

Michał Piskorski

Wykorzystanie spektroskopii Ramana

w badaniach materiałów niskowymiarowych

Praca doktorska

wykonana w Katedrze Fizyki Ciała Stałego WFIS UŁ

Promotor dr hab. Witold Kozłowski

Promotor pomocniczy dr hab. Paweł Krukowski

Podziękowania

Serdecznie dziękuję moim Promotorom: dr hab. Witoldowi Kozłowskiemu oraz dr hab. Pawłowi Krukowskiemu a także Kierownikowi Katedry Fizyki Ciała Stałego, dr hab. Pawłowi Kowalczykowi, prof. UŁ oraz dr hab. Wielisławowi Olejniczakowi, wszystkim koleżankom i kolegom, pracownikom Katedry Fizyki Ciała Stałego UŁ oraz innych Katedr; żonie Monice i synowi Krzysztofowi

za cierpliwość, wsparcie, poświęcony czas oraz udzieloną pomoc.

Doktorat był realizowany w ramach projektu "Spektroskopia Ramana pojedynczych chiralnych molekuł wzmocniona ostrzem skaningowego mikroskopu tunelowego" finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu Sonata Bis 7 - 2017/26/E/ST8/00987.

STRESZCZENIE

Przedstawiona rozprawa doktorska dotyczy zastosowania spektroskopii Ramana w badaniach materiałów niskowymiarowych. Główne zadania obejmowały m.in. zintegrowanie spektrometru Ramana z systemami pracującymi w kontrolowanych warunkach, takimi jak komora rękawicowa z atmosferą gazu obojętnego oraz z niskotemperaturowym skaningowym mikroskopem tunelowym pracującym w warunkach ultrawysokiej próżni, a także przeprowadzenie badań materiałów niskowymiarowych z wykorzystaniem zbudowanego systemu.

Praca składa się z pięciu rozdziałów, z czego ostatni jest podsumowaniem. W pierwszym rozdziale omówiono powody podjęcia tematyki badawczej, przedstawiono cele pracy oraz teoretyczne podstawy efektu Ramana, a także techniczne aspekty związane z pomiarami widm Ramana.

W rozdziale 2 opisano prace projektowe i budowę mapującego spektrometru Ramana. Integracja z komorą rękawicową umożliwia prowadzenie pomiarów w ochronnej atmosferze argonu. Zaproponowano unikalne rozwiązanie, w którym jedynie niezbędne elementy systemu umieszczono w komorze rękawicowej, podczas gdy reszta aparatury znajduje się poza komorą. W podrozdziale 2.4 przedstawiono korzyści badań w atmosferze ochronnej na przykładzie heptatlenku renu (Re₂O₇), który jest wysoce higroskopijnym związkiem.

Rozdział 3 poświęcony jest badaniom materiałów niskowymiarowych w postaci płatków dichalkogenków metali przejściowych (TMDC) o różnych politypach, takich jak 2H-MoS₂, 1T-TaS₂, 1T'-MoTe₂ i T_d-WTe₂. Analiza zebranych danych pozwoliła na określenie współczynników absorpcji tych materiałów, co umożliwia szacowanie grubości płatków. Zbadano anomalną zależność intensywności widm Ramana od grubości płatków, zaś szczegółowa analiza widm Ramana płatków opartych na tellurze ujawniła nieoczekiwaną obecność metalicznego telluru, co skłoniło do podjęcia badań nad degradacją próbek oraz mechanizmem formowania nanowłókien telluru.

W rozdziale 4 przedstawiono zalety pomiarów w ultrawysokiej próżni i niskiej temperaturze oraz opisano prace konstrukcyjne, które umożliwiły integrację spektrometru Ramana z systemem ultrawysokiej próżni. Uzyskano referencyjne widmo monokryształu krzemu o dość niskiej intensywności oraz napotkano trudności podczas obserwacji płatków 1T'-MoTe₂. W związku z tym podjęto dalsze badania nad kątowo zależnymi pomiarami optycznymi i widm Ramana, co pozwoliło wyjaśnić wstępne wyniki. Dalsze prace badawcze będą dotyczyć rozszerzenia funkcjonalności systemu o możliwość pomiarów map spektroskopii Ramana wzmocnionej ostrzem igły mikroskopu tunelowego.

ABSTRACT

The presented dissertation focuses on the application of Raman spectroscopy in the study of lowdimensional systems. The main objectives included the integration of the Raman spectrometer with systems operating under controlled conditions, such as a glovebox with an inert gas atmosphere and an ultrahigh vacuum low-temperature scanning tunneling microscope system, as well as conducting investigations of low-dimensional materials using the developed system.

The dissertation consists of five chapters, the last of which is a summary. In the first chapter, the motivations for undertaking this research topic are discussed, the objectives of the study are presented, and the theoretical foundations of the Raman effect are outlined, along with the technical aspects related to Raman spectroscopy measurements.

Chapter 2 describes the design and construction of a mapping Raman spectrometer. The integration with the glovebox allows measurements to be conducted in a protective argon atmosphere. A unique solution was proposed, where only the essential components of the system are placed inside the glovebox, while the rest of the apparatus remains outside. Subchapter 2.4 presents the benefits of conducting research in a protective atmosphere, using dirhenium heptoxide (Re₂O₇), a highly hygroscopic compound, as an example.

Chapter 3 focuses on the study of low-dimensional systems in the form of transition metal dichalcogenide (TMDC) flakes of different polytypes, such as 2H-MoS₂, 1T-TaS₂, 1T'-MoTe₂, and T_d -WTe₂. The analysis of the collected data allowed for the determination of the absorption coefficients of these materials, enabling the estimation of flake thickness. An anomalous dependence of Raman spectra intensity on flake thickness was investigated. Detailed analysis of the Raman spectra of tellurium-based flakes revealed the unexpected presence of metallic tellurium, prompting further investigation into sample degradation and the mechanism of tellurium nanowire formation.

In Chapter 4, the advantages of measurements in ultrahigh vacuum and at low temperatures are presented, along with the construction efforts that enabled the integration of the Raman spectrometer with the ultrahigh vacuum system. A reference spectrum of a silicon single crystal with relatively low intensity was obtained, and difficulties were encountered during the observation of 1T'-MoTe₂ flakes. Consequently, further research was undertaken on angle-dependent optical measurements and Raman spectra, which helped explain the initial results. Future research will focus on expanding the system's capabilities to enable Tip-Enhanced Raman Spectroscopy mapping measurements.

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH SKRÓTÓW I SYMBOLI

1L	1 Layer, pojedyncza warstwa (monowarstwa)
2D	2-Dimensional, dwuwymiarowy
2L	2 Layers, podwójna warstwa (dwuwarstwa)
AFM	Atomic Force Microscopy, mikroskopia sił atomowych
CCD	Charge-Coupled Device, matryca CCD, rodzaj detektora promieniowania świetlnego
F-P	Fabry-Perot (rezonans)
FWHM	Full Width at Half Maximum, szerokość połówkowa
LA	Longitudinal Acoustic (phonon), fonon akustyczny podłużny
LO	Longitudinal Optical (phonon), fonon optyczny podłużny
LT STM	Low Temperature Scanning Tunneling Microscope, niskotemperaturowy skaningowy mikroskop tunelowy
NA	Numerical Aperture, apertura numeryczna
SERS	Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, powierzchniowo wzmocniona spektroskopia Ramana
STM	Scanning Tunneling Microscopy, mikroskopia skaningowa tunelowa
TA	Transverse Acoustic (phonon), fonon akustyczny poprzeczny
TERS	Tip-Enhanced Raman Spectroscopy, spektroskopia Ramana wzmocniona ostrzem
TMDC	Transition Metal Dichalcogenides, dichalkogenki metali przejściowych
ТО	Transverse Optical (phonon), fonon optyczny poprzeczny
UHV	Ultra-High Vacuum, ultrawysoka próżnia

SPIS TREŚCI

1	WSTĘP	1
1.1	MOTYWACJA I CELE PRACY	1
1.2	Efekt Ramana	3
1.2.	1 Rozpraszanie Ramana w ujęciu teorii klasycznej	4
1.2.	2 Opis efektu z uwzględnieniem teorii kwantowej	7
1.2.	3 Drgania i fononowe zależności dyspersyjne	10
1.2.	4 Widma Ramana	15
1.3	SPEKTROSKOPIA RAMANA I POKREWNE TECHNIKI POMIAROWE	17
2 8	Spektroskopia Ramana w atmosferze gazu obojętnego	22
2.1	WSTĘP	22
2.2	BAZOWY UKŁAD POMIAROWY	23
2.3	PRZYSTOSOWANIE UKŁADU POMIAROWEGO	25
2.3.	1 Prototypowy układ pomiarowy	25
2.3.	2 Docelowy układ pomiarowy	26
2.3.	3 Mapy intensywności rozpraszania Ramana	29
2.3.	4 Mapy optyczne konfokalne	32
2.3.	5 Podsumowanie i wnioski	33
2.4	ZALETY PROWADZENIA BADAŃ W ATMOSFERZE OCHRONNEJ	34
2.4.	1 Pomiary punktowe	35
2.4.	2 Mapy rozpraszania Ramana	37
2.5	PODSUMOWANIE I WNIOSKI	38
3 1	BADANIA MATERIAŁÓW NISKOWYMIAROWYCH	39
3.1	WSTĘP	39
3.2	DISIARCZEK MOLIBDENU 2H-MOS $_2$	41
3.3	DISIARCZEK TANTALU 1T-TAS ₂	42
3.4	DITELLUREK MOLIBDENU 1T'-MOTE2	43

3.5 DITELLUREK WOLFRAMU T _D -WTE ₂	44
3.6 ZALEŻNOŚĆ INTENSYWNOŚCI ROZPRASZANIA RAMANA OD GRUBOŚCI PŁATKÓW T	MDC 45
3.6.1 Wstęp	45
3.6.2 Opis eksperymentu	46
3.6.3 Wyniki badań płatków 2H-MoS ₂	47
3.6.4 Wyniki dla płatków 1T-TaS ₂	51
3.6.5 Wyniki dla płatków 1T'-MoTe ₂	53
3.6.6 Wyniki dla płatków T _d -WTe ₂	57
3.6.7 Podsumowanie i wnioski	59
3.7 Starzenie T_{D} -WTe ₂ I termiczne formowanie nanodrutów tellurowych	60
3.7.1 Wstęp	60
3.7.2 Opis eksperymentu	60
3.7.3 Wyniki badań	62
3.7.4 Podsumowanie i wnioski	71
4 SPEKTROSKOPIA RAMANA W ULTRAWYSOKIEJ PRÓŻNI	73
4.1 WSTĘP	73
4.1.1 Znaczenie próżni	73
4.2 SYSTEM POMIAROWY ULTRAWYSOKIEJ PRÓŻNI LT STM	74
4.3 POMIAR DRGAŃ POMIESZCZENIA DLA SYSTEMU LT STM	76
4.4 MODUŁ SPEKTROSKOPII RAMANA DLA SYSTEMU LT STM	80
4.5 WIDMA RAMANA UZYSKANE W SYSTEMIE LT STM	84
4.6 KĄTOWO-ZALEŻNE POMIARY ROZPRASZANIA RAMANA	85
4.6.1 Pomiary krzemu	86
4.6.2 Pomiary płatków 2H-MoS ₂	88
4.7 PODSUMOWANIE I WNIOSKI	93
5 PODSUMOWANIE PRACY	95
D OROBEK NAUKOWY AUTORA	
LITERATURA	103

1 WSTĘP

W rozdziale omówiono powody wyboru i kierunek rozwijanej techniki badawczej, uzasadniono wybór charakteryzowanych materiałów. Przedstawiono podstawy fizyczne efektu Ramana oraz krótki opis spektroskopii Ramana.

1.1 MOTYWACJA I CELE PRACY

Mijają właśnie dwie dekady, od kiedy w 2004 roku dwaj naukowcy Andre Geim i Konstantin Novoselov po raz pierwszy wyizolowali grafen, który jest pojedynczą warstwą grafitu o grubości jednego atomu węgla [1]. Odkrycie to, ze względu na wyjątkowe właściwości grafenu, otworzyło nowe pole badań o materiałach, zaś grafen stał się jednym z najszybciej rozwijających się obszarów badań w fizyce. Sukces odkrywców grafenu skierował uwagę naukowców również na inne materiały dwuwymiarowe (2D). Podobnie jak grafen można otrzymać z grafitu, monowarstwy innych materiałów 2D mogą być otrzymane z odpowiadających im kryształów objętościowych (ang. bulk crystals). Rok później pojawiły się raporty o innych materiałach, które występują w dwuwymiarowej formie [2], a w kolejnych latach zaproponowano heterostruktury wytwarzane z materiałów 2D [3]. Pomimo upływu dwudziestu lat, ogromne zainteresowanie materiałami niskowymiarowymi wciąż nie słabnie. Obecnie rodzina materiałów 2D liczy kilka tysięcy struktur [4] z czego kilkaset zostało już wytworzonych [5–7], wciąż jest więc tutaj szerokie pole dla nowych badań i odkryć.

Wśród technik badawczych używanych do charakteryzacji nanomateriałów najczęściej używa się tych pozwalających na obrazowanie i manipulacje w nanoskali, takich jak: skaningowa mikroskopia tunelowa (ang. Scanning Tunneling Microscopy – STM), mikroskopia sił atomowych (ang. Atomic Force Microscopy – AFM) czy badania lokalnej struktury elektronowej za pomocą skaningowej spektroskopii tunelowej (ang. Scanning Tunneling Spectroscopy) [8,9].

