do skanera piezoelektrycznego pracującego w osi Z i definiującego odległość między przewodzącym ostrzem, a badanym podłożem przyłożone jest stałe napięcie z układu SH. Napięcie to wynika z chwilowego stanu regulatora PID w trakcie otwierania pętli sprzężenia zwrotnego. Kształt powierzchni jest odzwierciedlany przez zmianę rejestrowanego prądu. Topografia powierzchni będzie płaszczyzną nie zawierającą detali badanej próbki. Wadą tej techniki pomiarowej jest możliwość uszkodzenia ostrza pomiarowego podczas przypadkowego zderzenia z badaną powierzchnią. Przykładowy pomiar powierzchni HOPG przeprowadzony w trybie stałej wysokości zaprezentowano na rys. 3.14. Natężenie prądu tunelowego płynącego w trakcie pomiaru zaprezentowano na rys. 3.14a, natomiast na rys. 3.14b pokazano obraz topografii powierzchni. Przed otwarciem pętli sprzężenia zwrotnego regulator PID ustawiono tak, aby utrzymywał natężenie prądu tunelowego na poziomie 1 nA. Po otwarciu pętli sprzężenia zwrotnego natężenie prądu tunelowego zmienia się w zależności od chwilowej odległości pomiędzy ostrzem pomiarowym, a skanowaną powierzchnią, położenia nad atomem próbki/przestrzenią międzyatomową oraz ewentualnym dryfem skanera w osi Z. W efekcie natężenie prądu tunelowego w trakcie zaprezentowanego pomiaru zmieniało się w zakresie od 2,4 do 4,7 nA. Jest to zdecydowanie większy zakres aniżeli miało to miejsce

podczas pomiaru w trybie stałego prądu. Na rys. 3.14a zaznaczono również pozycje atomów węgla w strukturze HOPG. Na obrazie topografii widoczna jest stała wartość napięcia „zamrożona” przez układ SH.



Rysunek 3.14: Przykład pomiaru HOPG w trybie stałej wysokości. Rys. 3.14a ukazuje wartość prądu tunelowego podczas przeprowadzonego skanu. Prąd tunelowy pierwotnie ustawiony na 1 nA obecnie zmienia się zdecydowanie bardziej, aniżeli miało to miejsce podczas pomiaru w trybie stałego prądu. Na rys. 3.14b ukazano surowy obraz topografii powierzchni, który jest stały ze względu na działanie układu SH. Na obrazy naniesiono również pozycje atomów węgla w strukturze HOPG [badania własne].

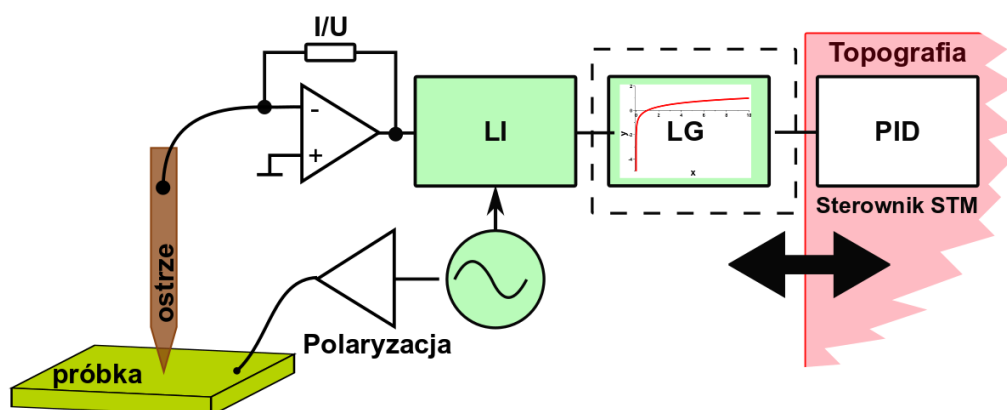
Tryb zmiennoprądowy

W trybie zmiennoprądowym (ang. *alternating current scanning tunneling microscope*, AC-STM) możliwy jest pomiar topografii powierzchni z zastosowaniem przemiennych napięć polaryzujących. Prąd tunelowy ma zatem charakter zmiennoprądowy. W porównaniu do trybu stałego prądu oraz stałej wysokości, w kontekście pomiarów topografii powierzchni, tryb ten nie wnosi nowych informacji, o ile próbka nie wykazuje zmian właściwości w funkcji częstotliwości przyłożonego napięcia. Stosując dodatkową aparaturę tryb ten może stanowić bazę do innych trybów pomiarowych, takich jak STP. Aby uzyskać obraz topografii, należy rozważyć dwa możliwe rozwiązania:

- Zastosowanie „bardzo szybkiego” regulatora PID.
- Zastosowanie wzmacniacza fazoczułego typu lock-in, który przenosi sygnał A/C w zakres niższych częstotliwości. Następnie można wykorzystać „wolny” regulator PID.

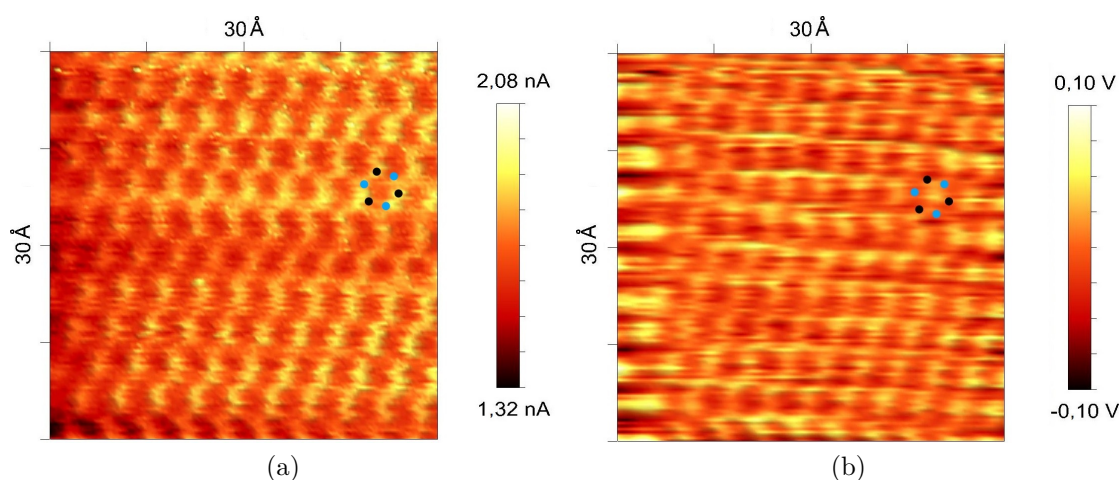
Pierwsza opcja wymaga zastosowania bardzo szybkich układów akwizycji sygnałów. Z tego powodu zastosowano rozwiązanie z wzmacniaczem fazoczułym.

Schemat blokowy mikroskopu STM pracującego w trybie AC-STM przedstawiono na rys. 3.15. Próbka polaryzowana jest napięciem przemiennym. Prąd tunelowy przemienny wpływa do przetwornika I/U, który po przetworzeniu na napięcie podawany jest



Rysunek 3.15: Schemat blokowy mikroskopu AC-STM. I/U - przetwornik I/U, LI - wzmacniacz fazoczuły typu Lock-in, LG - opcjonalny wzmacniacz logarytmujący, PID - regulator PID.

na wzmacniacz fazoczuły typu lock-in. Następnie napięcie wyjściowe ze wzmacniacza fazoczułego typu lock-in podawane jest na regulator PID, opcjonalnie poprzez wzmacniacz logarytmiczny. Regulator PID dąży do utrzymania stałej odległości pomiędzy ostrzem, a badaną powierzchnią na podstawie rejestracji wartości skutecznej prądu tunelowego. Przykładowe obrazy powierzchni HOPG zarejestrowanej na obszarze $30 \text{ \AA} \times 30 \text{ \AA}$ w try-



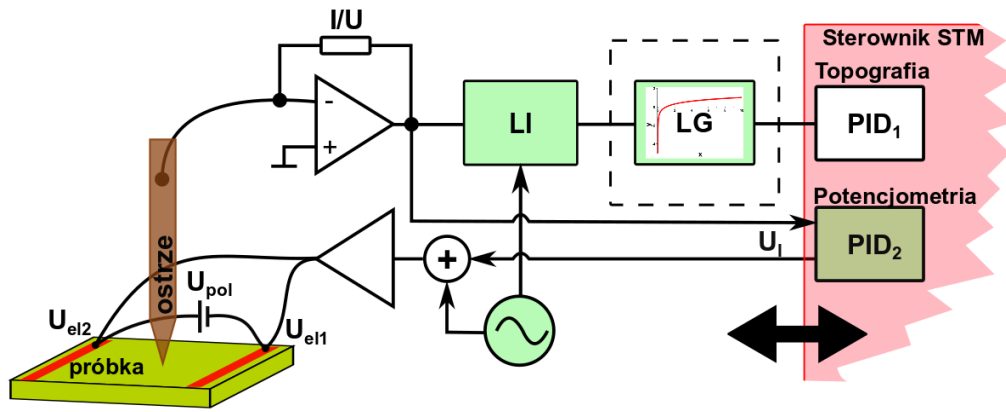
Rysunek 3.16: Przykład pomiaru HOPG w trybie AC-STM. Na rys. 3.16a zaprezentowano obraz wartości skutecznej prądu liniowego zarejestrowanego na obszarze $30 \text{ \AA} \times 30 \text{ \AA}$, a na rys. 3.16b ukazano odpowiadający obraz topografii. Na obrazy naniesiono wizualizację pozycji atomów węgla w strukturze HOPG. Napięcie polaryzujące przemienne – $0,1 \text{ V}_{AC}$, $f = 20 \text{ kHz}$; prąd tunelowy 1 nA_{AC} [badania własne].

bie AC-STM zaprezentowano na rys. 3.16. Na rys. 3.16a zaprezentowano obraz wartości skutecznej prądu liniowego, a na rys. 3.16b zaprezentowano obraz topografii. Obrazy wykonano stosując napięcie polaryzujące $0,1 \text{ V}_{AC}$ o częstotliwości 20 kHz . Wartość skuteczną prądu tunelowego ustawiono na 1 nA_{AC} . Widoczna struktura atomowa jest tożsama z obrazami zarejestrowanymi w trybie stałego prądu, jak i w trybie stałej wysokości. Zatem tryb AC-STM można wykorzystać jako tryb bazowy do innych trybów STM, takich jak STP. Pomimo widocznej struktury atomowej charakterystycznej dla HOPG widoczne są

również drobne zakłócenia. Prawdopodobnie są one spowodowane zakłóceniami mechanicznymi bądź też szybkim skanowaniem (20 linii/s). Na obrazy naniesiono wizualizacje pozycji atomów węgla w strukturze HOPG.

Skaningowa potencjometria tunelowa

Skaningowa potencjometria tunelowa pozwala na równoczesny pomiar topografii oraz rozkładu potencjału na badanej powierzchni. Tryb ten został zrealizowany przez P. Muralta i D. W. Pohla w 1985 r. [145]. STP umożliwia obserwację zjawisk związanych z transportem ładunku między ziarnami tworzącymi powierzchnię próbki. Do przeprowadzenia pomiaru wymagane są dwie elektrody polaryzujące (rys. 3.17). Do elektrod przykłada się różne stałe napięcia U_1 i U_2 . W ten sposób powstaje rozkład napięć $U(x, U_1, U_2)$. W efekcie pomiar wykonywany w klasycznym trybie STM jest zależny od miejsca pomiaru na próbce. Innymi słowy zmiana potencjału powierzchniowego staje się nierozróżnialna od zmiany topografii powierzchni próbki.



Rysunek 3.17: Konfiguracja mikroskopu STM do pomiarów rozkładu potencjału na powierzchni próbki. LI – wzmacniacz fazoczuły typu lock-in, LG – układ logarytmujący, PID – regulator PID.

Równoczesny pomiar topografii powierzchni i rozkładu potencjału na powierzchni jest możliwy, jeśli te dwie składowe sygnału będą analizowane w różnych pasmach częstotliwości. Zatem do pomiaru topografii wykorzystać można sygnał o częstotliwości kilkudziesięciu kiloherców, a do pomiaru rozkładu potencjału wykorzysta się zakres mniejszych częstotliwości. W trybie STP wyodrębniono dwa torów pomiarowe. Pierwszy służy do pomiaru topografii powierzchni, drugi do pomiaru potencjału powierzchniowego (rys. 3.17). Na wejście obu torów pomiarowych podawany jest sygnał z wyjścia przetwornika I/U odpowiadający prądowi tunelowemu. Do pomiaru topografii wykorzystywany jest wzmacniacz fazoczuły typu lock-in, którego wyjście opcjonalnie jest podłączone do układu logarytmującego. Wynikowy sygnał jest podawany na wejście regulatora PID służącego do stabilizacji składowej prądu tunelowego odpowiadającej topografii. Do pomiaru rozkładu potencjału Muralt i Pohl zastosowali integrator [145], którego autor rozprawy zastąpił drugim regulatorem PID. Sygnał wyjściowy z regulatora PID jest podawany na zaciski elektrod polaryzujących próbkę (rys. 3.17).

Zakładając, że na „dodatniej” elektrodzie próbki przyłożono napięcie U_{pol} , na elektrodzie „ujemnej” występuje napięcie 0 V, a do pomiaru topografii powierzchni wykorzystuje się napięcie przemienne $u_{AC}(t) = U_{AC} \sin \omega t$, to na zaciskach próbki 1 i 2, według schematu z rys. 3.17 występują następujące napięcia:

$$\begin{aligned} U_{el1} &= U_{PID} + U_{AC} \\ U_{el2} &= U_{PID} + U_{AC} + U_{pol} \end{aligned} \quad (3.20)$$

gdzie U_{AC} to amplituda napięcia przemiennego wykorzystywanego do pomiaru topografii, U_{PID} napięcie z integratora, U_{el1} , U_{el2} to napięcia występujące na elektrodach 1 i 2 (rys. 3.17).

W czasie pomiaru STP istotne jest, by stała czasowa obwodu odpowiedzialnego za pomiar potencjału była 3 do 5 razy dłuższa aniżeli stała czasowa obwodu odpowiedzialnego za pomiar topografii. W konstrukcji mikroskopu stosowanego do badań rozkładu potencjałów należy zadbać o odpowiednią szerokość pasma przenoszenia przetwornika I/U. Aby uzyskać właściwą selektywność składowych topografii i potencjału konieczny jest odstęp pomiędzy pasmem rzędu kilku- kilkunastu kiloherców. W efekcie wymagane jest pasmo przenoszenia przetwornika I/U wynoszące kilkadziesiąt kiloherców. W typowej konstrukcji liniowego przetwornika I/U stosowanego w mikroskopach STM pasmo przenoszonych częstotliwości jest rzędu pojedynczych kiloherców. Alternatywnym rozwiązaniem jest zastosowanie algorytmów pomiarowych wykonujących naprzemienny pomiar topografii i rozkładu potencjału z zastosowaniem układów typu sample-and-hold [146]. Jednakże ten sposób pomiaru próbki znacznie wydłuża czas przeprowadzania badań.

3.4.4 Zakłócenia podczas pomiaru w skaningowym mikroskopie tunelowym

Mikroskop STM ze względu na zasadę działania jest urządzeniem na tyle czułym, że umożliwia obserwację powierzchni w skali atomowej. Oznacza to również, że mikroskop ten będzie podatny na czynniki wpływające na jakość uzyskiwanych obrazów. Do najważniejszych z nich należy:

- kontakt tunelowy i stan ostrza pomiarowego;
- drgania mechaniczne i akustyczne;
- zakłócenia elektroniczne;

Część z tych czynników można wyeliminować, bądź ich wpływ zredukować poprzez odpowiednią konstrukcję poszczególnych elementów składowych mikroskopu. Te przedstawiono w dalszej części rozprawy. Inne są czynnikami, na które operator ma niewielki wpływ (na przykład te związane są z fizyką procesów zachodzących na powierzchni).

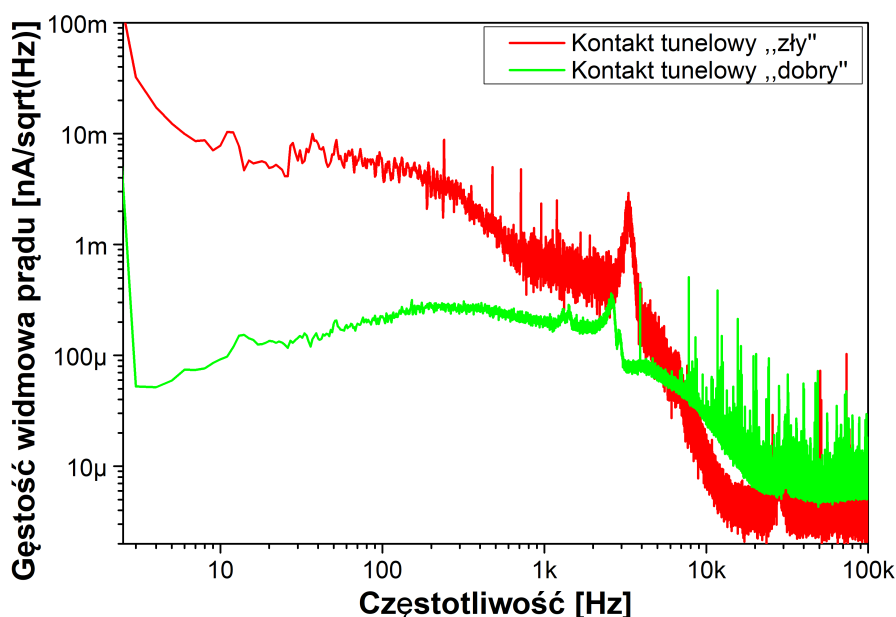
Kontakt tunelowy i stan ostrza pomiarowego

Poprzez kontakt tunelowy należy rozumieć obszar pomiędzy ostrzem pomiarowym a badaną powierzchnią, przez który przepływa prąd tunelowy. Można go modelować tzw. rezystancją tunelową, wnoszącą określony szum pomiarowy, który będzie przenosił się na układy sterowania mikroskopu. Stabilność kontaktu tunelowego zależeć będzie od czystości/reaktywności powierzchni, natężenia prądu tunelowego, szybkości regulatora PID, napięcia polaryzującego próbkę czy też stanu ostrza pomiarowego.

Czystość powierzchni w dużej mierze zależy od badanej próbki pomiarowej (czy? w jaki sposób? można ją czyścić przed pomiarem) czy też składu pierwiastkowego. Rzućmy to będzie na fakt, czy można ją badać w powietrzu, czy wyłącznie w warunkach ultra wysokiej próżni. Jednocześnie czy pod wpływem przyłożonego napięcia polaryzującego próbkę mogą zachodzić procesy elektrochemiczne na powierzchni? Wyższe natężenie

prądu tunelowego rzutować będzie na dynamikę procesów zachodzących między ostrzem pomiarowym, a badaną powierzchnią. Jednocześnie odległość ostrze–próbka ulega zmniejszeniu, a prawdopodobieństwo nieintencjonalnego uderzenia ostrza o powierzchnię rośnie. Prawdopodobieństwo uderzenia o powierzchnię wzrasta przy zbyt wolnym regulatorze PID. Zbyt długa reakcja powoduje także fałszywy odczyt wysokości poszczególnych detali na powierzchni. Za „szybki” regulator PID może doprowadzić do wzbudzenia układu mechanicznego i uderzenia o próbkę nawet na płaskiej powierzchni. Zbyt duże napięcie polaryzujące próbkę może powodować przejście w reżim emisji polowej, a nie balistycznego tunelowania. Duże napięcie polaryzujące może także zainicjować procesy elektrochemiczne związane z obecnością wody na powierzchni próbki. Źle przygotowane ostrze pomiarowe może odpowiadać za artefakty pomiarowe widoczne na obrazach mikroskopowych, np. efekt podwójnego ostrza. Podwójne ostrze może oznaczać nie tylko zwielokrotnienie tych samych detali widocznych na obrazach, jak również „przeskakiwanie” centrum tunelowania ostrza.

Podane czynniki będą rzutować na widmo prądu tunelowego obserwowanego w kontakcie tunelowym, a w efekcie możliwość uzyskania obrazów z rozdzielczością atomową. Przykład takiego widma, na którym ukazano „zły”, jak i „dobry” kontakt tunelowy zaprezentowano na rys. 3.18.

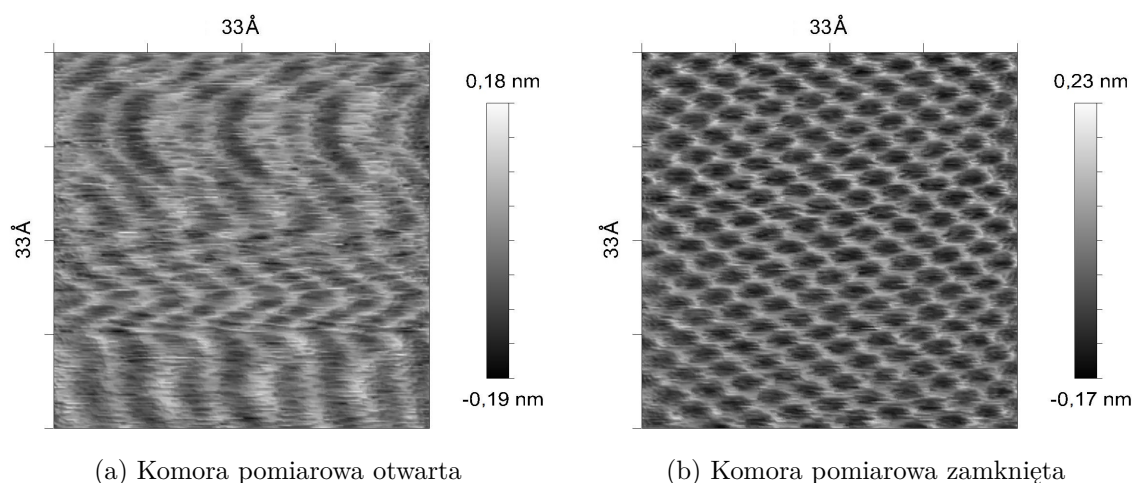


Rysunek 3.18: Przykłady złej i dobrej jakości widma prądu tunelowego. W wypadku złej jakości kontaktu tunelowego pomiar z rozdzielczością atomową nie był możliwy. W sytuacji dobrej jakości kontaktu tunelowego pomiar w skali atomowej był możliwy [badania własne].

Drgania mechaniczne i akustyczne

Wszystkie obiekty otaczające człowieka wykazują rezonans mechaniczny na określonej częstotliwości. Z definicji im obiekt mniejszy, tym jego częstotliwość rezonansowa jest wyższa. Budynek, most czy też ruch studentów po budynku można utożsamić ze źródłem drgań o niewielkiej częstotliwości, który może wpływać negatywnie na wynik przeprowadzonego pomiaru. Podobnie jako źródło zakłóceń należy traktować wszelkie źródła

drgań akustycznych. W celu minimalizacji czy też eliminacji wpływu tych źródeł konstruuje się komory pomiarowe lub też układy tłumienia drgań. Konstrukcje zrealizowane w ramach niniejszej rozprawy zostaną przedstawione w dalszej części pracy. Przykład wpływu drgań mechanicznych na pomiar w skali atomowej zaprezentowano na rys. 3.19. Zaprezentowane obrazy przedstawiają topografię powierzchni zarejestrowa-



Rysunek 3.19: Wpływ zakłóceń mechanicznych na pomiar mikroskopu w skali atomowej.

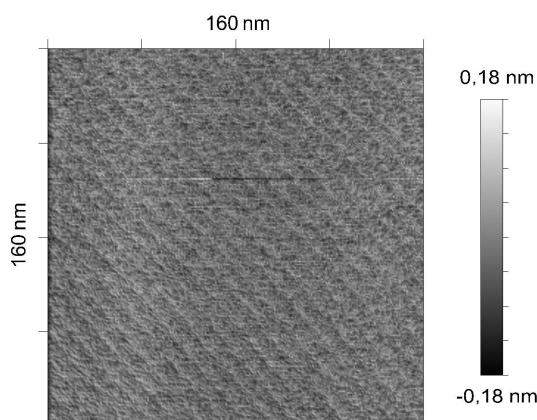
nych w mikroskopie STM w sytuacji, gdy komora pomiarowa jest otwarta (rys. 3.19a) oraz komora pomiarowa jest zamknięta (rys. 3.19b). W wypadku komory pomiarowej zamkniętej mikroskop jest odizolowany akustycznie od otoczenia. Jednocześnie środek ciężkości komory pomiarowej jest na tyle nisko, że nie wpływa negatywnie na działanie mikroskopu.

Zakłócenia elektroniczne

Szum elektroniczny jest jednym z najbardziej niepożądanych zakłóceń pochodzących od samej aparatury pomiarowej. Klasycznym przykładem zakłóceń elektronicznych jest obserwacja sygnału o częstotliwości sieci energetycznej wraz z harmonicznymi. Wynika on z błędów konstrukcyjnych czy też połączeniowych w obrębie podzespołów składowych mikroskopu. W efekcie na obrazach zarejestrowanych w mikroskopie STM mogą pojawić się artefakty, których eliminacja może być kłopotliwa. Przykład takich zakłóceń na obrazie STM zaprezentowano na rys. 3.20. W podanym przykładzie zaobserwowano sygnał pochodzący z zakłóceń sieci elektroenergetycznej na płaskiej powierzchni HOPG.

Aby określić, czy dany detal na obrazie mikroskopowym jest artefaktem elektronicznym należy pamiętać, że takie zakłócenie z natury jest sygnałem okresowym. Zatem zakłócenie to powinno skalować się wraz ze zmianą szybkości skanowania. Jeśli wraz ze zmianą szybkości skanowania, przy stałym polu skanowania, zmienia się ilość obserwowanych detali, wtedy najprawdopodobniej zakłócenie elektroniczne występuje na obrazie. Przy zmianie pola skanowania, zachowując szybkość skanowania, częstotliwość powtarzania się artefaktu pomiarowego nie powinna ulegać zmianie. Gdy częstotliwość powtarzania się szczegółów na obrazie ulega zmianie wraz ze zmianą pola skanowania, występowanie detali powierzchni jest najbardziej prawdopodobne. W podany sposób autor rozprawy weryfikował, czy obserwowane szczegóły w skali atomowej pochodzą od atomów powierzchni czy

też mają źródło w zakłóceniach elektroniki pomiarowej.



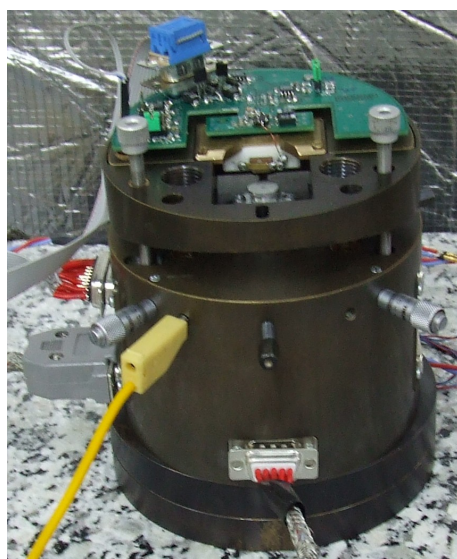
Rysunek 3.20: Przykład zakłóceń elektronicznych zarejestrowanych na obrazie powierzchni HOPG pochodzących z sieci energetycznej (50 Hz). W zaprezentowanym przypadku problem wyeliminowano poprawiając połączenia okablowania [badania własne].

3.4.5 Głowica skaningowego mikroskopu tunelowego

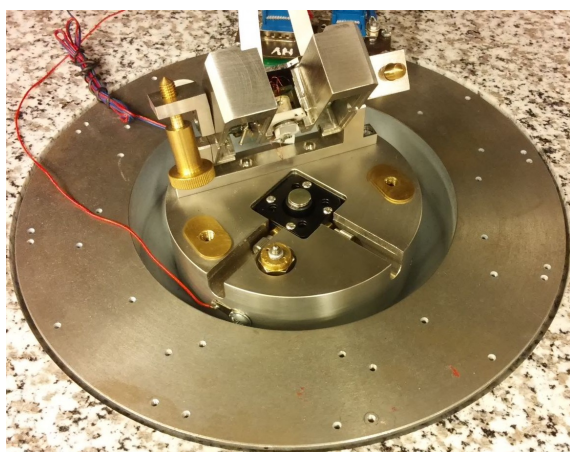
Głowica mikroskopu STM jest jednym z istotniejszych elementów składowych. Składa się ona z podstawy, na której umieszcza się badaną próbkę oraz głowicy właściwej, gdzie umieszczono przetwornik I/U wraz z układem polaryzacji próbki. Zależnie od wariantu skonstruowanej głowicy, skanowanie powierzchni próbki odbywa się za pomocą ruchomego ostrza pomiarowego, bądź też za pomocą ruchomej próbki. Oznacza to, że skaner piezoelektryczny znajduje się w podstawie lub też w głowicy właściwej. W trakcie realizacji niniejszej rozprawy powstało 11 wariantów (modyfikacji) głowic mikroskopu STM, z czego najważniejsze 3 zaprezentowano na rys. 3.21.

Pierwsza głowica mikroskopu STM powstała w 2011 r. (rys. 3.21a) i bazowała na mikroskopach AFM konstruowanych w ZN WEMIF PWr. Konstrukcja głowicy, a zwłaszcza jej niestabilność mechaniczna powodowała, że pomiar z rozdzielczością atomową nie był możliwy. Obrazowanie struktury atomowej na HOPG było możliwe od wariantu głowicy numer 2.

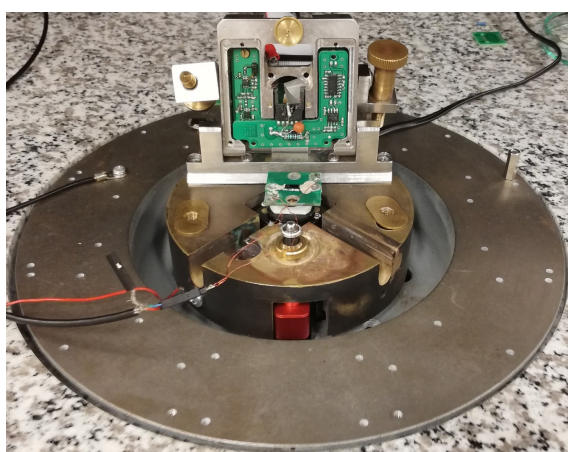
Głowice STM od wariantu numer 3 stanowiły oddzielną rodzinę mikroskopów. Jej finalnym reprezentantem był wariant 8 (rys. 3.21b). Cechą charakterystyczną głowic mikroskopu STM w wersji od 3 do 8 było umieszczenie skanera piezoelektrycznego w głowicy właściwej, a nie w podstawie. W ten sposób, podczas przeprowadzania pomiarów, ostrze porusza się nad skanowaną próbką. Próbką jest nieruchoma. Ten sposób działania wydaje się korzystny z punktu widzenia powtarzalności pomiarów, jak i dynamiki układu pomiarowego. Związane jest to z faktem, że uchwyt ostrza pomiarowego wraz z igłą pomiarową zachowuje tę samą wagę bez względu na badany obiekt. Zatem parametry rezonansowe układu można uznać za stałe w czasie. W wypadku, gdy na skanerze umieszczony jest uchwyt wraz z zamocowaną próbką, parametry rezonansowe układu mogą się zmieniać. Wiąże się to z różną masą próbki czy też różnymi stosowanymi uchwytami na próbkę. Wadą konstrukcji bazujących na ruchomym ostrzu jest ograniczone pole widzenia obszaru skanowanego przez ostrze pomiarowe. Związane jest to z ustawieniem ostrza w osi



(a) Wariant 1 – 2011 r.



(b) Wariant 8 – 2014 r.



(c) Wariant 11 – 2018 r.

Rysunek 3.21: Najistotniejsze warianty głowicy mikroskopu STM powstałych w trakcie niniejszej rozprawy. Rys. 3.21a, pierwszy wariant bazował na głowicy AFM. Rys. 3.21b, ostatni wariant głowicy STM, w którym skaner piezoelektryczny umieszczony był nad próbką wraz ze skanującym ostrzem. Rys. 3.21c ostatni wariant głowicy STM, w którym skaner piezoelektryczny umieszczony jest w podstawie głowicy, ostrze jest nieruchome podczas skanowania [opracowanie własne].

skanera piezoelektrycznego. Jest to szczególnie uciążliwe podczas poszukiwania obszaru skanowania, którego wymiary mogą być rzędu pojedynczych mikrometrów. Uciążliwość tą można zminimalizować, umieszczając ostrze pomiarowe poza osią skanera piezoelektrycznego. W efekcie część ostrza jest wysunięta poza obszar przesłaniany przez skaner. Odbywa się to kosztem zwiększonego błędu Abbego ograniczającego efektywny zakres ruchu skanera piezoelektrycznego w osi Z.

W celu zniwelowania niedogodności związanych z obserwacją skanowanego obszaru od wersji 9 głowicy, skaner umieszczono w podstawie, a na skanerze umieszcza się badaną próbkę. Konstrukcja ta była dalej rozwijana, której finalną wersję, 11, zaprezentowano na rys. 3.21c. Początkowe rysunki głowicy mikroskopu STM powstawały we współpracy z dr. inż. Pawłem Zawieruchą. Dalsze modyfikacje głowicy takie jak umieszczenie ostrza

mikroskopu STM w głowicy właściwej tak, aby możliwa była obserwacja próbki za pomocą kamery optycznej od góry stanowią własne rozwiązania autora niniejszej rozprawy.

3.4.6 Skaner piezoelektryczny

Skaner piezoelektryczny odpowiedzialny jest za ruch próbki lub też ostrza pomiarowego podczas badania powierzchni. Jego parametry uzależnione są od konstrukcji (piezostop, piezorurki) czy też od użytych materiałów piezoelektrycznych. Ruch skanera odbywa się dzięki zjawisku odwrotnego efektu piezoelektrycznego charakteryzującego się odkształceniem materiału pod wpływem przyłożonego napięcia elektrycznego.

W skonstruowanym mikroskopie STM wykorzystano skaner złożony z elementów w kształcie piezorurek. Taką konstrukcję jako pierwsi przedstawili G. Binnig i D. Smith [147], a ich zasadę działania szerzej opisał C. J. Chen [148, 149]. Sposób polaryzacji skanera piezoelektrycznego przedstawiono na rys. 3.22. Ruch skanera w osi X/Y oraz Z można opisać według poniższych wzorów:

$$\begin{aligned} dL_{XY} &= K_{XY}U \\ K_{XY} &= \frac{2\sqrt{2}d_{31}L_p^2}{\pi D_t t} \end{aligned} \quad (3.21)$$

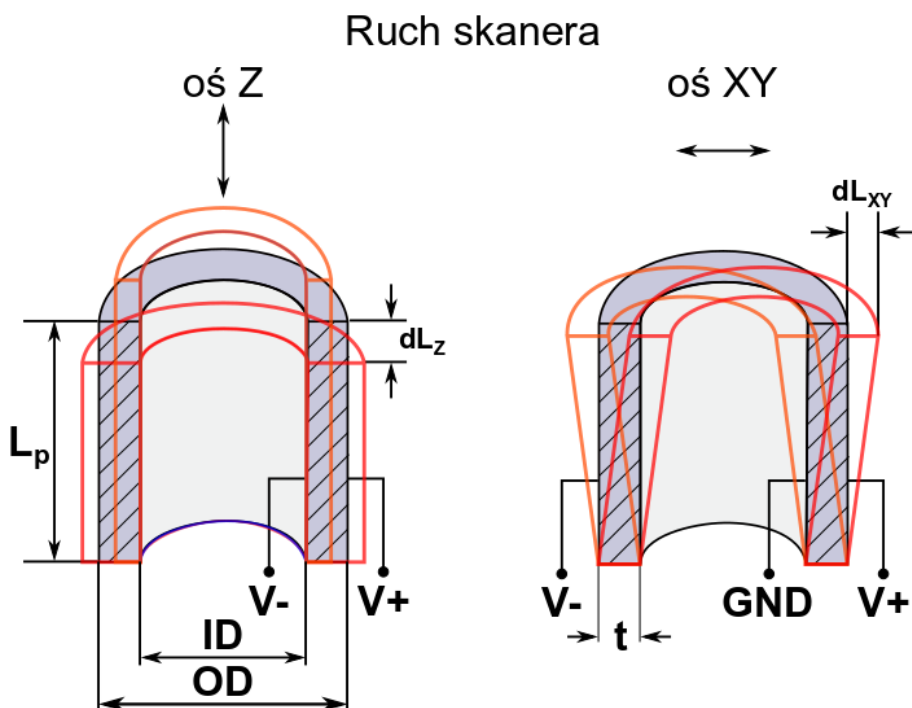
oraz

$$\begin{aligned} dL_Z &= K_Z U \\ K_Z &= \frac{2d_{31}L}{t} \end{aligned} \quad (3.22)$$

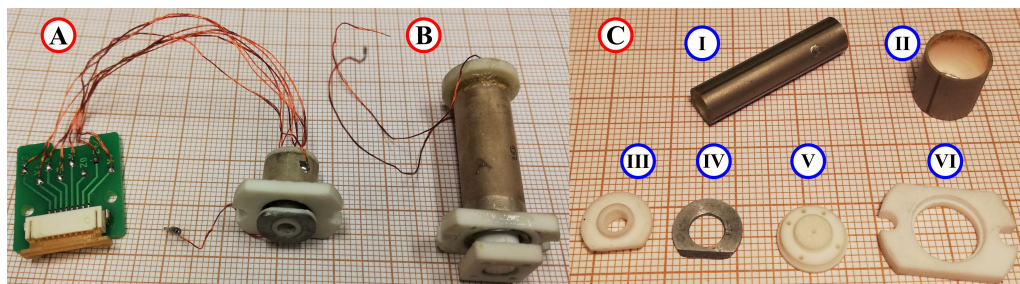
gdzie K_{XY} , K_Z – stałe skanera w osiach XY/Z, dL_{XY} , dL_Z – odkształcenie skanera w osiach XY/Z, L_p – długość ścianki piezorurki, d_{31} – współczynnik piezoelektryczny, $D_t = (OD + ID)/2$ – średnica piezorurki zdefiniowana jako średnia średnic zewnętrznej (OD) i wewnętrznej (ID) piezorurki, t – grubość ścianki piezorurki. Podane wartości będą dwa razy mniejsze, jeśli do jednej z elektrod polaryzujących zostanie przyłożony potencjał masy.

Konstrukcję skanera piezoelektrycznego zastosowanego w mikroskopie STM, przykładowy skaner AFM oraz elementy składowe skanera piezoelektrycznego zaprezentowano na rys. 3.23. Podczas konstrukcji skanera piezoelektrycznego stosowanego w mikroskopie STM konieczne było wzięcie pod uwagę czynników takich jak maksymalna częstotliwość skanowania, maksymalny zakres ruchu w osiach X/Y/Z, sposób polaryzacji elektrod czy też położenie elementów nieruchomych w skanerze (ostrze pomiarowe/próbka).

Częstotliwość skanowania (ilość linii pomiarowych na sekundę) uzależniona jest od wielkości skanowanego obszaru i waha się od ułamka (obszar około $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$) do 20 – 40 (obszar około $3 \text{nm} \times 3 \text{nm}$) linii na sekundę. Związane jest to zarówno z szybkością zastosowanej elektroniki, ale również konstrukcją skanera piezoelektrycznego (jego zakresu liniowej pracy i występowaniem rezonansów elementów piezoelektrycznych). Co do zasady, im wyższa częstotliwość rezonansowa skanera piezoelektrycznego, tym jest on „szybszy”. Istotnym jest, by częstotliwości harmoniczne sygnału aktywnego skanera nie pokrywały się z częstotliwościami rezonansowymi skanera. Wspomniany efekt można zredukować stosując sygnał sinusoidalny poruszający skaner zamiast powszechnie stosowanego sygnału

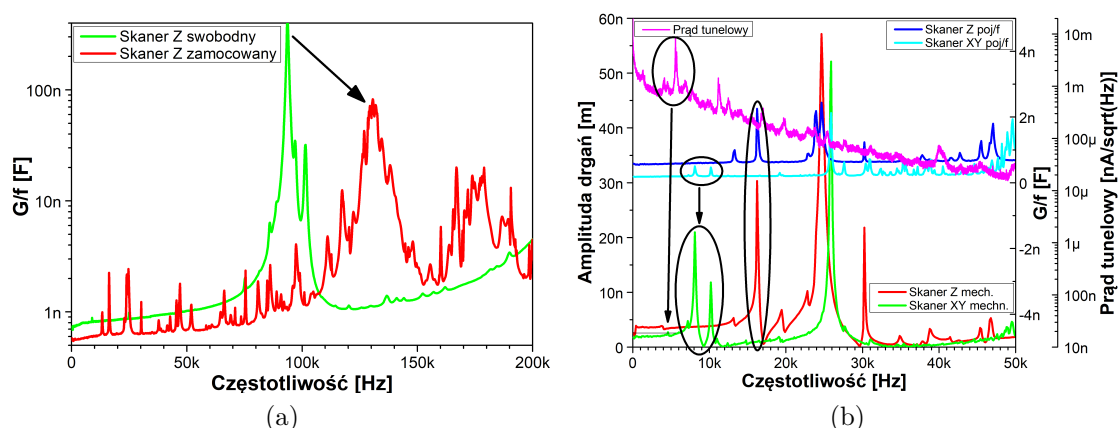


Rysunek 3.22: Budowa skanera piezoelektrycznego - sposób polaryzacji elektrod piezorurek [150].



Rysunek 3.23: Budowa skanera piezoelektrycznego. A) skaner skonstruowany do mikroskopu STM, B) Przykładowy skaner AFM, C) elementy składowe skanera, I – rurka wewnętrzna, II – rurka zewnętrzna, III – element izolacyjny skanera od próbki, IV – blaszka ekranująca, V – baza skanera, VI – mocowanie skanera do podstawy głowicy. [Współpraca przy wykonaniu skanerów, dr inż. Daniel Kopiec.]

piłoksztaltnego. Wymaga to jednak próbkowania nierównomiernego w czasie. Analizując częstotliwość drgań własnych skanera piezoelektrycznego należy wziąć pod uwagę nie tylko częstotliwość rezonansową elementów piezoelektrycznych, a także drgania rezonansowe układu komponentów I – VI zaprezentowanych na rys. 3.23. Konieczne może być także uwzględnienie masy dodanej elementów nieaktywnych mechanicznie, np. badanej próbki. Na rys. 3.24a zaprezentowano widmo impedancyjne piezoelektrycznej rurki stosowanej do pomiarów w osi Z ze skanera piezoelektrycznego. Widmo impedancyjne tego elementu rozważanego jako pojedynczy komponent zawiera zdecydowanie mniej rezonansów, aniżeli w sytuacji gdy jest on przytwierdzony. Strzałką zaznaczono prawdopodobne przesunięcie się rezonansu rurki piezoelektrycznej w kierunku wyższych częstotliwości na skutek zamocowania. Uwzględniając spadek amplitudy powyższe zachowanie wydaje się zgodne z intuicją. Równie złożone jest widmo rurki zewnętrznej i rurki wewnętrznej w skanerze przygotowanym do pracy (rys. 3.24b). Należy zauważyć, że pierwsze rezonanse skanera



Rysunek 3.24: Rys. 3.24a Porównanie widm rezonansowych rurki piezoelektrycznej służącej do pomiarów w osi Z, swobodnie leżącej i usztywnionej. Rys. 3.24b porównanie widma impedancyjnego oraz mechanicznego skanera gotowego do pomiarów wraz z widmem prądu tunelowego. [Współpraca w realizacji przedstawionych badań, dr inż. Daniel Kopiec [73].]

piezoelektrycznego (otoczone elipsami) można zaobserwować w przedziale częstotliwości 4 – 8 kHz. Dodatkowo, elipsami otoczono wybrane rezonanse zarejestrowane dla skanerów X/Y oraz Z w pomiarach elektrycznych, którym można przypisać odpowiednie rezonanse zarejestrowane w trakcie pomiarów mechanicznych. Te rezonanse, jak i inne w zakresie wyższych częstotliwości wydają się pokrywać z rezonansami zaobserwowanymi w widmie prądu tunelowego.

Każdy skaner piezoelektryczny charakteryzuje się swoim maksymalnym wychyleniem w osiach X, Y, oraz Z. Jak już wspomniano, maksymalny zakres ruchu skanera zależy będzie od jego wymiarów geometrycznych. Z tego też względu skanery piezoelektryczne w mikroskopach AFM, gdzie maksymalny zakres ruchu w osiach X/Y wynosi przynajmniej $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ są większe aniżeli w wypadku mikroskopów STM, gdzie typowy zakres ruchu wynosi około $400 \times 400 \text{ nm}^2$ (przykład: skaner AS-0.5 do mikroskopu Bruker MultiMode 8 [151]).

Kolejną zmienną rzutującą na maksymalne wychylenie skanera będzie maksymalne napięcie przyłożone do elektrod skanera oraz sposób polaryzacji elektrod. Z tego względu można wyróżnić skaner piezoelektryczny prezentowanego mikroskopu STM pracujący w następujących konfiguracjach:

1. Sygnały X/Y/Z podawane na rurkę wewnętrzną [na elektrodach podawane są sygnały odpowiednio (X- + Z), (X+ + Z), (Y- + Z), (Y+ + Z), rurka Z zwarta lub wykorzystana do eliminacji dryfu w osi Z. Maksymalne pole skanowania XY ok. $240 \text{ nm} \times 240 \text{ nm}$, Z ok. 65 nm.
2. Sygnały X/Y/Z podawane na rurkę wewnętrzną, dodatkowo sygnał Z podany na rurkę zewnętrzną. Maksymalne pole skanowania XY ok. $1200 \times 1200 \text{ nm}$, Z ok. 320 nm – 1000 nm.
3. Sygnały X/Y podawane na rurkę wewnętrzną, sygnał Z podawany na rurkę zewnętrzną. Maksymalne pole skanowania XY ok. $3600 \text{ nm} \times 3600 \text{ nm}$, Z do 1500 nm.

W każdej z zaprezentowanych konfiguracji pomiar z rozdzielczością atomową był możliwy. Konfiguracja 1 umożliwiała pomiar w najmniejszym obszarze ze względu na brak dodatkowego wzmocnienia sygnału X/Y. Zastosowanie dodatkowych wzmocnień sygnałów w osiach X/Y miało miejsce w konfiguracjach 2 i 3. Istnieje możliwość wyłączenia tych wzmocnień, a zatem obserwacja próbki w mniejszych obszarach skanowania. Konfiguracja 1 okazała się niepraktyczna do pomiaru membran grafenowych, gdzie konieczny był duży ruch skanera piezoelektrycznego zarówno w osiach X, Y jak i Z. W codziennych pomiarach zewnętrzna rurka skanera piezoelektrycznego w konfiguracji 1 została wykorzystana do eliminacji dryfu w osi Z, co zostanie opisane w dalszej części rozprawy. Konfiguracja 2 powstała w wyniku dodatkowego wzmacniania sygnału XY kosztem sygnału Z podawanego na piezorurkę wewnętrzną. W efekcie konieczne okazało się wykorzystanie rury zewnętrznej w celu uzyskania wystarczającego ruchu w osi Z. Rozwiązaniem alternatywnym okazała się praca w konfiguracji 3 (typowej w mikroskopie AFM), gdzie sygnały X/Y oraz Z zostały rozdzielone. Podane wyżej rejestrowane pola skanowania wynikały z obserwacji skanów kalibracyjnych przeprowadzanych zarówno z rozdzielczością atomową, jak i w polach skanowania powyżej 1000 nm. Rzeczywiste ugięcia skanera piezoelektrycznego w osiach X/Y, z uwagi na błąd Abbego, mogło być mniejsze. Wynika to z faktu, że element umieszczony na skanerze (próbka/ostrze) nie bierze czynnego udziału w ruchu skanera piezoelektrycznego – stanowi ramię przymocowane do jego powierzchni. Zagadnienie to przedstawiała w swojej rozprawie dr inż. Agata Masalska [152].

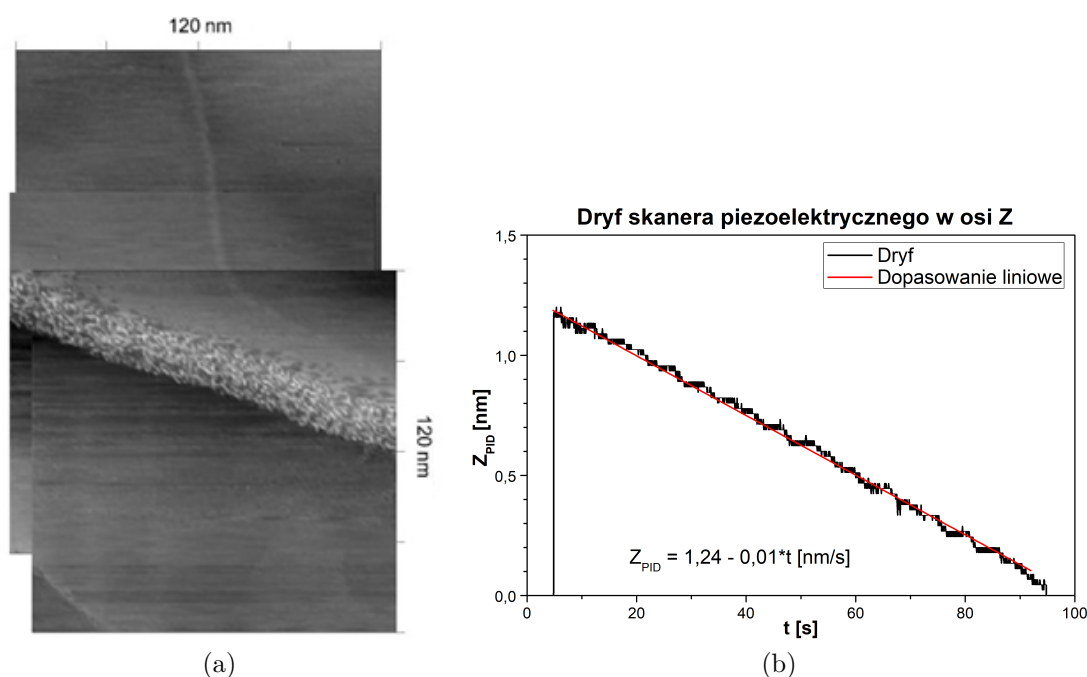
Prezentowany skaner piezoelektryczny i jego charakteryzacja elektryczna i mechaniczna powstawała we współpracy z dr. inż. Danielem Kopcem. Charakteryzacja pracy skanera piezoelektrycznego w mikroskopie STM, jak i działania serwisowe związane z naprawą skanera piezoelektrycznego stanowią prace własne autora rozprawy.

Dryf w skaningowym mikroskopie tunelowym [153]

Dryf w wypadku mikroskopu STM objawiać się będzie przesuwaniem skanowanego obszaru w osi X oraz Y pomiędzy kolejnymi pomiarami czy też zbliżaniem/oddalaniem ostrza pomiarowego od mierzonej powierzchni (dryf w osi Z). Przykład dryfu w osiach X, Y oraz Z pokazano na rys. 3.25. O ile wpływ dryfu w osiach X/Y może zostać zredukowany przez skanowanie w większym polu, a następnie przetworzenie uzyskanego obrazu czy też stosowanie układów niwelujących dryf, o tyle w osi Z jest to utrudnione ze względu na obecność pętli sprzężenia zwrotnego.

Dryf w skaningowym mikroskopie tunelowym może pochodzić z następujących źródeł:

- Dryf termiczny całej głowicy STM – w wyniku poboru ciepła od elementów elektronicznych może dochodzić do zmian temperatury głowicy. Niejednorodne nagrzanie głowicy, może skutkować przesuwaniem się ostrza skanującego po badanej powierzchni. Współczynnik rozszerzalności liniowej stali wynosi $12 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, co może oznaczać przesunięcie, w osiach X/Y, rzędu 60 nm na każdy °C.
- Dryf termiczny w obrębie kontaktu tunelowego – prąd tunelowy płynący między ostrzem pomiarowym a badaną powierzchnią jest rzędu od setek pikoamperów do dziesiątek nanoamperów. Biorąc pod uwagę wielkość obszaru tunelowania elektronów oznacza to gęstość prądu do 100 kA/m². Tak duża gęstość prądu może lokalnie podgrzewać powierzchnię.

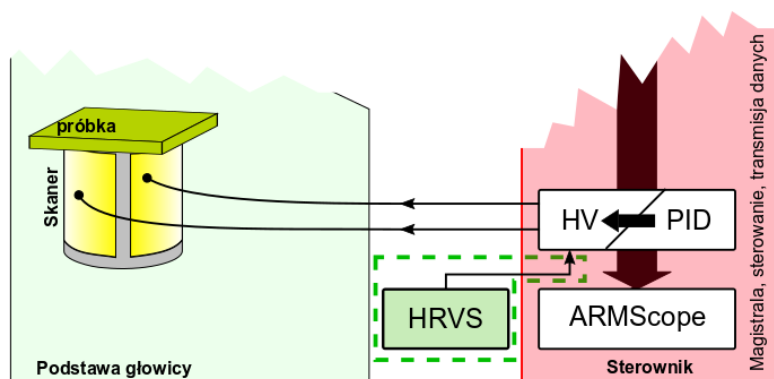


Rysunek 3.25: Przykład dryfu w osiach X, Y oraz Z. Rys. 3.25a trzykrotny pomiar tego samego obszaru na powierzchni HOPG trwał łącznie 130 minut. Ukazuje on przesunięcie skanowanego obszaru o 10 nm w osi X i 70 nm w osi Y. Na rys. 3.25b przedstawiono oscylogram ukazujący dryf w osi Z w czasie 90 s. Aproksymacja liniowa pozwala oszacować dryf w osi Z na około 6 Å/min [153] [badania własne].

- Relaksacja skanera dielektrycznego – pod wpływem zmian napięcia przyłożonego do elektrod skanera piezoelektrycznego skaner ulega odkształceniu. Wywołuje to ruch ostrza (alternatywnie próbki) podczas pomiaru. W wypadku ustania zmian napięcia przyłożonego do elektrod następuje zatrzymanie ruchu skanera piezoelektrycznego, niemniej w wyniku relaksacji dielektrycznej przez pewien czas występuje niewielki dryf.
- Montaż mierzonego preparatu, bądź też igły pomiarowej w sposób niestabilny mechanicznie.

Dryf w osiach X/Y powoduje przesunięcie obserwowanego obszaru w trakcie długotrwałego eksperymentu. W osi Z dryf powoduje zbliżanie/oddalanie od mierzonej powierzchni. Dryf w osi X/Y zarejestrowany w mikroskopie STM [154] pokazano na rys. 3.25a, natomiast dryf w osi Z przedstawiono na rys. 3.25b. Na rys. 3.25a zauważyć można uskok o wysokości około 10 warstw atomowych na powierzchni HOPG zarejestrowany kilkakrotnie w łącznym czasie 130 minut. W trakcie eksperymentu nastąpiło przesunięcie obrazowanej powierzchni względem ostrza skanującego o około 10 nm w osi X oraz o około 70 nm w osi Y. Przekłada się to na dryf $\sim 5\text{--}6$ Å/min. Na rys. 3.25b zarejestrowano sygnał z regulatora PID zarejestrowany w czasie około 90 sekund, gdy mikroskop nie wykonywał żadnego skanu. Na podstawie kształtu krzywej z_{PID} można wywnioskować, że regulator PID kompensując dryf w osi Z „zbliża się” ostrzem do próbki. Oszacowany na tej podstawie dryf w osi Z wynosi 0,1 Å/s. Doniesienia literaturowe wskazują, że zastosowanie złożonych algorytmów kompensujących niweluje dryf do poziomu 0.008 Å/min (w osi Z)

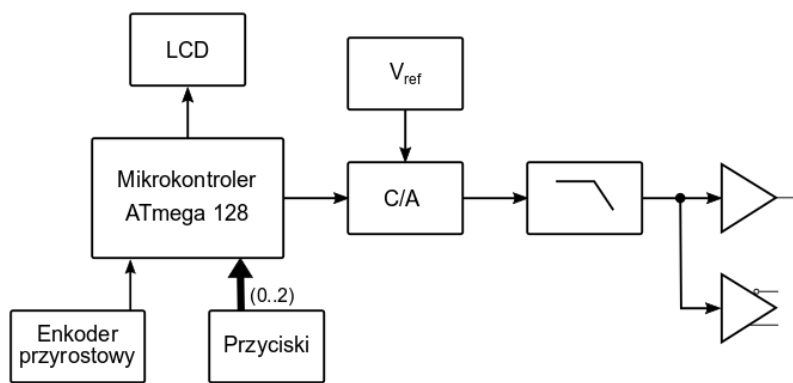
do $0.05 \text{ \AA/s}$ (w osi X/Y) [155, 156].



Rysunek 3.26: Schemat ideowy mikroskopu STM, w którym dodano zespół eliminacji dryfu w osi Z (HRVS).

3.4

Autor rozprawy wykorzystując głowice STM w wersjach od numeru 3 do numeru 8 ograniczył się wyłącznie do minimalizacji dryfu w osi Z. Związane jest to z wykorzystaniem w tych głowicach wariantu polaryzacji skanera piezoelektrycznego numer 1. Dryf w osi Z minimalizowano poprzez dodanie lub odjęcie składowej stałej od bieżącej wartości z wyjścia regulatora PID. W tym celu wykonano wzmacniacz sumacyjny oraz źródło napięciowe o podwyższonej rozdzielczości nastaw (ang. *high resolution voltage source*, HRVS). Powstały dwie wersje tego urządzenia. Pierwsza powstała we współpracy z mgr. inż. Rafałem Kramkiem, druga we współpracy z inż. Ngo Quang Si [157, 158] (autor rozprawy był opiekunem merytorycznym oraz technicznym w trakcie realizacji prac inżynierskich). Konfigurację mikroskopu STM wykorzystującą HRVS przedstawiono na rys. 3.26.



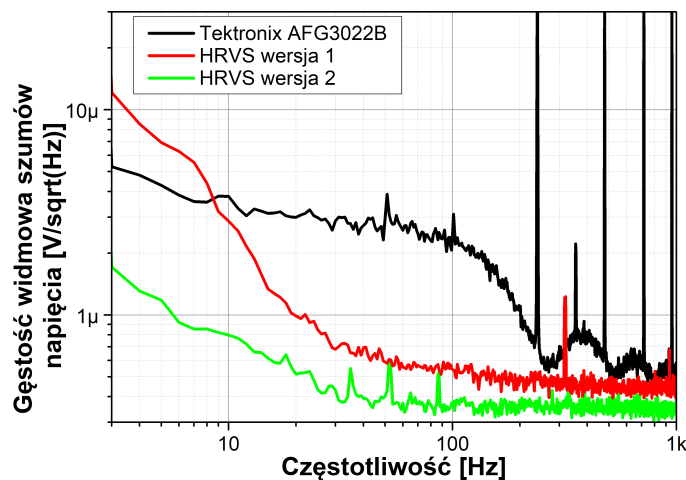
Rysunek 3.27: Schemat blokowy sterowanego źródła napięciowego HRVS w wersji 2 [współpraca mgr inż. Rafał Kramek, inż. Ngo Quang Si].

Schemat blokowy wersji 2 HRVS przedstawiono na rys. 3.27. Kontrola nad HRVS odbywa się za pośrednictwem mikrokontrolera ATmega128 firmy Microchip. Regulacja napięcia wyjściowego możliwa jest za pomocą enkodera przyrostowego. Jako źródło napięcia wykorzystano 16-bitowy przetwornik C/A AD5570, na wyjściu którego dołączono dolnoprzepustowy filtr w układzie Sallen-Key'a o częstotliwości odcięcia 20 Hz. Na wyjściu HRVS zamontowano wyjścia unipolarne oraz różnicowe. Regulacja napięcia wyjściowego odbywa się w zakresie $\pm 10 \text{ V}$ ze sterowanym krokiem 1, 10 i 100 mV. Za pomocą przekazników możliwe jest odłączenie wyjść układu.

Ocenę przydatności HRVS do zastosowania w mikroskopie STM dokonano poprzez wykonanie pomiarów testowych według tab. 3.1:

Tablica 3.1: Rodzaje wykonanych pomiarów testowych HRVS

rodzaj pomiaru	HRVS, wersja 1	HRVS, wersja 2
gęstość widmowa szumów napięciowych	+	+
pomiar stabilności czasowej	+	
pomiar stabilności temperaturowej		+



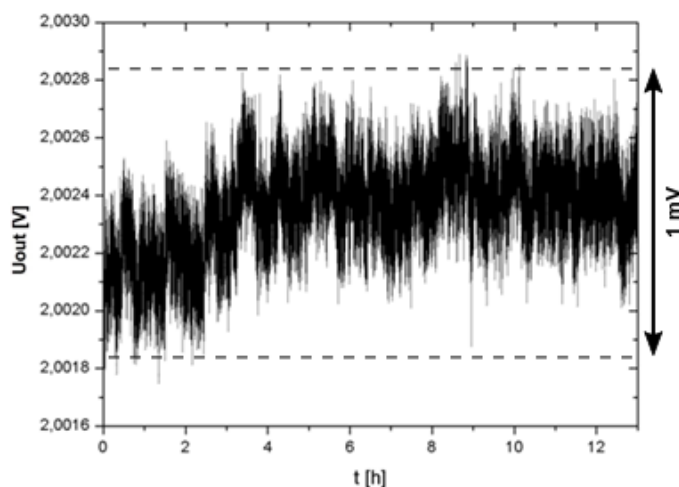
Rysunek 3.28: Gęstość widmowa szumów napięcia skonstruowanego źródła HRVS i stosowanego dotychczas komercyjnego generatora funkcyjnego Tektronix AFG3022B [badania własne].

Na rys. 3.28 przedstawiono wykres gęstości widmowej szumów HRVS w zakresie od 2,5 do 10 kHz. W wersji 2 widoczna jest znaczna poprawa parametrów szumowych porównaniu do wersji 1, jak i komercyjnego generatora funkcyjnego (Tektronix AFG3022B). Napięcie skuteczne szumów wyznaczone w zakresie częstotliwości do 10 kHz wyniosło $37 \mu\text{V}_{\text{RMS}}$, co przy stosowanych czułościach skanera piezoelektrycznego przekłada się na szum w osi Z $0,1 \text{ pm}_{\text{RMS}}$.

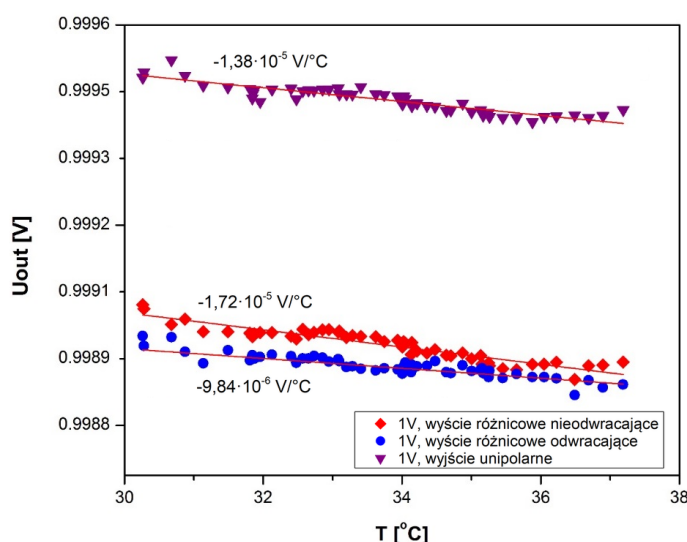
Wyniki pomiarów stabilności czasowej HRVS przedstawiono na rys. 3.29. Na wyjściu HRVS ustawiono napięcie 2 V, które rejestrowano za pomocą multimetru cyfrowego Picotest M3500A. Pomiar trwał 13 godzin, a punkty pomiarowe rejestrowano co 2 sekundy. W tym czasie napięcie wyjściowe zmieniło się o mniej niż 1 mV. Średnie napięcie wyjściowe wynosiło $2.00289 \text{ V} \pm 170 \mu\text{V}$, co odpowiada przesunięciom skanera piezoelektrycznego w osi Z o $0,47 \text{ pm}$.

Wyniki pomiaru stabilności temperaturowej HRVS przedstawiono na rys. 3.30. Pomiar odbywał się poprzez rejestrację napięcia wyjściowego z HRVS za pomocą jednostki akwizycji danych Keysight HP34970A wyposażonej w moduł 34901A. Płytką HRVS była grzana i chłodzona w zakresie temperatur od 38°C do 30°C . Najwyższa zmiana napięcia wynosiła $17,2 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$. Otrzymana wartość była zgodna z notą katalogową układu AD5570.

Wyliczone parametry szumowe i stabilność czasowa były dużo mniejsze od dryfu w osi Z obserwowanego w mikroskopie STM. W rezultacie zasadnym było zastosowanie źródła HRVS do kompensacji dryfu mikroskopu STM w osi Z. HRVS w działaniu przedstawiono na rys. 3.31. Ostrze pomiarowe znajdowało się w kontakcie tunelowym, badaną

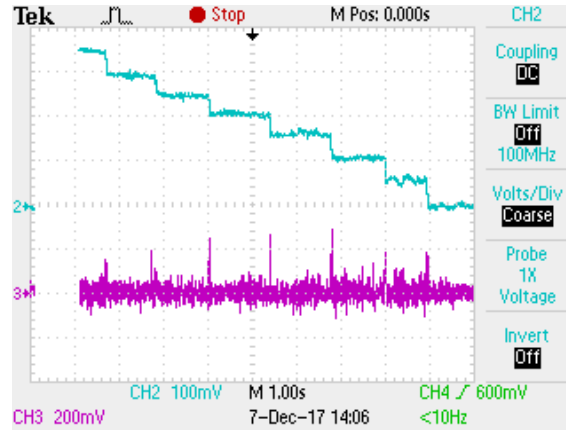


Rysunek 3.29: Pomiar stabilności czasowej HRVS. W przeciągu 13 godzin napięcie wyjściowe zmieniło się o mniej niż 1 mV [współpraca inż. Ngo Quang Si].



Rysunek 3.30: Pomiar stabilności temperaturowej HRVS dla wyjścia unipolarnego i poszczególnych wyjść różnicowych. Płytką chłodzona [współpraca inż. Ngo Quang Si].

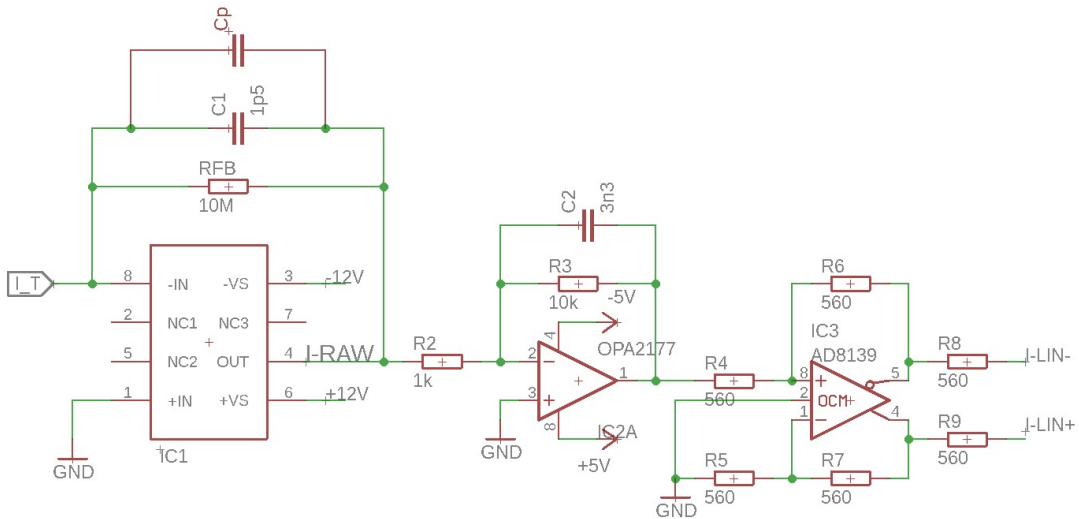
powierzchnią było HOPG, a próbkę spolaryzowano napięciem 100 mV. Krok napięciowy HRVS ustawiono na 10 mV. Na oscylogramie CH2 oznacza kanał Z_{PID} służący do pomiaru topografii. CH3 to uchyb regulacji prądu tunelowego ustawionego na 1 nA. Do pomiarów użyto przetwornika I/U o wzmacnieniu $1 \cdot 10^8$ A/V (0,1 V/nA). Na rys. 3.31, na kanale Z_{PID} widocznych jest 7 kroków wykonanych za pomocą źródła HRVS. Jeden krok spowodował przesunięcie się skanera Z_{PID} o około 50 mV, co odpowiada oddaleniu się ostrza pomiarowego od badanej powierzchni o około 150 pm podczas skanowania. Kanał uchybu regulacji ukazuje krótkie impulsy sugerujące zmianę prądu tunelowego podczas działania HRVS. Nie wpływają one na jakość kontaktu tunelowego, co można wywnioskować po jednostajnym przebiegu sygnału uchybu regulacji pomiędzy poszczególnymi krokami HRVS.



Rysunek 3.31: Źródło HRVS w działaniu. CH2 – kanał Z_{PID} służący do pomiaru topografii, CH3 – uchyb regulacji. Na kanale Z_{PID} widocznych jest 7 kroków wykonanych za pomocą HRVS. Jeden krok, wykonany na zakresie 10 mV, odpowiadał zmianie sygnału Z_{PID} o około 50 mV, co odpowiadało ruchowi skanera piezoelektrycznego o 0,15 nm [badania własne].

3.4.7 Przetwornik prąd/napięcie z układem polaryzacji próbki

Układ przetwornika I/U stanowi jeden z istotniejszych układów elektronicznych w mikroskopie STM. Od stabilności jego działania, zwłaszcza stopnia wejściowego, zależeć będzie możliwość rejestracji obrazów z rozdzielczością atomową. Przetwornik ten zaprojektowano jako układ dwustopniowy (rys. 3.32) o następującej charakterystyce przetwarzania U_{IU} :



Rysunek 3.32: Schemat przetwornika I/U stosowanego w mikroskopie STM.

$$U_{IU} = -I_t \cdot R_{FB} \cdot K_{II} \quad (3.23)$$

gdzie R_{FB} to rezystor w sprzężeniu zwrotnym przetwornika I/U, a K_{II} to wzmacnienie drugiego stopnia wzmacniającego. Wyjście drugiego stopnia przetwornika I/U podłączone jest do bufora różnicowego mającego na celu przesyłanie sygnałów do sterownika mikroskopu STM. Pomiary w mikroskopie STM przeprowadza się przy prądach od femtoamperów aż do kilkunastu, kilkudziesięciu nanoamperów. Oznacza to, że wzmacnienie prądu, zależnie od zadanego prądu pomiarowego powinno wynosić od 10^6 do 10^{12} nA/V. Dobierając

wzmocnienie przetwornika I/U należy wziąć pod uwagę nie tylko wzmocnienie prądu, lecz także właściwości szumowe czy też pasmo przenoszonych sygnałów. Napięcie skuteczne szumu termicznego (Johnsona-Nyquista) U_n elementów rezystancyjnych opisane jest wzorem:

$$U_n = \sqrt{4k_b T R_{FB} df} \quad (3.24)$$

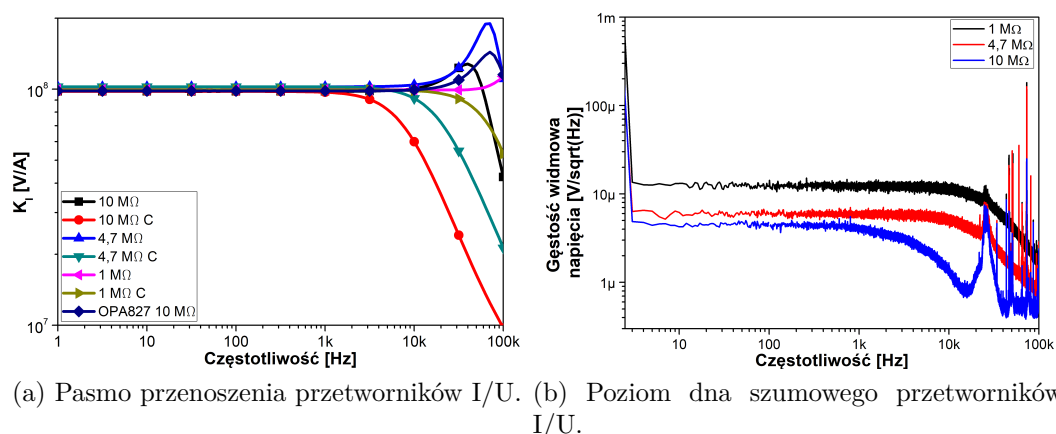
gdzie k_b to stała boltzmana, T temperatura w Kelwinach, R_{FB} rezystancja, df pasmo przenoszenia. Największy wkład w końcowy szum przetwornika I/U będzie miał stopień wejściowy, który choć zmienia się z logarytmem rezystancji, będzie następnie mnożony w II stopniu. Zatem lepsze parametry szumowe wykaże przetwornik o większym wzmocnieniu w I stopniu aniżeli w II stopniu, przy tym samym wzmocnieniu efektywnym. Należy jednak pamiętać, że ze wzrostem rezystancji coraz większy wpływ na pasmo przenoszenia odgrywać zaczynają pojemności pasożytnicze C_p :

$$f = \frac{1}{2\pi R_{FB} C_p} \quad (3.25)$$

Typowa pojemność pasożytnicza rezystorów wynosi 200 fF, a więc rezystor 100 M Ω będzie ograniczał pasmo przetwornika do maksymalnie ~ 8 kHz. W rzeczywistości pasmo ulegnie większemu zwężeniu po zastosowaniu równoległej do rezystora pojemności zapobiegającej wzbudzeniu się układu pomiarowego. Z uwagi na wykorzystanie mikroskopu STM w pomiarach w trybie STP, gdzie zachodzi konieczność przenoszenia sygnałów o częstotliwości 20–30 kHz, w niniejszej rozprawie wykonano serię trzech przetworników o rezystancjach w pierwszym stopniu od 1 M Ω do 10 M Ω , które w II stopniu miały wzmocnienie takie, aby uzyskać efektywne wzmocnienie $1 \cdot 10^8$ A/V ($K_I I = 10, 22, 100$). Bazowały one na wzmacniaczu OPA129 o wejściowym prądzie polaryzacji 100 fA. Ponadto skonstruowano jeden układ przetwornika I/U bazujący na wzmacniaczu OPA827, który miał wyższy prąd polaryzacji, lecz jednocześnie miał dużo szersze pole wzmocnienia niż OPA129. Wykonane przetworniki zweryfikowano sprawdzając ich pasmo przenoszenia (rys. 3.33a) i charakterystyki szumowe (rys. 3.33b). W wypadku pasma przenoszenia porównano dodatkowo zachowanie przetworników I/U z/bez kondensatora ograniczającego częstotliwość graniczną I stopnia wzmacniającego ($C \sim 3,3$ pA).

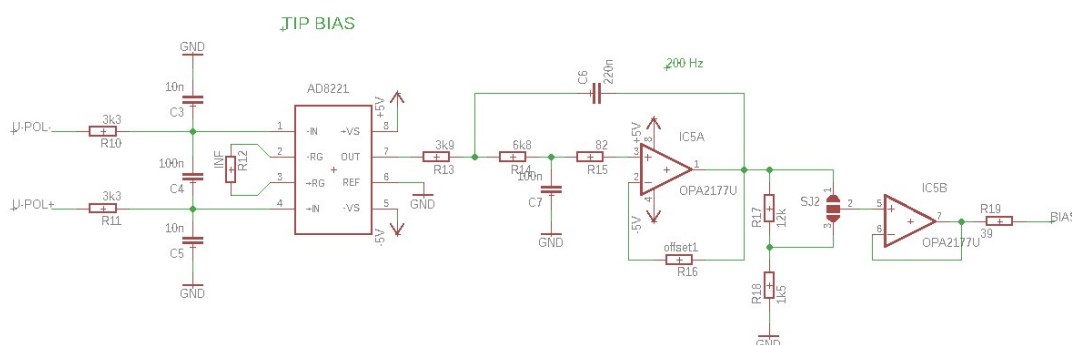
Wszystkie przetworniki bez kondensatora ograniczającego charakteryzowały się pasmem przenoszenia pozwalającym na pracę z sygnałami do około 80 kHz. Odbywa się to kosztem wystąpienia zjawiska nazywanego „gain peaking” i wynikającego z występowania pojemności pasożytniczych rezystora w I stopniu wzmacniającym [159]. Po zastosowaniu kondensatora, zjawisko to nie występuje, z tym jednak że pasmo przenoszenia zostaje silnie ograniczone (rys. 3.33a).

Integralną częścią płytki przetwornika I/U był układ polaryzacji próbki (rys. 3.34). Układ ten został zintegrowany z głowicą tak, aby ścieżka związana z napięciem przykładanym do próbki była jak najkrótsza. Układ ten ma za zadanie zamianę przesyłanego sygnału różnicowego na sygnał unipolarny, a następnie jego odfiltrowanie. Opcjonalnie napięcie polaryzujące próbkę może być podzielone w stosunku zadanym przez konstruktora. Następnie poprzez bufor wyjściowy napięcie jest przykładane do próbki. Na rys. 3.35 przedstawiono najnowszy wariant przetwornika I/U wykorzystywany w mikroskopie STM.



Rysunek 3.33: Charakterystyki częstotliwościowe (rys. 3.33a) i szumowe (rys. 3.33b) przetworników I/U wykonanych do mikroskopu STM. „C” w legendzie oznacza przetwornik z kondensatorem ograniczającym częstotliwość dolną I stopnia wzmacniającego. Podbicie dna szumowego w zakresie częstotliwości od 20 do 40 kHz to artefakt z karty pomiarowej.

