

بررسی اثر تغییرات دما روی مطالعات میکروسکوپی رامان به عنوان ابزار نانومترولوژی برای لایه‌های گرافن و تجهیزات مبتنی بر گرافن

تهیه و جمع‌آوری

ترجمه شده در گروه استاندارد و ایمنی فناوری نانو

چکیده

در این مقاله، ما به گزارش مطالعات میکروسکوپی طیف‌سنجی رامان از گرافن تک‌لایه و دولایه ته‌نشین شده بر روی بستر سیلیکا برای ساخت تجهیزات مبتنی بر گرافن می‌پردازیم. گرافن تک‌لایه و دولایه از ورقه‌ورقه‌شدن میکرومکانیکی گرافیت بالک، با کمک فرآیند بیان شده در مراجع به دست می‌آید. پیش از اعمال طیف‌سنجی رامان-میکرو، ما به تایید کیفیت گرافن و صحت‌گذاری تعداد لایه‌ها پرداختیم. برای توصیف تجهیزات و لایه‌های گرافن، الکترودهایی را با کمک روش نانساخت استاندارد (با تفکیک ۱ تا ۵ میکرومتری منبع-تخلیه) به تعدادی گرافن تک‌لایه و دولایه متصل کردیم. اندازه‌گیری‌های الکتریکی در دمای پایین در یک مبرد ^3He (هلیوم) پمپ جذبی صورت پذیرفت.