Spektroskopia Ramana również doskonale sprawdza się w charakteryzacji struktur niskowymiarowych i uzupełnia powyższe techniki umożliwiając m.in.:

- Identyfikację strukturalną i molekularną pozwala na rozróżnienie różnych odmian węgla, takich jak grafen, grafit czy nanorurki węglowe, oraz liczby warstw materiałów 2D na podstawie ich charakterystycznych sygnałów wibracyjnych [10–13].
- Analizę defektów strukturalnych i domieszek w mikroskali [14-16].
- Analizę naprężeń i odkształceń w sieci krystalicznej [15,17].

Spektroskopia Ramana jest przy tym metodą nieniszczącą i nie wymaga specjalnego przygotowania próbki przed badaniem. Pewnym minusem tej techniki w podstawowej formie, tzn. wykorzystującej spontaniczne rozpraszanie Ramana jest fakt, że nie umożliwia osiągnięcia rozdzielczości lateralnej na poziomie pojedynczych cząsteczek, jest to jednak możliwe w pochodnej technice – spektroskopii Ramana wzmocnionej ostrzem (ang. Tip-Enhanced Raman Spectroscopy – TERS) [18–20].

Charakter i specyfika badań powierzchni ciał stałych w mikro- i nanoskali, a przede wszystkim wrażliwość wspomnianych technik oraz charakteryzowanych materiałów na zanieczyszczenia i warunki atmosferyczne powodują, że wspomniane przed spektroskopią Ramana techniki badawcze w większości prowadzone są w warunkach ultrawysokiej próżni (ang. Ultra-High Vacuum – UHV) lub przynajmniej w atmosferze ochronnej gazu obojętnego [21–23]. Możliwość zachowania ciągłości warunków eksperymentalnych począwszy od wytworzenia badanej struktury przez charakteryzację dostępnymi technikami badawczymi (bez konieczności ekspozycji na otoczenie atmosferyczne) sprawia, że wyniki eksperymentu są bardziej wiarygodne. Umożliwienie pomiarów rozpraszania Ramana w tych samych warunkach wydaje się więc bardzo atrakcyjne i celowe.

Celem tej pracy była integracja spektroskopu Ramana z aparaturą badawczą pozwalającą na kompleksowe prowadzenie badań w czystym środowisku. Proces udało się przeprowadzić z sukcesem zarówno w przypadku komory rękawicowej umożliwiającej pracę w atmosferze argonu, jak i w przypadku systemu UHV, umożliwiając tym samym pomiary spektroskopii Ramana w warunkach próżni na poziomie 10⁻¹¹ mbar.

Podczas integracji z komorą rękawicową wykorzystano istniejący spektrometr oraz moduł spektroskopii Ramana, natomiast zaprojektowano i wykonano:

- końcową część układu optycznego umieszczonego w komorze
- układ mapujący umieszczony w komorze
- elektroniczny moduł sterujący
- oprogramowanie systemu wbudowanego
- oprogramowanie sterujące mapowaniem
- oprogramowanie wspomagające wstępne przetwarzanie danych

Konieczność prowadzenia badań w ochronnych warunkach wykazano na przykładzie wysoce higroskopijnego związku heptatlenku renu Re₂O₇ [24–26]. Większość tych prac została opisana w rozdziale 2 pt. "Spektroskopia Ramana w atmosferze gazu obojętnego".

Zalety wykonywania map sygnału Ramana w komorze rękawicowej zostały pokazane podczas badań materiałów niskowymiarowych w rozdziale 3 pt. "Badania materiałów niskowymiarowych". Zbadano zależność intensywności sygnału Ramana od grubości płatków wybranych materiałów 2D oraz przeprowadzono badania związane ze starzeniem płatków T_d -WTe₂ i formowaniem termicznym nanowłókien tellurowych.

W ostatnim rozdziale 4 pt. "Spektroskopia Ramana w ultrawysokiej próżni" opisano proces integracji spektroskopu Ramana z systemem UHV. Wykorzystano ten sam spektrometr oraz elementy optyczne umieszczone fabrycznie w części próżniowej, natomiast zaprojektowano, wykonano i złożono moduł spektroskopii Ramana dopasowany do niskotemperaturowego STM firmy Scienta Omicron (LT STM). Za pomocą zbudowanego układu uzyskano referencyjne widmo Ramana na krzemie (001) w próżni, co jest pierwszym i niezbędnym krokiem w stronę umożliwienia pomiarów spektroskopii Ramana wzmocnionej ostrzem igły mikroskopu STM (TERS-STM). Podjęto również próbę zbadania płatków 1T'-MoTe₂ umieszczonych na krzemie z warstwą interferencyjną 90 nm (SiO₂ / Si). Brak spodziewanych rezultatów spowodował konieczność lepszego rozpoznania problemu prowadzenia badań w niestandardowym układzie, kiedy kąt padania wiązki lasera i jednocześnie kąt detekcji rozpraszania Ramana różnią się znacznie od spotykanej zazwyczaj konfiguracji wstecznego rozproszenia pod kątem 180°.

1.2 EFEKT RAMANA

Zjawiska optyczne to procesy fizyczne będące wynikiem oddziaływania światła z materią. Generalnie można wyróżnić kilka najważniejszych rodzajów interakcji promieniowania elektromagnetycznego z ciałem stałym, a mianowicie: odbicie, absorbcja (pochłanianie), przenikanie (transmisja) i rozpraszanie. W ich wyniku może zajść szereg innych efektów, jak na przykład polaryzacja światła przez odbicie lub rozpraszanie, emisja poprzedzona absorbcją (fotoluminescencja a zwłaszcza fluorescencja), czy efekty cieplne związane z absorpcją [27–29].

Rozpraszanie światła to zjawisko, w którym światło po wniknięciu do ośrodka, zmienia wielokrotnie kierunek swojej propagacji na skutek interakcji z atomami, cząsteczkami lub na przykład defektami strukturalnymi. Zdecydowana większość rozpraszanych fotonów ma tę samą energię (a więc długość fali światła) co fotony padające. Jest to rozpraszanie elastyczne znane jako rozpraszanie Rayleigha [27,30]. Podczas rozpraszania energia części fotonów może się jednak zmienić, fotony mogą mieć mniejszą lub większą energię od fotonów padających. Takie zjawisko nazywa się rozpraszaniem niesprężystym (nieelastycznym) i z nim związany jest efekt Ramana. W zakresie światła widzialnego, poza rozpraszaniem Ramana, znane i wykorzystywane jest jeszcze rozpraszanie Brillouina [30,31].

Intensywność rozpraszania nieelastycznego jest na tyle mała, że bardzo długo nie było ono zauważane przez badaczy. Jedną z pierwszych wzmianek o możliwości zaistnienia rozpraszania nieelastycznego na skutek oddziaływania fotonów z fononami akustycznymi opisał Léon Brillouin w pracy z 1922 roku [32]. Adolf Smekal w swojej pracy z 1923 roku [33] zastosował zasady klasycznej teorii kwantowej i przewidział, że fotony mogą być rozpraszane nieelastycznie przez wibracyjne przejścia molekuł. Rozproszone światło będzie zawierało zarówno oryginalną długość fali, jak i fale o większych i mniejszych długościach. Przewidziane zjawisko przebadali na ciałach stałych, cieczach i gazach Chandrasekhara Venkata Raman oraz jego współpracownik Kariamanikkam Srinivasa Krishnan. Wyniki udokumentowali w pracach z 1928 roku [34–36]. Równolegle i niezależnie od Ramana, badania nad nieelastycznym rozpraszaniem na kryształach kwarcu prowadzili Grigory Landsberg i Leonid Mandelstam [37,38], jednak to C. V. Raman za swoje prace i odkrycie efektu nazwanego jego imieniem otrzymał w 1930 roku nagrodę Nobla.

Rozpraszanie Brillouina i rozpraszanie Ramana to dwa różne mechanizmy nieelastycznego rozpraszania światła. Pierwsze z nich dotyczy rozpraszania światła na falach dźwiękowych w materiałach (fononach akustycznych o niskich energiach) i pozwala badać właściwości mechaniczne materiałów, takie jak moduł sprężystości i prędkość dźwięku. Efekt Ramana dotyczy rozpraszania światła na wibracjach molekularnych (fononach optycznych o wyższych energiach) i innych wzbudzeniach (np. ekscytonach, plazmonach), i pozwala przeprowadzić np. identyfikację związków chemicznych lub badanie struktury molekularnej [31,39]. Różnica w zakresie energii obydwu zjawisk jest na tyle duża, że do ich detekcji używa się różnej aparatury [40,41].

Efekt Ramana jako zmianę energii fotonu (a ściślej, anihilacje fotonu wzbudzającego i kreację fotonu wzbudzonego) podczas rozpraszania nieelastycznego, można wyjaśnić używając klasycznej teorii elektromagnetyzmu. Klasyczny opis jest bardziej intuicyjny i jest wystarczający do wyjaśnienia podstawowych pojęć związanych z efektem. Do wyjaśnienia intensywności rozpraszania Ramana konieczne jest wykorzystanie teorii kwantowej, która zapewnia kompleksowy obraz procesu rozpraszania i jest niezbędna do opisania interakcji elektron-fonon, fonon-fonon itd. Najbardziej kompletne wczesne wyjaśnienie efektu Ramana przedstawił w 1934 roku Georg Placzek [42].

1.2.1 ROZPRASZANIE RAMANA W UJĘCIU TEORII KLASYCZNEJ

Jeżeli rozważymy światło monochromatyczne (wymuszające rozpraszanie) jako falę elektromagnetyczną, to fala ta ma charakterystyczną częstotliwość v_0 i długość λ_0 , powiązane ze sobą prędkością światła *c*:

$$\nu_0 = \frac{c}{\lambda_0} \tag{1.1}$$

Natężenie pola elektrycznego będącego składową fali elektromagnetycznej można opisać jako wielkość zależną od amplitudy E_m , czasu t i częstotliwości v_0 :

$$E = E_m \cos(2\pi\nu_0 t) \tag{1.2}$$

Kiedy światło pada na materię o polaryzowalności α , wspomniane pole elektryczne *E* może spowodować indukowanie momentu dipolowego *P*. Gdy pole jest słabe, zależność ta jest proporcjonalna:

$$P = \alpha E \tag{1.3}$$

Parametr α jest tensorem drugiego rzędu i indukowany moment dipolowy *P* jest uzależniony od ułożenia molekuły względem składowej elektrycznej. Wymiary atomowe lub molekularne są rzędu pojedynczych angstremów, zaś długość fali światła wynosi tysiące angstremów (np. 5320 Å dla światła zielonego), w praktyce pole nie zmienia się w obrębie jednego wymiaru atomowego (cząsteczki). Można przyjąć, że pole *P* jest stałe na przestrzeni wielu sąsiadujących atomów. Dodatkowo pojedyncze cząsteczki mogą mieć różne tensory polaryzowalności α_i , dlatego wynikowy indukowany moment dipolowy jest odpowiedzią na średnią polaryzowalność $\alpha_{średnia}$ uwzględniającą gęstość i objętość próbki [43]. Wspomniana polaryzowalność α jest związana z wibracją i rotacją molekuł, dla sieci krystalicznych właściwą wielkością będzie podatność dielektryczna materiału χ [44,45].

Zmiana rozkładu ładunków elektrycznych w cząsteczce w wyniku zewnętrznego pola elektrycznego może powodować drgania atomów w cząsteczce, następstwem czego będzie oscylacja:

$$x = x_m \cos(2\pi \nu_x t) \tag{1.4}$$

gdzie x_m jest amplitudą oscylacji, a v_x jest częstotliwością oscylacji. Zależność polaryzowalności zmienia się wraz z odchyleniem od położenia równowagi i przy założeniu, że amplituda jest niewielka, polaryzowalność można przedstawić jako szereg Maclaurina ograniczony do dwóch pierwszych wyrazów:

$$\alpha(x) = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x}\right)_{x=0} x + \cdots$$
(1.5)

gdzie α_0 jest polaryzowalnością dla położenia równowagi (x = 0). Po uwzględnieniu zależności 1.2, 1.4 i 1.5 w równaniu 1.3, otrzymujemy:

$$P = \alpha E = \left(\alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x}\right)_{x=0} x_m \cos(2\pi \nu_x t)\right) E_m \cos(2\pi \nu_0 t)$$
(1.6)

Korzystając ze wzoru na iloczyn cosinusów $\cos(a)\cos(b) = (\cos(a+b) + \cos(a-b))/2$:

$$\begin{aligned}
\alpha_0 E_m \cos(2\pi\nu_0 t) \\
P &= + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x}\right)_{x=0} x_m E_m \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_x)t] \\
&+ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x}\right)_{x=0} x_m E_m \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_x)t]
\end{aligned}$$
(1.7)

W klasycznej teorii elektromagnetyzmu każdy przyspieszający elektron emituje promieniowanie elektromagnetyczne. Zgodnie z równaniem 1.7 oscylująca cząsteczka będzie źródłem promieniowania o trzech różnych częstotliwościach. Pierwszy składnik powyższej sumy reprezentuje częstotliwość fali pobudzającej v_0 (rozpraszanie Rayleigha), drugi składnik to pasmo anty-Stokesa, częstotliwość tego pasma jest większa od pobudzenia: $v_0 + v_x$, ostatni składnik to pasmo Stokesa o częstotliwości mniejszej niż pobudzająca: $v_0 - v_x$ (rysunek 1-1).