3.4



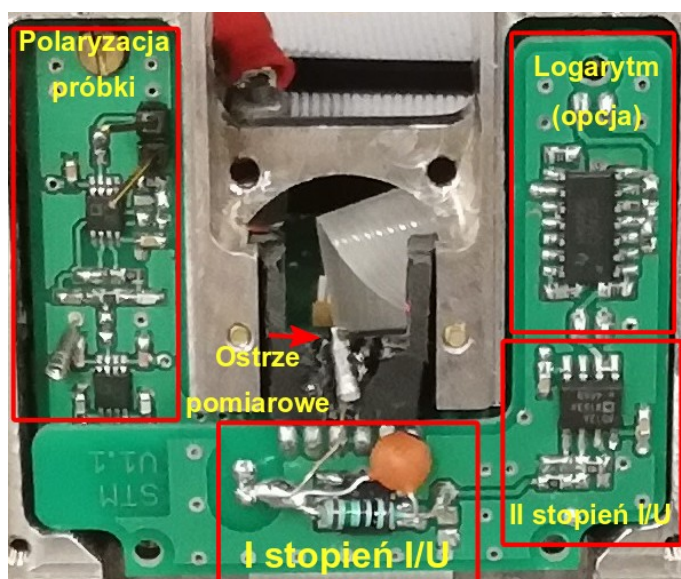
Rysunek 3.34: Układ polaryzacji próbki w skaningowym mikroskopie tunelowym.

Układ przetwornika I/U do głowicy mikroskopu STM w wersji 1 i 2 zaprojektował i wykonał mgr inż. Adam Piotrowicz. W wypadku głowic mikroskopu STM w wersji od 3 do 8 autor niniejszej rozprawy opracował nową rodzinę przetworników I/U przystosowanych do nowej konstrukcji głowicy właściwej. Najnowsza wersja głowicy mikroskopu STM wykorzystuje przetwornik I/U opracowany przez mgr. inż. Michała Babija, w którym wymieniono różnicowe układy wyjściowe. Autor rozprawy montował i uruchamiał ww. konstrukcję. W zdecydowanej większości pomiarów autor rozprawy wykorzystywał w mikroskopie STM liniowy przetwornik I/U. W części badań wykorzystywano dodatkowy układ logarytmujący znajdujący się na oddzielnej karcie.

3.4.8 Karta trasowania sygnałów w skaningowym mikroskopie tunelowym

Karta trasowania sygnałów w mikroskopie STM (rys. 3.36) służy jako element pośredniczący w przekazywaniu sygnałów z/do głowicy, jak i pomiędzy niektórymi kartami w sterowniku STM:

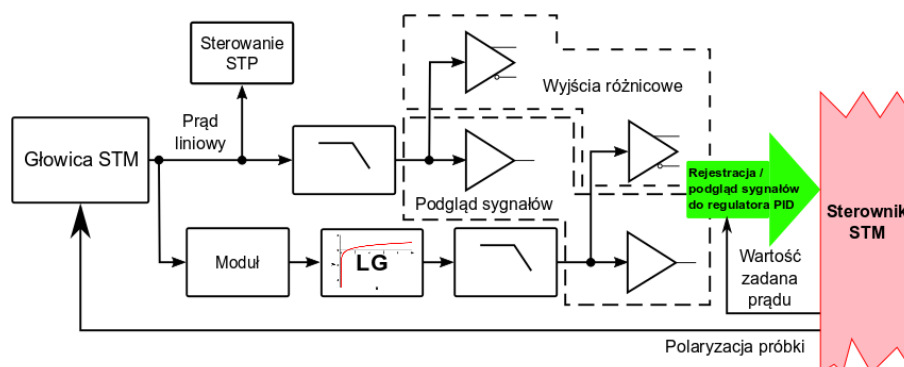
- sygnały przekazywane do głowicy mikroskopu STM;



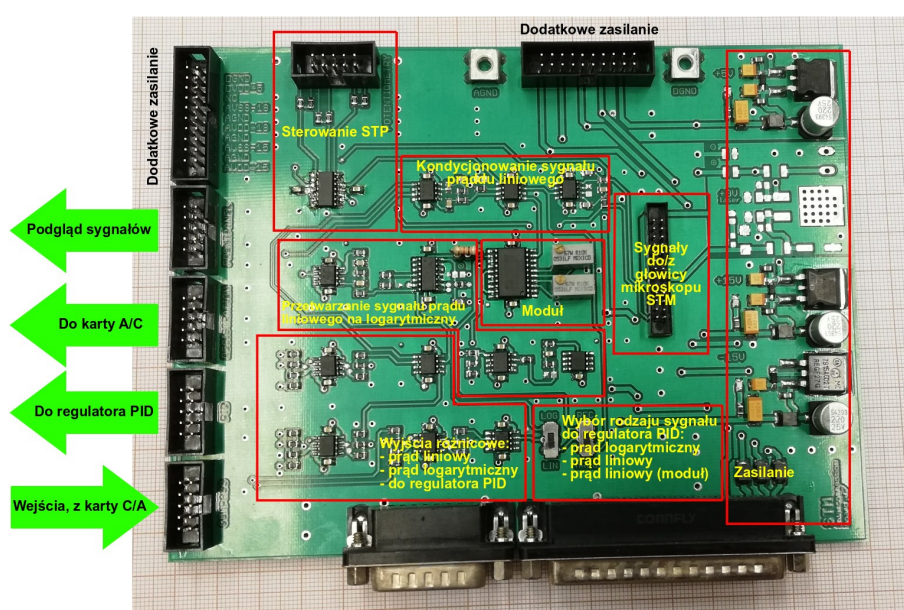
Rysunek 3.35: Konstrukcja przetwornika I/U ze zintegrowanym układem polaryzacji próbki wykorzystywana w najnowszej konstrukcji mikroskopu STM. Układy wyjściowe znajdują się na spodniej płytce. Pierwotna konstrukcja zaprojektowana przez autora rozprawy została następnie zmodyfikowana przez mgr inż. Michała Babija.

polaryzacja próbki;

- sygnały pobierane z głowicy mikroskopu STM;
prąd tunelowy liniowy;
- sygnały pobierane z karty przetworników C/A;
polaryzacja próbki;
wartość zadana prądu tunelowego;
- sygnały przekazywane do rejestracji przez kartę przetworników A/C;
prąd tunelowy w skali liniowej;
prąd tunelowy w skali logarytmicznej;
sygnał topografii z regulatora PID
- sygnały przekazywane do regulatora PID;
prąd liniowy w skali liniowej lub logarytmicznej;
wartość zadana prądu tunelowego;
- wyjścia monitorujące;
prąd tunelowy w skali liniowej;
prąd tunelowy w skali logarytmicznej;
sygnał topografii z regulatora PID
- pomocnicze napięcia zasilające;
- niefiltrowany sygnał prądu tunelowego na potrzeby STP;



(a) Schemat blokowy karty trasowania sygnałów w mikroskopie STM.



(b) Wykonana karta trasowania sygnałów.

Rysunek 3.36: Karta trasowania sygnałów w skanującym mikroskopie tunelowym. Rys. 3.36a schemat blokowy ukazujący istotne komponenty składowe karty. Rys. 3.36b zdjęcie wykonanej karty z zaznaczonymi poszczególnymi blokami funkcjonalnymi. LG oznacza układ logarytmujący [współpraca mgr inż. Adrianna Graja; opracowanie własne].

Należy zaznaczyć, że najnowsza wersja przetworników I/U w głowicy mikroskopu tunelowego nie posiada wbudowanych układów logarytmujących prąd tunelowy. Aby obniżyć możliwą moc rozpraszaną w głowicy mikroskopu STM, wszystkie potrzebne elementy do wytworzenia sygnału logarytmicznego zostały przeniesione na kartę trasowania sygnałów. Na potrzeby układu logarytmującego dodatkowo umieszczono układ realizujący moduł sygnału wejściowego (na bazie układu AD630), jak i układ logarytmujący (na bazie układu LOG112).

Autor niniejszej rozprawy brał udział w pracach związanych z projektem i konstrukcją karty trasowania sygnałów w mikroskopie STM, realizowanych w trakcie pracy dyplomowej inżynierskiej mgr inż. Adrianny Graji. Autor rozprawy sprawował również nadzór merytoryczny nad realizacją powyższej karty. Przystosowanie niniejszej karty do pracy w trybie STP stanowi oryginalne rozwiązanie autora rozprawy.

3.4.9 Pozycjonowanie próbki

Układ pozycjonowania próbki służy do przemieszczania próbki względem ostrza pomiarowego w celu zgrubnego wyznaczenia obszaru skanowania przed rozpoczęciem pomiaru. Zastosowanie takiego elementu podyktowane zostało koniecznością precyzyjnego wyszukiwania membran grafenowych, w odległościach rzędu pojedynczych mikrometrów. Ręczne ustawianie próbki byłoby kłopotliwe lub wręcz niemożliwe. W wypadku konwencjonalnych mikroskopów tunelowych powyższa funkcjonalność choć nie obowiązkowa, tu okazała się konieczna. Do pozycjonowania próbki zastosowano przesuw optyczny SCP05 firmy Thor-Labs zapewniający ruch w osiach X/Y w zakresie 1 mm i ruch o $250\text{ }\mu\text{m}$ przy jednym obrocie śruby mikrometrycznej (rys. 3.37). Choć przesuw ten mógł stanowić dodatkowe źródło drgań i dryfów mechanicznych, nie zauważono istotnego negatywnego wpływu na uzyskiwane obrazy w skali atomowej.

3.4



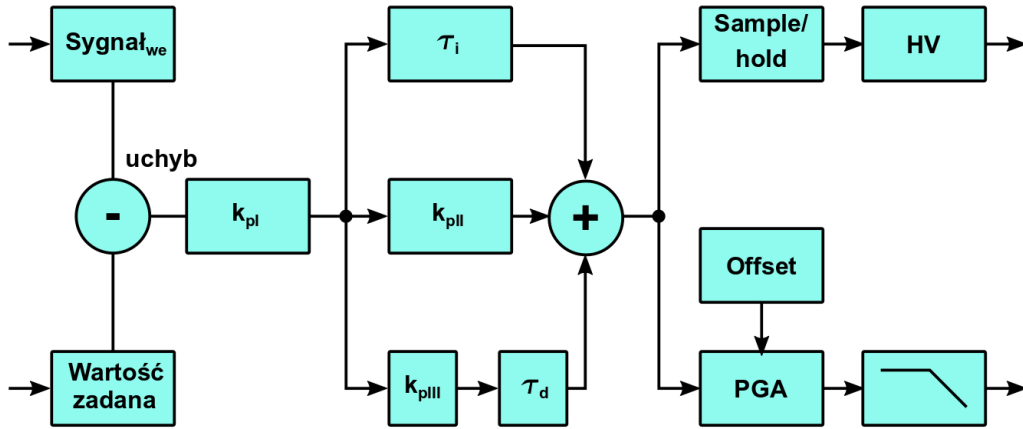
Rysunek 3.37: Układ pozycjonowania próbki bazujący na przesuwie optycznym firmy Thor-Labs [160] zamocowany w podstawie głowicy mikroskopu STM. Przedstawiona podstawa wykorzystywana była w trakcie pomiarów STM w trybie skanującego ostrza [współpraca dr inż. Paweł Zawierucha; opracowanie własne].

Pierwotny projekt podstawy głowicy stworzony został przez dr. inż. Pawła Zawieruchę. Nie przewidywał on możliwości montażu skanera piezoelektrycznego w podstawie głowicy. Modyfikacje podstawy głowicy, tak, aby możliwe było umieszczenie skanera piezoelektrycznego w przesuwie pozycjonującym próbkę stanowi oryginalne rozwiązanie autora rozprawy.

3.4.10 Regulator proporcjonalno-całkująco-różniczkujący

Regulator PID w mikroskopii SPM wykorzystywany jest do utrzymywania stałego oddziaływania pomiędzy sondą pomiarową a badaną powierzchnią. W wypadku mikroskopu STM będzie to natężenie prądu przepływającego między próbką a ostrzem pomiarowym. Prądem tym steruje się poprzez utrzymanie odległości ostrze-badana powierzchnia na stałym poziomie. Oznacza to, że wyjście z tego urządzenia będzie kreśliło profil obserwowanej powierzchni. Wyposażając mikroskop STM o dodatkową aparaturę pomiarową zawierającą regulator PID, wyjście z takiego regulatora będzie odpowiadało innej analizowanej

wielkości (np. w trybie STP - potencjał powierzchniowy bezpośrednio nad ostrzem).



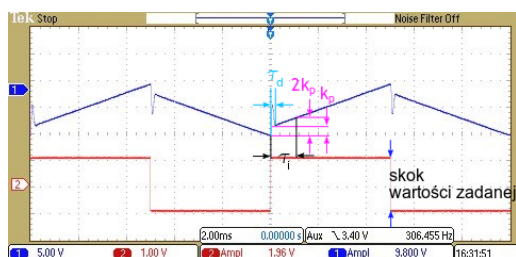
Rysunek 3.38: Schemat blokowy regulatora PID wykorzystywanego w opisywanym mikroskopie STM.

Schemat blokowy regulatora PID wykorzystywanego w mikroskopie STM przedstawiono na rys. 3.38. Jest to regulator analogowy o sterowaniu cyfrowym realizujący zmodyfikowany algorytm klasycznego regulatora PID:

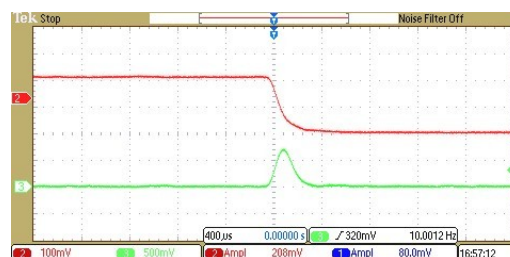
$$u(t) = k_{pI} \left[k_{pII} \cdot \epsilon(t) + \frac{1}{\tau_i} \int_0^t \epsilon(t) dt + k_{pIII} \tau_d \frac{d\epsilon(t)}{dt} \right], \quad (3.26)$$

gdzie k_{pI} , k_{pII} to sterowane niezależnie elementy członu proporcjonalnego, k_{pIII} dodatkowy dzielnik członu różniczkującego, T_i stała czasowa członu całkującego, T_d stała czasowa członu różniczkującego. Poszczególne człony modyfikowane były za pomocą 256 pozycyjnego (8 bitowego) potencjometru cyfrowego AD5263 o rezystancji 20 kΩ. Kondensatory członu całkującego i różniczkującego realizujące wraz z potencjometrem cyfrowym stałe czasowe były wymienne, przy czym typowe stosowane pojemności wynosiły 220–330 nF (człon całkujący) lub 10–68 nF (człon różniczkujący). Regulator PID wyposażono w układ sample-hold służący do pomiarów w trybie stałej odległości ostrzebadana powierzchnia. W celu minimalizacji działania regulatora PID w trybie otwartej pętli sprzężenia zwrotnego i minimalizacji prawdopodobieństwa uderzenia ostrza o powierzchnię podczas ponownego zamykania pętli, kartę regulatora PID wyposażono w klucz elektroniczny zwierający sygnał uchybu do potencjału masy. Karta regulatora PID zawiera szereg wyjść służących do rejestracji (wyjścia różnicowe), monitorowania (wyjścia unipolarne), jak i sterujące (do karty HV). Istnieje możliwość, aby wyjście rejestracyjne dodatkowo wzmacniać czy też filtrować. dopełnieniem konstrukcji stanowiło dedykowane oprogramowanie napisane w języku C#. Na przestrzeni lat szereg osób pracował nad rozwojem kart regulatora PID w ZN WEMiF PWr, niemniej autor rozprawy brał udział w modyfikacji schematu elektrycznego karty, jak i oprogramowania.

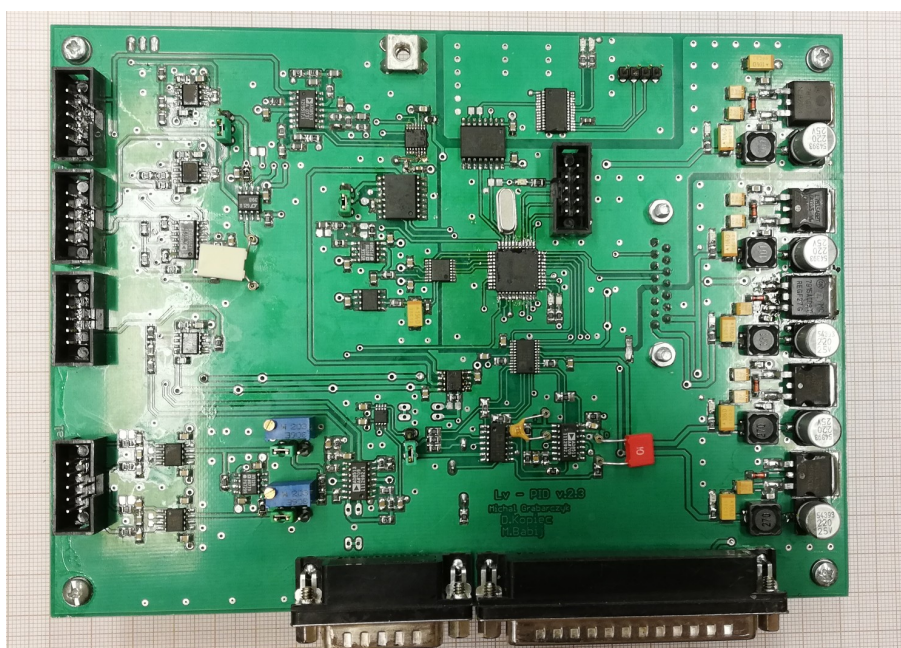
Przykład działania karty regulatora PID przedstawiono na rys. 3.39. Rys. 3.39a ukazuje regulator PID pracujący w otwartej pętli sprzężenia zwrotnego. Na wejście regulatora PID (kanał 2) podawano przebieg prostokątny o amplitudzie 1 V. Na wyjściu regulatora (kanał 1) rozpoznać można działanie poszczególnych członów. Człon całkujący odpowiedzialny jest za monotoniczny wzrost sygnału wyjściowego, w momencie gdy przebieg prostokątny utrzymuje stałą wartość napięcia równą 1 V. Człon różniczkujący odpowiada



(a) Działanie regulatora PID w otwartej pętli sprzężenia zwrotnego.



(b) Działanie regulatora PID w zamkniętej pętli sprzężenia zwrotnego.



(c) Wykonana karta PID

Rysunek 3.39: Działanie regulatora PID wykorzystywanego w mikroskopie STM. rys. 3.39a Regulator PID w otwartej pętli sprzężenia zwrotnego, gdzie widać działanie wszystkich członów – kanał 1, odpowiedź regulatora PID; kanał 2, sygnał wejściowy regulatora PID (przebieg prostokątny). Rys. 3.39b regulator PID w zamkniętej pętli sprzężenia zwrotnego – kanał 2, wyjście regulatora PID, kanał 3, sygnał uchybu (stała czasowa wynosi około $400 \mu\text{s}$). rys. 3.39c Zdjęcie wykonanej karty PID [badania własne].

za impuls napięciowy widoczny podczas szybkiej zmiany amplitudy przebiegu prostokątnego z -1 V do $+1 \text{ V}$. Człon proporcjonalny odpowiada za składową stałą, od której człon całkujący rozpoczyna monotoniczny narost napięcia wyjściowego. Na rys. 3.39b pokazano regulator PID pracujący w zamkniętej pętli sprzężenia zwrotnego. W odpowiedzi na zmianę wartości zadanej regulatora PID, sygnał wyjściowy (kanał 2) zmienia swoją wartość. Sygnał uchybu (kanał 3) będący miarą niedoregulowania dąży do zera w odpowiedzi na zadane pobudzenie. Jednocześnie można oszacować stałą czasową regulatora wynoszącą około $400 \mu\text{s}$. Na rys. 3.39c zaprezentowano wykonaną kartę PID. Podstawowe parametry regulatora PID zestawiono w tab. 3.2.

Tablica 3.2: Podstawowe parametry regulatora PID.

parametr	wartość minimalna	wartość maksymalna
K_p^*	0,02	1
τ_i^*	44 μs	4,40 ms
τ_d^*	13,60 μs	1,36 ms
dodatkowy podział członu różniczkującego	0,05	1
$*K_p$ - stosując dwie gałęzie proporcjonalne τ_i - kondensator 68 nF τ_d - kondensator 220 nF		

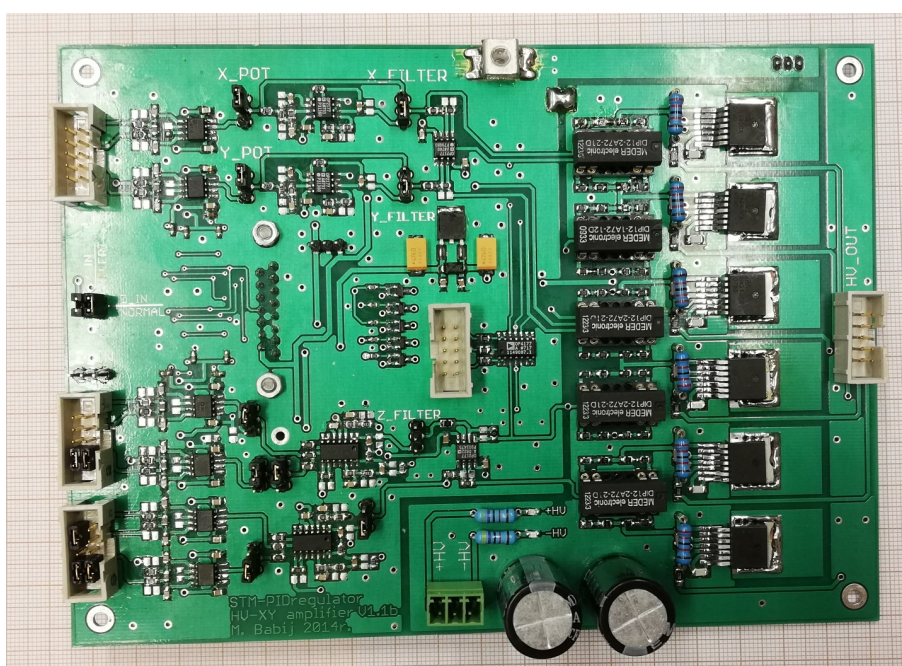
3.4.11 Wzmacniacze wysokonapięciowe

W trakcie konstruowania i modyfikacji mikroskopu STM wykonano trzy rodzaje kart wzmacniaczy wysokonapięciowych. Wszystkie rodzaje kart umożliwiały wystawienie napięć sterujących zarówno do piezorurki wewnętrznej, jak i piezorurki zewnętrznej. Do piezorurki wewnętrznej przykładano sumę napięć $X+Z/Y+Z$, natomiast do rurki zewnętrznej przykładano potencjał masy, napięcie Z , lub też napięcie z HRVS służące do eliminacji dryfu w osi Z . Zasadniczą różnicą pomiędzy projektowanymi kartami były rodzaje wzmacniaczy wysokonapięciowych stosowanych na wyjściu z kart. Początkowo wykorzystywano wzmacniacze TI OPA445 pracujące z napięciami zasilania do ± 45 V, następnie APEX PA340 (maksymalne napięcie zasilania ± 350 V), a w najnowszej wersji zastosowano APEX PA240 (maksymalne napięcie zasilania ± 350 V). W praktyce maksymalne napięcie wyjściowe z karty wzmacniaczy HV wynosiło ± 115 V. Pierwsza karta, ze względu na ograniczone maksymalne napięcie wyjściowe umożliwiała obserwacje powierzchni wyłącznie w obszarze $240 \text{ nm} \times 240 \text{ nm}$. Możliwość zwiększenia maksymalnego pola skanowania uzyskano w kartach bazujących na układach firmy APEX. Maksymalne pola skanowania ulegały stopniowemu wzrostowi z uwagi na stosowane różne wzmocnienia $X/Y/Z$, konfiguracji polaryzacji elektrod na skanerze piezoelektrycznym, a przede wszystkim z uwagi na potrzeby pomiarowe. Możliwości konfiguracyjne poszczególnych kart HV, i orientacyjne maksymalne pola skanowania uzyskane za pomocą poszczególnych kart zaprezentowano w tab. 3.3. Biorąc pod uwagę dodawanie sygnałów X/Y oraz Z istotne jest, by po wzmocnieniu ich suma nie przekraczała wartości napięcia zasilania.

Tablica 3.3: Konfiguracje wzmocnień HV używane w skonstruowanym mikroskopie STM.

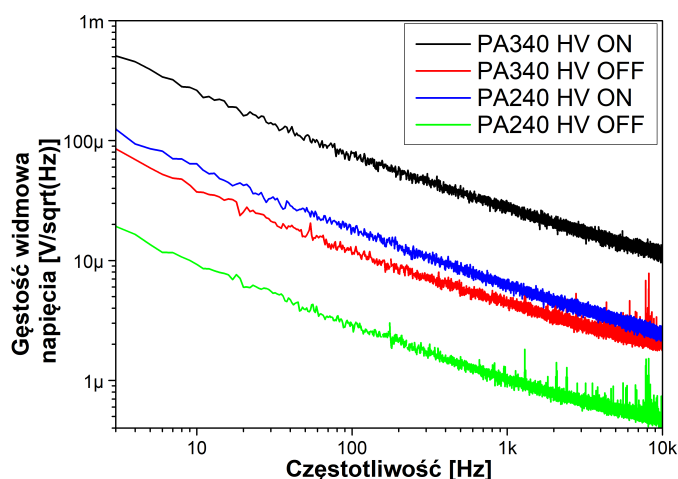
wariant	I (OPA445)	II (PA340)	III (PA240)
rurka wewnętrzna	$X/Y+Z$	$X/Y+Z$ lub X/Y	X/Y
rurka zewnętrzna	masa/eliminacja dryfu	masa/eliminacja dryfu/ Z	Z
wzmocnienie HV X/Y	brak	tak	tak
wartość wzmocnienia X/Y	-	5 / 6 lub 10	10
wartość wzmocnienia Z (wewn.)	5	7.5 lub brak	brak
wartość wzmocnienia Z (zewn.)	15	10 lub 15	15
maksymalne uzyskane pole skanowania	$240 \mu m \times 240 \mu m$	$3600 \mu m \times 3600 \mu m$	$3600 \mu m \times 3600 \mu m$

Każda z kart HV była zbudowana w podobny sposób. Sygnały wejściowe (X/Y/Z) można było podzielić za pomocą 10-bitowych potencjometrów cyfrowych, po czym (opcjonalnie) sygnały przechodziły przez dolnoprzepustowy filtr 4-biegunowy Sallen-Key'a, którego częstotliwość graniczną ustawiono na 10 kHz. Następnie sygnały podawano na wzmacniacze wysokonapięciowe, gdzie kanały X/Y oraz Z sumowano i/lub wzmacniano. Sterowanie ustawieniami karty odbywało się za pomocą aplikacji zintegrowanej ze sterowaniem regulatorem PID. Na rys. 3.40 przedstawiono finalną wersję karty HV pracującej na układach APEX PA240.



Rysunek 3.40: Finalna wersja karty HV pracującej w mikroskopie STM i bazującej na układach APEX PA240. W porównaniu do karty HV pracującej ze wzmacniaczami APEX PA340 różni się wyłącznie użytymi wzmacniaczami wysokonapięciowymi [współpraca mgr inż. Michał Babij; opracowanie własne].

Autor niniejszej rozprawy uruchomił i charakteryzował karty wykorzystujące wzmacniacze APEX PA340 i APEX PA240. Pokazał również, jak istotne jest stosowanie niskoszumowych układów elektronicznych, pomiarowych i sterowania. Przykładowe widmo szumów wyjściowych zarejestrowane dla kart wzmacniaczy HV wyposażonych we wzmacniacze APEX PA340 i PA240 zamieszczono na rys. 3.41. Widoczna jest blisko 10-krotna różnica w zarejestrowanym szumie napięcia wyjściowego bez względu na fakt, czy w kartach wzmocnienie wysokonapięciowe jest włączone („HV ON”) czy wyłączone („HV OFF”). Zwrócić uwagę należy na fakt, że gęstość widmowa napięcia wyjściowego z karty HV wykorzystującej wzmacniacze PA240, nawet przy włączonym wzmocnieniu wysokonapięciowym wykazuje szum wyjściowy zbliżony do karty z wzmacniaczami PA340 z wzmocnieniem napięciowym wyłączonym. Wpływ różnicy poziomu szumów napięcia wyjściowego na szum rejestrowany w trakcie pomiarów STM zaprezentowano w podrozdziale 3.4.20.



Rysunek 3.41: Widma szumów napięcia wyjściowego kart wzmacniaczy wysokonapięciowych, w których wykorzystywano wzmacniacze APEX PA340 i APEX PA240. Na widmach poszczególnych kart przedstawiono szum wyjściowy przy wzmocnieniu wysokonapięciowym włączonym, jak i wyłączonym [badania własne].

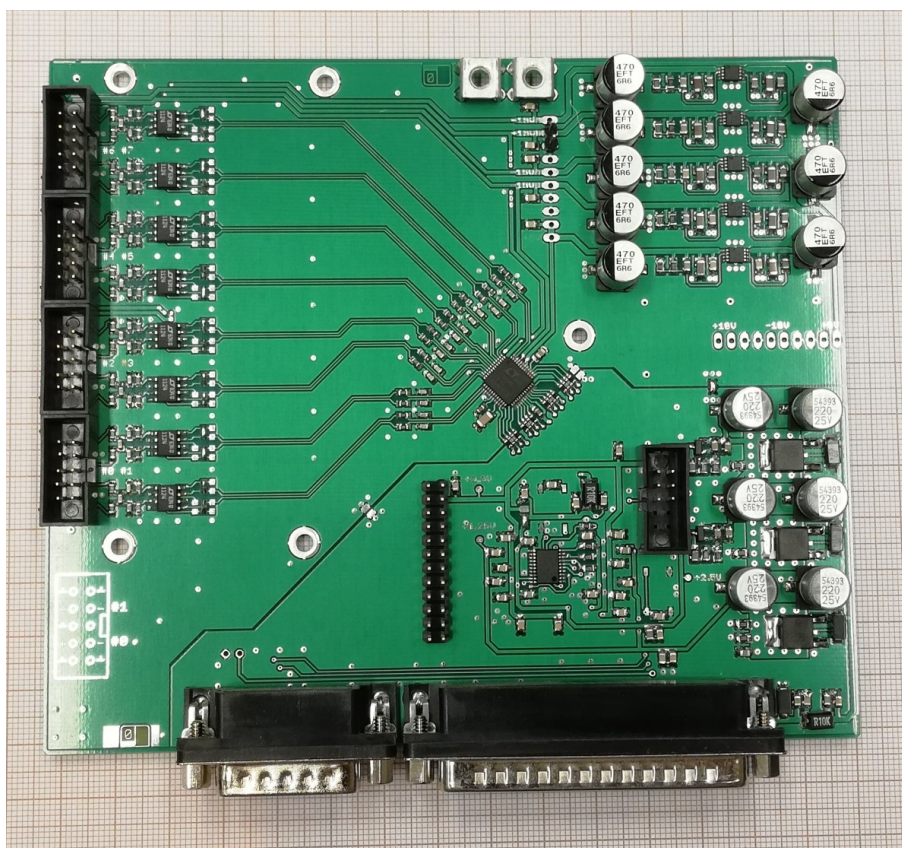
3.4.12 Karta przetworników analogowo-cyfrowych

Rozpoczynając konstrukcję opisywanego mikroskopu STM, do rejestracji mierzonych sygnałów wykorzystywano kartę 14-bitowych przetworników A/C bazującą na przetworniku AD7865 [154,161]. Karta ta umożliwiała rejestrację 8 kanałów. Najmniejszy możliwy do zarejestrowania sygnał za pomocą takiej karty wynosił teoretycznie 1,2 mV (zakres napięć wejściowych ± 10 V), uwzględniając szum cyfrowy, efektywna wartość była nieco większa. W 2012 roku sterownik mikroskopu STM uzupełniono o 2-kanałową kartę przetworników 16-bitowych bazującą na przetworniku LTC1608, co poprawiło rozdzielczość mikroskopu.

Karty te, biorąc pod uwagę czułości skanerów piezoelektrycznych podczas pomiarów w polach skanowania mniejszych niż 10 nm, były wystarczające, aby rejestrować obrazy struktury atomowej badanych powierzchni. Rozdzielczość ta była jednak niesatysfakcjonująca, do pomiarów w trybie STP, zwłaszcza, jeśli gradient potencjału przyłożonego do próbki był niewielki (np. 2 mV/ μm). Od 2017 roku karty 14- i 16-bitowe zastąpiono 8-kanałową kartą 18-bitową (rys. 3.42, przetwornik A/C LTC2348), która umożliwiła bezpośredni pomiar sygnałów z rozdzielczością 76 μV (realnie 110 μV). Konstrukcja karty 18-bitowej umożliwiała równoczesne zapamiętanie i przetwarzanie wszystkich sygnałów analogowych poddawanych konwersji na postać cyfrowej oraz uśrednianie odczytywanego sygnału bez spowalniania pracy całego systemu (aż do 128 uśrednień). Wspomniane udogodnienia nie były możliwe w przypadku wcześniejszych wersji kart. Projekt karty 18-bitowych przetworników A/C wykonany został przez dr. inż. Tomasza Piaseckiego. Autor niniejszej rozprawy brał udział w uruchamianiu i wdrażaniu powyższej karty w sterownikach mikroskopu STM/AFM stosowanych w zakładzie Nanometrologii.

3.4.13 Karta przetworników cyfrowo-analogowych

Karta przetworników C/A (rys. 3.43), potocznie nazwana „Kompas” w mikroskopie STM pełni dwojaką funkcję. Po pierwsze służy do sterowania ruchem skanera piezoelektrycznego (ostrza pomiarowego) w osiach X/Y, a także wykorzystywana jest do zadawania napięć



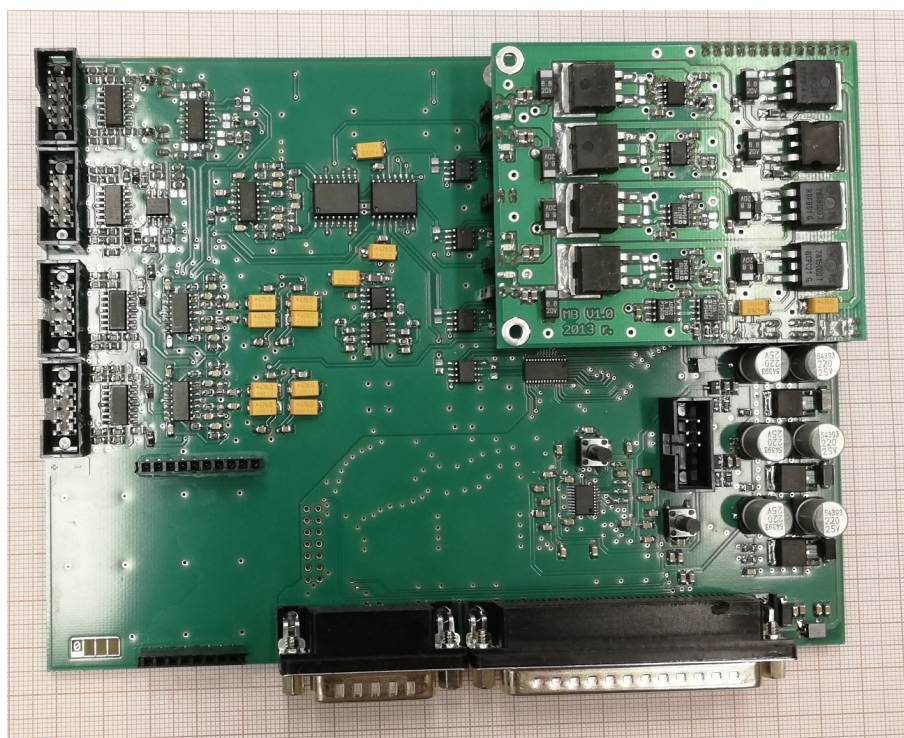
Rysunek 3.42: 8-kanalowa 18-bitowa karta A/C wykorzystywana w mikroskopie STM [współpraca dr inż. Tomasz Piasecki].

koniecznych wewnątrz mikroskopu (wartość zadana w regulatorze PID) i obrębie próbki (napięcie polaryzujące, gradient potencjału). Wszystkie wyjścia kart (łącznie 8 kanałów) pozwalają na pracę z sygnałami w zakresie ± 10 V. Kanały sygnałowe odpowiedzialne za ruch w osiach X/Y pracują tak, że możliwe jest dowolne sterowanie pozycją, jak i obrotem bieżącego obszaru skanowania w odniesieniu do maksymalnego pola skanowania. Odbywa się to dzięki sumowaniu składowych X oraz Y z uwzględnieniem kątów obrotu. Wszystkie wyjścia z karty przetworników C/A stosowanej w mikroskopie STM zostały zaprojektowane jako różnicowe. Projekt karty przetworników C/A wykonany został przez mgr. inż. Macieja Rudka. Autor niniejszej rozprawy brał udział w montażu, uruchamianiu i wdrażaniu powyższej karty wykorzystywanej w sterowniku mikroskopu STM.

3.4.14 Sterownik silnika zbliżania zgrubnego

Proces zbliżania się ostrza pomiarowego do badanej próbki warunkuje jakość kontaktu tunelowego i stabilność pomiaru podczas eksperymentu. Zbyt szybkie zbliżanie może skutkować fizycznym kontaktem ostrza pomiarowego z próbką, a w efekcie nieodwracalne uszkodzenie obu obiektów. Zbyt wolne zbliżanie będzie nieefektywne i skutkuje stratą czasu. Konieczne było zatem odpowiednie sterowanie silnikiem zbliżania zgrubnego.

Do roku 2018 mikroskop STM do zbliżania zgrubnego wykorzystywał stałoprądowy silnik liniowy. Silnik ten obracał śrubę mikrometryczną, a jego sterowanie odbywało się za pomocą impulsów prostokątnych o zmiennym wypełnieniu. Sterowanie ruchem silnika



Rysunek 3.43: Karta przetworników C/A [współpraca mgr inż. Maciej Rudek].

za pomocą paczki impulsów o niewielkim wypełnieniu pozwalało na uzyskanie efektywnego ruchu w osi Z na poziomie 80 nm. Taka praca okazywała się nieefektywna, gdy ostrze znajdowało się w kontakcie tunelowym z próbką. Stosowanie pojedynczego kroku o niewielkim wypełnieniu nie wywoływało ruchu silnika, a co najwyżej wprowadzało drgania do układu. Stosowanie większej ilości kroków – powodowało przerwanie kontaktu tunelowego, bądź wbicie się ostrza w powierzchnię. Ponadto precyzyjne ustawienie się silnikiem na ściśle określonym przez operatora poziomie obserwowanym na wyjściu regulatora PID było utrudnione. Niedogodność tą częściowo niwelował potencjometr cyfrowy służący do eliminacji dryfu w osi Z. Rozwiązanie to nie było jednak satysfakcjonujące.

W wersji 11, czyli najnowszej konstrukcji mikroskopu STM. Stałoprądowy silnik liniowy zastąpiono bezwładnościowym silnikiem liniowym (rys. 3.44a, 8301NF firmy Newport). Jego działanie polega na odpowiednio szybkim ruchu elementów piezoelektrycznych przesuwających śrubę mikrometryczną. Najmniejszy krok silnika przy minimalnym obciążeniu wynosi 30 nm. Ulega on skróceniu przy większym obciążeniu. Do pracy wymagał on zastosowania sterownika (8712 firmy Newport), który został zaadoptowany do istniejącej karty sterownika silników zbliżania zgrubnego (rys. 3.44b). Zastosowanie omówionego silnika wraz ze sterownikiem pozwoliło na swobodne osiągnięcie kontaktu tunelowego bez ryzyka uszkodzenia ostrza pomiarowego. Autor niniejszej rozprawy brał udział we wdrażaniu powyższej karty w sterowniku mikroskopu STM stosowanym w ZN WEMiF PWi.

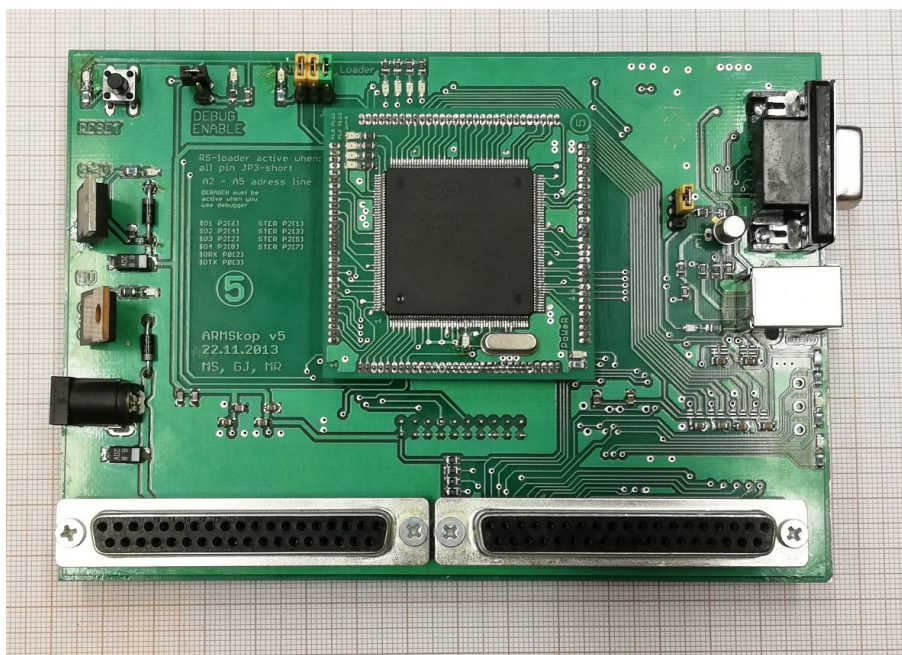


(a) Bezwładnościowy silnik liniowy 8301NF firmy Newport.



(b) Karta sterownika silnika bezwładnościowego.

Rysunek 3.44: Układ zbliżania zgrubnego w mikroskopie STM. Rys. 3.44a Bezwładnościowy silnik liniowy, rys. 3.44b karta sterownika silnika bezwładnościowego [współpraca mgr inż. Michał Babij].



Rysunek 3.45: Karta sterownika mikroskopu STM bazująca na mikrokontrolerze ARM [współpraca dr inż. Daniel Kopiec i inni]

3.4.15 Mikroprocesorowa karta sterownika skaningowego mikroskopu tunelowego

Za komunikację mikroskopu STM z komputerem, jak i zarządzanie pracą poszczególnych kart odpowiada dedykowany sterownik. Pierwotnie w mikroskopie wykorzystywany był procesor sygnałowy Tiger SHARC TS-201 firmy Analog Devices. Konstrukcja ta była złożona, relatywnie droga i zajmująca dużo miejsca. Brak dalszego wsparcia procesorów

TS-201 wymusił konieczność zmian wykorzystywanego układu. W nowym sterowniku mikroskopu STM wykorzystano mikrokontroler LPC2478 firmy NXP wyposażonym w rdzeń ARM7TDMI. Dzięki temu stworzona została karta dużo prostsza, łatwiejsza w oprogramowaniu, a zarazem dużo tańsza. Sterownik mikroskopu STM bazujący na rdzeniu ARM zaprezentowano na rys. 3.45. Autor niniejszej rozprawy brał udział we wdrażaniu powyższej karty w sterownikach mikroskopu STM/AFM stosowanych w ZN WEMiF PWr.

3.4.16 Komora pomiarowa

Pomiar powierzchni z rozdzielczością atomową wymaga aby mikroskop był odizolowany od zakłóceń z otoczenia zewnętrznego. Dotyczy to zarówno zakłóceń mechanicznych, akustycznych, jak i elektromagnetycznych. Do minimalizacji wpływu zakłóceń akustycznych oraz elektromagnetycznych służy odpowiednio wykonana komora pomiarowa. Komora pomiarowa (widoczna na rys. 3.11b) składa się z wielu warstw materiału o różnej strukturze i gęstości. Bazę stanowi obudowa drewniana obita od wewnątrz warstwą blachy stalowej tworzącej klatkę Faraday’a. Kolejną warstwę stanowi lita guma przykryta dwoma warstwami gąbki (jedna gąbka pokryta warstwą aluminiową). Wierzchnią warstwę komory stanowi gąbka w piramidalnym kształcie stosowana powszechnie w komorach akustycznych. Płyta granitowa umieszczona na dnie komory stanowi podstawę mikroskopu, jak i stabilizuje całość konstrukcji. Główną zaletą stosowania komory pomiarowej jest około 40-krotne wytłumienie zakłóceń pochodzących z otoczenia. Konstrukcja powyższej komory pomiarowej stanowi oryginalną realizację autora rozprawy wykonaną w trakcie realizacji pracy magisterskiej [43].

3.4.17 Układ tłumienia drgań

Pomiary powierzchni w rozdzielczości atomowej wymagają nie tylko wysokoczułej aparatury i precyzyjnych układów sterowania. Konieczna jest również skuteczna izolacja od zakłóceń otoczenia. Jednym z takich elementów jest opisana w rozdz. 3.4.16 komora pomiarowa. Kolejnym, nie mniej istotnym, jest układ tłumienia drgań, na który składają się podstawa, na której umieszczono komorę pomiarową, jak i zestaw elementów pochłaniających energię drgań zewnętrznych, na których umieszczono głowicę. Związane jest to z przeciętnymi wymiarami, z jakimi może spotkać się operator podczas wykonywania pomiarów STM. Przeciętna różnica wysokości rejestrowana na obrazie STM może być rzędu 0,1 Å, zatem wymaga się, aby zewnętrzne zakłócenia były co najwyżej rzędu 0,01 Å [141]. Skuteczność tłumienia drgań ocenić można poprzez rejestrację sygnału generowanego z akcelerometru umieszczonego na testowanym obiekcie. Należy zaznaczyć, że mikroskop STM w warunkach laboratoryjnych równie skutecznie może zastąpić w działaniu akcelerometr. Jest to ściśle związane z zasadą działania mikroskopu STM i jego wysoką czułością na zmianę odległości ostrze - badana powierzchnia.

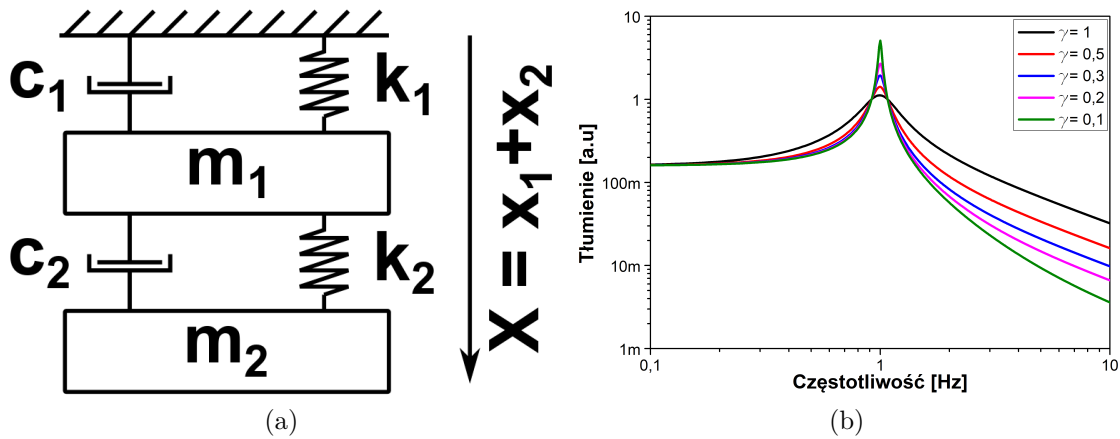
Układ tłumienia drgań można modelować przy pomocy oscylatora harmonicznego, który stanowi połączenie masy m zawieszanej na sprężynie o sztywności efektywnej k_{eff} w ośrodku o współczynniku tłumienia c (rys. 3.46). Wtedy pulsacja ω_d oscylatora tłumionego wynosić będzie:

$$\omega_d = \sqrt{\omega^2 - \beta^2}, \quad (3.27)$$

gdzie $\omega = \sqrt{\frac{k_{eff}}{m}}$, a $\beta = \frac{c}{2 \cdot m}$ to stała tłumienia. Amplituda A_0 drgań oscylatora będzie maleć według zależności:

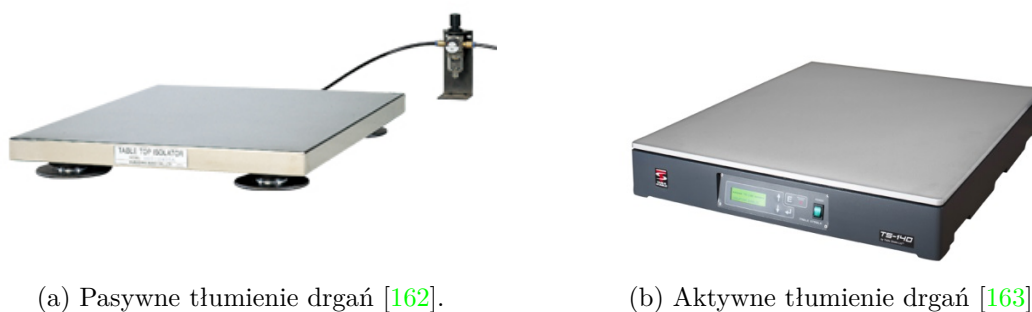
$$x = A_0 \cdot \exp^{-\beta t} \cdot \cos(\omega_d t + \theta) \quad (3.28)$$

W przedstawionym układzie zestawiono szeregowo więcej niż jeden element tłumiący. Wynika to z wymagania, aby tłumienie drgań następowało od najniższych możliwych częstotliwości, rzędu ułamków herców, a charakterystyka w paśmie przejściowym była jak najbardziej stroma. Aby ten cel uzyskać, z modelu oscylatora harmonicznego widać, że masa układu powinna być jak największa, sztywność układu jak najmniejsza, a zastosowany ośrodek tłumiący miał jak największy współczynnik tłumienia. Istotna jest też wysokość umieszczenia masy (mikroskopu). Dotyczy to zarówno umiejscowienia mikroskopu w układzie tłumienia drgań, jak i umieszczenia aparatury pomiarowej w laboratorium. Generalną zasadą jest „im niżej tym lepiej”. Ma to związek z działaniem ramienia siły na środek ciężkości układu mikroskop - układ tłumienia drgań. Z tego powodu mikroskop STM został umieszczony na poziomie piwnicznym, laboratoriów Zakładu Nanometrologii, a nie na wyższych piętrach, które były do dyspozycji. Przykładowo Pohl obserwował widmo drgań podłogi laboratorium w IBM w Zurychu i zarejestrował mod rezonansowy na częstotliwości 17 Hz [141]. Drgania te przypisano drganiom rezonansowym budynku. Okano również rejestrował widmo drgań budynku Japońskiego Laboratorium Elektrotechnicznego [141]. W różnych miejscach i na różnych piętrach budynku obserwował odmienne widma drgań. Największe drgania, nawet o częstotliwości 180 Hz rejestrował na wyższych piętrach.



Rysunek 3.46: Modelowanie układu tłumienia drgań za pomocą oscylatora harmonicznego tłumionego (rys. 3.46a) [141]. Na rys. 3.46b przedstawiono charakterystykę widmową modelu oscylatora harmonicznego w zależności od stałej tłumienia β [141].

W mikroskopii bliskich oddziaływań wyróżnić można tłumienie drgań pasywne, jak i aktywne. W pierwszej sytuacji elementy składowe układu wyłącznie wytracają energię przekazaną z otoczenia np. sprężyna, guma, stolik pneumatyczny. W drugiej sytuacji układ jest bardziej złożony. Dokonuje się w nim pomiaru drgań dochodzących z otoczenia, a za pomocą elementów aktywnych takich jak elementy piezoelektryczne, zespoły magnetyczne, dokonuje się kompensacji tych drgań. Przykłady rozwiązań komercyjnych pasywnych i aktywnych pokazano na rys. 3.47.



(a) Pasywne tłumienie drgań [162].

(b) Aktywne tłumienie drgań [163].

Rysunek 3.47: Przykłady pasywnego (rys. 3.47a) i aktywnego (rys. 3.47b) tłumienia drgań. W pierwszym przypadku ośrodkiem tłumiącym są poduszki powietrzne, na których umieszczono ciężki blat ze stali nierdzewnej. W drugim przypadku do tłumienia drgań wykorzystano elementy piezoelektryczne.

Doświadczenia wykonane przez dr. inż. Daniela Kopca pokazały, że dotychczas stosowane w Laboratorium Nanometrologii rozwiązania układów tłumienia drgań okazały się niewystarczające [73]. Stosowano płyty stalowe zawieszane na sprężynach, w które opcjonalnie umieszczano gąbki. Przykład takiej konstrukcji zastosowanej w mikroskopie STM (wariant głowicy numer 2) pokazano na rys. 3.48a. Komora pomiarowa była umieszczana na jednolitym postumencie złożonych z bloczków betonowych. W wypadku opisywanego mikroskopu STM zastosowano zmodyfikowane rozwiązanie dr. inż. Daniela Kopca. Postument z bloczków betonowych umieszczono na macie bitumicznej. Dodatkowo, pomiędzy poszczególne warstwy bloczków betonowych umieszczano przekładki gumowe. Komorę pomiarową umieszczono na macie filcowej położonej na płycie granitowej. Tak skonstruowana podstawa komory pomiarowej stanowiła układ wyjściowy do porównania różnych układów tłumienia drgań umieszczonych w komorze pomiarowej. Dokonano pomiarów różnych konfiguracji składających się z wybranego zestawu następujących komponentów: wibroizolatory „miękkie”, wibroizolatory „twarde”, płyta granitowa, klocki drewniane, dętka samochodowa, dętka samochodowa napełniona cieczą tłumiącą, układ trzech rur aluminiowych, układ czterech rur aluminiowych, krzyż drewniany (na który umieszczano płytę granitową, na której umieszczono głowicę mikroskopu STM), mosiężne przekładki z podkładkami vitonowymi. Zestaw poszczególnych komponentów składający się na dany układ tłumienia drgań podsumowano w tab. 3.4, a ich wizualizacje na rys. 3.48.

W poniższych eksperymentach zamiast akcelerometru posłużono się głowicą mikroskopu STM. Nowo przycięte ostrze umocowano w uchwycie, po czym zbliżano się delikatnie ostrzem do próbki HOPG, z której zerwano wierzchnią warstwę za pomocą taśmy klejącej. Po uzyskaniu kontaktu tunelowego dostrojono regulator PID tak, aby zapewnić możliwie najszybszą jego odpowiedź. Za pomocą karty akwizycji sygnałów NI-6251 rejestrowano sygnał prądu tunelowego. Rejestrowano 10^6 punktów pomiarowych z częstotliwością próbkowania 200 kHz w czasie 5 s; zastosowano 100 uśrednień. Prąd tunelowy miał natężenie 1 nA, napięcie polaryzujące próbki 100 mV. Zapisane sygnały poddano transformacji Fouriera, a następnie zestawiono na jednym wykresie (rys. 3.49). W każdym układzie

Tablica 3.4: Wybrane zestawienia układów tłumienia drgań przetestowanych w poniższej rozprawie.

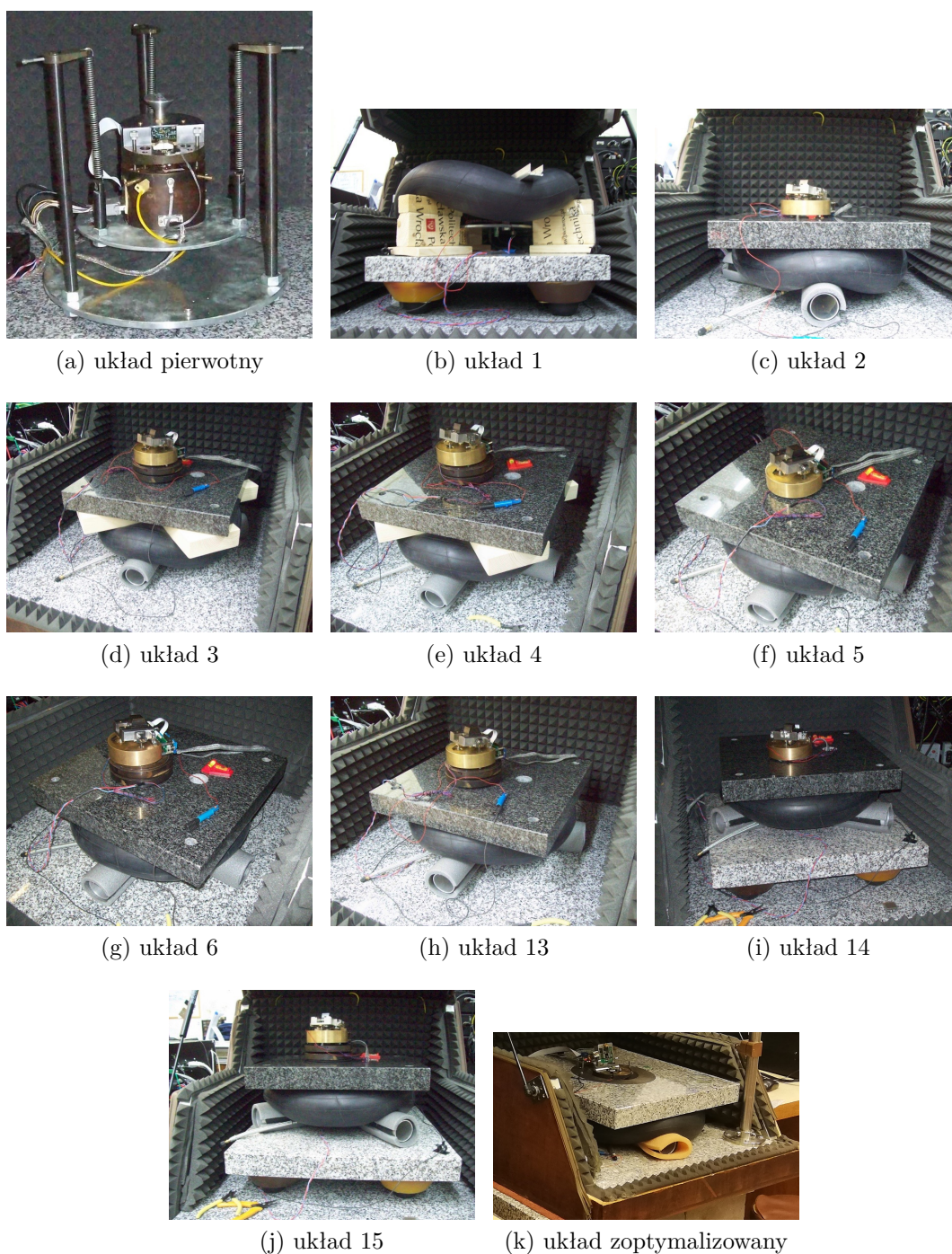
1	wibroizolatory miękkie i twarde, granit, klocki drewniane, dętka						
	rura x3	rura x4	dętka	dętka z wodą	krzyż	granit	mosiężne przekładki i viton
2	x		x			x	
3	x		x		x	x	x
4		x	x		x	x	x
5		x	x			x	
6		x	x			x	x
7	x			x		x	x
8	x			x		x	
9	x			x	x	x	x
10		x		x	x	x	x
11		x		x		x	x
12		x		x		x	
13	x		x			x	x
14	x		x			x	
15	x		x			x	x
obecny	konfiguracja 5, obniżony środek ciężkości, tarcza hamulcowa, viton						
układ 14,15 ma dodatkowo – wibroizolatory miękkie i twarde, granit duży							

pomiarowym weryfikowano możliwość uzyskania struktury atomowej. Aby zapewnić powtarzalność i móc porównać uzyskane wyniki pomiary wykonywano tym samym ostrzem, w tym samym miejscu (z dokładnością do działania silnika liniowego). W tym celu, po wykonaniu danej serii pomiarowej oddalano się ostrzem pomiarowym na niewielką odległość od próbki, zdejmowano głowicę z układu tłumienia drgań, zmieniano konfigurację układu tłumienia drgań, a następnie postawiono głowicę mikroskopu STM na zmodyfikowany układ tłumienia drgań. Eksperyment powtarzano.

Należy zaznaczyć, że zastosowanie akcelometru, jak i rejestracja prądu tunelowego pozwala na porównanie układów tłumienia drgań w sposób jakościowy. Ocenę całkowitych szumów mechanicznych występujących w mikroskopie STM z zastosowaniem zoptymalizowanej konstrukcji układu tłumienia drgań dokonano w trakcie kalibracji mikroskopu STM (rozdz. 3.4.20).

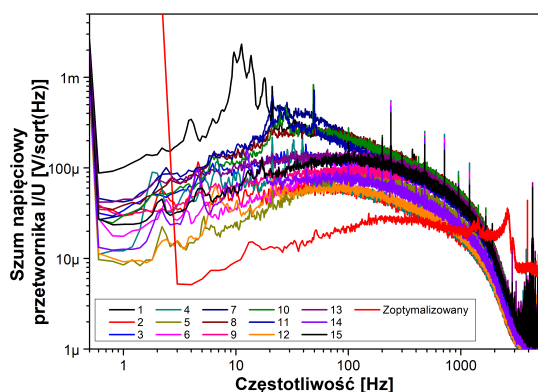
Na poszczególnych wykresach przedstawiono widmo prądu tunelowego zarejestrowanego w różnych konfiguracjach układu tłumienia drgań. Na rys. 3.49a, w przedziale częstotliwości od 2 do 12 Hz można zauważyć podniesienie się amplitudy widma prądu tunelowego. Te szczegóły można utożsamić z rezonansami analizowanych układów tłumienia drgań. Na podstawie przedstawionych widm prądu tunelowego ustalono, że najskuteczniej tłumił drgania układ złożony z 4 rur aluminiowych, na które położono dętkę samochodową i płytę granitową, głowicę natomiast umieszczono na mosiężnych krążkach przełożonych podkładkami vitonowymi (rys. 3.49a, układ numer 6).

Układ tłumienia drgań numer 6 po dłuższym użytkowaniu poddano modyfikacji. W płycie granitowej, na której umieszczano głowicę wykonano otwór, w którym na podkładkach vitonowych położono tarczę hamulcową o wymiarach nieco większych od wymiarów głowicy mikroskopu STM. Tarcza hamulcowa, w której umieszczono głowicę mikroskopu STM obniżyła ramię siły działające na głowicę. Jednocześnie zastąpiła mosiężne krążki przełożone vitonem. Widmo prądu tunelowego w układzie zoptymalizowanym przedstawiono na wykresie (rys. 3.49a, układ obecny; próbkowanie sygnału w przeciwieństwie do wcześniejszego eksperymentu następowało co 1 Hz). Niższy poziom szumów zarejestrowanych

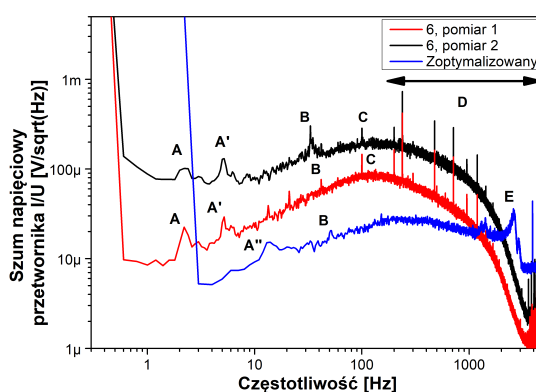


Rysunek 3.48: Konfiguracje pierwotna, testowe i zoptymalizowana układów tłumienia drgań [badania własne].

w przedziale częstotliwości do 100 Hz w układzie zoptymalizowanym sugeruje, że zmodyfikowany układ tłumienia drgań spełnił zadane oczekiwania. Inny kształt zarejestrowanych charakterystyk prądu tunelowego w okolicach 3 kHz może być związany z nieco odmienną charakterystyką częstotliwościową przetworników I/U wykorzystanych do eksperymentu, jaki i rezonansem własnym skanera piezoelektrycznego. Zagadnienie drgań rezonansu własnego skanera piezoelektrycznego zostanie szerzej opisane w rozdz. 3.4.21.



(a) Wszystkie testowane układy tłumienia drgań.



(b) Układ tłumienia drgań numer 6; różna jakość kontaktu tunelowego.

Rysunek 3.49: Zestawienie widm prądu tunelowego każdego testowanego układu tłumienia drgań (rys. 3.49a). Wpływ jakości kontaktu tunelowego na jakość uzyskiwanego widma prądu tunelowego podczas pomiaru. Literami alfabetu oznaczono rezonanse mechaniczne mikroskopu STM (A, A' i A''), prążek nieokreślonego pochodzenia (B), zakłócenia sieci energetycznej (C), w zakresie od 150 do 3 kHz inne zakłócenia elektroniczne (D), prawdopodobny rezonans własny skanera piezoelektrycznego (E) [badania własne].

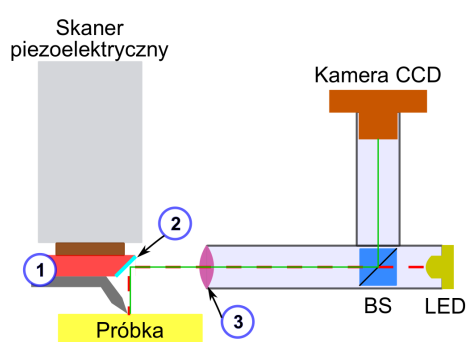
W przedstawionym eksperymencie bardzo istotne jest zachowanie tych samych warunków pomiarowych, w tym uniknięcie fizycznego kontaktu ostrza pomiarowego z próbką. Po wykonaniu wyżej wymienionego eksperymentu powtórzono pomiary w konfiguracji nr 6 (rys. 3.49b). W powtórzonym pomiarze, uzyskano wyniki różniące się od wcześniej uzyskanych ze względu na gorszy kontakt tunelowy wynikły z przypadkowego kontaktu ostrza pomiarowego z powierzchnią. W celu dokładniejszego porównania rozwoju układu tłumienia drgań na wykresy z rys. 3.49b naniesiono również widmo drgań rozwiązania zoptymalizowanego. Wielkimi literami alfabetu zaznaczono kolejno rezonanse mechaniczne mikroskopu STM (A, A' i A''), prążek nieokreślonego pochodzenia (B), zakłócenia sieci energetycznej (C), a w zakresie od 150 do 3 kHz inne zakłócenia elektroniczne (D). Ze względu na szersze pasmo przenoszenia zarejestrowano również prawdopodobny rezonans własny skanera piezoelektrycznego (E). Na zaprezentowanych widmach widać nie tylko poprawę właściwości mechanicznych wykonanego układu tłumienia drgań, ale również poprawę właściwości szumowych zastosowanej elektroniki. Co warto zauważyć, pogorszenie się jakości kontaktu tunelowego nie wpłynęło istotnie na czułość detekcji zarejestrowanych drgań mechanicznych.

Zaprezentowane powyżej działania stanowią doświadczenia własne autora niniejszej rozprawy.

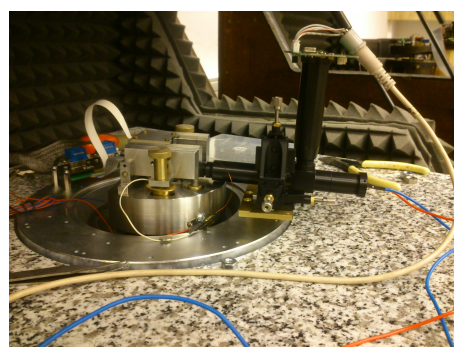
3.4.18 Kamera optyczna

Mikroskop STM konstruowany w niniejszej rozprawie przeznaczony jest do badań obiektów o wymiarach pojedynczych mikrometrów i mniej, a zatem niewidocznych gołym okiem. Wymusiło to zastosowanie układów optycznych mających na celu obserwację zadanego obszaru skanowania. Autor niniejszej rozprawy aż do 2017 roku stosował głowicę pomiarową ze skanerem piezoelektrycznym umieszczonym nad próbką. Ten rodzaj głowicy,

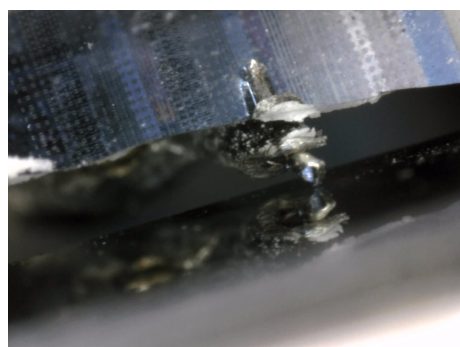
wraz z umieszczeniem ostrza pomiarowego pionowo w osi skanera piezoelektrycznego, utrudniał przeprowadzenie obserwacji próbki od góry. Wymusiło to umieszczenie układów optycznych przed mikroskopem, oraz dodatkowe odbijanie wiązki światła dochodzącego od próbki. Wymagania związane z powiększeniem próbki oraz konstrukcja mikroskopu STM wymusiła, stosowanie soczewek zapewniających duże powiększenie oraz odległość roboczą większą niż 30 mm. Ogólnodostępne obiektywy o dużym powiększeniu mają niewielką odległość roboczą, co uniemożliwia ich zastosowanie w mikroskopie STM. Z tego powodu autor niniejszej rozprawy wykonał mikroskop optyczny, którego schemat wraz ze zdjęciami pracującego układu przedstawiono na rys. 3.50. Mikroskop ten składa się



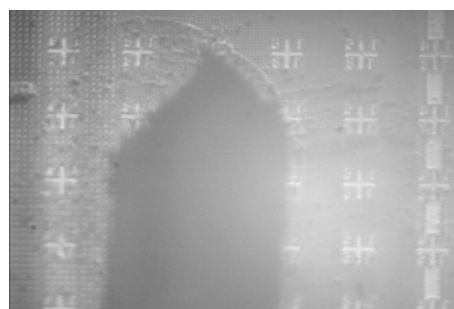
(a) Schemat układu optycznego



(b) Mikroskop optyczny konstrukcji własnej wykonany podczas realizacji niniejszej rozprawy



(c) Lusterko umieszczone na uchwyty ostrza



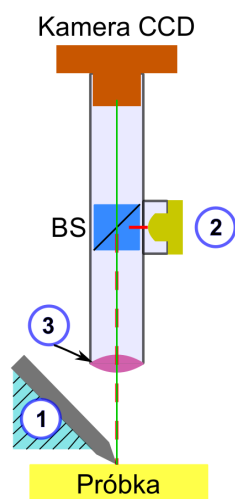
(d) Przykładowy obraz

Rysunek 3.50: Konstrukcja mikroskopu optycznego przygotowanego do mikroskopu STM pracującego w trybie ruchomego ostrza – skaner piezoelektryczny umieszczony nad badaną próbką. Rys. 3.50a schemat układu optycznego, gdzie cyframi oznaczono 1) uchwyt z ostrzem pomiarowym, 2) lustro przyklejone do uchwyty ostrza, 3) zaadaptowany obiektyw firmy PZO z soczewką o powiększeniu $\times 5$, BS – kostka światłodzieląca. Czerwoną przerywaną linią zaznaczono wiązkę światła padającą ze źródła na próbkę, a zieloną ciągłą linią oznaczono wiązkę światła odbitą od próbki i padającą na kamerę CCD. Rys. 3.50b sposób montażu mikroskopu optycznego podczas pracy, rys. 3.50c ukazanie lusterka odbijającego obraz znanego obszaru skanowania do mikroskopu optycznego, rys. 3.50d przykładowy obraz uzyskany za pomocą kamery [badania własne].

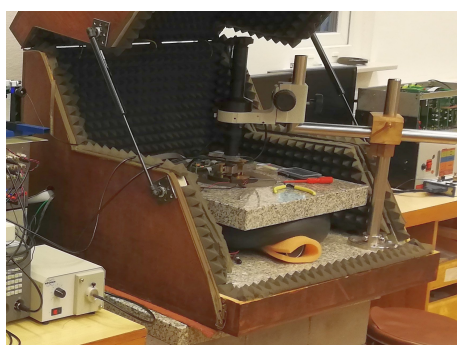
z obiektywu o powiększeniu $\times 5$ firmy PZO (odległość robocza około 32 mm) zmodyfikowanego tak, aby zmieścił się w przestrzeń obserwacyjną głowicy mikroskopu STM. Obiektyw łączył się z zespołem 2 tubusów o łącznej długości 160 mm. Pomiędzy tubusami umieszczono beam-splitter, za pomocą którego doprowadzano światło do próbki, oraz

prowadzono wiązkę odbitą od próbki do matrycy CCD. Matryca CCD zapewniała czarno-biały obraz w standardzie PAL (768 x 576 pikseli). Mikroskop optyczny umieszczono na miniaturowym przesuwie T12XYZ firmy ThorLabs zapewniającym ruch o 12,7 mm w osiach X/Y (rys. 3.50b). Aby możliwa była obserwacja ostrza pomiarowego nad próbką, do uchwytu ostrza przyklejono lustro (rys. 3.50c). W warunkach testowych wykonane urządzenie zapewniało rejestrację obrazu o wymiarach około $450\text{ }\mu\text{m} \times 400\text{ }\mu\text{m}$, co było wystarczające do obserwacji wybranych fragmentów próbki (rys. 3.50d). Rzeczywiste jej zastosowanie okazało się kłopotliwe. Związane to było z dużą ilością kątów padania/odbicia wiązki świetlnej, które były trudne do utrzymania w warunkach pomiarowych. W efekcie powodowało to powstawanie dużej ilości zniekształceń obrazu utrudniających lokalizację wybranych miejsc na próbce.

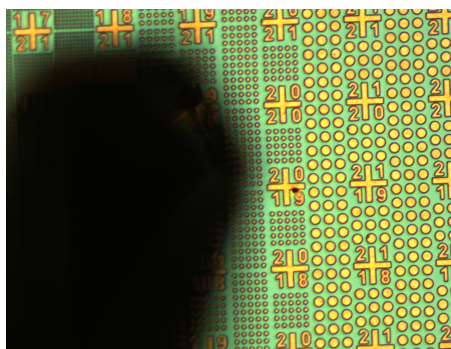
3.4



(a) Schemat układu optycznego



(b) Zaadaptowany komercyjny mikroskop optyczny podczas realizacji niniejszej rozprawy



(c) Przykładowy obraz

Rysunek 3.51: Konstrukcja mikroskopu optycznego przygotowanego do mikroskopu STM pracującym w trybie ruchomej próbki – skaner piezoelektryczny umieszczony w podstawie głowicy. Rys. 3.51a schemat układu optycznego, gdzie cyframi oznaczono 1) uchwyt z ostrzem pomiarowym, 2) światłowodowe podłączenie do oświetlacza halogenowego, 3) obiektyw firmy Nikon o powiększeniu x10, BS – płyta światłodzieląca. Czerwoną przerywaną linią zaznaczono wiązkę światła padającą ze źródła na próbkę, a zieloną ciągłą linią oznaczono wiązkę światła odbitą od próbki i padającą na kamerę CCD. Rys. 3.51b sposób montażu mikroskopu optycznego podczas pracy, rys. 3.51c przykładowy obraz uzyskany za pomocą mikroskopu optycznego [badania własne].

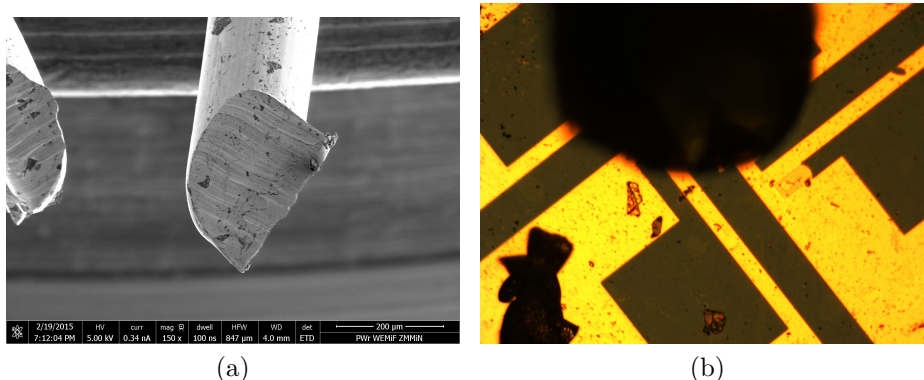
Zastosowanie od 2017 roku głowicy mikroskopu STM ze skanerem piezoelektrycznym umieszczonym w podstawie głowicy ułatwiło zastosowanie komercyjnych rozwiązań mikroskopów optycznych. Z tego powodu w dalszej pracy badawczej wykorzystano komercyjny mikroskop optyczny stanowiący wyposażenie dodatkowe mikroskopu AFM Veeco MultiMode 8 (OMV-UNIV). Mikroskop ten pojawił się na wyposażeniu Zakładu Nanometrologii pod koniec 2013 roku. Do adaptacji mikroskopu optycznego w mikroskopie STM konieczne było wykonanie odpowiedniego uchwytu (rys. 3.51b). Konstrukcja tego mikroskopu jest zbliżona do tej wykonanej przez autora rozprawy. Obserwacja próbki odbywa się od góry głowicy. Wyeliminowało to konieczność zastosowania dodatkowych lusterek, którymi nieintencjonalnie można zaburzyć wiązkę optyczną. Dzięki temu zniekształcenia obrazu zostały wyeliminowane. Mikroskop ten był wyposażony w obiektyw x10 firmy Nikon (odległość robocza 48 mm) oraz kolorową kamerę CCD (UI-148xLE-C firmy IDS Imaging) o rozdzielczości 2560×1920 pikseli. Obserwowany obszar próbki wynosił $500 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$ (rys. 3.51c). W rezultacie otrzymano dokładny obraz o większej liczbie szczegółów w polu $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$.

3.4.19 Wytwarzanie ostrzy pomiarowych do skaningowego mikroskopu tunelowego

Większość ostrzy pomiarowych wykorzystywanych podczas prac badawczych powstawała w wyniku mechanicznego cięcia drutu PtIr. Jest to metoda prosta do realizacji i wdrożenia. Tak wytworzone ostrze pod mikroskopem wygląda jak jednostronnie, mocno zagnieciony fragment drutu (rys. 3.52). W ten sposób możliwe jest wytworzenie ostrza dość ostro zakończonego, co wystarcza w większości standardowych pomiarów wykonywanych na podłożach płaskich i jednorodnych, takich jak HOPG. Zastosowanie ostrzy wykonanych z ciętego drutu okazuje się niepraktyczne, jeśli w badaniach wymagana jest lokalizacja w ściśle określonym miejscu na próbce. Przeciętna średnica drutu stosowanego w pomiarach wynosi $200 \mu\text{m}$. Ze względu na sposób umocowania ostrza pomiarowego, położenie próbki oraz umieszczenie mikroskopu optycznego obszar obserwowany za pomocą mikroskopu STM jest niewidoczny. W efekcie badania mogą być prowadzone wyłącznie na oślep, tak jak to pokazano na rys. 3.52b. Zastosowanie cieńszego drutu, na przykład o średnicy $50 \mu\text{m}$ jest niemożliwe ze względu na zbyt dużą wiotkość takiej sondy.