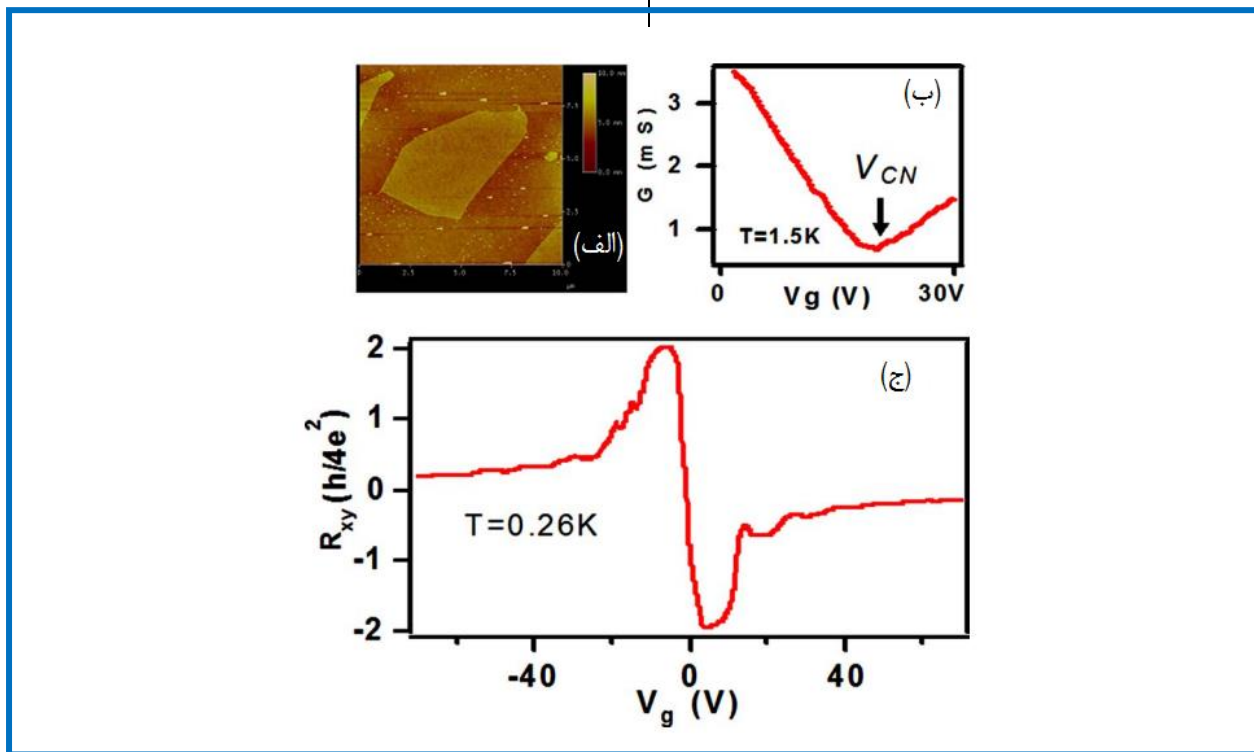
۱. متن مقاله

ز زمانی که نووسلوف (Novoselov) و همکارانش اندازه‌گیری و ایزولاسیون میکرومکانیکی را آغاز کردند، گرافن توجه زیادی را از سوی جوامع تحقیقاتی فیزیکی و تجهیزاتی به خود جذب نمود. علاوه بر ارزش گاز الکترون دو بعدی، مشخص گردید، گرافن ماده‌ای نویدبخش برای کاربردهای الکترونیک (فرای فناوری نیمه‌رسانای اکسید فلزی مکمل یا سیماس مرسوم) به شمار می‌رود. گایم (Giem) و نووسلوف، پیشنهاد کردند که نوار ممنوعه گاف باند ΔE_G در حدود 0.3 الکترون‌ولت، می‌تواند به وسیله پتانسیل از نوع ابرشبکه جانبی یا محدودیت فضایی در گرافن دولایه تهییج شده و در گرافن تک‌لایه مهندسی شود. پراکندگی انرژی گرافن و سرعت فرمی V_F بزرگ، منجر به گاف‌های محدودکننده اساسی در نوارهای گرافن در حدود $\Delta E_G (eV) \sim hV_F/(4\pi d) \sim 1/d (nm)$ می‌شود. در این رابطه h ، ثابت پلانک و d ، پهنای نوار گرافن است. ویژگی مهم دیگر گرافن، تحرک‌پذیری بسیار زیاد حامل در حدود $15000 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ در دمای اتاق است. این موضوع سبب می‌شود گرافن، شانس بیشتری برای عملکردی فرای مواد نیمه‌رسانای اکسید فلزی مکمل (سیماس) داشته باشد.

به تازگی نشان داده شده است که طیف‌سنجی رامان می‌تواند به عنوان روشی مرسوم برای شناسایی گرافن به کار رود. فراری (Ferrari) و همکارانش سیر تکاملی نشانه‌های باند D_2 رامان را با افزودن هر لایه اضافی از گرافن مطالعه کرده و به توضیح آن با مدل رزونانس دوگانه پرداختند. گوپتا (Gupta) و همکارانش نشان دادند که جایگاه پیک $G (\omega_G)$ به تعداد لایه‌های n حساس است، به عبارت دیگر، $\omega_G \sim n$ است. مطالعات طیف‌سنجی رامان گرافن تا به امروز، محدودیت آن به دمای اتاق را نشان می‌دهد. به منظور گسترش استفاده از طیف‌سنجی رامان به عنوان ابزار نانومترولوژی برای تجهیزات مبتنی بر گرافن، باید تغییر نشانه‌های رامان گرافن با دما بررسی شود. این موضوع برای تجهیزات مبتنی بر گرافن لازم و ضروری است، زیرا کاربرد بایاس یا پیش‌ولت الکتریکی و ولتاژ آستانه، منجر به خودگرما دهی تجهیزات می‌شود. علاوه بر این، اغلب تجهیزات گرافنی در دمای پایین منتقل می‌شوند. بنابراین، نیاز به دانستن تغییر در جایگاه و شکل پیک G و D_2 با دما (به منظور تفکیک آن‌ها از تغییراتی که به علت انحراف در تعداد لایه‌های گرافن رخ می‌دهد) وجود دارد. اگر چه انتظار می‌رود هدایت حرارتی گرافن بالا باشد، اما همیشه به دلیل تماس و اتصال بین مواد مختلف، مقاومت حرارتی وجود دارد. این موضوع، به دلیل اثر بایاس یا تحریک طیف رامان، سبب افزایش دمای موضعی می‌شود. نانونوارهای ساخته شده از گرافن برای تهییج گاف‌باند، ممکن است از طریق پراکندگی مرزی فونون و محبوس شدن فونون، موجب زوال هدایت حرارتی شود. این ملاحظات، انگیزه بیشتری را برای مطالعات دمایی نشانه‌های رامان گرافن فراهم می‌کند.

در این مقاله، ما به گزارش مطالعات میکروسکوپی طیف‌سنجی رامان از گرافن تک‌لایه و دولایه تهنشین شده بر روی بستر سیلیکا برای ساخت تجهیزات مبتنی بر گرافن می‌پردازیم. گرافن تک‌لایه و دولایه از ورقه‌ورقه‌شدن میکرومکانیکی گرافیت بالک، با کمک فرآیند بیان شده در مراجع به دست می‌آید. پیش از اعمال طیف‌سنجی رامان-میکرو، ما به تایید کیفیت گرافن و صحت‌گذاری تعداد لایه‌ها پرداختیم. برای توصیف تجهیزات و لایه‌های گرافن، الکترودهایی را با کمک روش نانوساخت استاندارد (با تفکیک ۱ تا ۵ میکرومتری منبع-تخلیه) به تعدادی گرافن تک‌لایه و دولایه متصل کردیم. اندازه‌گیری‌های الکتریکی در دمای پایین در یک مبرد He^3 (هلیوم) پمپ جذبی صورت پذیرفت.