Rysunek 1-1. Widmo Ramana zawierające pasmo Stokesa, linię rozpraszania Rayleigha oraz pasmo anty-Stokesa.

Warunkiem niezbędnym dla pojawienia się dodatkowych pasm w widmie Ramana jest niezerowa wartość pochodnej polaryzowalności cząsteczki: $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial x}\right)_{x=0} \neq 0$, jeżeli cząsteczka nie wykazuje zmiany polaryzowalności to nie jest aktywna w widmie Ramana.

Intensywność *I* takiego promieniowania zależy od czwartej potęgi częstotliwości (za źródłem [30] użyto częstości kątowej ω , której jest powiązana z częstotliwością fali $\omega = 2\pi\nu$):

$$I = \frac{\omega^4 p_0^2 \sin^2 \theta}{32\pi^2 \varepsilon_0 c^3} \tag{1.8}$$

gdzie p_0 jest amplitudą indukowanego dipola elektrycznego, ε_0 jest przenikalnością elektryczną próżni, zaś θ jest kątem pomiędzy osią dipola a kierunkiem obserwacji promieniowania.

Po uwzględnieniu zależności 1.3 okazuje się również, że intensywność rozproszonego sygnału Ramana jest liniowo proporcjonalna do intensywności sygnału wymuszającego, co jest zgodne ze wzorem na intensywność fali elektromagnetycznej (czyli moc promieniowania elektromagnetycznego przenoszoną przez falę światła na jednostkę powierzchni):

$$I = \frac{1}{2} c \varepsilon_0 |E_0|^2 \propto |E_0|^2$$
 (1.9)

gdzie $|E_0|$ to amplituda składowej elektrycznej pola elektromagnetycznego. Zależność 1.8 dotyczy również pasma Stokesa i anty-Stokesa. Niedoskonałość klasycznego podejścia można pokazać sprawdzając teoretyczny stosunek intensywności tych dwóch pasm jako $\frac{I_{anty-Stokes}}{I_{Stokes}} = \frac{(v_0+v_x)^4}{(v_0-v_x)^4}$. Zależność ta jest sprzeczna z danymi eksperymentalnymi, które wskazują, że intensywność pasma anty-Stokesa jest zazwyczaj mniejsza od intensywności pasma Stokesa. Pokazanej zależności nie da się skorygować w oparciu o teorię klasyczną, dopiero teoria kwantowa pozwala wyprowadzić poprawny wzór uwzględniający temperaturę.

1.2.2 OPIS EFEKTU Z UWZGLĘDNIENIEM TEORII KWANTOWEJ

Kwantowo-mechaniczne podejście uwzględnia dyskretne poziomy energetyczne w badanym materiale oraz przejścia cząsteczki pomiędzy tymi poziomami wywołane interakcją z padającym fotonem. W ujęciu mechaniki kwantowej efekt Ramana można wyjaśnić, analizując różnice w energii pomiędzy fotonem padającym i wyemitowanym w wyniku interakcji z materią.

Rysunek 1-2 przedstawia różne poziomy energetyczne i schematy prowadzące do powstawania przedstawionych wcześniej rodzajów rozpraszania. Gdy foton (kwant światła) pada na materię, jego energia może zostać zaabsorbowana przez cząsteczkę, a więc zwiększyć jej energię ze stanu podstawowego do "stanu wirtualnego" (niższego niż wzbudzony stan energetyczny). Stan wirtualny ma dowolną energię i nie musi odpowiadać rzeczywistemu dozwolonemu stanowi cząsteczki. Cząsteczka powracając ze stanu wirtualnego do stanu wibracyjnego emituje foton. W zdecydowanej większości przypadków cząsteczka powraca do stanu podstawowego, a emitowany foton ma energię równą energii fotonu padającego (długość fali emitowanej będzie równa długości fali padającej). To zjawisko nazywa się rozpraszaniem Rayleigha. Cząsteczka może wrócić do wzbudzonego stanu wibracyjnego, wtedy wyemitowany foton będzie miał niższą energię (o energię tego stanu wibracyjnego), a długość fali emitowanego światła będzie większa. Ma to swoje odzwierciedlenie w postaci obecności pasma Stokesa. Jeżeli cząsteczka początkowo znajdowała się we wzbudzonym stanie wibracyjnym i wraca na podstawowy stan wibracyjny, to emitowany foton ma większą energię niż foton padający (światło ma krótszą długość fali). Przejścia energetyczne dla opisanych procesów są przedstawione rysunku 1-2. Energia absorbowanego lub generowanego fononu ukazana jest jako $\hbar\omega_{fi}$. Dostępne oddziaływania fotonów z fononami reprezentowane są przez kombinacje różnych poziomów energetycznych wibracji. W zjawisku spontanicznego rozpraszania Ramana powstające promieniowanie jest niespójne, dla cząsteczek zorientowanych losowo intensywność promieniowania rozproszonego może być równomiernie rozłożona we wszystkich kierunkach [46,47]. W rzeczywistych materiałach znaczącą rolę odgrywają jednak orientacje przestrzenne drgających dipoli w komórce podstawowej lub cząsteczce, co wpływa na kierunkowość i intensywność rozpraszania.



Rysunek 1-2. Schemat przejść energetycznych cząsteczki pobudzonej przez padający foton.

Intensywność rozpraszania Ramana

Ilościowy opis intensywności Ramana, można wyprowadzić na podstawie złotej reguły Fermiego, która pozwala obliczyć jak często może zachodzić przejście od stanu $|i\rangle$ do stanu $|f\rangle$ za pośrednictwem dipola przejściowego. Zgodnie z tą regułą, prawdopodobieństwo przejścia ze stanu początkowego $|i\rangle$ do stanu końcowego $|f\rangle$ na jednostkę czasu wynosi [46]:

$$R_{|i\rangle \to |f\rangle} \approx \left| \left\langle f \left| d_{|i\rangle \to |f\rangle} \right| i \right\rangle \right|^2 |E_0|^2 \rho(\varepsilon_f)$$
(1.10)

gdzie $d_{|i\rangle \to |f\rangle}$ jest dipolem przejściowym, który określa prawdopodobieństwo przejścia między stanem początkowym i końcowym, E_0 jest amplitudą pola elektrycznego padającego światła, a $\rho(\varepsilon_f)$ to gęstość stanów końcowych [48]. Dla rozpraszania Ramana dipol przejściowy, który jest funkcją pola elektrycznego E_0 , opisany jest [46]:

$$d_{|i\rangle \to |f\rangle} = \frac{E_0}{\hbar} \sum_e \left[\frac{\mu_{ef}^{(1)}|e\rangle \langle e|\mu_{ie}^{(1)}}{\omega_0 - \omega_{ei} - i\Gamma_e} + \frac{\mu_{ef}^{(2)}|e\rangle \langle e|\mu_{ie}^{(2)}}{\omega_0 + \omega_{ei} + i\Gamma_e} \right]$$
(1.11)

gdzie μ_{ie} jest momentem przejścia dipolowego pomiędzy stanem początkowym $|i\rangle$, a dowolnym stanem wirtualnym $|e\rangle$, μ_{ef} jest momentem przejścia dipolowego pomiędzy stanem wirtualnym $|e\rangle$, a stanem końcowym $|f\rangle$, ω_0 jest częstością kątową fali światła wzbudzającego, ω_{ei} to częstość wynikająca z różnicy energii między stanem początkowym $|i\rangle$, a stanem wirtualnym $|e\rangle$, Γ_e to $\hbar/(2\tau_e)$, gdzie τ_e

jest czasem trwania cząsteczki w stanie wirtualnym, zanim nastąpi przejście do stanu $|i\rangle$ [30,46]. Czas trwania cząsteczki w stanie wirtualnym jest bardzo krótki, rzędu femtosekund. Na całkowite przejście składają się wszystkie możliwe stany wirtualne $|e\rangle$. Stosując złotą regułę Fermiego do tego przejścia otrzymujemy szybkość rozpraszania Ramana jako [46]:

$$R_{|i\rangle \to |f\rangle} \approx \sum_{e} \left| \frac{\langle f | \mu_{ef} | e \rangle \langle e | \mu_{ie} | i \rangle}{\omega_0 - \omega_{ei} + i\Gamma_e} \right|^2 |E_0|^2 \rho(\varepsilon_f)$$
(1.12)

Dwustopniowy proces rozpraszania Ramana reprezentowany jest przez licznik w powyższej zależności, wyrażenie $\langle e | \mu_{ie} | i \rangle$ opisuje przejście z początkowego stanu wibracyjnego do stanu wirtualnego, zaś $\langle f | \mu_{ef} | e \rangle$ odpowiada za przejście ze stanu wirtualnego do końcowego stanu wibracyjnego. Warunek zaistnienia rozpraszania jest taki, aby padający foton miał większą energię ω_0 niż energia przejścia wibracyjnego o częstości ω_{fi} [30] ($\hbar \omega_{fi}$ może być różnicą energii każdej pary stanów z pasma wibracyjnego). W rozpraszaniu Ramana część energii fotonu inicjującego efekt jest przekazywana cząsteczce ($\hbar \omega_{fi}$), co prowadzi do zmiany jej stanu wibracyjnego. Różnica energii może dotyczyć zarówno przejść Stokesa (molekuła absorbuje energię i przechodzi do wyższego stanu wibracyjnego), jak i przejść anty-Stokesa (gdzie molekuła traci energię i przechodzi do niższego stanu wibracyjnego).

W powyższej zależności można zauważyć zgodność z teorią klasyczną, szybkość przejścia (rozpraszanie Ramana) zależy liniowo od natężenia padającego światła, czyli od kwadratu amplitudy pola elektrycznego $|E_0|^2$ (wzór 1.8 i 1.9).

Mechanika kwantowa pozwala również poprawnie oszacować intensywności pasm Ramana i wyjaśnić większą intensywność rozpraszania dla pasma Stokesa niż dla pasma anty-Stokesa. Pasmo anty-Stokesa może się pojawić, jeżeli przed interakcją z padającym fotonem pewna liczba cząsteczek N_W już znajdowała się we wzbudzonym stanie wibracyjnym. Liczba wzbudzonych cząsteczek w stosunku do liczby cząsteczek będących w podstawowym stanie wibracyjnym N_P jest dana wzorem [46]:

$$\frac{N_W}{N_P} = e^{-\frac{h\nu_X}{k_B T}} \tag{1.13}$$

gdzie *h* to stała Plancka, v_x to częstotliwość oscylacji, k_B to stała Boltzmanna, a *T* oznacza temperaturę. Intensywność pasma anty-Stokesa będzie proporcjonalna do liczby cząsteczek we wzbudzonym stanie wibracyjnym N_W . Dlatego poprawne oszacowanie stosunku intensywności obydwu pasm opisane jest:

$$\frac{I_{anty-Stokes}}{I_{Stokes}} = \frac{(\nu_0 + \nu_x)^4}{(\nu_0 - \nu_x)^4} e^{-\frac{h\nu_x}{k_B T}}$$
(1.14)

W rozpraszaniu Ramana intensywność pasma Stokesa jest zazwyczaj wyższa niż intensywność drugiego z pasm, ponieważ więcej molekuł znajduje się w stanie podstawowym, a nie wzbudzonym stanie

wibracyjnym. Zależności 1.14 można użyć, aby zdalnie oszacować temperaturę próbek w bardzo niskich temperaturach [46,49].

Przekrój czynny rozpraszania Ramana (ang. scattering cross-section)

Całkowity przekrój czynny rozpraszania Ramana σ określa efektywność z jaką foton rozpraszany na cząsteczce materiału spowoduje efekt Ramana. Całkowity przekrój czynny σ określany jest jako całka różnicowego przekroju czynnego po całym kącie bryłowym, gdy cząsteczka materiału poddana działaniu światła o intensywności I_{m2} (wyrażonej w W·m⁻²) emituje światło o pewnej intensywności bryłowej I_{sr} (wyrażonej w W·sr⁻¹) [30]. W pomiarach widm Ramana rozpraszany sygnał zazwyczaj zbierany jest w określonym kierunku, w obrębie pewnego kąta bryłowego ($\delta\Omega$), dlatego najczęściej używa się różnicowego przekroju czynnego σ' na jednostkę kąta bryłowego (wyrażonego w m²·sr⁻¹·molekuła⁻¹), który może być specyficzny dla danego kierunku [30].

Wartość różnicowego przekroju czynnego może różnić się w zależności od rodzaju cząsteczki, długości fali padającego światła oraz od rodzaju drgań w cząsteczce. Intensywność I_{sr} światła wypromieniowanego przez materiał jest opisana zależnością [46]:

$$I_{sr} = \sigma' I_{m2} N \tag{1.15}$$

gdzie σ' jest przekrojem czynnym (różnicowym), I_{m2} jest intensywnością światła wymuszającego rozpraszanie (W·m⁻²), zaś N jest liczbą naświetlanych cząsteczek.