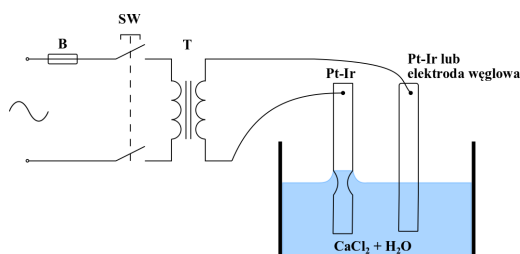
Aby umożliwić realizację badań w ściśle określonym miejscu na próbce konieczne jest zmodyfikowanie ostrza poprzez zmniejszenie średnicy jego zakończenia. W tym celu można zastosować trawienie elektrochemiczne. W praktyce laboratoryjnej STM do wytwarzania ostrzy trawionych powszechnie stosuje się drut wolframowy, a jako elektrolit wodorotlenek sodu bądź też wodorotlenek potasu [164]. Wolfram jednakże może ulegać pasywacji, bądź wykazywać aktywność chemiczną w powietrzu. W efekcie istnieje ryzyko niestabilnego pomiaru. Z tego powodu zrezygnowano ze stosowania drutu wolframowego w trakcie przedstawionych badań. Należy zaznaczyć, że wyżej wymienione zasady są silnie higroskopijne, a możliwości ich zastosowania ograniczone w laboratorium doktoranta.

Przeglądając doniesienia literaturowe natrafić można na inne ograniczenia w wypadku trawienia ostrzy z drutu Pt/PtIr. Do trawienia tego materiału wykorzystywano cyjanki, wodorotlenki czy też kwas siarkowy [165–167]. W późniejszych pracach pokazano, że można jednak zastosować łagodniejsze roztwory wykorzystujące między innymi chlorek wapnia

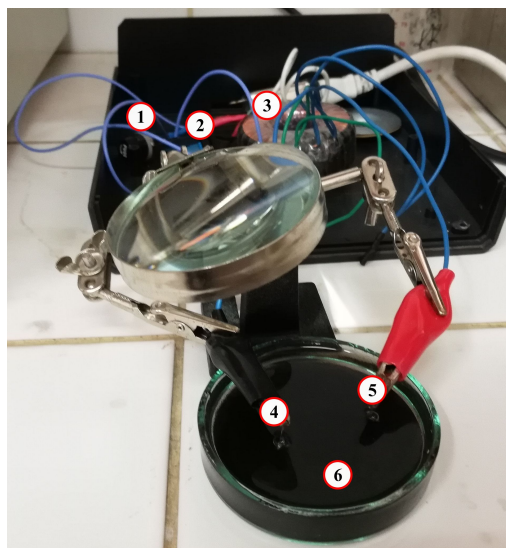


Rysunek 3.52: Przykład ostrza ciętego mechanicznie (rys. 3.52a) oraz widok z mikroskopu optycznego (rys. 3.52b) ostrza umieszczonego nad badaną próbką (próbka grafenu metalurgicznego transferowanego na podłoże STP). Obserwacja skanowanego obszaru jest niemożliwa [badania własne; obraz SEM, współpraca mgr inż. Piotr Kunicki].

(CaCl_2) – czysty, bądź też wspomagany kwasem siarkowym lub acetonem [168, 169]. Aceton wraz z kwasem siarkowym ma zmodyfikować lepkość roztworu tak, aby powstające w czasie trawienia bąbelki gazu nie trawiły wtórnie powstałego ostrza. Biorąc pod uwagę dotychczasowe doświadczenia i potrzeby autora zastosowanie dodatkowych składników do wodnego roztworu CaCl_2 nie było konieczne. Typowy stosowany roztwór składał się z 2,5 g CaCl_2 rozpuszczonego w 10 ml wody destylowanej.



(a) Schemat układu do trawienia ostrzy PtIr



(b) Działający układ

Rysunek 3.53: Schemat układu (rys. 3.53a) oraz wykonane stanowisko (rys. 3.53b) do trawienia ostrzy PtIr. Na Schemacie oznaczono: B – bezpiecznik, SW – włącznik urządzenia, T – transformator obniżający napięcie do 40 V_{AC}. Na zdjęciu stanowiska pokazano: 1 – bezpiecznik, 2 – włącznik urządzenia, 3 – transformator, 4, 5 – dwie elektrody PtIr, 6 – roztwór CaCl_2 i wody dejonizowanej. Czarny kolor roztworu jest spowodowany wytrąceniem się produktów trawienia ostrzy.

Schemat poglądowy (rys. 3.53a) i zrealizowany układ urządzenia służącego do trawienia ostrzy PtIr (rys. 3.53b) przedstawiono na rys. 3.53. Zasadniczym elementem konstrukcji

jest transformator obniżający napięcie sieciowe z 230 V do około 40 V, które następnie podawane jest bezpośrednio na elektrody. Testowano dwie konfiguracje elektrod służących do trawienia PtIr: układ PtIr – elektroda węglowa oraz dwie elektrody PtIr. W drugim przypadku spodziewać się można naprzemiennego trawienia obu elektrod. W czasie trawienia przy elektrodach wydzielają się bąbelki gazu, które mają tendencję do gromadzenia się dookoła ostrza, jednakże nie zauważono ich niekorzystnego wpływu na stan trawionego ostrza. Ponadto dodanie acetonu do roztworu (maksymalnie 2 – 3 ml) powodowało powstawanie zauważalnie „tępego” ostrza. Podczas trawienia ostrza powstają produkty trawienia powodujące konieczność wymiany roztworu, po około 4 – 6 procesach trawienia.

Po wytrawieniu ostrzy wskazane jest zastosowanie procedury czyszczenia. W tym celu ostrza umieszczano kolejno w acetonie, izopropanolu i wodzie dejonizowanej po 15 min na roztwór. Początkowo ostrza zanurzone w roztworze czyszczącym umieszczano w płucze ultradźwiękowej. Działanie to zarzucono ze względu na widoczne zakrzywienie ostrzy spowodowane ultradźwiękami. Przeciętny promień krzywizny wytworzonych ostrzy był mniejszy niż 1 μm , co było wystarczające do zastosowania w mikroskopie STM. Przykładowe trawione ostrza pomiarowe oraz obszar widoczny w mikroskopie optycznym podczas lokalizowania się w ściśle określonym miejscu na próbce przedstawiono na rys. 3.54.

Zaprezentowana konstrukcja układu trawiącego ostrza mikroskopu STM stanowi oryginalne rozwiązanie autora niniejszej rozprawy.

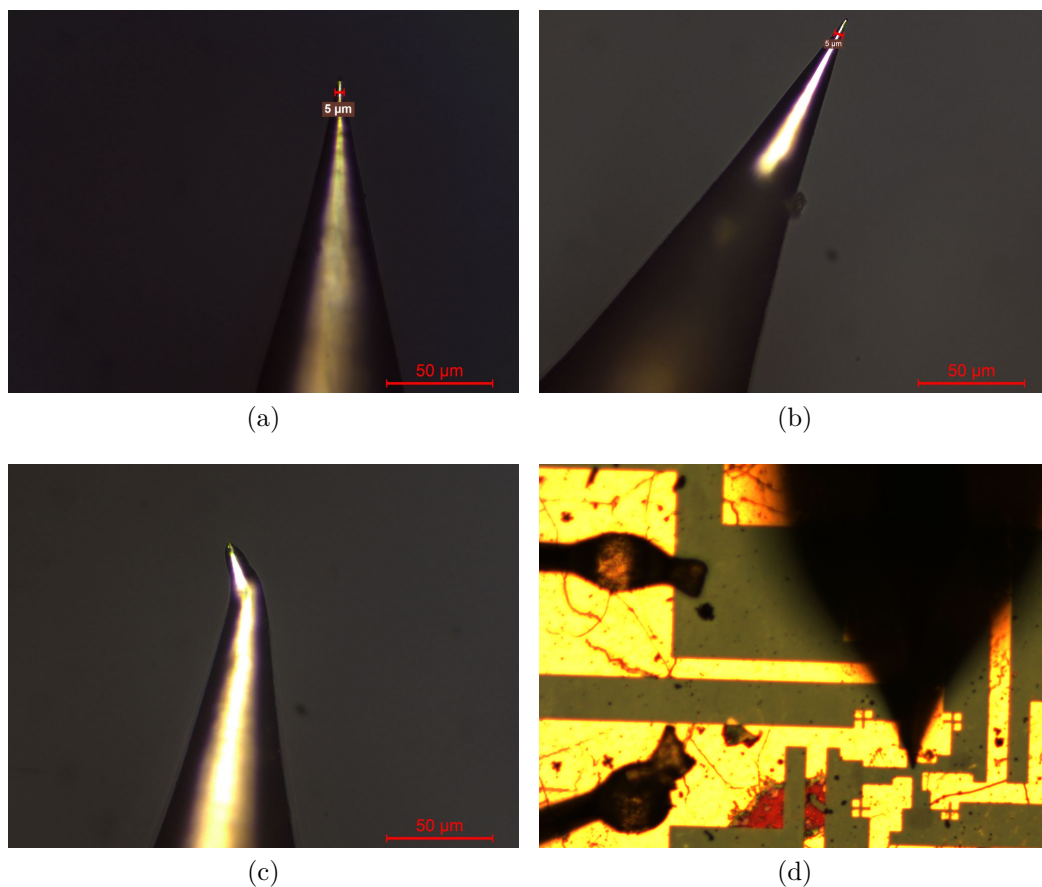
3.4.20 Charakterystyka skaningowego mikroskopu tunelowego

Każdy mikroskop bliskich oddziaływań przed wykonaniem właściwych pomiarów powinien zostać poddany odpowiednim procedurom kalibracyjnym. W trakcie wykonywania procedur kalibracyjnych dokonuje się oszacowania maksymalnego pola skanowania w osiach X, Y, a także oszacowanie czułości skanera w osi Z. W wypadku komercyjnych mikroskopów AFM kalibracja odbywa się poprzez pomiar próbki kalibracyjnej posiadającej struktury periodyczne o ściśle określonych wymiarach (np. PG, NGR-11010 firmy Veeco/Bruker). W mikroskopie STM stosownej kalibracji dokonuje się za pomocą pomiarów struktur krystalicznych o znanych wymiarach takich jak HOPG. Autor rozprawy, w sytuacji gdy osiągnięcie rozdzielczości atomowej okazywało się kłopotliwe, pomocniczo wykorzystywał próbkę kalibracyjną PG do określenia maksymalnego pola skanowania mikroskopu STM.

Dysponując skalibrowanym mikroskopem w osiach X, Y oraz Z możliwe jest jego dokładne scharakteryzowanie. W tym celu autor rozprawy opracował i wdrożył stosowne metody opisu i charakterystyki mikroskopu STM. W prezentowanych dalej eksperymentach było to między innymi wyznaczenie szumu mikroskopu w osi Z czy też wyznaczenie zdolności rozdzielczej pomiaru potencjału mikroskopu STP.

Skalowanie skaningowego mikroskopu tunelowego w osi X, Y oraz Z

Skalownie mikroskopu w osi Z wykonywano wyłącznie za pomocą rejestracji stopni atomowych na próbce HOPG. Materiał ten jest dogodny do skalowania mikroskopów bliskich oddziaływań z uwagi na znaną odległość pomiędzy poszczególnymi warstwami grafenowymi w HOPG (3.5 Å). Typowa procedura kalibracyjna polega na wykonaniu pomiaru HOPG w takim polu skanowania, aby zaobserwować przynajmniej jeden uskok atomowy.



Rysunek 3.54: Przykładowe ostrza PtIr otrzymane za pomocą trawienia elektrochemicznego oraz widok z mikroskopu optycznego ostrza umieszczonego nad badaną próbką (próbka grafenu metalurgicznego transferowanego na podłoże STP). Wskazanie $5\ \mu\text{m}$ znajduje się powyżej zakończenia ostrza. Obserwacja skanowanego obszaru jest zapewniona. Ostrze „c” zostało zakrzywione ultradźwiękami [badania własne]

Po zarejestrowaniu i przetworzeniu obrazu wyznacza się czynnik skalujący według wzoru :

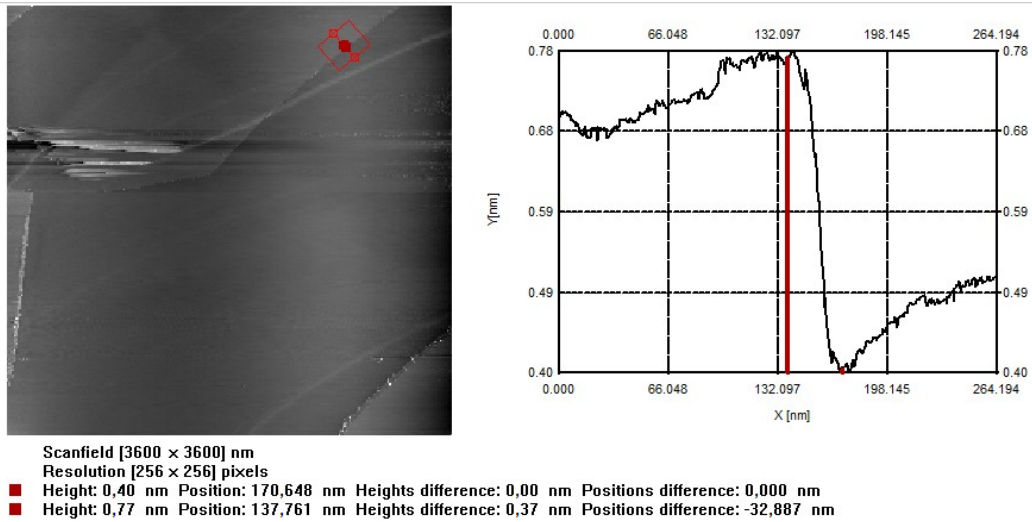
$$k_Z = d_{HOPG} / (V_{HOPG} \cdot k_{sk}) \quad (3.29)$$

gdzie k_Z to wyliczony czynnik skalujący, d_{HOPG} to odległość pomiędzy warstwami HOPG, k_{sk} to czynnik skalujący oś Z, o ile nie dokonano pomiaru przy maksymalnych możliwych wzmocnieniach. Przykład skalowania w najnowszej konstrukcji mikroskopu STM, jak i konstrukcji z roku 2012 zamieszczono na rys. 3.55. Różne uzyskane czynniki skalujące pokazują, na ile istotna jest cykliczna weryfikacja ich wartości, zwłaszcza po większych modyfikacjach używanego sprzętu. W wypadku rys. 3.55b warto zaznaczyć, że poza wyskalowaniem mikroskopu zaobserwowano tak zwany efekt Moiré. W obrazach STM jest to zjawisko elektryczne wynikające z wzajemnego odorientowania wierzchniej warstwy atomowej w HOPG względem warstwy leżącej pod nią. W efekcie rejestrowana jest na obrazach STM struktura periodyczna o okresie będącym wielokrotnością stałej sieci

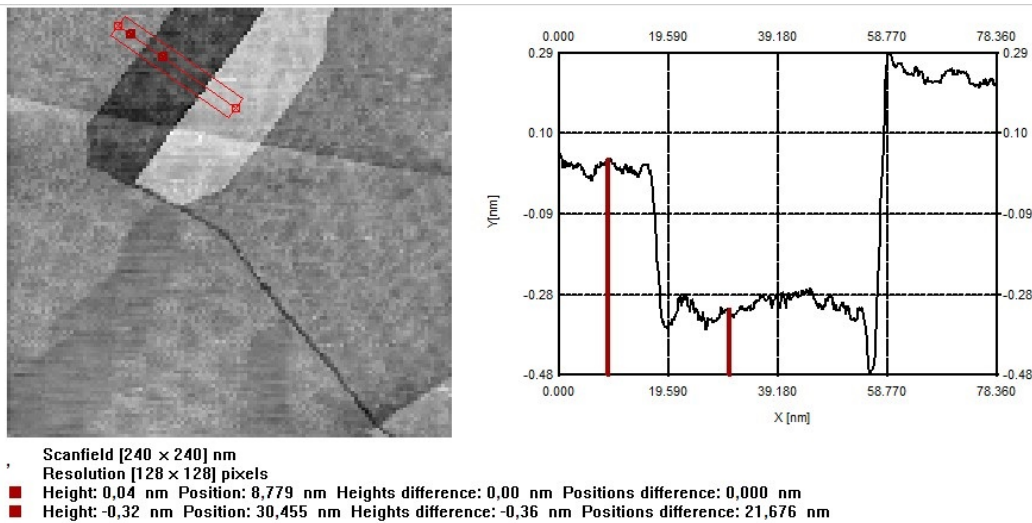
oddziałujących ze sobą warstw atomowych i wynikający z zależności:

$$D_m = \frac{d}{2 \cdot \sin \frac{\theta}{2}} \quad (3.30)$$

gdzie D_m okres struktury Moiré, d okres oddziałujących ze sobą struktur periodycznych ($1.42 \text{ \AA}$ w wypadku HOPG), θ kąt odorientowania. Kolejnym interesującym obiektem na obrazie jest zarejestrowanie naderwanego i zagiętego fragmentu warstwy grafenowej - idealnie odtwarza on miejsce, z którego został on „wycięty”. W praktyce laboratoryjnej autora niniejszej rozprawy podobne obrazy dotychczas nie powtórzyły się.



(a) Konstrukcja 2019 - 139 nm/V (wzmocnienie HV włączone) i 9.25 nm/V (wzmocnienie HV wyłączzone).



(b) Konstrukcja 2012 - 6.08 nm/V (wyłącznie jedno wzmocnienie).

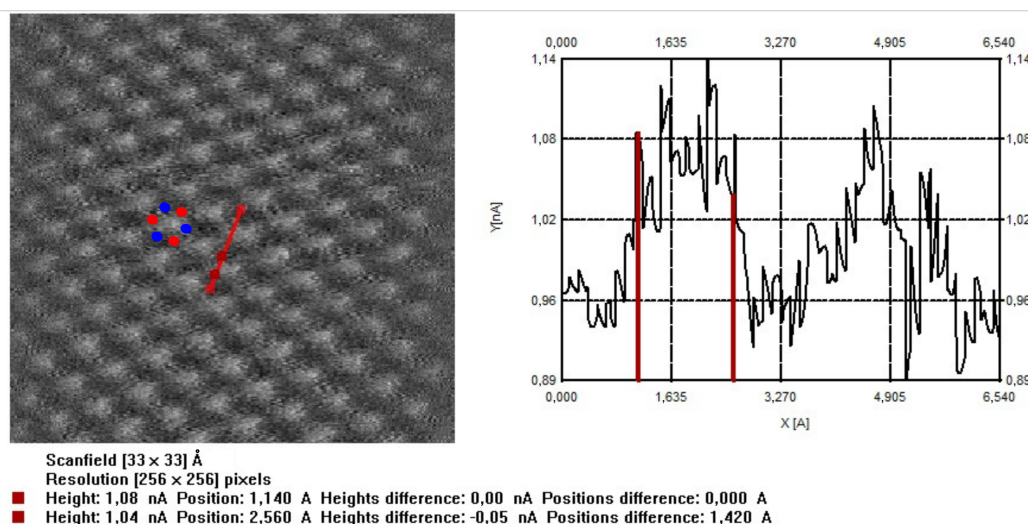
Rysunek 3.55: Przykład skalowania mikroskopu STM w osi Z. Na rys. 3.55a w najnowszej konstrukcji mikroskopu STM, na rys. 3.55b w jednej ze starszych wersji mikroskopu STM z 2012 roku. W pierwszym przypadku szacunkowe skalowanie w osi Z wynosi 139 nm/V przy włączonym wzmocnieniu HV w osi Z i około 9,25 nm/V przy wzmocnieniu HV wyłączonym. W starszej konstrukcji czynnik ten wynosił 6,08 nm/V [badania własne].

Skalowanie w osi X/Y wymaga przeprowadzenia pomiaru w rozdzielczości atomowej. Pomiar ten przeprowadza się w sposób analogiczny do skalowania w osi Z, natomiast weryfikacji podlega inna oś obrazka. Przykład takiego skalowania zamieszczono na rys. 3.56a. Pokazana została struktura atomowa grafitu HOPG zarejestrowana podczas pomiaru skalującego. Za pomocą niebieskich i czerwonych kropek zobrazowano położenie atomów podsieci krystalicznych w HOPG. Odległość pomiędzy najbliższymi atomami z dwóch podsieci wynosi 1.42 Å. Podaną wartość uzyskano przyjmując zarejestrowane pole skanowania jako 33 Å × 33 Å. Ekstrapolując tę wartość na pełne pole skanowania uzyskano by 2640 nm × 2640 nm. Z uwagi na zjawiska nieliniowe, takie jak histereza, występujące w skanerze piezoelektrycznym, wyznaczone pole skanowania na podstawie pomiaru w skali atomowej, warto jest zweryfikować wykonując pomiar przy maksymalnym polu skanowania. W tym celu wykorzystano próbkę kalibracyjną PG firmy Veeco/Bruker. Jest to próbka krzemowa z warstwą platyny na powierzchni i zawiera ona mikrownęki o wymiarach 500 nm × 500 nm i głębokości 100 nm. Okres struktury wynosi 1 μm × 1 μm. Zarejestrowany obraz przedstawiono na rys. 3.56b. W podanym eksperymencie pole skanowania w osi X wynosiło około 3600 nm. W osi Y, ze względu na nierównomierne wzmocnienie w osiach X/Y lub też nieliniowość skanera piezoelektrycznego, maksymalne pole skanowania wyniosło około 4200 nm. Przedstawiony rys. 3.56b pokazuje również (wraz z innymi obrazami zarejestrowanymi przez autora rozprawy), że próbki PG nie można wykorzystać do skalowania w osi Z. Związane jest to z niepowtarzalnością ostrza (tu, ciętego) powodującą zniekształcenia w rejestrowanym obrazie, jak i niepełne zagłębienie się we wnękę. Z tego powodu podane powyżej wartości pełnego pola skanowania należy traktować orientacyjnie.

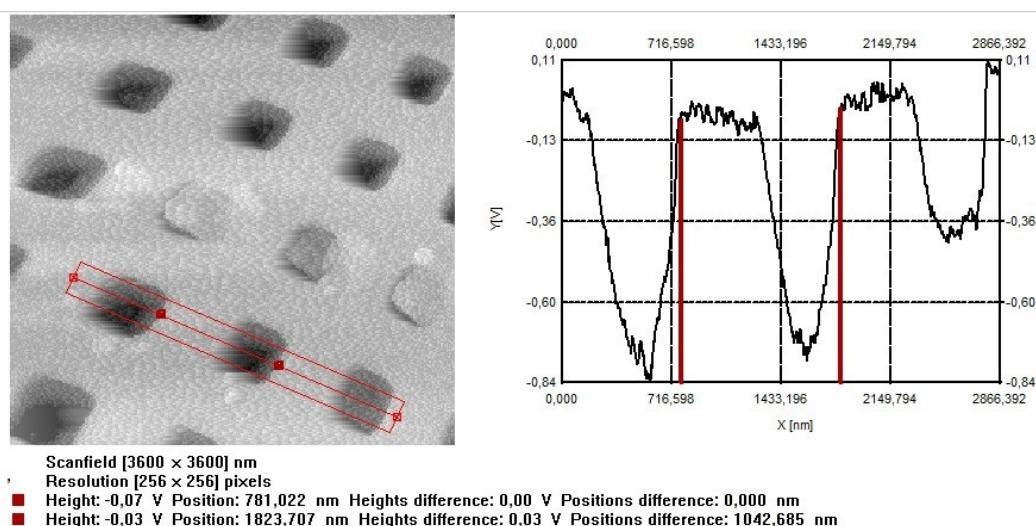
Wyznaczenie poziomu szumu w osi Z podczas pomiarów w punkcie w skaningowym mikroskopie tunelowym

Pomiary szumu w osi Z w punkcie przeprowadzono według następującej procedury. W oprogramowaniu mikroskopu ARMScanner ustawiono minimalne możliwe pole skanowania. Następnie wyłączono wzmocnienia w osiach X/Y na karcie HV, po czym potencjometri X/Y umożliwiające modyfikację pola skanowania ustawiono na wartość „0”. W ten sposób „teoretyczne” pole skanowania w najnowszej wersji mikroskopu STM powinno wynosić nie więcej niż 3.5 pm (maksymalne pole skanowania wynoszące 3600 nm; minimalne pole skanowania ustawiane w ArmScanner 1%, wzmocnienie HV X/Y x1, potencjometri X/Y nastawa 1/1024). Pomiary przeprowadzano przy natężeniu prądu tunelowego wynoszącym 1 nA i napięciu polaryzacji próbki 100 mV, szybkość skanowania 2000 ms/linię. Pomiary te wykonano zarówno dla kart HV wyposażonych we wzmacniacze wysokonapięciowe APEX PA240, jak i APEX PA340 dla wzmocnień HV w osi Z włączonych (HV Z x15) i wyłączonych (HV Z x1). Zarejestrowane obrazy przetworzono – usunięto płaszczyznę, prostowano „linia po linii”, a następnie wyskalowano. Porównując uzyskane obrazy skupiono się na parametrze Rq – chropowatości powierzchni. Uzyskane wyniki zestawiono na rys. 3.57.

Stosując kartę bazującą na wzmacniaczach APEX PA340 uzyskano szum w punkcie na poziomie 38,08 pm (wzmocnienie w osi Z włączone) i 33,70 pm (wzmocnienie w osi Z wyłączone). Wykorzystując kartę z wzmacniaczami APEX PA240 uzyskano natomiast



(a) Kalibracja osi X/Y w skali atomowej - pole skanowania 33 Å × 33 Å.



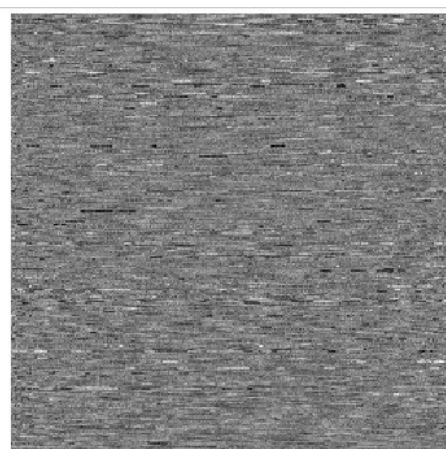
(b) Kalibracja osi X/Y w pełnym polu skanowania - 3600 nm × 4200 nm.

Rysunek 3.56: Przykład skalowania mikroskopu STM w osiach X/Y. Na rys. 3.56a w skali atomowej, na rys. 3.56b w pełnym polu skanowania. W pierwszym przypadku szacunkowe skalowanie w osiach X/Y wynosi 33 Å × 33 Å. Na rys. 3.56b zaobserwowano nierównomierne wzmocnienie w osiach X/Y. W efekcie pełne pole skanowania wyniosło 3600 nm × 4200 nm. Doświadczenia pokazały, że z uwagi na promień krzywizny ostrza próbka PG nie może być stosowana do kalibracji mikroskopu w osi Z [badania własne].

szum w punkcie na poziomie 26,27 pm (wzmocnienie w osi Z włączone) i 17,75 pm (wzmocnienie w osi Z wyłączone). Zanotowano istotną poprawę. Nieproporcjonalne zmniejszenie się szumu w punkcie po wyłączeniu wzmocnień w osi Z wynika z następujących faktów:

- Przy włączonym wzmocnieniu w osi Z, regulator wysyła sygnał mniejszy, aby wykonać ten sam ruch skanera piezoelektrycznego, aniżeli ma to miejsce przy wzmocnieniu w osi Z wyłączonym.
- W wyniku zmian wzmocnienia w osi Z, zmienia się dynamika systemu, a więc konieczna jest zmiana nastaw regulatora PID. Zmiana parametrów regulatora PID mogła nie zrekomensować zmian wzmocnienia w osi Z.

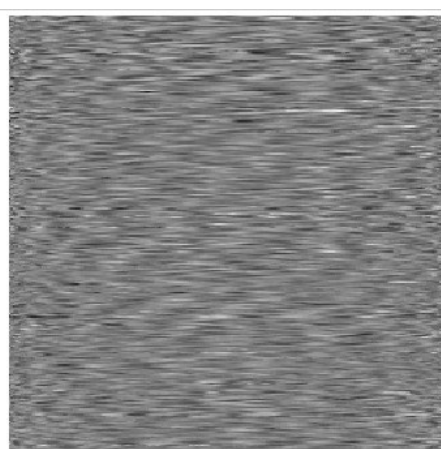
Wzmacniacz PA340



Scanfield [1×1] nm
Resolution [256×256] pixels

Ra=29,09826
Rq=38,08347

(a) HV Z włączone

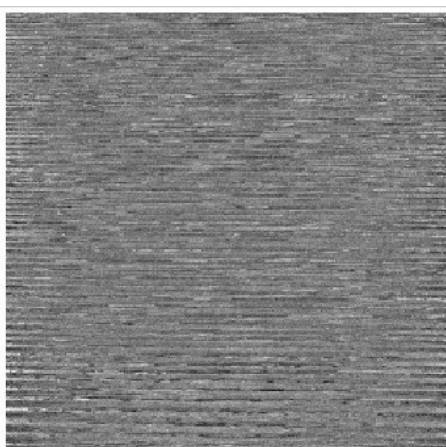


Scanfield [1×1] nm
Resolution [256×256] pixels

Ra=25,92060
Rq=33,69791

(b) HV Z wyłączone

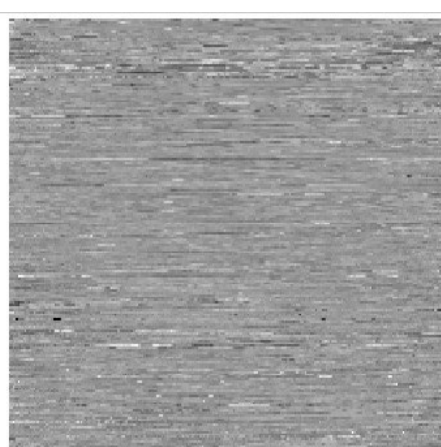
Wzmacniacz PA240



Scanfield [1×1] nm
Resolution [256×256] pixels

Ra=20,35981
Rq=26,27820

(c) HV Z włączone



Scanfield [1×1] nm
Resolution [183×251] pixels

Ra=13,16826
Rq=17,74720

(d) HV Z wyłączone

Rysunek 3.57: Pomiary szumu w punkcie w mikroskopie STM z wykorzystaniem dwóch różnych kart wzmacniaczy HV. W przypadku rys. 3.57a i rys. 3.57b wykorzystywano kartę ze wzmacniaczami APEX PA340, a w przypadku rys. 3.57c i rys. 3.57d wykorzystywano kartę ze wzmacniaczami APEX PA240. Zaobserwowano znaczną poprawę parametrów szumowych po wyłączeniu wzmocnień w osi Z. Pozostałych elementów sterownika STM nie zmieniano. Widoczne na rysunkach pole skanowania 1 nm×1 nm służyło wyłącznie do poprawnego wyświetlenia obrazów [badania własne].

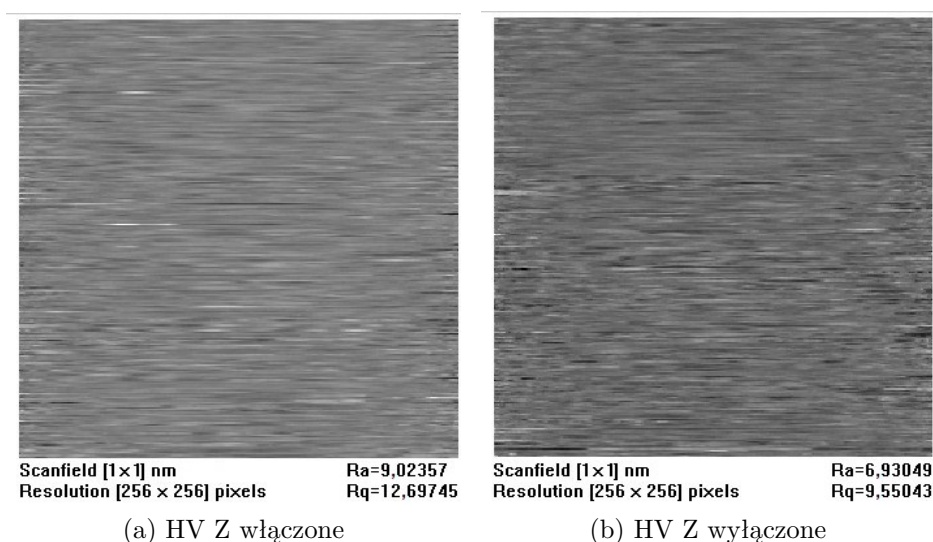
- Wyłączając wzmocnienie w osi Z następuje „oddalenie” się od wartości będących na granicy przetwarzania przetwornika A/C, a zatem niweluje się ewentualne błędy kwantyzacji. Przykładowo, podczas pomiaru z rys. 3.57c zarejestrowana wartość szumu napięciowego była około 2 razy większa od szumu wynikającego z szumu kwantyzacji wykorzystywanego 18-bitowego przetwornika A/C.

Autor rozprawy rozważał, czy byłaby możliwość zarejestrowania obrazów z jeszcze mniejszą wartością szumów w osi Z podczas pomiarów w punkcie w warunkach normalnych? Odpowiedzią jest, że prawdopodobnie tak. Wymagałoby to zmiany natężenia prądów

tunelowych oraz napięć polaryzujących próbkę. Wraz z powyższymi konieczna mogłaby być zmiana wzmocnień stosowanych przetworników I/U. Na rys. 3.58 zamieszczono wyniki pomiarów szumu w punkcie w osi Z dla natężeń prądu 100 pA i różnych napięć polaryzujących próbkę. Zaobserwowano zmniejszenie się szumu w osi Z. Wykonując pomiar z natężeniem prądu tunelowego 100 pA i napięciem polaryzujące próbkę 10 mV uzyskano $R_q \sim 12,70$ pm, natomiast stosując natężenie prądu tunelowego 100 pA i napięciem polaryzujące próbkę 100 mV uzyskano $R_q \sim 9,55$ pm. Uzyskanie jeszcze lepszych wyników prawdopodobnie wymaga wymiany stosowanego skanera piezoelektrycznego na mniejszy, usunięcia przesuwu zgrubnego X/Y, w którym umieszczono skaner piezoelektryczny na sztywny element, bądź też wymianę układu tłumienia drgań na skuteczniejszy. To jednak dyskwalifikowałoby wykonany mikroskop w pomiarach GNEMS.

Parametry szumu w punkcie prezentowanej konstrukcji mikroskopu STM wydają się bardziej korzystne w porównaniu do rozwiązań komercyjnych. Firma NanoMagnetics Instruments w mikroskopie ezSTM deklaruje rozdzielczość w osi Z na poziomie 0,5 pm [170]. Brak jednakże podanej definicji jak uzyskano powyższą wartość. Jeśli podaną wartość firma uzyskała dzieląc maksymalny zakres ruchu skanera w osi Z (ruch skanera X/Y/Z wynoszący 500 nm × 500 nm × 200 nm) przez rozdzielczość bitową układów akwizycji danych, to autor rozprawy jest w stanie uzyskać tą samą rozdzielczość. Jeśli szum w osi Z uzyskano stosując procedurę podaną przez autora, to należy pamiętać, że zaprezentowana przez firmę konstrukcja ma dużo mniejszy zakres ruchu skanera w osi X/Y/Z, oraz mniejsze możliwości badania próbek, obserwacji optycznej czy też dalszej rozbudowy.

Wzmacniacz PA240, różne napięcia i prądy polaryzacji



Rysunek 3.58: Pomiary szumu w punkcie w mikroskopie STM z wykorzystaniem kart wzmacniaczy HV z wzmacniaczem APEX PA240 z innymi parametrami pomiarowymi, aniżeli w przypadku rys. 3.57. Na rys. 3.58a $I_t = 100$ pA, $U_{bias} = 10$ mV, natomiast na rys. 3.58b $I_t = 100$ pA, $U_{bias} = 100$ mV. Widoczna jest znaczna poprawa parametrów szumowych w porównaniu z wcześniejszym eksperymentem. Widoczne na rysunkach pole skanowania 1 nm × 1 nm służyło wyłącznie do poprawnego wyświetlenia obrazka [badania własne].

Wyznaczenie zdolności rozdzielczej pomiaru potencjału w trybie skanin- gowej potencjometrii tunelowej

Realizując badania w trybie STP istotne jest oszacowanie zdolności rozdzielczej pomiaru potencjału. Szacowaną zdolność rozdzielczą można następnie porównać z możliwościami systemu KPFM (co zostanie przedstawione w rozdz. 3.5.2). W obu rodzajach mikroskopów źródło zakłóceń pomiaru ma inne podłoże. Dolnym ograniczeniem szumu podczas pomiaru STP jest rezystancja kontaktu tunelowego oraz szum przetwornika I/U. Wartość skuteczna szumu Johnsona-Nyquista kontaktu tunelowego zdefiniowana jest tożsamo z szumem przetwornika I/U (równ. 3.24): $U_n = \sqrt{4k_B T R df}$, gdzie k_B to stała Boltzmanna, T temperatura, R rezystancja kontaktu tunelowego, a df to pasmo pomiarowe. Najprostszym sposobem na obniżenie dna szumowego w pomiarze STP będzie zmniejszenie rezystancji tunelowej oraz obniżenie temperatury pomiaru. Za pasmo pomiarowe, na podstawie danych literaturowych uznaje się częstotliwość pomiaru jednej linii obrazu STP, a nie np. pasmo przenoszenia przetwornika I/U. W odniesieniu do zaprezentowanej konstrukcji STP teoretyczny minimalny mierzalny potencjał wynosi $\sim 1,3 \mu\text{V}$. Praktyka laboratoryjna wskazuje jednak, że minimalny mierzalny potencjał może być rząd, dwa rzędy wielkości większy [171]. Spowodowane może to być czynnikami takimi jak:

- Rozdzielczość układów akwizycji danych – przykładowo, ziarno przetwornika A/C stosowanego w kontrolerze wynosi $\sim 76 \mu\text{V}$.
- Stabilność złącza tunelowego – na którą może wpływać np. reaktywność ostrza lub próbki w wyniku przepływającego prądu tunelowego.
- Zakłócenia zewnętrzne, mechaniczne.

W celu poprawy minimalnego wykrywalnego potencjału do przetwornika A/C sterownika można podawać większe napięcie, które w wypadku polaryzacji próbki jest dodatkowo dzielone. Ten sposób stosował autor rozprawy.

Doniesienia literaturowe wskazują, że minimalny mierzalny potencjał mieści się w zakresie od 130 nV do 1 mV. Widoczna jest zależność wskazywanego przez autorów szumu od warunków, w jakich pomiar był przeprowadzany (próżnia, temperatura rzędu pojedynczych Kelwinów czy też pokojowa). Zestawienie minimalnego wykrywanego potencjału w zależności od warunków pomiarowych przedstawiono w tab. 3.5.

Tablica 3.5: Wartości minimalnego wykrywanego potencjału w trybie STP w zależności od stosowanych warunków pomiarowych.

warunki pomiarowe		
UHV, LT	UHV	temperatura pokojowa, ciśnienie atmosferyczne
11 μV [172]	1 mV [173]	0,3 mV [174]
0,3 μV [171]*	0,5 mV [175]	100 μV [176]
130 nV [146]		10 μV [177]
		5 μV [178]
		3 μV [179, 180]
		0,47 - 0,55 μV [181]
		10 μV [177]
* Autorzy pracy stwierdzili, że: "In general, the variations in V_s are one to two orders of magnitude greater than this." (W ogólności, zmiany V_s [napiecie szumów, przyp. aut.] są jeden do dwóch rzędów wielkości większe od podanej).		

Wyznaczenie minimalnego wykrywanego potencjału w skaningowej potencjometrii tunelowej

W celu wyznaczenia minimalnego wykrywanego potencjału w mikroskopie STP dokonano pomiaru dwuwarstwy grafenowej. Najlepsze jakościowo obrazy poddano filtracji medianowej (okno 3×3 ; rys. 3.59a - 3.59c, a następnie poddano dalszej analizie statystycznej. Na każdym obrazie wyznaczono obszary jednorodne. Za obszar jednorodny uznaje się miejsca o takim samym gradientie potencjału. W każdym obszarze jednorodnym usunięto płaszczyznę. Dzięki tej operacji uzyskano dane zależne wyłącznie od systemu pomiarowego, a nie od rezystancji obrazowanego materiału (rys. 3.59d-3.59f). Z tak przetworzonych obrazów wyznaczono histogramy. Symetryczny kształt histogramu oznacza, że płaszczyzna trendu spowodowana gradientem potencjału została całkowicie wyeliminowana. W pomiarze 1 i 3 odchylenia standardowe mogą być większe przez zaznaczenie obszarów, na których pojawiają się zakłócenia impulsowe i linowe. Otrzymane wartości szumu wynoszą:

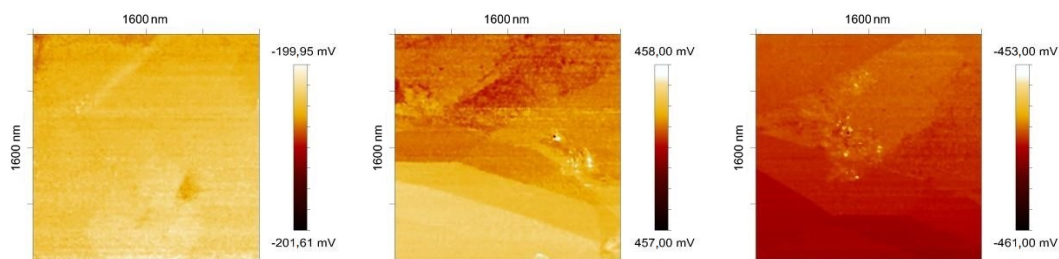
- Obraz 1, 68 μV
- Obraz 2, 47 μV
- Obraz 3, 96 μV

Biorąc pod uwagę warunki pomiarowe (powietrze, temperatura pokojowa) i wcześniejsze rozważania teoretyczne uzyskany wynik należy uznać za satysfakcjonujący.

3.4.21 Ocena systemu skaningowego mikroskopu tunelowego za pomocą symulatora złącza tunelowego

Poprawne wykonanie aparatury pomiarowej stanowi podstawę uzyskania prawidłowych rezultatów przeprowadzanego eksperymentu. Dotyczy to także wykonania mikroskopu STM dedykowanego do pomiaru GNEMS. Weryfikacja systemu odbywa się poprzez sprawdzenie działania poszczególnych komponentów, m. in. komponentów elektronicznych. W wypadku mikroskopu STM testowanie modułów elektronicznych podczas normalnej pracy jest silnie utrudnione, jeśli nie niemożliwe. Związane jest to z obecnością złącza tunelowego, jak

Mapa rozkładu potencjału powierzchniowego zarejestrowanego w trybie STP

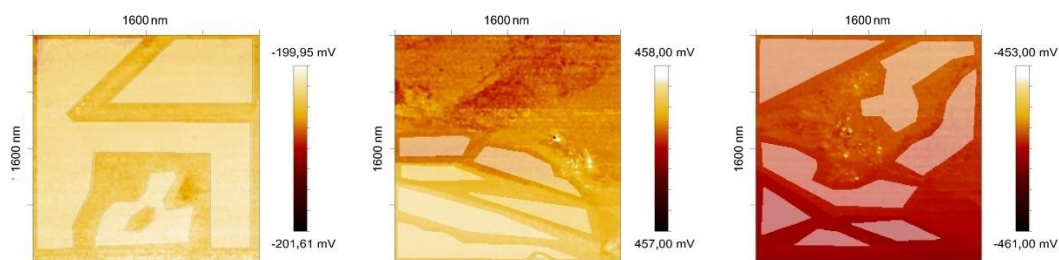


(a) Obraz 1

(b) Obraz 2

(c) Obraz 3

Zaznaczona powierzchnia obrazu STP uwzględniona w statystyce

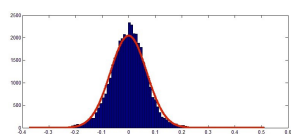
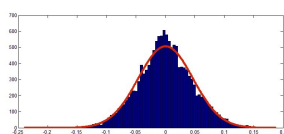
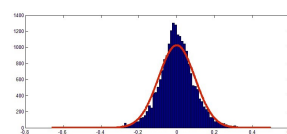


(d)

(e)

(f)

Histogramy zaznaczonych obszarów

(g) 68 μV (h) 47 μV (i) 96 μV

Rysunek 3.59: Wyznaczenie minimalnego mierzonego potencjału na podstawie analizy statystycznej obrazu STP [współpraca dr hab. inż. Grzegorz Józwiak].

i wszelkich zakłóceń, które mogą wystąpić podczas pomiaru. Wskazane zatem jest zastosowanie odpowiedniego układu elektronicznego, które będzie w stanie „symulować” pracę w reżimie tunelowym mikroskopu STM. Pomaga to odseparować się od wszelkich zakłóceń, które mogą wystąpić podczas pomiaru (dryf, drgania mechaniczne czy też niestabilne złącze tunelowe) oraz pozwala na dokonanie pomiarów w stabilnych warunkach. Stosowną konstrukcję symulatora złącza tunelowego (ang. *tunneling junction simulation environment*, TJSE) zaproponował T. Wutscher i in. [182]. Została ona zaprezentowana podczas testowania regulatora PID w mikroskopie STM. Wykorzystano w niej niskopojemnościową diodę *pn* symulującą złącze tunelowe. TJSE w rzeczywistości pozwalał na obserwację zachowania wyłącznie elektroniki pomiarowej bez uwzględnienia ewentualnego wpływu czynników zewnętrznych, np. wystąpienie rezonansu własnego skanera piezoelektrycznego. T. Wutscher i in. jedynie sugerowali, by w tym celu zastosować układ LC bez podania stosownej analizy. Brak takiej analizy uzupełnił autor rozprawy we współpracy z dr. hab. inż. Tomaszem Piaseckim i in. [183].

Dioda półprzewodnikowa jako symulator złącza tunelowego

Równanie 3.17 wskazuje, że prąd tunelowy I_T płynący przez ostrze mikroskopu STM

znajdującego się w danym punkcie nad skanowanym obszarem, przy stałym napięciu polaryzującym próbkę U_T zależy eksponencjalnie od odległości s ostrze–skanowana powierzchnia. Charakterystykę I–U diody półprzewodnikowej można natomiast opisać:

$$I = I'_S \left(e^{\frac{eU}{nk_bT}} - 1 \right) \cong I'_S \cdot e^{\frac{eU}{nk_bT}} \quad (3.31)$$

gdzie U to napięcie na diodzie w kierunku przewodzenia, I'_S prąd nasycenia diody, n współczynnik doskonałości diody, k_b stała Boltzmanna, T temperatura, a e ładunek elektronu.

W celu prawidłowej symulacji zależności prądu tunelowego w mikroskopie STM w funkcji odległości ostrze–badana powierzchnia za pomocą diody półprzewodnikowej, wyrażenia pod eksponentami w równaniach 3.19 i 3.31 muszą być równe zatem:

$$-2\kappa s\sqrt{\varphi} = \frac{eU}{nk_bT} \quad (3.32)$$

Na podstawie równania 3.32 można zdefiniować współczynnik skalujący k_{STM} wyrażony w Å/V:

$$k_{STM} = \frac{s}{U} = -\frac{e}{nk_bTA\sqrt{\varphi}} \quad (3.33)$$

W celu prawidłowej symulacji złącza tunelowego, charakterystyka prądowo-napięciowa wykorzystywanej diody półprzewodnikowej powinna być eksponencjalna w zadanym punkcie pracy (typowo 1 nA podczas pomiarów za pomocą mikroskopu STM w poniższej rozprawie). Za pomocą źródła mierzącego (ang. *source measurement unit*, SMU) Keithley 236 zarejestrowano charakterystyki I–U przykładowych diod półprzewodnikowych (rys. 3.60). Z przedstawionych charakterystyk można zauważyć, że ze względu na zbyt wysoki prąd nasycenia, jak i kształt charakterystyki, diody półprzewodnikowe ogólnego przeznaczenia (1N4148 i 1N4007) nie są odpowiednie do symulowania złącza tunelowego. Z tego powodu do dalszych eksperymentów wykorzystano diodę BAV45, której prąd nasycenia wynosi 615,5 aA, a prądy upływu oraz pojemność są wystarczająco niskie [184]. Napięcie w kierunku przewodzenia dla prądu równego 1 nA wynosi 0,392 V, które definiuje punkt pracy U_D diody w TJSE. Za pomocą analizatora impedancji Agilent 4294A (rys. 3.60) zmierzono charakterystykę C–V diody BAV45. Pomiar ten pozwolił na zdefiniowanie pojemności diody w punkcie pracy i wysokość bariery potencjału złącza V_j . Rezystancja dynamiczna diody r_d w punkcie pracy została wyznaczona poprzez różniczkowanie 3.31

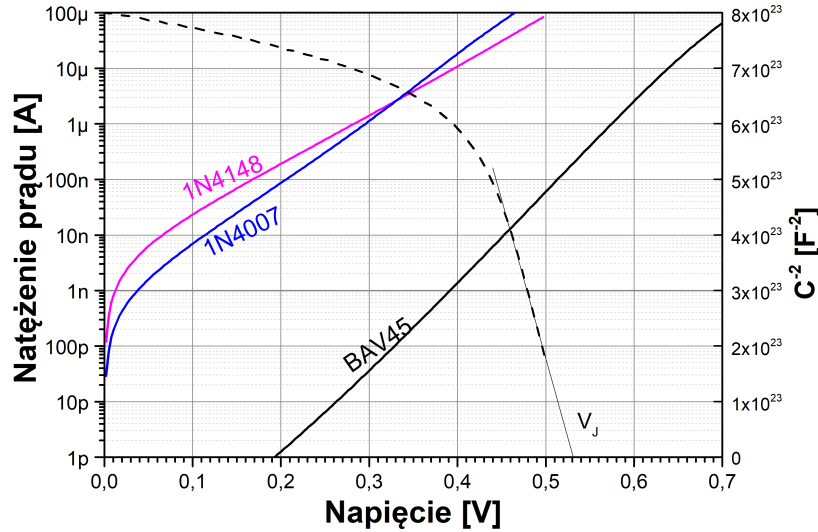
$$r_d = \frac{1}{g} = \frac{1}{\frac{dI}{dU}} = \frac{nk_bT}{I_S e} e^{-\frac{eU}{nk_bT}} \quad (3.34)$$

Wyznaczone parametry diody BAV45, zestawione w tab. 3.6, pozwoliły zdefiniować model wykorzystany do późniejszych symulacji w programie LT SPICE:

.model BAV45 D(Is=6.165E-16 N=1.0518 Cjo=1.28p Vj=0.5313).

Modelowanie skanera piezoelektrycznego w osi Z

Podczas budowy i eksploatacji skanera piezoelektrycznego pokazano, że jest on elementem sprężystym, wykazującym wiele drgań własnych, które mogą wpływać na rejestrowane



Rysunek 3.60: Charakterystyki I-U wybranych diod półprzewodnikowych (linie ciągłe) oraz charakterystyka C-V diody BAV45 (linia kreskowana) [183] [współpraca dr hab. inż. Tomasz Piasecki].

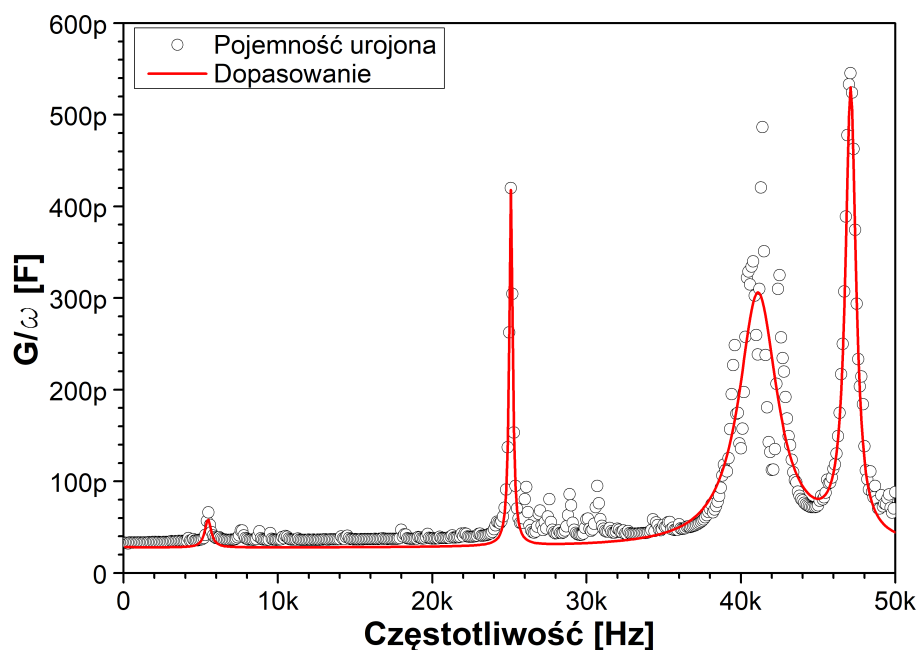
Tablica 3.6: Parametry diody BAV45.

I_S	n	k_{STM}	C_j	r	V_j
aA		$\frac{A}{V}$	pF	$M\Omega$	V
616,5	1,0518	-16,729	1,28	25,5	0,5313

widmo prądu tunelowego (rozdz. 3.4.6). Najniższy rezonans skanera piezoelektrycznego wynosi kilka kiloherców (np. rys. 3.24). Rejestrując widmo impedancyjne wykorzystywanego aktuatora możliwe jest wykonanie jego elektrycznego modelu równoważnego. Elektryczny model równoważny takiego aktuatora odpowiada równoległemu połączeniu gałęzi szeregowych elementów RLC. W każdym przypadku rezystancja R_n odpowiada tłumieniu drgań, L_n odpowiada bezwładności skanera i C_n odpowiada sztywności [185]. Biorąc powyższe pod uwagę, uwzględnienie skanera piezoelektrycznego podczas modelowania systemu mikroskopu STM jest wskazane.

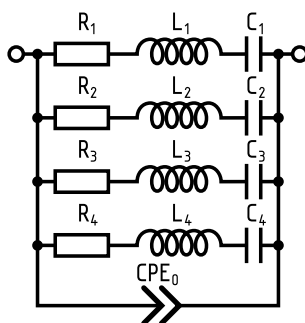
W celu stworzenia modelu elektrycznego skanera piezoelektrycznego zmierzono jego widmo impedancyjne za pomocą analizatora impedancji Agilent 4294 w paśmie częstotliwości do 50 kHz (rys. 3.61). Rezonanse zarejestrowane w widmie pojemności urojonej odpowiadają drganiom własnym skonstruowanego aktuatora. Zidentyfikowano cztery główne rezonanse, toteż elektryczny model równoważny składa się z czterech równoległych gałęzi RLC i równolegle połączonego elementu stałofazowego CPE₀ (rys. 3.62). Wartości elementów RLC wyznaczono z elektrycznego modelu równoważnego za pomocą oprogramowania Scribner ZView, które wraz z odpowiadającymi im częstotliwościami rezonansowymi zamieszczono w tab. 3.7.

Pomimo, że amplituda rezonansu 1 była relatywnie niewielka, została ona uwzględniona w dalszym modelowaniu TJSE ze względu na fakt, że jej częstotliwość leżała w paśmie przenoszenia regulatora PID wykorzystywanego w użytym mikroskopie STM.



3.4

Rysunek 3.61: Zmierzone (kropki) i zamodelowane (czerwona linia) widmo pojemności urojonej skanera piezoelektrycznego w osi Z wykorzystywanego w mikroskopie STM i zamodelowanego w TJSE [współpraca dr inż. Daniel Kopiec, dr hab. inż. Tomasz Piasecki].



Rysunek 3.62: Elektryczny model równoważny skanera piezoelektrycznego [współpraca dr hab. inż. Tomasz Piasecki].

Tablica 3.7: Wartości elementów z elektrycznego modelu równoważnego skanera piezoelektrycznego wraz z częstotliwościami rezonansowymi uzyskane na podstawie charakterystyki z rys. 3.61.

nr	R	L	C	f
	[kΩ]	[H]	[pF]	[Hz]
1	908	782	1.07	5498
2	16,90	9,83	4.09	25 100
3	17,50	1,12	13,50	40 988
4	7,21	1,30	8,80	47 109

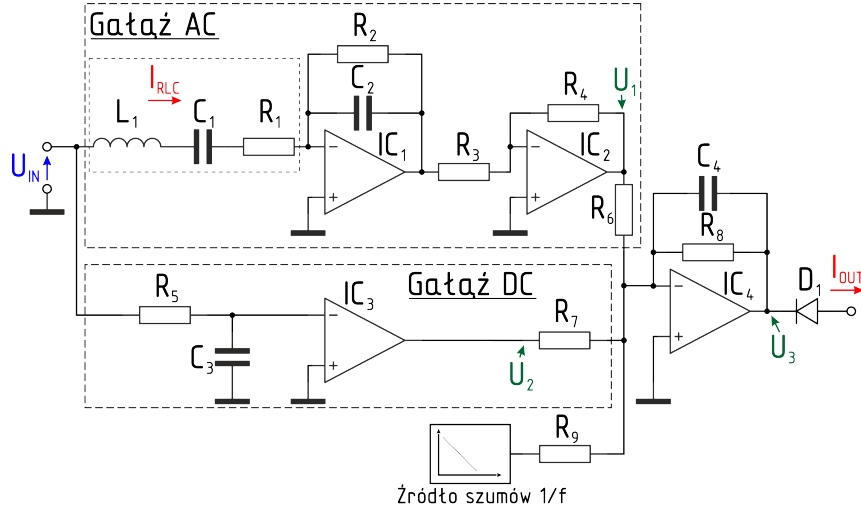
Projekt i test symulatora złącza tunelowego

Schemat ideowy zaprojektowanego TJSE przedstawiono na rys. 3.63. Napięcie wejściowe U_{IN} w TJSE jest napięciem podawanym na skaner piezoelektryczny pracujący w osi Z. W czasie konstruowania TJSE w mikroskopie STM wykorzystywano skaner piezoelektryczny, którego czułość w osi Z wynosiła $\sim k_Z = 30 \text{ Å/V}$. Transmitancja H TJSE

od wejścia do diody D_1 wynosiła:

$$H = \frac{k_Z}{k_{STM}} \quad (3.35)$$

co w przy zastosowaniu diody BAV45 dało: $H = -1,793 \frac{V}{V}$. TJSE składa się z dwóch



Rysunek 3.63: Schemat uproszczony TJSE

głównych gałęzi. Gałąź DC (R_5 , C_3 , IC_3) jest filtrem dolnoprzepustowym z częstotliwością odcięcia zdefiniowaną przez R_5 , C_3 , która przenosi sygnały DC i niskoczęstotliwościowe od wejścia do diody, symulując złącze tunelowe.

Gałąź RLC (górna część rys. 3.63) jest odpowiedzialna za symulowanie właściwości mechanicznych skanera pracującego w osi Z.

W skanerze piezoelektrycznym ładunek wygenerowany z powodu ruchu skanera jest proporcjonalny do tego przemieszczenia. Aby to zamodelować prąd I_{RLC} modelu skanera piezoelektrycznego pracującego w osi Z (L_1 , C_1 , R_1) jest całkowany (IC_1 , C_2 , R_2) i odwracany w fazie za pomocą wzmacniacza IC_2 . R_2 zapobiega nasyceniu w czasie całkowania, jak i ogranicza pasmo przenoszenia. Aby zrównoważyć gałęzie DC i RLC przyjęto $R_2C_2 = R_5C_3$. Jeśli $C_1 = C_2 = C$, to transmitancja pomiędzy U_{IN} i U_1 wynosi:

$$\frac{U_1}{U_{IN}}(\omega) = \frac{R_4}{R_3} \frac{R_2}{\omega^2 L_1 C - j\omega R_1 C - 1} \quad (3.36)$$

co pozwala na modyfikację R_1 , L_1 i C w taki sposób, aby iloczyny $L_1 C$ i $R_1 C$ pozostawały bez zmian. Dzięki temu możliwa jest zmiana wartości elementów RLC ze schematu równoważnego skanera piezoelektrycznego, zwłaszcza indukcyjności, których wartości nie są powszechnie spotykane (tab. 3.7).

W TJSE, model RLC bazował na rezonansie numer 1 (tab. 3.7, rys. 3.61), przy czym wartości L_1 i R_1 zmniejszono, a C zwiększono 95600 razy, co dało $L_1 = 8.17 \text{ mH}$, $C_1 = C_2 = 102.3 \text{ nF}$ i $R_1 = 9.5 \Omega$.

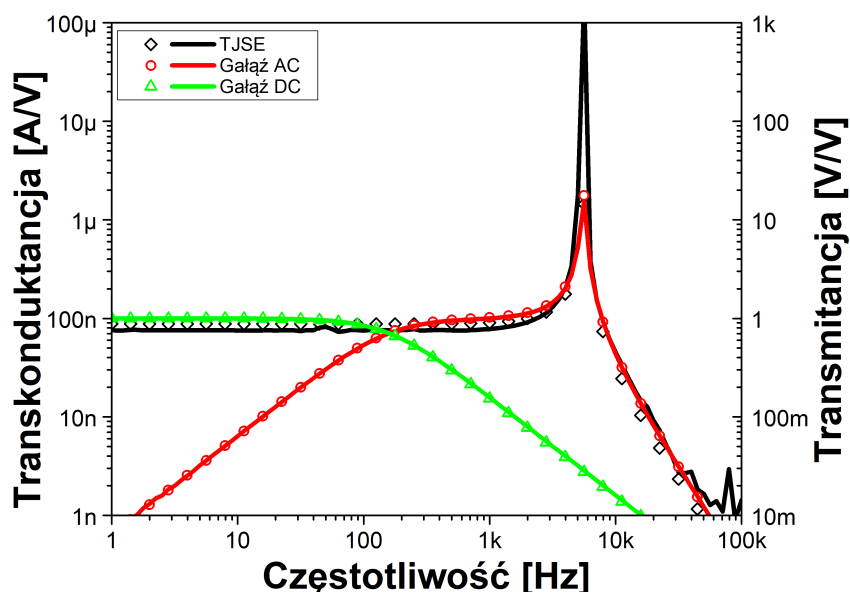
Aby prawidłowo symulować szum 1/f [186, 187] w układzie TJSE zawarto dodatkowe źródło szumów. Było to źródło szumu 1/f wykonane na bazie układu całkującego ułamkowego rzędu [188]. W mikroskopie STM zależność 1/f jest utożsamiana z ogólną charakterystyką mechanizmu tunelowania, pułapkowaniem pojedynczych elektronów czy też lokalizacjami Andersona w materiałach nieuporządkowanych [186].

Napięcia wyjściowe z obu gałęzi U_1 i U_2 wraz ze źródłem szumów dodano w sumatorze bazującym na IC_4 . Jego wzmocnienie ustalone jest na podstawie transmitancji H układu TJSE – równanie (3.35).

Warto zaznaczyć, że pojemność diody D_1 wpływa na prąd wyjściowy I_{OUT} w zakresie wysokich częstotliwości. Kondensator C_4 jest odpowiedzialny za dostarczenie całkowitej transmitancji TJSE $H_{TJSE} = \frac{I_D}{V_{IN}}$ z uwzględnieniem pojemności C_j . Aby osiągnąć ten cel $C_4 \cdot R_8 = C_j \cdot r$.

Do realizacji TJSE wykorzystano wzmacniacze operacyjne AD8510 charakteryzujące się niskim napięciem offsetu, oraz niewielkim: wejściowym prądem polaryzacji, szumem wejściowym napięciowym i szumem wejściowym prądowym.

Działanie obwodu TJSE zostało sprawdzone za pomocą miernika impedancji Solartron 1280. Wyniki symulacji i pomiarów zaprezentowano na rys. 3.64. Uzyskano zgodność wyniku pomiaru rzeczywistego z symulacją.



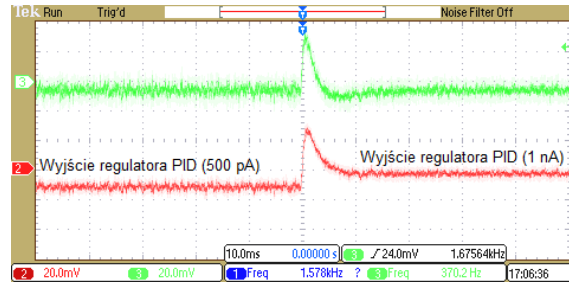
Rysunek 3.64: Symulowane (kropki) i zmierzone (linie) transmitancje gałęzi DC i RLC, jak i całkowitej transkonduktancji w TJSE [współpraca dr hab. inż. Tomasz Piasecki].

Zastosowanie symulatora złącza tunelowego w skanującym mikroskopie tunelowym

Za pomocą TJSE przetestowano działanie mikroskopu STM. Parametry regulatora PID zostały dobrane tak, aby uzyskać jak najszybsze działanie systemu bez żadnych oscylacji. Pętlę sprzężenia zwrotnego ustawiano na podstawie modulacji wartości zadanej natężenia prądu tunelowego, którą regulator PID miał utrzymywać (1 nA), a które zmieniano o 500 pA. Przykładowy wynik odpowiednio ustawionego regulatora PID przedstawiono na rys. 3.65. Typowe uzyskane czasy odpowiedzi systemu wynosiły 3–5 milisekund.

Działanie TJSE jako symulatora złącza tunelowego przeprowadzono poprzez dokonanie następujących pomiarów:

- Pomiar rzeczywistego złącza tunelowego w mikroskopie STM bez podłączonego TJSE (dalej oznaczane jako „kontakt tunelowy”).



Rysunek 3.65: Przykładowa odpowiedź regulatora PID (kanał 2) uzyskana za pomocą TJSE. Sygnał uchybu PID przedstawiono na kanale 3 [badania własne].

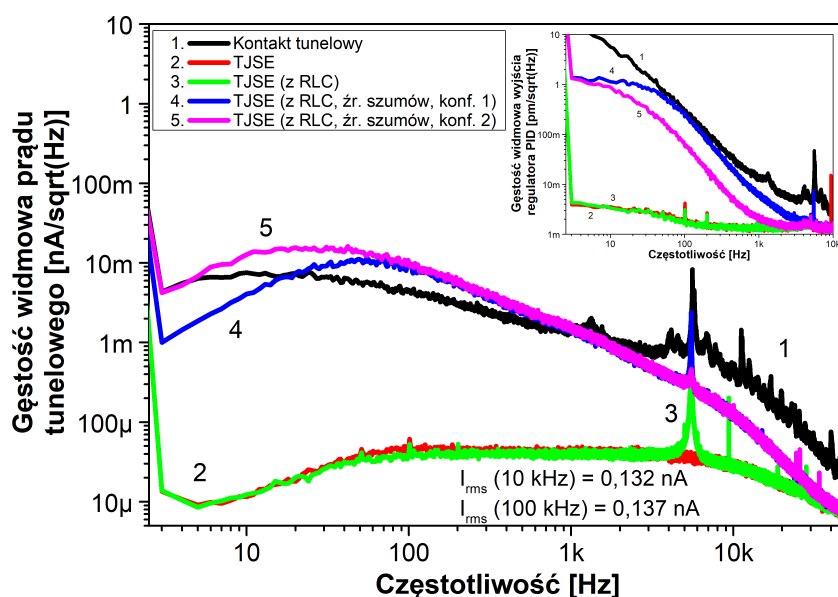
- TJSE podłączone do mikroskopu STM, ale bez podłączonego toru RLC. Podłączony jest tylko tor DC wraz z diodą symulującą kontakt tunelowy (dalej oznaczane jako „TJSE”).
- TJSE podłączone do mikroskopu STM wraz z podłączonym torem RLC (dalej oznaczane jako „TJSE-RLC”).
- TJSE jak powyżej oraz dodanym źródłem szumu $1/f$ (dalej oznaczane jako „TJSE-RLC-Szum, konf. 1”).
- TJSE jak powyżej, ale ze zwiększoną stałą czasową całkowania τ_{ITC} (dalej oznaczone jako „TJSE-RLC-Szum, konf. 2”).

Gęstości widmowe szumów prądu tunelowego (zarejestrowane na wyjściu przetwornika I/U) oraz wyjście z regulatora PID zaprezentowano na rys. 3.66. Gęstość widmową prądu z przetwornika I/U przeskalowano uwzględniając czynnik skalujący $k_I = 1 \cdot 10^8 \text{ V/A}$, a gęstość widmową napięcia z regulatora PID przeskalowano z uwzględnieniem czułości skanera piezoelektrycznego w osi Z $k_P = 30 \text{ Å/V} \cong 3000 \text{ pm/V}$. Zmierzona gęstość widmowa wyjścia regulatora PID była podobnego rzędu wielkości do podawanych przez J. A. Strosio czy T. Hitosugi [189, 190].

Wpływ rezonansu symulowanego przez układ RLC na widmo regulatora PID, jak i symulowanego prądu tunelowego jest dobrze widoczne, porównując pomiary 2 i 3. Przy częstotliwości 5 kHz widoczne są rezonanse wynikające z symulacji skanera piezoelektrycznego. Należy zaznaczyć, że rezonanse mogą być mniej widoczne na wyjściu regulatora PID ze względu na ograniczone pasmo przenoszenia pętli sprzężenia zwrotnego (wstawka do wykresu na rys. 3.66).

W pomiarach 2 i 3 dno szumów jest mniejsze, w porównaniu z rzeczywistym złączem tunelowym (rys. 3.66). Związane jest to z mniejszym szumem własnym TJSE oraz nie występowaniu zakłóceń w symulacji, które można obserwować w reżimie tunelowym. Ze względu na powyższe dokładne odwzorowanie i przetestowanie osprzętu mikroskopu STM i przewidywanie jego działania w warunkach rzeczywistych wymaga dołączenia do TJSE dodatkowego źródła szumów.

Dodanie źródła szumu $1/f$ do TJSE spowodowało podwyższenie poziomu szumu niskoczęstotliwościowego oraz uczyniło układ TJSE bardziej odpowiadającym układowi rzeczywistemu. Lepsza zgodność symulowanej gęstości widmowej szumów z pomiarem w rzeczywistym kontakcie tunelowym potwierdza obserwacje szumu $1/f$ w złączu tunelowym przez



Rysunek 3.66: Gęstość widmowa prądu tunelowego (główny wykres) oraz gęstość widmowa wyjścia z regulatora PID (wstawka) z mikroskopu STM oraz symulowanego systemu TJSE [badania własne].

R. Möllera i S. Sugitę [186, 187].

Przetestowano również wpływ ustawień regulatora PID na wielkość rezonansu obserwowanego w widmie gęstości (pomiar 4 i 5). Wzrost wartości τ_{ITC} powodował wzrost gęstości widmowej szumów w zakresie niskich częstotliwości oraz zmniejszał wielkość rezonansu na wyjściu regulatora PID.

Podsumowując, uzyskano satysfakcjonującą zgodność widma TJSE z widmem prądu tunelowego. Uzyskanie pełnej zgodności z rzeczywistym złączem tunelowym wymagać może uwzględnienia innych czynników związanych ze skanowaniem za pomocą mikroskopu STM, które pominięto podczas analizy. Konieczne może być na przykład wykorzystanie innego źródła szumów, aniżeli źródła szumów $1/f$. Uzyskane wyniki jednak potwierdzają słuszność obranych metod symulacji mechaniki mikroskopu STM, jak i złącza tunelowego w porównaniu do pracy T. Wutschera i in. [182]. Praca T. Wutschera i in. nie opisywała, w jaki sposób poprawnie modelować wpływ mechaniki skanera piezoelektrycznego na pracę mikroskopu STM. Nie odnotowali również, że symulacja skanera piezoelektrycznego wymagać może zastosowania elementów elektronicznych niepraktycznych w użyciu w codziennej pracy (np. duże indukcyjności). Autor niniejszej rozprawy i in. jako pierwsi powyższy problem odnotowali, jak i pokazali, że można go rozwiązać poprzez odpowiednie przeskalowanie stosowanych indukcyjności i pojemności. Pokazano również, że w celu oceny działania STM z zastosowaniem symulatora złącza tunelowego wskazane jest modelowanie komponentów mechanicznych mikroskopu, które może mieć również zastosowanie w innych systemach SPM. Zaprezentowany sposób charakteryzacji może być stosowany powszechnie w opisie metrologicznym narzędzia, jakim jest mikroskop STM.

3.4.22 Przegląd badań grafenowych przyrządów nanoelektromechanicznych z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu tunelowego

Rozważając zastosowanie mikroskopu STM konstrukcji własnej pracującego w warunkach normalnych, wskazane jest osadzenie jego możliwości i zastosowania pośród dotychczasowych doniesień literaturowych. Tym bardziej jest to istotne z punktu widzenia założonego zadania, tj. rejestracji kształtu membran i oddziaływań membrana-ostrze pomiarowe (również w skali atomowej) za pomocą mikroskopu STM. Zapytanie w bazie Scopus „Graphene Scanning Tunnelling Microscopy”, zależnie od przeszukiwanych kryteriów, zwraca od około 1800 do 15500 wyników. Należy mieć jednak na uwadze, że spośród tej liczby znajdują się artykuły przeglądowe na temat innych materiałów 2D, symulacyjne bądź wykorzystujące inne techniki pomiarowe. Tego typu prace niekoniecznie wiązałyby się z badaniami GNEMS z wykorzystaniem mikroskopu STM. Wskazują natomiast użycie mikroskopu STM w badaniach materiałów (na przykład grafenu) w przyrządach klasy NEMS.

Należy zaznaczyć, że mikroskop STM jest dość powszechnie wykorzystywany w odniesieniu do badań wzrostu grafenu, przykładowo na SiC [191–193]. Tak samo często spotykane są artykuły, gdzie badany jest grafen (również w połączeniu z innymi materiałami 2D) [194–196]. Zdecydowanie mniej powszechne wydają się badania grafenu wykonywane za pomocą mikroskopii tunelowej na membranach bądź też związane z badaniami właściwości mechanicznych tego materiału. W poniższym opisie pominięty został tak zwany „pseudo-swobodny” (ang. quasi-freestanding) grafen, który powstaje m.in. podczas sublimacji SiC [197]. Struktury takie nie są duże, zarówno pod względem wymiarów przestrzennych, jak i swojej głębokości. Z tego powodu nie były obiektem szerszych zainteresowań autora rozprawy.

Przytoczone niżej doniesienia naukowe można pogrupować ze względu na warunki środowiskowe przeprowadzanych badań, rodzaj analizowanego „urządzenia”, czy też rodzaj przedstawionych obrazów mikroskopowych. Badania za pomocą STM przeprowadzano głównie w niskiej temperaturze i próżni lub też w próżni w temperaturze otoczenia. Zdecydowanie rzadziej miało to miejsce w wypadku badań prowadzonych w powietrzu. Przeważnie analizowano grafen umieszczony na siatce TEM, a więc trudno tu mówić o urządzeniu. Z punktu widzenia poniższej rozprawy istotnym jest również to, czy zobrazowano strukturę atomową grafenu.

Jako pierwsi pomiary STM na membranie grafenowej zgłosili do publikacji R. Zan i in. [198]. Przeprowadzili oni badania grafenu CVD przetransferowanego na siatkę TEM. Pokazali głównie możliwość zobrazowania struktury atomowej membrany oraz jej zniekształcenia w skali nanometrowej. N. N. Klimov i in. obserwowali, jak i symulowali odkształcenia membrany grafenowej (eksfoliowanej z HOPG na SiO₂) wywołane polem elektrostatycznym poprzez przyłożenie napięcia do elektrody bramki urządzenia [199]. Zauważyli również, że spektroskopia tunelowa membrany grafenowej wygląda odmiennie w porównaniu do grafenu swobodnie leżącego na podłożu. W podanej pracy pokazano również strukturę atomową takiej membrany. Prace te kontynuowali S. Zhu i in. Dokonali próby wyjaśnienia zjawisk elektromechanicznych zachodzących bezpośrednio pod ostrzem [200]. Stwierdzili, że pod wpływem naprężeń wywołanych przyciąganiem membrany do ostrza i deformacjami wywołanymi polem elektrostatycznym bramki mogą

prorowadzić do powstawania pseudopola magnetycznego. Równolegle do badań N. N. Klimova, P. Xu i in. przeprowadzali spektroskopię tunelową przy stałym prądzie na grafenie eksfoliowanym na miedzianą siatkę TEM [201]. Dokonali porównania odkształcenia grafenu osadzonego na miedzi, HOPG i na membranie. Na membranie kwadratowej o boku $7,5\ \mu\text{m}$ zaobserwowali odkształcenia dochodzące do 30 nm. Dodatkowo, obraz w skali atomowej wykazywał dużo większą zmianę wysokości na membranie w porównaniu do grafenu osadzonego na podłożu. Siła elektrostatyczna, która przyciąga membranę według autorów zmieniała się zależnie od tego, czy ostrze znajduje się bezpośrednio nad atomem struktury krystalicznej, czy nie. Miałyby ona wynosić 0,25 nN bezpośrednio nad atomem oraz 0,15 nN pomiędzy atomami sieci krystalicznej w grafenie. Xu i in. kontynuowali badania z wykorzystaniem membran grafenowych [202–204]. Zaprezentowali proces wzbudzenia drgań o różnej amplitudzie (do około 20 nm) i częstotliwości (do około 200 Hz) w membranach kwadratowych o boku $7,5\ \mu\text{m}$ za pomocą STM [202], przeanalizowali sposób odkształcania się membrany grafenowej pod wpływem różnych napięć polaryzujących próbkę, jak i różnych prądów tunelowych [203]. Następnie przedstawili proces funkcjonalizacji membran grafenowych za pomocą samoorganizujących się nanocząstek platynowych [204].

Prace R. Zana [198], N. N. Klimova [199] i P. Xu [201] ukazują „klasyczny wyścig” o pierwszeństwo dokonań naukowych, zwłaszcza w kontekście czasu opublikowania prac. Praca Zana została zgłoszona jako pierwsza, przy czym najszybciej dostępna online była praca P. Xu (ostatnia zgłoszona z wyżej wymienionych). Z tego „wyścigu zwycięzcą” okazał się jednak N. N. Klimov, którego praca opublikowana jako trzecia trafiła do „najsilniejszego pisma” i dotychczas zyskała najwięcej cytowań (Klimov 170, Zan 53 i Xu 50 na czas przygotowania powyższego opracowania).