قسمتی از یک گرافن که برای ساخت انتخاب گردیده بود، در شکل ۱ (الف) به نمایش در آمده است. شکل ۱ (ب) نشان می‌دهد هدایت واکنشی gm تجهیزات گرافن به عنوان تابعی از ولتاژ گیت V_g (که برای تنظیم چگالی حامل‌های بار ns در گرافن به کار می‌رود) به صورت خطی است. یک خازن با صفحه موازی بین گرافن و گیت عقبی (مترجم- منظور یکی از پایانه‌هایی است که برای ایجاد ولتاژ در پشت گرافن و خازن به کار رفته است) را فرض کنید، ما مقدار ns/V_g را در حدود $(\text{cm}^{-2}/V) \times 10^{-10} \times 7$ برآورد می‌کنیم. در نقطه خنثایی بار V_{CN} ، هدایت تجهیز به کمینه مقدار خود می‌رسد. در یک گرافن ایده‌آل، چگالی بار اسمی صفر است، به عبارتی، انتقال کاملاً از طریق حالت‌های ناپایدار صورت می‌پذیرد. مطابق شکل ۱ (ب)، بعد از V_{CN} ، gm به صورت خطی با V_g افزایش می‌یابد. این موضوع به رژیم "الکترون آلییده شده" و "سوراخ آلییده شده" مرتبط است. از شیب نمودار $gm-V_g$ با کمک تعریف دروده $\mu = \sigma/nse$ (در اینجا رسانایی الکتریکی و e بار الکترون است)، تحرک‌پذیری بار در تجهیزات قابل برآورد است. در این تحقیق μ برای تجهیزات، بین $(\text{cm}^{-2}/V) \times 8000$ تا 15000 در نظر گرفته شده است - این بازه کیفیت موارد را تضمین می‌کند. مشخصه‌سنجی اضافی به وسیله اندازه‌گیری‌های کوانتومی هال در میدان مغناطیسی ۸ تسلا ایجاد می‌شود. شکل ۱ (ج)، نشان می‌دهد که مقاومت عرضی R_{xy} شرایط پایایی را در $h/(N+1/2)ve^2$ نمایش می‌دهد. در این رابطه h ثابت پلانک، v برای اسپین و انحراف ذره در نظر گرفته می‌شود (v برای گرافن ۴ است) و N به عنوان یک عدد صحیح برابر ۰، ± 1 ، ± 2 ، ... است. در تقابل شدید برای کوانتومی شدن استاندارد کوانتومی هال در h/Nve^2 ، شرایط پایا "نیمه-صحیح" متناقض و غیرعادی، یک نشانه منحصر به فرد از ساختار نسبیتی باند گرافن است. بدین ترتیب، این تحقیق بر مبنای انتخاب گرافن تک‌لایه دنبال می‌شود.