Typowe wartości przekroju czynnego σ' rozpraszania Ramana są bardzo małe (np. σ' dla linii 992 cm⁻¹ benzenu dla lasera 514,5 nm ma wartość około 28·10⁻³⁰ cm²· sr⁻¹·molekuła⁻¹, gazowy N₂ linia 2331 cm⁻¹, laser 514,4 nm ma wartość 0,43·10⁻³⁰) [50], stąd dla większości materiałów jedynie jeden na 10⁶ – 10¹⁰ fotonów jest wzbudzanych w spontanicznym rozpraszaniu Ramana [46].

1.2.3 DRGANIA I FONONOWE ZALEŻNOŚCI DYSPERSYJNE

Tak jak foton jest kwantem światła – cząstką, która przenosi energię w postaci promieniowania elektromagnetycznego, tak fonon jest kwantem energii (kwazicząstką) drgań atomów w sieci krystalicznej. Fonony są odpowiedzialne za przenoszenie dźwięku i ciepła w kryształach, i mogą oddziaływać z innymi cząstkami, czego przykładem jest rozpraszanie Ramana.

W krysztale atomy lub jony są rozmieszczone na swoich miejscach zgodnie z komórką elementarną, jednak w rzeczywistości nigdy nie pozostają w spoczynku, lecz stale drgają odchylając się od położenia równowagi. Drgania sieci można traktować jako falę o określonej częstości ω i wektorze

falowym k. Dla jednowymiarowego modelu sieci w postaci łańcucha (o stałej sieci a), w którym atomy o dwóch masach M_1 i M_2 są rozlokowane naprzemiennie (jak na rysunku 1-3a) i każdy z atomów oddziałuje sprężyście tylko z najbliższymi sąsiadami (K to stała sprężyny), przy zapewnieniu okresowych warunków brzegowych (tzn. łańcuch jest zamknięty, więc żaden atom nie musi być inaczej traktowany), fononowa zależność dyspersyjna (czyli zależność częstości ω od wektora falowego k) w całej strefie Brillouina może być wyrażona jako [51]:

$$\omega = \sqrt{K} \sqrt{\frac{M_1 + M_2 \pm \sqrt{M_1^2 + 2M_1M_2\cos ka + M_2^2}}{M_1M_2}}$$
(1.16)

Rozwiązaniami powyższego równania są dwie gałęzie fononowe o zależności dyspersyjnej przedstawionej na rysunku 1-3b. Gałąź akustyczna odpowiada fali dźwiękowej i zanika dla k = 0. Gałąź o wyższych wartościach częstości nazywana jest gałęzią optyczną, ponieważ w ciałach stałych fonony optyczne mogą być wzbudzane przez światło.



Rysunek 1-3. (a) Model sieci jednowymiarowej z rozlokowanymi naprzemiennie atomami o masach M₁ i M₂, i stałej sieci a.
(b) Zależności dyspersyjne dla modelu (a), zaadaptowano z [51].
(c) Drgania atomów fononów akustycznych i optycznych.
(d) Zależności dyspersyjne w krysztale 3D z gałęziami poprzecznymi i podłużnymi, zaadaptowano z [22].

Dla małych k gałęzie te można opisać odpowiednio [51]:

$$\omega_A(k) = \sqrt{\frac{\kappa}{2(M_1 + M_2)}} ka, \quad \epsilon_1 = 1; \quad \epsilon_2 = 1 + ika/2$$
(1.17)

$$\omega_0(k) = \sqrt{\frac{2K(M_1 + M_2)}{M_1 M_2}}, \quad \epsilon_1 = M_2; \quad \epsilon_2 = -M_1(1 + ika/2)$$
(1.18)

gdzie ϵ_1 i ϵ_2 są wektorami polaryzacji drgań fononów w łańcuchu atomów. W gałęzi akustycznej $\epsilon_1 = 1$ i $\epsilon_2 = 1 + ika/2$, co oznacza, że oba typy atomów drgają w tej samej fazie i z podobnymi amplitudami (rysunek 1-3c, czerwone wychylenia). W gałęzi optycznej zależności wektorów polaryzacji drgań ϵ_1 i ϵ_2 oznaczają, że atomy M_1 i M_2 drgają przeciwnie do siebie (są w przeciwnej fazie, rysunek 1-3c, niebieskie wychylenia). Umożliwia to powstanie drgań o wyższych częstościach (niż fonony akustyczne), które odgrywają kluczową rolę w zjawiskach takich jak rozpraszanie Ramana. Fonony optyczne odnoszą się do drgań atomów w sieci krystalicznej, gdzie atomy oscylują w przeciwnych kierunkach względem siebie w komórce elementarnej wokół swoich równowagowych pozycji, co prowadzi do zmian polaryzowalności materiału. Istnieją pierwiastki (np. Si lub Ge) które krystalizują w strukturze diamentu i mają więcej niż jeden atom tego samego rodzaju w komórce elementarnej, ale zachodzi warunek zmiany polaryzowalności, więc są aktywne w rozpraszaniu Ramana. Innym przypadkiem są ciecze lub gazy, np. cząsteczki N₂ lub O₂ [50], gdzie do aktywności Ramana również wystarczający jest warunek zmiany polaryzowalności cząsteczki. W cząsteczkach odpowiednikiem fononów są oscylacje wibracyjne między atomami.

Fonony dzielą się również ze względu na kierunek drgań atomów. Jeżeli atomy drgają równolegle do kierunku propagacji fali fononowej, są to fonony podłużne (ang. longitudinal). Fonony poprzeczne (ang. transverse) to takie, w których atomy drgają prostopadle do kierunku propagacji fali fononowej. Zarówno gałęzie fononów akustycznych jak i optycznych dzielą się na podłużne (LA, LO) i poprzeczne (TA, TO), co pokazano na rysunku 1-3d. W trójwymiarowym krysztale, którego komórka elementarna zawiera N atomów, jest 3N stopni swobody, co odpowiada 3N normalnym modom drgań fononowych. Spośród nich zawsze istnieją 3 gałęzie akustyczne (2 poprzeczne TA i 1 podłużna LA), a pozostałe 3N-3 to gałęzie optyczne [22]. Jeśli w komórce elementarnej znajduje się tylko jeden atom, istnieją jedynie 3 gałęzie akustyczne, a gałęzie optyczne nie występują.

Zależności dyspersyjne fononów są przedstawiane wzdłuż osi wysokiej symetrii w przestrzeni odwrotnej, co umożliwia ich analizę w charakterystycznych kierunkach sieci krystalicznej [51]. Zależność dyspersyjna dla krzemu została przedstawiona na rysunku 1-4a.



Rysunek 1-4. (a) Zależności dyspersyjne fononów dla krystalicznego krzemu, zaadaptowano z [51].
(b) Gęstość stanów fononowych (obliczona i eksperymentalna, zaadaptowano z [51]) oraz widmo Ramana (eksperyment). (c) Widmo Ramana krzemu (z warstwą SiO₂ 90 nm), mody dwufononowe 2TA i 2TO (eksperyment).

Znając zależność dyspersyjną (rysunek 1-4a) można dla każdej częstotliwości obliczyć liczbę dostępnych stanów fononowych (dla wszystkich możliwych wektorów falowych), co przedstawia wykres gęstości stanów fononowych na rysunku 1-4b (ang. density of states – DOS). W krzemie gęstość stanów dla fononów optycznych TO jest maksymalna w okolicach częstotliwości 15,6 THz (co zostało przeliczone w kolejnym podrozdziale 1.2.4 i odpowiada energii około 520 cm⁻¹).

Mody fononowe to rodzaje drgań atomów, które są klasyfikowane zgodnie z zasadami teorii grup. Każda cząsteczka lub komórka krystaliczna posiada symetrię, którą można opisać przy użyciu grup punktowych [52]. Teoria grup matematycznie opisuje operacje symetrii, takie jak odbicia, obroty i inwersje, oraz przypisuje im reprezentacje w postaci tablic charakterów [53]. Tablice te są kluczowym narzędziem, pozwalającym na identyfikację modów wibracyjnych oraz określenie, które z nich są zgodne z regułami wyboru i są aktywne w spektroskopii Ramana [53]. Mody wibracyjne, które nie spełniają tych reguł, nie są widoczne w widmach Ramana.

Do opisu gatunków symetrii różnych stanów wibracyjnych w spektroskopii Ramana służą symbole Mullikena z teorii grup. Symbole te składają się z jednej lub dwóch liter, indeksów i symboli, oraz oznaczeń [53]. Dla przykładu, jednym z modów aktywnych w spektroskopii Ramana w krysztale 2H-MoS₂ jest A_{1g}, gdzie poszczególne znaki oznaczają:

A – wibracja jest niezmienna względem rotacji wokół osi symetrii

- 1 mod zachowuje swoją symetrię i znak przy każdej operacji symetrii
- g mod jest symetryczny względem środka symetrii i jest aktywny ramanowsko

Jak wcześniej wspomniano, krzem krystalizuje w strukturze diamentu. Jego symetria krystaliczna odpowiada grupie punktowej O_h ($m\overline{3}m$) i jest przypisany do grupy przestrzennej $Fd\overline{3}m$ (grupa przestrzenna nr 227). W grupie punktowej $m\overline{3}m$ występuje rodzaj drgań (mod) T_{2g} , który jest trzykrotnie zdegenerowany (odpowiada trzem różnym kierunkom drgań o tej samej częstotliwości) i dla krzemu jest widziany w widmie Ramana jako ostry pik (linia), którego położenie wynosi około 520 cm⁻¹ [54,55]. Mod ten oznaczany jest zazwyczaj jako TO, od poprzecznych fononów optycznych w punkcie Γ centrum strefy Brillouina, lub LTO, co podkreśla mieszany charakter od fononów poprzecznych i podłużnych (rysunki 1-4a i 1-4b) [56].

Na wykresie 1-4b pokazano rzeczywiste widmo Ramana zmierzone na krzemie (001). Wykres przedstawia intensywność fononów aktywnych w rozpraszaniu Ramana i jest obrócony o 90°, aby można go było łatwo porównać z wykresem gęstości wszystkich stanów fononowych. Bliższe spojrzenie na rzeczywiste widmo Si (jego mniej intensywny fragment, rysunek 1-4c) ujawnia obecność całego szeregu sygnałów w zakresie energetycznym poniżej 500 cm⁻¹ oraz powyżej 550 cm⁻¹, a więc poza zakresem fononów optycznych. Sygnały te są nieobecne na wykresie gęstości stanów fononowych, a ich źródłem są procesy wyższego rzędu (dwu- lub wielofononowe).

Generalnie spontaniczne rozpraszanie Ramana jest procesem jednofononowym. Padający na materiał foton oddziałuje z jednym fononem, zaś wartość energii emitowanego fotonu jest różna o wartość energii fononu. Może się jednak zdarzyć, że padający foton oddziałuje z więcej niż jednym fononem, zachodzi wtedy proces wielofononowy (np. dwu- lub trzyfononowy). W wyniku takiego procesu w widmie Ramana widoczne są sygnały o energiach będących sumą energii kilku fononów. Procesy te są o wiele rzadsze i słabsze niż procesy jednofononowe, co prowadzi do znacznie mniejszych intensywności takich sygnałów na widmie. Prawdopodobieństwo zajścia procesu dwufononowego rośnie, kiedy energia padającego fotonu zbliża się do wartości energii odpowiadającej szerokości przerwy energetycznej w materiale [56]. W procesach dwufononowych można obserwować efekt interakcji fotonu z fononami różnych typów i dla różnych wektorów falowych (np. 2TA, 2LO, TO+TA, 2TO) [56]. Na wykresie 1-4c widoczny jest zwłaszcza sygnał 2TA w okolicy 300 cm⁻¹, oraz charakterystyczny sygnał 2TO około 950 cm⁻¹ [56].

1.2.4 WIDMA RAMANA

Widmo Ramana przedstawia się zazwyczaj jako wykres intensywności światła rozproszonego w efekcie Ramana w zależności od tzw. przesunięcia Ramana (ang. Raman shift) wyrażonego w cm⁻¹ (rysunek 1-5).



Rysunek 1-5. Widmo Ramana krzemu (Si z 90 nm warstwą SiO₂) oraz referencyjny sygnał w kształcie krzywej Lorentza z oznaczeniem położenia E i szerokości połówkowej FWHM.

Sygnał przy przesunięciu Ramana równym 0 cm⁻¹ reprezentuje rozpraszanie Rayleigha. Linia rozpraszania Rayleigha, której fragment jest widoczny na rysunku 1-5 ma intensywność 1470 zliczeń/s.