X. Zhao i in. położyli grafen CVD na nanokolumnach, dzięki czemu otrzymano grafen zawieszony [205]. Nie tworzył on membrany, jednak pozwolił zaobserwować strukturę atomową w STM w warunkach niskiej temperatury i ultrawysokiej próżni, jak i wykazać zmianę kształtu stożka Diraca pod wpływem oddziaływań elektron-elektron. R. Breitwieser i in. również za pomocą spektroskopii tunelowej przy stałym prądzie rejestrowali odkształcenie w osi Z w funkcji napięcia przyłożonego do próbki [206, 207]. Membrana grafenowa (grafen CVD transferowany na podłoże TEM) ulegała odkształceniu aż do określonego napięcia przyłożonego do próbki, powyżej którego to odkształcenie ustawało. Ponadto podczas rozciągania próbki pojawiały się zaburzenia powierzchni grafenu, których nie rejestrowano przy rozciągnięciu początkowym, jak i krańcowym.

B. Uder i in. w swej pracy przyjęli inny cel badań membran grafenowych w porównaniu do wcześniej przedstawionych prac [208]. Skupili się oni na sposobie obrazowania grafenu CVD na siatkach TEM w polach skanowania rzędu pojedynczych mikrometrów. W takiej skali szybkie obrazowanie membran grafenowych może być dość kłopotliwe ze względu na wzbudzenie się regulatora PID (co momentami doświadczał również autor rozprawy). W efekcie uzyskuje się obraz nie odpowiadający rzeczywistemu wyglądowi membrany. Udało im się zmierzyć membranę w dużym polu poprzez odpowiednie przyspieszenie regulatora PID i zmniejszenie prądu tunelowego, przy którym przeprowadzano pomiar. B. Uder i in. kontynuowali badania membran stosując spektroskopię tunelową przy stałym prądzie tunelowym [209]. Według ich oszacowań pole elektrostatyczne oddziałujące na membranę z siłą 0,5 nN było w stanie ugiąć membranę aż do 70 nm. K. V. Agrawal i in. prezentowali

membranę grafenową, która miała służyć do separacji gazów w urządzeniu ich konstrukcji [210]. Działanie urządzenia zostało przetestowane z wykorzystaniem gazów takich jak H_2 , He, CH_4 , CO_2 , Kr i SF_6 . Za pomocą ozonu wykonali mikropory, przez które gaz mógł się przemieszczać. Mikropory obrazowano za pomocą mikroskopu STM.

Wyżej wymienione badania wykonano zasadniczo w próżni, często również w temperaturach kriogenicznych. Spośród nielicznych prac wykonanych w powietrzu wyróżnić należy F. R. Edera i in. [211]. Wykonali oni układ dwóch mikroskopów STM, za pomocą których byli w stanie obserwować membranę grafenową z dwóch stron – od spodu, jak i od góry. Eksfoliowany grafen został położony na podłożu z otworami przelotowymi. Jedno ostrze STM służyło do manipulacji membraną grafenową, drugim ostrzem skanowano powierzchnię membrany. W eksperymentach tych wykorzystano komercyjną głowicę mikroskopu STM firmy DME. Typowe napięcia polaryzacji próbki wynosiły 0,01 – 1,2 V, a prąd tunelowy 0,5 – 1,2 nA. Kształt odkształconej membrany był dobrze widoczny, niemniej skali atomowej w podanych eksperymentach nie zaprezentowano. A. Palinkas i in. nie badali membran w pełnym tego słowa znaczeniu [212]. Obserwowali oni grafen zawieszony nad mikrowękami powstałymi w warstwie złota, zarówno za pomocą mikroskopu AFM, jak i STM. Przy niższych napięciach polaryzujących próbkę, rzędu 250 mV, membrana grafenowa ulegała ugięciu pod ostrzem. Stosując napięcie 1 V była ona wypukła. Na podstawie analiz porównawczych z AFM stwierdzili, że ostrze STM przy niższych napięciach polaryzujących próbkę oddziałuje na membranę z większą siłą, aniżeli w sytuacji, gdy napięcia polaryzujące są większe.

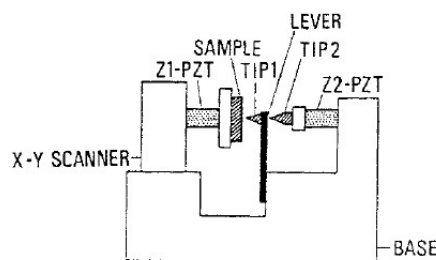
Z przedstawionych powyżej doniesień naukowych widać, że membrany grafenowe, choć dość już poznane, praktycznie nie badano za pomocą mikroskopu STM w powietrzu. Analiza przeprowadzona w próżni oraz niskiej temperaturze nie musi odzwierciedlać warunków „rzeczywistych”, z którymi człowiek spotyka się na codzień. Można zatem postawić tezę, że badania przedstawione przez autora rozprawy stanowią będą uzupełnienie bieżącej wiedzy na temat badań membran grafenowych w warunkach normalnych. Według wiedzy autora, takie badania do momentu rozpoczęcia prac nad rozprawą nie były przeprowadzane w kraju.

3.5 Mikroskopia sił atomowych

3.5.1 Wprowadzenie

Zasadniczym ograniczeniem mikroskopii tunelowej oraz elektronowej jest możliwość pomiaru przede wszystkim próbek przewodzących. W celu dokonania obserwacji preparatu nieprzewodzącego należy go odpowiednio przygotować, np. poprzez napylenie cienkiej warstwy przewodnika. Podana preparatyka ingeruje w samą próbkę, co oznacza, że część detali może ulec zatarciu. W 1985 roku G. Binnig, C. Quate i C. Gerber zaproponowali, aby tuż przed końcem igły mikroskopu STM umieścić belkę sprężystą jednostronnie zamocowaną, na końcu której wytworzono ostrze pomiarowe (rys. 3.67) [140]. Ostrze to, zależnie od odległości od próbki ulega siłom przyciągającym bądź siłom odpychającym, co ostatecznie powoduje ugięcie belki sprężystej. Zmiany ugięcia belki sprężystej rejestrowane są jako zmiany prądu tunelowego płynącego między belką sprężystą, a ostrzem mikroskopu STM.

Fig. 15.4. Detection of cantilever deflection by vacuum tunneling. (Binnig, Quate, and Gerber, 1986.) The cantilever with tip 1 is sandwiched between the sample tip 2, the tunneling tip. The deflection of the cantilever changes the tunneling gap, and thus the tunneling current. (Reproduced from Yamada et al., 1988, with permission.)

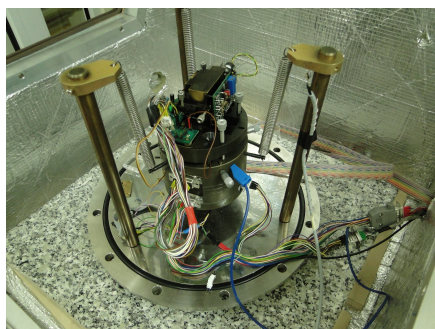


Rysunek 3.67: Budowa pierwszego mikroskopu AFM konstrukcji G. Binniga i in. [140].

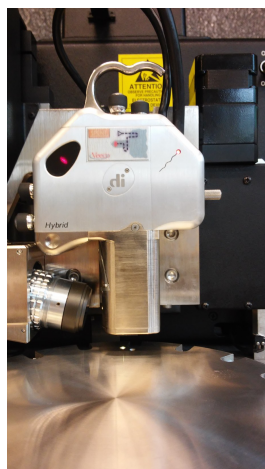
Detekcja ugięcia belki sprężystej za pomocą igły mikroskopu STM była historycznie pierwszą metodą. W przeciągu lat opracowano inne metody detekcji ugięcia belki sprężystej, takie jak:

- rezonansowe za pomocą STM [213];
- interferometryczne [214];
- optyczna detekcja ugięcia [215];
- piezorezystywna [216];

Najpowszechniej stosowaną metodą jest optyczna detekcji ugięcia belki sprężystej. Autor rozprawy w trakcie realizacji badań wykorzystywał mikroskop wykorzystujący taką metodę detekcji. Na początkowym etapie pracy doktorskiej wykorzystywano mikroskop AFM skonstruowany w ZN WEMiF PWr (rys. 3.68a). Następnie wykorzystywano mikroskopy komercyjne (Veeco/Bruker Nanoman V z kontrolerem NanoScope V, rys. 3.68b oraz Veeco/Bruker Multimode 8 z kontrolerem NanoScope V, rys. 3.68c). Ze względu na sposób działania mikroskopu AFM wyróżnić można dwa podstawowe tryby: statyczny, gdzie sonda pomiarowa pozostaje w fizycznym kontakcie z próbką, oraz tryb dynamiczny, gdzie sonda jest pobudzona do drgań mechanicznych (na częstotliwości zbliżonej do jej rezonansu mechanicznego) tuż nad powierzchnią próbki. W trybie statycznym za miarę



(a) Mikroskop AFM
skonstruowany
w ZN WEMiF PWr



(b) Veeco/Bruker
Nanoman V



(c) Veeco/Bruker Multimode 8

Rysunek 3.68: Mikroskopy AFM, które wykorzystywano podczas badań grafenowych przetworników nanoelektromechanicznych. Rys. 3.68a mikroskop AFM skonstruowany w ZN WEMiF PWr przy współudziale autora niniejszej rozprawy. Rys. 3.68b komercyjny mikroskop AFM Veeco/Bruker Nanoman V. Rys. 3.68c komercyjny mikroskop AFM Veeco/Bruker Multimode 8.

oddziaływania ostrze–badana próbka wykorzystywane jest ugięcie sondy, natomiast w trybie dynamicznym miarą oddziaływań ostrze–badana powierzchnia jest zmiana amplituda drgań (częstotliwości rezonansowej) sondy pomiarowej. Z punktu widzenia operatora, do pomiarów w mikroskopie AFM wykorzystywane jest ta sama aparatura, co w mikroskopie STM. Zmienia się głowica pomiarowa. W podstawowej konfiguracji mikroskop AFM służy przede wszystkim do obserwacji kształtu powierzchni, niemniej w trybie statycznym możliwa jest rejestracja sił tarcia, a w trybie dynamicznym tzw. sygnał przesunięcia fazowego (przesunięcie fazowe między sygnałem pobudzającym sondę pomiarową do drgań mechanicznych, a sygnałem drgań belki mechanicznej odczytanej z fotodetektora) informujący o zmianie właściwości powierzchni. Dodając kolejne podzespoły do mikroskopu AFM, można poszerzyć spektrum badań o właściwości elektryczne, mechaniczne, termiczne czy też magnetyczne. W dalszej części rozprawy przedstawione zostaną tryby pomiarowe wykorzystywane, jak i skonstruowane przez autora w trakcie badań GNEMS.

3.5.2 Tryby pomiarowe mikroskopii sił atomowych wykorzystywane w pomiarach grafenowych przetworników nanoelektromechanicznych

Statyczna mikroskopia sił atomowych z przewodzącą sondą

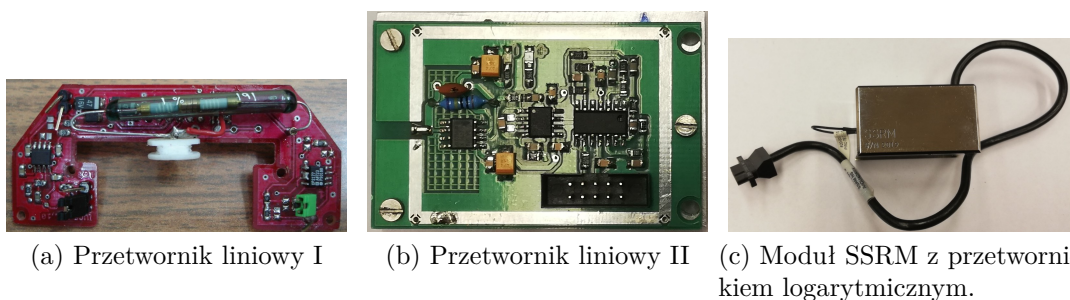
Mikroskopia AFM z sondą przewodzącą (ang. *conductive atomic force microscopy*, C-AFM) jest poszerzeniem funkcjonalności mikroskopu AFM. Tryb ten wykorzystywany jest do pomiarów prądów przepływających od próbki do ostrza pomiarowego (bądź odwrotnie). Po raz pierwszy została zaproponowana przez M. P. Murrella i in. w pomiarach wytrzymałości tlenków bramkowych w 1993 roku [217]. W celu pomiaru natężenia płynącego prądu należy przyłożyć do próbki napięcie polaryzujące, zastosować przewodzącą sondę (zwykle jest to sonda krzemowa z pokryciem przewodzącym, np. Au, PtIr, inny) oraz

podłączyć do sondy przetwornik prąd-napięcie (I/U). Istotne jest, aby sonda zamocowana w uchwycie była odizolowana elektrycznie od głowicy pomiarowej. Konstrukcja przetwornika I/U rzutuje na charakterystykę działania trybu C-AFM, przy czym wyróżnić można przetworniki:

- Liniowe – o liniowej charakterystyce przetwarzania.
- Logarytmiczne – o logarytmicznej charakterystyce przetwarzania. Posiada diodę (lub zespół diod) w sprzężeniu zwrotnym.
- Całkujące – w układzie pracuje integrator, który jest ładowany prądem przepływającym przez ostrze.

Przetwornik liniowy stosowany w mikroskopie AFM konstrukcyjnie nie różni się od tego wykorzystywanego w mikroskopie STM. Inne może być jedynie jego wzmocnienie. Należy zauważyć, że zależnie od rodzaju użytego przetwornika (liniowy/logarytmiczny) stosowany tryb pomiarowy w mikroskopie AFM może być nieco odmienny. „Klasyczny” tryb C-AFM jest realizowany za pomocą przetworników liniowych. Ten sam przetwornik liniowy, ale z rezystorem o większej rezystancji w sprzężeniu zwrotnym będzie stosowany do pomiaru prądu upływu z cienkich tlenków (tzw. tryb TUNA według nomenklatury firmy Bruker). Przetwornik logarytmiczny jest stosowany w mikroskopii skaningowej rezystancji rozproszonej (ang. *scanning spreading resistance microscopy*, SSRM, podrozdział 3.5.2).

Realizując niniejszą rozprawę autor pracował z trzema rodzajami przetworników I/U (rys. 3.69): liniowym, wykonanym przez autora rozprawy i stosowanym w mikroskopie AFM skonstruowanym w ZN WEMiF PWr, liniowym skonstruowanym we współpracy z dr. inż. Danielem Kopcem i zaadoptowanym do komercyjnego mikroskopu firmy Veeco/Bruker oraz komercyjnym modulem z przetwornikiem logarytmicznym do mikroskopu firmy Veeco/Bruker służącym do pomiarów w trybie SSRM (ten przetwornik omówiony zostanie w następnym podrozdziale).



Rysunek 3.69: Przetworniki I/U wykorzystywane przez autora rozprawy w trakcie badań struktur grafenowych. Rys. 3.69a przetwornik liniowy skonstruowany przez autora rozprawy do mikroskopu AFM wykonanego w ZN WEMiF PWr. Rys. 3.69b przetwornik liniowy skonstruowany we współpracy z dr. inż. Danielem Kopcem do mikroskopu Veeco/Bruker Nanoman V. Rys. 3.69c komercyjny moduł do pomiarów w trybie SSRM pracujący w oparciu o przetwornik logarytmiczny.

Pierwszym przetwornikiem I/U był układ konstrukcji własnej (rys. 3.69a), wykorzystywany w trakcie realizacji pracy magisterskiej przez autora [43]. Zależnie od użytego rezystora w sprzężeniu (precyzyjne rezystory szklane firmy Welwyn) ich wzmocnienie

prądu wynosiło $1 \cdot 10^9 \frac{V}{A}$ (rezystor $100 \text{ M}\Omega$, wzmocnienie $\times 10$) lub też $1 \cdot 10^{11} \frac{V}{A}$ (rezystor $10 \text{ G}\Omega$, wzmocnienie $\times 10$). Ze względu na duże wzmocnienie prądu w konstrukcji z rezystorem $10 \text{ G}\Omega$ układ ten charakteryzował się dużym napięciem offsetu i przez to nie był na co dzień wykorzystywany. Układ z rezystorem $100 \text{ M}\Omega$ zastosowano w mikroskopie AFM skonstruowanym w ZN WEMiF PWr do pomiarów właściwości grafenu CVD na 6H-SiC [161].

Drugi przetwornik zaadaptowany został do mikroskopu komercyjnego firmy Veeco/Bruker (rys. 3.69b), a jego charakterystyka przetwarzania wynosiła $1 \cdot 10^7 \frac{V}{A}$. Dzięki dodatkowemu stopniowi różnicowemu umożliwia on pracę ze spolaryzowanym ostrzem. Stosowany był przy części badań membran grafenowych przedstawionych w rozdziale 4.2.

Skaningowa mikroskopia rezystancji rozproszonej

Podczas pomiarów w trybie C-AFM operator mikroskopu otrzymuje informację o przewodności próbki w postaci prądu płynącego od próbki do ostrza (bądź odwrotnie, zależnie od polaryzacji próbki). Badając jednorodne próbki otrzymuje się czytelną mapę płynących prądów. W wypadku próbek niejednorodnych, gdzie rezystancja może się zmieniać przynajmniej o jeden rząd wielkości, analiza otrzymanych danych staje się kłopotliwa. Korzystne staje się zastosowanie przetwornika I/U z przetwarzaniem logarytmicznym (rys. 3.69c). „Normalizując” natężenie prądu płynące przez próbkę i ostrze napięciem polaryzującym próbkę, otrzymuje się informację odpowiadającą tzw. rezystancji rozproszonej. Na tej zasadzie opiera się mikroskopia SSRM zaproponowanej przez C. Shafai [218] i P. De Wolfa [219].

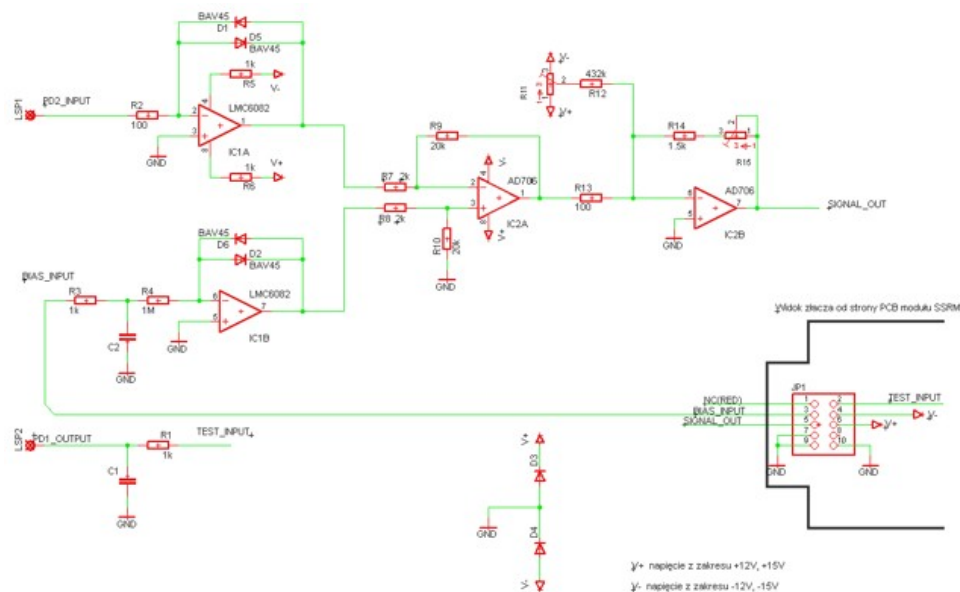
Schemat układu SSRM wykorzystanego w trakcie badań GNEMS i jego charakterystykę przetwarzania przedstawiono na rys. 3.70. Na rys. 3.70a pokazano schemat elektryczny, a na rys. 3.70b jego charakterystykę przetwarzania. Napięcie U_0 na wyjściu stopnia logarytmującego dane jest zależnością:

$$U_0 = -\frac{k_b \cdot T}{e} \ln \left(\frac{I_{In}}{I_s} \right) \quad (3.37)$$

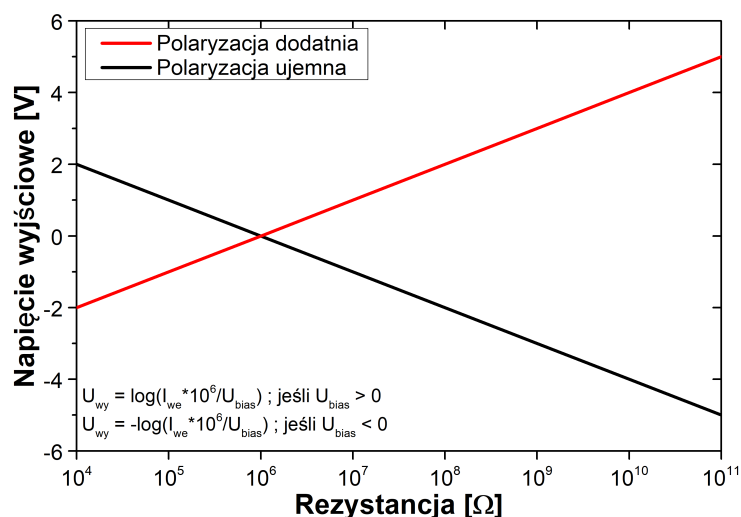
gdzie k_b to stała Boltzmanna, T to temperatura w Kelwinach, e to ładunek elementarny, I_{in} to prąd wejściowy, a I_s to prąd nasycenia diody. Przeciwsobne połączenie diod umożliwia pracę układu zarówno z dodatnimi, jak i ujemnymi natężeniami prądów. Logarytm prądu wejściowego I_{in} jest odejmowany od logarytmu prądu wymuszonego napięciem polaryzującym próbkę U_{pol} i przepływającym przez rezystor o rezystancji $1 \text{ M}\Omega$, $I_{1M\Omega}$, a następnie wzmocniony 10 razy. Zatem:

$$\begin{aligned} 10 \left(\frac{k_b \cdot T}{e} \ln \left(\frac{I_{In}}{I_s} \right) - \frac{k_b \cdot T}{e} \ln \left(\frac{I_{1M\Omega}}{I_s} \right) \right) &= \\ 10 \frac{k_b \cdot T}{e} \ln \left(\frac{I_{In}}{I_{1M\Omega}} \right) &= \\ 10 \frac{k_b \cdot T}{e} \ln \left(\frac{I_{In} \cdot 10^6}{U_{pol}} \right) & \end{aligned} \quad (3.38)$$

Wzmacniacz na wyjściu układu służy do dopasowania podstawy logarytmu (przejście z naturalnej na dziesiętną). W ten sposób odpowiedź układu odpowiada zmierzonej rezystancji,



(a)



(b)

Rysunek 3.70: Schemat działania logarytmicznego przetwornika I/U pracującego w trybie SSRM wykorzystywanego w mikroskopie komercyjnym Veeco/Bruker Nanoman V (rys. 3.70a) oraz jego charakterystyka przetwarzania (rys. 3.70b). Charakterystyka przetwarzania wygenerowana na podstawie noty do mikroskopu Veeco/Bruker [220] [współpraca dr inż. Daniel Kopiec].

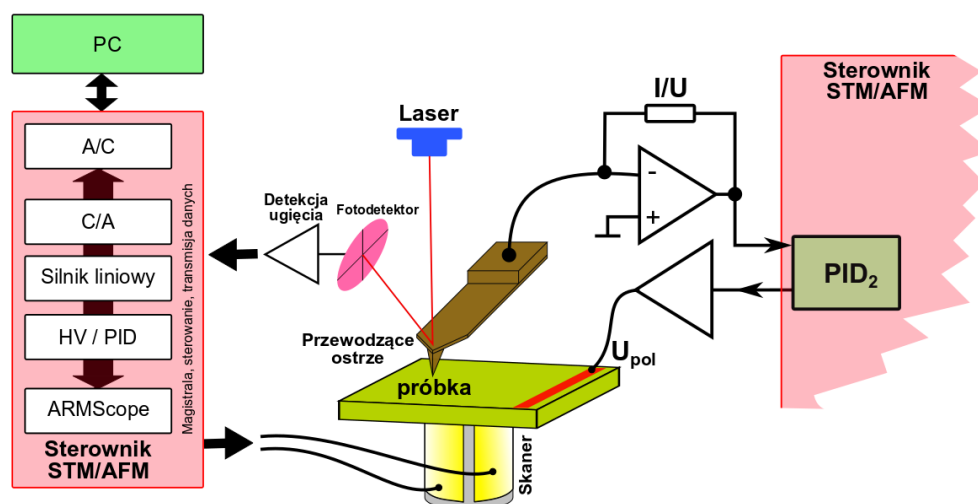
zatem jest niezależna od napięcia polaryzującego próbkę. 0 V odpowiada rezystancji 1 MΩ. Układ ten stosowany był przez autora podczas pomiarów realizowanych do projektu NANOHEAT, gdzie badano grafen swobodnie leżący na podłożach takich jak Al₂O₃, SiO₂, Ni czy Cu [221]. Układ SSRM stosowano również podczas badań GNEMS (rozdz. 4.2).

Mikroskopia sił z przewodzącą sondą w trybie stałego prądu [222]

Badania w trybie C-AFM w wersji podstawowej wymagają użycia stosunkowo prostych układów elektronicznych. Konieczne jest przyłożenie napięcia polaryzującego próbkę oraz dołączenie przetwornika I/U. Prostota ta może być jednak okupiona ryzykiem. Podczas

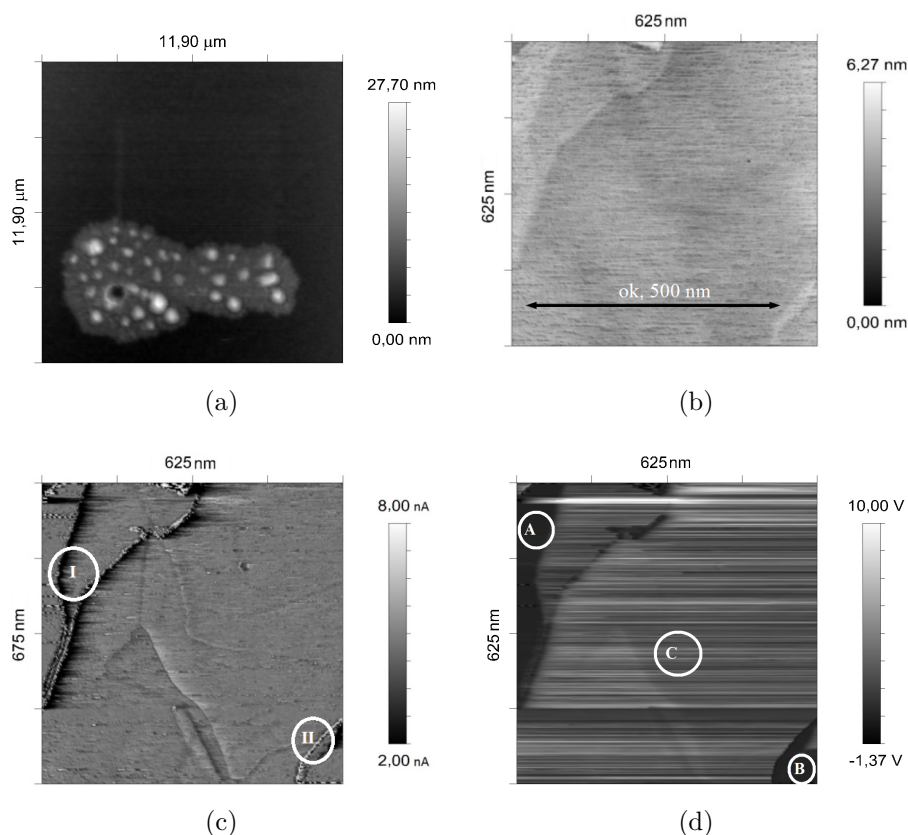
przepływu zbyt dużego natężenia prądu może dojść do uszkodzenia analizowanego materiału. Przeważnie, w celu zapobieżenia takiej sytuacji, stosuje się rezystor podłączony szeregowo z próbką i ograniczający maksymalny płynący prąd. To proste zabezpieczenie z jednej strony degraduje właściwości przetwornika I/U oraz nie w pełni eliminuje ryzyko uszkodzenia ostrza lub powierzchni. Aby zminimalizować ryzyko wystąpienia powyższej sytuacji, mikroskop AFM można wyposażyć w dodatkowy regulator PID, który odpowiedzialny jest za to, aby natężenie prądu płynącego przez próbkę było na stałym, z góry określonym poziomie (ang. *constant current conductive atomic force microscopy*, stałoprądowy mikroskop sił atomowych z przewodzącą sondą, CC-CAFM) [222]. Oznacza to, że regulator PID jest układem polaryzującym próbkę napięciem zależnym od lokalnego stanu próbki. Schemat blokowy mikroskopu CC-CAFM przedstawiono na rys. 3.72 [222]. W porównaniu do klasycznej konstrukcji mikroskopu AFM jedynie dodano drugi regulator PID. Zadażnik napięcia oraz przetwornik I/U są tożsame wykorzystywanymi w trybie C-AFM.

3.5



Rysunek 3.71: Budowa stałoprądowego mikroskopu sił atomowych z przewodzącą sondą [222]. W porównaniu do konwencjonalnego układu C-AFM zastosowano regulator PID służący do polaryzacji próbki zamiast źródła napięcia stałego.

Na rys. 3.72a zaprezentowano przykładowy efekt niepożądany, który można zarejestrować podczas pomiarów w trybie C-AFM – modyfikacja powierzchni tlenku HfO_2 (grubość tlenku 1,5 nm) spowodowana była polaryzacją powierzchni zbyt dużym napięciem. Ze względu na duże natężenie pola elektrycznego jony tlenu pochodzące z warstwy wody obecnej na powierzchni reagują z powierzchnią tlenku, tworząc w efekcie widoczne struktury. Na rys. 3.72b, 3.72c, 3.72d i 3.72d pokazano sposób pomiaru w trybie CC-CAFM. Badając HOPG w trybie CC-CAFM (rys. 3.72b) ustawiono, aby prąd płynący przez próbkę wynosił 5 nA. Prąd ten (rys. 3.72c) jest praktycznie stały na całej skanowanej powierzchni. Wyjątek stanowią krawędzie warstw grafenowych. Zmiany płynącego prądu wynosiły pojedyncze nanoampery (obszary I i II). Utrzymanie stałego natężenia prądu wiązało się jednak z dużą dynamiką zmian napięcia polaryzującego ostrze, co pokazuje obraz z rys. 3.72d. Zarejestrowany obraz jest niejednorodny, a napięcie osiąga zarówno niewielkie wartości (widoczna ujemna wartość może wynikać z napięć offsetu wzmacniaczy



Rysunek 3.72: Przykład pomiaru w trybie CC-CAFM. Rys. 3.72a utlenianie HfO_2 podczas pomiaru w trybie C-AFM, rys. 3.72b topografia powierzchni HOPG, rys. 3.72c prąd płynący przez próbkę do ostrza, rys. 3.72d napięcie polaryzujące próbkę – wyjście regulatora PID [badania własne].

operacyjnych), jak i bardzo duże (10 V). W wypadku natężenia prądu zarejestrowanego w trybie C-AFM takie zjawisko jest typowe (co zostanie pokazane w rozdz. 4.2)

Mikroskopia sił z sondą Kelwina

Mikroskopia sił z sondą Kelwina umożliwia pomiar kontaktowej różnicy potencjałów (ang. *contact potential difference*, CPD) oraz oszacowanie pracy wyjścia analizowanego materiału. Technika ta po raz pierwszy została zaprezentowana przez M. Nonnenmachera i in. w 1991 roku [223]. Jej zasada działania opiera się na metodzie Kelwina, gdzie zastosowano wibrujące elektrody kondensatora do pomiarów CPD [224]. CPD, U_{CPD} , definiuje się następująco:

$$U_{CPD} = \frac{\varphi_t - \varphi_s}{e} \quad (3.39)$$

gdzie φ_s i φ_t są odpowiednio pracami wyjścia próbki i sondy mikroskopu AFM, a e oznacza ładunek elementarny [225].

Pomiarów KPFM dokonano za pomocą komercyjnego mikroskopu NanoMan VS z kontrolerem NanoScope V firmy Veeco (obecnie Bruker). Obrazy KPFM rejestrowane były z zastosowaniem trybu, w którym każda linia pomiarowa była skanowana dwa razy [226]. Podczas pierwszego pomiaru linii rejestrowany był obraz topografii powierzchni. Podczas drugiego pomiaru tej samej linii podnoszono ostrze na zadaną wysokość względem próbki,

po czym rejestrowano wartość kontaktowej różnicy potencjałów. Obrazy topografii i CPD mierzono na tej samej częstotliwości rezonansowej sondy.

Aby oszacować pracę wyjścia badanego materiału (przykładowo warstw grafenowych) konieczna jest znajomość dokładnej pracy wyjścia stosowanych sond pomiarowych. Z tego powodu pomiar KPFM przeprowadzany jest w dwóch krokach:

- pomiar kalibracyjny φ_t z wykorzystaniem materiału o znanej pracy wyjścia;
- pomiar CPD badanego materiału ze skalibrowaną sondą mikroskopu AFM;

W pierwszym kroku dokonuje się pomiaru U_{CPDcal} , którym jest CPD pomiędzy używaną sondą pomiarową i materiałem o znanej pracy wyjścia. Do tego celu wykorzystano HOPG ($\varphi_{HOPG} = 4,6 \pm 0,1$ eV [227]). Wtedy:

$$U_{CPDcal} = \frac{\varphi_t - \varphi_s}{e} \quad (3.40)$$

wtedy

$$\varphi_t = e \cdot U_{CPDcal} + \varphi_{HOPG} \quad (3.41)$$

gdzie φ_t oznacza pracę wyjścia sondy pomiarowej. W drugim kroku (φ_t jest znana) dokonuje się pomiaru analizowanej próbki. Na podstawie 3.39 i 3.41:

$$\begin{aligned} U_{CPDgrafen} &= \frac{\varphi_t - \varphi_{grafen}}{e} \\ \varphi_{grafen} &= \varphi_t - e \cdot U_{CPDgrafen} \\ \varphi_{grafen} &= e \cdot U_{CPDcal} + \varphi_{HOPG} - e \cdot U_{CPDgrafen} \\ \varphi_{grafen} &= \varphi_{HOPG} + e \cdot (U_{CPDcal} - U_{CPDgrafen}) \end{aligned} \quad (3.42)$$

gdzie $U_{CPDgrafen}$ jest CPD pomiędzy grafenem a sondą pomiarową, a φ_{grafen} jest pracą wyjścia grafenu.

Procedura kalibracyjna jest powtarzana za każdym razem, gdy sonda pomiarowa jest wymieniana. Wymiana sondy może mieć miejsce z powodu przypadkowego kontaktu sondy z badaną powierzchnią. W takiej sytuacji mierzona praca wyjścia może zmienić się o około 0,1 eV. Z tego powodu dokładniejsze wyniki badań można uzyskać, jeśli pomiar materiału o znanej pracy wyjścia dokonuje się jednocześnie z pomiarem badanego materiału objętym tym samym obszarem skanowania (przykładowo w pracy [228] pomiar elektrody z Au i grafenu). W doświadczeniach autora rozprawy taki pomiar nie był możliwy.

Wartości CPD wyznaczano na podstawie dopasowania krzywą Gaussa do histogramów CPD w każdym z kroków pomiarowych KPFM. Rozrzut wartości CPD określano na podstawie FWHM dopasowanej krzywej Gaussa.

Zdolność rozdzielcza pomiaru potencjału w mikroskopie sił z sondą Kelvina

Z uwagi na zastosowanie przez autora trybu STP w trakcie badań, warto porównać najmniejszy rozróżnialny potencjał w trybie KPFM z możliwościami trybu STP. W mikroskopie AFM wyróżnić można następujące czynniki decydujące o możliwościach pomiarowych, zdolności rozdzielczej, a w szczególności w trybie KPFM:

- ograniczenia fizyczne układu ostrze – belka;
- ograniczenia aparatury pomiarowej, mechaniki, elektroniki;

Pierwsze z wymienionych ograniczeń decyduje o najmniejszej wartości (w analizowanym przypadku – kontaktowej różnicy potencjałów), jaką może zmierzyć system „idealny”. Kolejne z ograniczeń pozwala jedynie zbliżyć się do systemu „idealnego”.

Każdy pomiar AFM w trybie dynamicznym jest ograniczony drganiami termicznymi sondy pomiarowej. Największe drgania termiczne (szum termiczny) obserwuje się na tzw. częstotliwości rezonansowej, której wielkość zależy m.in. od kształtu sondy, jej wymiarów czy też materiału, z której została wykonana. Szum termiczny będzie również ograniczać pomiar potencjału. Na podstawie zasady ekwipartycji energii amplitudę drgań termicznych sondy pomiarowej A_T wynosi: $A_T = \sqrt{\frac{2k_B T}{k_l}}$ [229], gdzie k_B – stała Boltzmanna, T – temperatura, k_l – sztywność belki pomiarowej. Jednocześnie sondę pomiarową mikroskopu AFM można modelować jako oscylator harmoniczny tłumiony o pulsacji ω i dobroci Q . Czas zaniku odpowiedzi sondy na pobudzenie definiowany jest wtedy jako $\tau_D = \frac{Q}{\omega}$. Szum termiczny można potraktować jako ciągłe pobudzenie sondy o okresie τ_D . Uśrednianie szumu termicznego przy częstotliwości ω w czasie t można potraktować jako wykonanie $\frac{t}{\tau_D}$ niezależnych pomiarów zmiennej o średniokwadratowej amplitudzie A_T i średniej 0. Zatem wartość średniokwadratowa tych pomiarów będzie szumem [229]:

$$N = \frac{A_T}{\sqrt{\frac{t}{\tau_D}}} = \frac{\sqrt{\frac{2k_B T}{k_l}}}{\sqrt{\frac{t\omega}{Q}}} = \sqrt{\frac{2k_B T Q B}{k_l \omega_L}} \quad (3.43)$$

gdzie $B = 1/t$, pasmo pomiarowe szumu termicznego. Powyższa wartość ograniczać będzie również minimalną siłę „odczuwaną” przez sondę pomiarową. W pracach [214, 223] podany wzór różni się o czynnik 2 w liczniku (końcowa wartość jest większa $\sqrt{2}$ razy).

W trybie KPFM, gdy praca wyjścia z sondy nie jest równa pracy wyjścia analizowanej próbki, pod wpływem napięcia AC przyłożonego do sondy pomiarowej, na sondę oddziałuje siła [223]:

$$F = \frac{\pi \varepsilon_0 R}{d_{st}} \left[U_{AC}^2 + U_{AC} U_{CPD} \sin(\omega_L t) + \frac{1}{2U_{AC}^2} (1 - \cos(1 - 2\omega_L t)) \right] \quad (3.44)$$

gdzie ε_0 to przenikalność próżni, U_{AC} amplituda napięcia pobudzającego, U_{CPD} – kontaktowa różnica potencjałów, R_t – promień krzywizny sondy pomiarowej, d_{st} – odległość ostrza sondy pomiarowej od mierzonej próbki. W wypadku pobudzenia na częstotliwości

rezonansowej siła ta wywoła drgania sondy o amplitudzie [223]:

$$A = \pi \varepsilon_0 U_{AC} U_{CPD} \left(\frac{QR_t}{k_l d_{st}} \right) \quad (3.45)$$

które przyrównując do wartości średniej amplitudy szumu termicznego sondy pomiarowej pozwolą wyznaczyć najmniejszą możliwą do zarejestrowania kontaktową różnicę potencjałów [223]:

$$U_{CPD,min} = \sqrt{\frac{2k_B k_l T B}{\pi^3 Q f}} \left(\frac{1}{\varepsilon_0 U_{AC}} \right) \left(\frac{d_{st}}{R_t} \right)$$

Podany wzór jest cytowany dalej w pracach [230–232]. Z powyższej zależności widać, że „idealna sonda pomiarowa” powinna charakteryzować się:

- małą sztywnością;
- dużą dobrocią;
- wysoką częstotliwością rezonansową;
- jak największym promieniem krzywizny ostrza (ale to będzie rzutować na przestrzenną zdolność rozdzielczą – pomiar topografii powierzchni);

Pomiar KPFM powinien być przeprowadzony z możliwie dużym napięciem U_{AC} i niewielką odległością sondy od badanej powierzchni. Pasma B , na podstawie analizy literaturowej, jest definiowane w odniesieniu do szybkości skanowania jednej linii pomiarowej (np. 1 Hz).

Wyznaczenie zdolności rozdzielczej pomiaru potencjału w mikroskopii sił z sondą Kelvina

Wyznaczenie zdolności rozdzielczej pomiaru potencjału w mikroskopie KPFM, pomijając ograniczenia elektroniki i mechaniki mikroskopu, sprowadza się do wyznaczenia parametrów charakterystycznych sondy pomiarowej (sztywność, dobroć, częstotliwość rezonansowa). W wypadku ZN WEMiF PWr pomiaru takiego można dokonać za pomocą oprogramowania komercyjnego dostarczanego do mikroskopów AFM (Veeco Nanoman V, Veeco MultiMode 8; oba mikroskopy wyposażone są w sterownik Nanoscope V; Oprogramowanie NanoScope 7.3/9.1) bądź też oprogramowania własnego przystosowanego do wibrometru laserowego SIOS MessTechnik SP-S series.

W dalszej części rozprawy porównano obie techniki pomiarowe. Dla mikroskopu AFM wykorzystano Veeco MultiMode 8 i oprogramowanie NanoScope 9.1 stosując następującą procedurę:

- Wyznaczenie czułości ugięciowej fotodetektora głowicy mikroskopowej. Do tego celu wykorzystano podłoże krzemowe z 300 nm warstwą SiO₂ na powierzchni.
- Rejestracja szumu termicznego sondy pomiarowej.
- Wyznaczenie częstotliwości rezonansowej oraz sztywności na podstawie widma szumu termicznego (z zastosowaniem dopasowania Lorentza).
- Wyznaczenie dobroci belki – funkcja „auto tune” -> „compute Q”.

Powyższą procedurę powtórzono 3 krotnie dla losowo wybranej sondy pomiarowej. Z zebranych wyników wyznaczono wartość średnią. Dla wibrometru laserowego SIOS rejestrowano widmo drgań termicznych sondy. Program sterujący wibrometrem cyklicznie wyznacza parametry mechaniczne badanej sondy na podstawie uśrednianego widma drgań termicznych. Widmo uśredniano aż do uzyskania zbieżności wyznaczanych parametrów mechanicznych.

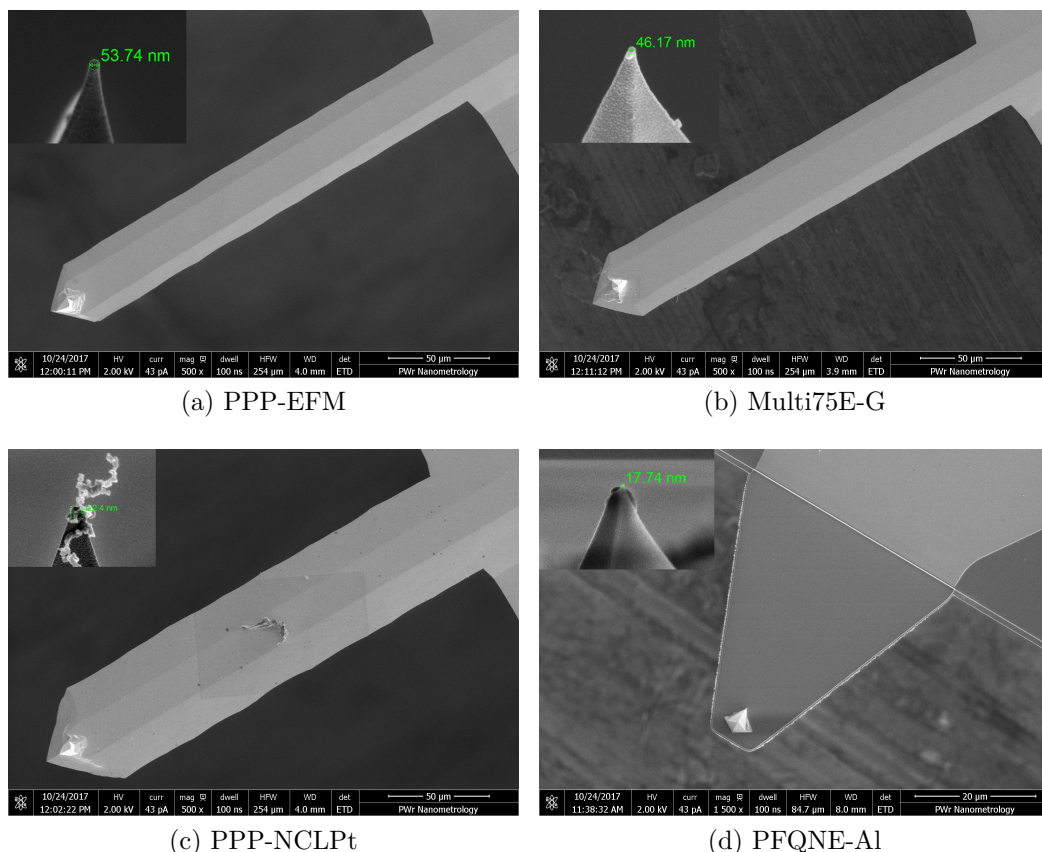
Przewodzące sondy pomiarowe stosowane w trybie KPFM w praktyce laboratoryjnej w Zakładzie Nanometrologii, ich parametry fabryczne, oraz wyznaczone parametry rzeczywiste wraz z teoretycznym minimalnym potencjałem możliwy do obserwacji zestawiono w tab. 3.8:

Tablica 3.8: Parametry sond pomiarowych stosowanych do pomiarów KPFM wraz z wyznaczonym minimalnym wykrywalnym potencjałem.

	parametr / sonda	PPP-EFM	Multi75E-G	PPP-NCLPt	PFQNE-A1
	dostawca	Nanosensors	Budget Sensors	Nanosensors	Bruker
dane producenta	grubość [μm]	3	3	7	0,3 $\pm$ 0,05
	długość [μm]	225 $\pm$ 10	225 $\pm$ 10	225 $\pm$ 10	42 $\pm$ 3
	szerokość [μm]	28 $\pm$ 7,5	28 $\pm$ 5	38 $\pm$ 7,5	40 $\pm$ 3
	f_r [kHz]	45 - 115	60 - 90	146 - 246	200 - 400
	k_l [N/m]	0,5 - 9,5	1 - 7	21 - 98	0,4 - 1,2
	wysokość ostrza [μm]	10 - 15	17	10 - 15	2,5 - 8
	promień krzywizny ostrza [nm]	<25	<25	<25	5(nom.) -12
	pokrycie sondy	Cr/PtIr5	Cr/Pt	Cr/PtIr5	brak, jednolity krzem
parametry wyznaczone doświadczalnie (Nanoscope 9.1)	czułość ugięciowa detektora [nm/V]	48,85	56,37	52,45	10,68
	f_r [kHz]	69747	67795	167270	336917
	k_l [N/m]	3,65	3,47	58,80	1,31 *
	Q	243	185	521	830 **
	temperatura pomiaru [°C]	21			
	minimalny wykrywany potencjał [mV] ***	1,41	1,60	2,50	1,04 (Q=830) 2,45 (Q=150)
parametry wyznaczone doświadczalnie (SIOS)	f_r [kHz]	69952	67943	164637	339654
	k_l [N/m]	3,65	3,42	52,07	1,28 *
	Q	215	207	557	70
	temperatura pomiaru [°C]	27			
	minimalny wykrywany potencjał [mV] ***	1,50	1,50	2,29	3,53
uwagi	*Wartość wykraczająca poza dane katalogowe, niemniej zbliżona do nich. **Wartość mocno nieoczekiwana – na Veeco Nanoman ciężko było uzyskać wartości większe niż 150. Można to tłumaczyć sposobem montażu sondy oraz czulszą elektroniką w przypadku Veeco Multimode. Należy zaznaczyć, że pik rezonansowy podczas powyższych testów był zdecydowanie bardziej widoczny w systemie Multimode V, niż było to obserwowane w systemie Nanoman V. Minimalny obserwowalny potencjał wyznaczony został dla wartości 830 i 150. ***Za odległość ostrze pomiarowe – badana powierzchnia przyjęto 50 nm. Pasma pomiarowe przyjęto za 1 Hz, V_{AC} przyjęto 1,2 V.				

Dodatkowo zarejestrowano kształt sond pomiarowych za pomocą mikroskopu FIB/SEM (ang. *focused ion beam*, zogniskowana wiązka jonów, FIB) Helios NanoLab 600i będącego

na wyposażeniu ZN WEMiF PWr (współpraca z mgr. inż. Piotrem Kunickim). W wypadku sond PPP-NCLPt i Multi75E-G przedstawiono sondy po pomiarze KPFM po przypadkowym kontakcie z analizowaną powierzchnią. Na podstawie wyników zebranych w tab. 3.73

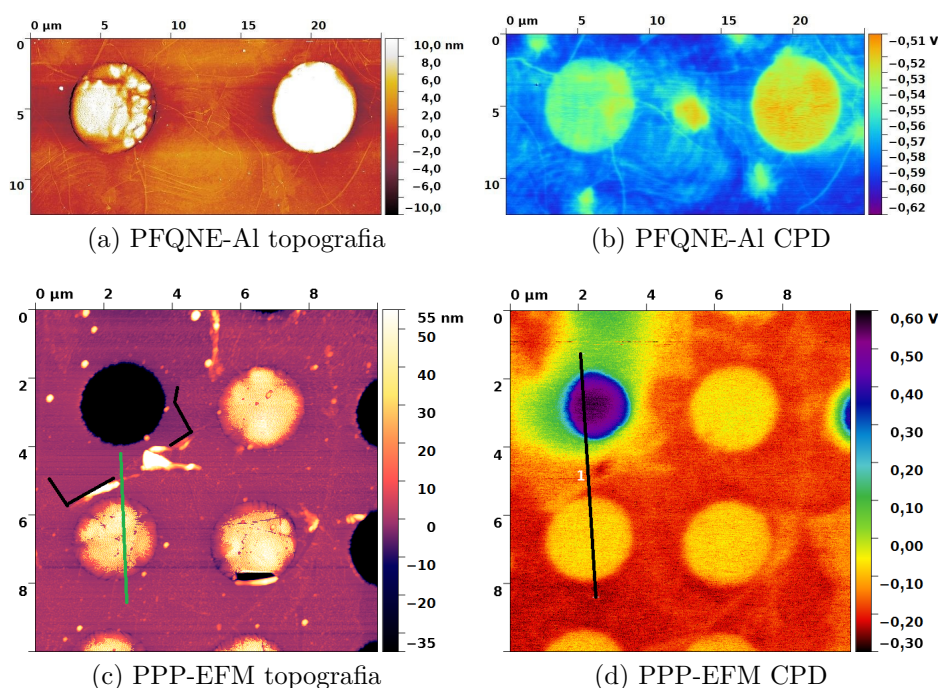


Rysunek 3.73: Przykłady sond pomiarowych stosowanych w trybie KPFM w laboratoriach ZN WEMiF PWr [współpraca mgr inż. Piotr Kunicki].

można zauważyć, że sondy o podobnych wymiarach, a więc charakteryzujących się zbliżoną częstotliwością rezonansową ($f_r \sim 70$ kHz), mają podobne parametry charakterystyczne. W systemie Veeco Multimode 8 teoretycznie najmniejszy możliwy do zmierzenia potencjał za pomocą testowanych sond wynosi około 1 mV. Może on zostać zaobserwowany za pomocą sondy PFQNE-AL, niemniej jeśli wziąć pod uwagę wartość dobroci na co dzień obserwowaną w innym systemie, będzie to sonda PPP-EFM. Należy zaznaczyć, że powyższa procedura powinna zostać wykonana oddzielnie dla każdego mikroskopu. Porównując dane uzyskane różnymi metodami pomiarowymi (mikroskop AFM wraz z komercyjnym oprogramowaniem oraz wibrometr laserowy SIOS i dedykowane oprogramowanie ZN WEMiF PWr) można stwierdzić, że uzyskano zbliżone wyniki (poza dobrocią). Większy rozrzut w uzyskanych wynikach zauważono dla sondy PFQNE-A1, co jest spowodowane sposobem pomiaru szumu termicznego w oprogramowaniu komercyjnego mikroskopu AFM. Znaczna rozbieżność uzyskanych dobroci jest związana z metodą pomiaru w mikroskopie oraz wibrometrze. Dla mikroskopu AFM dobroć jest liczona na podstawie analizy piku rezonansowego, ale sondy pobudzonej mechanicznie do drgań — drgania własne piezostosu pobudzającego sondę do drgań mogą konstruktywnie bądź też destruktywnie wpływać

na rezonans sondy. W wypadku wibrometru dobroć była mierzona bezpośrednio z szumu termicznego.

Podczas pomiaru KPFM nie mały wpływ na uzyskany wynik może mieć nie tylko minimalny możliwy do zaobserwowania potencjał, lecz również zdolność przestrzenna sondy pomiarowej. Efekt ten pokazano na rys. 3.74. Zależy on od promienia krzywizny ostrza, a ten jest najmniejszy w wypadku sondy PFQNE-Al.

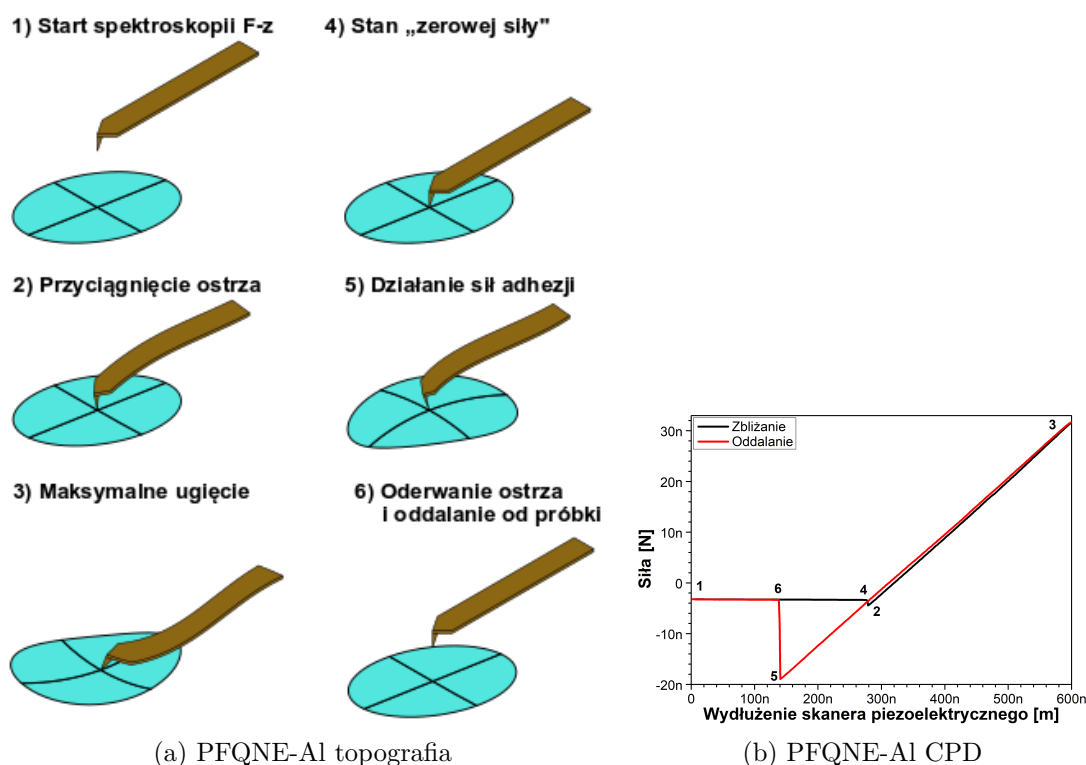


Rysunek 3.74: Przykład pomiarów KPFM uzyskanych sondami o różnym promieniu krzywizny ostrza pomiarowego. Pomimo mniejszej, teoretycznej rozdzielczości pomiaru KPFM sondy PFQNE-Al (typowy promień krzywizny ostrza 5 nm), otrzymane obrazy wydają się jakościowo lepsze aniżeli w wypadku sondy PPP-EFM (typowy promień krzywizny ostrza 25 nm) [badania własne].

Spektroskopia F-z

Spektroskopia siła–odległość (F–z) wykorzystywana jest do określenia właściwości mechanicznych badanych powierzchni czy też badania siły wiązań chemicznych [233,234]. Technika ta stosowana jest praktycznie od pierwszych konstrukcji mikroskopu AFM. Pierwsze doniesienia można znaleźć w pracach J. B. Pethica i W. C. Olivera, gdzie próbowali oni scharakteryzować styk ostrze – powierzchnia w STM i AFM [235]. W pracach N. A. Burnhama i A. L. Weisenborna z 1989 roku [236,237] odnotować można krzywe F-z zbliżone kształtem do tych, które obecnie uzyskuje się rutynowo. N. A. Burnham i in. jako detektor ugięcia sondy pomiarowej zastosowali STM [236], natomiast A. L. Weisenborn i in. wykorzystali skupioną wiązkę lasera oraz fotodetektor [237].

Zasadę działania spektroskopii F-z zobrazowano na rys. 3.75, gdzie pokazano sposób interakcji ostrza z badaną powierzchnią (rys. 3.75a), oraz typową krzywą F-z otrzymywaną w wyniku tych interakcji (rys. 3.75b). Cyfry na wykresie z rys. 3.75b odpowiadają stanom sondy i próbki pokazanych na rys. 3.75a. Podczas swobodnego zbliżania ostrza



Rysunek 3.75: Zasada działania spektroskopii F-z. rys. 3.75a zobrazowanie interakcji sonda-badana powierzchnia. Rys. 3.75b typowa krzywa F-z otrzymywana podczas badań wraz z zaznaczonymi punktami odpowiadającymi stanowi sondy i próbki z rys. 3.75a [badania własne].

pomiarowego do powierzchni (1) sonda nie oddziałuje z powierzchnią. W niewielkiej odległości ostrza od powierzchni, pod wpływem sił przyciągających następuje przyciągnięcie ostrza (2). Podczas dalszego zbliżania, belka sondy, do której zamocowane jest ostrze ulega elastycznemu ugięciu, sonda oddziałuje na powierzchnię próbki. W efekcie próbka, zależnie od jej konstrukcji, również może ulec odkształceniu. Siła oddziaływania ostrze-próbka rośnie (3). Po osiągnięciu zadanego maksymalnego wychylenia skanera piezoelektrycznego i maksymalnej siły oddziaływania ostrze-próbka, skaner zaczyna ulegać skróceniu. Następuje powolne odprężenie ugiętej belki, siła oddziaływania ostrze-próbka maleje. Przy pełnym odprężeniu belki na której zamocowane jest ostrze krzywa F-z osiąga punkt o „zerowej” sile nacisku na badaną powierzchnię (4). Po przekroczeniu tego punktu, pod wpływem sił adhezji ostrze nie odrywa się od powierzchni. Zamiast tego ulega odkształceniu (również badana próbka), z tym że w stronę przeciwną, aniżeli podczas zbliżania się sondy do próbki. Stan ten trwa do momentu, aż energia skupiona w ugiętej belce sondy pomiarowej oderwie ostrze od powierzchni (5). Ostrze sondy pomiarowej po oderwaniu znajduje się w swoim położeniu początkowym (6), aż do zakończenia procedury spektroskopii.

Kalibracja sztywności sond w mikroskopii sił atomowych i spektroskopii F-z

Realizacja spektroskopii F-z w sposób ilościowy wymaga scharakteryzowania wykorzystywanej sondy przed pomiarem. W tym celu, zakładając że mikroskop AFM jest poprawnie

skalibrowany w osiach X,Y oraz Z należy:

- wyznaczyć czułość ugięciową toru optycznego głowicy pomiarowej;
- wyznaczyć sztywność sondy pomiarowej;

Procedura ta jest tożsama z wcześniejszą, wykorzystaną podczas wyznaczania zdolności rozdzielczej w trybie KPFM. Czułość ugięciowa toru optycznego głowicy mikroskopu AFM jest wyznaczana podczas prowadzenia (wykonywania spektroskopii F-z na sztywnym (twardym) podłożu. Po przyciągnięciu ostrza pomiarowego do podłoża następuje elastyczne uginanie sondy pomiarowej. Wykonując dopasowanie liniowe odcinka krzywej (2)-(3) z rys. 3.75b otrzymuje się żądany parametr, którego jednostka wyrażana jest w $\frac{nm}{V}$.

Sztywność sondy pomiarowej można wyznaczyć za pomocą metody Clevelanda [238], Sadera [239] czy też z szumu termicznego [240]. W wypadku pierwszej metody sztywność wyznaczana jest na podstawie przesunięcia się częstotliwości rezonansowej sondy pomiarowej pod wpływem masy do niej dodanej lub też odjętej. Metoda Sadera wymaga znajomości częstotliwości rezonansowej i dobroci sondy pomiarowej, jak i jej wymiarów. Metoda z szumu termicznego, korzystająca z zasady ekwipartycji energii, polega na rejestracji widma drgań termicznych sondy pomiarowej na skalibrowanej uprzednio głowicy mikroskopu AFM (bądź też interferometru). Na podstawie zarejestrowanego widma wyznacza się amplitudę drgań sondy. Zakładając, że w równowadze termodynamicznej energia drgającego układu będzie wynosiła $\frac{1}{2}k_B T$, gdzie k_B to stała Boltzmanna, T to temperatura, sztywność sondy pomiarowej dana będzie wzorem:

$$k_l = \frac{k_B T}{\langle z^2 \rangle} \quad (3.46)$$

gdzie $\langle z^2 \rangle$ to średniokwadratowa amplituda drgań sondy pomiarowej. Metoda ta jest najczęściej stosowana w mikroskopii AFM. Doczekała się też dalszych modyfikacji [241,242].

Wyznaczanie sztywności i przekształcanie spektroskopii F-z do wyznaczenia modułu Younga

Na rys. 3.75b zaprezentowana została typowa krzywa otrzymywana w trakcie spektroskopii F-z. Przeprowadzając spektroskopię F-z na próbce w zakresie liniowym odkształceń, z odcinka 2-3 prostej wyznaczyć można współczynnik kierunkowy będący wartością efektywnej sztywności układu ostrze-badana próbka. Stosując następnie równanie 2.24 otrzymać można sztywność badanej próbki. Do weryfikacji metody wykorzystano dwie sondy AFM (PPP-CONT firmy Nanosensors), których sztywność wyznaczono według procedury przedstawionej w par. „Kalibracja sztywności sond w mikroskopii AFM i spektroskopii F-z”. Otrzymane wartości zamieszczono w tab. 3.9:

Po wyznaczeniu sztywności wykorzystywanych sond, sondę nr 1 potraktowano jako element badany, natomiast sondę nr 2 wykorzystano jako element o znanej sztywności. Z krzywej spektroskopii F-z wyznaczono sztywność efektywną k_{eff} (tab. 3.9), którą wykorzystano do wyznaczenia sztywności „badanej sondy” (tab. 3.9). Uzyskany wynik wydaje się zgodny z przewidywaniami. Niewielka różnica wynikać może z pomiaru dokonanego

Tablica 3.9: Wyznaczanie sztywności ze spektroskopii F-z.

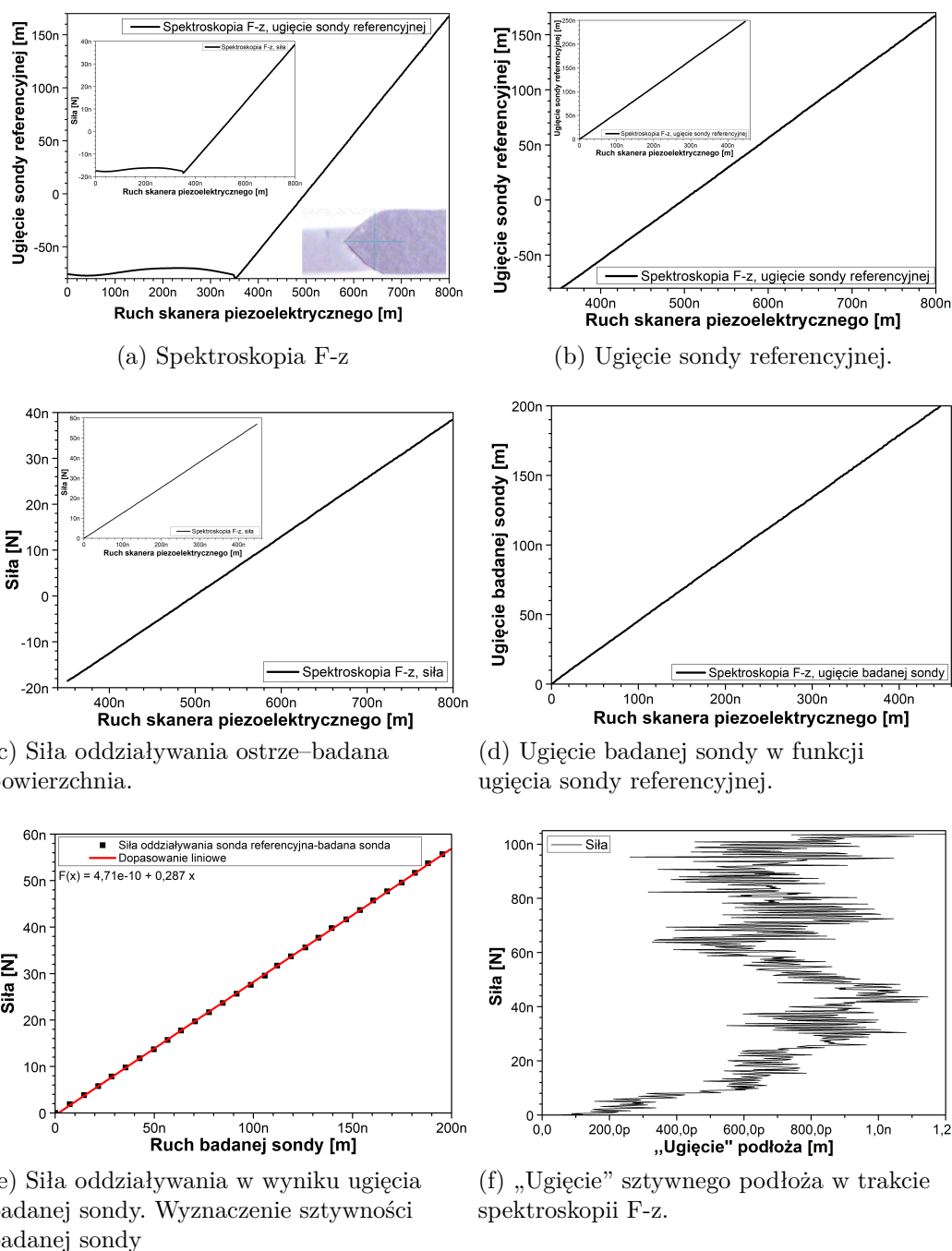
sonda pomiarowa	k [N/m]
sonda 1	0,268
sonda 2	0,232
wyznaczenie k sondy 1	
k_{eff}	0,126
na podstawie k_{eff}	0,276
przekształcenie spektroskopii F-z	0,286

w innym punkcie sondy nr 2 w trakcie kalibracji, aniżeli miało to miejsce w czasie spektroskopii F-z.

Wyznaczenie sztywności, napięcia powierzchniowego czy też modułu Younga wymaga wyodrębnienia ze spektroskopii F-z ugięcia badanej próbki pod wpływem użytej siły, a następnie dopasowania do odpowiedniego modelu, w wypadku membrany okrągłej równ. 2.22. Jeśli badanym obiektem jest struktura o innym kształcie, dopasowanie przeprowadza się do innego modelu. Zastosowanie przekształceń krzywej spektroskopii F-z podyktowane jest występowaniem niezerowych wartości przesunięcia, jak i siły w istotnych punktach spektroskopii (przykładowo punkty 1 i 2 na rys. 3.75b). Ponadto, krzywa F-z zawiera informacje o ugięciach zarówno belki z ostrzem pomiarowym, jak i badanej próbki dając w efekcie k_{eff} . Stosowane przekształcenia zostaną pokazane na przykładzie spektroskopii F-z z zastosowaniem sondy nr 1 i sondy nr 2 (rys. 3.76).

Za pomocą spektroskopii F-z, znając czułość ugięciową fotodetektora, mikroskop AFM rejestruje wartość odkształcenia sondy referencyjnej w funkcji wydłużenia skanera piezoelektrycznego (rys. 3.76a). Znając sztywność sondy referencyjnej otrzymuje się krzywą F-z (wstawka do rys. 3.76a). W celu wyznaczenia bezwzględnego ugięcia badanego obiektu należy ze spektroskopii F-z wyodrębnić obszar, w którym sonda referencyjna oddziaływała z badanym obiektem (obszar 2-3 na rys. 3.75b) i przesunąć otrzymany wykres tak, aby zaczynał się w początku układu współrzędnych (punkt 0,0), co w wypadku ugięcia sondy referencyjnej pokazano na rys. 3.76b, a w wypadku siły oddziaływania pokazano na rys. 3.76c. We wstawkach do rysunków pokazano wykresy po przesunięciu do początku układu współrzędnych. Odejmując od ruchu skanera piezoelektrycznego wielkość ugięcia sondy referencyjnej otrzymuje się informację (tak, jak w równ. 2.25), o ile ugiął się badany obiekt w trakcie spektroskopii (rys. 3.76d). Mając na uwadze, że siła oddziaływania sondy referencyjnej na badany obiekt, jak i wynikowe ugięcie tego obiektu jest zależne od ruchu skanera piezoelektrycznego, otrzymać można wykres zarejestrowanej siły w funkcji ugięcia badanego obiektu (rys. 3.76e). Otrzymany wykres jest liniowy, co oznacza, że badana sonda uginana była w zakresie liniowym. Z dopasowania liniowego otrzymano sztywność wynikową zestawioną w tab. 3.9. Otrzymany wynik jest zbliżony do oczekiwanego, choć nieco większy niż pomiar wyznaczony z k_{eff} . Można to tłumaczyć większą ilością przekształceń, i propagacji błędu pomiarowego.

W trakcie przedstawionego eksperymentu wykonano spektroskopię F-z na sztywnym podłożu (stalowy element mikroskopu AFM). Wyodrębniając krzywą F-z badanego obiektu otrzymano wykres przedstawiono na rys. 3.76f. Wraz z rosnącą siłą badany obiekt „ugiął



Rysunek 3.76: Weryfikacja działania spektroskopii F-z i wyodrębniania krzywej siła-ugięcie obiektu badanego na przykładzie sond AFM (PPP-CONT firmy Nanosensors). Spektroskopia ukazująca ugięcie sondy referencyjnej w funkcji ruchu skanera piezoelektrycznego, oraz odpowiadająca jej spektroskopia F-z (wstawka), rys. 3.76a. Wyodrębnienie bezwzględnych ruch sondy referencyjnej (rys. 3.76b) i siły oddziaływania (rys. 3.76c) wraz z przesunięciem do początku układu współrzędnych (wstawki do wykresów). Wyodrębnienie ugięcia badanej sondy w funkcji ruchu skanera piezoelektrycznego (rys. 3.76d). Krzywa siły oddziaływania sonda referencyjna-sonda badana w funkcji ugięcia badanej sondy (rys. 3.76e). Wyodrębniona ze spektroskopii F-z siła oddziaływania sonda referencyjna-badany obiekt (sztywne podłożo stalowe) w funkcji ugięcia badanego obiektu, rys. 3.76f [badania własne].

się” maksymalnie o 1 nm. Rejestrowane ugięcie znacznie fluktuuje, co można utożsamić

z drganiami sondy w trakcie spektroskopii F-z. Zarejestrowane „ugięcie” może odpowiadać zarówno modyfikacji badanego obiektu/sondy, jak i być artefaktem pomiarowym. Uzyskany wynik wydaje się zgodny z intuicją.

3.5.3 Mikroskopia korelacyjna z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych

Mikroskopia AFM w klasycznej postaci pozwala uzyskać trójwymiarowy obraz powierzchni. Dodanie układów elektronicznych umożliwia pomiar dodatkowych właściwości, przeważnie w formacie 3D + 1, np. morfologia powierzchni oraz prąd (temperatura, CPD, pole magnetyczne, etc.). We współczesnej praktyce badawczej coraz częściej spotkać się można z badaniem właściwości materiałów w ściśle określonym miejscu z wykorzystaniem wielu aparatów badawczych. Dzięki temu spektrum informacji uzyskanych na temat próbki (lub miejscu na próbce) znacznie się poszerza. Stanowi to podstawy tak zwanej mikroskopii korelacyjnej. Wydaje się, że mikroskopia korelacyjna jest dość powszechnie stosowana w badaniach struktur biologicznych, a jej początki (współcześnie) można znaleźć w drugiej połowie XX wieku, gdzie Morgan i in. zestawiali ze sobą wyniki SEM i mikroskopii optycznej podczas obserwacji rozwoju adenowirusa [243]. Zastosowania mikroskopu AFM w badaniach korelacyjnych doszukać się można na początku lat 90. XX wieku, kiedy R. Toledo-Crow i in. czy też N. F. Van Hulst i in. połączyli ze sobą wyniki uzyskane z mikroskopu optycznego bliskiego pola z obrazami AFM wykonanych na różnych powierzchniach [244, 245].

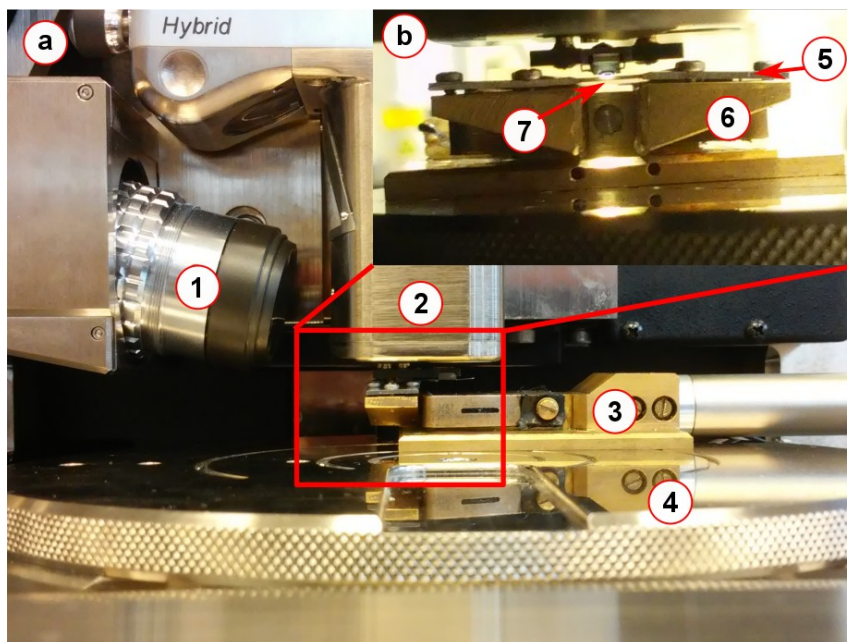
Analizując wyniki zaprezentowane przez autora rozprawy można stwierdzić, że dużą część prac wykonano dzięki zestawieniu kilku technik ze sobą. W ten sposób zrealizowano badania z zakresu mikroskopii korelacyjnej (rozdz. 4). Przeważnie nie wymagało to znacznych modyfikacji wykorzystywanej aparatury pomiarowej. Poniżej przedstawione zostaną autorskie rozwiązania, które pozwoliły na przeprowadzenie badań właściwości materiałów z zastosowaniem mikroskopii korelacyjnej:

- stanowisko do pomiaru właściwości elektromechanicznych materiałów na podłożach elastycznych;
- stanowisko do badania zmian właściwości elektrycznych materiałów pod wpływem zmian temperatury;

Stanowisko do pomiaru właściwości elektromechanicznych materiałów na podłożach elastycznych

Stanowisko do pomiaru właściwości elektromechanicznych materiałów na podłożach elastycznych stanowi rozszerzenie komercyjnego mikroskopu AFM firmy Veeco/Bruker Nano-Man V będącego na wyposażeniu Zakładu Nanometrologii. W swym działaniu wykorzystuje on układ służący do rozciągania próbek opracowany przez dr. inż. Grzegorza Wielgoszewskiego [246]. Autor niniejszej rozprawy zmodyfikował w tym urządzeniu uchwyty na próbkę. Dzięki temu możliwe stało się swobodne rozciąganie LDPE, którego pomiar we wcześniejszej konstrukcji nie był możliwy. Dodatkowo zmodyfikowano oprogramowanie sterujące układem do rozciągania próbek. Dzięki temu możliwe stało się równoczesne

rozciąganie próbki i rejestracja zmian jej rezystancji. Zestawiony układ pomiarowy przedstawiono na rys. 3.77.



Rysunek 3.77: Układ pomiarowy do badania próbek rozciąganych w mikroskopie AFM: a) widok z boku, b) widok z przodu. Poszczególne numery oznaczają – 1) kamera mikroskopu optycznego w mikroskopie AFM, 2) głowica AFM, 3) układ do rozciągania próbek, 4) ruchomy stolik na próbkę w mikroskopie AFM, 5) uchwyty na próbkę, 6) ramiona rozciągające próbkę, 7) badana próbka [82, 247] [badania własne].