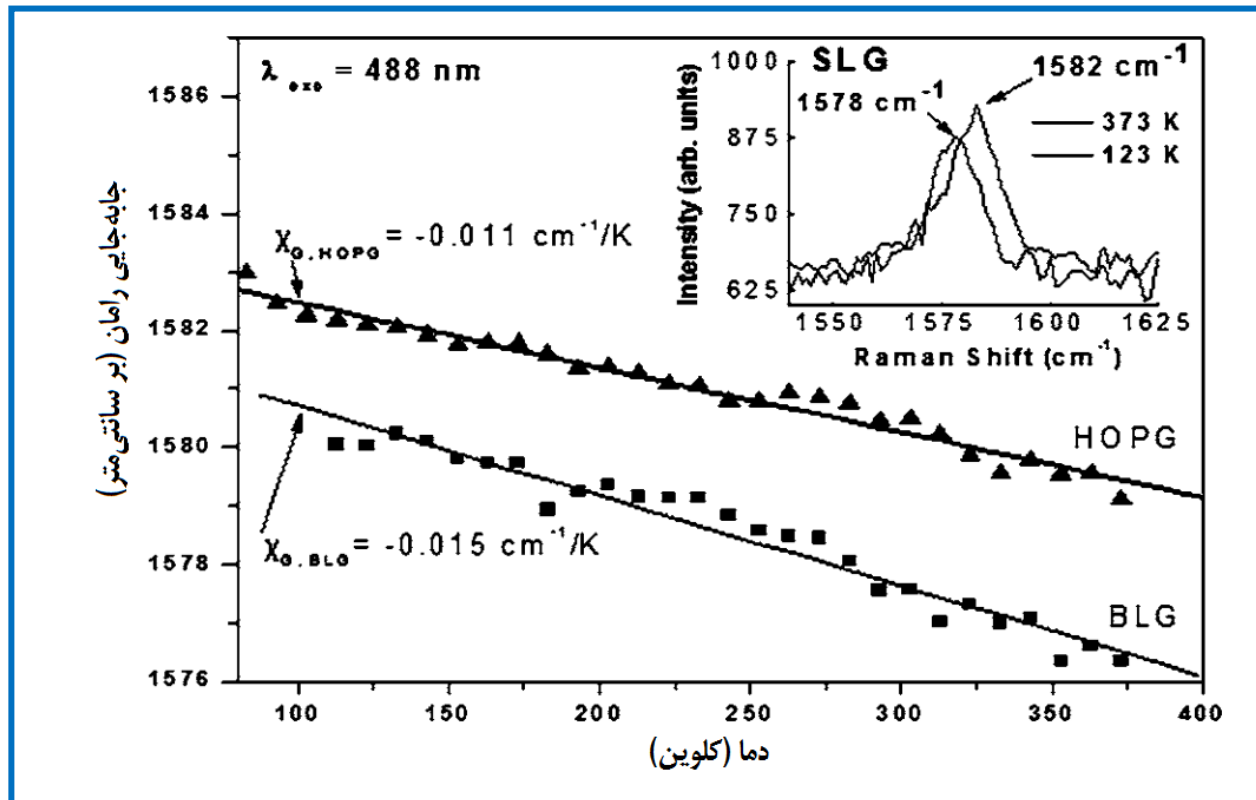
شکل ۱. (الف) تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی از لایه گرافن استفاده شده برای ساخت تجهیز، (ب) هدایت الکتریکی تجهیز گرافن به عنوان تابعی از پیش‌ولت آستانه (بایاس گیت) به کار رفته و (ج) مقاومت حال تجهیز گرافن به عنوان تابعی از پیش‌ولت آستانه. توجه داشته باشید که مقدار پایداری ساختار باند نسبیتی و انتخاب گرافن تک‌لایه را تایید می‌کند.

و جایگاه پیک G را برای گرافن تک‌لایه در دو دما نشان می‌دهد. ضرایب دمایی G که از شکل ۲ استخراج شده، برای گرافن تک‌لایه، دولایه و گرافیت پیرولیتی با نظم بسیار بالا در جدول ۱ درج شده است. روند خطی مشاهده شده برای وابستگی دمایی پیک G ، با گزارش‌های موجود از سایر مواد مبتنی بر کربن مطابق است. سی (Ci) و همکارانش، روندی خطی برای χ حالت تنفس شعاعی و حالت کششی مماس در طیف نانولوله کربنی دوجداره در بازه دمایی ۷۰ تا ۶۵۰ کلوین مشاهده کردند. هیچ انحرافی از وابستگی خطی برای پیک‌های D و D^* در طیف حاصل از کربن فعال نانولوله مشاهده نشد. عبارت غیرخطی در ضریب دمایی پیک رامان الماس، تنها در انتهای بازه دمایی ۲۹۳ تا ۱۸۵۰ کلوین ظاهر گردید. مقایسه گرافن با سایر مواد کربنی، به دلیل مشابه بودن اتم‌های آن‌ها و تنها تفاوت در هیبریداسیون یا ابعاد، جالب و جذاب است.

مطالعات میکروسکوپی رامان با کمک دستگاه رنیشاو انجام گرفته است. طیف توسط لیزر مرئی ۴۸۸ نانومتری، تحریک می‌شود. از یک میکروسکوپ نوری لایکا با بزرگ‌نمایی ۵۰ برابر، برای جمع‌آوری نور متفرق از نمونه گرافن مورد استفاده قرار گرفت. نور رایلی با فیلتر شکافی هولوگرافیک (با فرکانس قطع 160 cm^{-1} برای تحریک ۴۸۸ نانومتری) عبور نمی‌کند. دمای گرافن با کمک سلول سرد-گرم با گام‌های دمایی 0.1 ± 10 کلوین تغییر می‌کند.

ما دمای نمونه را در بازه ۸۳ تا ۳۷۳ کلوین تغییر دادیم و طیف رامان را در فاصله دمایی ۱۰ کلوین ثبت کردیم. پیک‌های G و D^* برای گرافن‌های تک‌لایه و دولایه، با افزایش دما به سمت فرکانس پایین‌تر تغییر می‌کند. روند مشابهی برای گرافیت پیرولیتی با نظم بسیار بالا مشاهده شد، بدین ترتیب ما به عنوان یک نمونه مرجع از آن استفاده کردیم. تغییر طیف رامان با دما، مظهری از ثوابت پتانسیل ناموزن، عدد اشغال فونون و انبساط دمایی شبکه دوبعدی گرافن است.