Energia (liczba falowa $\tilde{\nu}_0$) dla przesunięcia Ramana 0 cm⁻¹ odpowiada energii sygnału wzbudzającego rozpraszanie i zależy od długości fali użytego lasera, np. dla lasera zielonego o długości fali $\lambda = 532 nm$:

$$\tilde{\nu}_0 = \frac{1}{\lambda} \tag{1.19}$$

$$\tilde{\nu}_0 = \frac{1}{532 \, nm} = \frac{1}{5.32 \times 10^{-5} \, cm} \approx 18797 \, cm^{-1}$$

Na rysunkach 1-4a i 1-4b pokazano, że częstotliwości fononów w krystalicznym krzemie osiągają wartości rzędu kilkunastu THz, energię fononu można znaleźć obliczając liczbę falową wyrażoną w cm⁻¹:

$$\tilde{\nu}_{fon.} = \frac{\nu}{c} \tag{1.20}$$

gdzie ν to częstotliwość fononu, c to prędkość światła, np. dla częstotliwości 15,6 THz:

$$\tilde{v}_{fon.} = \frac{v}{c} = \frac{15.6 \times 10^{12} Hz}{3 \times 10^{10} cm/s} = 520 \frac{1}{cm}$$

Podczas rozpraszania Ramana pojawia się pasmo Stokesa (o niższych częstotliwościach fal światła, a więc niższych energiach) oraz pasmo anty-Stokesa (wyższe częstotliwości i wyższe energie). Zazwyczaj z powodu większej intensywności obserwuje się pasmo Stokesa (które pokazano na rysunku 1-5). Obserwowane w paśmie Stokesa aktywne ramanowsko fonony o częstotliwości 15,6 THz oznaczają, że emitowane w procesie rozpraszania fotony będą miały niższą energię:

$$\tilde{v}_{rozpr.} = \tilde{v}_0 - \tilde{v}_{fon.} = 18797 \ cm^{-1} - 520 \ cm^{-1} = 18277 \ cm^{-1}$$

a odpowiadająca im długość fali światła:

$$\lambda_{rozpr.} = \frac{1}{\tilde{\nu}_{rozpr.}} = \frac{1}{18277 \ cm^{-1}} = 547,1 \ nm$$

Sygnał będący wynikiem rozpraszania Ramana (rysunek 1-5, około 520 cm⁻¹) przyjmuje kształt krzywej Lorentza i jest opisany znormalizowaną funkcją [57]:

$$P_L(\omega) = \frac{\Gamma_{fon.}}{\pi} \frac{1}{(\omega - \omega_{fon.})^2 + \Gamma_{fon.}^2}$$
(1.21)

gdzie $\omega_{fon.}$ jest częstością drgań fononu, zaś $\Gamma_{fon.}$ jest stałą tłumienia ośrodka oscylatora harmonicznego związaną z odwrotnością czasu życia fononu, a w widmie Ramana dostarcza informację o szerokości połówkowej *FWHM* (ang. full width at half maximum, rysunek 1-5), czyli szerokości zmierzonej w połowie wysokości sygnału:

$$FWHM = 2\Gamma_{fon.} \tag{1.22}$$

Na potrzeby dopasowania krzywej do zmierzonego widma, w spektroskopii używa się wygodniejszej formuły [58]:

$$L(x) = \frac{h}{1 + 4\frac{(x-E)^2}{FWHM^2}}$$
(1.23)

gdzie *h* to wysokość linii, *E* jest położeniem energetycznym linii, zaś *FWHM* to szerokość połówkowa linii. Do widocznej na rysunku 1-5 linii Si 520 cm⁻¹ dopasowano krzywą Lorentza o parametrach $E = 519 \ cm^{-1}$, h = 125, *FWHM* = 6 cm⁻¹.

1.3 SPEKTROSKOPIA RAMANA I POKREWNE TECHNIKI POMIAROWE

Spektroskopia jest dziedziną nauki, która zajmuje się badaniem interakcji promieniowania elektromagnetycznego z materią. W spektroskopii analizuje się widma, które obrazują, w jaki sposób materia pochłania, emituje lub rozprasza promieniowanie o różnych długościach fal (a więc o różnych energiach). W spektroskopii Ramana wykorzystywany jest efekt Ramana i zazwyczaj badany jest tylko wybrany obszar widma (np. pasmo Stokesa), który dostarcza informacji o tym, jak materia rozprasza promieniowanie (czyli jak zmienia się energia fotonów w wyniku interakcji z fononami). Zasadę pomiaru widma spektroskopowego przedstawiono na rysunku 1-6a i 1-6b.



Rysunek 1-6. Sposób pomiaru widma: (a) ogólny schemat układu w konfiguracji 90°; (b) schemat układu w konfiguracji 180°; (c) schemat optyczny spektrometru w układzie Czerny-Turnera z odbiciową siatką dyfrakcyjną jako elementem dyspersyjnym

W spektroskopii Ramana wykorzystywane jest promieniowanie świetlne z zakresu od bliskiej podczerwieni (NIR, około 1064 nm [59]) przez światło widzialne, do nadfioletu (UV już od 205 nm [60]). Najpopularniejszym źródłem promieniowania są obecnie lasery, których zalety to przede wszystkim:

- Szeroki zakres mocy (od pojedynczych mW do kilku W).
- Wysoce monochromatyczne światło (bardzo wąskie szerokości linii spektralnych, nawet poniżej 1 cm⁻¹), co pozwala uzyskać wyższą rozdzielczość mierzonego widma.
- Tryb pracy ciągły (najczęściej stosowany) lub impulsowy (o czasie trwania impulsów rzędu pikosekund lub femtosekund).
- Wysoka stabilność mocy < 1%.

 Profil wiązki TEM₀₀ pozwalający na jednorodne oświetlenie próbki (ang. transverse electromagnetic mode, jest to podstawowy tryb promieniowania lasera, w którym rozkład intensywności w przekroju poprzecznym ma kształt krzywej Gaussa).

Sygnał laserowy jest zazwyczaj skupiany na powierzchni próbki za pomocą soczewki lub obiektywu. Próbka umieszczana jest w punkcie ogniskowania wiązki lasera (rysunki 1-6a i 1-6b). W konfiguracji jak na rysunku 1-6a rozproszony sygnał Ramana zbierany jest przez drugą soczewkę, a detektor rejestruje sygnał zebrany pod kątem 90° względem lasera [61]. Takie rozwiązanie umożliwia minimalizowanie wpływu światła odbitego od próbki lub od dna naczynia na rejestrowane widmo. Duża apertura numeryczna (NA) obiektywu używanego do detekcji sygnału Ramana zapewnia szeroki kąt zbierania światła, co przekłada się na zwiększenie czułości pomiaru. Obecnie najczęściej spotykanym rozwiązaniem jest konfiguracja wstecznego rozproszenia pod kątem 180° (ang. backscattering), z zastosowaniem tego samego obiektywu do skupiania wiązki wywołującej efekt i do zbierania sygnału rozproszonego [61] (rysunek 1-6b).

Duża NA obiektywu wpływa również korzystnie na rozdzielczość przestrzenną. Najczęściej stosowaną miarą rozdzielczości przestrzennej w optyce jest kryterium Rayleigha, według którego dwa punkty są rozróżnialne, gdy maksimum dyfrakcyjne jednego punktu pokrywa się z pierwszym minimum dyfrakcyjnym drugiego punktu. Dla układu z rysunku 1-6b maksymalna osiągalna rozdzielczość przestrzenna *d* zależy od promienia dysku Airy'ego i jest określona wzorem [62,63] :

$$d \ge r_{Airy} = \frac{0.61\lambda}{NA_{obj}} \tag{1.24}$$

gdzie λ to długości fali lasera, zaś NA_{obj} to apertura numeryczna obiektywu. Na przykład dla obiektywu o wartości $NA_{obj} = 0,55$, dla światła zielonego $\lambda = 532 nm$, obliczona rozdzielczość przestrzenna wynosi $d \approx 590 nm$.

Zebrany sygnał optyczny trafia na filtr krawędziowy (górnoprzepustowy, patrząc na długość fali) pokazany na rysunkach 1-6a i 1-6b. Jego zadaniem jest blokowanie światła lasera i fal o krótszych długościach, przy jednoczesnym przepuszczaniu fal dłuższych niż światło lasera (przy założeniu, że w układzie mierzone jest pasmo Stokesa). Czasami dodatkowo stosowany jest filtr Notcha (filtr pasmowo zaporowy), który wycina tylko wąski fragment widma z linią lasera. Sygnał zawierający pasmo Stokesa trafia następnie na element dyspersyjny, którym zazwyczaj jest siatka dyfrakcyjna, rzadziej pryzmat (rysunek 1-6c przedstawiający układ Czerny-Turnera opisany poniżej). W zakresie światła widzialnego najczęściej używa się siatek z 600, 1200 lub 1800 liniami na milimetr. Większa gęstość siatki wpływa na lepszą zdolność do rozdzielania blisko położonych długości fal, a tym samym można analizować widmo z lepszą rozdzielczością.

W stosowanych obecnie spektrometrach najczęściej wykorzystywany jest układ Czerny-Turnera (rysunek 1-6c), który pozwala osiągnąć wysoką rozdzielczość i duży zakres spektralny. Kluczowe elementy układu to:

- Szczelina wejściowa o regulowanej szerokości, na niej skupiany jest rozproszony na próbce sygnał Ramana.
- Szczelina znajduje się w ognisku pierwszego zwierciadła wklęsłego (kolimatora), wiązka odbita od zwierciadła jest równoległa i trafia na siatkę dyfrakcyjną.
- Siatka dyfrakcyjna rozszczepia równoległą wiązkę na składowe długości fal, które następnie są kierowane w stronę drugiego zwierciadła wklęsłego.
- Drugie zwierciadło (obrazujące) ogniskuje rozszczepiony sygnał na jednej ze szczelin wyjściowych.

Obrót siatki dyfrakcyjnej pozwala zmienić kąt dyfrakcji i skierować na szczelinę wyjściową inny fragment widma. Wybór zakresu mierzonego widma oraz rozdzielczości spektralnej dokonywany jest przez zmianę siatki dyfrakcyjnej.

Do pomiaru intensywności wybranego fragmentu widma najczęściej używa się detektorów CCD (ang. Charge-Coupled Device), które zbudowane są z siatki półprzewodnikowych pikseli gromadzących elektrony proporcjonalnie do intensywności padającego światła. Po zakończeniu gromadzenia przez określony czas (czas akwizycji), ładunek przenoszony jest wzdłuż matrycy pikseli do krawędzi detektora, gdzie jest wzmacniany elektronicznie i konwertowany do postaci cyfrowej. Detektory z matrycą CCD są bardzo czułe i mają szeroki zakres dynamiczny. Poziom szumów zależy od temperatury, dlatego w zaawansowanych zastosowaniach zazwyczaj detektor jest chłodzony. Do wad z pewnością należy powolny odczyt spowodowany przenoszeniem ładunku. Inną poważną wadą jest efekt przesycenia, kiedy w obszarze pojedynczego piksela zbierze się nadmierny ładunek spowodowany zbyt dużym oświetleniem, nadmiar tego ładunku może się przemieścić na sąsiednie piksele (tzw. blooming).

Innym wciąż spotykanym detektorem jest fotopowielacz (ang. Photomultiplier Tube – PMT), w którym fotony wybijają elektrony z powierzchni fotokatody. Wybite elektrony są następnie przyspieszane w kierunku szeregu dynod, a na każdej z nich zachodzi zjawisko wtórnej emisji elektronów, które ostatecznie zbierane są na anodzie w postaci prądu. Dochodzi więc do wielokrotnego wzmocnienia sygnału od nawet pojedynczego fotonu [61]. Zalety fotopowielacza to szeroki zakres spektralny (od UV po NIR), wysoka czułość, oraz szybki czas akwizycji (już od kilku ms). Fotopowielacz jako detektor sygnału rozszczepionego w monochromatorze umożliwia pomiar intensywności tylko jednej wybranej długości fali światła, zamiast całego widma na raz. Opisywany do tej pory typ rozpraszania (spontaniczne lub niewymuszone, ang. spontaneous) jest podstawowym zjawiskiem wykorzystującym efekt Ramana. Molekuły lub atomy w materiale są rozpraszane w sposób przypadkowy (pomijając kierunkowość dipoli wynikającą z budowy cząsteczki lub komórki elementarnej kryształu), a w proces rozpraszania zaangażowane są jedynie wirtualne pośrednie stany energetyczne. Spontaniczne rozpraszanie ma jednak w porównaniu z bardziej zaawansowanymi technikami spektroskopii Ramana szereg zalet:

- względnie prosta, tania i łatwa w użyciu aparatura
- brak konieczności specjalnego przygotowania próbki i podłoża
- możliwość badania szerokiej gamy materiałów (w stanie gazowym, ciekłym i stałym, w tym delikatnych próbek biologicznych)

Zdecydowanie lepszą intensywność sygnału rozpraszania Ramana można uzyskać stosując jedną z dwóch pochodnych technik pomiarowych: powierzchniowo wzmocnioną spektroskopię Ramana (ang. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy – SERS) lub spektroskopię Ramana wzmocnioną ostrzem (ang. Tip-Enhanced Raman Spectroscopy – TERS) [45,46,64,65].

SERS działa na zasadzie znacznego wzmocnienia sygnału rozpraszania, gdy cząsteczki badanego materiału znajdują się w pobliżu odpowiednich nanostruktur metalicznych (lub bezpośrednio na metalicznej nanostrukturze). Najczęściej używanymi metalami są srebro, złoto i miedź. Nanostruktury mogą występować zarówno w postaci koloidów metalicznych w roztworze, jak i mogą być wytworzone w postaci podłoży (za pomocą nanolitografii lub samoorganizacji, np. przez naparowanie). Istotnym czynnikiem jest nie tylko rozmiar nanocząsteczek, ale także ich kształt i chropowatość powierzchni, które wpływają na efektywność wzmocnienia [46,64–66].