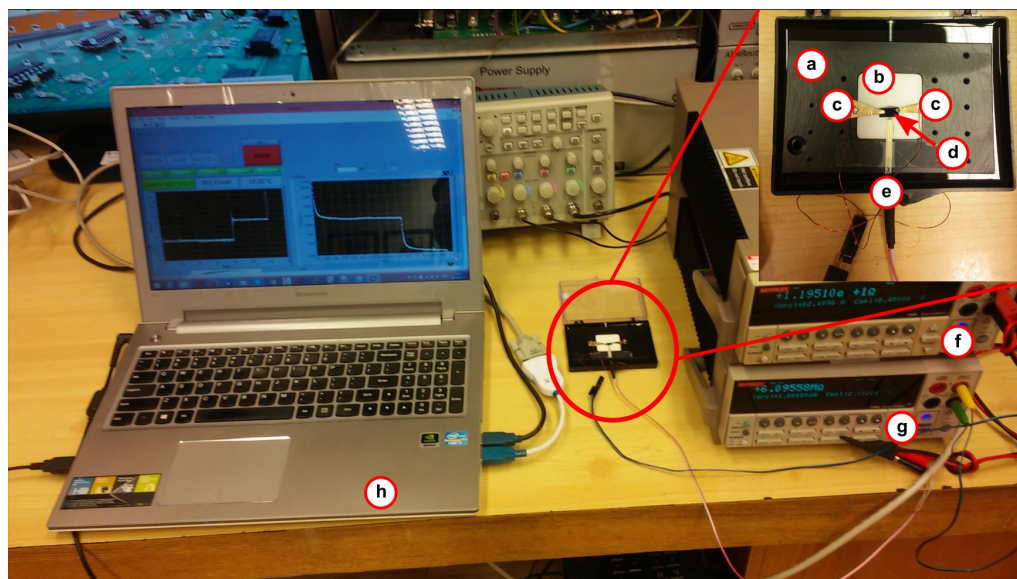
Układ do rozciągania próbek (rys. 3.77, nr 3) umieszcza się na ruchomym stoliku na próbki w mikroskopie AFM (rys. 3.77, nr 4). Próbkę umieszczana jest w uchwytach na próbkę (rys. 3.77, nr 5), które zamocowane są na ramionach rozciągających (rys. 3.77, nr 6). Geometria urządzenia powoduje, że przeciętny minimalny wymiar próbki musi wynosić około $5\text{ mm} \times 15\text{ mm}$, przy czym obszar rozciągany wynosi około $5\text{ mm} \times 6\text{ mm}$. Kontakty elektryczne podłączane są za pomocą śrubek dociskających próbkę na końcach ramion rozciągających. Obszar próbki znajdujący się pod kontaktami elektrycznymi uchwytu próbki dodatkowo pokrywano klejem przewodzącym. W efekcie rezystancja kontaktu elektrycznego, była pomijalna w porównaniu do rezystancji obszaru rozciąganego. Typowy eksperyment polega na kilkukrotnym rozciągnięciu próbki z jednoczesną rejestracją zmian rezystancji (zastosowano multimetr Keithley 2000). Z uwagi na uniknięcie uszkodzenia ostrza pomiarowego, badania AFM przeprowadza się po rozciągnięciu próbki. Przed właściwym pomiarem AFM należy ustawić się na interesującym obszarze. Przy ustawieniu się ostrzem pomiarowym w osi urządzenia do rozciągania próbek, wszelkie przesunięcia powinny być pomijalne. Dzięki oprogramowaniu dostarczonemu do mikroskopu AFM możliwe jest również wyznaczenie bezwzględnego wydłużenia próbki.

Maksymalne wydłużenie realizowane przez układ do rozciągania próbek, ze względu na układ ramion, zależy od rozciąganego materiału. W wypadku LDPE maksymalne wydłużenie wynosiło około 10% , natomiast dla PDMS wynosiło ono 40% . Autor rozprawy wykorzystywał pokazane urządzenie do rozciągania grafenu transferowanego na podłoża

elastyczne, co przedstawiono w rozdz. 4 [82], oraz badał wytrzymałość warstw diamentopodobnych powstałych na PDMS [247].

Stanowisko do badania zmian właściwości elektrycznych materiałów w funkcji temperatury

Interesującą grupę związków będących obiektem zainteresowań inżynierii materiałowej stanowią te, wykazujące możliwość kontrolowanej i odwracalnej zmiany fazy pod wpływem określonego czynnika zewnętrznego. Przewiduje się, że materiały takie mogą mieć zastosowanie w technice komputerowej, np. jako pamięć. Przykładem takiego materiału jest tlenek wanadu (IV) (VO_2), wykazujący znaczną zmianę rezystancji pod wpływem temperatury. Autor rozprawy miał okazję badać ten materiał podczas współpracy ZN WEMiF PWr z EPFL w Lozannie w ramach projektu NANOHEAT. W tym celu zaprojektowano stanowisko do badania zmian właściwości elektrycznych materiałów w funkcji temperatury (rys. 3.78). W ogólności zaprojektowane stanowisko może być wykorzystane do badania dowolnych materiałów, których właściwości mogą ulec zmianie po podgrzaniu. W wypadku struktur GNEMS zawieszonych nad mikrownąką zmianą temperatury można sterować ciśnieniem gazu uwięzionego w mikrownęce (w wypadku braku dostępu do komory próżniowej i braku aparatury, która może pracować w próżni).



Rysunek 3.78: Stanowisko do badania zmian właściwości elektrycznych materiałów pod wpływem zmian temperatury; a) Podstawa z ertacetalu; u dołu z lewej strony podstawy widoczny jest otwór montażowy do stolika na próbkę w mikroskopie AFM; b) macorowa podstawa izolująca termicznie grzejnik; c) kontakty elektryczne do próbki; d) badana próbka; e) podłączenie do platynowego grzejnika; f) SMU Keithley 2400 do pomiaru rezystancji grzejnika (a w efekcie jego temperatury); g) SMU Keithley 2400 do pomiaru rezystancji badanego materiału. h) komputer sterujący przeprowadzanym pomiarem [badania własne].

Stanowisko to składa się z podstawy wykonanej z ertacetalu. Podstawę tą można zamocować na ruchomym stoliku na próbkę w mikroskopie Veeco/Bruker NanoMan V w sposób podobny, jak to miało miejsce w wypadku układu do rozciągania elastycznych próbek. W podstawie z ertacetalu przygotowano wnekę na element wykonany z macoru, na który

umieszcza się grzejnik. Grzejnik oporowy składa się ze ścieżki przewodzącej podłączonej do rezystora platynowego. Rezystor platynowy może być podgrzany do maksymalnej temperatury wynoszącej około 600°C. W trakcie pomiaru rejestrowana jest rezystancja grzejnika platynowego oraz rezystancja elementu mierzonego. Odbywa się to za pomocą dwóch SMU Keithley 2400. Na podstawie rezystancji ścieżki platynowej można oszacować temperaturę grzejnika względem temperatury otoczenia. Pierwotnie oprogramowanie wykonane w środowisku LabView zostało stworzone przez mgr. inż. Macieja Słocińskiego w ramach prac w ZN WEMiF PWr. Autor rozprawy zmodyfikował i zaadaptował to oprogramowanie na potrzeby niniejszej rozprawy. Pozostała część pracy stanowi oryginalne rozwiązanie autora rozprawy.

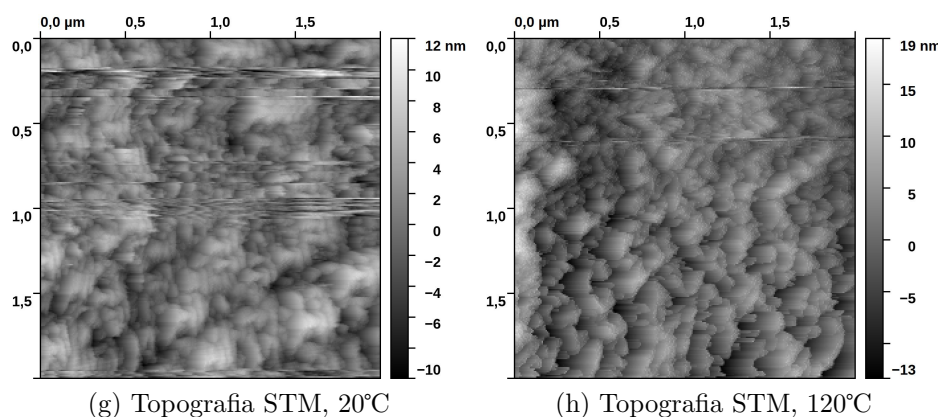
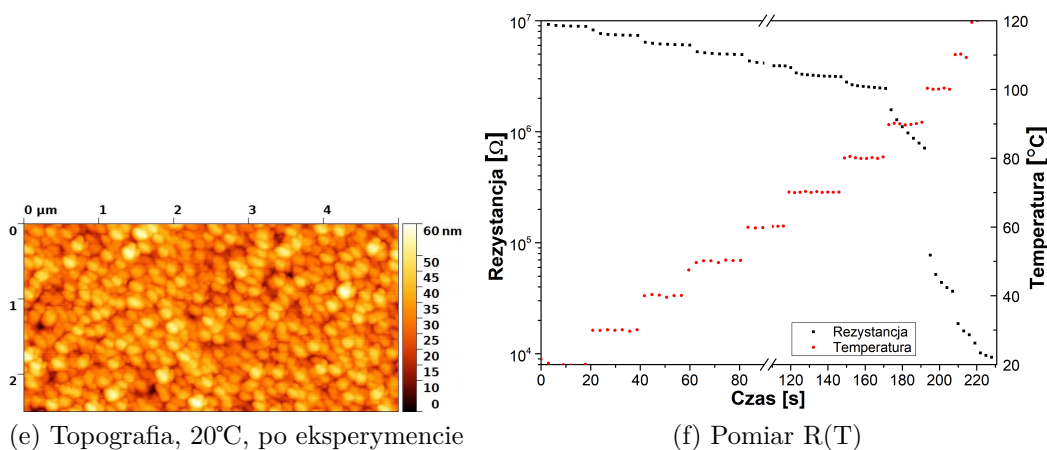
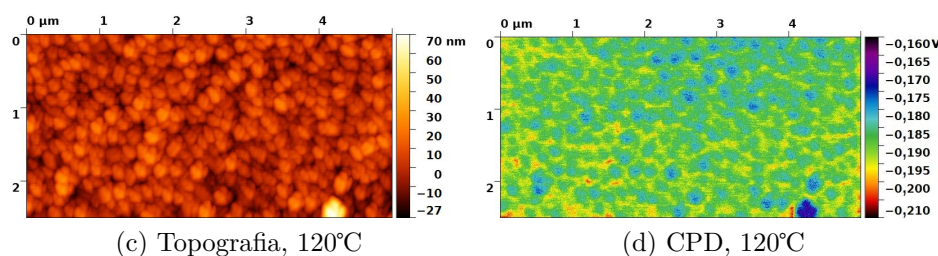
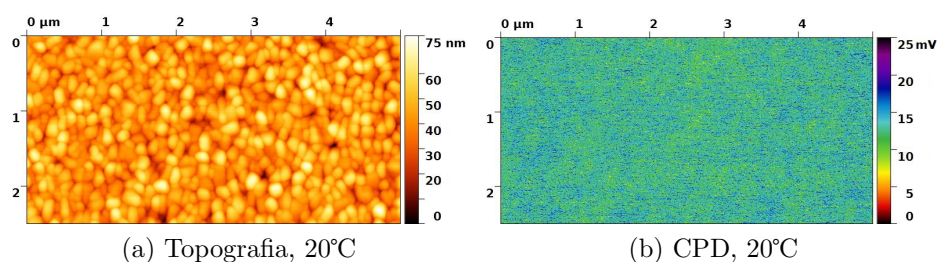
Przykładowe pomiary VO₂ z wykorzystaniem zaprezentowanego stanowiska zaprezentowano na rys. 3.79. Pokazano na nim obrazy KPFM wykonane w dwóch temperaturach – 20°C (rys. 3.79a, 3.79b) i 120°C (rys. 3.79c, 3.79d). W wypadku 120°C rzeczywista temperatura próbki mogła być nieco niższa ze względu na wymianę ciepła z otoczeniem. Określono, że zmiany widoczne na obrazach topografii nie wynikają z efektu podwójnego ostrza (obraz zarejestrowany po eksperymencie w temperaturze otoczenia wyglądał jak przed eksperymentem, rys. 3.79e). Na obrazach CPD widoczna jest istotna zmiana kontaktowej różnicy potencjałów pod wpływem temperatury. Związana jest ona ze zmianą fazy VO₂. Przemianę fazową potwierdzają wyniki pomiarów rezystancji w funkcji temperatury (rys. 3.79f) oraz subtelne zmiany powierzchni próbki zaobserwowane na próbce podgrzanej. Szacunkowa praca wyjścia VO₂ wynosiła w temperaturze ~20°C 4,94 eV, a w temperaturze ~120°C 4,75 eV. Otrzymane wyniki wydają się potwierdzać znane doniesienia naukowe [248].

Autor niniejszej rozprawy zastosował zaprojektowane stanowisko pomiarowe do badań z wykorzystaniem mikroskopu STM. W wypadku próbek VO₂, ze względu na znaczne odwzorowanie ostrza na próbce i mało stabilny pomiar podgrzanej próbki nie uzyskano satysfakcjonujących rezultatów (rys. 3.79g i 3.79h). Próbka VO₂ z powodzeniem została zastosowana do pomiarów testowych w trybie STP.

3.5.4 Przegląd badań grafenu z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych

Mikroskop AFM, jako narzędzie służące do obrazowania powierzchni, jest chętnie stosowane w badaniach grafenu. Rzadko jest natomiast wykorzystywany w pracach dotyczących elektromechaniki przyrządów GNEMS. W tym wypadku należy wyróżnić te badania, gdzie prezentowana jest wyłącznie topografia powierzchni (tak, jak w pracy Buncha na temat mechaniki membran [74]), od tych gdzie na podstawie uzyskanych danych pomiarowych wnioskuje się o właściwościach grafenu.

Spośród prac, gdzie mikroskop AFM był bardziej narzędziem pomocniczym w badaniach mechaniki grafenu należy wymienić m.in prace D. Garcia-Sancheza i in., którzy obrazowali mody drgań belki grafenowej dwustronnie zamocowanej [249]. Choć belka grafenowa drgała z częstotliwością 31 MHz, mod ten można było zarejestrować w „wolnym” mikroskopie AFM dzięki mieszanii sygnałów i odpowiedniego kontaktowania elektrycznego do grafenu. C. C. Chen i in. za pomocą spektroskopii Ramana badali proces marszczenia się belki dwustronnie zamocowanej pod wpływem temperatury [250]. Mikroskop



Rysunek 3.79: Pomiary VO₂ na stanowisku do badania zmian właściwości elektrycznych materiałów pod wpływem zmian temperatury zaprezentowane dla dwóch temperatur – 20°C (rys. 3.79a, 3.79b) i 120°C (rys. 3.79c, 3.79d). Na rys. 3.79e zaprezentowano obraz topografii po eksperymencie, na podstawie którego wykluczyć można modyfikacje kształtu ostrza. Charakterystykę R(T) dla próbki przedstawiono na rys. 3.79f. Rys. 3.79g i 3.79h ukazują pomiar STM w temperaturach odpowiednio 20°C i 120°C. Widoczna jest subtelna zmian kształtu rejestrowanej struktury. Widoczność tych zmian jest zmniejszona ze względu na relatywnie duży promień krzywizny ostrza [badania własne].

AFM ukazywał powstałe zmiany w strukturze grafenu. C. Lee i in. zaprezentowali strukturę grafenu zawieszonego na nanokolkach wykonanych z GaN [251]. Na obrazach AFM kolki pokryte grafenem wyraźnie się odznaczały. M. Annamalai i in. za pomocą zogniskowanej wiązki jonów helu modyfikowali kształt membrany grafenowej [252]. Topografie AFM posłużyły do określenia położenia membran. Następnie je modyfikowano. S. T. Gill i in. przetransferowali grafen na warstwę PDMS z wytworzonymi strukturami o piramidalnym kształcie [253]. W efekcie grafen ulegał naprężeniom, które badano za pomocą spektroskopii Ramana. Obrazy AFM służyły do pokazania, że w zależności od wzajemnego ułożenia piramidalnych struktur, grafen albo był zawieszony, bądź też ściśle przylegał do PDMS. K. Elibol i in. wykorzystali mikroskop AFM do kontrolowanego naprężania wielowarstwy grafenowej nad wnęką wykonaną z Si_3N_4 [254]. Efekt tych naprężeń obserwowany był poprzez przesunięcie modów G i 2D w widmie Ramana. D. Waldman i in. wykonali membrany grafenowe bezpośrednio na podłożu SiC [255]. W ich pracy AFM posłużył wyłącznie do wizualizacji kształtu membrany. Podobnie zrobili B. Alemán i in. podczas obserwacji rezonansu membran grafenowych na PDMS [256] czy też R. J. T. Nicholl podczas wyznaczania właściwości mechanicznych grafenu za pomocą profilometrii interferometrycznej [257].

Oddzielną grupą, choć silnie związaną z wcześniejszymi pracami jest obrazowanie AFM gotowych urządzeń mających wykonywać określone zadanie. J. Svensson i in. opracowali tranzystor polowy wykorzystujący do pracy nanorurki węglowe [258]. Grafen zawieszony nad nanorurką w formie belki dwustronnie zamocowanej pełnił funkcję bramki. Mikroskop AFM wykorzystano do rejestracji ugięcia warstwy grafenowej nad nanorurką pod wpływem zmian napięcia bramki. Z. Shi i in. wykonali przełączniki bazujące na grafenowej belce dwustronnie zamocowanej [259]. W ich konstrukcji igła mikroskopu STM służyła jako elektroda, przez którą płynął prąd w stanie włączonym. Do wyłączenia przełącznika służyła bramka wytworzona pod membraną. Za pomocą mikroskopu sił atomowych oszacowano wielkość siły, z jaką ostrze może przyciągać grafen w stanie włączonym. Siłą ta musi być zrównoważona siłą elektrostatyczną służącą do wyłączenia przełącznika. Za pomocą tych samych pomiarów szacowano również sztywność grafenu. L. Connelly i in. stworzyli nanopory w zawieszonych strukturach Al_2O_3 , na który nanosili grafen [260]. Tak skonstruowane urządzenie stosowane było w pomiarach mikrobiologicznych. Mikroskop AFM posłużył do zobrazowania grafenu leżącego na mikrownęce. A. S. Kazemi i in. realizowali struktury zawierające grafen zawieszony nad mikrownęką w układach służących do odsalania wody [261]. AFM w tych pomiarach wyłącznie wizualizował powierzchnię membrany grafenowej. Podobnie działania wykonali G. J. Verbiest i in. w ich grafenowym urządzeniu służącym do rejestracji ultradźwięków [262]. Za pomocą AFM dokonywano również modyfikacji membran grafenowych. D. Mashiyama i in. za pomocą ostrza pokrytego srebrem, stosując lokalne podgrzewanie struktury, jak i nanoindentację wytwarzali nanopory w grafenie zawieszonym nad mikrownęką [263].

Spośród wielu doniesień naukowych traktujących o badaniach membran i belek grafenowych, wiele z nich wykorzystuje spektroskopię F-z jako główne [89–91, 97, 99, 264–268], bądź też jedno z wielu narzędzi. S. Shivaraman i in. obrazowali za pomocą AFM grafenowe belki dwustronnie zamocowane, a za pomocą spektroskopii F-z szacowali ich sztywność [76]. W pracy tej zarejestrowano znaczną różnicę pomiędzy sztywnościami

wyznaczonymi za pomocą spektroskopii F-z, a wyznaczonym z częstotliwości rezonansowej zarejestrowanej za pomocą interferometru (w porównaniu do sztywności wyznaczonej teoretycznie przy założeniu braku naprężeń). Widoczne różnice tłumaczono występowaniem lokalnymi rozbieżnościami w naciągu struktury. C. S. Ruiz-Vargas i in. nie tylko wyznacжали sztywność, ale również obrazowali zmarszczki i granice ziaren w membranie grafenowej [269]. Wspierając się dodatkowo symulacjami modelowali kształt granic ziaren i ich wpływ na wytrzymałość struktury grafenowej. Właściwości materiałowe wielowarstw grafenowych takie jak sztywność zginania i częstotliwości rezonansowe szacowane na podstawie wcześniej wyznaczonych wartości określali M. Poot i H. van der Zant [87]. Spektroskopia F-z wykorzystywana była przez M. Abdelghany'ego i in. w testowaniu grafenu zastosowanego jako element potencjometru zmiennego [270].

Za kompleksowe pomiary właściwości mechanicznych grafenu za pomocą mikroskopu AFM można uznać pracę J. S. Buncha i in. dotyczącą nieprzepuszczalności gazów. Za pomocą różnic ciśnień rejestrowali oni ugięcie membran wykorzystując tryb TM-AFM. Dodatkowo wykonywali spektroskopię F-z, aby oszacować naciąg membrany, a wykorzystując interferometr wyznacжали jej częstotliwość rezonansową [94].

Dołączając do wyżej wymienionych, tryby takie jak KPFM, wnioskować można również o zmianach właściwości elektrycznych materiałów. A. Volodin i in. za pomocą KPFM obserwowali zmianę pracy wyjścia membrany grafenowej pod wpływem zmian naprężenia struktury. Po odpompowaniu komory pomiarowej, pod wpływem różnicy ciśnień między mikrownąką, a otoczeniem membrana grafenowa ulegała wybrzuszeniu. To natomiast powodowało zmianę pracy wyjścia membrany grafenowej [271]. KPFM w pomiarach membran grafenowych wykorzystał również R. Wang i in. podczas badania wpływu podłoża na pracę wyjścia grafenu [120]. Jeśli rozważyć umieszczenie grafenu na podłożu elastycznym, poddać analizie można wpływ rozciągnięcia takiej struktury na jej właściwości elektryczne. Wpływ rozciągania grafenu na PMMA na zmierzoną pracę wyjścia był prezentowany przez X. He i in. [79]. Praca wyjścia zmieniła się o 0,161 eV pod wpływem 7% wydłużenia.

Realizując pomiary w trybie statycznym szacować można również siły tarcia występujące pomiędzy grafenem, a ostrzem skanującym [272]. Badania te przeprowadzano zarówno na grafenie swobodnie leżącym na podłożu, jak i zawieszonym nad mikrownąką [273, 274], również w funkcji temperatury [275].

Z przytoczonego spektrum badań, widać że mikroskopia AFM jest powszechnie stosowana. Zauważyć jednak można, że w ramach określonych badań przedstawione są głównie pojedyncze techniki pomiarowe. Biorąc pod uwagę możliwości ZN WEMiF PWr, w którym badania realizował autor rozprawy, możliwe jest zastosowanie więcej niż jednej techniki dokładnie w tym samym obszarze zainteresowania. Dotyczy to nie tylko obrazowania za pomocą statycznego lub dynamicznego trybu AFM, ale również technik pokrewnych, jak C-AFM/SSRM, KPFM, obrazowanie sił tarcia, czy spektroskopia F-z. Jeśli częstotliwość rezonansowa membrany znajduje się w paśmie przenoszenia stosowanej elektroniki pomiarowej, możliwy do wyznaczenia jest również i ten parametr.

3.6 Skaningowa mikroskopia elektronowa oraz transmisyjna mikroskopia elektronowa

Wiązka elektronowa wykorzystywana jest do obrazowania powierzchni preparatu dużo dłużej, aniżeli mikroskopia SPM. Pierwsze konstrukcje TEM powstawały pod koniec lat 20. XX wieku, przy czym wtedy obrazowano siatki czy też apertury mikroskopowe. Pierwsze obrazy próbek w mikroskopie konstrukcji E. Ruski przypadają na rok 1933 [276]. Pierwszy komercyjny TEM powstał natomiast w 1939 roku i został zainstalowany w IG Farben-Werke. Konstrukcje skanujące powstawały równolegle. Otrzymanie pierwszych obrazów SEM przypisuje się M. Knolowi w 1935 [277], natomiast konstrukcję SEM wraz z opisem zasady działania M. von Ardenne [133], w drugiej połowie lat 30. Za pierwsze komercyjnie dostępne mikroskopy SEM uważa się „Stereoscan” wykonany przez Cambridge Scientific Instrument Company w 1965 roku [278].

W mikroskopii elektronowej obserwacja próbki odbywa się dzięki oddziaływaniom skupionej wiązki elektronowej pochodzącej z katody, ze strukturą powierzchni. Zależnie od parametrów wiązki elektronowej, użytych detektorów, czy też rodzaju analizowanej próbki można wskazać tak zwane elektrony wtórne, wstecznie rozproszone czy też przechodzące przez próbkę. Pod wpływem padającej wiązki elektronowej powstawać mogą również fotony promieniowania rentgenowskiego. Otrzymuje się informacje na temat kształtu powierzchni, jej składu czy też struktury krystalicznej. W mikroskopie SEM zwykle elektrony są przyspieszane napięciem do 30 kV, a w wypadku mikroskopu TEM 100 - 300 kV.

Mikroskopia transmisyjna wymaga specjalnej preparatyki próbek. Wiąże się to z przygotowaniem za pomocą FIB cienkiego wycinka badanego materiału, który jest montowany w uchwycie bądź na siatce TEM. Badając grafen preparatyka staje się uproszczona, ze względu na monoatomową grubość materiału. Grafen umieszczony na siatkę TEM jest gotowy do badań, tworząc jednocześnie membranę. Wadą takiej konstrukcji jest niemożność wyprowadzenia niezależnych kontaktów do wybranej membrany – cały materiał można spolaryzować wyłącznie jednakowym potencjałem. Koszty eksploatacji mikroskopu TEM są znaczne w porównaniu do mikroskopów SPM.

SEM stanowić może uzupełnienie mikroskopii optycznej podczas poszukiwania membran grafenowych [46, 81]. O ile grafen położony na tlenku o grubości 90 nm lub 300 nm dość łatwo wykryć za pomocą mikroskopu optycznego, staje się to praktycznie niemożliwe w wypadku membran. Z doświadczeń autora niewielki kontrast optyczny uzyskano podczas badania membran złożonych z dwóch warstw grafenowych, sporadycznie na monowarstwie (próbka ITME). Wykorzystując mikroskop SEM można również zaobserwować wielowarstwy grafenowe czy też zmarszczki grafenowe [81, 279–282]. Autor rozprawy w trakcie badań wykorzystywał komercyjny mikroskop FIB/SEM Helios NanoLab™ 600i (FEI COMPANY) będący na wyposażeniu ZN WEMiF PWr we współpracy z mgr. inż. Piotrem Kunickim.

Spośród badań wykorzystujących mikroskop TEM wyróżnić można prace H. I. Rasoola i in. [283], którzy badali wytrzymałość struktury krystalicznej grafenu. Mikroskop TEM posłużył do zobrazowania pojedynczych kryształów w polikrystalicznym grafenie położonym na siatkę TEM, obserwacji granic ziaren, czy też obserwację materiału po zerwaniu. Wykonanie badań wytrzymałościowych wymagało jednakże zastosowania innych urządzeń, w tym spektroskopii F-z wykonanej za pomocą mikroskopu AFM. Kim i in. obserwowali

za pomocą TEM cząsteczki pentacenu wyhodowane na membranach grafenowych [284]. A. Azizi i in. za pomocą TEM obserwowali proces wzrostu heterostruktur złożonych z dichalkogenków metali przejściowych i grafenu [285]. Grafen służył jako warstwa nośna nad mikrowną. D. Waldman i in. wytwarzając membrany grafenowe w SiC posłużyli się mikroskopem TEM do obrazowania struktury atomowej membran grafenowych [255]. P. Y. Huang i in. badali wpływ granic ziaren na właściwości elektryczne membran grafenowych [286]. Orientacja ziaren, jak i przebieg ich granic przeprowadzono za pomocą TEM. Pomiar elektryczny został wykonany za pomocą mikroskopii sił elektrostatycznych. J. W. Suk i in. wykorzystywali mikroskop SEM do realizacji nanoindentacji za pomocą nanomanipulatora [287]. Dołączone do niego było ostrze AFM służące do uginania membrany grafenowej. Przesunięcie ostrza AFM wyznaczane było z obrazów SEM. Z tego względu pomiar ten można uznać za mniej dokładny, aniżeli w przypadku klasycznej spektroskopii F-z.

3.6.1 Mikroskopia tunelowa jako alternatywna do mikroskopii elektro-nowej i transmisyjnej

Mikroskopia transmisyjna ze względu na sposób działania, zakres napięć roboczych, ciśnienie w komorze pomiarowej czy też preparatykę próbki jest technologią nadzwyczaj złożoną. W wypadku położenia materiału na siatkę TEM badacz ograniczony jest wyłącznie do badań materiałowych. Badanie materiału w gotowym urządzeniu, a więc po dodatkowych procesach technologicznych może skutkować uzyskaniem odmiennych wyników. Stąd autor niniejszej rozprawy widzi potrzebę zastosowania alternatywnej technologii, która nie tylko pozwoli na charakteryzację badanej powierzchni, ale i również wykonanie tego w gotowym przyrządzie grafenowym. Mikroskop STM, podobnie jak mikroskop TEM pozwala zarejestrować obrazy powierzchni w skali atomowej. Mikroskop STM dodatkowo nie wymaga do prawidłowego działania szeregu oprzyrządowania wymaganego przez mikroskop TEM. W efekcie badania przeprowadzone za pomocą mikroskopu STM wydają się być mniej kosztowne, a równie efektywne.

3.7 Wibrometria laserowa

Rejestrację rezonansu membrany, czułości wychlenia skanera piezoelektrycznego jak i niektórych sond pomiarowych AFM w poniższej rozprawie dokonano za pomocą wibrometru laserowego SIOS Meßtechnik SP-S 120 [288]. Jest to interferometr laserowy dedykowany do pomiaru elementów drgających, bądź też przemieszczających się. Częstotliwość drgań badanego obiektu może wynosić do około 2 MHz, choć ograniczona jest ona również szybkością przemieszczeń wynoszącą maksymalnie 1,5 m/s. Wibrometr ten do swej pracy wykorzystuje stabilizowany laser He-Ne.

Interferometry są powszechnie wykorzystywane do pomiaru odległości czy też przemieszczeń. Do najbardziej znanych konstrukcji interferometru zaliczyć należy interferometr Michelsona [289]. W urządzeniu tym światło monochromatyczne rozdzielane jest przez półprzepuszczalną płytkę światłodziącą na dwie wiązki. Jedna wiązka odbija się od lustra nieruchomego i służy za sygnał odniesienia, druga wiązka natomiast ulega odbiciu od lustra ruchomego i służy za sygnał pomiarowy. Obie wiązki po odbiciu interferują i wynikowy sygnał jest rejestrowany przez fotodetektor.



Rysunek 3.80: Układ pomiarowy do wyznaczenia częstotliwości rezonansowej GNEMS z zastosowanym wibrometrem laserowym [współpraca mgr inż. Piotr Kunicki].

Zmontowany układ pomiarowy do badań GNEMS wykorzystany w poniższej pracy przedstawiono na rys. 3.80. Głowicę wibrometru wyposażonego w mikroskop optyczny umieszczono w ramieniu statywu. Pod wibrometrem postawiono komorę próżniową wyposażoną w okno

wizyjne, za pośrednictwem którego możliwe jest dokonanie pomiaru obiektu drgającego w próżni. Do komory próżniowej podłączono próżniomierz, który umieszczono naprzeciwko flanszy przyłączającej pompę próżniową. Stanowisko pomiarowe skonstruowane zostało przez mgr. inż. Michała Babija i mgr. inż. Wojciecha Majstrzyka, zostało ono zaadoptowane do postaci widocznej na rys. 3.80 przez autora niniejszej rozprawy we współpracy z mgr. inż. Piotrem Kunickim. Do analizy drgań obiektu badanego wykorzystano program MTSA autorstwa mgr. inż. Wojciecha Majstrzyka.

3.7.1 Przegląd badań grafenowych systemów elektromechanicznych z wykorzystaniem interferometru

Znaczący udział w badaniach interferometrycznych GNEMS jako układów drgających ma grupa prowadzona przez P. L. McEuen z Uniwersytetu Cornella. J. S. Bunch i in. jako pierwsi przedstawili GNEMS w formie belek dwustronnie zamocowanych. Układy GNEMS stworzone były z wielowarstw grafenowych o długości pojedynczych mikrometrów [74]. Zastosowali oni zarówno optyczne pobudzenie, jak i detekcję drgań membrany. Przeciętna częstotliwość rezonansowa pokazanych struktur zmieniała się w zakresie od pojedynczych do około 170 MHz. J. S. Bunch i in. w pracy dotyczącej nieprzepuszczalności gazów przez grafen eksfoliowany zaprezentowali, że za pomocą różnicy ciśnień w komorze pomiarowej może zmieniać częstotliwość rezonansową drgającej membrany [94]. Częstotliwość rezonansowa membrany o wymiarach $4,75 \mu\text{m} \times 4,75 \mu\text{m}$ zmieniała się w zakresie od 30 MHz do 120 MHz przy zmianie ciśnienia o 60 kPa. GNEMS epitaksjalny na SiC w formie belek dwustronnie zamocowanych wykonali S. Shivaraman i in. [76]. Długość stworzonych struktur wynosiła 3 do $20 \mu\text{m}$ a szerokość zmieniała się w zakresie od 0,5 do $3,5 \mu\text{m}$. Częstotliwość rezonansowa zmieniała się w zakresie od 10 do 100 MHz i wyłącznie dla jednej struktury była zbliżona do wartości przewidzianej teoretycznie. Największa, blisko stukrotna, różnica w częstotliwości rzeczywistej w porównaniu do częstotliwości teoretycznej została zarejestrowana dla belki o długości $20 \mu\text{m}$. Podobnie, autorzy pracy zaobserwowali rozrzut w wyznaczonej sztywności belki GNEMS. Najwyższe sztywności otrzymywano ze spektroskopii F-z, mniejsze otrzymywano z dopasowania do krzywej rezonansowej zarejestrowanej za pomocą interferometru. W rzeczywistości teoretyczne sztywności powinny być prawie stukrotnie mniejsze niż wyznaczone [76]. A. M. van der Zande i in. jako pierwsi pokazali GNEMS wykonane z grafenu CVD [290], które następnie były kontynuowane przez R. Bartona i in. [77]. Struktury GNEMS były zarówno belkami dwustronnie zmocowanymi, jak i membranami kwadratowymi i okrągłymi o wymiarach aż do $30 \mu\text{m}$. Częstotliwości rezonansowe zmieniały się od około 2 MHz do około 30 MHz, zatem elementy drgające cały czas charakteryzowały się pewnym naciągami. Podobne prace

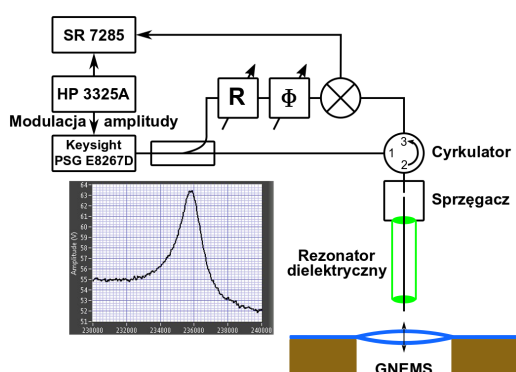
prezentował również J. Lee i in. [291]. Wszystkie opisane badania zostały wykonane w próżni.

W większości wyżej wymienionych pracach częstotliwość rezonansowa stworzonych struktur jest dużo większa, aniżeli częstotliwość rezonansowa przewidywana teoretycznie. Amplitudy drgań prezentowane są najczęściej w jednostkach bezwymiarowych, zatem nie jest znana rzeczywista amplituda drgań. Biorąc to pod uwagę autor rozprawy w trakcie badań GNEMS w formie membran starał się zarejestrować drgania możliwie najbliższe

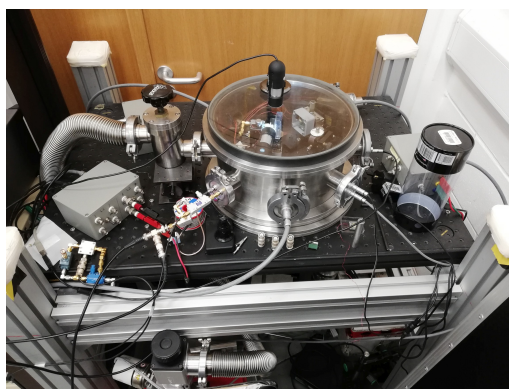
teoretycznej częstotliwości drgań. Kolejnym postawionym celem było zaprezentowanie amplitudy drgań GNEMS.

3.8 Mikroskopia mikrofalowa jako technika badawcza obiektów drgających

Stosując metody optyczne (interferometryczne) dość szybko można uzyskać informację na temat częstotliwości rezonansowej badanych obiektów. Problem jednak może pojawić się w sytuacji, gdy badany obiekt jest transparentny dla stosowanych długości fal świetlnych. Grafen zaliczany jest do materiałów optycznie transparentnych - prawie 97% promieniowania świetlnego jest przez niego przepuszczane. W takich sytuacjach, w celu zbadania obiektów drgających praktyczne może być zastosowanie innych metod pomiarowych. Do wyznaczenia częstotliwości rezonansowej obiektu drgającego można zastosować sondę mikrofalową. Za pomocą tej metody możliwa jest nie tylko rejestracja częstotliwości rezonansowej badanego obiektu, jak i również zmiany w rezystywności, przenikalności elektrycznej, czy też przenikalności magnetycznej w szerokim spektrum częstotliwości [292]. Pomysł konstrukcji mikroskopu z sondą mikrofalową można przypisać H. Synge w latach 20. XX wieku [293, 294], natomiast za pierwszą działającą konstrukcję, tą opisaną przez R. Soohoo [295].



(a) Schemat działania sondy mikrofalowej bliskiego pola.



(b) Urządzenie w trakcie pomiarów.

Rysunek 3.81: Schemat działania sondy mikrofalowej (rys. 3.81a) na podstawie [296] oraz zastosowane stanowisko (rys. 3.81b) [współpraca dr John Gallop].

W poniższej rozprawie wykorzystano sondę mikrofalową, mikroskop mikrofalowy, skonstruowaną w NPL Teddington [296–298]. Autor niniejszej rozprawy miał możliwość pracy z tym urządzeniem podczas stażu naukowego w IC London/NPL Teddington. Zasadę działania sondy mikrofalowej przedstawiono na rys. 3.81a, a na rys. 3.81b działające urządzenie. Wykorzystano w nim rezonator dielektryczny, z którego fale mikrofalowe wprowadzane są za pomocą ostrza o promieniu krzywizny rzędu pojedynczych mikrometrów. Sygnał mikrofalowy wytwarzany pomocą generatora Keysight PSG E8267D jest modulowany amplitudowo przez generator HP 3325A. Zmodulowany sygnał jest dzielony na dwa tory. Pierwszy, po ustawieniu modułu i fazy wprowadzany jest do jednego z wejść mieszacza sygnałowego. Drugi, jest wprowadzany za pośrednictwem cyrkulatora do sondy mikrofalowej umieszczonej naprzeciw badanego obiektu. Sygnał mikrofalowy odbity od próbki wprowadzany jest na drugie z wejść mieszacza sygnałowego. Sygnał wyjściowy z mieszacza

rejestrowany jest przez wzmacniacz fazoczuły. Pozycję próbki względem sondy mikrofalowej można kontrolować za pomocą precyzyjnych przesuwów piezoelektrycznych Attocube. Działanie układu pomiarowego polega na modulowaniu sygnału mikrofalowego w zadanym zakresie częstotliwości. W wypadku pojawienia się rezonansu mechanicznego pod wpływem zmodulowanego sygnału mikrofalowego następuje modyfikacja amplitudy sygnału odbitego. W efekcie zmiana ta powinna być, po przejściu przez cyrkulator, zaobserwowana za pomocą wzmacniacza fazoczułego.

Podana technika, choć jest stosowana do wyznaczania parametrów materiałowych grafenu [299, 300], ma rzadkie zastosowanie w odniesieniu do struktur GNEMS. Badanie GNEMS z zastosowaniem mikrofalowej wnęki rezonansowej można odnotować w pracach P. Webera i in. oraz V. Singha i in. [301, 302]. W obu pracach badana była okrągła membrana grafenowa o średnicy $\sim 4 \mu\text{m}$, której rezonans był na częstotliwości ~ 33 do 36 MHz . Należy jednak zaznaczyć, że stworzona membrana była integralnym elementem toru pomiarowego, tak więc zastosowane przez autora rozprawy rozwiązanie nie jest porównywalne z wyżej wymienionymi pracami. Najbliższa, do prezentowanej w rozprawie, praca została wykonana przez S. Goniszewskiego i in. [303]. Zaprezentowali oni rezonans membrany grafenowej o średnicy $3 \mu\text{m}$ drgającej na częstotliwości $\sim 390 - 400 \text{ kHz}$. Częstotliwość ta subtelnie zmieniała się w funkcji napięcia pobudzenia do drgań.

Biorąc pod uwagę niewielką ilość doniesień naukowych z wykorzystaniem mikroskopii mikrofalowej, w którym GNEMS jest elementem niezależnym od układu pomiarowego, wydaje się, że wykorzystanie tej techniki w poniższej rozprawie, stanowić może interesujące uzupełnienie zaprezentowanych prac.

4

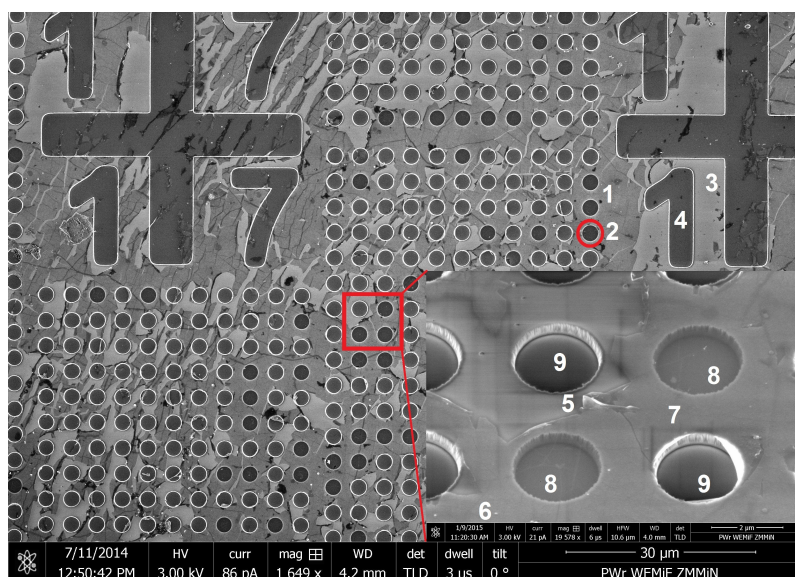
Badania grafenowych przetworników nanoelektromechanicznych

W poniższym rozdziale przedstawiono wyniki badań grafenowych przyrządów nanoelektromechanicznych przeprowadzonych przez autora rozprawy.

4.1 Wpływ podłoża na właściwości elektromechaniczne grafenu

Szczegółowej analizie poddano struktury IC/NPL I [81]. Wytworzone mikrownęki miały głębokość 300 nm. Mikroskopia optyczna okazała się niewystarczająca do poszukiwań membran grafenowych, zatem wstępnych obserwacji dokonano za pomocą mikroskopu elektronowego (rys. 4.1). W wypadku analizowanej próbki widoczny był niewielki uzysk membran, zwłaszcza o wymiarze charakterystycznym powyżej 5 μm . Spowodowane to było najprawdopodobniej uwolnieniem cieczy podczas odpompowania mikroskopu elektronowego. Ciecz mogła zostać uwięziona z mikrownęce w czasie mokrego transferu grafenu na podłoże docelowe. Na obrazie SEM membranę można odróżnić dzięki widocznemu kontrastowi materiałowemu oraz zmniejszonej intensywności efektu krawędziowego przy mikrownękach. Przewiduje się, że mikrownęki przykryte przez ocalałe membrany zawierają wyłącznie gaz.

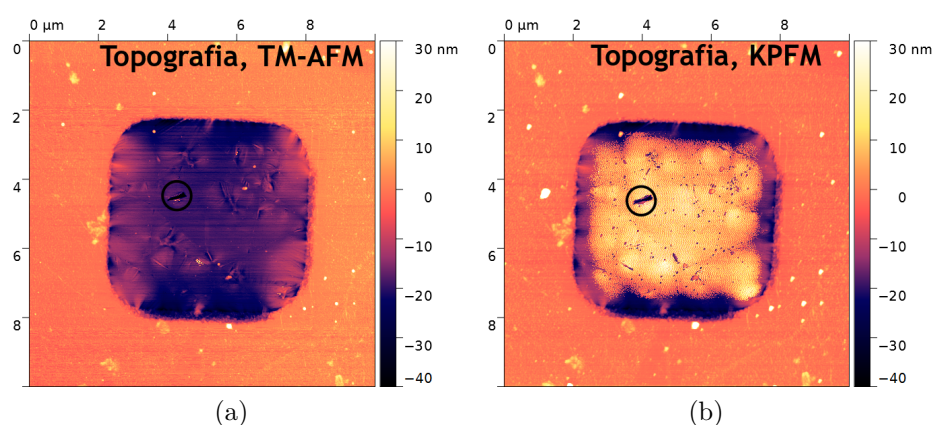
Membrany zaznaczone na rys. 4.1 badano za pomocą mikroskopu KPFM i mapowania Ramana. W trakcie badań zaobserwowano elektrostatyczne przyciąganie membrany grafenowej do ostrza pomiarowego (rys. 4.2). Warunkiem koniecznym do zaistnienia tego zjawiska było początkowe swobodne zawieszenie badanej struktury oraz istnienie nieciągłości warstwy grafenowej. W zaprezentowanym przypadku obserwowano kwadratową membranę o boku 5 μm . Podczas obserwacji w trybie przerywanego kontaktu membrana była swobodnie zawieszona i wklęsa na około 20 nm poniżej krawędzi mikrownęki. Po przełączeniu mikroskopu AFM do trybu KPFM (rys. 4.2b) membrana uległa podniesieniu w wyniku przyciągania elektrostatycznego. Powstałe wybrzuszenie wynosiło około 10 nm



Rysunek 4.1: Obraz SEM grafenu zawieszonego nad mikrownęką. Grafen położony na podłożu oznaczono przez – 1 i 7, grafen zawieszony – 2 i 8, SiO_2 – 3, Si – 4, zmarszczki – 5, pozostałości po transferze – 6, wnęka nie pokryta grafenem – 9. Czerwonym kwadratem zaznaczono obszar powiększony we wstawce. Wstawkę wykonano pod kątem 45° po przeprowadzeniu spektroskopii Ramana i badaniach KPFM. Widoczne są dwie wnęki nad którymi zawieszono grafen oraz dwie wnęki bez żadnego pokrycia [współpraca dr inż. Magdalena Moczala].

powyżej krawędzi mikrownęki. Przewiduje się, że zaobserwowane zjawisko spowodowane było niewielkim otworem otoczonym czarnym okręgiem na rys. 4.2a i rys. 4.2b. Ułatwiał on swobodny przepływ gazu pomiędzy mikrownęką a otoczeniem. W trakcie pomiaru nie zaobserwowano bezpośredniego kontaktu sondy z ostrzem pomiarowym.

4.1



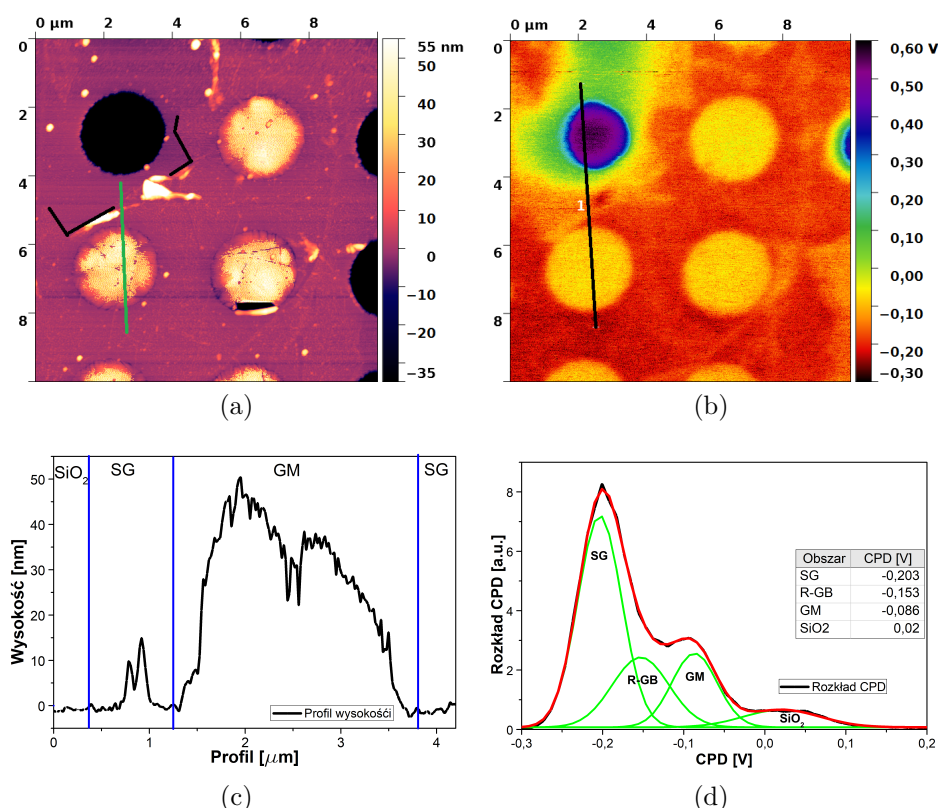
Rysunek 4.2: Obrazy topografii powierzchni wykonane podczas pomiarów grafenu zawieszonego nad mikrownęką kwadratową z trybie TM-AFM (rys. 4.2a) i w trybie KPFM (rys. 4.2b). W grafenie występuje niewielka nieciągłość, którą zaznaczono czarnym okręgiem. Obraz TM-AFM wykonano przed pomiarem KPFM. W przeciwieństwie do pomiarów z rys. 4.3, podczas obrazowania TM-AFM grafen zawieszony nad mikrownęką nie był wybrzuszony. Grafen był swobodnie wiszący do momentu rozpoczęcia pomiarów KPFM [badania własne].

Na rys. 4.3 zaprezentowano wyniki badań KPFM przeprowadzonych na okrągłej membranie grafenowej o średnicy $2 \mu\text{m}$. Przedstawiono kolejno - topografię powierzchni (rys.

4.3a), obraz CPD (4.3b), przekrój topografii powierzchni (rys. 4.3c) wykonany wzdłuż zielonej linii widocznej na obrazie topografii (rys. 4.3a) i histogram CPD (rys. 4.3d) grafenu zwieszonego oraz grafenu swobodnie leżącego na podłożu. Po pomiarze w trybie KPFM dolna prawa membrana uległa rozerwaniu. Jest to przyczyna braku zauważalnego kontrastu od tej membrany na obrazie SEM oraz na mapowaniu Ramana (4.4). Obraz KPFM pozwala wyróżnić obszar membran grafenowych (jasnożółty kolor), grafenu swobodnie leżącego na podłożu (kolor czerwony) obszar występowania SiO₂ (niejednolity kolorystycznie ze względu na zjawisko ładowania się tlenku) oraz krzemowe dno mikrownęki (kolor fioletowy). Na obszarze grafenu swobodnie leżącego na SiO₂ zaobserwować można zmiany pochodzące od zmarszczek grafenowych (jaśniejsze „przeblyski” na kolorze czerwonym), dwuwarstw grafenowych, bądź też zanieczyszczeń. Obszar membrany wykazywał CPD wyższe o 110 mV od grafenu swobodnie leżącego na SiO₂. Jest to wartość o około 40 mV niższa od wartości znanych z literatury [120]. Obserwację tą można przypisać kształtowi wybrzuszenia membrany oraz zastosowanej techniki wytwarzania membran [46]. Zaprezentowane pomiary potwierdziły wpływ podłoża na właściwości elektryczne grafenu, niemniej nie pozwoliły na określenie przyczyny zaobserwowanych zmian (elektryczne czy też mechaniczne?). To było możliwe dzięki wykorzystaniu spektroskopii Ramana. Wartości CPD oraz prac wyjścia wyznaczono na podstawie histogramu CPD. Dopasowanie możliwe było po zastosowaniu czterech komponentów, które przypisano grafenowi na podłożu (SG), membranie grafenowej (GM), SiO₂ oraz pozostałościom PMMA lub dwuwarstwie grafenowej (R-BG). Zaobserwowana różnica CPD pomiędzy pojedynczą warstwą grafenową a dwuwarstwą może wynosić do 130 mV [120,304], w przeciwieństwie do zmierzonych 50 mV. Odmienna zarejestrowana wartość CPD w porównaniu do doniesień literaturowych sugeruje wpływ np. zanieczyszczeń, a nie występowanie dwuwarstw grafenowych. Praca wyjścia oszacowana na podstawie tabeli z rys. 4.3d wyniosła dla membrany $-4,81 \pm 0,06$ eV i $-4,92 \pm 0,06$ eV dla grafenu na podłożu.

Obecność oraz jakość grafenu została zweryfikowana na podstawie spektroskopii Ramana, gdzie poza pomiarami punktowymi wykonano również mapowanie obszaru zaznaczonego na rys. 4.1. Na rys. 4.4 przedstawiono odpowiednio – mapę Ramana modu D grafenu 4.4a, mapę Ramana modu G grafenu 4.4b, mapę Ramana modu 2D grafenu 4.4c, spektroskopię Ramana membrany grafenowej i grafenu swobodnie leżącego na podłożu 4.4d. Mapy Ramana otrzymano całkując pole pod powierzchnią danego modu ($D = 1310 - 1390 \text{ cm}^{-1}$; $G = 1540 - 1620 \text{ cm}^{-1}$; $2D = 2640 - 2710 \text{ cm}^{-1}$). W wypadku spektroskopii Ramana intensywności modów przeskalowano tak, aby mody 2D miały tą samą amplitudę. Czarne obszary oznaczają brak grafenu, co potwierdza zerwanie jednej membrany podczas badań KPFM. Obszar membran wykazuje zmniejszoną intensywność modów ze względu na brak podłoża pod grafenem. Zaburzenia intensywności modów można zaobserwować na zmarszczkach grafenowych i pozostałościach po transferze. Parametry poszczególnych modów podsumowano w tab. 4.1. Zaprezentowane wartości różnią się nieznacznie od tych zaobserwowanych dla grafenu eksfoliowanego [117,305], niemniej jest to charakterystyczne dla grafenu otrzymanego za pomocą metod CVD [306]. Dalsza analiza wykazała:

- istnienie dodatkowych modów – G* dla grafenu zawieszonego i leżącego na podłożu ($\omega_{G*} \sim 2455 \text{ cm}^{-1}$) czy też D' dla grafenu zawieszonego ($\omega_{D'} \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$);



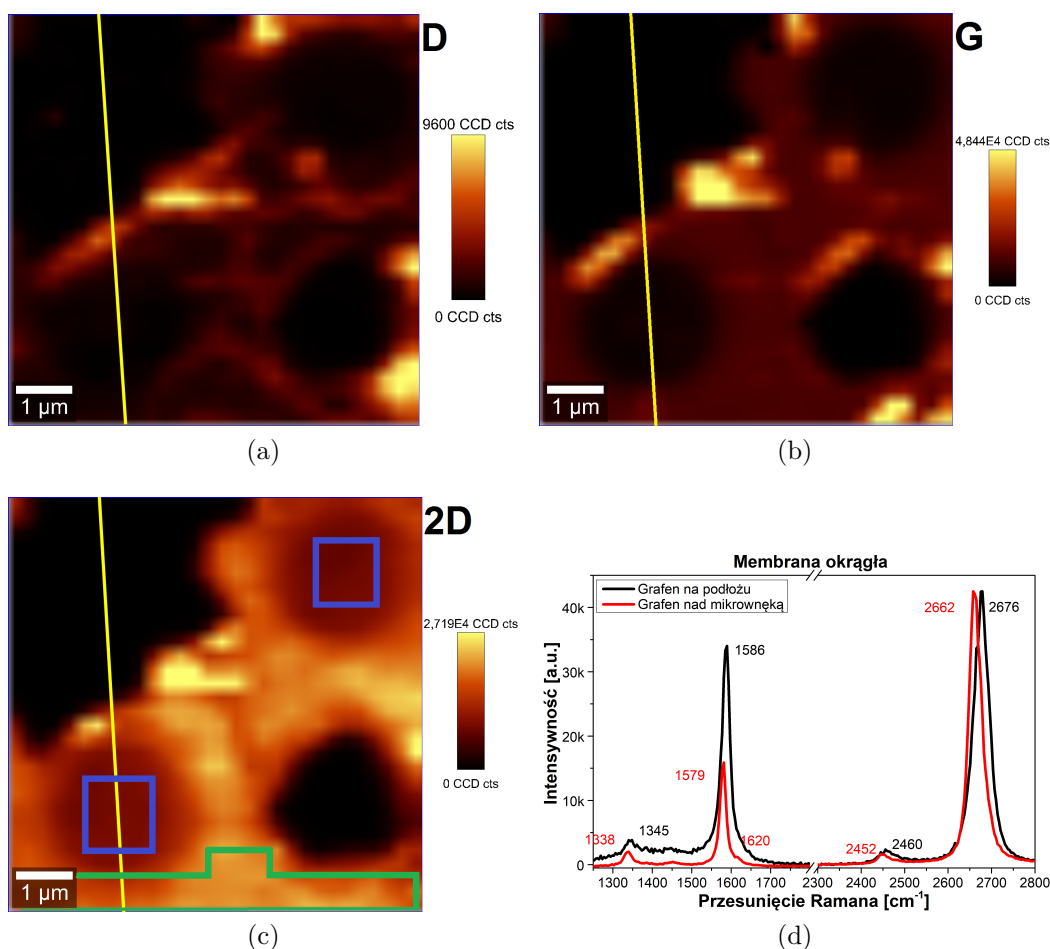
Rysunek 4.3: Topografia powierzchni wykonana podczas pomiarów KPFM (rys. 4.3a), obraz CPD (4.3b), przekrój topografii powierzchni (rys. 4.3c) wykonany wzdłuż zielonej linii widocznej na obrazie topografii (rys. 4.3a) i histogram CPD (rys. 4.3d) grafenu zawieszonego oraz grafenu swobodnie leżącemu na podłożu. Czarną linią na obrazie topografii powierzchni zaznaczono granice warstwy grafenowej. Wnęki pokryte grafenem były wybrzuszone na wysokość 40 nm, co pokazano na przekroju topografii powierzchni. Grafen zawieszony nad wnęką, przy jej krawędzi przylega do ścianek wewnętrznych mikrownęki. Mapa CPD ukazuje wzrost CPD o około 110 ± 10 mV na grafenie zawieszony w porównaniu do grafenu osadzonego na podłożu. CPD na zawieszonym grafenie jest jednorodny na całej powierzchni. Czarną linią (rys. 4.3b) zaznaczono przekrój pokazany na rys. 4.6. Oszacowane wartości CPD zestawiono w tabeli na rys. 4.3d. Histogram CPD ograniczono do 0,2 V w osi X, a więc maksimum związane z Si na dnie wnęki pokazany na rys. 4.3b nie jest widoczny. Skróty oznaczają: SG – grafen swobodnie leżący na podłożu, R-GB – pozostałości po transferze/możliwa dwuwarstwa grafenowa, GM – grafen zawieszony nad wnęką, SiO₂ – dwutlenek krzemu [badania własne].

- występowanie dwuwarstw grafenowych (analiza kształtu modu 2D [118]), lecz biorąc pod uwagę wcześniejsze obserwacje dotyczy to raczej wtrąceń aniżeli ciągłej dwuwarstwowej struktury;

Prace J. E. Lee, O. Franka czy też A. Dasa pokazały, że możliwe jest zastosowanie diagramu korelacji modów 2D i G do oszacowania poziomu naprężeń występujących w grafenie oraz stanu jego domieszkowania [122, 305, 306]. Diagramy te wykonuje się na podstawie map Ramana, i w wypadku przedstawionych badań wykorzystano 62 punkty pomiarowe dla grafenu leżącego na podłożu i 78 dla membran grafenowych (obszary zaznaczone na żółto i zielono na rys. 4.4c). Wynikowy diagram przedstawiono na rys. 4.5. Wartość współczynnika kierunkowego z dopasowania liniowego do analizowanego zbioru punktów na diagramie pozwala określić, czy na właściwości badanej struktury bardziej wpływają

Tablica 4.1: Parametry modów D, G and 2D grafenu zawieszonego nad mikrownęką oraz grafenu swobodnie leżącego na podłożu.

mod Ramana	grafen nad mikrownęką		grafen na podłożu	
	ω [cm^{-1}]	FWHM	ω [cm^{-1}]	FWHM
2D	2662,44	32,74	2676,76	41,39
G	1579,37	17,41	1586,53	23,57
D	1338,37	22,68	1345,69	27,10
I(2D)/I(G)	2,47		1,82	
I(D)/I(G)	0,24		0,23	



Rysunek 4.4: Mapowanie Ramana grafenu zawieszonego nad wnęką, jak i grafenu swobodnie leżącego na podłożu. Mapy przedstawiają wielkość obszaru pod wykresem dla modów D (rys. 4.4a), G (rys. 4.4b), i 2D (rys. 4.4c). Na wszystkich obrazach widoczne są zmiany intensywności modów ze względu na istnienie lub brak oddziaływań grafen-podłoże. Porównanie widma Ramana dla grafenu zawieszonego i swobodnie leżącego na podłożu (4.4d) ukazuje przesunięcie ku czerwieni w wypadku grafenu zawieszonego. Widma przeskalowano tak, że oba mody 2D mają tę samą intensywność. Żółtą linią zaznaczono przekrój z mapowania Ramana z rys. 4.6. Na rys. 4.4c zaznaczono obszary wykorzystane do diagramu korelacji [pomiar wykonany wspólnie z dr. S. Goniszewskim, IC/NPL; analiza danych własna].

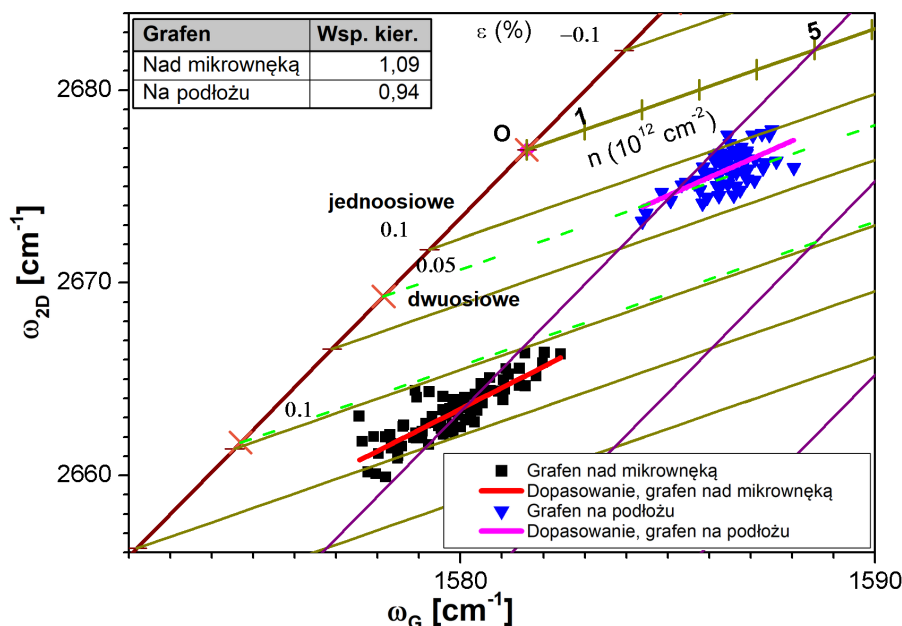
jej naprężenia czy też domieszkowanie. Wartości te wynoszą [305, 307, 308]:

- 0,2 grafen domieszkowany elektronowo, bez naprężeń;
- 0,5 lub 0,75 grafen domieszkowany dziurowo, bez naprężeń;
- 2,2 grafen, w którym występują naprężenia, niedomieszkowany;

Badany obszar grafenu wykazywał współczynniki kierunkowe 1,09 (membrana grafenowa) oraz 0,94 (grafen swobodnie leżący na powierzchni). Inna wartość współczynnika kierunkowego została utożsamiona z zastosowaniem innej metody wytwarzania w porównaniu do doniesień literaturowych (grafen CVD powyżej – w porównaniu do grafenu eksfoliowanego) oraz występowaniem zarówno naprężeń oraz domieszkowania grafenu (typu p ze względu na podłoże SiO₂ [120]). Na podstawie pracy J. E. Lee dokonano dekompozycji uzyskanego dopasowania liniowego na wektor „bez naprężeń” oraz wektor „bez domieszkowania” (rys. 4.5) [305]. Przesunięcia Ramana modów $\omega_G \sim 1581,6 \text{ cm}^{-1}$ i $\omega_{2D} \sim 2676,9 \text{ cm}^{-1}$ zostały przypisane grafenowi „neutralnemu”. Na „osi naprężeń” zaznaczono wartości występujące zarówno dla naprężeń jedno- ($\delta_G/\delta_\varepsilon = -23,5 \text{ cm}^{-1}/\%$), jak i dwuosiowych $\delta_G/\delta_\varepsilon = -69,1 \text{ cm}^{-1}/\%$. Wartości dodatnie naprężeń odpowiadają naprężeniom rozciągającym, a wartości ujemne odpowiadają naprężeniom ściskającym. Na podstawie kształtu modu ω_G ustalono, że w grafenie występują naprężenia dwuosiowe i wynoszą $\varepsilon \sim 0,12$ dla grafenu zawieszonego oraz $\varepsilon \sim 0,05$ dla grafenu swobodnie leżącego na podłożu [306]. Poziom domieszkowania wynosił odpowiednio ($\sim 4,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (grafen zawieszony) i ($\sim 5,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (grafen leżący na podłożu). Uzyskane wyniki są zgodne z intuicją oraz doniesieniami literaturowymi. Większe naprężenia w strukturze wiszącej można przypisać siłom van der Waalsa występującym na granicy ścian mikrownęki i membrany, masy własnej grafenu, niejednorodnemu wybrzuszeniu zawieszonego grafenu, jak i metodzie wytwarzania oraz przenoszenia grafenu (CVD i transfer PMMA). Niższy poziom domieszkowania grafenu nad mikrownęką związane jest z brakiem podłoża SiO₂ [117].

W ramach analizy uzyskanych danych sprawdzono również, jak zmienia się stosunek intensywności modów D, G, 2D (I(D)/I(G) oraz I(2D)/I(G)) w odniesieniu do zmian CPD na wybranym profilu obserwowanego obszaru. W tym celu wykonano przekrój w tym samym miejscu na obrazie CPD (czarna linia na rys. 4.3b) i mapach Ramana (żółte linie na rys. 4.4a – 4.4c), którym objęto membranę grafenową i grafen swobodnie leżący na podłożu, a pominięto obszar mikrownęki i krzem. Stosunki I(2D)/I(G) i I(D)/I(G) sugerują, że otrzymany grafen był dobrej jakości. Nieznaczny wzrost stosunku I(D)/I(G) zarówno w obszarze membrany i grafenu na podłożu można utożsamiać z defektami i zmarszczkami grafenowymi powstałymi podczas transferu. Zmianę stosunku I(2D)/I(G) z 1,8 na grafenie na SiO₂ do około 4 na membranie grafenowej można uzasadnić zmianą poziomu domieszkowania grafenu [122, 309]. Znajduje to odzwierciedlenie w zmianie CPD grafenu pomiędzy obszarem mikrownęki oraz SiO₂. Spadek stosunku I(2D)/I(G) poniżej 1 będzie wynikał z obecności zmarszczek grafenowych na granicy grafen–SiO₂.

Na podstawie przedstawionych badań można stwierdzić, że na właściwości elektryczne rejestrowane podczas pomiaru KPFM większy wpływ miały zmiany parametrów mechanicznych grafenu, aniżeli zmiany parametrów elektrycznych. Taka obserwacja możliwa była do przeprowadzenia dzięki połączeniu razem mikroskopii KPFM oraz spektroskopii Ramana.



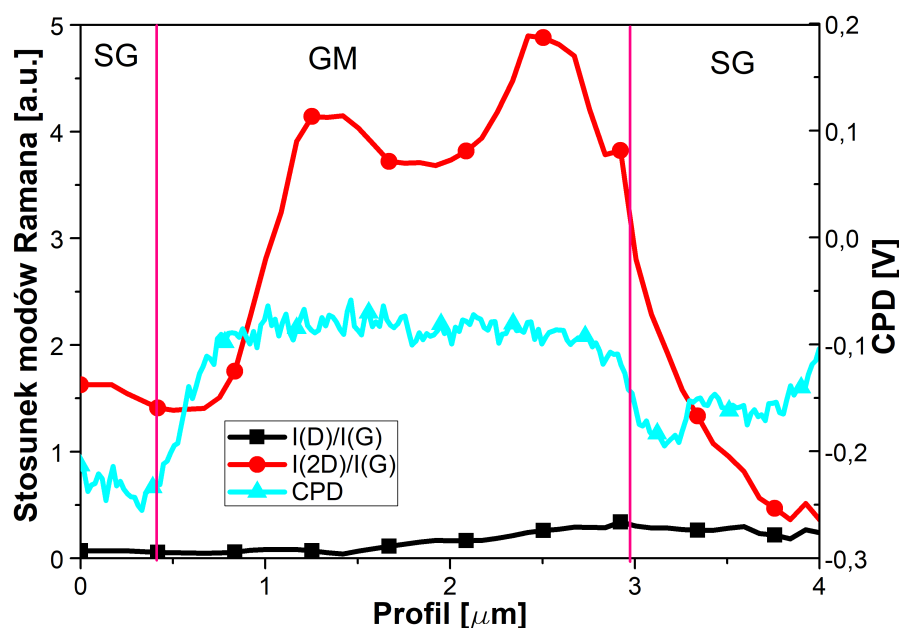
Rysunek 4.5: Diagram korelacji pomiędzy modami ω_{2D} i ω_G dla grafenu zawieszonego i osadzonego na podłożu. Na dodatkowych ośiach przedstawiono poziom naprężeń (jednoosiowe – lewa oś, dwuosiowe – prawa oś) i poziom domieszkowania wyznaczony na podstawie widma Ramana. Skalowanie osi wykonano na podstawie [305] [pomiarzy wykonane wspólnie z dr. S. Goniszewskim, IC/NPL; analiza danych własna].

4.2 Pomiar właściwości elektromechanicznych grafenowych przetworników nanoelektromechanicznych w statycznym mikroskopie sił atomowych

Pomiar właściwości elektromechanicznych w statycznym mikroskopie AFM przeprowadzono na dwóch próbkach - EPFL BLG oraz NPL TG PW Sample 3 (tab. 2.1). Pomiarzy te obejmowały:

- określenie stosowalności przetworników I-U, liniowych i logarytmicznych, w trakcie pomiarów w trybie C-AFM/SSRM;
- wykonanie badań statycznego ugięcia membrany GNEMS w trybie C-AFM/SSRM;
- przeprowadzenie spektroskopii F-z z jednoczesnym pomiarem prądu;
- porównanie wyników otrzymanych z pomiarów ugięcia statycznego z wynikami uzyskanymi za pomocą spektroskopii F-z;

Na próbce EPFL BLG zrealizowano wszystkie ww. punkty, przy czym ugięcie statyczne wykonano dla czterech różnych rozmiarów membran (2, 4, 7 i 10 μm). Na próbce NPL TG PW Sample 3 wykonano jedynie pomiar ugięcia statycznego membrany o średnicy 2 μm . W trakcie pomiarów wykorzystano mikroskop komercyjny Veeco/Bruker NanoMan V ze sterownikiem NanoScope V. Przed każdą serią pomiarową określano czułość ugięciową fotodetektora oraz sztywność użytej sondy pomiarowej. O ile nie określono inaczej, stosowaną sondą pomiarową była HQ:CSC38/Cr-Au firmy μmash .



Rysunek 4.6: Przekroje współczynników intensywności Ramana $I(D)/I(G)$ i $I(2D)/I(G)$ (opracowane na podstawie pomiarów z rys. 4.4; skala lewa) zestawione z przekrojem CPD (na podstawie wyników z rys. 4.3; skala prawa) [81]. Przekroje wykonano w tym samym miejscu i zaznaczono na rys. 4.4 i rys. 4.3. Zaprezentowany obszar ograniczono do grafenu osadzonego na podłożu (SG) oraz grafenu zawieszonego (GM). Obecność podłoża wpływała zarówno na pracę wyjścia, jak i współczynniki intensywności Ramana. Zmiana podłoża bardziej wpływała na współczynnik $I(2D)/I(G)$ aniżeli na współczynnik $I(D)/I(G)$ [pomiarzy wykonane wspólnie z dr. S. Goniszewskim, IC/NPL; analiza danych własna].

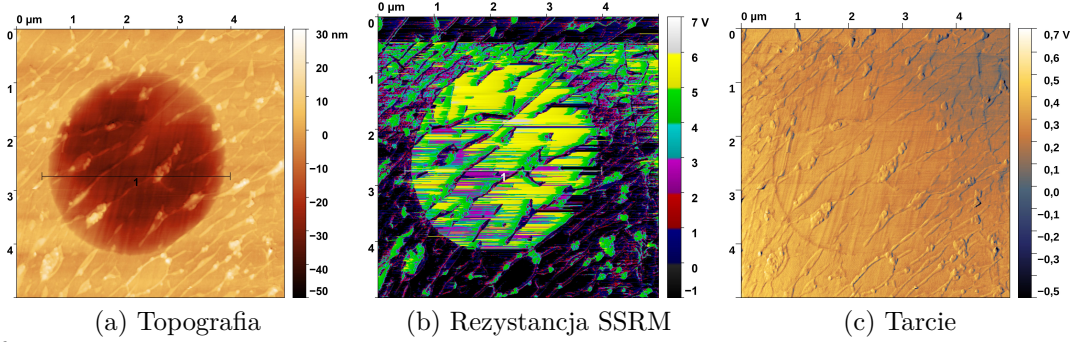
4.2.1 Stosowanie ostrza przewodzącego - przetwornik liniowy czy logarytmiczny?

Podana seria pomiarowa polegała na obserwacji membrany grafenowej o średnicy $2\ \mu\text{m}$ przy dwóch, ściśle określonych siłach nacisku ostrza pomiarowego na próbkę – $\sim 4,5\ \text{nN}$ i $\sim 8,5\ \text{nN}$, a więc około $1/3$ i $2/3$ maksymalnej stosowanej siły nacisku w trakcie eksperymentu. W obu przypadkach czułość ugięciowa sondy wynosiła około $97\ \text{nm/V}$, a jej sztywność $0,05\ \text{N/m}$. Napięcie polaryzacji próbki wynosiło od $50\ \text{mV}$ do $100\ \text{mV}$. W celu zmniejszenia ryzyka uszkodzenia ostrza pomiarowego, w układzie zastosowano rezystor ograniczający przepływ prądu o rezystancji $100\ \text{k}\Omega$ użytym przetwornikiem logarytmicznym był komercyjny moduł SSRM firmy Veeco/Bruker, natomiast przetwornikiem liniowym był układ skonstruowany we współpracy z dr. inż. Danielem Kopcem (współczynnik przetwarzania $1\ \text{V}/\mu\text{A}$). Należy zaznaczyć, że w wypadku modułu SSRM na wyjściu układu nie otrzymuje się bezpośredniej wartości zmierzonego prądu, a wartość rezystancji rozproszonej skalowana jest w voltach. Aby otrzymać wielkość natężenia prądu konieczne byłyby dodatkowe przekształcenia dokonane w programie służącym do przetwarzania obrazów AFM.

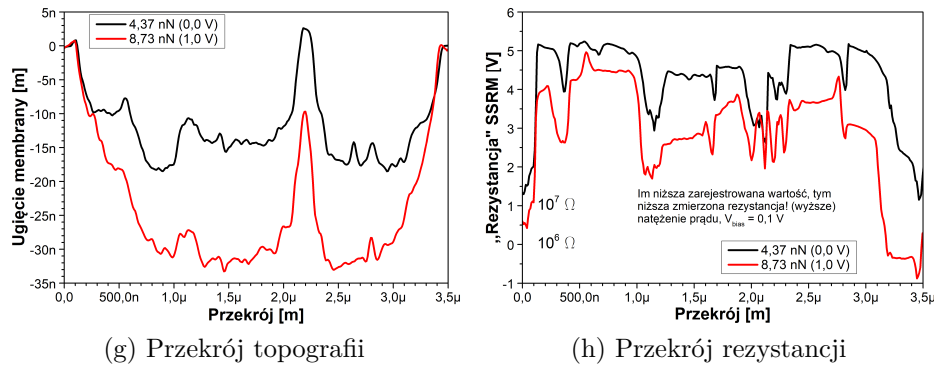
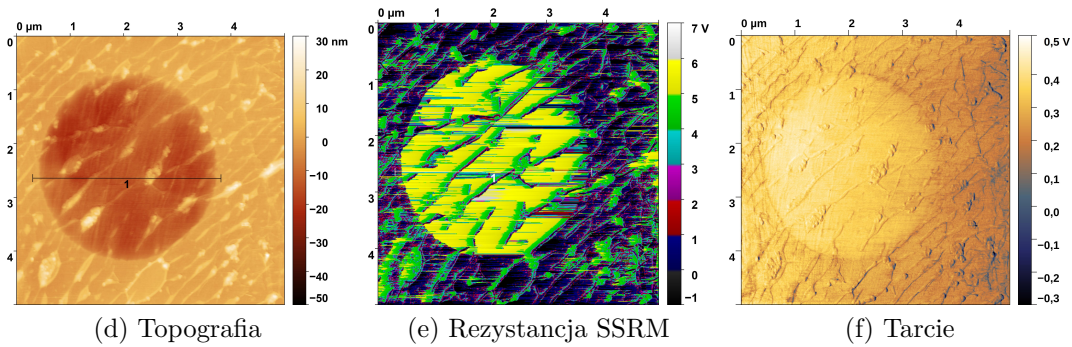
Wyniki pomiarów przeprowadzonych z wykorzystaniem przetwornika logarytmicznego przedstawiono na rys. 4.7, natomiast wyniki z przetwornika liniowego pokazano na rys. 4.8. Na rys. 4.7a, 4.7b i 4.7c pokazano odpowiednio wyniki pomiaru topografii, rezystancji SSRM i sił tarcia dla siły nacisku $8,73\ \text{nN}$, natomiast na rys. 4.7d, 4.7e i 4.7f

EPFL BLG, Przetwornik logarytmiczny SSRM

$$f_N = 8,73 \text{ nN}$$



$$f_N = 4,37 \text{ nN}$$



Rysunek 4.7: Pomiar membrany o średnicy $2 \mu\text{m}$ z zastosowaniem logarytmicznego przetwornika I/U do pomiarów w trybie SSRM. Na rys. 4.7a, 4.7b i 4.7c pokazano odpowiednie wyniki pomiaru topografii, rezystancji SSRM i sił tarcia dla siły nacisku $8,73 \text{ nN}$. Rys. 4.7d, 4.7e i 4.7f ukazują natomiast wyniki pomiaru topografii, rezystancji SSRM i sił tarcia dla siły nacisku $4,37 \text{ nN}$. Przekroje topografii i rezystancji SSRM pokazano odpowiednio na rys. 4.7g oraz 4.7h [badania własne].

przedstawiono wyniki pomiaru topografii, rezystancji SSRM i sił tarcia dla siły nacisku $4,37 \text{ nN}$. Odpowiednie przekroje wykonane w tym samym miejscu dla ugięcia membrany, jak i rezystancji SSRM pokazano odpowiednio na przekrojach z rys. 4.7g oraz 4.7h. Ugięcie membrany zmieniało się w zakresie od 15 nm do 32 nm w środkowym punkcie membrany. W wypadku pomiaru rezystancji SSRM widoczne są istotne różnice pomiędzy dwoma pomiarami w obrębie całej obserwowanej membrany. Widoczne są obszary na podłożu, dla których rezystancja SSRM wskazuje -1 V , co odpowiada rezystancji $100 \text{ k}\Omega$, a więc jest to rezystancja rezystora ograniczającego prąd w układzie. Z drugiej strony, na obszarze

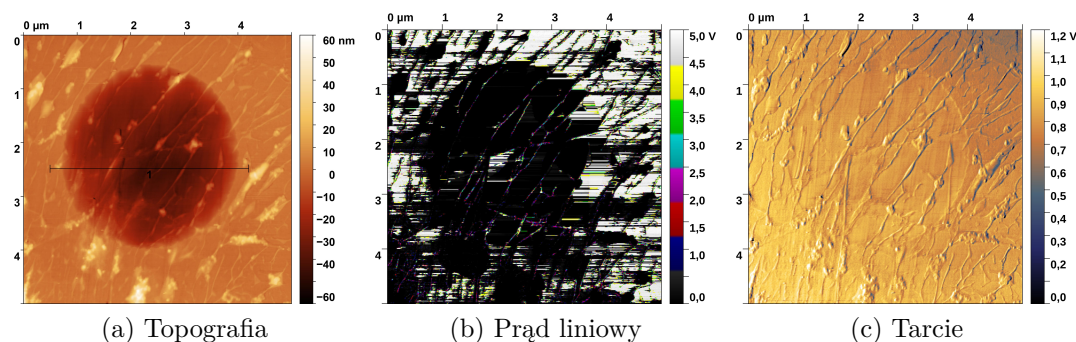
membrany widoczne są obszary, gdzie rezystancja SSRM wynosi około 100 G Ω (zmierzona rezystancja SSRM ~ 5 V), a więc prąd praktycznie nie płynie. Należy zaznaczyć, że nie musi to oznaczać faktu, iż próbka w pełni nie przewodzi prądu, lecz kontakt elektryczny grafen–ostrze pomiarowe może nie być odpowiedni. Z punktu widzenia przedstawionych pomiarów najistotniejszy jest fakt, że powyższy stan łatwo odróżnić na zarejestrowanych obrazach (rys. 4.7b, 4.7e i 4.7h). Im wyższa siła nacisku, tym natężenie prądu płynącego od próbki do ostrza jest większe, a efektywna rezystancja rozproszona jest mniejsza. Można to tłumaczyć zarówno zwiększeniem się powierzchni kontaktu ostrze–grafen, jak i zjawiskami zachodzącymi w badanym materiale. W górnej części obrazu na rys. 4.7b widoczna jest istotna zmiana w rezystancji SSRM. Takie zachowania może wynikać zarówno ze zmian właściwości elektrycznych badanego materiału, jak i zmiany ostrza w trakcie badań. W analizowanym przypadku podejrzewa się zmianę właściwości elektrycznych materiału, a nie modyfikację kształtu ostrza. Wynika to z faktu, że zmiana kształtu ostrza bezwarunkowo wiązałaby się ze zmianą obserwowanej topografii powierzchni czy też sił tarcia, czego nie zauważono. Obraz większych sił tarcia zarejestrowano w wypadku pomiaru z większą siłą nacisku. Pozostaje to w zgodzie z intuicją.