شکل ۲، وابستگی دمایی جایگاه پیک G را در گرافن دولایه و گرافیت پیرولیتی با نظم بسیار بالا نشان می‌دهد. نمودار دیگر در این تصویر، تیزی



شکل ۲. وابستگی دمایی جایگاه پیک G برای گرافن دولایه و گرافیت پیرولیتی با نظم بسیار بالا. تصویر گوشه بالا سمت راست، شکل پیک G و جابه‌جایی آن را برای گرافن تک لایه نشان می‌دهد.

ماده	پیک	χ (cm ⁻¹ /K)	پیک در دمای صفر کلوین (cm ⁻¹)	بازه دمایی (کلوین)
گرافن تک‌لایه	G	-0.016	1584	83 تا 373
گرافن دولایه	G	-0.015	1582	113 تا 373
گرافیت بسیار منظم	G	-0.011	1583	83 تا 373
گرافن تک‌لایه	2D	-0.034	2687	83 تا 373
گرافن دولایه	2D	-0.066	2687	113 تا 373

جدول ۱. ضرایب دمایی برای پیک‌های G و 2D در گرافن تک‌لایه و دولایه

پیک G به علت تغییر دمایی و جابه‌جایی پیک با تغییر تعداد لایه‌های n گرافن قابل مقایسه است. گوپتا و همکارانش متوجه شدند که جایگاه باند G ، با افزایش n به n ، به طور خطی نسبت به گرافیت به سمت بالا حرکت می‌کند. هنگامی که n از ۱۹ لایه تا یک لایه تغییر می‌کند، جابه‌جایی کلی حدود (cm^{-1}) ۵ تا ۶ خواهد بود. اندازه‌گیری‌های مطالعه حاضر نشان می‌دهد که تغییر در جایگاه پیک G ، هنگامی که دما ۳۰۰ کلوین تغییر می‌کند، حدود (cm^{-1}) ۴ تا ۵ است. هنگامی که تجهیز برای اندازه‌گیری دمای پایین خنک می‌شود، زمانی که قدرت تحریک لیزر افزایش می‌یابد یا موقعی که از ولتاژ بایاس واقعی برای تجهیزات مبتنی بر گرافن استفاده می‌شود، تغییر دمایی چندصد درجه‌ای می‌تواند رخ بدهد. مترولوژی مبتنی بر باند D ۲ ممکن است با توجه به تغییرات دمایی قابل اتکاتر باشد زیرا اطلاعات درباره تعداد لایه‌ها عمدتاً از شکل ویژگی D ۲ (تا جایگاه آن) استخراج می‌شود.

در شکل ۳ (الف) و ۳ (ب)، تغییر در ویژگی D ۲ در طیف رامان گرافن تک‌لایه و دولایه در زمانی که دما از ۱۱۳ تا ۳۷۳ کلوین تغییر می‌کند، نشان داده شده است. مقدار استخراج شده ضرایب دمایی χG ۲ D و فرکانس در دمای صفر ω D ۲ G برای پیک‌های G و D ۲ در طیف گرافن تک‌لایه، دولایه و گرافیت پیرولیتی با نظم بسیار بالا در جدول ۱ خلاصه شده است. مقدار مطلق ضرایب دمایی پیک D ۲ بزرگ‌تر از پیک G است. فرکانس در دمای صفر می‌تواند با این حقیقت که ویژگی D ۲، یک پیک فونونی مرتبه دوم بوده و جابه‌جایی برای توازن دوم بهبود می‌یابد، ارتباط داشته باشد. جالب است که نتایج ما برای χG از نمونه مرجع گرافیت پیرولیتی با نظم بسیار بالا، دقیقاً با مقدار گزارش شده در مطالعه تان (Tan) و همکارانش یکسان بوده است. در این مطالعه مقدار χG برابر $0.011 K^{-1}/cm^{-1}$ بوده است.

از این تحقیق می‌توان نتیجه مهمی را برای کاربرد نانومترولوژی مطالعات میکروسکوپی رامان به دست آورد. طبق این تحقیق، جابه‌جایی جایگاه

منبع

Calizo, I., et al., Variable temperature Raman microscopy as a nanometrology tool for graphene layers and graphene-based devices. Applied Physics Letters, 2007. 91(7): p. 071913.