Zgodnie z teorią elektromagnetyzmu w zjawisku wzmocnienia rozpraszania Ramana kluczową rolę odgrywają plazmony powierzchniowe, które są oscylacjami swobodnych elektronów w metalach pod wpływem zewnętrznego pola elektromagnetycznego. Gdy nanocząsteczki metali są wzbudzane światłem o odpowiedniej długości fali (blisko rezonansu plazmonów powierzchniowych), na ich powierzchni powstaje silne lokalne pole elektryczne, co znacząco zwiększa intensywność rozpraszania Ramana cząsteczek znajdujących się w tym polu. Wzmocnienie sygnału Ramana w SERS może prowadzić do wzrostu sygnału o kilka rzędów wielkości, umożliwiając nawet detekcję pojedynczych cząsteczek [65]. Największe wzmocnienie uzyskuje się, gdy nie tylko częstotliwość padającego światła jest bliska częstotliwości rezonansu plazmonowego, ale również, gdy częstotliwości sygnału Ramana zbliżają się do tego rezonansu. Należy wspomnieć, że widma Ramana uzyskiwane w badaniach SERS mogą różnić się od tych obserwowanych podczas spontanicznego rozpraszania Ramana. Niektóre linie mogą mieć inną intensywność, mogą pojawić się nowe linie, które nie są obserwowane w tradycyjnym widmie Ramana, lub wybrane linie mogą zanikać. Zjawiska te są związane z możliwymi zmianami symetrii cząsteczki zaadsorbowanej na metalicznej powierzchni [46,64,65].

W technice TERS silny sygnał Ramana uzyskiwany jest dzięki wzmocnieniu lokalnego pola elektromagnetycznego w bezpośrednim sąsiedztwie metalicznego ostrza wykonanego ze złota lub srebra. Zjawisko jest podobne do SERS, ale zachodzi w mniejszej skali przestrzennej. Jako ostrze, wykorzystuje się zazwyczaj końcówkę igły mikroskopu tunelowego STM lub końcówką sondy pomiarowej mikroskopu sił atomowych AFM [46,64].

Osiągnięcie wzmocnienia na bardzo ograniczonym obszarze (rzędu pojedynczych nanometrów) w połączeniu z precyzyjną kontrolą położenia ostrza sondy w STM i AFM powoduje, że przestrzenna zdolność rozdzielcza widm Ramana mierzonych w TERS znacznie przewyższa rozdzielczość wynikającą z kryterium Rayleigha i umożliwia pomiary nawet w skali atomowej. Jednoczesna obecność STM lub AFM pozwala na wstępną charakterystykę badanej powierzchni oraz selektywny wybór miejsca, a potem pomiar rozpraszania Ramana na pojedynczych cząsteczkach [18–20,45,64].

2 SPEKTROSKOPIA RAMANA W ATMOSFERZE GAZU OBOJĘTNEGO

2.1 WSTĘP

Większość komercyjnie dostępnych spektrometrów Ramana pozwala badać tylko materiały umieszczone lub przeniesione w powietrzu atmosferycznym. Może to być bardzo krytyczna wada, gdyż narażanie próbki na takie warunki może w zauważalny sposób zmienić jej właściwości fizykochemiczne.

Doskonałym przykładem takich wrażliwych struktur są materiały 2D składające się z jednej lub najwyżej kilku warstw. Wilgoć, tlen i zanieczyszczenia organiczne występujące w powietrzu mogą szybko zmienić właściwości wierzchnich warstw takiego materiału [67–75]. Przykładem innego związku chemicznego jest Re₂O₇ (heptatlenek renu), który, chociaż nie jest klasyfikowany jako struktura niskowymiarowa, to z powodu bardzo silnej higroskopijności został wybrany do zobrazowania konieczności prowadzenia badań w atmosferze ochronnej [24–26]. Przykład Re₂O₇ pokazuje, że pomiar widma Ramana w powietrzu może dostarczyć informacji o zupełnie innej próbce niż ta pierwotnie wytworzona. Jest to jeden z podstawowych problemów, który nie zawsze jest dostatecznie uwzględniany w badaniach materiałowych.

Degradacja może dotyczyć nie tylko próbki. Problem występuje również we wspomnianych w rozdziale 1.3 technikach pomiarowych jak SERS czy TERS, w których korzysta się z podłoży zawierających srebro, oraz ze srebrnych igieł STM. W tym przypadku kluczowym czynnikiem jest czystość i stabilność nanostruktur metalicznych, co przekłada się wprost na intensywność sygnału Ramana i ogólnie na wiarygodność badań. Srebro na podłożach SERS reaguje z tlenem w powietrzu (tworząc tlenek srebra Ag₂O), z wilgocią, oraz z siarkowodorem (H₂S) i innymi związkami siarki w atmosferze, tworząc siarczek srebra (Ag₂S) [76–81].

Aby zaradzić wspomnianym problemom, pomiar można przeprowadzić w ściśle kontrolowanych warunkach, w atmosferze gazu ochronnego takiego jak argon, azot, hel lub w próżni. W tym rozdziale opisano rzeczywisty zestaw do pomiarów spektroskopii Ramana. Bazowy układ pomiarowy był modyfikowany w kilku etapach, a po zdefiniowaniu optymalnego rozwiązania został rozbudowany i przystosowany do prowadzenia eksperymentu w ochronnej atmosferze gazu obojętnego (argonu) w komorze rękawicowej. Zakres integracji obejmował zarówno prace mechaniczne, jak i zaprojektowanie układów elektronicznych, dużo czasu poświęcono również na wykonanie oprogramowania.

Integracja pozwala na wytworzenie próbki (np. przez mechaniczną eksfoliację lub przez parowanie za pomocą płyty grzewczej) oraz jej charakteryzację w tych samych warunkach, bez konieczności opuszczania atmosfery ochronnej. Używana komora wyposażona również jest w standardową próżniową flanszę DN43CF umożliwiającą podłączenie walizki próżniowej oraz transport próbki do/z systemu UHV.

Przedstawiona w tym rozdziale konstrukcja i uzyskane wyniki zostały spisane w postaci artykułu, który oczekuje na wysłanie do recenzji w czasopiśmie naukowym.

2.2 BAZOWY UKŁAD POMIAROWY

Rysunek 2-1 przedstawia schemat funkcjonalny oraz sposób podłączenia i sterowania wszystkimi elementami ostatecznie zrealizowanego układu pomiarowego. Można wyróżnić trzy główne części, a mianowicie:

- bazowy zestaw do spektroskopii Ramana
- komorę rękawicową z układem prowadzenia wiązki i pozycjonowania próbki
- moduł sterujący

Bazowy zestaw pomiarowy stanowi monochromator-spektrograf MS5204i (SOL Instruments) o ogniskowej 520 mm, z dołączonym modułem spektroskopii Ramana.

Monochromator zbudowany jest w oparciu o konfigurację Czerny-Turnera opisaną w rozdziale 1.3. Badana wiązka rozszczepiana jest przy użyciu jednej z odbiciowych (refleksyjnych) siatek dyfrakcyjnych pokrytych powłoką aluminiową o gęstościach: 1800 linii/mm, 600 linii/mm, 150 linii/mm. Rozdzielczości siatek to odpowiednio: 0,032 nm; 0,096 nm; 0,382 nm. Kamera CCD wyposażona jest w sensor Hamamatsu S10142-1107S-01 z podwójnym stopniem chłodzenia termoelektrycznego umożliwiającego schłodzenie do -40 °C. Sensor wykonany jest w technologii "backthinned", w której światło pada bezpośrednio na aktywny obszar sensora od tyłu, zamiast od frontu przez warstwę półprzewodnikową. Dzięki temu straty światła są minimalizowane, a wydajność kwantowa sięga 95%. Rozdzielczość przetwornika to 2048 pikseli × 122 pikseli, rozmiar pojedynczego piksela to 12 μ m × 12 μ m. Drugim detektorem rozszczepionego sygnału jest fotopowielacz (nie wykorzystywany w tej pracy). Modułu spektroskopii Ramana jest połączony ze spektrometrem za pomocą światłowodu o długości 2 m, którego rdzeń wykonany jest z kwarcu i ma średnicę 100 μ m. Moduł spektroskopii Ramana składa się z układu tłumienia sygnału lasera (filtr neutralnej gęstości:



Rysunek 2-1. Schemat funkcjonalny systemu pomiarowego

ND 0-3), ręcznie dostrajanego układu formowania wiązki, dwóch filtrów krawędziowych RazorEdge LP03-532RE-25 (długość fali granicznej: 533,3 nm, szerokość przejścia: 90 cm⁻¹, gęstość optyczna OD>6 dla długości fali 532 nm) oraz luster. Źródłem sygnału wzbudzającego jest laser półprzewodnikowy pompowany diodą laserową Compass C215M-50 (Coherent Inc.), który emituje światło zielone o długości fali 532 nm. Pracą monochromatora, kamery CCD i modułu spektroskopii Ramana steruje komputer PC, z dedykowanym oprogramowaniem SpectraSP.

Wszystkie widma prezentowane w pracy zostały zebrane przy użyciu kamery CCD, temperatura sensora CCD ustawiona była na -20 °C, szczelina wejściowa monochromatora otwarta na szerokość 100 µm, używane siatki to 1800 linii/mm lub 600 linii/mm. Jeżeli któryś z parametrów został zmieniony, to zaznaczono to w opisie.

2.3 PRZYSTOSOWANIE UKŁADU POMIAROWEGO

Przystosowanie konfiguracji bazowej do pomiarów w osłonie gazu obojętnego było poprzedzone kilkoma etapami, podczas których prowadzono badania wstępne i testowano różne warianty rozwiązań.

2.3.1 PROTOTYPOWY UKŁAD POMIAROWY

W pierwszym etapie sprzężono moduł spektroskopii Ramana z optycznym mikroskopem metalograficznym (rysunek 2-2a). Mikroskop podzielono na dwie części, które odsunięto od siebie i umieszczono pod kątem 90°, co schematycznie pokazano na rysunku 2-2b:

- Górna część zawierająca okulary, kamerę mikroskopową i część tubusu ze źródłem oświetlenia górnego.
- Dolna część z rewolwerem, obiektywami, stolikiem i podstawą mikroskopu.

Pomiędzy nimi umieszczono wyjmowane lustro półprzepuszczalne (Thorlabs DFM1/M + BSX10R) oraz pozycjonowane zwierciadło (Thorlabs KCB1/M). Lustro półprzepuszczalne wprowadza do toru optycznego oświetlenie górne przez obiektyw (epi-iluminacja) i umożliwia podgląd obrazu za pomocą kamery mikroskopowej, zaś regulowane zwierciadło pozycjonuje promień lasera przez obiektyw na próbce. Pozostałe elementy mechaniczne oraz konstrukcję mocującą górną część mikroskopu wykonano samodzielnie. Elementy układu pomiarowego (poza monochromatorem) zostały umieszczone na blacie optycznym (rysunek 2-2a).



Rysunek 2-2. Moduł spektroskopii Ramana sprzężony z optycznym mikroskopem metalograficznym: (a) fotografia; (b) sposób umieszczenia zwierciadła półprzepuszczalnego

Układ umożliwiał obserwację optyczną powierzchni próbki umieszczonej na stoliku mikroskopu i oświetlonej przez obiektyw. W szczególności dawał możliwość podglądu, w którym miejscu próbki

skupiony był promień lasera (przy założonym lustrze półprzepuszczalnym). Układ umożliwiał również pomiar widm Ramana (przy wyjętym lustrze półprzepuszczalnym). Zaletą układu był dobrej jakości układ optyczny mikroskopu oraz możliwość zmiany powiększenia. Niewątpliwą wadą była możliwość pomiaru widm tylko w wybranym punkcie na próbce.

W późniejszym wariancie prezentowanego układu (rysunek 2-3a) zmieniono nieznacznie ułożenie górnej części mikroskopu do pozycji pionowej, co pozwoliło zaoszczędzić miejsce w komorze oraz dodano kolejne zwierciadła, aby dopasować tor optyczny przy obniżonym module spektroskopii Ramana. Taki zabieg był niezbędny, aby część układu pomiarowego z mikroskopem i próbką umieścić w komorze rękawicowej Jacomex Campus, zaś moduł Ramana pozostawić na zewnątrz komory (rysunek 2-3b).



Rysunek 2-3. Moduł spektroskopii Ramana sprzężony z mikroskopem optycznym: (a) fotografia w powietrzu, zieloną linią oznaczono tor wiązki lasera; (b) sposób umieszczenia w komorze rękawicowej.

W celu przepuszczenia sygnału optycznego przez ścianę komory, wykorzystano istniejący plastikowy przepust, w którym wywiercono otwór i sfazowano jego krawędź, dopasowując do kwarcowego okienka o średnicy 1". Do wklejenia okienka użyto kleju dwuskładnikowego przeznaczonego do systemów UHV. Modyfikacja układu pomiarowego pozwalała przeprowadzać cały cykl od wytworzenia próbki po charakteryzację w osłonie atmosfery ochronnej, bez narażania na działanie powietrza.

2.3.2 DOCELOWY UKŁAD POMIAROWY

Doświadczenie nabyte podczas konstruowania i użytkowania pierwszej wersji układu pomiarowego, pozwoliło opracować wytyczne dla układu docelowego:

 Zwarta konstrukcja umieszczona na niedużej platformie możliwej do włożenia do komory rękawicowej.

- Jak największa automatyzacja, brak wymogu obecności operatora podczas pomiaru.
- Funkcja mapowania oraz zapewnienie możliwości zdalnego poruszania próbką.