Wyniki pomiarów przeprowadzonych z zastosowaniem przetwornika liniowego pokazano na rys. 4.8. Na rys. 4.8a, 4.8b i 4.8c widoczne są wyniki pomiaru topografii, prądu liniowego i siły tarcia dla siły nacisku 8,73 nN, natomiast na rys. 4.8d, 4.8e i 4.8f przedstawiono wyniki pomiarów topografii, prądu liniowego i sił tarcia dla siły nacisku 4,37 nN. Odpowiednie przekroje wykonane w tym samym miejscu dla ugięcia membrany, jak i prądu liniowego pokazano na przekrojach z rys. 4.8g oraz 4.8h. Podobnie jak w przypadku pomiaru z przetwornikiem logarytmicznym widać, że wraz ze zwiększeniem siły nacisku membrana bardziej ugięła się. Tym razem ugięcie zmieniło się z 30 nm do 43 nm w punkcie środkowym membrany. W wypadku zmierzonego prądu liniowego widać praktycznie dwustanową pracę przetwornika I/U. Oznacza to, że zarejestrowany prąd był bardzo duży (w obszarze grafenu na podłożu, aż do $\sim 2,5$ μ A) bądź też prąd praktycznie nie płynął (zwłaszcza w obszarze membrany). Przekrój natężenia prądu liniowego pokazał, że natężenie prądu zarejestrowane przy wyższej sile nacisku było mniejsze. Wydaje się to sprzeczne z intuicją, niemniej może wynikać z doboru miejsca przekroju (tu, obszar membrany na jej średnicy w osi X). Średnie natężenie prądu w obrębie całego obrazka wynosiło dla siły nacisku 8,73 nN około 1,27 μ A, natomiast dla siły nacisku 4,37 nN około 1,03 μ A. Na obrazie sił tarcia membrana jest praktycznie niewidoczna bez względu na użytą siłę nacisku. Może to sugerować inny charakter kontaktu ostrze–próbka w porównaniu z pomiarem wykonanym z zastosowaniem przetwornika logarytmicznego (pomiar był wykonany w innym miejscu). Może mieć to związek np. z pozostałościami polimeru po transferze przyklejającymi się do ostrza lub też nieco przesuwającymi się w trakcie pomiaru, co widać jeśli porówna się obrazy topografii.

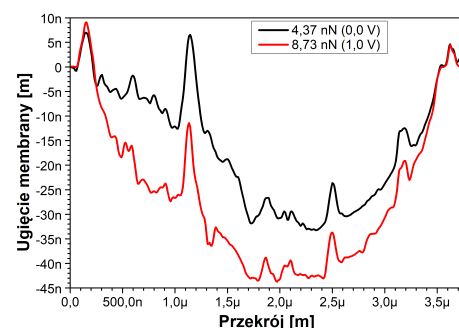
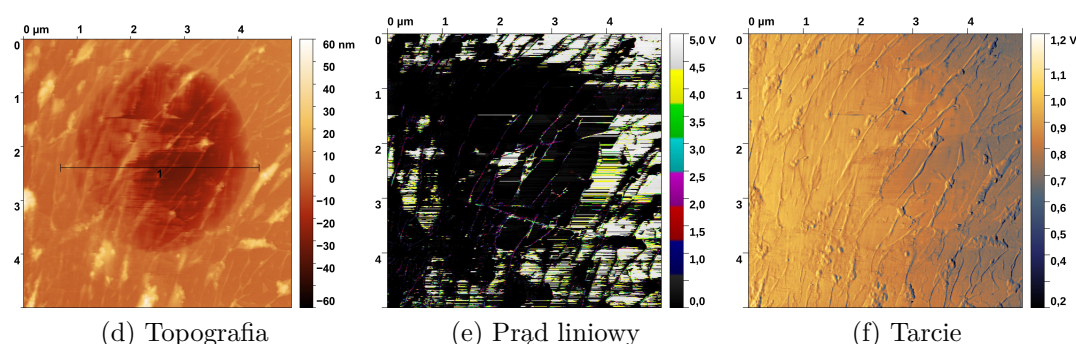
Na podstawie pokazanych pomiarów, wysnuć można wniosek, że do sprawdzenia właściwości elektromechanicznych membrany grafenowej korzystniej jest zastosować przetwornik I/U logarytmiczny, gdyż pozwala on na rozróżnienie większej ilości szczegółów o różnej przewodności na próbce.

EPFL_BLG, Przetwornik liniowy

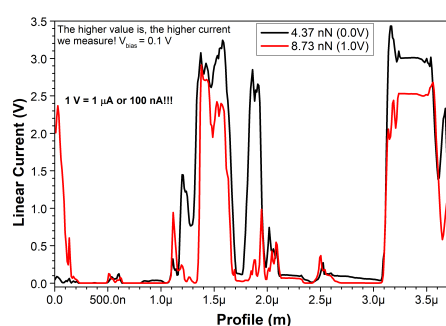
$$f_N = 8,73 \text{ nN}$$



$$f_N = 4,37 \text{ nN}$$



(g) Przekrój topografii



(h) Przekrój prądu liniowego

Rysunek 4.8: Pomiar membrany o średnicy $2 \mu\text{m}$ z zastosowaniem liniowego przetwornika I/U. Na rys. 4.8. Na rys. 4.8a, 4.8b i 4.8c pokazano odpowiednio wyniki pomiaru topografii, prądu liniowego i sił tarcia dla siły nacisku $8,73 \text{ nN}$. Rys. 4.8d, 4.8e i 4.8f ukazują natomiast wyniki pomiaru topografii, prądu liniowego i sił tarcia dla siły nacisku $4,37 \text{ nN}$. Przekroje topografii i prądu liniowego pokazano odpowiednio na rys. 4.8g oraz 4.8h [badania własne].

4.2.2 Rejestracja ugięcia membrany grafenowej w trybie statycznym mikroskopii sił atomowych

Membrany EPFL BLG

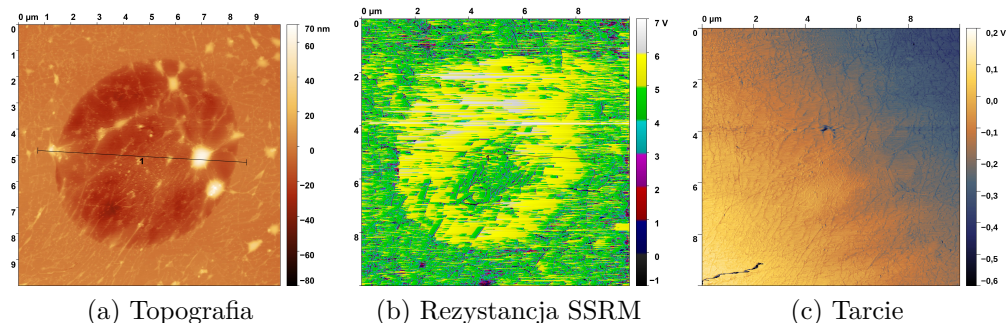
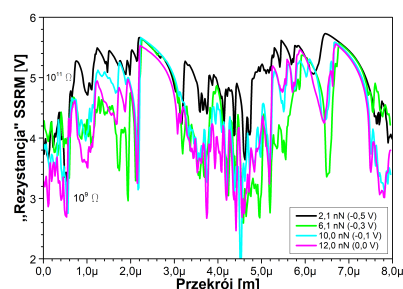
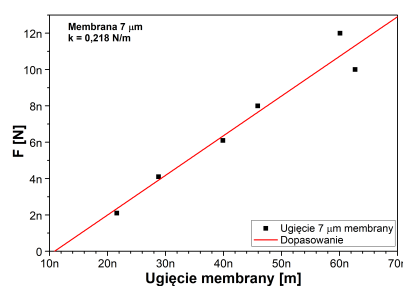
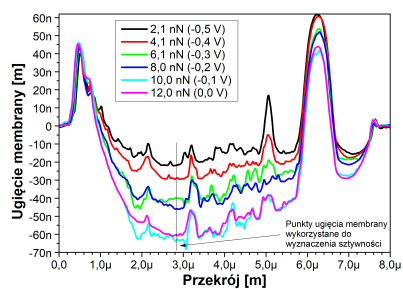
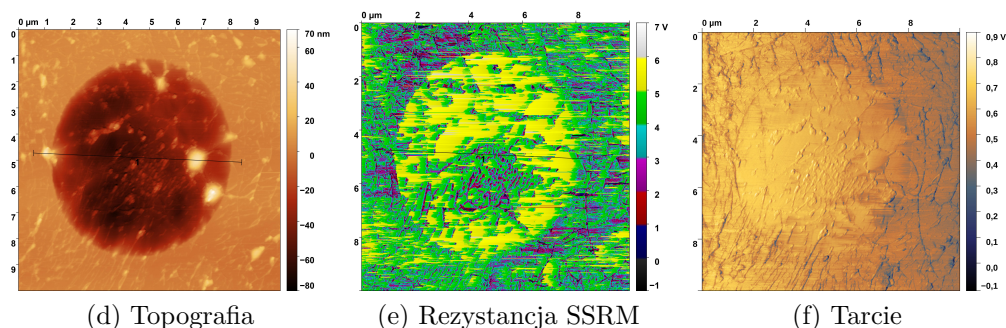
Badania statycznego ugięcia membrany w trybie C-AFM z przetwornikiem logarytmicznym kontynuowano dla membran na próbce EPFL BLG. Obserwowano statyczne ugięcie membran o średnicach $2, 4, 7$ i $10 \mu\text{m}$. Dla każdej membrany wykonano serię 6 pomiarów przeprowadzonych przy różnych siłach nacisku - przeciętnie od 2 do 12 nN . Przykładowy wynik serii pomiarowej dla membrany o średnicy $7 \mu\text{m}$ zaprezentowano na rys. 4.9. Dla

każdego pomiaru rejestrowano obraz topografii, rezystancji SSRM i sił tarcia. Odpowiednie obrazy zarejestrowane dla najniższej użytej siły nacisku (2 nN) pokazano rys. 4.9a, 4.9b, 4.9c. Odpowiadające im obrazy zarejestrowane dla najwyższej użytej siły nacisku (12 nN) pokazano na rys. 4.9a, 4.9b, 4.9c). Z pomiarów topografii, na podstawie przekrojów wykonanych w tym samym miejscu zarejestrowano wielkość ugięcia membrany (rys. 4.9g) pod wpływem danej siły nacisku. Odpowiednie miejsca rejestracji ugięcia membrany pokazano na rys. 4.9g. Pozwoliło to na wyznaczenie sztywności każdej analizowanej membrany (rys. 4.9h). Dopelnieniem zaprezentowanych obrazów jest profil rezystancji SSRM wykonany w tym samym miejscu, co dla obrazu topografii (rys. 4.9i). W wypadku membrany o średnicy 7 μm maksymalne ugięcie membrany wynosiło około 70 nm. Jest to wartość większa, aniżeli dla membran o średnicy 2 μm co wydaje się zgodne z intuicją. Tendencję, że im większa membrana, tym większe ugięcie dla tej samej siły nacisku zaobserwowano w trakcie wszystkich serii pomiarowych.

Należy zwrócić uwagę na dopasowanie liniowe, które posłużyło do wyznaczenia sztywności membrany (rys. 4.9h). Widać na nim, że dla „zerowej” siły nacisku ugięcie membrany może wynosić 10 nm. Może to być wielkość swobodnego ugięcia membrany pod własnym ciężarem, jednakże nie należy tej wartości przyjmować w sposób jednoznaczny. Podana wartość ugięcia dla „zerowej” siły może wynikać z pomiaru konkretnej membrany, ilości gazu uwiecznionego w mikrownęce, a także od trybu pomiarowego użytego do rejestracji kształtu membrany. W podrozdziale 4.1 pokazano membranę grafenową zarejestrowaną w trybie bezkontaktowym (TM-AFM oraz KPFM, rys. 4.2), a więc siły oddziaływania ostrze-badana próbka były dużo niższe, aniżeli prezentowane powyżej. Podobne pomiary dla membran EPFL BLG zaprezentowano na rys. 4.10. Zależnie od skanu możliwa jest rejestracja membrany wklęsłej, bądź też membrany wypukłej. W trakcie innego eksperymentu (rys. 4.3) obrazowana mikrownęka była wyłącznie wypukła. W obu zaprezentowanych wypadkach zarejestrowany kształt membrany mógł powstać w wyniku przyciągania elektrostatycznego i ruch gazu pomiędzy mikrownęką a otoczeniem. Zatem można spodziewać się, że ugięcie wynikające z dopasowania liniowego na rys. 4.9h związane jest zarówno z użytą metodą pomiarową, jak i z oddziaływaniem membrana-otoczenie.

W wypadku pomiarów elektrycznych nie zarejestrowano ścisłej zależności pomiędzy siłą nacisku ostrza pomiarowego na próbce, a zmierzoną rezystancją SSRM, jeśli brać pod uwagę przekrój z rys. 4.11i. Jakościowo, patrząc na rys. 4.9b i 4.9e można zauważyć, że wraz ze zwiększeniem się siły nacisku zwiększa się obszar membrany, gdzie rezystancja SSRM jest niższa. Może to zarówno oznaczać zwiększenie się powierzchni styku pomiędzy grafenem i ostrzem pomiarowym, jak i wystąpieniem zjawisk piezorezystywnych w grafenie.

W tab. 4.2 podsumowano wartości sztywności wyznaczone z pomiarów ugięć statycznych membran grafenowych. Sztywność zmieniała się od 0,18 N/m do 0,31 N/m, ale bez bezpośredniej zależności od wielkości membrany (czego należało się spodziewać). Wyznaczoną sztywność zestawiono z wartością teoretyczną wyznaczoną na podstawie równania oscylatora harmonicznego i parametrów geometrycznych membrany, gdzie masę efektywną pominięto. Na podstawie oscylatora harmonicznego oszacowano spodziewaną częstotliwość rezonansową zmierzonej membrany. We wszystkich przypadkach masę pozostałości procesowych na membranie pominięto. Zaobserwowana rozbieżność pomiędzy wartością teoretyczną, a wyznaczoną pozwala wysnuć wniosek, że mierzone membrany

EPFL_BLG, membrana $7\ \mu\text{m}$ $f_N = 2,1\ \text{nN}$  $f_N = 12\ \text{nN}$ 

Rysunek 4.9: Pomiary ugięć statycznych membrany grafenowej o średnicy $7\ \mu\text{m}$ zarejestrowane dla różnych sił nacisku. Obrazy topografii, rezystancji SSRM i sił tarcia dla siły nacisku $2\ \text{nN}$ pokazano odpowiednio rys. 4.9a, 4.9b, 4.9c. Obrazy topografii, rezystancji SSRM i sił tarcia dla siły nacisku $12\ \text{nN}$ pokazano na rys. 4.9a, 4.9b, 4.9c. Przekroje ugięcia membrany dla różnych sił nacisku zaprezentowano na rys. 4.9g. Na ich podstawie wyznaczano wielkość ugięcia membrany wykorzystaną do wyznaczenia sztywności membrany (rys. 4.9h). Profil rezystancji SSRM ukazano na rys. 4.9i [badania własne].

charakteryzują się pewnym naciągiem. Jego szacowaną wielkość podano na końcu tabeli. Okazuje się on dość zbliżony dla każdej zmierzonej membrany. Zaprezentowane dane ukazują, jak na parametry mechaniczne membrany grafenowej wpływać może proces wzrostu grafenu i jego transfer. O ile należy się spodziewać, że w obrębie pojedynczego ziarna krystalicznego, grafen powinien zachowywać swe właściwości, o tyle każda membrana najprawdopodobniej składa się z wielu ziaren, a dodatkowo zawiera wtrącenia wynikające z transferu grafenu na podłoże z mikrownękami.

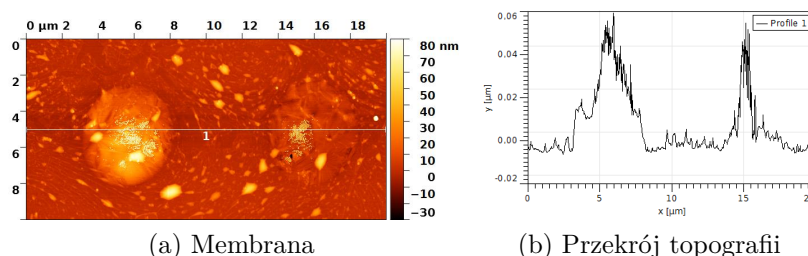
Tablica 4.2: Zestawienie parametrów mechanicznych zmierzonych membran grafenowych EPFL BLG.

Średnica [μm]	k [N/m]	V _{membrany} [m ³]	masa membrany [kg]	f _r [MHz]	k _{teor} * [N/m]	ε** [%]
2	0,309	2,20e-21	4,97e-18	39,69	1,17e-2	1,94e-3
4	0,186	8,80e-21	1,99e-17	15,40	2,93e-3	1,17e-3
7	0,218	2,69e-20	6,09e-17	9,52	9,57e-4	1,37e-3
10	0,230	5,50e-20	1,24e-16	6,85	4,69e-4	1,45e-3
* Zestawiając wzór na częstotliwość rezonansową (mod 0,0) okrągłej płyty z częstotliwością rezonansową oscylatora harmonicznego otrzymujemy: $\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{10.22}{2\pi} \sqrt{\frac{Eh^2}{12(1-\nu^2)}} \rho a^4$ $k = 10.22^2 \frac{\pi E h^2}{12(1-\nu^2) a^2}$ ** Zestawiając wzór na częstotliwość rezonansową (mod 0, 1) naciągniętej okrągłej membrany z częstotliwością rezonansową oscylatora harmonicznego otrzymujemy: $\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{2.404}{2\pi} \sqrt{\frac{S}{\rho h a^2}}$ $S = \frac{Eh}{1-\nu} \epsilon$ $\epsilon = \frac{k(1-\nu)}{2,404^2 \pi E h}$						

NPL TG PW Sample 3

Pomiary podobne do tych zaprezentowanych w paragrafie „Membrany EPFL BLG” wykonano również dla próbki NPL TG PW Sample 3. Ze względu na niewielki uzysk membran (o średnicy większej niż 2 μm) na podanej próbce i łatwość ich uszkodzenia, obserwowano wyłącznie membranę o średnicy 2 μm. W przedstawionej serii wykonano cztery pomiary ugięć statycznych przy różnych siłach nacisku. W trakcie ostatniego pomiaru doszło do uszkodzenia membrany. Wyniki wykonanych badań przedstawiono na rys. 4.11. Rys. 4.11a, 4.11b i 4.11c ukazują wyniki pomiarów topografii, rezystancji SSRM oraz tarcia dla minimalnej siły nacisku wynoszącej 1 nN, na rys. 4.11d, 4.11e i 4.11f ukazują wyniki pomiarów topografii, rezystancji SSRM oraz tarcia dla maksymalnej siły nacisku wynoszącej 4,3 nN. Na rys. 4.11g pokazano przekroje topografii, na podstawie których wyznaczono sztywność membrany (rys. 4.11h). Przedstawione obrazy uzupełnia wykonany

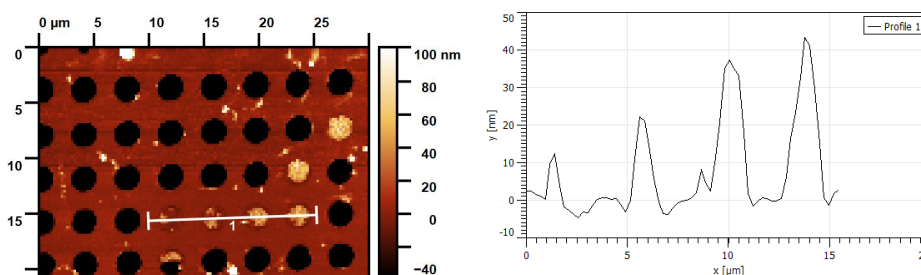
Membrana EPFL BLG, pomiar tapping mode



(a) Membrana

(b) Przekrój topografii

Membrana TG PW Sample 3, pomiar tapping mode



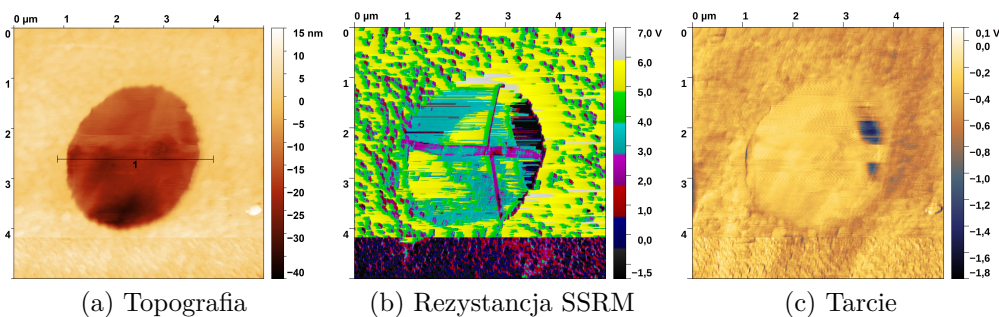
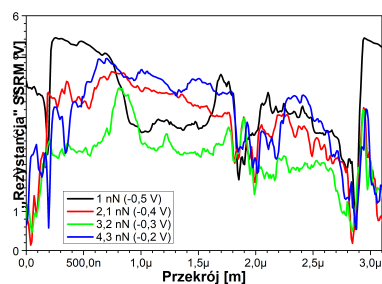
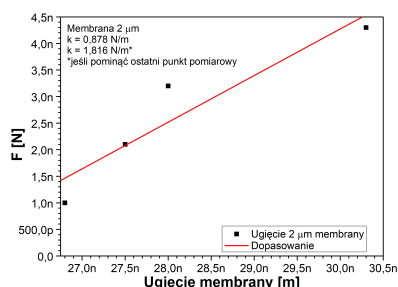
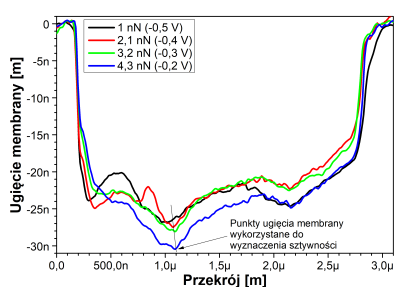
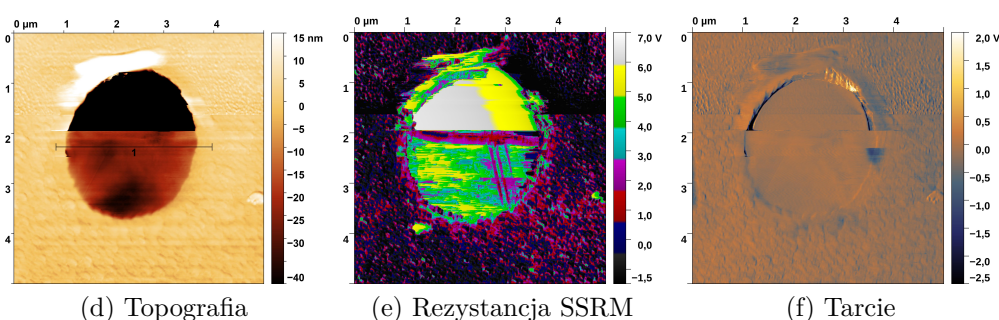
(c) Membrana

(d) Przekrój topografii

Rysunek 4.10: Przykładowe pomiary topografii w trybie TM-AFM membran EPFL BLG i TG PW Sample 3. Widoczne są membrany wypukłe o różnej wysokości. Rys. 4.10a pomiar TM-AFM membrany EPFL BLG, rys. 4.10b przekrój topografii membrany EPFL BLG, rys. 4.10c pomiar TM-AFM membrany TG PW Sample 3, rys. 4.10d przekrój topografii membrany TG PW Sample 3 [badania własne].

przekrój rezystancji SSRM (rys. 4.11i).

Z pokazanych obrazów można wywnioskować, że pomimo relatywnie dużego wstępnego ugięcia membrany, wyginała się ona nieznacznie pod wpływem przyłożonej siły. Użycie siły nacisku z przedziału 1–4 nN wynikało zarówno ze sztywności belki pomiarowej, jak i faktu, że membrany łatwo ulegały uszkodzeniu (rys. 4.11d). Na rys. 4.11b widoczna jest znaczna zmiana mierzonej rezystancji SSRM, co może sugerować zmianę kontaktu pomiędzy mierzoną powierzchnią próbki, a ostrzem pomiarowym. Istotnie, na obrazie topografii (rys. 4.11d), jak i na obrazie tarcia (rys. 4.11c) widoczna jest zmiana w obrazowanej powierzchni. Sugeruje to możliwość przyklejenia się materiału przewodzącego do ostrza, bądź odklejenia się materiału nieprzewodzącego od ostrza. Z rys. 4.11e widać, że niska rezystancja rozproszona na grafenie utrzymała się do końca eksperymentu. Podobnie, jak w eksperymentach na próbce EPFL BLG obszar membrany charakteryzuje się wyższą rezystancją SSRM. Wydaje się ona jednak bardziej jednorodna. W miejscu uszkodzenia membrany, nie obserwuje się przepływu prądu, co jest zgodne z przewidywaniami. Warto odnotowania są wyniki pomiaru ugięć statycznych membrany. Ugięcie membrany pod wpływem przyłożonej siły nacisku jest niewielkie. Ruch membrany można wyodrębnić w jednym obszarze membrany zaznaczonym na rys. 4.11g. Na tej podstawie dokonano próby wyznaczenia sztywności. Należy zaznaczyć, że ze względu na ilość punktów pomiarowych, błąd oszacowania sztywności jest duży. Wstępne oszacowanie dało wynik 0,878 N/m, jednak gdy pominie się ostatni punkt pomiarowy (widocznie odstający od pozostałych punktów pomiarowych), uzyskuje się 1.816 N/m. Jest to wynik dużo większy, w porównaniu

TG PW Sample 3, membrana 2 μm $f_N = 1 \text{ nN}$  $f_N = 4,3 \text{ nN}$ 

Rysunek 4.11: Pomiary ugięć statycznych membrany grafenowej o średnicy 2 μm zarejestrowane dla różnych sił nacisku. Obrazy topografii, rezystancji SSRM i sił tarcia dla siły nacisku 1 nN pokazano odpowiednio rys. 4.11a, 4.11b, 4.11c. Obrazy topografii, rezystancji SSRM i sił tarcia dla siły nacisku 4,3 nN pokazano na rys. 4.11d, 4.11e, 4.11f). Przekroje ugięcia membrany dla różnych sił nacisku zaprezentowano na rys. 4.11g. Na ich podstawie wyznaczano wielkość ugięcia membrany wykorzystaną do wyznaczenia sztywności membrany (rys. 4.11h). Profil rezystancji SSRM ukazano na rys. 4.11i [badania własne].

do membran EPFL BLG. Szacunkowe parametry mechaniczne wyznaczone na podstawie powyższych pomiarów zestawiono w tab. 4.3.

Tablica 4.3: Zestawienie parametrów mechanicznych zmierzonych membran grafenowych TG PW Sample 3.

średnica [μm]	k [N/m]	V _{membrany} [m ³]	masa membrany [kg]	f _r [MHz]	k _{teor} * [N/m]	ε** [%]
2*	0,878	2,20e-21	4,97e-18	66,90	1,47e-3	1,10e-2
2**	1,816	2,20e-21	4,97e-18	96,21	1,47e-3	2,28e-2
* Uwzględniając pierwsze 3 punkty pomiarowe ** Uwzględniając wszystkie punkty pomiarowe Wzory użyte do przekształceń są tożsame z Tab. 4.2.						

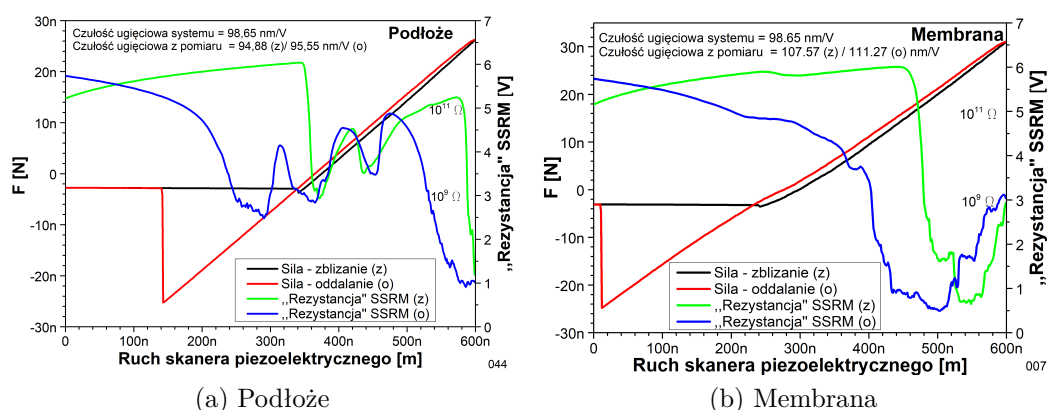
Warte odnotowania jest porównanie oszacowania naciągu membrany na podstawie ugięć statycznych z pomiarami wykonanymi z wykorzystaniem spektroskopii Ramana (podrozdział 4.1), który był wykonany dla tej samej próbki. Za pomocą spektroskopii Ramana wyznaczono szacunkowe naprężenie na poziomie 0,12% dla membrany i 0,05% dla grafenu na podłożu. W trakcie powyższych badań otrzymano natomiast naprężenie ~ 0,01% lub 0,02% dla membrany. Otrzymane wyniki różnią się od 6 do 12 razy (jeśli odnieść je do membrany). Uzyskany rozrzut wartości wydaje się duży. Biorąc jednak pod uwagę pomiar innej membrany wynik można uznać za satysfakcjonujący. Należy zaznaczyć, że wpływ na uzyskany wynik może mieć wstępne ugięcie membrany. Na rys. 4.10 pokazano wielkość ugięcia membran TG PW Sample 3 w trakcie pomiaru TM-AFM, przed wykonaniem badań ugięć statycznych. Zależnie od wybranej membrany, wstępnie były one wypukłe od 10 do 40 nm. Może to oznaczać różną ilość gazu uwięzionego pod membraną, jak i również może świadczyć o różnej sztywności czy też naciągu membrany.

4.2

4.2.3 Spektroskopia siła-odległość z jednoczesnym pomiarem prądu na membranie grafenowej

Spektroskopia F-z pozwoliła, w odmienny sposób od zaprezentowanego podrozdziale 4.2.2, na oszacowanie sztywności membrany. Aby uniknąć zniszczenia membrany, przed wykonaniem spektroskopii F-z nie ustawiano się bezpośrednio na środku membrany, a na podłożu obok membrany. Wykonano serię pomiarową 7×7 punktów równo odległych od siebie. Znajomość kolejnych pozycji wykonywania spektroskopii oraz obserwacja współczynnika kierunkowego krzywej F-z pozwoliła rozróżnić krzywą wykonaną na podłożu (rys. 4.12a) od krzywej wykonanej na membranie (rys. 4.12b). Czułość ugięciowa uzyskana podczas spektroskopii F-z na podłożu powinna być tożsama z czułością ugięciową wykonaną podczas kalibracji sondy, o ile podłoże na którym osadzono membranę jest sztywne. Podczas spektroskopii F-z wykonanej na membranie, czułość ugięciowa ulega zmianie, co związane jest z ruchem uginanej membrany przeciwnym do ruchu skanera w osi Z. Przykładowe wartości czułości ugięciowych wyznaczonych podczas zbliżania, jak i oddalania ostrza zamieszczono na rys. 4.12. Warte odnotowania jest możliwość pomiaru prądu płynącego od próbki do ostrza pomiarowego w trakcie spektroskopii F-z. W wypadku spektroskopii F-z wykonanej na podłożu, w trakcie zbliżania się ostrza do próbki rezystancja SSRM jest bardzo duża. Napięcie około 5 V w tym wypadku odpowiada rezystancji 10¹¹Ω. Podczas

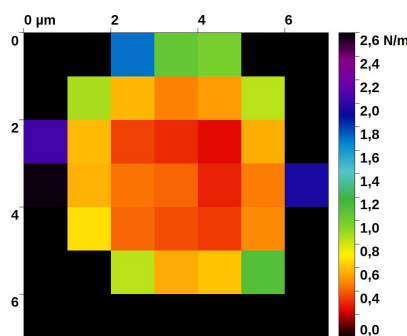
kontaktu z podłożem następuje przepływ prądu. Rejestrowana wartość rezystancji SSRM nie jest stała wraz ze zwiększającą się siłą nacisku. Widoczne są nawet oscylacje – ich charakter może być związany zarówno ze stanem ostrza i styku ostrze-próbka, jak i przebijaniem się przez warstwę polimeru po transferze. Minimum rezystancji, około 10 M Ω zarejestrowano dla najwyższej siły nacisku. Należy zauważyć, że przepływ prądu jest zachowany aż do zakresu „ujemnych” sił nacisku podczas oddalania ostrza, a więc w momencie, gdy ostrze dotyka próbki pod wpływem sił adhezji. W wypadku spektroskopii wykonanej na membranie, przepływ prądu między próbką a ostrzem nie był tak skorelowany ze zbliżaniem się do próbki, jak to miało miejsce podczas spektroskopii na podłożu. Przepływ prądu pojawił się później, gdy ostrze już dotykało próbki. Minimum zaobserwowano nie dla najwyższej siły nacisku. Podczas oddalania ostrza od membrany szybciej zanikł płynący prąd. Związane jest to zarówno z mniejszą ilością nośników na membranie, jak i również „jakością” styku ostrze-próbka. Wiąże się to z ruchem membrany podczas zbliżania i oddalania ostrza. W niektórych zaobserwowanych przypadkach spektroskopii F-z prąd nie płynął. Przed wykonaniem spektroskopii F-z dokonano kalibracji sondy pomiarowej,



Rysunek 4.12: Spektroskopia F-z wykonana na podłożu (rys. 4.12a) oraz na membranie (rys. 4.12b) na membranie o średnicy 7 μm . Widoczne są odmienne przebiegi spektroskopii F-z oraz przebiegi natężenia prądu [badania własne].

w wyniku której wyznaczono sztywność sondy równą 0,110 N/m. Z krzywej spektroskopii F-z na podłożu otrzymano k_{eff} wynoszącą 0,112 N/m, a zatem otrzymano wartość zbliżoną do sztywności sondy. Wykonując spektroskopię F-z na membranie otrzymano k_{eff} 0,097 N/m. Jest to zatem wynik różniący się od sztywności sondy, jak i od sztywności membrany wyznaczonej w podrozdziale 4.2.2, gdzie otrzymano 0,218 N/m.

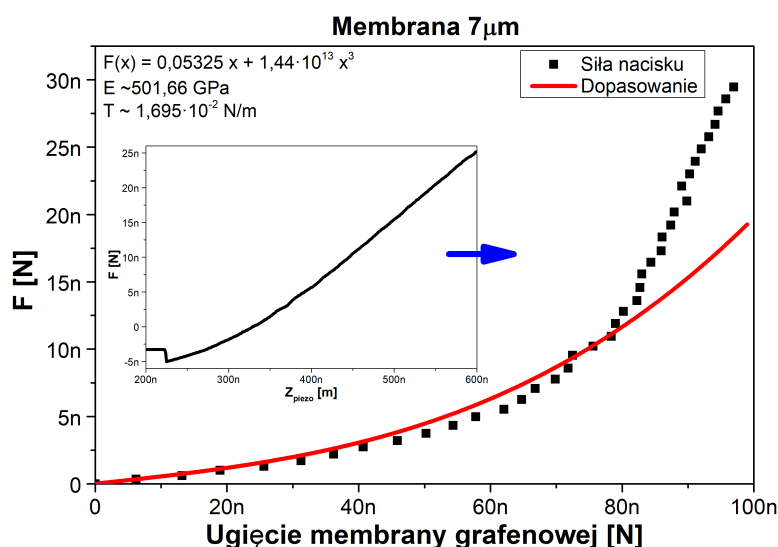
Na podstawie $k_{eff} = 0,112$ N/m otrzymano sztywność wynoszącą -6,160 N/m. Jest to wartość ujemna i utożsamiać ją można ze spektroskopią F-z wykonaną na podłożu. Dla $k_{eff} = 0,097$ N/m otrzymano sztywność membrany wynoszącą 0,820 N/m. Jest to wartość znacznie większa, niż wyznaczona z ugięć statycznych, lecz mogła ona być otrzymana w okolicy krawędzi membrany. Wyznaczone sztywności membrany z serii pomiarowej spektroskopii F-z zaprezentowano na rys. 4.13 Wartości ujemne, utożsamione ze spektroskopią wykonaną na grafenie na podłożu wyzerowano w celu zwiększenia czytelności obrazu. Wartość minimalna zarejestrowana na membranie wynosiła 0,244 N/m i zarejestrowano ją w okolicy środka membrany. Wartość maksymalna sztywności wynosiła



Rysunek 4.13: Mapa spektroskopii F-z wykonana na membranie o średnicy $7\ \mu\text{m}$ opisywanej w podrozdziale 4.2.2.

$2,578\ \text{N/m}$ i została zarejestrowana tuż przy krawędzi membrany. Takie zachowanie membrany w trakcie spektroskopii wydaje się zgodne z przewidywaniem. Minimalna sztywność membrany jest zbliżona do tej otrzymanej z ugięć statycznych.

Z pokazanej analizy nasuwa się wniosek, że w trakcie pomiaru w trybach kontaktowych AFM otrzymaną sztywność należy traktować jako parametr charakterystyczny obiektu badanego. Spektroskopia F-z wykonana w punkcie zawiera informacje na temat sztywności układu, z którego następnie należy wyodrębnić sztywność obiektu badanego. Patrząc



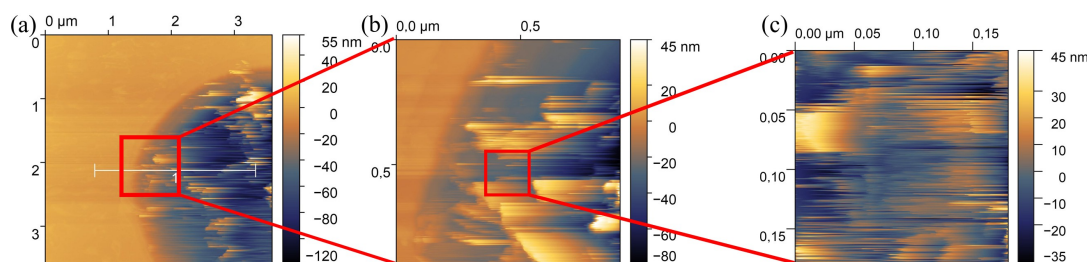
Rysunek 4.14: Wyodrębnienie krzywej F-z membrany grafenowej o średnicy $7\ \mu\text{m}$ ze spektroskopii F-z. We wstawce zaprezentowano oryginalną krzywą. Na podstawie dopasowania do krzywej wyznaczono napiąg membrany, jak i moduł Younga grafenu.

na przebieg spektroskopii F-z, zauważyć można, że ma on charakter nieliniowy, co sugeruje konieczność potraktowania badanej membrany grafenowej jako elementu uginanego w zakresie nieliniowym. Krzywą spektroskopii F-z wykonaną najbliżej środka membrany przekształcono w sposób zaprezentowany w rozdz. 3.5.2 dotyczącym spektroskopii F-z i pokazano na rys. 4.14. Na podstawie dopasowania wzoru 2.22 do krzywej wyznaczono napiąg membrany oraz moduł Younga wynoszące odpowiednio $1,7\text{e-}2\ \text{N/m}$ i $501\ \text{GPa}$. Wyznaczona wartość modułu Younga mieści się w zakresie wartości znanych z literatury.

Obszar wykresu powyżej ugięcia membrany wynoszącego około 80 nm zaczyna odbiegać od dopasowania. To zachowanie prawdopodobnie wynika z nieliniowego usztywnienia się membrany. W podanym punkcie szacunkowa sztywność membrany staje się większa od sztywności sondy pomiarowej. W efekcie rośnie błąd pomiaru.

Uzupełniając przedstawioną analizę o wyodrębnioną zależność siły od ugięcia badanej membrany wynika, że w trakcie pomiarów statycznych, jak na rys. 4.9 rejestruje się pojedyncze punkty pomiarowe z krzywej z rys. 4.14. Niewielka ilość punktów pomiarowych nie pozwala na rejestrację rzeczywistej tendencji z wykresu. Niemożność rejestracji obrazów od stanu rzeczywistej „zerowej siły” prowadzić może do błędów pomiarowych. Mapowanie F-z w zaprezentowanej sytuacji pokazało jedynie sztywność membrany wynikającą z jej usztywnienia podczas wykonywanej spektroskopii, początkowego naciągu oraz pozycji na membranie. Pomiaru takie można zastosować pomocniczo do charakterystyki zależności siły zależnej od ugięcia obiektu badanego wyodrębnionego ze spektroskopii F-z.

4.3 Obserwacja odkształcenia membrany grafenowej w skaningowym mikroskopie tunelowym



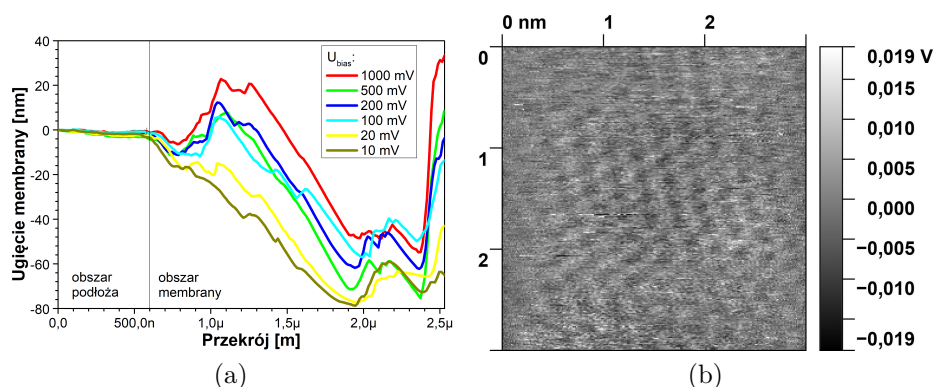
Rysunek 4.15: Obserwacja membrany grafenowej EPFL BLG na podłożu SiO₂. Orientacyjna średnica membrany wynosiła 4 μm . Kolejne przybliżenia ukazują miejsce, w którym wykonano pomiar w skali atomowej. $I_t \sim 1 \text{ nA}$, $U_{\text{bias}} \sim 100 \text{ mV}$.

W trakcie rozprawy wykorzystano struktury EPFL BLG, które badano za pomocą mikroskopu STM. Eksperyment polegał na wyszukaniu membrany grafenowej, a następnie rejestrowano interakcje membrana-ostrze pomiarowe podczas zmian napięcia polaryzującego próbkę. Wszystkie pomiary wykonywano w trybie stałego prądu równego 1 nA. Napięcie polaryzujące próbkę zmieniano w zakresie od 10 mV do 1000 mV. Dokonano również próby obserwacji struktury atomowej membrany grafenowej. Poszczególne etapy doświadczenia przedstawiono na rys. 4.15 oraz 4.16. Obszar na rys. 4.15a) wykonano w pełnym polu skanowania mikroskopu STM. Zaobserwowana membrana miała średnicę około 4 μm . Dzięki zarejestrowaniu krawędzi membrany możliwe było wykreślenie przekroju dokładnie w tym samym miejscu w ramach serii pomiarowej (biała linia pozioma na rys. 4.15a)). Przekroje wykonane w funkcji napięcia polaryzującego pokazano na rys. 4.16a. Należy rozważyć przynajmniej 3 źródła oddziaływań na membranę:

- swobodne zawieszenie/wybrzuszenie membrany wynikające z wypadkowej przyciągania grawitacyjnego jej masy oraz ciśnienia wywieranego przez gaz uwięziony pod membraną;

- dociskania membrany przez ostrze pomiarowe w celu utrzymania stałego prądu tunelowego na poziomie 1 nA;
- przyciąganie elektrostatyczne membrany do ostrza;

Z wykresu na rys. 4.16a widać, że dla niższych napięć polaryzujących próbkę membrana była swobodnie zawieszona, a maksymalne jej wgłębienie wynosiło około 80 nm. Wklęsły kształt zarejestrowanej membrany sugeruje, że powyższe dwa czynniki przeważały w oddziaływaniach membrana–ostrze pomiarowe. Przy wyższych napięciach polaryzujących coraz większy wkład w oddziaływaniach można przypisać przyciąganiu elektrostatycznemu. Związane jest to z podniesieniem się dna membrany o około 40 nm. Na styku membrany z podłożem wyodrębnić można obszar, gdzie grafen jest przyciągany do krawędzi mikrownęki za pomocą sił van der Waalsa. Po wykonaniu serii pomiarowej w pełnym



Rysunek 4.16: Przekrój membrany wykonany w polu skanowania $3,6 \times 3,6 \mu\text{m}^2$ – rys. 4.16a. Obrazy topografii z mikroskopu STM wykonano tak, aby płaszczyzna przekroju grafenu swobodnie leżącego na podłożu była na poziomie 0, a krawędź membrany rozpoczynała się w tym samym miejscu. Na zarejestrowanych przekrojach widać, że wraz ze zmianą napięcia polaryzującego próbkę od 10 mV do 1000 mV membrana podniosła się o około 40 nm [badania własne].

4.4

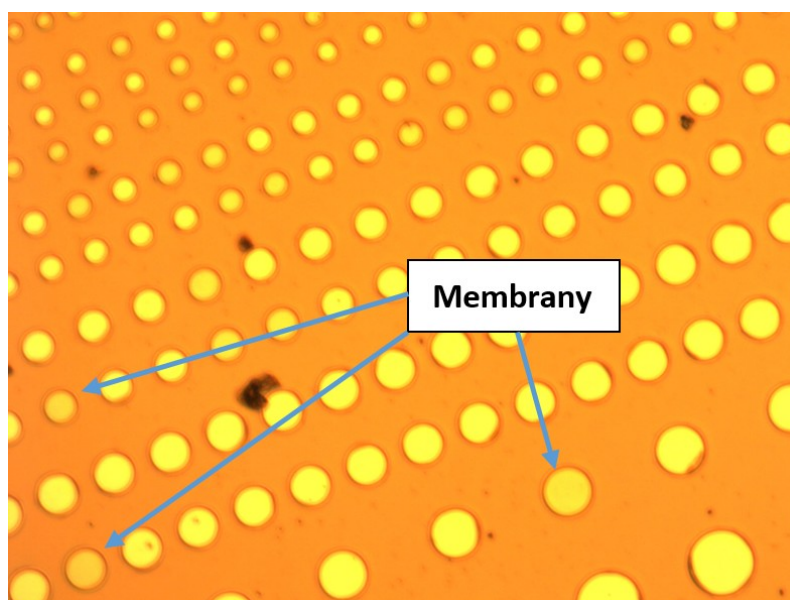
polu skanowania zmniejszano obrazowany obszar tak, aby mieć pewność, że w obszarze $3 \text{ nm} \times 3 \text{ nm}$ zostanie zarejestrowany wyłącznie obraz membrany, a nie na krawędzi czy też grafenu swobodnie leżącego na podłożu. Wybrane zarejestrowane przybliżenia wraz z zaznaczonym orientacyjnym obrazowanym obszarem zaznaczono na rys. 4.15b) i 4.15c). rys. 4.16b ukazuje, że zobrazowano obszar membrany z rozdzielczością atomową.

4.4 Obserwacja rezonansu własnego membrany grafenowej

Obserwacja rezonansu własnego membran grafenowych została przeprowadzona na dwóch próbkach – EPFL BLG oraz NPL PLTG 5 1G. Wskazane próbki mierzone były dwoma różnymi metodami. Próbkę EPFL BLG zbadano za pomocą wibrometru laserowego SIOS – zintegrowanego z mikroskopem optycznym i komorą próżniową będących na wyposażeniu laboratorium ZN WEMiF PW. Próbkę NPL PLTG 5 1G analizowano za pomocą mikroskopii mikrofalowej w NPL.

4.4.1 Rezonans własny membrany grafenowej obserwowany za pomocą wibrometru laserowego

Ze względu na przewidywany niewielki uzysk membran grafenowych o średnicy większej niż $10\ \mu\text{m}$, przed pomiarami na próbce EPFL BLG dokonano lokalizacji wnęk, nad którymi zawieszony był grafen. Ze względu na niewielki kontrast powstały dzięki dwuwarstwie grafenowej zawieszanej nad krzemem, wstępną lokalizację przeprowadzono za pomocą mikroskopu optycznego 4.17. Należy zaznaczyć, że podobnego zjawiska nie zaobserwowano dla próbki EPFL SLG. Obecność grafenu nad wnęką potwierdzono za pomocą spektroskopii Ramana w trakcie stażu naukowego w IC/NPL. W sytuacji, gdy wnęka była przykryta grafenem, widoczne były piki charakterystyczne dla grafenu. W momencie, gdy membrana była zniszczona, odpowiednich modów grafenowych nie obserwowano. Taka analiza pozwoliła wykryć membrany grafenowe o następujących średnicach (tab. 4.4):



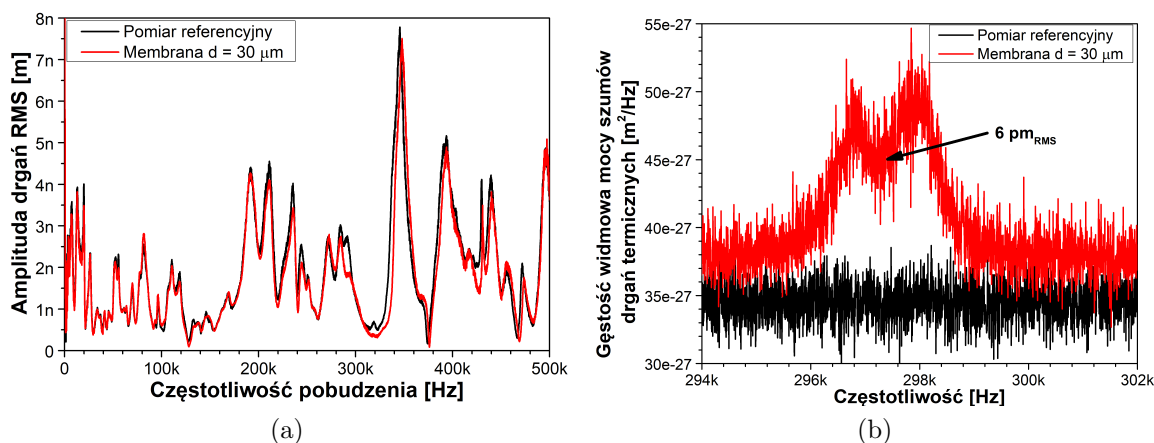
Rysunek 4.17: Obserwacja membran wykonanych na próbce EPFL BLG. Membrany były widoczne dzięki niewielkiemu kontrastowi w porównaniu do miejsc, gdzie membrany nie występują. Ich obecność potwierdzono za pomocą spektroskopii Ramana [współpraca Nicola Black, NPL Teddington].

Tablica 4.4: Wymiary wykrytych membran grafenowych na próbce EPFL BLG.

średnica [μm]	ilość membran
30	1
25	6
20	4
15	6
12	12
10	17

Obserwacja rezonansu własnego możliwa była w wypadku największej membrany, o średnicy $30\ \mu\text{m}$, ze względu na jej przewidywaną najniższą częstotliwość rezonansową. Dokonano prób obserwacji rezonansu własnego membrany z szumu drgań termicznych

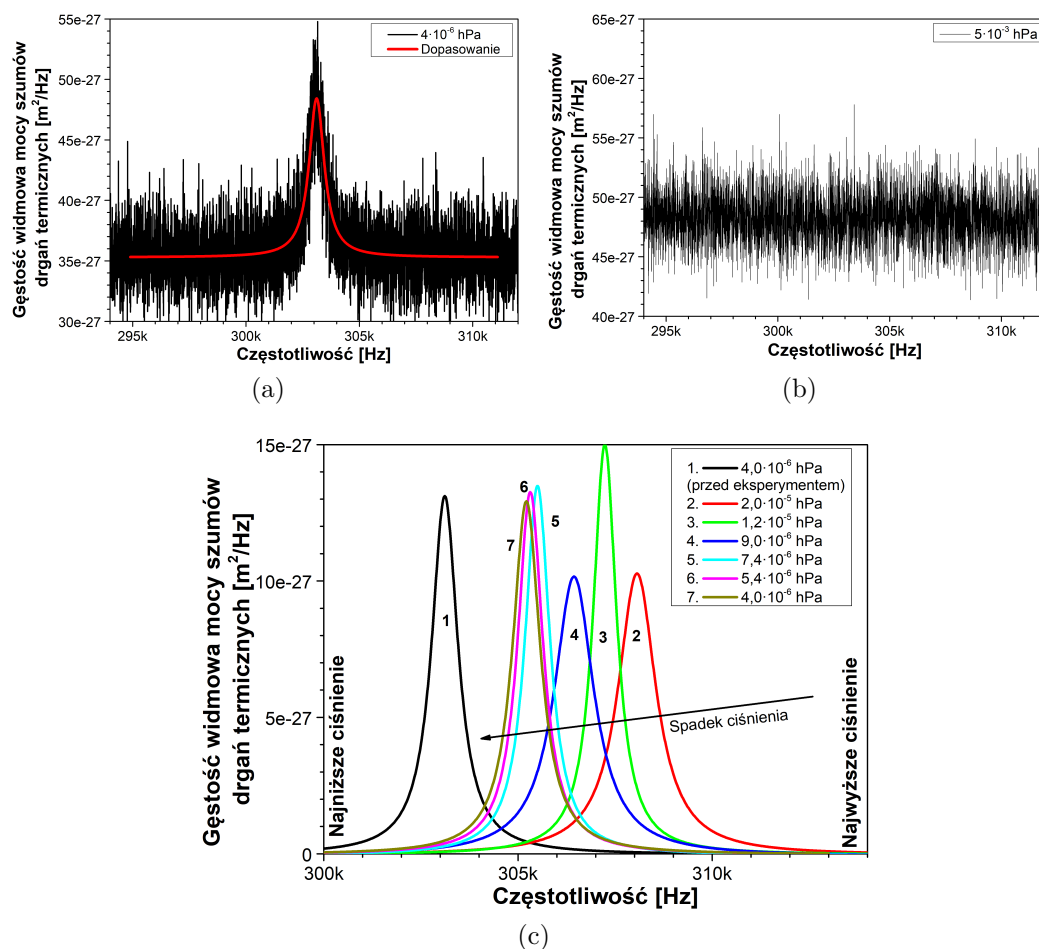
membrany, jak i poprzez wymuszenie drgań. Do wymuszenia drgań wykorzystano piezopastylkę, na której umieszczono badaną próbkę. Pomiary wykonano zarówno pod ciśnieniem atmosferycznym, jak i w próżni. Pomiary wykonane pod ciśnieniem atmosferycznym zakończyły się niepowodzeniem – rezonansów membrany nie zaobserwowano bez względu na zastosowaną metodę pomiarową. Niepowodzeniem zakończyły się również obserwacje za pomocą drgań wymuszonych, ale wykonanych w próżni ($P \sim 1,6 \cdot 10^{-4}$ Pa), co przedstawiono na rys. 4.18a. Zaprezentowano wykresy przedstawiające amplitudę drgań w funkcji częstotliwości dla obszaru membrany i dla obszaru odniesienia (poza membraną). Zarejestrowane amplitudy drgań nie w pełni pokrywają się w przeciwieństwie do położenia widocznych modów rezonansowych. Wynika to z subtelnych różnic np. w zogniskowaniu się na próbce pomiędzy pomiarami i innych warunków odbicia promienia lasera wibrometru od próbki. Oznacza to, że zaobserwowano rezonanse własne piezopastylki, jak i rezonanse pasożytnicze wynikające np. ze sposobu mocowania próbki. Rezonans membrany zaobserwowano natomiast z szumu termicznego w próżni ($p \sim 2,0 \cdot 10^{-3} - 1,6 \cdot 10^{-4}$ Pa). Częstotliwość zarejestrowanego rezonansu wynosiła około 298 kHz (rys. 4.18b). Pomiar referencyjny przeprowadzony w pobliżu membrany wykazał brak rezonansu. Amplituda skuteczna drgań wynosiła około $6 \text{ pm}_{\text{RMS}}$. Widoczne „rozszerzenie” rezonansu może być artefaktem pomiarowym ze względu na brak jego powtórzenia w kolejnych seriach pomiarowych. Obserwacje membrany powtórzono przy różnych ciśnieniach w komorze pomiarowej,



Rysunek 4.18: Obserwacja drgań membrany za pomocą drgań wymuszonych przez piezopastylkę w raz z pomiarem referencyjnym (rys. 4.18a), oraz obserwacja drgań membrany z szumu termicznego (rys. 4.18b).

rys. 4.19. Na wykresach przedstawiono kolejno rezonans zmierzony dla ciśnienia $5,4 \cdot 10^{-3}$ Pa (rys. 4.19a) oraz pomiar końcowy, zarejestrowany przy ciśnieniu $5,0 \cdot 10^{-1}$ Pa (rys. 4.19b), przy którym obserwowany rezonans zanikł. Choć na zamieszczonym wykresie widoczne jest podniesienie się dna szumowego, jedynym parametrem, który ulegał zmianie było ciśnienie w komorze pomiarowej. Ze względu na brak elektrozaworu w komorze pomiarowej, podane wartości ciśnienia są orientacyjne. Rezonans z każdego pomiaru dopasowano krzywą Lorentza, które następnie zestawiono na rys. 4.19c. Zaobserwowano spadek częstotliwości rezonansowej wraz ze spadkiem ciśnienia w komorze pomiarowej. Podobne zachowanie

modu rezonansowego było już obserwowane na membranach grafenowych [94]. Tłumaczono je zmianami napięcia powierzchniowego i wynikającymi z tego zmianami kształtu membrany powstałymi przez różnicę ciśnień między mikrownąką przykrytą grafenem a komorą pomiarową [94]. Różnice w częstotliwości rezonansowej zaobserwowanej na rys. 4.18b oraz na początku i końcu eksperymentu pokazanego na rys. 4.19 można wytłumaczyć „oczyszczeniem” powierzchni grafenu wywołanym desorpcją.



Rysunek 4.19: Obserwacja drgań membrany z szumu termicznego przy różnych ciśnieniach w komorze pomiarowej. Rys. 4.19a pomiar przy niskim ciśnieniu ($P \sim 5,4 \cdot 10^{-4}$ Pa), rys. 4.19b pomiar przy wysokim ciśnieniu ($P \sim 5,0 \cdot 10^{-1}$ Pa) – brak widocznego rezonansu, rys. 4.19c rodzina krzywych rezonansowych powstałych z dopasowań Lorentza do zmierzonych rezonansów membrany [badania własne].

Na podstawie pomiaru nr 1 (rys. 4.19c) podstawowe parametry zmierzonej membrany wynoszą:

- częstotliwość rezonansowa – 303 115 Hz;
- dobroć – 371;
- średniokwadratowa amplituda drgań – 4,1 pm_{RMS};

Modelując obserwowaną membranę jako płytę spodziewana częstotliwość rezonansowa powinna mieścić się w zakresie $\sim 30,7 - 34,3$ kHz (rozdz. 2.2.1, [75, 77, 94]; przyjmując

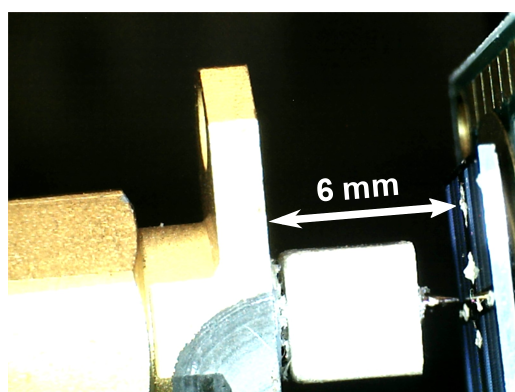
moduł Younga z oszacowania EPFL [45]). Jest to wynik zdecydowanie niższy, aniżeli uzyskany. Należy zatem zastosować model powłoki z naprężeniami. Podstawiając wyznaczoną częstotliwość uzyskane naprężenia wynoszą $3,2 \cdot 10^{-7} - 2,6 \cdot 10^{-7}$ (moduł Younga Younga z oszacowania EPFL [45]).

Efektywna sztywność membrany na podstawie modelu oscylatora harmonicznego wynosi $1,1 \cdot 10^{-3}$ N/m. Uzyskany wynik wydaje się zgodny z oczekiwaniami, jeśli porównać go z wartościami uzyskanymi podczas statycznego uginania belki. Należy zaznaczyć, że wartość ta jest ograniczeniem górnym oczekiwanej wartości sztywności, gdyż w podanej analizie pominięto obecność pozostałości materiału po transferze próbki. Z zasady ekwipartycji energii uzyskana sztywność wynosi 245 N/m. Wartość ta jest zbyt duża w porównaniu do wartości uzyskanej z modelu oscylatora harmonicznego, jak i względem przewidywań. Nie wyklucza się, że za zaistniałą rozbieżność przyczynia się wysoki współczynnik transmisji grafenu, co może obniżać stosunek sygnał-szum i w konsekwencji zniekształcać wynik pomiarów.

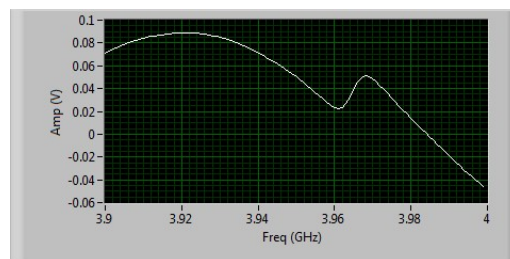
4.4.2 Rezonans własny membrany grafenowej obserwowany za pomocą mikroskopii mikrofalowej

Podobnie, jak to miało miejsce podczas badań próbki EPFL BLG, przed rozpoczęciem właściwych pomiarów próbki NPL PLTG 5 1G dokonano sprawdzenia liczby membran o średnicy ponad $10 \mu\text{m}$. Dokonano tego za pomocą spektroskopii Ramana. Zlokalizowano 53 membrany o średnicy $10 \mu\text{m}$ przy uzysku na poziomie 30%. Membran o większych średnicach nie znaleziono. Po wykryciu membran za pomocą spektroskopii Ramana zanotowano absolutną pozycję membran w odniesieniu do wybranego rogu próbki. Dzięki temu możliwe było zgrubne ustawienie się sondy mikrofalowej nad membraną za pomocą bezwładnościowego silnika liniowego przy wsparciu dwóch kamer endoskopowych ustawionych w osiach X/Y względem próbki (rys. 4.20a). Próbkę przymocowano do piezopastylki tak, aby wymusić jej drgania. Maksymalna amplituda sygnału pobudzającego do drgań wynosiła $5 V_{pp}$. Próbkę z pastylką natomiast przymocowano naprzeciwko sondy mikrofalowej za pomocą magnesu. Zbliżono się do próbki możliwie najbliżej, starannie unikając kontaktu. Przed rozpoczęciem pomiarów należało zweryfikować częstotliwość mikrofalowego rezonansu dielektrycznego. Przykład takiego pomiaru zamieszczono na rys. 4.20b. W ukazanym wypadku rezonans ujawnił się na częstotliwości 3,968 GHz. Za pomocą piezoaktuatora wzbudzono próbkę do drgań, a dzięki wzmacniaczowi fazoczułemu typu Lock-in poszukiwano rezonansu membrany. Przykładowy pomiar przeprowadzony w przedziale częstotliwości od 100 kHz do 1 MHz przedstawiono na rys. 4.20c. Widoczny jest monotoniczny przebieg amplitudy sygnału wyjściowego ze wzmacniacza typu Lock-in z widocznym rezonansem o częstotliwości około 275 kHz. Pomniejsze rezonanse nie modyfikują w tak znaczny sposób sygnału. Biorąc pod uwagę charakter zmian fazy sygnału wyjściowego z Lock-ina, odległość sondy od próbki i jej położenie względem membran, można było wnioskować, że obserwowano rezonans aktuatora. Nawiązując do wyników pomiarów z wibrometrii laserowej potencjalny rezonans membrany miałby dużo mniejszą amplitudę.

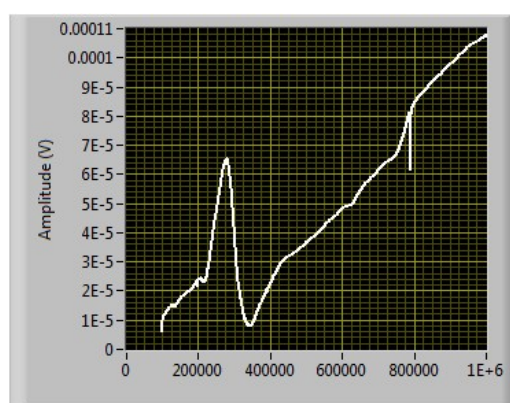
Wybrane wyniki pomiaru membrany przedstawiono na rys. 4.20d i rys. 4.20e. Zaprezentowane sygnały różniły się amplitudą pobudzenia (rys. 4.20d – 0,5 V, rys. 4.20e – 2,0 V). Zaobserwowana częstotliwość rezonansowa membrany przy pobudzeniu 0,5 V



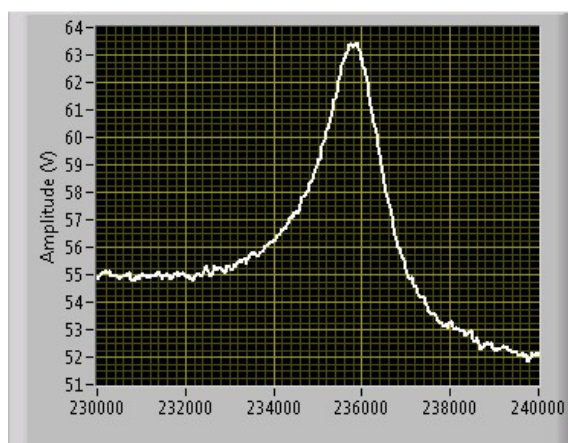
(a)



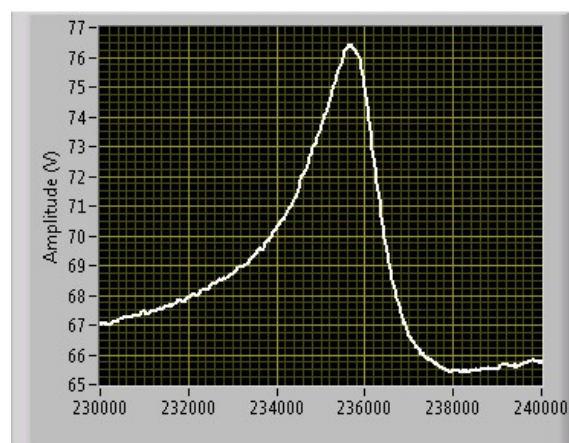
(b)



(c)



(d)



(e)

Rysunek 4.20: Obserwacja drgań membrany grafenowej o średnicy $10\ \mu\text{m}$ na próbce NPL PLTG 5 1G. Rys. 4.20a przykładowy obraz widoczny w trakcie justowania się nad membraną. Rys. 4.20b krzywa rezonansowa w komorze pomiarowej zarejestrowana dla układu mikrofalowego. Rezonans w zaprezentowanym przypadku wystąpił na częstotliwości 3,968 GHz. Rys. 4.20c Przykładowy pomiar mający na celu wyszukanie rezonansu membrany (w zakresie od 100 kHz do 1 MHz). Na podanym wykresie nie zarejestrowano rezonansu membrany, zauważono natomiast rezonans pasożytniczy piezopastylki. Rys. 4.20d i 4.20e ukazują rezonans mechaniczny membrany grafenowej dla dwóch różnych amplitud pobudzenia - odpowiednio 0,5 V i 2 V. Pod wpływem zmiany amplitudy pobudzenia zmieniła się amplituda drgań oraz nieznacznie częstotliwość [współpraca dr John Gallop, NPL].

wynosiła 235,6 kHz, natomiast przy pobudzeniu 2 V wyniosła 235,8 kHz. Przesunięcie się częstotliwości rezonansowej w stronę wyższych wartości w wypadku pokazanej skali można uznać z błąd pomiarowy. Nie można jednak wykluczyć, że związane jest to również z wymuszonym charakterem drgań membrany. Biorąc pod uwagę, że drgania były aktuowane za pomocą piezopastylki, parametrów mechanicznych membrany (poza częstotliwością rezonansową) nie wyznaczano. W celu jednoznacznego określenia, czy obserwowany rezonans, nie jest pasożytniczy, przeanalizowano zachowanie się amplitudy rezonansu przy zmianie amplitudy pobudzenia. Zauważono, że powyżej 1 V zmiany amplitudy drgań membrany nie były liniowe. Pozwala to wnioskować, że rezonans ten nie pochodził od aktuatora (gdzie zmiany amplitudy drgań pod wpływem zmiany amplitudy pobudzenia powinny być liniowe). Z tego powodu można było uznać zaobserwowany rezonans za rezonans membrany o średnicy 10 μm . Uwzględniając amplitudy drgań piezopastylki z podrozdziału 4.4.1 (od około 1 do 8 nm) nie można wykluczyć zjawisk nieliniowych, które wpływają na „nasylenie się” amplitudy drgań membrany. Biorąc pod uwagę sposób przeprowadzania pomiaru za pomocą sondy mikrofalowej, należy zaznaczyć, że określenie rzeczywistej amplitudy drgań membrany nie było możliwe. Nie wyklucza się takiej możliwości po zastosowaniu odpowiedniego wzorca pomiarowego.

4.4.3 Porównanie metod pomiarowych

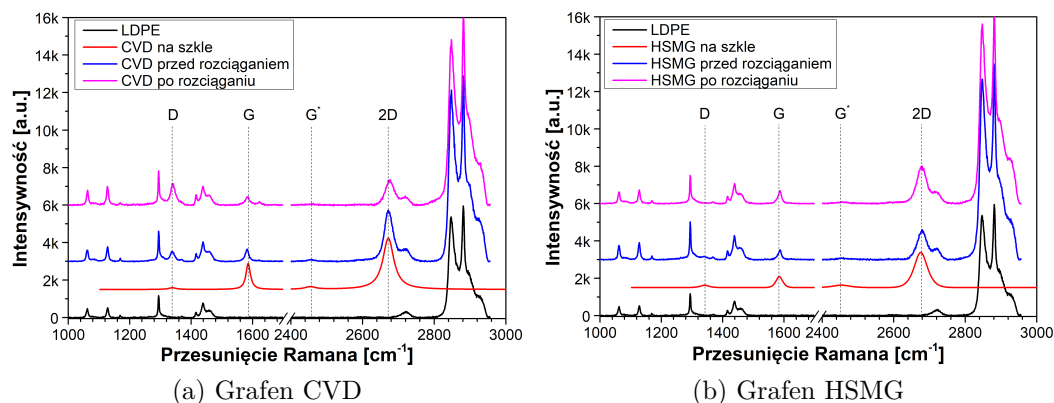
Analizując wyniki pomiarów drgań przeprowadzonych dwoma metodami dla dwóch różnych próbek, można dokonać porównania metod, a także rozważenia ich zalet oraz wad.

Pomiary przeprowadzone za pomocą wibrometru umożliwiają pomiar bezwzględnych amplitud drgań, skalowanych w metrach. Możliwość ta istnieje zarówno w próżni, jak i pod ciśnieniem atmosferycznym. Należy uwzględnić, że w warunkach normalnych rezonansu membrany nie zauważono. Wykorzystując wibrometr laserowy możliwa była bezpośrednia obserwacja obiektu badanego, a zatem obiekt pomiarowy był określony jednoznacznie. Możliwe było przeprowadzenie pomiaru zarówno z szumu termicznego, jak i za pomocą drgań wymuszonych. W analizowanym przypadku, amplituda drgań wymuszonych była jednak zbyt duża, aby móc bezproblemowo zarejestrować rezonans membrany. Porównując zastosowane metody wyznaczenia sztywności membrany można zauważyć, że prawdopodobnie amplituda zaobserwowanych drgań wydaje się niedoszacowana. Może mieć to związek z transparentnością grafenu i niepełnym odbiciem od jego powierzchni, bądź też efektami interferencyjnymi od dna mikrownęki.

W przypadku użycia sondy mikrofalowej bliskiego pola jednoznaczne określenie, która membrana została zmierzona (jeśli dokonuje się pomiaru w obszarze kilku membran) nie jest niestety możliwa. Wymagałoby to innego sposobu obserwacji próbki. Pomiar rezonansu pod ciśnieniem atmosferycznym był możliwy, jak również z zastosowaniem drgań wymuszonych próbki. Ze względu na sposób pomiaru metoda ta wydaje się nieczuła na transparentność optyczną grafenu. Otrzymane amplitudy nie są jednak wyrażane w metrach, a zatem wymagałyby odpowiedniego przeskalowania.

4.5 Obserwacja zmian parametrów elektrycznych grafenu na podłożu elastycznym

W prezentowanym badaniu analizowano właściwości elektromechaniczne grafenu przeniesionego na podłożu elastyczne [82]. Wykorzystano dwa rodzaje grafenu. Pierwszym był grafen CVD (komercyjna próbka, Graphene Laboratories Inc.), drugim natomiast grafen HSMG powstały we współpracy z PŁ. Informacje na temat wzrostu grafenu przedstawiono w rozdziale 1.2.3. Transfer grafenu odbywał się za pomocą PMMA (rozdz. 1.3). Kontakty elektryczne wykonano za pomocą srebrnej farby przewodzącej (Silver Conductive Adhesive 503, Electron Microscopy Sciences). Próbkę przycięto, tak aby mieściła się w uchwytach ramion urządzenia do rozciągania materiałów (opis urządzenia przedstawiono w podrozdziale 3.5.3). Przycięta próbka miała wymiary 5 mm × 25 mm, przy czym obszar rozciągany był wielkości 5 mm × 6 mm.



Rysunek 4.21: Widmo Ramana grafenu HSMG i CVD na podłożach testowych – szkło i LDPE, przed i po procesie rozciągania. W wypadku pomiaru na LDPE widoczne jest tło od podłoża. Parametry poszczególnych modów D, G, G^* i 2D zestawiono w tab. 4.5 i 4.6 [współpraca dr hab. inż. Witold Kaczorowski i dr inż. Witold Szymański z PŁ; analiza danych własna].

Jakość grafenu zweryfikowano za pomocą spektroskopii Ramana. Widmo grafenu CVD i HSMG na różnych etapach wytwarzania próbek zaprezentowano na rys. 4.21. Pokazano widmo Ramana użytego podłoża elastycznego (LDPE), grafenu przeniesionego na szkło, grafenu na LDPE przed i po procesie rozciągania. Parametry modów D, G i 2D dla poszczególnych próbek zestawiono w tab. 4.5 i 4.6.

W wypadku obu próbek na podłożu docelowym (LDPE) widoczne jest znaczne tło od podłoża. Ponadto, zarejestrowano mody G i 2D charakterystyczne dla grafenu. W odniesieniu do grafenu na szkło intensywność modu 2D była wyższa od intensywności modu G dla n warstw grafenowych ($n=1-6$), co jest charakterystyczne dla grafenu [310]. Przesunięcia modów G i 2D były bliskie przesunięciom charakterystycznych dla grafenu bez naprężeń i bez domieszek [305]. Niższy poziom domieszkowania można przypisać grafenowi HSMG. Tą obserwację potwierdza szerokość połówkowa modu ω_G zbliżona do wartości $\sim 15 \text{ cm}^{-1}$, charakterystycznej dla niedomieszkowanego grafenu [122]. Szerokość połówkowa ω_G zmniejsza się również wraz ze wzrostem domieszkowania p- jak i n- [122]. Obecność niewielkich defektów struktury grafenu potwierdzają mody D i G^* widoczne w spektrum

Ramana dla obu próbek. Obecność modów D i G^* mogła być spowodowana transferem na podłoże szklane z podłoża, na którym prowadzony był wzrost grafenu. Nawet jeśli zaobserwowano większą ilość defektów obecnych w grafenie HSMG przed transferem na LDPE, nie wpłynęły one istotnie na stosunek I_{2D}/I_G . Okazał się niższy dla grafenu CVD. Stosunek I_{2D}/I_G wynoszący od 3 do 6 zarejestrowano dla grafenu wysokiej jakości, natomiast 3 i mniej jest obserwowane w grafenie domieszkowanym [122, 309]. Po transferze na LDPE parametry grafenu CVD uległy pogorszeniu, co widać po zwiększonej intensywności modu D. W grafenie HSMG takiej zmiany nie odnotowano.

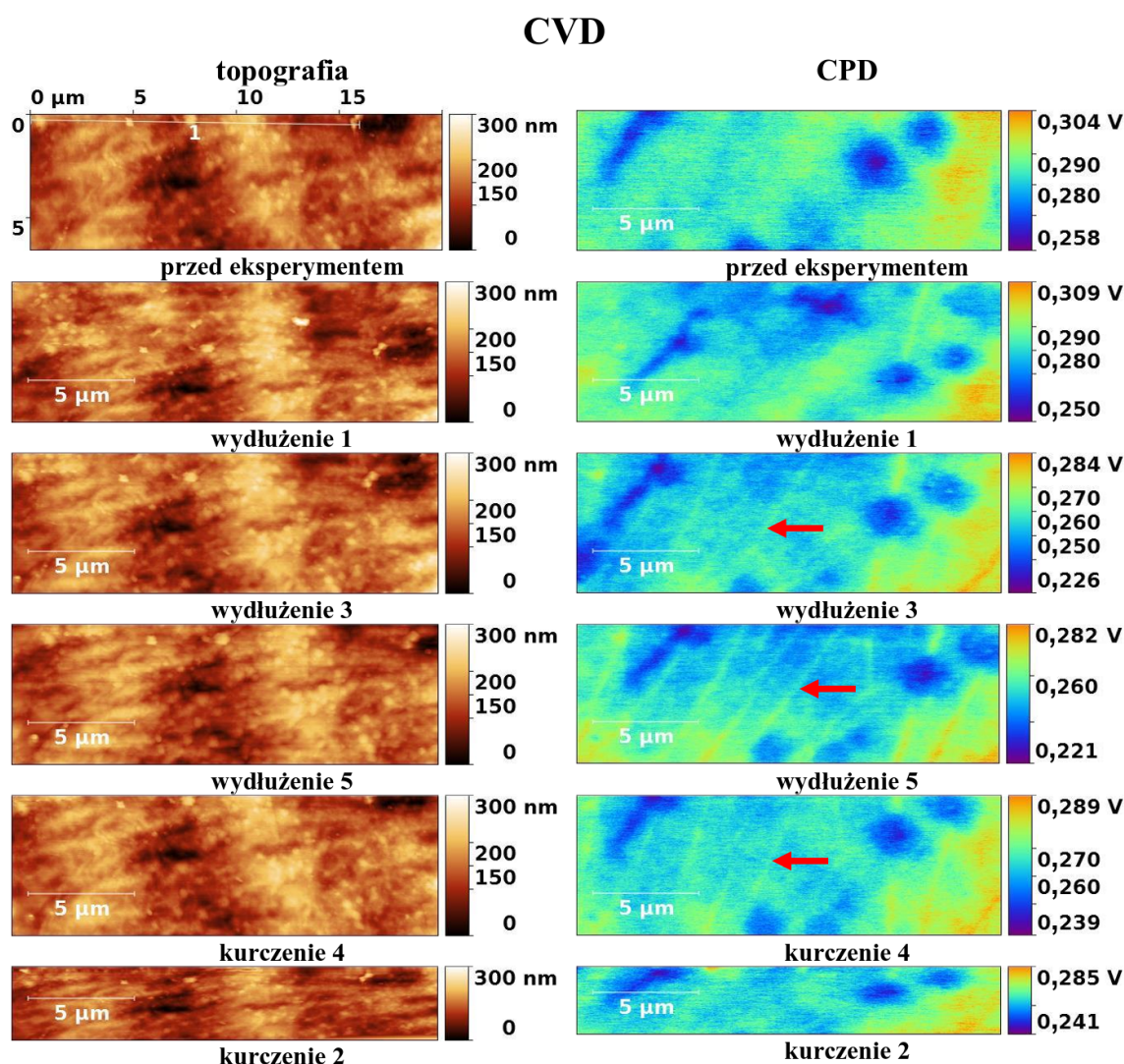
Pozycje modów G i 2D w widmie Ramana grafenu zmieniają się wraz ze zmianą naprężeń jego struktury [123, 124, 305]. Wielkość zmian tych pozycji jest różna w wypadku naprężeń jednoosiowych, jak i naprężeń dwuosiowych [305]. Według wiedzy autora, zarówno zmian pozycji modu D, jak i pojawienia się modu D pod wpływem naprężeń nie obserwuje się. Dzieje się tak zarówno w grafenie eksfoliowanym [123, 124, 305], jak i grafenie CVD [79]. Rozważając odwracalny proces rozciągania materiału, należy spodziewać się, że mody D, G i 2D, w razie jakichkolwiek zmian będą powracać do pozycji początkowych. W wypadku próbek grafenu na podłożu LDPE zaobserwowano subtelne różnice. Z tego powodu należy spodziewać się pewnych zmian struktury wewnętrznej. W grafenie CVD takie zmiany można przypisać liniowym strukturom obserwowanym w trakcie pomiarów KPFM (omawiane w dalszej części podrozdziału). Pojawienie się liniowych struktur z obrazu KPFM mogło bardziej wpłynąć na zmianę stosunku I_D/I_G , aniżeli na względną zmianę pozycji modu D. Ta była obserwowana w przypadku obu próbek.

Tablica 4.5: Parametry modów D, G, G* i 2D próbek grafenu CVD.

mod	CVD												Gr [305, 311]
	na szkle				przed rozciąganiem				po rozciąganiu				
	ω [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	I _{2D} /I _G	I _D /I _G	ω [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	I _{2D} /I _G	I _D /I _G	ω [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	I _{2D} /I _G	I _D /I _G	ω [cm ⁻¹]
D	1338,9	14,7	1,96	0,07	1338,9	15,8	4,49	0,96	1340,9	20,0	3,00	2,80	1350
G	1585,7	8,7			1582,1	15,8			1583,3	19,4			1582
G*	2454,2	18,0											2450
2D	2671,9	18,4			2672,5	26,8			2676,8	25,8			2677

Tablica 4.6: Parametry modów D, G, G* i 2D próbek grafenu HSMG.

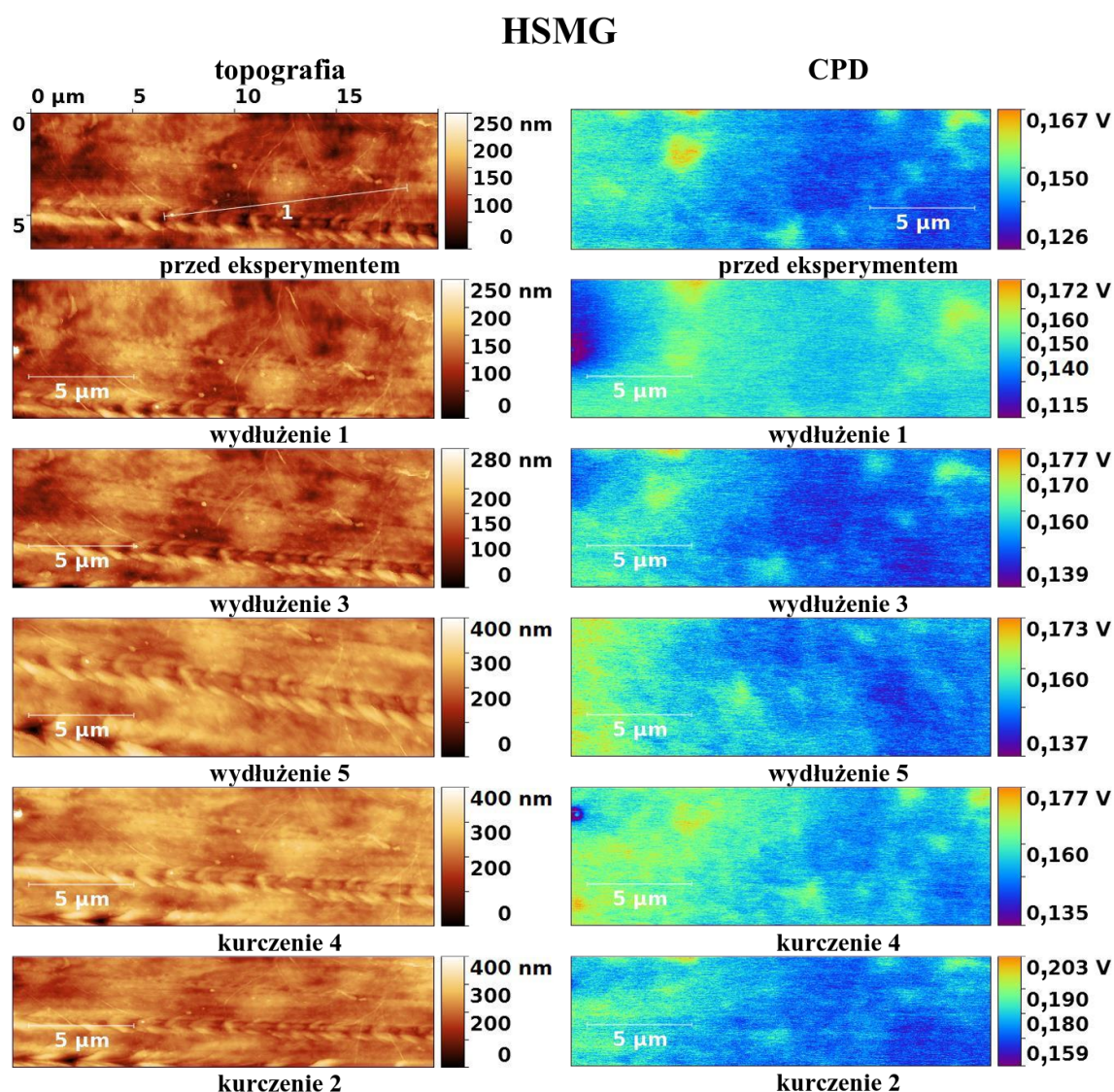
mod	HSMG												Gr [305, 311]
	na szkle				przed rozciąganiem				po rozciąganiu				
	ω [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	I _{2D} /I _G	I _D /I _G	ω [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	I _{2D} /I _G	I _D /I _G	ω [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	I _{2D} /I _G	I _D /I _G	ω [cm ⁻¹]
D	1341,2	16,7	3,18	0,22	1344,7	14,0	3,35	0,38	1340,9	17,7	3,00	0,10	1350
G	1584,8	12,4			1586,5	15,7			1586,7	14,7			1582
G*	2453,6	26,9											2450
2D	2675,6	21,0			2672,5	26,8			2678,2	31,5			2677



Rysunek 4.22: Zestaw obrazów przedstawiających proces rozciągania i kurczenia się grafenu CVD na podłożu LDPE. Na górnym obrazie zaprezentowano również linię przekroju, na podstawie którego oszacowano wydłużenie próbki. Liniowe detale na próbce zaobserwowano od wydłużenia numer 3. Zaznaczono je za pomocą czerwonych strzałek. Pole skanowania każdego obszaru wynosiło $20 \times 7 \mu\text{m}^2$.

4.5

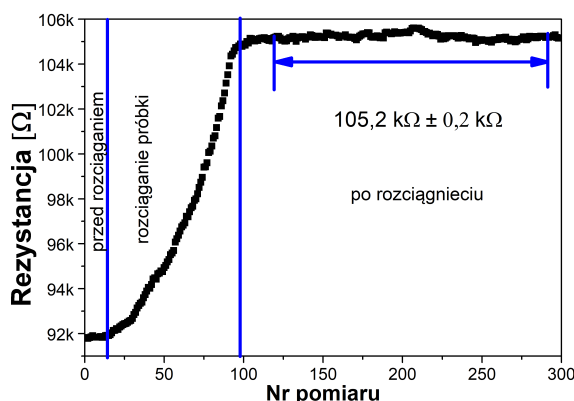
W trakcie badań KPFM i pomiarze rezystancji (wydłużenie i skrócenie próbki) zarejestrowano zestaw obrazów. Część z nich zaprezentowano na rys. 4.22 (grafen CVD) oraz na rys. 4.23 (grafen HSMG). Topografie powierzchni zaprezentowano na obrazach z lewej strony, natomiast obrazy CPD zaprezentowano na obrazach z prawej strony. Pomiary przeprowadzano w taki sposób, aby obszar skanowany po każdym rozciągnięciu/skróceniu próbki był taki sam, niemniej widoczny jest niewielki dryf pomiędzy poszczególnymi krokami. Spowodowane to było koniecznością przerywania pomiaru KPFM na czas rozciągania/skracania próbki za pomocą uchwytu. Linię przekroju wykorzystaną do oszacowania wydłużenia zaznaczono na obrazie opisanym „przed eksperymentem”. Oś wydłużenia/skrócenia próbki była równoległa do osi X na obrazach. Część pomiarów wydłużenia/skrócenia próbki pominięto z uwagi na czytelność. Wyższy numer wydłużenia/skrócenia próbki oznacza większe wydłużenie próbki w porównaniu do jej stanu początkowego.



Rysunek 4.23: Zestaw obrazów przedstawiających proces rozciągania i kurczenia się grafenu HSMG na podłożu LDPE. Na górnym obrazie zaprezentowano również linię przekroju, na podstawie którego oszacowano wydłużenie próbki. W przeciwieństwie do grafenu CVD nie zaobserwowano liniowych detali na powierzchni próbki. Pole skanowania każdego obszaru wynosiło $20 \times 7 \mu\text{m}^2$.

Pominąwszy wcześniej wspomniany dryf spowodowany poszukiwaniem obszaru wspólnego pomiędzy pomiarami, obrazy próbek zarówno CVD, jak i HSMG obrazują to samo miejsce w trakcie przeprowadzonego eksperymentu. Widoczne zmiany zachodzą przede wszystkim z powodu wydłużenia/skrócenia próbki (np. zmiana odległości pomiędzy charakterystycznymi detalami na mierzonej powierzchni). Kształt powierzchni polimeru powoduje, że grafen staje się „niewidoczny dla ostrza”, jednak jego obecność jest wykrywana za pomocą obrazów CPD. Różnica pomiędzy minimum a maksimum rejestrowanym na poszczególnych obrazach wynosi około 60 mV w przypadku obu próbek. Niejednorodności w zmierzonym CPD mogły być przede wszystkim spowodowane obecnością pozostałości PMMA po transferze grafenu, aniżeli istnieniu dwuwarstw grafenowych czy też niewielkich struktur modyfikujących CPD grafenu. Przeciętnie różnica CPD pomiędzy monowarstwą a dwuwarstwą grafenową wynosi około 90 – 130 mV [304,312]. Począwszy od wydłużenia numer

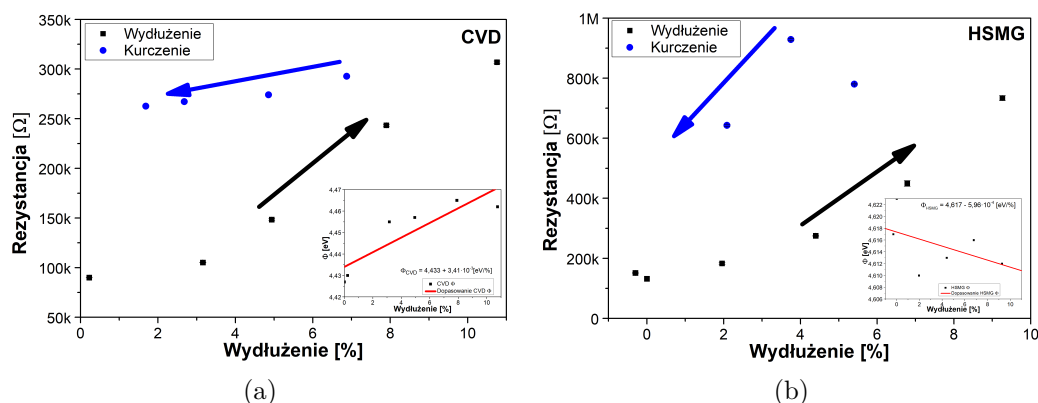
3 na próbce grafenu CVD zaobserwowano liniowe struktury na obrazach CPD, które zaznaczono za pomocą czerwonych strzałek. Ich szerokość rośnie wraz z wydłużeniem. Podczas skracania próbki wymiary tych detali zmniejszają się. Znikają wraz ze skróceniem numer 2. Mogą to być nieciągłości struktury grafenu, które wpływają na jego właściwości elektryczne (na przykład rezystancja). W przypadku próbek grafenowych nie zaobserwowano nieciągłości grafenu podczas wydłużenia i skracania próbki. Maksymalne względne wydłużenie obu próbek wynosiło około 10%.



Rysunek 4.24: Przykładowa obserwacja wydłużenia próbki podczas pomiarów rezystancji (w prezentowanym przypadku grafen CVD na podłożu LDPE). Wyróżnić można poszczególne etapy procesu rozciągania: stan początkowy próbki – lewa część wykresu, proces rozciągania – w środku, stan próbki po rozciągnięciu – prawa część wykresu. Szacunkową rezystancję próbki po rozciągnięciu zamieszczono w prawym górnym rogu wykresu.

Pojedynczy krok rozciągania próbki wraz z równolegle przeprowadzonym pomiarem rezystancji zaprezentowano na rys. 4.24 na przykładzie grafenu CVD na LDPE. Wyróżnić można rezystancję próbki przed, w trakcie, jak i po wydłużeniu. Wyznaczono średnią wartość rezystancji po każdym rozciąganiu/skróceniu próbki zarówno dla grafenu CVD, jak i grafenu HSMG. Wartości te zamieszczono na rys. 4.25. Rezystancja grafenu CVD (rys. 4.25a) zwiększyła się od ~ 90 k Ω do ~ 307 k Ω podczas rozciągania oraz zmniejszyła się do ~ 263 k Ω podczas jej skracania. W przypadku grafenu HSMG (rys. 4.25b) rezystancja zmieniała się w zakresie od ~ 132 k Ω do ~ 734 k Ω podczas wydłużenia. Podczas skracania rezystancja zmniejszyła się do ~ 643 k Ω . Zaobserwowane zmiany rezystancji wydają się duże. Należy jednak zaznaczyć, że podobny zakres zmian rezystancji zaobserwowano w przyrządach grafenowych [78, 80]. W wyniku wydłużenia szacowany współczynnik GF wynosi w wypadku grafenu CVD wynosi około 24, natomiast dla grafenu HSMG wynosi około 50. Należy się spodziewać, że GF w urządzeniach grafenowych może mieścić się w zakresie od 10 do 40 [106, 109]. Osiągnięty rezultat jest zatem konkurencyjny w porównaniu do wyników z doniesień literaturowych.

We wstawkach do wykresów zmian rezystancji na rys. 4.25a i 4.25b zamieszczono średnie wartości pracy wyjścia zarejestrowane na grafenie CVD i HSMG w trakcie każdego kroku rozciągania i skracania próbek. Na podstawie dopasowania liniowego oszacowano wielkość zmian pracy wyjścia w zależności od wydłużenia próbek. W przypadku grafenu CVD zależność ta wynosiła $\varphi_{CVD} = 4,433 + 3,41 \cdot 10^{-3}$ [eV/%] a dla grafenu HSMG wynosiła $\varphi_{HSMG} = 4,617 - 5,96 \cdot 10^{-4}$ [eV/%]. W obu przypadkach zmierzona zależność jest



Rysunek 4.25: Wyznaczone wartości rezystancji każdego kroku rozciągania i skracania grafenu CVD (rys. 4.25a) i grafenu HSMG (rys. 4.25b) na LDPE. Wstawka do każdego z rysunków ukazuje przeciętną wartość pracy wyjścia z danej próbki w każdym kroku eksperymentu. Na podstawie dopasowania liniowego wyznaczono współczynnik zmian pracy wyjścia pod wpływem wydłużenia grafenu.

niewielka i w przedziale błędu pomiarowego KPFM. Z tego powodu można stwierdzić, że praca wyjścia grafenu CVD była stała, a dla grafenu HSMG zmieniała się w niewielkim stopniu pod wpływem wydłużenia/skrócenia próbki.

Badania teoretycznie pokazały, że praca wyjścia w grafenie może być modyfikowana w wyniku naprężeń jednoosiowych, jak i naprężeń dwuosiowych [313,314]. Zmiany te miałyby wynosić od 0,03 eV do 0,06 eV na 1% wydłużenia. Należy jednak zaznaczyć, że badania eksperymentalne ukazywały zmiany pracy wyjścia mieszczące się w zakresie od 0,01 (grafen na PDMS) do 0,06 (membrana grafenowa) [79,271]. Z tego powodu można wskazać na niedoszacowanie w uzyskanych wynikach. Należy jednak zaznaczyć, że według wiedzy autora pokazano zjawiska na grafenie na podłożu elastycznym, których dotąd nie odnotowano w pracach naukowych. W przeciwieństwie do pracy J.-H. Wonga i in., pomimo wydłużania grafenu o mniej niż 18%, zaobserwowano modyfikację próbki – według nich każde takie rozciągnięcie próbki powinno być odwracalne [313]. Modyfikacji zaobserwowanych na grafenie CVD (rys. 4.22) nie można przypisać do ziaren krystalicznych grafenu wzajemnie się pokrywających przed rozciąganiem i rozdzielających się pod wpływem rozciągania. W przypadku grafenu HSMG i CVD dotychczasowe prace pokazały, że obserwowane ziarna powinny być większe, aniżeli zaprezentowane pola skanowania AFM [279]. Ponadto, przeciętne ziarno grafenowe jest heksagonalne, a więc takiego kształtu należałoby się spodziewać na obrazach topografii oraz CPD [52,79]. Dodatkowo, granice ziaren należy traktować jako obszary zmniejszające naprężenia struktury wewnętrznej materiału [79]. W zaprezentowanych przypadkach widoczne struktury były liniowe i praktycznie równoległe względem siebie, a prostopadłe względem osi rozciągania próbki. Z tego powodu widoczne nieciągłości mogą być spękaniami powierzchni powstałymi na skutek rozciągania. Podobne detale obserwowano na grubszych materiałach umieszczonych na podłożach elastycznych [315–317]. Wymiary tych nieciągłości powodują, że do ich obserwacji konieczne są pola skanowania większe niż $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ – mogłyby one zostać nie zauważone w trakcie badań X. He i in. [79]. Przy większych powiększeniach (mniejsze pole skanowania), nieciągłości grafenowe mogłyby być niewidoczne pod wpływem różnicy wysokości rejestrowanej

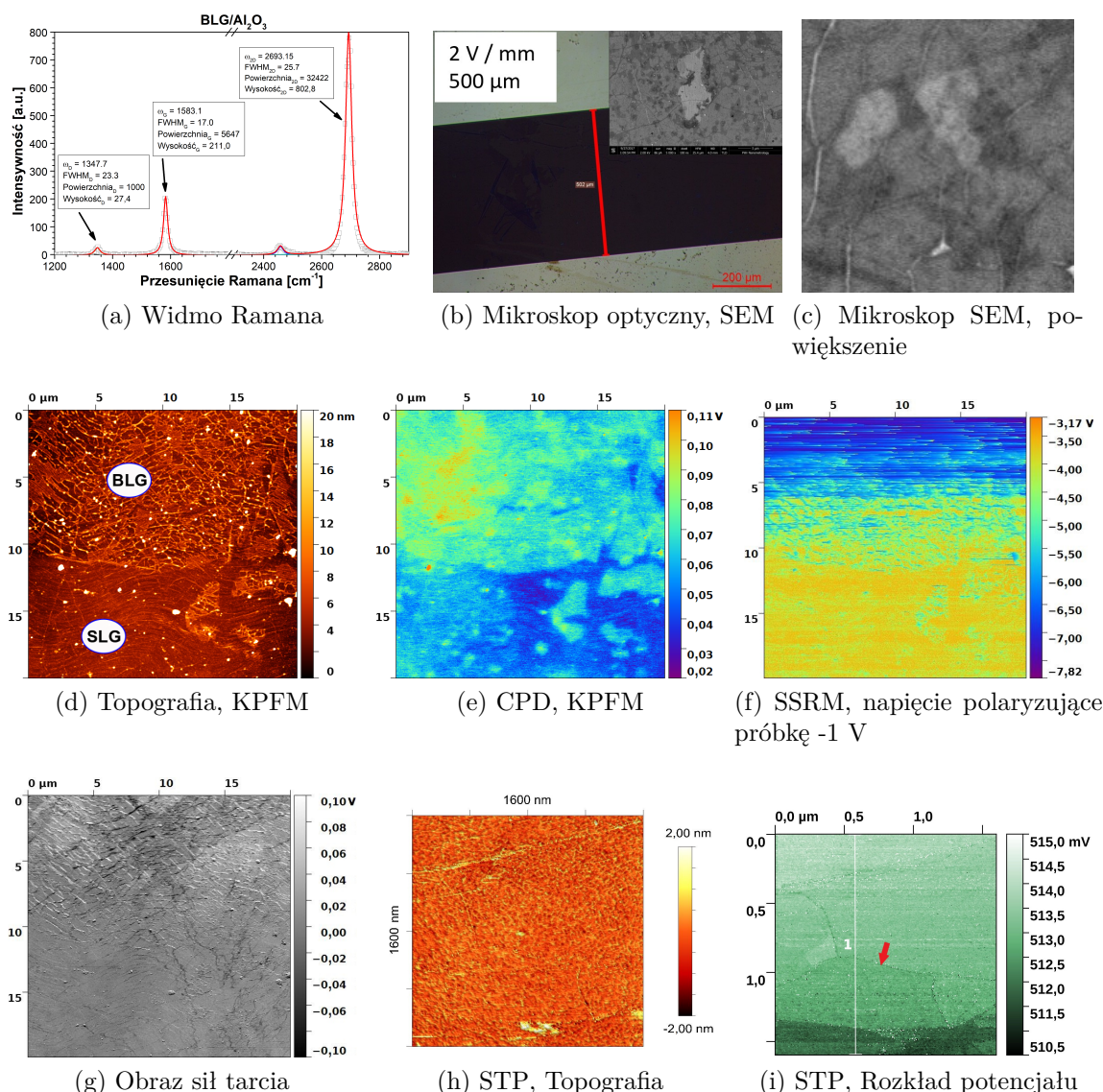
na powierzchni LDPE. Te nieciągłości zanikają wraz ze skracaniem się próbki aż do momentu, gdy krawędzie nieciągłości dotkną się wzajemnie. Przypuszcza się, że praca wyjścia badanych próbek nie wpływała bezpośrednio na zmierzoną wartość rezystancji, co można wiązać z praktycznie stałą pracą wyjścia grafenu HSMG w trakcie wszystkich kroków pomiarowych. Rezystancja grafenu HSMG zmieniała się podczas rozciągania w większym stopniu aniżeli to miało miejsce dla grafenu CVD. W przypadku grafenu HSMG nie zaobserwowano nieciągłości powierzchni. Biorąc pod uwagę, że zaobserwowany zakres zmian rezystancji próbek był podobnego rzędu co w pracy [78], należałoby brać pod uwagę zjawiska piezorezystywne lub piezorezystancyjne występujące w próbkach w trakcie eksperymentu [78,80]. Z tego powodu uznano, że użycie grafenu HSMG mogłoby być korzystne w układach tensometrycznych.

4.6 Obserwacja rozkładu potencjału na powierzchni grafenu za pomocą skaningowej potencjometrii tunelowej połączonej z innymi technikami mikroskopowymi i spektroskopowymi

4.6.1 Grafen BLG Al_2O_3 swobodnie leżący na podłożu z elektrodami równoległymi

Próbka grafenu BLG/ Al_2O_3 była przygotowana w celu charakteryzacji grafenu mono- i dwuwarstwowego transferowanego na różne podłoża nieprzewodzące [221]. Na ww. próbce, i innych przygotowanych w podobny sposób autor rozprawy przeprowadził charakteryzację powierzchni za pomocą trybów mikroskopii sił atomowych, takich jak KPFM, SSRM (a w trakcie stażu na IC, także spektroskopia Ramana na próbce BLG/ Al_2O_3). Podczas pomiarów AFM, dla zabezpieczenia sondy, zastosowano rezystor 10 k Ω ograniczający natężenie prądu. Konstrukcja elektrod (elektrody zewnętrzne w odległości 500 μm względem siebie) pozwoliła na wykorzystanie próbki grafenu BLG/ Al_2O_3 w dwojaki sposób. Po pierwsze zweryfikowano poprawność działania trybu STP w mikroskopie STM oraz przeprowadzono charakteryzację przepływu prądu przez próbkę.

Na rys. 4.26 przedstawiono wyniki wstępnej charakteryzacji próbki BLG/ Al_2O_3 . Widmo Ramana (rys. 4.26a) zostało wykonane w obszarze, gdzie należało spodziewać się monowarstwy na próbce. Na podstawie wielkości i wzajemnych relacji modów D, G i 2D można wywnioskować, że przetransferowany grafen był bardzo dobrej jakości. Widać to po niewielkim modzie D, który jest znacznie mniejszy od modu G ($I(\text{D})/I(\text{G}) \sim 0,13$), oraz dużym modzie 2D ($I(2\text{D})/I(\text{G}) \sim 3,8$). Dodatkowe potwierdzenie można znaleźć w szerokości połówkowej modu 2D. Grafen CVD, z którym przeważnie pracował autor rozprawy miał $\text{FWHM}_{2\text{D}} \sim 40$ [55,81,82]. W opisywanej próbce było to 25,7. Należy zaznaczyć, że tak większe, jak i mniejsze wartości $\text{FWHM}_{2\text{D}}$ można znaleźć w literaturze [81,306,318]. Szerokość połówkowa modu G sugeruje niewielkie domieszkowanie grafenu od podłoża, przy czym należy zaznaczyć, że może mieć ono inny typ, aniżeli miało to miejsce dla próbek z grafenem na SiO_2 . Jak przedstawiono w podrozdziale 4.1, Lee i in. określili, że przesunięcie Ramana modów G i 2D w grafenie bez naprężeń i domieszek wynosi około

BLG/ Al_2O_3 , badania optyczne, SEM, KPFM, SSRM, wstęp do STP

Rysunek 4.26: Kompleksowa charakteryzacja próbki EPFL BLG/ Al_2O_3 za pomocą wielu technik spektroskopowych i mikroskopowych. Widmo Ramana zaobserwowane w miejscu prawdopodobnej monowarstwy pokazano na rys. 4.26a. Obraz z mikroskopu optycznego przedstawiono na rys. 4.26b wraz ze wstawką wykonaną pod mikroskopem SEM. Na rys. 4.26c przedstawiono wycinek obrazu SEM odzwierciedlający pole skanowania, z którym wykonano badania STP. Wyniki z mikroskopu AFM wykonane w trybie niekontaktowym, KPFM, zobrazowano za pomocą obrazu topografii na rys. 4.26d i CPD na rys. 4.26e. W trybie kontaktowym AFM zrealizowano badania SSRM, gdzie na rys. 4.26f ukazano obraz rezystancji, a na rys. 4.26g zarejestrowano siły tarcia. Wstępne badania STP zaprezentowano na rys. 4.26h – topografia i rys. 4.26i – rozkład potencjału STP. Czerwoną strzałką zaznaczono przykładową granicę ziaren w warstwie grafenowej [spektroskopia Ramana zmierzona wspólnie z dr. Sami Ramadan i dr. Olena Shaforost, IC; SEM współpraca z mgr inż. Piotr Kunicki; analiza danych własna].

$\omega_G \sim 1581,6 \text{ cm}^{-1}$ i $\omega_{2D} \sim 2676,9 \text{ cm}^{-1}$. W wypadku domieszkowania typu p, częstotliwość modu 2D przesunęła się w stronę dolnych częstotliwości [305, 310]. W prezentowanym

przypadku sytuacja jest odwrotna. Zaobserwowane zjawisko sugerować może nawet domieszkowanie typu n grafenu. Uzasadniać to może zastosowanie warstwy Al_2O_3 powstającej na grafenie do zmniejszenia domieszkowania typu p w grafenie, bądź też jego zmiany na typ n tak jak opisano w pracy G. Fisichella i in. [319].

Przykładowy obraz próbki z mikroskopu optycznego przedstawiono na rys. 4.26b. Widoczne są elektrody, do których podłączono sygnały służące do pomiaru topografii, jak i do obserwacji rozkładu potencjału. Na przedstawionym obrazie widoczne są miejsca, gdzie grafen po transferze tworzył układy o więcej niż dwóch warstwach. Widoczne są również pozostałości po transferze. Obecność wyżej wymienionych miejsc, jak i ich ilość nie przeszkadzała w dalszej analizie mikroskopowej. Dodatkowe ziarna, zmarszczki czy też wtrącenia wielowarstw powstające w trakcie wzrostu grafenu widoczne były pod mikroskopem SEM (wstawka rys. 4.26b). Do zobrazowania przykładowego pola skanowania mikroskopu STM posłużono się wycinkiem obrazu SEM zaprezentowanym na rys. 4.26c – wskazany fragment odpowiada polu skanowania $\sim 1.6 \times 1.6 \mu\text{m}^2$.

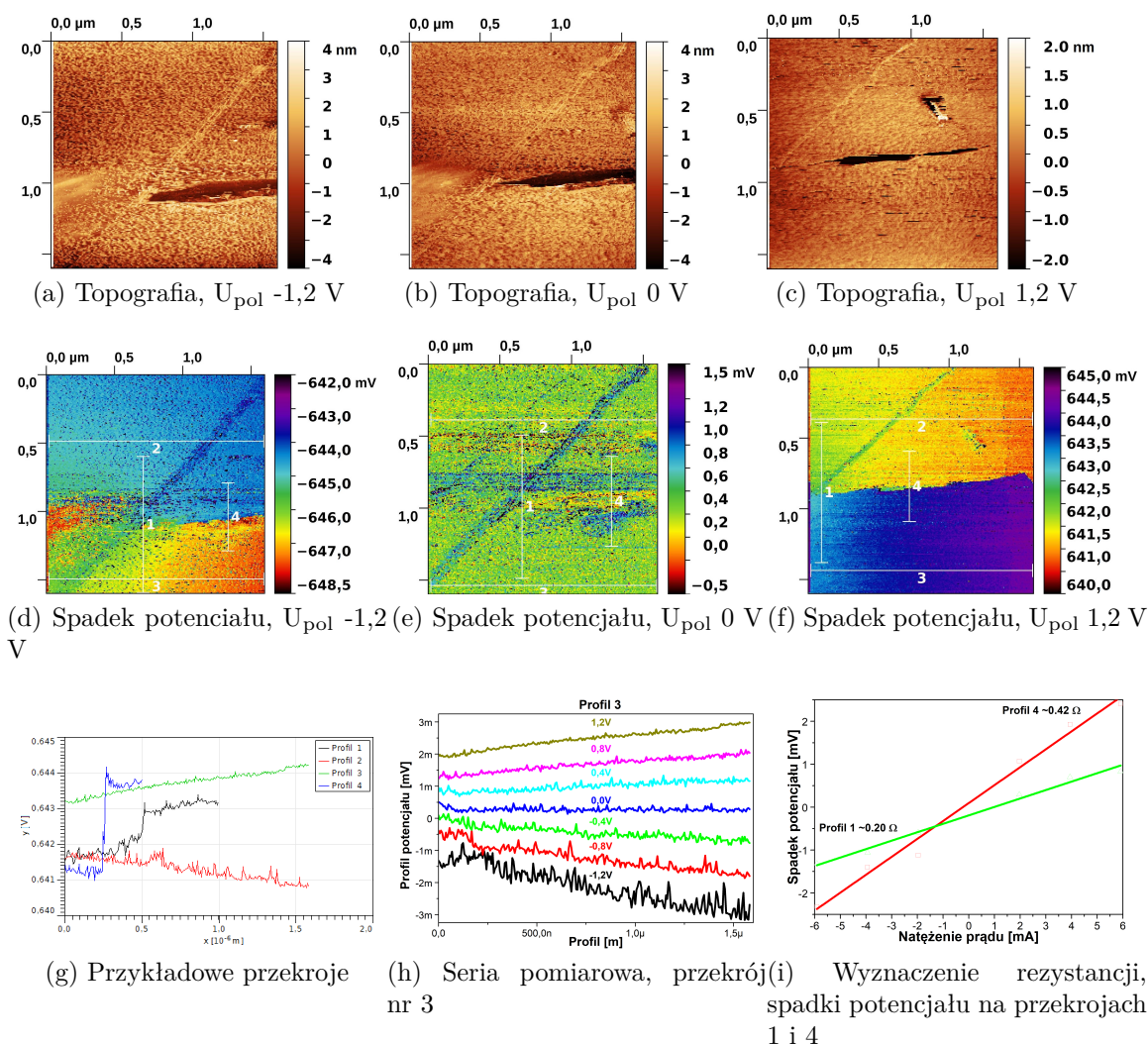
Obserwacja KPFM pozwoliła ocenić jednorodność pracy wyjścia w obrębie skanowanego obszaru, jak i zaobserwować różnicę w pracach wyjścia pomiędzy monowarstwą a dwuwarstwą grafenową. Na rys. 4.26d przedstawiono obraz topografii powierzchni, a na rys. 4.26e obraz CPD badanej próbki. Pomiary te uzupełniono o wyniki uzyskane w trybie SSRM, gdzie na rys. 4.26f przedstawiono obraz rezystancji powierzchni, a na rys. 4.26g obraz sił tarcia. Skanowano obszar $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. Na podstawie obrazu topografii w sposób jednoznaczny można odróżnić monowarstwę grafenową od dwuwarstwy. Monowarstwa wydaje się dużo „czystsza” w przeciwieństwie do dwuwarstwy. Zawiera również mniej widoczne zmarszczki czy też punktowe pozostałości po procesach technologicznych. Można to wytłumaczyć faktem, że efektywnie obszar monowarstwy więcej razy był poddany procesowi strawiania polimeru użytego do transferu. Dodatkowo, wszelkie niedoskonałości warstwy dolnej będą „propagować się” na warstwie górnej. W obrębie obrazu CPD widoczne są niewielkie obszary o wyższym CPD skupione wokół pozostałości po transferze widocznych na obszarze topografii. Ponadto, pozostałościami po transferze można tłumaczyć występowanie po dwa obszary o dominującym CPD na obszarze monowarstwy, jak i dwuwarstwy. Na podstawie analizy histogramów CPD określono, że różnica prac wyjścia w prezentowanym przypadku wynosiła 0,02 V, co przekładało się na pracę wyjścia monowarstwy 4,86 eV dla dwuwarstwy i 4,88 eV dla monowarstwy. Uzyskana wartość różniła się od CPD uzyskiwanego między monowarstwą a dwuwarstwą w doniesieniach literaturowych dotyczących grafenu eksfoliowanego na podłożu SiO_2 [120, 304]. Sugeruje to wpływ innego rodzaju podłoża czy transferu na materiał, a zwłaszcza pozostałości polimeru. Uzasadnieniem takiej interpretacji może być wynik obserwacji SSRM przeprowadzonej w tym samym obszarze (rys. 4.26f). Układ pomiarowy SSRM działał w taki sposób, że napięciu $\sim -7,8$ V odpowiada stan nieprzewodzenia próbki, natomiast napięciu $\sim -3,2$ V przepływ niewielkiego prądu odpowiadającemu rezystancji $\sim 10^7 \Omega$. Należy zaznaczyć, że rezystancja całej próbki pomiędzy najbardziej odległymi kontaktami wynosiła 2500 Ω . Tak znaczna różnica w obserwowanym przepływie prądu sugerowała znaczną rezystancję kontaktu ostrze–badana powierzchnia. Na obrazie SSRM widać, że rezystancja kontaktu zwiększa się na dwuwarstwie, co może być oznaką zarówno obecności cienkiej nieprzewodzącej warstwy na powierzchni, słabemu wzajemnemu kontaktowi warstw grafenowych,

jak i zużycia ostrza pomiarowego. Należy zaznaczyć, że w tym ostatnim przypadku, objawiało by się to zauważalnym pogorszeniem się obrazu topografii, czego nie zauważono. Warto zaznaczyć, że obszar dwuwarstwy charakteryzuje się większą fluktuacją i amplitudą zmian sił tarcia. Może to być spowodowane zarówno obecnością zmarszczek na grafenie, jak i oddziaływaniem z polimerem. Co warto odnotować, na obrazie tarcia można zauważyć miejsca „jaśniejsze”, jak i „ciemniejsze” w ramach mono czy też dwuwarstwy grafenowej. Przyczyn tego zjawiska J. S. Choi i in. doszukiwali się w obecności ziaren o różnej wzajemnej orientacji krystalograficznej [320].

O ile orientacji krystalograficznej nie weryfikowano, to ich obecność potwierdzały obserwacje STP na rys. 4.26h i 4.26i. W zmierzonym obszarze $1,6 \times 1,6 \mu\text{m}^2$ obraz topografii wydaje się płaski, jednorodny. Zaburzony jest on jedynie drobnymi liniowymi strukturami, prawdopodobnie zmarszczkami. U dołu obrazu widoczne są dwa miejsca, które można utożsamić z pozostałościami po procesie. Nie wpływają one na obraz potencjału, co potwierdza brak przesłuchów sygnału topografii w sygnale potencjometrii. Na obrazie rozkładu potencjału widoczne są obszary o względnie jednolitym gradiencie, a ograniczone niewielkim spadkiem potencjału. Utożsamić je można z wspomnianymi wcześniej ziaranami grafenowymi. Elektrody polaryzujące próbkę znajdowały się w górnej i dolnej części obrazka, co jest zgodne z gradientem potencjału. Spadek potencjału pomiędzy końcami przekroju wynosił około 2 mV. Jest to wartość zbliżona do gradientu wynoszącego około $1,25 \text{ mV}/\mu\text{m}$ dla polaryzacji próbki 1,2 V (odległość między elektrodami wynosi $500 \mu\text{m}$, rezystancja grafenu między elektrodami wynosiła 103Ω , a w obwodzie były dodatkowo dwa rezystory ochronne 47Ω). Biorąc pod uwagę powyższe, układ do pomiaru w trybie STP działał prawidłowo. Pozwolił on na obserwację „anormalnego” rozkładu potencjału w mikroskali, występującego w dwuwarstwie grafenowej.

Obserwację „anormalnego” rozkładu potencjału zaprezentowano na rys. 4.27. Na rys. 4.27a, 4.27b i 4.27c pokazano wybrane topografie powierzchni, odpowiednio dla polaryzacji próbki -1,2 V, 0 V i 1,2 V, natomiast na rys. 4.27d, 4.27e i 4.27f odpowiadające im obrazy zmierzonego rozkładu potencjału. Należy zaznaczyć, że układ elektrod został zachowany tak, jak to miało miejsce we wcześniejszym pomiarze. Widoczne wgłębienie na obrazach topografii w rzeczywistości jest obszarem nieciągłości grafenu odsłaniającym SiO_2 , nad którym chwilowo dochodziło do zaniku prądu tunelowego. Pomimo widocznego dryfu w osiach X/Y, na podstawie rys. 4.27c można stwierdzić, że grafen po obu stronach nieciągłości jest połączony. Pomimo tego, jeśli przeprowadzić 4 przekroje (rys. 4.27g, wykonane w tym samym miejscu), tak jak to pokazano na obrazach rozkładu potencjału, okazuje się, że zmierzony gradient potencjału w obserwowanym obszarze nie jest zgodny z gradientem wynikającym z układu elektrod. Profile numer 2 i 3 ukazują gradient prostopadły do gradientu wyznaczanego przez elektrody na próbce. Dodatkowo ich kierunki są do siebie przeciwne. Biorąc pod uwagę obraz topografii rys. 4.27c, widoczne kierunki gradientu 2 i 3 nie są spowodowane widoczną nieciągłością warstw grafenowych. Równoległe do gradientu „globalnego” wyznaczonego przez elektrody próbki poprowadzono przekroje 1 i 4. Tu jednakże widać spadek potencjału, który zmienia się w funkcji położenia w osi X na obrazie. Im bardziej w prawo, tym wielkość spadku potencjału większa.

Na podstawie serii pomiarów wykreślono rodzinę charakterystyk dla danego miejsca przekroju, której przykład dla przekroju 3 zamieszczono na rys. 4.27h. Należy pamiętać, że wartość danego gradientu potencjału zależna jest od napięcia polaryzującego próbkę.

BLG/ Al_2O_3 , pomiar STP

Rysunek 4.27: Seria pomiarowa ukazująca „anormalny” rozkład potencjału zmierzony na próbce EPFL BLG/ Al_2O_3 . Rys. 4.27a, 4.27b i 4.27c pokazują zmierzoną topografię, natomiast rys. 4.27d, 4.27e i 4.27f spadki potencjałów dla napięć polaryzujących próbkę odpowiednio $-1,2 \text{ V}$, 0 V i $1,2 \text{ V}$. Profile 1, 2, 3, 4 omawiane w poniższej rozprawie zaprezentowano na rys. 4.27g. Kompletną serię pomiarową profilu nr 3 pokazano na rys. 4.27h, natomiast wyznaczone rezystancje ze spadków potencjału z przekrojów 1 i 4 przedstawia rys. 4.27i.

4.6

Od tego napięcia zależy również prąd płynący przez próbkę, który można wyznaczyć na podstawie całkowitej rezystancji obwodu. Wyznaczając spadek potencjału dla danego przepływu prądu można wyznaczyć wynikową rezystancję dla danego zaburzenia na powierzchni. Taką zależność wykreślono dla przekroju 1 i 4, co zaprezentowano na rys. 4.27i. Zmierzono rezystancję $0,2 \Omega$ dla profilu 1 i $0,42 \Omega$ dla profilu 4. W literaturze omawiającej badania STP grafenu często jako parametr charakterystyczny takich powodujących określone spadki potencjału jest podawana rezystywność, z tym że na mikrometr długości - $\Omega\mu\text{m}$ (choć błędnie bywa nazywana rezystancją, np. w pracach [321–323]). Biorąc pod uwagę, że zmierzone rezystancje były wyznaczone dla spadku potencjału na długości około 50 nm , otrzymano rezystywności wynoszą $10 \Omega\mu\text{m}$ (profil 1) i $21 \Omega\mu\text{m}$ (profil

4). Otrzymane wartości są mniejsze, aniżeli obserwowano to dla zmarszczek grafenowych na grafenie CVD na SiO_2 (powyżej 25 do 200 $\Omega\mu\text{m}$ [322]). Należy jednak zaznaczyć, że przeciętnie obserwowano wyższe rezystywności na defektach na grafenie CVD transferowanym na inne podłoże, aniżeli miało to miejsce na grafenie powstałym na SiC i nie transferowanym (rezystywności pomiędzy ziarnami bądź zmarszczkami w przedziale od 1 do 25 $\Omega\cdot\mu\text{m}$). Biorąc pod uwagę, że w pokazanym przypadku mamy do czynienia z „anormalnym” rozkładem potencjału, wyznaczona rezystywność nie wynika z defektu ciągłej struktury grafenu. Prąd przepływa od elektrody górnej do elektrody dolnej „okrążając” skanowany obszar z lewej strony. Sugerować to może słaby kontakt pomiędzy warstwami grafenowymi położonym na sobie. Stanowiłoby to wskazówkę do procesu powstawania struktur warstwowych składających się z materiałów 2D.

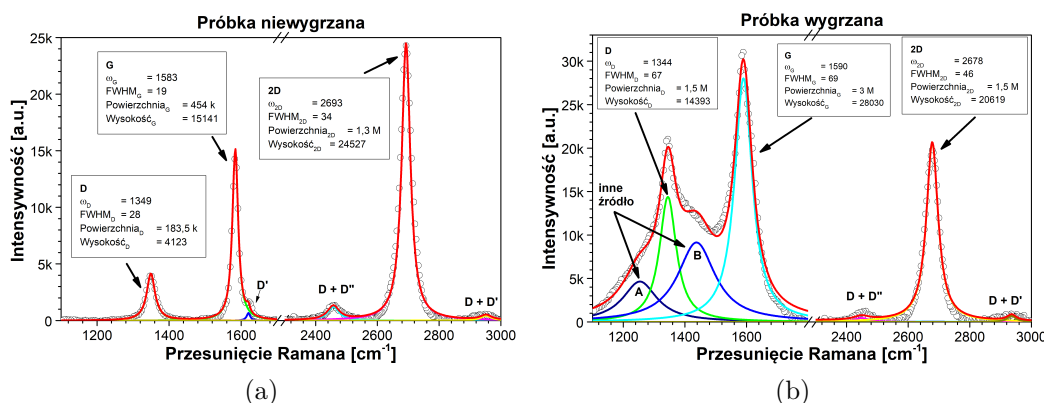
Rozważając rezystancje między granicami ziaren, można wrócić do rys. 4.26i, gdzie zaznaczono czerwoną strzałką uskok potencjału. W pokazanym przypadku rejestrowane spadki potencjału były dużo niższe, aniżeli w „anormalnym” rozkładzie potencjału. Tu zmierzone spadki wynosiły odpowiednio 250 μV i 140 μV dla prądów 6 mA i 3 mA. Uzyskane wartości przekładały się na rezystywność rzędu 1,5 $\Omega\mu\text{m}$ co jest zbliżone do rezystancji występującej pomiędzy mono i dwuwartstwą grafenową, bądź też granicami ziaren [322]. W podanym przypadku nie udało się przeprowadzić pełnej serii pomiarowej, aby potwierdzić uzyskany wynik.

4.6.2 Grafen na podłożu służącym do polaryzacji próbek wysokim gradientem potencjału [1]

W podrozdziale 4.6.1 zaprezentowano wyniki badań grafenu transferowanego na podłoże, na którym makroskopowo mogą zostać przeprowadzone pomiary Halla. Próbkę tą można również było wykorzystać do badań w trybie STP. Z punktu widzenia pomiarów w trybie STP wadą powyższej próbki jest duża odległość międzyelektrodowa, powodująca konieczność spolaryzowania próbek relatywnie dużymi napięciami, aby uzyskać możliwy do zaobserwowania rozkład potencjału. Rozwiązaniem powyższego problemu może być zastosowanie wieloelektrodowego mikroskopu STM, jednakże takie rozwiązanie jest kosztowne i poza możliwościami autora niniejszej rozprawy. Rozwiązaniem alternatywnym było zaprojektowanie odpowiednich podłoży, na które można było położyć badany materiał. W ten sposób, we współpracy z ITE w Warszawie zaprojektowano i wytworzono podłoża przedstawione w podrozdziale 1.4. We współpracy z PŁ i ponownie ITE wykonano transfer grafenu i połączenie kontaktów. W trakcie opisanych badań porównano właściwości grafenu, który po transferze poddano dwóm różnym procedurom – jedną próbkę dodatkowo wygrzano w 500°C w atmosferze argonu, druga próbka nie była wygrzana. Część badań nad powyższymi urządzeniami autor rozprawy przeprowadził w trakcie wyjazdu naukowego na IC w Londynie.

Za pomocą spektroskopii Ramana określono stan próbek. Widma Ramana próbek grafenu HSMG niewygrzanego oraz wygrzanego zaprezentowano odpowiednio na rys. 4.28a i 4.28b. Zaobserwowano mody D, G i 2D będące w relacji charakterystycznej dla grafenu [310]. W przypadku próbki niewygrzanej jej szerokość połówkowa jest poszerzona w porównaniu do „idealnego” grafenu eksfoliowanego [122]. Mogło to być spowodowane wzrostem CVD i transferem z wykorzystaniem PMMA [306], naprężeniami struktury [324]

lub też domieszkowaniem grafenu [305], niemniej w celu zweryfikowania rzeczywistej przyczyny takiego zachowania konieczne byłoby zastosowanie dodatkowego aparatu pomiarowego [305]. Różnice w parametrach modów G i 2D w wygrzanej próbce grafenowej



Rysunek 4.28: Spektroskopia Ramana grafenu HSMG przeniesionego na podłoża STP do polaryzacji próbek z dużymi gradientami potencjału. Na rys. 4.28a zaprezentowano widmo próbki niewygrzanej, natomiast na rys. 4.28b pokazano widmo próbki wygrzanej [współpraca dr hab. inż. Witold Kaczorowski, dr inż. Witold Szymański, PŁ; analiza danych własna].

((rys. 4.28b) również można wyjaśnić ze względu na zmiany właściwości elektrycznych i mechanicznych grafenu [122, 305, 306, 325]. Na podstawie relacji intensywności modów $I(D)/I(G)$ można przyjąć, że wygrzanie zaburzyło strukturę próbki. Należy zaznaczyć, że dotychczasowe doniesienia naukowe stwierdzały, że w warunkach atmosfery ochronnej czy też próżni, o ile nie przekroczono temperatury 500 do 700°C, nie obserwowano rozpadu grafenu [326–328]. Zmiany stanu próbki zaobserwowane w trakcie przeprowadzonych badań zostały przypisane do dodatkowych komponentów dopasowanych krzywą Lorentza w okolicach modów D i G. Te krzywe można przypisać pojawieniu się wiązań sp^3 charakterystycznych dla węgla amorficznego [325, 329, 330]. Biorąc powyższe pod uwagę założono, że zaobserwowane zmiany widma próbki wygrzanej można przypisać przede wszystkim do wygrzania PMMA, a nie do degradacji grafenu.

Wyniki obserwacji KPFM i SEM przedstawiono na rys. 4.29. Obserwacje przeprowadzone dokładnie w tych samych miejscach zarówno dla próbki niewygrzanej, jak i próbki wygrzanej. W każdym eksperymencie pokazano topografię powierzchni, CPD i obraz SEM. Na próbce wygrzanej widoczne były zmarszczki na względnie płaskiej powierzchni (rys. 4.29a). Zmarszczki mogły być spowodowane zarówno przez transfer, jak i pozostałości poprocesowe na powierzchni. Na obrazie CPD (rys. 4.29b) widoczne były dwa obszary, górny z lewej strony i dolny z prawej, ale z wyjątkiem obszaru zawierającego trzy najwyższe pozostałości poprocesowe nie widać zbyt dużego powiązania obrazu CPD z topografią powierzchni. Taka korelacja można natomiast zaobserwować porównując obraz CPD z obrazem SEM (rys. 4.29c). Jaśniejsze obszary na obrazie SEM można przypisać do monowarstwy grafenowej, gdy ciemniejsze obszary byłyby wtrąceniami dwuwarstw grafenowych. Wtrącenia takie są typowe dla grafenu CVD i były obserwowane w literaturze [280–282]. Histogram CPD pokazał różnicę 15 mV pomiędzy obszarami przypisanymi do monowarstwy i dwuwarstwy. Wartość ta wydaje się niedoszacowana w porównaniu z tą obserwowaną

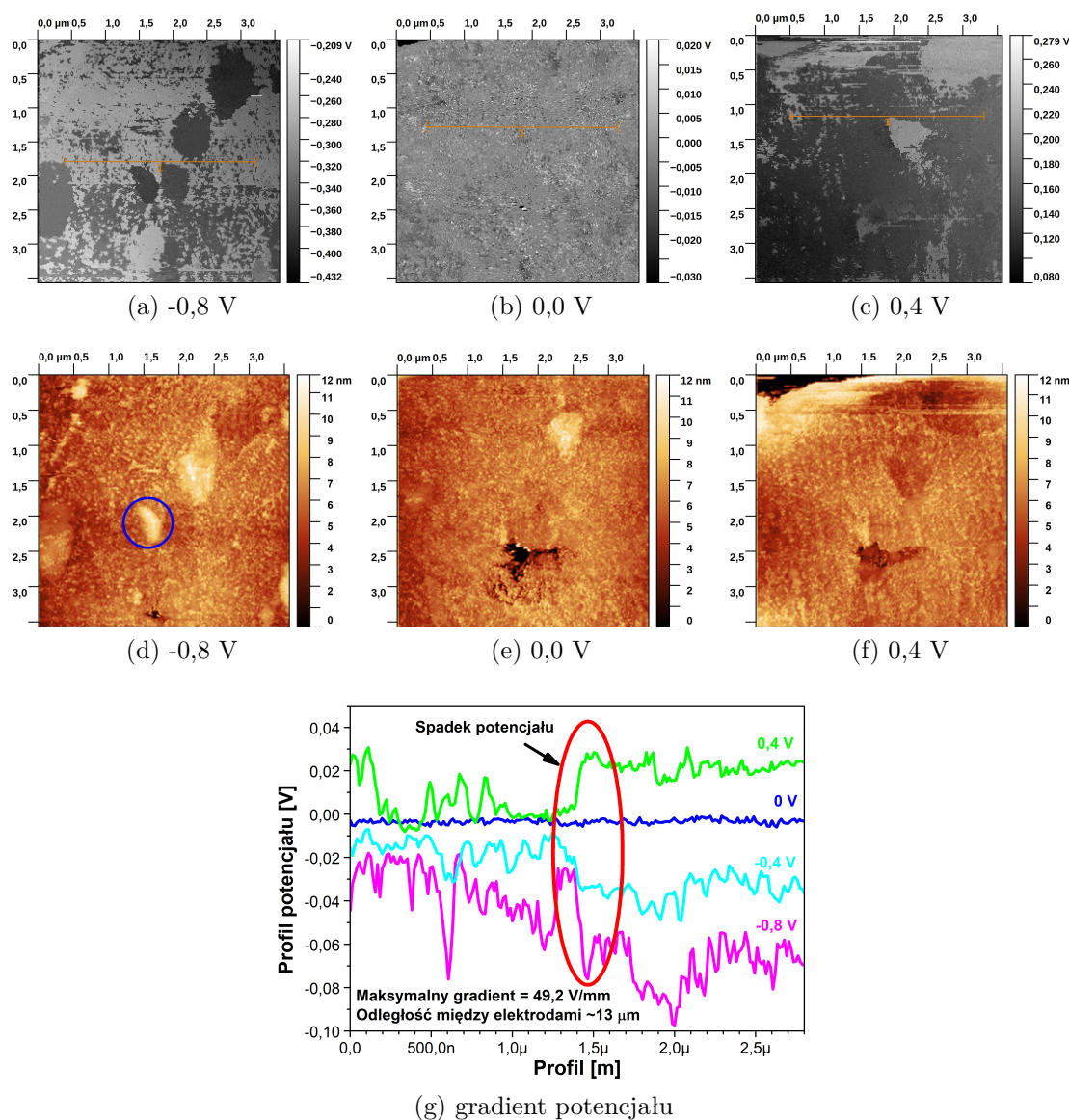
(a) Topografia, próbka niewygrzana (b) CPD, próbka niewygrzana (c) SEM, próbka niewygrzana

(d) Topografia, próbka wygrzana (e) CPD, próbka wygrzana (f) SEM, próbka wygrzana

Rysunek 4.29: Wyniki obrazowania KPFM próbek grafenu HSMG. Rys. 4.29a i 4.29b przedstawia próbki niewygrzaną, natomiast rys. 4.29d i 4.29e otrzymano na próbce wygrzanej. W obu przypadkach amplituda pobudzenia elektrycznego AC wynosiła 800 mV, a ostrze było podniesione na wysokość 50 nm. Dodatkowo do wyników KPFM, przedstawiono odpowiednio obrazy SEM dla próbki niewygrzanej oraz dla próbki wygrzanej (rys. 4.29c i 4.29f). Obszar wspólny z obrazowaniem KPFM zaznaczono czerwonym kwadratem [pomiar KPFM – badania własne; SEM – współpraca mgr inż. Piotr Kunicki].

są sferyczne twory zarówno na obrazie topografii powierzchni (rys. 4.29d), jak i na obrazie SEM (rys. 4.29f). Biorąc pod uwagę, że przeciętna rozdzielczość spektroskopii Ramana jest rzędu setek nanometrów, można przyjąć, że te struktury mogą być odpowiedzialne za sygnały charakterystyczne dla wiązań sp^3 , które zaobserwowano w widmie Ramana. Na histogramie CPD dla próbki wygrzanej wyodrębniono trzy komponenty. Dwa z nich można przypisać tak samo, jak w przypadku próbki niewygrzanej (mono- i dwuwarstwowej grafenowej). Trzeci komponent można przypisać do większych pozostałości poprocesowych widocznych na powierzchni grafenu. Należy zaznaczyć, że mniejsze twory są praktycznie niewidoczne na obrazach CPD, co może być spowodowane faktem, że ich praca wyjścia może być podobna do pracy wyjścia grafenu lub mogą one znajdować się pod przeniesionym grafenem. Na podstawie uzyskanych obrazów oszacowano pracę wyjścia wynoszącą 4,68 eV dla próbki niewygrzanej i 4,70 eV dla próbki wygrzanej.

Dla każdej z próbek wykonano serię pomiarów STP, które zaprezentowano na rys. 4.30 i 4.31. Maksymalne napięcie przyłożone do próbek wynosiło $\pm 0,8$ V. Biorąc pod uwagę rezystancję transferowanego grafenu zmierzoną pomiędzy elektrodami (359Ω dla próbki niewygrzanej i 163Ω dla próbki wygrzanej), $2 \times 47 \Omega$ rezystancji rezystorów ograniczających prąd wyjściowy z układu STP oraz odstęp między elektrodami dla obszarów mierzonych ($13 \mu\text{m}$ próbka niewygrzana i $40 \mu\text{m}$ próbka wygrzana; w przypadku próbki wygrzanej eksperyment przeprowadzono nie w samym środku elektrod pomiarowych), maksymalny gradient potencjału jaki uzyskano na próbkach wynosił 50 V/mm dla próbki niewygrzanej oraz $12,7 \text{ V/mm}$ w przypadku próbki wygrzanej.



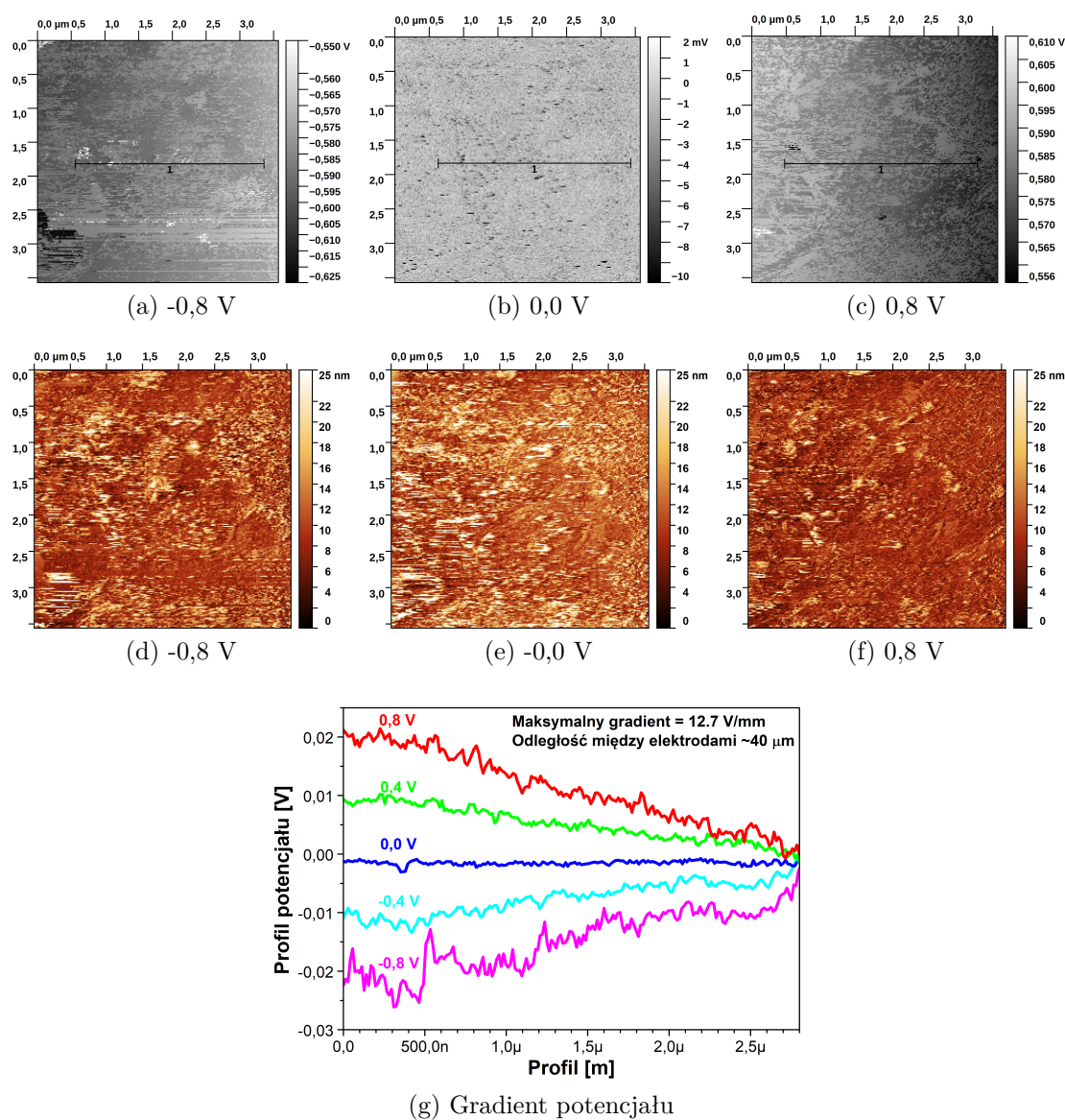
Rysunek 4.30: Wyniki badań STP dla próbki niewygrzanej grafenu HSMG. Rys. 4.30a, 4.30b i 4.30c ukazują topografię powierzchni, natomiast rys. 4.30d, 4.30e i 4.30f przedstawiają zmierzony potencjał powierzchniowy. Rys. 4.30g ukazuje przekroje potencjału powierzchniowego wykonane wzdłuż linii pokazanych na obrazach potencjału. Przekroje przesunięto na osiach dla zwiększenia czytelności [badania własne].

Na próbce niewygrzanej widoczne było więcej miejsc o większych spadkach potencjału w skanowanym obszarze w porównaniu do próbki wygrzanej (rys. 4.31). Te spadki potencjału widoczne w obszarach przekrojów zostały spowodowane pozostałościami poprocesowymi i są widoczne na obrazach topografii. Analizując spadki potencjału na próbce niewygrzanej oszacowano, że wnoszą one około $\sim 41,9 \Omega$ do całkowitej rezystancji próbki zmierzonej na jej zaciskach. Ekstrapolując tę wartość na cały obszar międzyelektrodowy otrzymano rezystancję równą $\sim 151 \Omega$. Tak znaczne niedoszacowanie względem 359Ω zmierzonych wcześniej może być spowodowane znacznie dłuższą efektywną drogą, aniżeli spodziewane $13 \mu\text{m}$, bądź też przez obecność centrów rozpraszania poza obserwowanym obszarem. Takim centrem rozpraszania mogą być pozostałości poprocesowe, które zaznaczono niebieskim kółkiem na rys. 4.30 bądź nieciągłościami powstałymi podczas skanowania, jak to pokazano na rys. 4.31a, 4.31b i 4.31c. Obecność większej ilości pozostałości poprocesowych jako centrów rozpraszania wydaje się bardziej prawdopodobna, aniżeli 3 razy dłuższa efektywna ścieżka przewodząca. Zauważmy, że spadek potencjału zaznaczony na rys. 4.30g wnosi około $18,9 \Omega$ na długości 42 nm . Ekstrapolując tę wartość na obszar międzyelektrodowy otrzymano $\sim 5,9 \text{ k}\Omega$ (lub $450 \Omega\mu\text{m}$), co jest wiele więcej, aniżeli początkowe 359Ω .

Na próbce wygrzanej zaobserwowano więcej, ale zdecydowanie mniejszych spadków potencjału w porównaniu do próbki niewygrzanej. To mogło być spowodowane znacznie bardziej rozwiniętą powierzchnią pokazaną na obrazach KPFM (rys. 4.29d), jak i STP (rys. 4.31a, 4.31b, 4.31c). Te mogą być spowodowane pozostałościami widocznymi po wygrzaniu i przypisanymi węglowi amorficznemu, który zaobserwowano na widmach Ramana. Rozkład potencjału zaobserwowany na obrazach wynosił około $7,8 \Omega$ do całkowitej rezystancji, co po ekstrapolacji na cały obszar międzyelektrodowy odpowiadało 86Ω , co oznacza niedoszacowane podobne jak dla próbki niewygrzanej. Dodatkowym źródłem takiego zachowania można przypisać węglowi bezpostaciowemu i jego wiązaniom sp^3 powstałymi po wygrzaniu PMMA.

Spadki potencjału zaobserwowane podczas powyższych badań wydają się wnosić zdecydowanie większą rezystancję, aniżeli te zaobserwowane na grafenie sublimowanym powstałym na SiC [322, 335], gdzie przeciętne otrzymane wartości mieściły się w zakresie 1 do $20 \Omega\mu\text{m}$ [322]. Warto zaznaczyć, że spadki potencjału w tych pracach przypisano do stopni atomowych występujących w SiC, interfejsom mono–dwuwarstw grafenowych lub zmarszczkom występujących na powierzchni. W trakcie przedstawionych badań natomiast źródłem wzrostu rezystancji mogły być defekty powierzchni, na której odbywał się wzrost, jak i metaliczne/polimerowe pozostałości powstałe po transferze grafenu. Zmarszczki, zwinięte fragmenty zmarszczek, jak i granice ziaren wynikających z transferu grafenu mogą wnosić rezystancje wynoszące aż do $200 \Omega\mu\text{m}$ [321–323]. Wyniki te są podobnego rzędu wielkości, co wartości uzyskane w trakcie tych badań.

W trakcie powyższych badań analizowano zachowanie warstwy grafenowej, która była duża w porównaniu do wielkości zastosowanych elektrod pomiarowych. Może to powodować, że prąd będzie płynął w mniej przewidywalny sposób, aniżeli pokazano to w trakcie badań. Problemy te można rozwiązać stosując dodatkowe techniki transferowe, jak te przedstawione przez A. Castellanos-Gomez i in. [59].



Rysunek 4.31: Wyniki badań STP dla próbki wygrzanej grafenu HSMG. Rys. 4.31a , 4.31b, 4.31c ukazują topografię powierzchni, natomiast rys. 4.31d, 4.31e, 4.31f przedstawiają zmierzony potencjał powierzchniowy. Rys. 4.31g ukazuje przekroje potencjału powierzchniowego wykonane wzdłuż linii pokazanych na obrazach potencjału. Przekroje przesunięto na osiach dla zwiększenia czytelności [badania własne].

Podsumowanie

Podczas realizacji poniższej rozprawy doktorskiej autor za cel nadrzędny obrał opracowanie metodyki charakteryzacji grafenowych przetworników nanoelektromechanicznych z wykorzystaniem technik mikroskopowych oraz technik spektroskopowych. Z uwagi na charakter Zakładu Nanometrologii WEMIF PWr, w którym autor wykonywał prace badawcze, istotnym elementem pracy było zaprojektowanie, wykonanie oraz uruchomienie mikroskopu STM. Ponadto autor skupił swoje działania na szeroko pojętej mikroskopii bliskich oddziaływań oraz spektroskopii Ramana.

Poniżej podsumowano zdefiniowane zadania projektowo-badawcze mające na celu realizację nadrzędnego celu rozprawy.

Zaprojektowanie i wykonanie próbek grafenowych przetworników nanoelektromechanicznych - membran grafenowych oraz grafenu osadzonego na podłożu elastycznym.

Autor rozprawy zaprojektował rodzinę podłoży zawierających mikrownęki pozwalające na wytworzenie struktur GNEMS zawieszonych nad mikrownęką o różnym kształcie i wymiarze. Podłoża te różniły się grubością użytego SiO_2 (90 nm lub 300 nm), bądź też głębokością mikrownęk (90 nm, 300 nm lub $1,4 \mu\text{m}$). Podłoża zostały wykonane we współpracy z ITE w Warszawie. Na te podłoża, we współpracy z IC/NPL, transferowany był grafen CVD. Niektóre z transferów grafenu na podłoża wykonywane były przez autora rozprawy.

Grafen na podłożach elastycznych wykonywany był we współpracy z PŁ. Część z tych próbek zawierały kontakty elektryczne wykonywane według projektu i przez autora rozprawy.

Zaprojektowanie i uruchomienie skaningowego mikroskopu tunelowego zdolnego do pomiaru warstw grafenowych.

Autor rozprawy skonstruował mikroskop STM, z wykorzystaniem którego możliwe było przeprowadzenie badań GNEMS. Budowa mikroskopu STM wynikała z niemożności przeprowadzenia porównywalnych badań za pomocą dostępnego sprzętu komercyjnego. Możliwe warianty skanowania to tryb skanującego ostrza, jak i ruchomej próbki. Autor

wdrożył do codziennej praktyki pomiarowej Zakładu Nanometrologii tryb STP, umożliwiający pomiar rozkładu potencjału na powierzchni próbki. Mikroskop STM wyposażono również w kamerę optyczną umożliwiającą bezproblemowe wyszukiwanie skanowanego obszaru o wymiarach pojedynczych mikrometrów.

W trakcie uruchamiania, jak i codziennych prac autor opracował narzędzia oraz procedury testowe służące do oceny jakości pracy mikroskopu STM, takie jak symulator złącza tunelowego - TJSE, eliminacja dryfu w osi Z za pomocą HRVS czy też ocena parametrów szumowych kart HV.

Zrealizowanie badań grafenowych układów mechanicznych zarówno za pomocą mikroskopii sił atomowych, jak i za pomocą mikroskopii tunelowej.

Wykonano szereg prac badawczych struktur grafenowych obejmujących GNEMS w formie membran grafenowych zawieszonych nad mikrownęką, grafenu swobodnie leżącego na podłożu, czy też grafenu przeniesionego na podłoża elastyczne. W tym celu wykorzystany został szereg technik mikroskopowych i spektroskopowych, takich jak skaningowa mikroskopia tunelowa, mikroskopia sił atomowych, mikroskopia optyczna, mikroskopia elektronowa czy też spektroskopia Ramana. Część z tych prac wymagała opracowania własnych urządzeń pomiarowych, nie tylko mikroskopu STM. Do takich urządzeń zaliczyć można układ do rozciągania materiałów przeniesionych na podłoża elastyczne czy układ do podgrzewania próbek w trakcie pomiarów. W ten sposób możliwa była realizacja tak zwanej mikroskopii korelacyjnej AFM czy też układ do trawienia ostrzy pomiarowych do STM. Należy zaznaczyć, że stworzone urządzenia pomiarowe można wykorzystać do badań praktycznie dowolnych materiałów.

Część wykonanych badań miała na celu scharakteryzowanie wybranych parametrów materiałowych grafenu i jego potencjalne zastosowanie jako materiał przetwornikowy. Pokazano również zostały wstępne wyniki możliwości zastosowania grafenu jako element przetwornikowy. Stosując wibrometr laserowy zarejestrowano przesunięcie częstotliwości rezonansowej membrany grafenowej w funkcji ciśnienia komory pomiarowej. W efekcie możliwe byłoby zastosowanie takiej membrany do jako próżniomierz. Rozciąganie grafenu na podłożu elastycznym ukazało jego możliwe zastosowanie jako element tensometryczny.

Wykazanie, że możliwe jest wyznaczenie właściwości elektrycznych i mechanicznych grafenowych układów elektromechanicznych za pomocą mikroskopii bliskich oddziaływań połączonej ze spektroskopią Ramana.

Autor rozprawy w ramach badań korelacyjnych rejestrował na strukturach GNEMS mapy CPD oraz mapy modów Ramana. Mapy CPD umożliwiają rejestrację zmian właściwości elektrycznych badanego materiału, natomiast mapy modów Ramana umożliwiają rejestrację zmian właściwości elektrycznych, jak i mechanicznych, z rozdzielczością przestrzenną dużo niższą, aniżeli w przypadku mikroskopii bliskich oddziaływań. Zestawiając razem obie te techniki możliwe jest określenie zarówno właściwości elektrycznych, jak i mechanicznych z satysfakcjonującą rozdzielczością.

Określenie źródła zmian właściwości elektrycznych oraz mechanicznych w grafenowych układach elektromechanicznych.

Autor rozprawy wykonując mapy CPD oraz mapy modów Ramana pokazał, że mikroskopia KPFM może zarejestrować pewne zmiany właściwości elektrycznych materiałów bez wykazywania ich właściwego źródła. Łącząc badania w trybie KPFM razem ze spektroskopią Ramana jest taka możliwość.

Biorąc pod uwagę ogół prac przedstawionych w rozprawie oraz powyższe podsumowanie można stwierdzić, że główny cel pracy został zrealizowany. Wykonanie wyżej wymienionych prac pozwoliło autorowi rozprawy na nawiązanie kontaktów i prowadzenie badań z wieloma wiodącymi ośrodkami, zagranicznymi, jak i krajowymi - IC w Londynie, NPL w Teddington, EPFL w Lozannie, ITE Warszawa, Politechnika Łódzka, ITME Warszawa. Prace te udokumentowano artykułami naukowymi z listy filadelfijskiej ([1, 46, 49, 55, 81, 82, 161, 183, 247]) lub też indeksowanymi w bazach Web of Science / Scopus ([44, 221]).

Można także stwierdzić, że prace badawcze autora stanowiły przyczynek do kontynuacji badań nad materiałami 2D w Zakładzie Nanometrologii [336].