Głównym ograniczeniem poprzednich konstrukcji był brak możliwości skanowania próbką (wykonywania map). Zastąpienie manualnego stolika mikroskopu metalograficznego konstrukcją sterowaną elektronicznie wymagałoby wycięcia części podstawy mikroskopu, dlatego postanowiono samodzielnie zaprojektować i zbudować układ pomiarowy, będący prostym ekwiwalentem mikroskopu i spełniający założone wymogi. Zmontowany układ przedstawiono na rysunku 2-4a. Urządzenie to zostało później umieszczone w komorze rękawicowej. Rysunek 2-4b pokazuje wzajemne położenie modułu spektroskopii Ramana względem komory, zaś rysunek 2-4c przedstawia cały zestaw pomiarowy oraz fragment komory.



Rysunek 2-4. Docelowy układ pomiarowy: (a) elementy na platformie umieszczonej później w komorze rękawicowej; (b) sposób postawienia modułu spektroskopii Ramana względem komory rękawicowej; (c) fotografia fragmentu zaznaczonego na obrazku (b).

Do montażu elementów prowadzących ścieżkę optyczną zastosowano system klatkowy o rozstawie 30 mm firmy Thorlabs. Sygnał lasera prowadzony jest za pomocą regulowanych zwierciadeł do obiektywu LD EC Epiplan-Neofluar 50 × /0.55 HD DIC M27 (Zeiss) o odległości roboczej 9 mm, który skupia wiązkę laserową na powierzchni próbki. Apertura numeryczna tego obiektywu ma wartość NA = 0,55, więc zgodnie z obliczeniami przedstawionymi w rozdziale 1.3, dla światła zielonego $\lambda = 532 nm$ rozdzielczość przestrzenna wynosi $d \approx 590 nm$.

Wybrano ten obiektyw ze względu na jego otwartą konstrukcję, tzn. brak zamkniętych komór wypełnionych powietrzem. Dzięki temu obiektyw można bezpiecznie umieścić nie tylko w komorze rękawicowej, ale również w systemie UHV. Sygnał rozpraszania Ramana jest zbierany przez ten sam

obiektyw i kierowany tą samą ścieżką optyczną poza komorę rękawicową, gdzie trafia do modułu spektroskopii Ramana (rysunek 2-1). Następnie przechodzi przez dwa filtry krawędziowe i jest skupiany za pomocą soczewki na wejściu światłowodu, którym trafia do monochromatora.

Główną nowością w tej wersji systemu pomiarowego jest wprowadzenie możliwości mapowania za pomocą platformy 3-Axis NanoMax Stage (Thorlabs Inc.). Badana próbka jest umieszczana na ruchomej platformie, która może poruszać się niezależnie w trzech ortogonalnych osiach X, Y i Z. Ruch platformy w osi Z pozwala na precyzyjne ustawienie próbki w zasięgu ogniskowej obiektywu. Zgrubne przesuwanie w kierunkach X, Y i Z odbywa się za pomocą śrub pozycjonujących obracanych silnikami krokowymi. Umożliwia to wykonanie ruchu w zakresie od 0 do 4 mm z powtarzalnością 5 µm (rzeczywisty luz śruby wynosi około 1 µm). Takie rozwiązanie, w połączeniu z możliwości podglądu próbki jak w mikroskopie optycznym, pozwala na wstępny wybór interesującego obszaru na próbce przy użyciu silników krokowych. Dodatkowo platforma może poruszać się niezależnie wzdłuż każdej osi za pomocą siłowników piezoelektrycznych, w zakresie od 0 do 20 µm, z powtarzalnością 50 nm. Siłowniki te są sterowane napięciem z przedziału 0 – 75 V. Ostateczne pozycjonowanie próbki względem obiektywu w osi Z oraz mapowanie podczas pomiarów spektroskopii Ramana odbywa się za pomocą siłowników piezoelektrycznych, co zostało bardziej szczegółowo opisane w dalszej części.

Funkcja optycznego podglądu badanej próbki została zrealizowana z użyciem typowej kamery mikroskopowej USB (rysunek 2-1 oraz rysunek 2-4a), źródła skolimowanego światła LED z półprzezroczystym lustrem (o stosunku 1:1) oraz drugiego półprzezroczystego lustra (o stosunku 1:9). Światło LED odbija się od lustra o stosunku 1:9 i oświetla badaną powierzchnię przez obiektyw. Obraz optyczny jest zbierany przez ten sam obiektyw mikroskopu, odbijany od obu półprzezroczystych luster, a następnie trafia na sensor kamery mikroskopowej. Półprzezroczyste lustro o stosunku 1:9 jest zamontowane na elektronicznie sterowanym ramieniu 8MFM-2 (Standa). Kiedy ramię znajduje się w opuszczonej pozycji, a laser jest włączony, możliwe jest jednoczesne obserwowanie próbki i plamki lasera (lustro przepuszcza wtedy 10% mocy wiązki laserowej). Pomiary sygnału Ramana prowadzone są, kiedy ramię jest podniesione.

Część elementów zestawu pomiarowego jest sterowana bezpośrednio przez komputer PC (rysunek 2-1), natomiast praca pozostałych elementów jest nadzorowana przez moduł sterujący. Fotografia modułu z zaznaczonymi blokami funkcjonalnymi jest przedstawiona na rysunku 2-5. Główne elementy tego modułu:

 Mikrokontroler 32-bitowy STM32F207 z rdzeniem Arm Cortex-M3 (STMicroelectronics), oprogramowanie wbudowane zostało napisane w języku C z użyciem zestawu narzędzi GNU Tools for Arm Embedded Processors v. 7.2.1.

- 16-bitowe przetworniki cyfrowo-analogowe DAC8552 dokonują konwersji cyfrowej postaci sygnału sterującego ruchem piezoelementów osi X, Y i Z na napięcie analogowe w zakresie 0–3,3 V.
- Wzmacniacze wysokiego napięcia (HV) wzmacniają niskie napięcie z przetworników DAC8552 do poziomu napięcia wymaganego przez piezoelementy (0-75 V).
- Zasilacz 100 V do zasilania wzmacniaczy HV oraz zasilacz niskiego napięcia do zasilania pozostałych układów elektronicznych.
- Inne układy peryferyjne odpowiedzialne m.in. za sterowanie prądem oświetlacza LED, sterowanie ruchomym ramieniem, komunikację z kamerą CCD (detektorem widma), sterowanie laserem (włącz/wyłącz), układy te zazwyczaj wykorzystują pojedyncze tranzystory pracujące w układzie otwartego kolektora, czasami z optoizolacją.



Rysunek 2-5. Bloki funkcjonalne modułu sterującego

2.3.3 MAPY INTENSYWNOŚCI ROZPRASZANIA RAMANA

Jedną z najważniejszych funkcjonalności zaplanowanych do realizacji było pozycjonowanie próbki podczas pomiaru, umożliwiające mapowanie. Ponieważ oprogramowanie SpectraSP, dedykowane do sterowania monochromatorem i kamerą CCD, nie oferuje możliwości mapowania ani kontroli pozycji XYZ próbki, konieczne było znalezienie obejścia tego problemu. Na szczęście producent monochromatora, umożliwił opcjonalne wyzwalanie procesu detekcji widma za pomocą zewnętrznego
sygnału TTL. Opracowano więc rozwiązanie polegające na zsynchronizowanej współpracy dwóch programów działających na komputerze PC:

- SpectraSP kontroluje pracę monochromatora i modułu spektroskopii Ramana, odczytuje zebrane widma z kamery CCD i zapisuje je jako pojedyncze pliki na komputerze PC. SpectraSP komunikuje się z monochromatorem i kamerą CCD przez dwa niezależne połączenia Ethernet.
- Drugi program RamanMaps (opracowany przez autora) uruchomiony na komputerze PC, komunikuje się z mikrokontrolerem STM32 za pośrednictwem interfejsu USB (używając klasy urządzeń komunikacyjnych CDC) i wykonuje sekwencyjnie zestaw poleceń. Polecenia te odpowiadają za kontrolę większości urządzeń w systemie: ustawiają pozycję XYZ platformy z próbką za pomocą aktuatorów piezoelektrycznych, zmieniają pozycję ruchomego ramienia, włączają/wyłączają źródło światła LED oraz laser, uruchamiają i monitorują proces akwizycji przez kamerę CCD, a także monitorują, czy program SpectraSP zapisał nowy plik z widmem.

Ponieważ akwizycja widma przez kamerę CCD może być wyzwalana zewnętrznym sygnałem TTL, możliwe jest zsynchronizowanie pomiaru widma Ramana z ustawioną pozycją XYZ badanej próbki. Implementacja typowego pomiaru w postaci mapy jest pokazana na rysunku 2-6. Parametry pomiaru muszą być ustawione w obu programach, a następnie generowana jest lista poleceń do wykonania. Większość poleceń jest wysyłana do mikrokontrolera, podczas gdy niektóre z nich, np. 'WAIT_FILE', są wykonywane w całości na komputerze PC.



Rysunek 2-6. Sposób synchronizacji pomiarów widm z położeniem plamki lasera na próbce

Na pomiar w każdym punkcie mapy składa się sekwencja następujących poleceń:

- Wyślij polecenie "SET_POS_X VALUE" (lub dla osi Y, lub Z) do mikrokontrolera, co spowoduje ustawienie napięcia na przetworniku cyfrowo-analogowym, które będzie wzmocnione i wysteruje piezoelement zmieniając pozycję stolika z próbką w wybranej osi.
- 2. Wyślij polecenie "START_CCD" do mikrokontrolera, co spowoduje wystawienie aktywnego sygnału "CCD Start", kamera CCD rozpocznie proces zbierania widma.
- Kamera CCD potwierdza rozpoczęcie akwizycji ustawiając aktywny sygnał "CCD Working", mikrokontroler może zakończyć wykonywanie polecenia "START_CCD" rozpoczętego w punkcie 2. Czas akwizycji zależy od ustawień w programie SpectraSP.
- SpectraSP oczekuje na zakończenie zbierania widma przez kamerę, w tym czasie niezależnie do mikrokontrolera wysyłane jest polecenie "WAIT_CCD", co ustawia mikrokontroler w stan oczekiwania na zakończenie akwizycji.
- Po zebraniu widma, kamera CCD uaktywnia sygnał "CCD Acquired", program SpectraSP pobiera widmo, zaś mikrokontroler odnotowuje aktywny stan sygnału "CCD Acquired" i kończy wykonywanie polecenia z punktu 4.
- 6. Program RamanMaps na PC rozpoczyna wykonywanie polecenia "WAIT_FILE", które polega na monitorowaniu stanu katalogu z widmami. W momencie, kiedy pojawia się nowy plik, do jego nazwy dopisywana jest informacja o aktualnej pozycji w osiach X, Y i Z.

Cała sekwencja jest powtarzana dla każdego punktu mapy. Oprócz tradycyjnej mapy XY można przeprowadzić pomiar w kilku wybranych punktach, dowolnym innym przekroju lub pomiar wzdłuż wybranej linii (we wszystkich wymiarach XYZ).

Czas pomiaru zależy głównie od czasu akwizycji pojedynczego widma, pomnożonego przez liczbę punktów. Dodatkowe opóźnienia (od kilku milisekund do dwóch sekund) wynikają z różnych przyczyn: czasu transmisji poleceń do i z mikrokontrolera, czasu ruchu piezoaktuatorów, opóźnień wynikających z cyklu pracy kamery CCD oraz z opóźnień podczas wykrywania nowego pliku z widmem na dysku komputera.

Zestaw plików zawierających widma wraz z ich położeniem XYZ można przekształcić w struktury danych czytelne dla innych popularnych programów do przetwarzania danych, takich jak ImageJ [82]. W tym celu opracowano autorski program RamanViewer, który oprócz powyższej funkcji umożliwia m.in. podgląd widm oraz prostą, wstępną pracę z nimi.

Przykładowe mapy intensywności sygnału Ramana będą przedstawione w dalszej części pracy podczas omawiania wyników.

2.3.4 MAPY OPTYCZNE KONFOKALNE

Właściwości systemu pomiarowego, takie jak możliwość mapowania, obecność wlotu światłowodu o średnicy 100 µm, szczeliny o regulowanej szerokości na wejściu monochromatora oraz zdolność do wykrywania promieniowania lasera odbitego od próbki (częściowo rozproszonego elastycznie), umożliwiły działanie systemu jako prostego mikroskopu konfokalnego. W tym miejscu należy wspomnieć, że w tradycyjnej mikroskopii konfokalnej używa się okrągłego otworu (ang. pinhole), najczęściej o regulowanej średnicy, który pełni funkcję filtru przestrzennego w osi Z, eliminując światło spoza płaszczyzny ogniskowej. Zastosowanie szczeliny, choć jest nieco mniej efektywne w porównaniu z otworem, jest jednak nadal skuteczne w tłumieniu niepożądanego światła [63]. Czasami rozwiązanie z zastosowaniem szczeliny nazywa się mikroskopią pseudo-konfokalną.