Zrealizowane badania były również przedstawiane na konferencjach naukowych krajowych, jak i zagranicznych. Na dwóch z nich, autor uzyskał następujące wyróżnienia:

- 2 miejsce w konkursie na najlepszą prezentację plakatomą („*Kelvin Probe Force Microscopy of High Strength Metallurgical Graphene transferred on Low-density polyethylene*”) wśród młodych naukowców (do 35 roku życia) na konferencji Smart Engineering of New Materials, SENM 2015, Łódź, Poland, 22 – 25 June 2015.
- 3 miejsce w konkursie na najlepszą prezentację plakatomą („*Wytwarzanie i pomiary membran grafenowych na podłożu SiO₂*”) na I Krajowej Konferencji „Grafen i inne materiały 2D”, Szczecin, Polska, 27 - 29 września 2015 r.

Przedstawione w rozprawie badania były finansowane w ramach projektu naukowego TEAM (*High-resolution Force and Mass Metrology using actuated MEMS/NEMS devices* - Wysokorozdzielcza metrologia zmian siły i masy za pomocą urządzeń typu MEMS/NEMS; grant nr TEAM/2012-9/3) finansowanego przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej. Prace te były kontynuowane w ramach projektu PRELUDIUM 9 (*Badania właściwości grafenowych układów nanoelektromechanicznych za pomocą mikroskopii bliskich oddziaływań i spektroskopii Ramana*; grant nr 2015/17/N/ST7/03850) finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, którego autor rozprawy był kierownikiem.

Literatura

- [1] **K. Gajewski**, P. Kunicki, A. Sierakowski, W. Szymański, W. Kaczorowski, P. Niedzielski, S. Ramadan, O. Shaforost, N. Klein, L. Hao, and T. Gotszalk, “High-resolution, spatially-resolved surface potential investigations of high-strength metallurgical graphene using scanning tunnelling potentiometry,” Microelectronic Engineering, vol. 212, pp. 1–8, 2019.
- [2] K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, I. Grigorieva, and A. Firsov, “Electric field in atomically thin carbon films,” Science, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [3] J. Boardman, I. E. S. Edwards, N. G. L. Hammond, and E. Sollberger, eds., The Cambridge Ancient History, vol. 3, Part 1. Cambridge University Press, second ed., 1982. Cambridge Histories Online.
- [4] H. Petroski, The Pencil: A History of Design and Circumstance. Knopf, 1990.
- [5] P. Wallace, “The band theory of graphite,” Physical Review, vol. 71, no. 9, pp. 622–634, 1947.
- [6] J. McClure, “Band structure of graphite and de haas-van alphen effect,” Physical Review, vol. 108, no. 3, pp. 612–618, 1957.
- [7] J. Slonczewski and P. Weiss, “Band structure of graphite,” Physical Review, vol. 109, no. 2, pp. 272–279, 1958.
- [8] A. Geim and K. Novoselov, “The rise of graphene,” Nature Materials, vol. 6, no. 3, pp. 183–191, 2007.
- [9] H. Boehm, A. Clauss, G. Fischer, and U. Hofmann, “Dünnste kohlenstoff-folien,” Zeitschrift für Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences, vol. 17, no. 3, pp. 150–153, 1962.
- [10] A. Krishnan, E. Dujardin, M. Treacy, J. Hugdahl, S. Lynam, and T. Ebbesen, “Graphitic cones and the nucleation of curved carbon surfaces,” Nature, vol. 388, no. 6641, pp. 451–454, 1997.
- [11] X. Lu, H. Huang, N. Nemchuk, and R. Ruoff, “Patterning of highly oriented pyrolytic graphite by oxygen plasma etching,” Applied Physics Letters, vol. 75, no. 2, pp. 193–195, 1999.
- [12] P. Miró, M. Audiffred, and T. Heine, “An atlas of two-dimensional materials,” Chemical Society Reviews, vol. 43, no. 18, pp. 6537–6554, 2014.
- [13] A. Castro Neto, F. Guinea, N. Peres, K. Novoselov, and A. Geim, “The electronic properties of graphene,” Reviews of Modern Physics, vol. 81, no. 1, pp. 109–162, 2009.

-
- [14] K. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. Morozov, H. Stormer, U. Zeitler, J. Maan, G. Boebinger, P. Kim, and A. Geim, "Room-temperature quantum hall effect in graphene," *Science*, vol. 315, no. 5817, p. 1379, 2007.
- [15] A. Tzalenchuk, S. Lara-Avila, A. Kalaboukhov, S. Paolillo, M. Syväjärvi, R. Yakimova, O. Kazakova, T. Janssen, V. Fal'Ko, and S. Kubatkin, "Towards a quantum resistance standard based on epitaxial graphene," *Nature Nanotechnology*, vol. 5, no. 3, pp. 186–189, 2010.
- [16] M. Woszczyna, M. Friedemann, T. Dziomba, T. Weimann, and F. Ahlers, "Graphene p-n junction arrays as quantum-hall resistance standards," *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 2, 2011.
- [17] K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, M. Katsnelson, I. Grigorieva, S. Dubonos, and A. Firsov, "Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene," *Nature*, vol. 438, no. 7065, pp. 197–200, 2005.
- [18] M. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, and P. Kim, "Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons," *Physical Review Letters*, vol. 98, no. 20, 2007.
- [19] Y.-W. Son, M. Cohen, and S. Louie, "Energy gaps in graphene nanoribbons," *Physical Review Letters*, vol. 97, no. 21, 2006.
- [20] S.-E. Zhu, S. Yuan, and G. Janssen, "Optical transmittance of multilayer graphene," *EPL*, vol. 108, no. 1, 2014.
- [21] W. Bao, J. Wan, X. Han, X. Cai, H. Zhu, D. Kim, D. Ma, Y. Xu, J. Munday, H. Drew, M. Fuhrer, and L. Hu, "Approaching the limits of transparency and conductivity in graphitic materials through lithium intercalation," *Nature Communications*, vol. 5, 2014.
- [22] R. Nair, P. Blake, A. Grigorenko, K. Novoselov, T. Booth, T. Stauber, N. Peres, and A. Geim, "Fine structure constant defines visual transparency of graphene," *Science*, vol. 320, no. 5881, p. 1308, 2008.
- [23] C. Soldano, A. Mahmood, and E. Dujardin, "Production, properties and potential of graphene," *Carbon*, vol. 48, no. 8, pp. 2127–2150, 2010.
- [24] P. Blake, E. Hill, A. Castro Neto, K. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. Booth, and A. Geim, "Making graphene visible," *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 6, 2007.
- [25] K. Novoselov, V. Fal'Ko, L. Colombo, P. Gellert, M. Schwab, and K. Kim, "A roadmap for graphene," *Nature*, vol. 490, no. 7419, pp. 192–200, 2012.
- [26] A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. Lau, "Superior thermal conductivity of single-layer graphene," *Nano Letters*, vol. 8, no. 3, pp. 902–907, 2008.
- [27] A. Balandin, "Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials," *Nature Materials*, vol. 10, no. 8, pp. 569–581, 2011.

-
- [28] Y.-J. Yu, M. Han, S. Berciaud, A. Georgescu, T. Heinz, L. Brus, K. Kim, and P. Kim, "High-resolution spatial mapping of the temperature distribution of a joule self-heated graphene nanoribbon," Applied Physics Letters, vol. 99, no. 18, 2011.
- [29] M. Rudek, Zastosowania mikroskopii bliskich oddziaływań w metrologii układów klasy „Beyond CMOS,” i „More than Moore”. Rozprawa doktorska, Politechnika Wrocławska, 2019.
- [30] P. Avouris and C. Dimitrakopoulos, "Graphene: Synthesis and applications," Materials Today, vol. 15, no. 3, pp. 86–97, 2012.
- [31] W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina, and Y. Kang, "Synthesis of graphene and its applications: A review," Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, vol. 35, no. 1, pp. 52–71, 2010.
- [32] J. Coleman, "Liquid exfoliation of defect-free graphene," Accounts of Chemical Research, vol. 46, no. 1, pp. 14–22, 2013.
- [33] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. Blighe, Z. Sun, S. De, I. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. Gun'ko, J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. Ferrari, and J. Coleman, "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite," Nature Nanotechnology, vol. 3, no. 9, pp. 563–568, 2008.
- [34] M. Matsumoto, Y. Saito, C. Park, T. Fukushima, and T. Aida, "Ultrahigh-throughput exfoliation of graphite into pristine 'single-layer' graphene using microwaves and molecularly engineered ionic liquids," Nature Chemistry, vol. 7, no. 9, pp. 730–736, 2015.
- [35] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, N. Alexei, M. Conrad, P. First, and W. De Heer, "Ultrathin epitaxial graphite: 2d electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics," Journal of Physical Chemistry B, vol. 108, no. 52, pp. 19912–19916, 2004.
- [36] K. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. Kellogg, L. Ley, J. McChesney, T. Ohta, S. Reshanov, J. Röhrl, E. Rotenberg, A. Schmid, D. Waldmann, H. Weber, and T. Seyller, "Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide," Nature Materials, vol. 8, no. 3, pp. 203–207, 2009.
- [37] J. Hass, F. Varchon, J. Millán-Otoya, M. Sprinkle, N. Sharma, W. De Heer, C. Berger, P. First, L. Magaud, and E. Conrad, "Why multilayer graphene on 4h-sic(000-1) behaves like a single sheet of graphene," Physical Review Letters, vol. 100, no. 12, 2008.
- [38] S. Zhou, G.-H. Gweon, A. Fedorov, P. First, W. De Heer, D.-H. Lee, F. Guinea, A. Castro Neto, and A. Lanzara, "Substrate-induced bandgap opening in epitaxial graphene," Nature Materials, vol. 6, no. 10, pp. 770–775, 2007.
- [39] W. Strupinski, K. Grodecki, A. Wyszomolek, R. Stepniewski, T. Szkopek, P. Gaskell, A. Grüneis, D. Haberer, R. Bozek, J. Krupka, and J. Baranowski, "Graphene epitaxy

- by chemical vapor deposition on sic,” Nano Letters, vol. 11, no. 4, pp. 1786–1791, 2011.
- [40] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. Banerjee, L. Colombo, and R. Ruoff, “Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils,” Science, vol. 324, no. 5932, pp. 1312–1314, 2009.
- [41] K. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Lee, J. Kim, K. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, and B. Hong, “Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes,” Nature, vol. 457, no. 7230, pp. 706–710, 2009.
- [42] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y. Song, Y.-J. Kim, K. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B. Hong, and S. Iijima, “Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes,” Nature Nanotechnology, vol. 5, no. 8, pp. 574–578, 2010.
- [43] **K. Gajewski**, Badania właściwości grafenu. praca dyplomowa magisterska, Wrocław, Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej, 2011.
- [44] **K. Gajewski**, T. Gotszalk, A. Sierakowski, P. Janus, and P. Grabiec, “Microfabricated support structures for investigations of mechanical and electrical graphene properties,” in Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, vol. 8902, 2013.
- [45] C. F. Moldovan, Enabling High Frequency Reconfigurable Functions with Graphene. Rozprawa doktorska, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2016.
- [46] T. Hallam, C. Moldovan, **K. Gajewski**, A. Ionescu, and G. Duesberg, “Large area suspended graphene for nano-mechanical devices,” Physica Status Solidi (B) Basic Research, vol. 252, no. 11, pp. 2429–2432, 2015.
- [47] S. Kumar, N. McEvoy, H.-Y. Kim, K. Lee, N. Peltekis, E. Rezvani, H. Nolan, A. Weidlich, R. Daly, and G. Duesberg, “Cvd growth and processing of graphene for electronic applications,” Physica Status Solidi (B) Basic Research, vol. 248, no. 11, pp. 2604–2608, 2011.
- [48] S. Goniszewski, CVD Graphene: Growth, Transfer, Properties and Device Applications. Rozprawa doktorska, Imperial College London, 2016.
- [49] S. Goniszewski, J. Gallop, M. Adabi, **K. Gajewski**, O. Shaforost, N. Klein, A. Sierakowski, J. Chen, Y. Chen, T. Gotszalk, and L. Hao, “Self-supporting graphene films and their applications,” IET Circuits, Devices and Systems, vol. 9, no. 6, pp. 420–427, 2015.
- [50] I. Pasternak, A. Krajewska, K. Grodecki, I. Jozwik-Biala, K. Sobczak, and W. Strupinski, “Graphene films transfer using marker-frame method,” AIP Advances, vol. 4, no. 9, 2014.

- [51] T. Ciuk, I. Pasternak, A. Krajewska, J. Sobieski, P. Caban, J. Szmidt, and W. Strupinski, "Properties of chemical vapor deposition graphene transferred by high-speed electrochemical delamination," Journal of Physical Chemistry C, vol. 117, no. 40, pp. 20833–20837, 2013.
- [52] P. Kula, R. Pietrasik, K. Dybowski, R. Atraszkiewicz, Ł. Kaczmarek, W. Szymański, P. Niedzielski, D. Nowak, and W. Modrzyk, "The growth of a polycrystalline graphene from a liquid phase," in Technical Proceedings of the 2013 NSTI Nanotechnology Conference and Expo, NSTI-Nanotech 2013, vol. 1, pp. 210–212, 2013.
- [53] P. Kula, A. Rzepkowski, R. Pietrasik, R. Atraszkiewicz, K. Dybowski, and W. Modrzyk, "Method of producing graphene from liquid metal," May 7 2015. US Patent App. 14/069,731.
- [54] W. Modrzyk, P. Kula, A. Rzepkowski, R. Pietrasik, R. Atraszkiewicz, and K. Dybowski, "Method of producing graphene on a liquid metal," June 8 2016. EP Patent 2,865,646.
- [55] **K. Gajewski**, W. Szymański, P. Niedzielski, and T. Gotszalk, "Kelvin probe force microscopy investigations of high strength metallurgical graphene transferred on low-density polyethylene," Microelectronic Engineering, vol. 157, pp. 71–77, 2016.
- [56] Q. Yu, J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, Y. Chen, and S.-S. Pei, "Graphene segregated on ni surfaces and transferred to insulators," Applied Physics Letters, vol. 93, no. 11, 2008.
- [57] J. Kang, D. Shin, S. Bae, and B. Hong, "Graphene transfer: Key for applications," Nanoscale, vol. 4, no. 18, pp. 5527–5537, 2012.
- [58] X. Li, Y. Zhu, W. Cai, M. Borysiak, B. Han, D. Chen, R. Piner, L. Colomba, and R. Ruoff, "Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes," Nano Letters, vol. 9, no. 12, pp. 4359–4363, 2009.
- [59] A. Castellanos-Gomez, M. Buscema, R. Molenaar, V. Singh, L. Janssen, H. Van Der Zant, and G. Steele, "Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping," 2D Materials, vol. 1, no. 1, 2014.
- [60] **K. Gajewski**, P. Kunicki, A. Szumska, I. Pasternak, A. Krajewska, W. Strupinski, and T. Gotszalk, "Wytwarzanie i pomiary membran grafenowych na podłożu SiO_2 ," in I Krajowa Konferencja „Grafen i inne materiały 2D” 1st Polish Conference „Graphene and 2D materials” Szczecin, 27-29 września 2015 r., 2015.
- [61] **K. Gajewski**, A. Szumska, P. Kunicki, S. Goniszewski, L. Hao, A. Sierakowski, P. Grabiec, and T. Gotszalk, "Design and fabrication of the graphene membranes on the advanced fomamet substrates," in 41st Micro and Nano Engineering, The Hague, The Netherlands, 21-24 September 2015, 2015.
- [62] A. Agarwal and J. Lang, Foundations of Analog and Digital Electronic Circuits. Elsevier, 2005.

-
- [63] M. Richter, "Electrochemiluminescence (ecl)," Chemical Reviews, vol. 104, no. 6, pp. 3003–3036, 2004.
- [64] M. Li, H. Tang, and M. Roukes, "Ultra-sensitive nems-based cantilevers for sensing, scanned probe and very high-frequency applications," Nature Nanotechnology, vol. 2, no. 2, pp. 114–120, 2007.
- [65] M. Antonisse and D. Reinhoudt, "Potentiometric anion selective sensors," Electroanalysis, vol. 11, no. 14, pp. 1035–1048, 1999.
- [66] K. Ekinici and M. Roukes, "Nanoelectromechanical systems," Review of Scientific Instruments, vol. 76, no. 6, 2005.
- [67] K. Ekinici, Y. Yang, X. Huang, and M. Roukes, "Balanced electronic detection of displacement in nanoelectromechanical systems," Applied Physics Letters, vol. 81, no. 12, pp. 2253–2255, 2002.
- [68] K. Nieradka, K. Kapczyńska, J. Rybka, T. Lipiński, P. Grabiec, M. Skowicki, and T. Gotszalk, "Microcantilever array biosensors for detection and recognition of gram-negative bacterial endotoxins," Sensors and Actuators, B: Chemical, vol. 198, pp. 114–124, 2014.
- [69] K. Nieradka, G. Małozieć, D. Kopiec, P. Grabiec, P. Janus, A. Sierakowski, and T. Gotszalk, "Expanded beam deflection method for simultaneous measurement of displacement and vibrations of multiple microcantilevers," Review of Scientific Instruments, vol. 82, no. 10, 2011.
- [70] M. Moczala, K. Kwoka, T. Piasecki, P. Kunicki, A. Sierakowski, and T. Gotszalk, "Fabrication and characterization of micromechanical bridges with strain sensors deposited using focused electron beam induced technology," Microelectronic Engineering, vol. 176, pp. 111–115, 2017.
- [71] M. Moczala, A. Sierakowski, M. Babij, K. Kwoka, R. Dobrowolski, J. Radojewski, T. Piasecki, and T. Gotszalk, "Resolution improvement in electromagnetically actuated wheatstone bridge configuration micromechanical resonators," Sensors and Actuators, A: Physical, vol. 284, pp. 181–185, 2018.
- [72] M. Moczala, Metrologia zmian masy z zastosowaniem układów MEMS. Rozprawa doktorska, Wrocław, Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej, 2016.
- [73] D. Kopiec, Właściwości i zastosowania układów mikro- i nanomechanicznych w pomiarach nanosił. Rozprawa doktorska, Politechnika Wrocławska, 2015.
- [74] J. Bunch, A. Van Der Zande, S. Verbridge, I. Frank, D. Tanenbaum, J. Parpia, H. Craighead, and P. McEuen, "Electromechanical resonators from graphene sheets," Science, vol. 315, no. 5811, pp. 490–493, 2007.

-
- [75] C. Chen, S. Rosenblatt, K. Bolotin, W. Kalb, P. Kim, I. Kymissis, H. Stormer, T. Heinz, and J. Hone, "Performance of monolayer graphene nanomechanical resonators with electrical readout," Nature Nanotechnology, vol. 4, no. 12, pp. 861–867, 2009.
 - [76] S. Shivaraman, R. Barton, X. Yu, J. Alden, L. Herman, M. Chandrashekhhar, J. Park, P. McEuen, J. Parpia, H. Craighead, and M. Spencer, "Free-standing epitaxial graphene," Nano Letters, vol. 9, no. 9, pp. 3100–3105, 2009.
 - [77] R. Barton, B. Ilic, A. Van Der Zande, W. Whitney, P. McEuen, J. Parpia, and H. Craighead, "High, size-dependent quality factor in an array of graphene mechanical resonators," Nano Letters, vol. 11, no. 3, pp. 1232–1236, 2011.
 - [78] J. Zhao, G. Wang, R. Yang, X. Lu, M. Cheng, C. He, G. Xie, J. Meng, D. Shi, and G. Zhang, "Tunable piezoresistivity of nanographene films for strain sensing," ACS Nano, vol. 9, no. 2, pp. 1622–1629, 2015.
 - [79] X. He, N. Tang, X. Sun, L. Gan, F. Ke, T. Wang, F. Xu, X. Wang, X. Yang, W. Ge, and B. Shen, "Tuning the graphene work function by uniaxial strain," Applied Physics Letters, vol. 106, no. 4, 2015.
 - [80] H. Hosseinzadegan, C. Todd, A. Lal, M. Pandey, M. Levendorf, and J. Park, "Graphene has ultra high piezoresistive gauge factor," in Proceedings of the IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS), pp. 611–614, 2012.
 - [81] **K. Gajewski**, S. Goniszewski, A. Szumska, M. Moczala, P. Kunicki, J. Gallop, N. Klein, L. Hao, and T. Gotszalk, "Raman spectroscopy and kelvin probe force microscopy characteristics of the cvd suspended graphene," Diamond and Related Materials, vol. 64, pp. 27–33, 2016.
 - [82] **K. Gajewski**, W. Szymański, W. Kaczorowski, P. Niedzielski, and T. Gotszalk, "Quasi in-situ observation of the elastic properties changes of the graphene–low-density polyethylene composites," Diamond and Related Materials, vol. 82, pp. 143–149, 2018.
 - [83] S. Timoshenko, Vibration problems in engineering 2nd Edition. D. Van Nostrand Company, Inc., 1937.
 - [84] S. Timoshenko and S. Woinowsky-Krieger, Theory of Plates and Shells, 2nd Ed. McGraw-Hill, 1959.
 - [85] J. Reddy, Theory and Analysis of Elastic Plates and Shells, Second Edition. Series in Systems and Control, Taylor & Francis, 2006.
 - [86] O. Brand, I. Dufour, S. Heinrich, S. Heinrich, F. Josse, G. Fedder, J. Korvink, C. Hierold, and O. Tabata, Resonant MEMS: Fundamentals, Implementation, and Application. Advanced Micro and Nanosystems, Wiley, 2015.
 - [87] M. Poot and H. Van Der Zant, "Nanomechanical properties of few-layer graphene membranes," Applied Physics Letters, vol. 92, no. 6, 2008.

-
- [88] C. Lee, X. Wei, J. Kysar, and J. Hone, "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene," Science, vol. 321, no. 5887, pp. 385–388, 2008.
- [89] K. Zhang, M. Poss, P.-J. Chen, and S. Tawfick, "Strengthening nickel by in situ graphene synthesis," Advanced Engineering Materials, vol. 19, no. 12, 2017.
- [90] N. Clark, A. Oikonomou, and A. Vijayaraghavan, "Ultrafast quantitative nanomechanical mapping of suspended graphene," Physica Status Solidi (B) Basic Research, vol. 250, no. 12, pp. 2672–2677, 2013.
- [91] M. Annamalai, S. Mathew, M. Jamali, D. Zhan, and M. Palaniapan, "Elastic and nonlinear response of nanomechanical graphene devices," Journal of Micromechanics and Microengineering, vol. 22, no. 10, 2012.
- [92] U. Komaragiri, M. Begley, and J. Simmonds, "The mechanical response of freestanding circular elastic films under point and pressure loads," Journal of Applied Mechanics, Transactions ASME, vol. 72, no. 2, pp. 203–212, 2005.
- [93] B. Hauer, C. Doolin, K. Beach, and J. Davis, "A general procedure for thermomechanical calibration of nano/micro-mechanical resonators," Annals of Physics, vol. 339, pp. 181–207, 2013.
- [94] J. Bunch, S. Verbridge, J. Alden, A. Van Der Zande, J. Parpia, H. Craighead, and P. McEuen, "Impermeable atomic membranes from graphene sheets," Nano Letters, vol. 8, no. 8, pp. 2458–2462, 2008.
- [95] J. Lee, Z. Wang, K. He, J. Shan, and P.-L. Feng, "High frequency mos2 nanomechanical resonators," ACS Nano, vol. 7, no. 7, pp. 6086–6091, 2013.
- [96] A. Castellanos-Gomez, V. Singh, H. Van Der Zant, and G. Steele, "Mechanics of freely-suspended ultrathin layered materials," Annalen der Physik, vol. 527, no. 1-2, pp. 27–44, 2015.
- [97] I. Frank, D. Tanenbaum, A. Van Der Zande, and P. McEuen, "Mechanical properties of suspended graphene sheets," Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, vol. 25, no. 6, pp. 2558–2561, 2007.
- [98] J. Withers and D. Aston, "Nanomechanical measurements with afm in the elastic limit," Advances in Colloid and Interface Science, vol. 120, no. 1-3, pp. 57–67, 2006.
- [99] Q.-Y. Lin, G. Jing, Y.-B. Zhou, Y.-F. Wang, J. Meng, Y.-Q. Bie, D.-P. Yu, and Z.-M. Liao, "Stretch-induced stiffness enhancement of graphene grown by chemical vapor deposition," ACS Nano, vol. 7, no. 2, pp. 1171–1177, 2013.
- [100] W. Thomson, "Xxxi. the bakerian lecture.-on the electro-dynamic qualities of metals," Philosophical Transactions of the Royal Society of London, no. 146, pp. 649–751, 1856.

-
- [101] C. Wheatstone, “Xiii. the bakerian lecture.—an account of several new instruments and processes for determining the constants of a voltaic circuit,” Philosophical Transactions of the Royal Society of London, no. 133, pp. 303–327, 1843.
- [102] H. Bau, N. DeRooij, B. Kloeck, W. Göpel, J. Hesse, and J. Zemel, Sensors, Mechanical Sensors. Sensors, Wiley, 2008.
- [103] E. Simmons, “Material testing apparatus,” Feb. 2 1940. US2292549A.
- [104] A. Ruge, “Strain gauge,” Sept. 9 1939. US2350972A.
- [105] H. Rolnick, “Tension coefficient of resistance of metals,” Physical Review, vol. 36, no. 3, pp. 506–512, 1930.
- [106] J. Zhao, G.-Y. Zhang, and D.-X. Shi, “Review of graphene-based strain sensors,” Chinese Physics B, vol. 22, no. 5, 2013.
- [107] R. Hull and I. I. service), Properties of Crystalline Silicon. EMIS datareviews series, INSPEC, the Institution of Electrical Engineers, 1999.
- [108] S. Beeby, MEMS Mechanical Sensors. Artech House Microelectromechanical Systems, Artech House, 2004.
- [109] M. Amjadi, K.-U. Kyung, I. Park, and M. Sitti, “Stretchable, skin-mountable, and wearable strain sensors and their potential applications: A review,” Advanced Functional Materials, vol. 26, no. 11, pp. 1678–1698, 2016.
- [110] M. Friedemann, K. Pierz, R. Stosch, and F. Ahlers, “Graphene on gallium arsenide: Engineering the visibility,” Applied Physics Letters, vol. 95, no. 10, 2009.
- [111] A. Smekal, “Zur quantentheorie der dispersion,” Die Naturwissenschaften, vol. 11, no. 43, pp. 873–875, 1923.
- [112] C. V. Raman, “A new radiation,” Indian Journal of Physics, vol. 2, pp. 387–398, 1928.
- [113] J. Chalmers, H. Edwards, and M. Hargreaves, Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science. Wiley, 2011.
- [114] P. Larkin, Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation. 2011.
- [115] M. Pimenta, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, L. Cançado, A. Jorio, and R. Saito, “Studying disorder in graphite-based systems by raman spectroscopy,” Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 9, no. 11, pp. 1276–1291, 2007.
- [116] L. Malard, M. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. Dresselhaus, “Raman spectroscopy in graphene,” Physics Reports, vol. 473, no. 5-6, pp. 51–87, 2009.
- [117] S. Berciaud, S. Ryu, L. Brus, and T. Heinz, “Probing the intrinsic properties of exfoliated graphene: Raman spectroscopy of free-standing monolayers,” Nano Letters, vol. 9, no. 1, pp. 346–352, 2009.

-
- [118] A. Ferrari, J. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. Novoselov, S. Roth, and A. Geim, "Raman spectrum of graphene and graphene layers," Physical Review Letters, vol. 97, no. 18, 2006.
- [119] A. Ferrari, "Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects," Solid State Communications, vol. 143, no. 1-2, pp. 47–57, 2007.
- [120] R. Wang, S. Wang, D. Zhang, Z. Li, Y. Fang, and X. Qiu, "Control of carrier type and density in exfoliated graphene by interface engineering," ACS Nano, vol. 5, no. 1, pp. 408–412, 2011.
- [121] C. Casiraghi, S. Pisana, K. Novoselov, A. Geim, and A. Ferrari, "Raman fingerprint of charged impurities in graphene," Applied Physics Letters, vol. 91, no. 23, 2007.
- [122] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. Saha, U. Waghmare, K. Novoselov, H. Krishnamurthy, A. Geim, A. Ferrari, and A. Sood, "Monitoring dopants by raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor," Nature Nanotechnology, vol. 3, no. 4, pp. 210–215, 2008.
- [123] J.-U. Lee, D. Yoon, and H. Cheong, "Estimation of young's modulus of graphene by raman spectroscopy," Nano Letters, vol. 12, no. 9, pp. 4444–4448, 2012.
- [124] M. Huang, H. Yan, C. Chen, D. Song, T. Heinz, and J. Hone, "Phonon softening and crystallographic orientation of strained graphene studied by raman spectroscopy," Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, vol. 106, no. 18, pp. 7304–7308, 2009.
- [125] D. Mafra, G. Samsonidze, L. Malard, D. Elias, J. Brant, F. Plentz, E. Alves, and M. Pimenta, "Determination of la and to phonon dispersion relations of graphene near the dirac point by double resonance raman scattering," Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, vol. 76, no. 23, 2007.
- [126] H. Bnceuontr, "Sur les radiations emises par phosphorescence," Comptes Rendus, vol. 122, p. 420, 1896.
- [127] R. Earhart, "The discharge of electricity through gases at various temperatures," Physical Review (Series I), vol. 31, no. 6, pp. 652–661, 1910.
- [128] F. Rother, "Über den austritt von elektronen aus kalten metallen," Annalen der Physik, vol. 386, no. 20, pp. 317–372, 1926.
- [129] R. H. Fowler and L. Nordheim, "Electron emission in intense electric fields," Proceedings of the Royal Society A, vol. 119, no. 781, pp. 173 – 181, 1928.
- [130] G. Gamow, "Zur quantentheorie des atomkernes," Zeitschrift für Physik, vol. 51, no. 3-4, pp. 204–212, 1928.
- [131] L. Esaki, "New phenomenon in narrow germanium p-n junctions [3]," Physical Review, vol. 109, no. 2, pp. 603–604, 1958.

- [132] M. Knoll and E. Ruska, "Das elektronenmikroskop," Zeitschrift für Physik, vol. 78, no. 5-6, pp. 318–339, 1932. cited By 218.
- [133] M. von Ardenne, "Improvements in electron microscopes," Aug. 9 1935. GB511204 (A).
- [134] R. Young, "Field emission ultramicrometer," Review of Scientific Instruments, vol. 37, no. 3, pp. 275–278, 1966.
- [135] R. Young, J. Ward, and F. Scire, "The topografiner: An instrument for measuring surface microtopography," Review of Scientific Instruments, vol. 43, no. 7, pp. 999–1011, 1972.
- [136] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, "Vacuum tunneling," Physica B+C, vol. 109-110, no. C, pp. 2075–2077, 1982.
- [137] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, "Tunneling through a controllable vacuum gap," Applied Physics Letters, vol. 40, no. 2, pp. 178–180, 1982.
- [138] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, "Surface studies by scanning tunneling microscopy," Physical Review Letters, vol. 49, no. 1, pp. 57–61, 1982.
- [139] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, " 7×7 reconstruction on si(111) resolved in real space," Physical Review Letters, vol. 50, no. 2, pp. 120–123, 1983.
- [140] G. Binnig, C. Quate, and C. Gerber, "Atomic force microscope," Physical Review Letters, vol. 56, no. 9, pp. 930–933, 1986.
- [141] C. Chen, Introduction to Scanning Tunneling Microscopy. Oxford Series in Optical and Imaging Sciences, Oxford University Press, 1993.
- [142] B. Bleaney, "Microwave spectroscopy in oxford: The first decade part i: Microwave gas spectroscopy," Contemporary Physics, vol. 25, no. 4, pp. 315–329, 1984.
- [143] D. Walmsley, "Pre-microscope tunnelling - inspiration or constraint?," Surface Science, vol. 181, no. 1-2, pp. 1–26, 1987.
- [144] J. Tersoff and D. Hamann, "Theory of the scanning tunneling microscope," Physical Review B, vol. 31, no. 2, pp. 805–813, 1985. cited By 3090.
- [145] P. Muralt and D. Pohl, "Scanning tunneling potentiometry.," Applied Physics Letters, vol. 48, no. 8, pp. 514–516, 1986.
- [146] M. Rozler and M. Beasley, "Design and performance of a practical variable-temperature scanning tunneling potentiometry system," Review of Scientific Instruments, vol. 79, no. 7, 2008.
- [147] G. Binnig and D. Smith, "Single-tube three-dimensional scanner for scanning tunneling microscopy," Review of Scientific Instruments, vol. 57, no. 8, pp. 1688–1689, 1986.

-
- [148] C. Chen, "Electromechanical deflections of piezoelectric tubes with quartered electrodes," Applied Physics Letters, vol. 60, no. 1, pp. 132–134, 1992.
- [149] C. Chen, "In situ testing and calibration of tube piezoelectric scanners," Ultramicroscopy, vol. 42-44, no. PART 2, pp. 1653–1658, 1992.
- [150] "Pi ceramic gmbh, displacement modes of piezoelectric actuators," 2019.
- [151] Bruker, "Multimode 8. the benchmark for high-performance afm, now with high-speed scanasyst.," 2011.
- [152] A. Masalska, Badanie właściwości samoorganizujących się warstw molekularnych metodami mikroskopii bliskich oddziaływań. Rozprawa doktorska, Wrocław, Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej, 2010.
- [153] **K. Gajewski**, R. Kramek, D. Kopiec, and T. Gotszalk, "Kompensacja dryfu w skaningowym mikroskopie tunelowym przeznaczonym do badań nanostruktur grafenowych fomamet," Elektronika - Konstrukcje, Technologie, Zastosowania, vol. LV, no. 10, pp. 19–22, 2014.
- [154] **K. Gajewski**, D. Kopiec, M. Rudek, P. Zawierucha, M. Zielony, M. Moczala, G. Wielgoszewski, T. Gotszalk, and W. Strupiński, "Skaningowy mikroskop tunelowy do badań nanostruktur grafenowych," Elektronika - Konstrukcje, Technologie, Zastosowania, vol. LIV, no. 6, pp. 14–18, 2013.
- [155] E. Foley, N. Yoder, N. Guisinger, and M. Hersam, "Cryogenic variable temperature ultrahigh vacuum scanning tunneling microscope for single molecule studies on silicon surfaces," Review of Scientific Instruments, vol. 75, no. 12, pp. 5280–5287, 2004.
- [156] L. McCann, R. Smalley, and M. Dubson, "High-temperature scanning tunneling microscope with a novel sample heater and interchangeable scan heads," Review of Scientific Instruments, vol. 65, no. 8, pp. 2519–2522, 1994.
- [157] R. Kramek, Sterowane źródło napięciowe o podwyższonej rozdzielczości nastaw. praca dyplomowa inżynierska, Wrocław, Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej, 2014.
- [158] N. Q. Si, Precise digital voltage source. praca dyplomowa inżynierska, Wrocław, Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej, 2018.
- [159] T. Instruments, "Photodiode monitoring with op amps, burr - brown application bulletin (sboa035)," 1995.
- [160] ThorLabs, "Scp05 - 16 mm cage system, xy translating lens mount for Ø1/2öptics," 2015.
- [161] **K. Gajewski**, D. Kopiec, M. Moczala, A. Piotrowicz, M. Zielony, G. Wielgoszewski, T. Gotszalk, and W. Strupiński, "Scanning probe microscopy investigations of the electrical properties of chemical vapor deposited graphene grown on a 6h-sic substrate," Micron, vol. 68, pp. 17–22, 2014.

- [162] “Kurashiki kako, p-stable 50 vibration isolation system,” 2019.
- [163] TableStable, “Ts-140 vibration isolation system,” 2019.
- [164] A. Oliva, A. Romero G., J. Peña, E. Anguiano, and M. Aguilar, “Electrochemical preparation of tungsten tips for a scanning tunneling microscope,” Review of Scientific Instruments, vol. 67, no. 5, pp. 1917–1921, 1996.
- [165] M. Heben, M. Dovek, N. Lewis, R. Penner, and C. Quate, “Preparation of stm tips for in-situ characterization of electrode surfaces,” Journal of Microscopy, vol. 152, no. 3, pp. 651–661, 1988.
- [166] R. Penner, M. Heben, and N. Lewis, “Preparation and electrochemical characterization of conical and hemispherical ultramicroelectrodes,” Analytical Chemistry, vol. 61, no. 15, pp. 1630–1636, 1989.
- [167] B. Rogers, J. Shapter, W. Skinner, and K. Gascoigne, “A method for production of cheap, reliable pt-ir tips,” Review of Scientific Instruments, vol. 71, no. 4, pp. 1702–1705, 2000.
- [168] J. Meza, J. Polesel-Maris, C. Lubin, F. Thoyer, A. Makky, A. Ouerghi, and J. Cousty, “Reverse electrochemical etching method for fabricating ultra-sharp platinum/iridium tips for combined scanning tunneling microscope/atomic force microscope based on a quartz tuning fork,” Current Applied Physics, vol. 15, no. 9, pp. 1015–1021, 2015.
- [169] V. Valencia, A. Thaker, J. Derouin, D. Valencia, R. Farber, D. Gebel, and D. Killelea, “Preparation of scanning tunneling microscopy tips using pulsed alternating current etching,” Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films, vol. 33, no. 2, 2015.
- [170] N. Instruments, “ezstmTM – scanning tunneling microscope,” 2019.
- [171] A. Kent, I. Maggio-Aprile, P. Niedermann, C. Renner, and O. Fischer, “Scanning tunneling potentiometry studies of y1ba2cu3o7_x and gold thin films,” Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films, vol. 8, no. 1, pp. 459–463, 1990.
- [172] J. Kirtley, S. Washburn, and M. Brady, “Direct measurement of potential steps at grain boundaries in the presence of current flow,” Physical Review Letters, vol. 60, no. 15, pp. 1546–1549, 1988.
- [173] R. Feenstra and B. Briner, “The search for residual resistivity dipoles by scanning tunneling potentiometry,” Superlattices and Microstructures, vol. 23, no. 3-4, pp. 699–709, 1998.
- [174] G. Ramaswamy and A. Raychaudhuri, “Field and potential around local scatterers in thin metal films studied by scanning tunneling potentiometry,” Applied Physics Letters, vol. 75, no. 13, pp. 1982–1984, 1999.

-
- [175] B. Briner, R. Feenstra, T. Chin, and J. Woodall, "Growth and transport properties of thin bi films on $\text{InP}(110)$," Semiconductor Science and Technology, vol. 11, no. 11 SUPPL. S, pp. 1575–1581, 1996.
- [176] G. Ramaswamy, A. Raychaudhuri, K. Das Gupta, and G. Sambandamurthy, "A study of the spatial variation of electric field in highly resistive metal films by scanning tunneling potentiometry," Applied Physics A: Materials Science and Processing, vol. 66, no. SUPPL. 1, pp. S435–S439, 1998.
- [177] J. Versluijs, F. Ott, and J. Coey, "Potentiometric imaging of $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{MnO}_3$ thin films," Applied Physics Letters, vol. 75, no. 8, pp. 1152–1154, 1999.
- [178] J. Besold, G. Reiss, and H. Hoffmann, "Scanning tunneling potentiometry (stp) studies of gold islands on a thin carbon film," Applied Surface Science, vol. 65-66, no. C, pp. 23–27, 1993.
- [179] M. Schneider, M. Wenderoth, A. Heinrich, M. Rosentreter, and R. Ulbrich, "Current transport through single grain boundaries: A scanning tunneling potentiometry study," Applied Physics Letters, vol. 69, no. 9, pp. 1327–1329, 1996.
- [180] M. Schneider, M. Wenderoth, A. Heinrich, M. Rosentreter, and R. Ulbrich, "Scanning tunneling potentiometry study of electron reflectivity of a single grain boundary in thin gold films," Journal of Electronic Materials, vol. 26, no. 4, pp. 383–386, 1997.
- [181] J. Pelz and R. Koch, "Extremely low-noise potentiometry with a scanning tunneling microscope," Review of Scientific Instruments, vol. 60, no. 3, pp. 301–305, 1989.
- [182] T. Wutscher, J. Niebauer, and F. Giessibl, "Scanning probe microscope simulator for the assessment of noise in scanning probe microscopy controllers," Review of Scientific Instruments, vol. 84, no. 7, 2013.
- [183] **K. Gajewski**, T. Piasecki, D. Kopiec, and T. Gotszalk, "Development of the tunneling junction simulation environment for scanning tunneling microscope evaluation," Measurement Science and Technology, vol. 28, no. 3, 2017.
- [184] C. S. Corp., "BAV45 datasheet", 2013.
- [185] S. Roundy and P. Wright, "A piezoelectric vibration based generator for wireless electronics," Smart Materials and Structures, vol. 13, no. 5, pp. 1131–1142, 2004.
- [186] R. Möller, A. Esslinger, and B. Koslowski, "Thermal noise in vacuum scanning tunneling microscopy at zero bias voltage," Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films, vol. 8, no. 1, pp. 590–593, 1990.
- [187] S. Sugita, Y. Mera, and K. Maeda, "Origin of low frequency noise and $1/f$ fluctuations of tunneling current in scanning tunneling microscopes," Journal of Applied Physics, vol. 79, no. 8, pp. 4166–4173, 1996.
- [188] J. Barnes and J. Jarvis Jr, "Efficient numerical and analog modeling of flicker noise processes," tech. rep., National Bureau of Standards (USA), 1971.

-
- [189] Y. Song, A. Otte, V. Shvarts, Z. Zhao, Y. Kuk, S. Blankenship, A. Band, F. Hess, and J. Stroscio, “Invited review article: A 10 mk scanning probe microscopy facility,” Review of Scientific Instruments, vol. 81, no. 12, 2010.
- [190] K. Iwaya, R. Shimizu, T. Hashizume, and T. Hitosugi, “Systematic analyses of vibration noise of a vibration isolation system for high-resolution scanning tunneling microscopes,” Review of Scientific Instruments, vol. 82, no. 8, 2011.
- [191] F. Hiebel, P. Mallet, F. Varchon, L. Magaud, and J.-Y. Veuillen, “Graphene-substrate interaction on 6h-sic(000-1): A scanning tunneling microscopy study,” Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, vol. 78, no. 15, 2008.
- [192] F. Varchon, P. Mallet, L. Magaud, and J.-Y. Veuillen, “Rotational disorder in few-layer graphene films on 6h-sic (000-1): A scanning tunneling microscopy study,” Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, vol. 77, no. 16, 2008.
- [193] U. Starke and C. Riedl, “Epitaxial graphene on sic(0001) and : From surface reconstructions to carbon electronics,” Journal of Physics Condensed Matter, vol. 21, no. 13, 2009.
- [194] R. Decker, Y. Wang, V. Brar, W. Regan, H.-Z. Tsai, Q. Wu, W. Gannett, A. Zettl, and M. Crommie, “Local electronic properties of graphene on a bn substrate via scanning tunneling microscopy,” Nano Letters, vol. 11, no. 6, pp. 2291–2295, 2011.
- [195] S. Ryu, L. Liu, S. Berciaud, Y.-J. Yu, H. Liu, P. Kim, G. Flynn, and L. Brus, “Atmospheric oxygen binding and hole doping in deformed graphene on a sio2 substrate,” Nano Letters, vol. 10, no. 12, pp. 4944–4951, 2010.
- [196] P. Järvinen, S. Hämäläinen, K. Banerjee, P. Häkkinen, M. Ijäs, A. Harju, and P. Liljeroth, “Molecular self-assembly on graphene on sio2 and h-bn substrates,” Nano Letters, vol. 13, no. 7, pp. 3199–3204, 2013.
- [197] S. Forti, K. Emtsev, C. Coletti, A. Zakharov, C. Riedl, and U. Starke, “Large-area homogeneous quasifree standing epitaxial graphene on sic(0001): Electronic and structural characterization,” Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, vol. 84, no. 12, 2011.
- [198] R. Zan, C. Muryn, U. Bangert, P. Mattocks, P. Wincott, D. Vaughan, X. Li, L. Colombo, R. Ruoff, B. Hamilton, and K. Novoselov, “Scanning tunnelling microscopy of suspended graphene,” Nanoscale, vol. 4, no. 10, pp. 3065–3068, 2012.
- [199] N. Klimov, S. Jung, S. Zhu, T. Li, C. Wright, S. Solares, D. Newell, N. Zhitenev, and J. Stroscio, “Electromechanical properties of graphene drumheads,” Science, vol. 336, no. 6088, pp. 1557–1561, 2012.
- [200] S. Zhu, Y. Huang, N. Klimov, D. Newell, N. Zhitenev, J. Stroscio, S. Solares, and T. Li, “Pseudomagnetic fields in a locally strained graphene drumhead,” Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, vol. 90, no. 7, 2014.

-
- [201] P. Xu, Y. Yang, S. Barber, M. Ackerman, J. Schoelz, D. Qi, I. Kornev, L. Dong, L. Bellaiche, S. Barraza-Lopez, and P. Thibado, "Atomic control of strain in freestanding graphene," Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, vol. 85, no. 12, 2012.
- [202] P. Xu, J. Schoelz, S. Barber, M. Ackerman, and P. Thibado, "Broad frequency and amplitude control of vibration in freestanding graphene via scanning tunneling microscopy with calculated dynamic pseudo-magnetic fields," Journal of Applied Physics, vol. 112, no. 12, 2012.
- [203] P. Xu, S. Barber, M. Ackerman, J. Kevin Schoelz, and P. Thibado, "Role of bias voltage and tunneling current in the perpendicular displacements of freestanding graphene via scanning tunneling microscopy," Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, vol. 31, no. 4, 2013.
- [204] P. Xu, L. Dong, M. Neek-Amal, M. Ackerman, J. Yu, S. Barber, J. Schoelz, D. Qi, F. Xu, P. Thibado, and F. Peeters, "Self-organized platinum nanoparticles on freestanding graphene," ACS Nano, vol. 8, no. 3, pp. 2697–2703, 2014.
- [205] X. Zhao, X. Zhai, A. Zhao, B. Wang, and J. Hou, "Fabrication and scanning tunneling microscopy characterization of suspended monolayer graphene on periodic silicon pillars," Applied Physics Letters, vol. 102, no. 20, 2013.
- [206] R. Breitwieser, Y.-C. Hu, Y. Chao, R.-J. Li, Y. Tzeng, L.-J. Li, S.-C. Liou, K. Lin, C. Chen, and W. Pai, "Flipping nanoscale ripples of free-standing graphene using a scanning tunneling microscope tip," Carbon, vol. 77, pp. 236–243, 2014.
- [207] R. Breitwieser, Y.-C. Hu, Y. Chao, Y. Tzeng, S.-C. Liou, K. Lin, C. Chen, and W. Pai, "Investigating ultraflexible freestanding graphene by scanning tunneling microscopy and spectroscopy," Physical Review B, vol. 96, no. 8, 2017.
- [208] B. Uder, H. Gao, P. Kunnas, N. De Jonge, and U. Hartmann, "Low-force spectroscopy on graphene membranes by scanning tunneling microscopy," Nanoscale, vol. 10, no. 4, pp. 2148–2153, 2018.
- [209] B. Uder and U. Hartmann, "A convenient method for large-scale stm mapping of freestanding atomically thin conductive membranes," Review of Scientific Instruments, vol. 88, no. 6, 2017.
- [210] K. Agrawal, J. Benck, Z. Yuan, R. Misra, A. Govind Rajan, Y. Eatmon, S. Kale, X. Chu, D. Li, C. Gong, J. Warner, Q. Wang, D. Blankschtein, and M. Strano, "Fabrication, pressure testing, and nanopore formation of single-layer graphene membranes," Journal of Physical Chemistry C, vol. 121, no. 26, pp. 14312–14321, 2017.
- [211] F. Eder, J. Kotakoski, K. Holzweber, C. Mangler, V. Skakalova, and J. Meyer, "Probing from both sides: Reshaping the graphene landscape via face-to-face dual-probe microscopy," Nano Letters, vol. 13, no. 5, pp. 1934–1940, 2013.

- [212] A. Pálinkás, G. Molnár, C. Hwang, L. Biró, and Z. Osváth, “Determination of the stm tip-graphene repulsive forces by comparative stm and afm measurements on suspended graphene,” RSC Advances, vol. 6, no. 89, pp. 86253–86258, 2016.
- [213] U. Dürig, J. Gimzewski, and D. Pohl, “Experimental observation of forces acting during scanning tunneling microscopy,” Physical Review Letters, vol. 57, no. 19, pp. 2403–2406, 1986.
- [214] Y. Martin, C. Williams, and H. Wickramasinghe, “Atomic force microscope-force mapping and profiling on a sub 100-Å scale,” Journal of Applied Physics, vol. 61, no. 10, pp. 4723–4729, 1987.
- [215] G. Meyer and N. Amer, “Novel optical approach to atomic force microscopy,” Applied Physics Letters, vol. 53, no. 12, pp. 1045–1047, 1988.
- [216] M. Tortonese, H. Yamada, R. Barrett, and C. Quate, “Atomic force microscopy using a piezoresistive cantilever,” in Transducers '91, pp. 448–451, 1991.
- [217] M. Murrell, M. Welland, S. O'Shea, T. Wong, J. Barnes, A. McKinnon, M. Heyns, and S. Verhaverbeke, “Spatially resolved electrical measurements of sio2 gate oxides using atomic force microscopy,” Applied Physics Letters, vol. 62, no. 7, pp. 786–788, 1993.
- [218] C. Shafai, D. Thomson, M. Simard-Normandin, G. Mattiussi, and P. Scanlon, “Delineation of semiconductor doping by scanning resistance microscopy,” Applied Physics Letters, vol. 64, no. 3, pp. 342–344, 1994.
- [219] P. De Wolf, T. Clarysse, W. Vandervorst, J. Snauwaert, and L. Hellemans, “One- and two-dimensional carrier profiling in semiconductors by nanospreading resistance profiling,” Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, vol. 14, no. 1, pp. 380–385, 1996.
- [220] K. Slater and et al., Support Note No. 294, Rev. A : Scanning Spreading Resistance Microscopy (SSRM). Digital Instruments Metrology Group, 2000.
- [221] C. Moldovan, **K. Gajewski**, M. Tamagnone, R. Weatherup, H. Sugime, A. Szumska, W. Vitale, J. Robertson, and A. Ionescu, “Spatial variability in large area single and few-layer cvd graphene,” in EUROSOI-ULIS 2015 - 2015 Joint International EUROSOI Workshop and International Conference on Ultimate Integration on Silicon, pp. 85–88, 2015.
- [222] **K. Gajewski**, G. Wielgoszewski, and T. Gotszalk, “Wykorzystanie mikroskopu sił atomowych w trybie stałego prądu do badania materiałów przewodzących i tlenkowych,” Elektronika : konstrukcje, technologie, zastosowania, vol. 52, no. 10, pp. 104–106, 2011.
- [223] M. Nonnenmacher, M. O'Boyle, and H. Wickramasinghe, “Kelvin probe force microscopy,” Applied Physics Letters, vol. 58, no. 25, pp. 2921–2923, 1991.
- [224] L. K. G. D. L. F. M.R.I., “V. contact electricity of metals,” Philosophical Magazine Series 5, vol. 46, no. 278, pp. 82–120, 1898.

-
- [225] W. Melitz, J. Shen, A. Kummel, and S. Lee, “Kelvin probe force microscopy and its application,” Surface Science Reports, vol. 66, no. 1, pp. 1–27, 2011.
- [226] Bruker, “Electric force microscopy, surface potential imaging, and surface electric modification with the atomic force microscope (afm), bruker axs afm application notes (an027),” 2010.
- [227] H. Kawano, “Effective work functions for ionic and electronic emissions from mono- and polycrystalline surfaces,” Progress in Surface Science, vol. 83, no. 1-2, pp. 1–165, 2008.
- [228] V. Panchal, R. Pearce, R. Yakimova, A. Tzalenchuk, and O. Kazakova, “Standardization of surface potential measurements of graphene domains,” Scientific Reports, vol. 3, 2013.
- [229] G. M. McClelland, R. Erlandsson, and S. Chiang, “Atomic force microscopy: General principles and a new implementation,” In: Thompson D.O., Chimenti D.E. (eds) Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation. Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation, vol. vol 6 A, 1987, Springer, Boston, MA.
- [230] A. Kikukawa, S. Hosaka, and R. Imura, “Vacuum compatible high-sensitive kelvin probe force microscopy,” Review of Scientific Instruments, vol. 67, no. 4, pp. 1463–1467, 1996.
- [231] J. Lü, E. Delamarche, L. Eng, R. Bennewitz, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt, “Kelvin probe force microscopy on surfaces: investigation of the surface potential of self-assembled monolayers on gold,” Langmuir, vol. 15, no. 23, pp. 8184–8188, 1999.
- [232] J. Lü, L. Eng, R. Bennewitz, E. Meyer, H.-J. Güntherodt, E. Delamarche, and L. Scandella, “Surface potential studies of self-assembling monolayers using kelvin probe force microscopy,” Surface and Interface Analysis, vol. 27, no. 5, pp. 368–373, 1999.
- [233] P. Hinterdorfer, W. Baumgartner, H. Gruber, K. Schilcher, and H. Schindler, “Detection and localization of individual antibody-antigen recognition events by atomic force microscopy,” Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, vol. 93, no. 8, pp. 3477–3481, 1996.
- [234] E.-L. Florin, V. Moy, and H. Gaub, “Adhesion forces between individual ligand-receptor pairs,” Science, vol. 264, no. 5157, pp. 415–417, 1994.
- [235] J. Pethica and W. Oliver, “Tip surface interactions in stm and afm,” Physica Scripta, vol. 1987, no. T19A, pp. 61–66, 1987.
- [236] N. Burnham and R. Colton, “Measuring the nanomechanical properties and surface forces of materials using an atomic force microscope,” Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films, vol. 7, no. 4, pp. 2906–2913, 1989.

-
- [237] A. Weisenhorn, P. Hansma, T. Albrecht, and C. Quate, "Forces in atomic force microscopy in air and water," Applied Physics Letters, vol. 54, no. 26, pp. 2651–2653, 1989.
- [238] J. Cleveland, S. Manne, D. Bocek, and P. Hansma, "A nondestructive method for determining the spring constant of cantilevers for scanning force microscopy," Review of Scientific Instruments, vol. 64, no. 2, pp. 403–405, 1993.
- [239] J. Sader, I. Larson, P. Mulvaney, and L. White, "Method for the calibration of atomic force microscope cantilevers," Review of Scientific Instruments, vol. 66, no. 7, pp. 3789–3798, 1995.
- [240] J. Hutter and J. Bechhoefer, "Calibration of atomic-force microscope tips," Review of Scientific Instruments, vol. 64, no. 7, pp. 1868–1873, 1993.
- [241] H.-J. Butt and M. Jaschke, "Calculation of thermal noise in atomic force microscopy," Nanotechnology, vol. 6, no. 1, pp. 1–7, 1995.
- [242] G. Jóźwiak, D. Kopiec, P. Zawierucha, T. Gotszalk, P. Janus, P. Grabiec, and I. Rangelow, "The spring constant calibration of the piezoresistive cantilever based biosensor," Sensors and Actuators, B: Chemical, vol. 170, pp. 201–206, 2012.
- [243] C. MORGAN, G. GODMAN, P. BREITENFELD, and H. ROSE, "A correlative study by electron and light microscopy of the development of type 5 adenovirus. i. electron microscopy," The Journal of experimental medicine, vol. 112, pp. 373–382, 1960.
- [244] R. Toledo-Crow, Y. Chen, and M. Vaez-Iravani, "Atomic-force-regulated near-field scanning optical microscope," in Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, vol. 1639, pp. 44–53, 1992.
- [245] N. VAN HULST, M. MOERS, and B. BÖLGER, "Near-field optical microscopy in transmission and reflection modes in combination with force microscopy," Journal of Microscopy, vol. 171, no. 2, pp. 95–105, 1993.
- [246] G. Wielgoszewski, M. Moczala, K. Orłowska, P. Sówka, W. Cao, S. Wagner, and T. Gotszalk, "A symmetrical stretching stage for electrical atomic force microscopy," Measurement: Journal of the International Measurement Confederation, vol. 87, pp. 185–188, 2016.
- [247] W. Kaczorowski, **K. Gajewski**, W. Szymański, D. Batory, A. Wojciechowska, L. Swiatek, T. Gotszalk, and P. Niedzielski, "Evaluation of mechanical properties of carbon coatings synthesised in radio frequency plasma on pdms," Surface and Coatings Technology, vol. 333, pp. 220–228, 2018.
- [248] A. Sohn, H. Kim, D.-W. Kim, C. Ko, S. Ramanathan, J. Park, G. Seo, B.-J. Kim, J.-H. Shin, and H.-T. Kim, "Evolution of local work function in epitaxial vo 2 thin films spanning the metal-insulator transition," Applied Physics Letters, vol. 101, no. 19, 2012.

-
- [249] D. Garcia-Sanchez, A. Van Der Zande, A. San Paulo, B. Lassagne, P. McEuen, and A. Bachtold, "Imaging mechanical vibrations in suspended graphene sheets," Nano Letters, vol. 8, no. 5, pp. 1399–1403, 2008.
- [250] C.-C. Chen, W. Bao, J. Theiss, C. Dames, C. Lau, and S. Cronin, "Raman spectroscopy of ripple formation in suspended graphene," Nano Letters, vol. 9, no. 12, pp. 4172–4176, 2009.
- [251] C. Lee, B.-J. Kim, F. Ren, S. Pearton, and J. Kim, "Large-area suspended graphene on gan nanopillars," Journal of Vacuum Science and Technology B: Nanotechnology and Microelectronics, vol. 29, no. 6, 2011.
- [252] M. Annamalai, S. Mathew, V. Viswanathan, C. Fang, D. Pickard, and M. Palaniapan, "Design, fabrication and helium ion microscope patterning of suspended nanomechanical graphene structures for nems applications," in 2011 16th International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference, TRANSDUCERS'11, pp. 2578–2581, 2011.
- [253] S. Gill, J. Hinnefeld, S. Zhu, W. Swanson, T. Li, and N. Mason, "Mechanical control of graphene on engineered pyramidal strain arrays," ACS Nano, vol. 9, no. 6, pp. 5799–5806, 2015.
- [254] K. Elibol, B. Bayer, S. Hummel, J. Kotakoski, G. Argentero, and J. Meyer, "Visualising the strain distribution in suspended two-dimensional materials under local deformation," Scientific Reports, vol. 6, 2016.
- [255] D. Waldmann, B. Butz, S. Bauer, J. Englert, J. Jobst, K. Ullmann, F. Fromm, M. Ammon, M. Enzelberger, A. Hirsch, S. Maier, P. Schmuki, T. Seyller, E. Spiecker, and H. Weber, "Robust graphene membranes in a silicon carbide frame," ACS Nano, vol. 7, no. 5, pp. 4441–4448, 2013.
- [256] B. Alemán, M. Rousseas, Y. Yang, W. Regan, M. Crommie, F. Wang, and A. Zettl, "Polymer-free, low tension graphene mechanical resonators," Physica Status Solidi - Rapid Research Letters, vol. 7, no. 12, pp. 1064–1066, 2013.
- [257] R. Nicholl, H. Conley, N. Lavrik, I. Vlassiouk, Y. Puzyrev, V. Sreenivas, S. Pantelides, and K. Bolotin, "The effect of intrinsic crumpling on the mechanics of free-standing graphene," Nature Communications, vol. 6, 2015.
- [258] J. Svensson, N. Lindahl, H. Yun, M. Seo, D. Midtvedt, Y. Tarakanov, N. Lindvall, O. Nerushev, J. Kinaret, S. Lee, and E. Campbell, "Carbon nanotube field effect transistors with suspended graphene gates," Nano Letters, vol. 11, no. 9, pp. 3569–3575, 2011.
- [259] Z. Shi, H. Lu, L. Zhang, R. Yang, Y. Wang, D. Liu, H. Guo, D. Shi, H. Gao, E. Wang, and G. Zhang, "Studies of graphene-based nanoelectromechanical switches," Nano Research, vol. 5, no. 2, pp. 82–87, 2012.
- [260] L. Connelly, B. Meckes, J. Larkin, A. Gillman, M. Wanunu, and R. Lal, "Graphene nanopore support system for simultaneous high-resolution afm imaging and

- conductance measurements,” ACS Applied Materials and Interfaces, vol. 6, no. 7, pp. 5290–5296, 2014.
- [261] A. Kazemi, S. Hosseini, and Y. Abdi, “Large total area membrane of suspended single layer graphene for water desalination,” Desalination, pp. 160–171, 2019.
- [262] G. Verbiest, J. Kirchhof, J. Sonntag, M. Goldsche, T. Khodkov, and C. Stampfer, “Detecting ultrasound vibrations with graphene resonators,” Nano Letters, vol. 18, no. 8, pp. 5132–5137, 2018.
- [263] D. Mashiyama, T. Tobe, and T. Ogino, “Nanopatterning of suspended graphene films by local catalytic etching using atomic force microscopy equipped with an ag-coated probe,” Journal of Physical Chemistry C, vol. 119, no. 21, pp. 11914–11921, 2015.
- [264] F. Traversi, F. Gúzman-Vázquez, L. Rizzi, V. Russo, C. Casari, C. Gómez-Navarro, and R. Sordan, “Elastic properties of graphene suspended on a polymer substrate by e-beam exposure,” New Journal of Physics, vol. 12, 2010.
- [265] R. Rasuli, A. Iraj Zad, and M. Ahadian, “Mechanical properties of graphene cantilever from atomic force microscopy and density functional theory,” Nanotechnology, vol. 21, no. 18, 2010.
- [266] E. Ledwosinska, A. Guermoune, M. Siaj, and T. Szkopek, “Fabrication and characterization of suspended graphene membranes for miniature golay cells,” in Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, vol. 8624, 2013.
- [267] P. Li, Z. You, and T. Cui, “Adhesion energy of few layer graphene characterized by atomic force microscope,” Sensors and Actuators, A: Physical, vol. 217, pp. 56–61, 2014.
- [268] X. Zhang, C. Liang, S. Zimmermann, F. Krohs, Y. Wang, and T. Li, “Elastic properties of graphene grown by chemical vapor deposition,” in Symposium on Design, Test, Integration and Packaging of MEMS/MOEMS, DTIP 2015, 2015.
- [269] C. Ruiz-Vargas, H. Zhuang, P. Huang, A. Van Der Zande, S. Garg, P. McEuen, D. Muller, R. Hennig, and J. Park, “Softened elastic response and unzipping in chemical vapor deposition graphene membranes,” Nano Letters, vol. 11, no. 6, pp. 2259–2263, 2011.
- [270] M. AbdelGhany, F. Mahvash, M. Mukhopadhyay, A. Favron, R. Martel, M. Siaj, and T. Szkopek, “Suspended graphene variable capacitor,” 2D Materials, vol. 3, no. 4, 2016.
- [271] A. Volodin, C. Van Haesendonck, O. Leenaerts, B. Partoens, and F. Peeters, “Stress dependence of the suspended graphene work function: Vacuum kelvin probe force microscopy and density functional theory,” Applied Physics Letters, vol. 110, no. 19, 2017.
- [272] H. Lee, N. Lee, Y. Seo, J. Eom, and S. Lee, “Comparison of frictional forces on graphene and graphite,” Nanotechnology, vol. 20, no. 32, 2009.

-
- [273] Q. Li, C. Lee, R. Carpick, and J. Hone, "Substrate effect on thickness-dependent friction on graphene," *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, vol. 247, no. 11-12, pp. 2909–2914, 2010.
- [274] Z. Deng, N. Klimov, S. Solares, T. Li, H. Xu, and R. Cannara, "Nanoscale interfacial friction and adhesion on supported versus suspended monolayer and multilayer graphene," *Langmuir*, vol. 29, no. 1, pp. 235–243, 2013.
- [275] Y. Zhang, M. Dong, B. Gueye, Z. Ni, Y. Wang, and Y. Chen, "Temperature effects on the friction characteristics of graphene," *Applied Physics Letters*, vol. 107, no. 1, 2015.
- [276] B. Borries and E. Ruska, "Die abbildung durchstrahlter folien im elektronenmikroskop," *Zeitschrift für Physik*, vol. 83, no. 3-4, pp. 187–193, 1933. cited By 4.
- [277] M. Knoll, "Aufladepotential und sekundäremission elektronenbestrahlter körper," *Zeitschrift für Technische Physik*, vol. 16, pp. 467–475, 1935.
- [278] R. M. Society, "The birth of the scanning electron microscope," 2015.
- [279] P. Kula, W. Szymański, L. Kolodziejczyk, R. Atraszkiewicz, K. Dybowski, J. Grabarczyk, R. Pietrasik, P. Niedzielski, L. Kaczmarek, and M. Clapa, "High strength metallurgical graphene - mechanisms of growth and properties," *Archives of Metallurgy and Materials*, vol. 60, no. 4, pp. 2535–2541, 2015.
- [280] L. Kolodziejczyk, P. Kula, W. Szymański, R. Atraszkiewicz, K. Dybowski, and R. Pietrasik, "Frictional behaviour of polycrystalline graphene grown on liquid metallic matrix," *Tribology International*, vol. 93, pp. 628–639, 2016.
- [281] H. Zhou, W. Yu, L. Liu, R. Cheng, Y. Chen, X. Huang, Y. Liu, Y. Wang, Y. Huang, and X. Duan, "Chemical vapour deposition growth of large single crystals of monolayer and bilayer graphene," *Nature Communications*, vol. 4, 2013.
- [282] L. Liu, H. Zhou, R. Cheng, W. Yu, Y. Liu, Y. Chen, J. Shaw, X. Zhong, Y. Huang, and X. Duan, "High-yield chemical vapor deposition growth of high-quality large-area ab-stacked bilayer graphene," *ACS Nano*, vol. 6, no. 9, pp. 8241–8249, 2012.
- [283] H. Rasool, C. Ophus, W. Klug, A. Zettl, and J. Gimzewski, "Measurement of the intrinsic strength of crystalline and polycrystalline graphene," *Nature Communications*, vol. 4, 2013.
- [284] K. Kim, E. Santos, T. Lee, Y. Nishi, and Z. Bao, "Epitaxially grown strained pentacene thin film on graphene membrane," *Small*, vol. 11, no. 17, pp. 2037–2043, 2015.
- [285] A. Azizi, S. Eichfeld, G. Geschwind, K. Zhang, B. Jiang, D. Mukherjee, L. Hossain, A. Piasecki, B. Kabius, J. Robinson, and N. Alem, "Freestanding van der waals heterostructures of graphene and transition metal dichalcogenides," *ACS Nano*, vol. 9, no. 5, pp. 4882–4890, 2015.

-
- [286] P. Huang, C. Ruiz-Vargas, A. Van Der Zande, W. Whitney, M. Levendorf, J. Kevek, S. Garg, J. Alden, C. Hustedt, Y. Zhu, J. Park, P. McEuen, and D. Muller, "Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts," Nature, vol. 469, no. 7330, pp. 389–392, 2011.
- [287] J. Suk, V. Mancevski, Y. Hao, K. Liechti, and R. Ruoff, "Fracture of polycrystalline graphene membranes by in situ nanoindentation in a scanning electron microscope," Physica Status Solidi - Rapid Research Letters, vol. 9, no. 10, pp. 564–569, 2015.
- [288] S. Meßtechnik, "Laserinterferometric vibrometer sp-s series," 2015.
- [289] A. A. Michelson and E. W. Morley, "On the relative motion of the earth and the luminiferous ether," American Journal of Science, vol. 3, no. 34, pp. 333–345, 1887.
- [290] A. Van Der Zande, R. Barton, J. Alden, C. Ruiz-Vargas, W. Whitney, P. Pham, J. Park, J. Parpia, H. Craighead, and P. McEuen, "Large-scale arrays of single-layer graphene resonators," Nano Letters, vol. 10, no. 12, pp. 4869–4873, 2010.
- [291] J. Lee and P.-L. Feng, "High frequency graphene nanomechanical resonators and transducers," pp. 800–806, 2012.
- [292] M. Tabib-Azar and Y. Wang, "Design and fabrication of scanning near-field microwave probes compatible with atomic force microscopy to image embedded nanostructures," IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, vol. 52, no. 3, pp. 971–979, 2004.
- [293] S. Kalinin and A. Gruverman, Scanning probe microscopy, vol. 2. 2007.
- [294] E. Synge, "Xxxviii. a suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region," The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, vol. 6, no. 35, pp. 356–362, 1928.
- [295] R. Soohoo, "A microwave magnetic microscope," Journal of Applied Physics, vol. 33, no. 3, pp. 1276–1277, 1962.
- [296] L. Hao, J. Gallop, and J. Chen, "Near-field microwave excitation and detection of nems resonators," in Proceedings of the IEEE Conference on Nanotechnology, 2012.
- [297] L. Hao, J. Gallop, and D. Cox, "Excitation, detection, and passive cooling of a micromechanical cantilever using near-field of a microwave resonator," Applied Physics Letters, vol. 95, no. 11, 2009.
- [298] L. Hao, S. Goniszewski, J. Gallop, and J. Chen, "Development of near-field microwave methods for nems resonators," in Proceedings of the IEEE Conference on Nanotechnology, pp. 379–383, 2013.
- [299] J. Krupka, W. Strupinski, and N. Kwietniewski, "Microwave conductivity of very thin graphene and metal films," Journal of Nanoscience and Nanotechnology, vol. 11, no. 4, pp. 3358–3362, 2011.

-
- [300] L. Hao, J. Gallop, S. Goniszewski, O. Shaforost, N. Klein, and R. Yakimova, “Non-contact method for measurement of the microwave conductivity of graphene,” *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 12, 2013.
- [301] P. Weber, J. Güttinger, I. Tsioutsios, D. Chang, and A. Bachtold, “Coupling graphene mechanical resonators to superconducting microwave cavities,” *Nano Letters*, vol. 14, no. 5, pp. 2854–2860, 2014.
- [302] V. Singh, S. Bosman, B. Schneider, Y. Blanter, A. Castellanos-Gomez, and G. Steele, “Optomechanical coupling between a multilayer graphene mechanical resonator and a superconducting microwave cavity,” *Nature Nanotechnology*, vol. 9, no. 10, pp. 820–824, 2014.
- [303] S. Goniszewski, O. Shaforost, N. Klein, J. Gallop, L. Hao, and D. Cox, “Frequency readout of nanomechanical graphene drums via a microwave resonator coupling method,” pp. 363–366, 2014.
- [304] N. Lee, J. Yoo, Y. Choi, C. Kang, D. Jeon, D. Kim, S. Seo, and H. Chung, “The interlayer screening effect of graphene sheets investigated by kelvin probe force microscopy,” *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 22, 2009.
- [305] J. Lee, G. Ahn, J. Shim, Y. Lee, and S. Ryu, “Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene,” *Nature Communications*, vol. 3, 2012.
- [306] O. Frank, J. Vejpravova, V. Holy, L. Kavan, and M. Kalbac, “Interaction between graphene and copper substrate: The role of lattice orientation,” *Carbon*, vol. 68, pp. 440–451, 2014.
- [307] D. Metten, G. Froehlicher, and S. Berciaud, “Doping- and interference-free measurement of $i2d/ig$ in suspended monolayer graphene blisters,” *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, vol. 252, no. 11, pp. 2390–2394, 2015.
- [308] G. Froehlicher and S. Berciaud, “Raman spectroscopy of electrochemically gated graphene transistors: Geometrical capacitance, electron-phonon, electron-electron, and electron-defect scattering,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 91, no. 20, 2015.
- [309] A. Das, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. Pisana, A. Sood, and A. Ferrari, “Phonon renormalization in doped bilayer graphene,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 79, no. 15, 2009.
- [310] A. Das, B. Chakraborty, and A. Sood, “Raman spectroscopy of graphene on different substrates and influence of defects,” *Bulletin of Materials Science*, vol. 31, no. 3, pp. 579–584, 2008.
- [311] A. Jorio, “Raman spectroscopy in graphene-based systems: Prototypes for nanoscience and nanometrology,” *ISRN Nanotechnology*, vol. 2012, p. Article ID 234216, 2012.
- [312] T. Filleter, K. Emtsev, T. Seyller, and R. Bennewitz, “Local work function measurements of epitaxial graphene,” *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 13, 2008.

-
- [313] J.-H. Wong, B.-R. Wu, and M.-F. Lin, "Strain effect on the electronic properties of single layer and bilayer graphene," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 14, pp. 8271–8277, 2012.
- [314] S.-M. Choi, S.-H. Jhi, and Y.-W. Son, "Effects of strain on electronic properties of graphene," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 81, no. 8, 2010.
- [315] Y. Pei, X. Bui, J. Van Der Pal, D. Martinez-Martinez, X. Zhou, and J. De Hosson, "Flexible diamond-like carbon films on rubber: On the origin of self-acting segmentation and film flexibility," *Acta Materialia*, vol. 60, no. 15, pp. 5526–5535, 2012.
- [316] R. Asakawa, S. Nagashima, Y. Nakamura, T. Hasebe, T. Suzuki, and A. Hotta, "Combining polymers with diamond-like carbon (dlc) for highly functionalized materials," *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, no. 4, pp. 676–685, 2011.
- [317] D. Mohammed, R. Waddingham, A. Flewitt, K. Sierros, J. Bowen, and S. Kuku-reka, "Mechanical properties of amorphous indium-gallium-zinc oxide thin films on compliant substrates for flexible optoelectronic devices," *Thin Solid Films*, vol. 594, pp. 197–204, 2015.
- [318] A. Ismach, C. Druzgalski, S. Penwell, A. Schwartzberg, M. Zheng, A. Javey, J. Bokor, and Y. Zhang, "Direct chemical vapor deposition of graphene on dielectric surfaces," *Nano Letters*, vol. 10, no. 5, pp. 1542–1548, 2010.
- [319] G. Fisichella, E. Schilirò, S. Di Franco, P. Fiorenza, R. Lo Nigro, F. Roccaforte, S. Ravesi, and F. Giannazzo, "Interface electrical properties of al₂o₃ thin films on graphene obtained by atomic layer deposition with an in situ seedlike layer," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 9, no. 8, pp. 7761–7771, 2017.
- [320] J. Choi, J.-S. Kim, I.-S. Byun, D. Lee, M. Lee, B. Park, C. Lee, D. Yoon, H. Cheong, K. Lee, Y.-W. Son, J. Park, and M. Salmeron, "Friction anisotropy-driven domain imaging on exfoliated monolayer graphene," *Science*, vol. 333, no. 6042, pp. 607–610, 2011.
- [321] W. Zhu, T. Low, V. Perebeinos, A. Bol, Y. Zhu, H. Yan, J. Tersoff, and P. Avouris, "Structure and electronic transport in graphene wrinkles," *Nano Letters*, vol. 12, no. 7, pp. 3431–3436, 2012.
- [322] P. Willke, M. Schneider, and M. Wenderoth, "Electronic transport properties of 1d-defects in graphene and other 2d-systems," *Annalen der Physik*, vol. 529, no. 11, 2017.
- [323] K. Clark, X.-G. Zhang, I. Vlassiuk, G. He, R. Feenstra, and A.-P. Li, "Spatially resolved mapping of electrical conductivity across individual domain (grain) boundaries in graphene," *ACS Nano*, vol. 7, no. 9, pp. 7956–7966, 2013.
- [324] T. Mohiuddin, A. Lombardo, R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K. Novoselov, A. Geim, and A. Ferrari, "Uniaxial strain in graphene by raman spectroscopy: G peak splitting, gröneisen parameters,

- and sample orientation,” Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, vol. 79, no. 20, 2009.
- [325] J. Hong, M. Park, E. Lee, D. Lee, D. Hwang, and S. Ryu, “Origin of new broad raman d and g peaks in annealed graphene,” Scientific Reports, vol. 3, 2013.
- [326] Y. Ahn, J. Kim, S. Ganorkar, Y.-H. Kim, and S.-I. Kim, “Thermal annealing of graphene to remove polymer residues,” Materials Express, vol. 6, no. 1, pp. 69–76, 2016.
- [327] H. Nan, Z. Ni, J. Wang, Z. Zafar, Z. Shi, and Y. Wang, “The thermal stability of graphene in air investigated by raman spectroscopy,” Journal of Raman Spectroscopy, vol. 44, no. 7, pp. 1018–1021, 2013.
- [328] Y. Kahng, S. Lee, W. Park, G. Jo, M. Choe, J.-H. Lee, H. Yu, T. Lee, and K. Lee, “Thermal stability of multilayer graphene films synthesized by chemical vapor deposition and stained by metallic impurities,” Nanotechnology, vol. 23, no. 7, 2012.
- [329] Z. Zhu, F. Cheng, and J. Chen, “Investigation of effects of carbon coating on the electrochemical performance of li4ti5o12/c nanocomposites,” J. Mater. Chem. A, vol. 1, pp. 9484–9490, 2013.
- [330] D. McKenzie, “Tetrahedral bonding in amorphous carbon,” Reports on Progress in Physics, vol. 59, no. 12, pp. 1611–1664, 1996.
- [331] V. Iberi, A. Ievlev, I. Vlassiuk, S. Jesse, S. Kalinin, D. Joy, A. Rondinone, A. Belianinov, and O. Ovchinnikova, “Graphene engineering by neon ion beams,” Nanotechnology, vol. 27, no. 12, 2016.
- [332] H. Yuan, S. Chang, I. Bargatin, N. Wang, D. Riley, H. Wang, J. Schwede, J. Provine, E. Pop, Z.-X. Shen, P. Pianetta, N. Melosh, and R. Howe, “Engineering ultra-low work function of graphene,” Nano Letters, vol. 15, no. 10, pp. 6475–6480, 2015.
- [333] J.-H. Kim, J. Hwang, J. Suh, S. Tongay, S. Kwon, C. Hwang, J. Wu, and J. Young Park, “Work function engineering of single layer graphene by irradiation-induced defects,” Applied Physics Letters, vol. 103, no. 17, 2013.
- [334] D. Kopiec, G. Jóźwiak, M. Moczala, A. Sierakowski, and T. Gotszalk, “Multi-frequency kelvin probe force microscopy on self assembled molecular layers and quantitative assessment of images’ quality,” Ultramicroscopy, vol. 194, pp. 100–107, 2018.
- [335] P. Willke, T. Kötzt, T. Pruschke, and M. Wenderoth, “Magnetotransport on the nano scale,” Nature Communications, vol. 8, 2017.
- [336] M. Tamulewicz, J. Kutrowska-Girzycka, **K. Gajewski**, J. Serafińczuk, A. Sierakowski, J. Jadcak, L. Bryja, and T. Gotszalk, “Layer number dependence of the work function and optical properties of single and few layers mos 2 : Effect of substrate,” Nanotechnology, vol. 30, no. 24, 2019.