Podczas detekcji map sygnału Ramana używane są dwa filtry krawędziowe (rysunek 2-1). Zapewnia to dostateczne tłumienie odbitego od próbki światła o długości fali lasera, tak że jego linia widoczna na widmie nie zakłóca słabego sygnału widma Ramana. W trybie rejestrowania map konfokalnych, aby zapewnić większą dynamikę sygnału, filtr krawędziowy 2 jest wyjmowany. Gęstość optyczna tego filtra (RazorEdge LP03-532RE-25) wynosi co najmniej OD>6, co oznacza, że tłumi długość fali 532 nm co najmniej na poziomie 10⁶. Z drugiej strony, z uwagi na znaczną czułość sensora CCD, należy pozostawić możliwość osłabienia intensywności badanego światła. Można to zrobić na kilka sposobów: można stłumić linię lasera uaktywniając filtr neutralnej gęstości ND=2 lub ND=3, można skrócić czas akwizycji widma przez kamerę CCD aż do 200 ms, można również zmniejszyć szerokość szczeliny wejściowej (co dodatkowo zwiększy rozdzielczość osiową, poprawi kontrast i zmniejszy rozmycie obrazu [63]). Mapy uzyskane tą metodą mają lepszą rozdzielczość niż rejestrowane przez podgląd optyczny. W zebranym widmie zazwyczaj widoczna jest tylko linia lasera, natomiast sygnał rozpraszania Ramana jest tak słaby, że nie odróżnia się od poziomu szumu. Na rysunku 2-7 prezentowane są wybrane obrazy uzyskane w trybie detekcji mapy konfokalnej.



Rysunek 2-7. Porównanie obrazów: (a) Re₂O₇ po uwodnieniu - podgląd optyczny i (b) mapa konfokalna (c) MoS₂ / Au - podgląd optyczny i (d) mapa konfokalna

Z uwagi na fakt, że badana jest tylko intensywność linii lasera (532 nm), zamiast rejestrować całe widmo za pomocą kamery CCD, bardziej naturalnym rozwiązaniem wydaje się wykorzystanie w przyszłości fotopowielacza jako detektora. Dodatkowo pozwoli to znacząco przyspieszyć czas rejestracji mapy.

2.3.5 PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Podczas rozbudowy systemu pomiarowego i jego integracji z komorą rękawicową napotkano na szereg problemów, z których omówione zostaną tylko najważniejsze.

Zwrócono szczególną uwagę na sposób implementacji ruchu aktuatorów piezoelektrycznych. Istotne jest, aby chronić element piezoelektryczny przed nadmiernym naprężeniem i generowaniem ciepła [83–85], które wynikają z nagłych zmian wymiarów spowodowanych gwałtownymi skokami napięcia. Osiągnięto to poprzez programowo sterowany, łagodnie zmieniający się kształt napięcia w czasie (ang. ramping, w tym przypadku w formie sinusoidy), dzieląc ruch piezoaktuatora na mniejsze segmenty, w tym zapewniając płynny start i stop. Proces ten jest zaimplementowany w mikrokontrolerze STM32 i działa niezależnie od poleceń przesyłanych z programu RamanMaps.

Podczas pierwszych prób uzyskania map powierzchni próbki okazało się, że dane zbierane podczas skanowania wstecznego w osi X były przesunięte względem danych zbieranych podczas ruchu do przodu (rysunek 2-8a). Było to spowodowane histerezą piezoaktuatorów [85–87] i wymusiło konieczność zbierania widm tylko podczas ruchu w jednym kierunku (np. do przodu) dla każdej osi. Gdy podczas procesu skanowania osiągany jest koniec linii, następuje szybki powrót do pozycji początkowej w osi X, bez pomiaru widma.



Rysunek 2-8. (a) Histereza piezo-aktuatora osi X, płatek grafenu na szkle, mapa narysowana dla sygnału G (przesunięcia Ramana 1580 cm⁻¹). (b) Nieprawidłowy kształt kryształu uzyskany na mapie Ramana. (c) Prawidłowy kształt kryształu na podglądzie optycznym.

Podczas długich skanów trwających ponad 5 godzin zdarza się, że charakterystyka ruchu piezoaktuatora zmienia się z czasem. Może to być widoczne jako stopniowe, powolne odkształcenie (tzw. pełzanie) pod wpływem długotrwałego naprężenia mechanicznego [85,88,89]. Jest to wyraźnie widoczne na rysunku 2-8b, gdzie dolna część mapy Ramana jest zniekształcona w porównaniu do podglądu optycznego (rysunek 2-8c). Pierwszą próbą rozwiązania tego problemu w przyszłości będzie wdrożenie sterowania piezoelementu ładunkiem [89] zamiast sterowania napięciem. Alternatywnym rozwiązaniem jest pomiar rzeczywistego wychylenia i realizacja przemieszczenia w zamkniętej pętli sprzężenia zwrotnego.

Istotnym czynnikiem wpływającym na tor układu optycznego okazały się również zmiany ciśnienia w komorze rękawicowej. Odnotowano, że dolna ściana (podłoga) komory rękawicowej, wykonana w postaci arkusza blachy ze stali nierdzewnej, odkształca się pod wpływem niewielkich obciążeń, a w szczególności pod wpływem zmian ciśnienia wewnątrz komory, np. podczas wykonywania w komorze czynności przez operatora. Te odkształcenia zmieniały ścieżkę optyczną systemu pomiarowego nawet o kilka mikrometrów, znacznie zmieniając warunki pomiaru. Problemu rozwiązano wykonując z profili aluminiowych dodatkowe rusztowanie o regulowanej wysokości, które umieszczono pod komorą. Jego zadaniem jest wspieranie i usztywnianie dna komory (strzałka na rysunku 2-4b).

2.4 ZALETY PROWADZENIA BADAŃ W ATMOSFERZE OCHRONNEJ

Zalety integracji bazowego układu pomiarowego z komorą rękawicową oraz przeprowadzania pomiarów w atmosferze gazu ochronnego zostaną pokazane na przykładzie Re₂O₇ (heptatlenek renu, producent Sigma-Aldrich, numer CAS 1314-68-7). Związek ten został wybrany ze względu na jego wysoką higroskopijność, bardzo szybko reaguje z wilgocią obecną w powietrzu i przekształca się do kwasu nadrenowego (perrenowego) HReO₄ w postaci stałej [24–26,90,91], ale w wyniku reakcji można również zaobserwować tlenek renu ReO₃ [90].

Podczas krystalizacji stały Re₂O₇ tworzy komórkę elementarną ortorombową (grupa przestrzenna P2₁2₁2₁) [90,92] ze zmierzonymi wymiarami komórki a = 12,508 Å, b = 15,196 Å, c = 5,448 Å, V = 1035,5 Å³ [92] (rysunek 2-9a). W literaturze spotyka się również nieco inne wymiary uzyskane w wyniku obliczeń DFT [93]. Na pokazanych rysunkach użyto położeń atomów w komórce dostarczonych przez The Materials Project [54]. Struktura składa się z równej liczby dość regularnych tetraedrów ReO₄ i zniekształconych oktaedrów ReO₆, połączonych przez narożniki i tworzących polimerowe podwójne warstwy prostopadłe do osi krystalograficznej b [90,92] (rysunek 2-9b).



Rysunek 2-9. Heptatlenek renu Re₂O₇: (a) komórka elementarna; (b) struktura kryształu

2.4.1 POMIARY PUNKTOWE

W komorze rękawicowej w atmosferze argonu zostały przygotowane dwie jednakowe próbki (próbka 1 i 2). Niewielką ilość bezbarwnych kryształków Re₂O₇ rozsypano na szkiełko podstawowe mikroskopowe a następnie rozdrobniono przez pocieranie drugim szkiełkiem. Obydwie próbki zostały poddane badaniom za pomocą podglądu optycznego i do pomiarów rozpraszania Ramana wybrano tylko kryształy o rozmiarach co najmniej 10 µm (rysunki 2-10a, 2-10c, 2-10d).



Rysunek 2-10. Obraz optyczny struktur Re₂O₇: (a) próbka 1 przed pomiarem; (b) próbka 1 po pomiarze; (c) próbka 1 po 29 dniach w komorze; (d) próbka 1, czerwony ślad po pomiarze. (e) Widma Ramana struktur Re₂O₇ na obu próbkach, widma: A i B to próbki 1 i 2 zaraz po przygotowaniu; widmo C to próbka 1 po przebywaniu 29 dni w komorze rękawicowej; widmo D próbka 2 po ekspozycji na powietrze na około 15 sekund. (f) Obraz optyczny próbki 2 wyjętej na powietrze przed pomiarem widma, (g) próbka 2 po pomiarze. Na wybranych kryształach z obu próbek zbadano punktowe widmo Ramana (widma A i B na wykresie 2-10e), następnie próbka 2 została wyjęta z komory i wystawiona na działanie powietrza atmosferycznego na czas około 15 sekund, z czego 5 sekund zajęło wyjęcie ze śluzy, ponowne włożenie i uszczelnienie małej śluzy próżniowej, kolejne 10 sekund to odpompowanie powietrza ze śluzy. Ekspozycja na tlen w tym czasie wyniosła około 1600*10⁶ L, zaś ekspozycja na wodę przy wilgotności bezwzględnej 10 h/m3 wyniosła około 75*106 L. Po tym zabiegu powierzchnia próbki 2 zmieniła się radykalnie (rysunek 2-10f w porównaniu do 2-10a-d). Przed ekspozycją krawędzie krystalicznych struktur były wyraźnie zarysowane, można zaobserwować obecność ścian odbijających światło (rysunek 2-10c). Struktury były na tyle wysokie, że z powodu ograniczonej głębi ostrości niemożliwy był jednoczesny podgląd optyczny ostrej powierzchni kryształu i powierzchni podłoża. Po wyjęciu struktura przybiera płynną zaokrągloną i płaską postać. Po przełożeniu do wnętrza komory przez śluzę próżniową, struktura utwardza się i nie jest już płynna. Ponieważ nie była możliwa identyfikacja wybranego poprzednio kryształu, wybrano dowolną inną strukturę. Zmierzone punktowo widmo Ramana nowej struktury przedstawiono na wykresie 2-10e D. Widma zebrane dla nie zmienionego związku Re₂O₇ są zgodne z dostępnymi referencjami spotykanymi w literaturze [26,94], widmo 2-10e D jest trudniejsze do identyfikacji, ponieważ zawiera cechy spotykane zarówno dla kwasu perrenowego HReO4 jak i tlenku renu ReO₃ [26,95–100].

Pomimo osłabienia sygnału wzbudzającego lasera (filtr ND=1), skupiona plamka lasera pozostawia ślady w miejscu pomiaru (rysunek 2-10b, 2-10d i 2-10g). Inna modyfikacja jest widoczna na rysunku 2-10d, czerwony kolor w miejscu nagrzewania przez laser sugeruje obecność tlenku renu ReO₃ [24] (podobne ślady były obserwowane w miejscu innych pomiarów). Jest to zgodne z doniesieniami literaturowymi, które wskazują na miejscowe odwodnienie spowodowane ciepłem [101], w szczególności na przemianę temperaturową Re₂O₇ i HReO₄ w ReO₄ i ReO₃ [24,25].

Najważniejszym wynikiem jest jednak obraz kryształu z rysunku 2-10c oraz zebrane w tym miejscu widmo 2-10e C. Kryształ ten umiejscowiony jest na próbce 1, która przez 29 dni była pozostawiona w komorze rękawicowej. Optycznie próbka pozostaje niezmieniona, a widmo jest bardzo podobne do 2-10e A i 2-10e B, delikatne różnice są widoczne przy energii 855 cm⁻¹ i 925 cm⁻¹. Jest to wyraźny dowód na ochronne działanie atmosfery argonu, która zapobiegła degradacji próbki przez tak długi czas. W tym okresie średni poziom O₂ w komorze wynosił 0,1 ppm, podczas gdy poziom H₂O wynosił około 1,6 ppm. Ekspozycja próbki na tlen i wodę wyniosła odpowiednio 190 L i 3048 L.

2.4.2 MAPY ROZPRASZANIA RAMANA

Rysunek 2-11 przedstawia zestawienie wyników dla próbek 1 i 2: obrazów optycznych wykonanych za pomocą kamery mikroskopowej USB (obrazy 2-11a i 2-11d), map sporządzonych dla linii lasera 0 cm⁻¹ (rysunki 2-11b i 2-11e) oraz map intensywności rozpraszania Ramana dla energii 834 cm⁻¹ (rysunek 2-11c) i 982 cm⁻¹ (rysunek 2-11f). Energie te zostały wybrane ze względu na maksymalną intensywność widma Ramana (co zaznaczono pionowymi markerami na rysunku 2-10g). Zmierzone mapy rozpraszania Ramana nie ujawniają żadnych zaskakujących właściwości badanych struktur, na obydwu próbkach dominuja jednorodne widma, zgodne z widmami zaprezentowanymi na wykresie 2-10e. Intensywność sygnału dla kryształu Re₂O₇ umiejscowionego na próbce 1 jest nieco większa w dolnym obszarze struktury (strzałka na rysunku 2-11c), jednak najprawdopodobniej wynika to tylko z faktu, że obszar ten znajdował się na wysokości odpowiadającej ogniskowej obiektywu. Można również zaobserwować znaczną różnice intensywności rozpraszania Ramana dla kryształu Re₂O₇ na próbce 1 (rysunek 2-11c, skala intensywności do 500) oraz HReO₄ w postaci stałej na próbce 2 (rysunek 2-11f, skala intensywności do 120). W rzeczywistości różnica jest jeszcze większa, ponieważ pierwsza z map zmierzona była z filtrem neutralnej gęstości ND = 1,6, zaś dla drugiej mapy filtr był ustawiony na wartość ND = 1. Czas pomiaru jednego widma to w obu przypadkach 5 s. Ślad widoczny po skanowaniu (na obrazie optycznym 2-11d) wskazuje na obecność na powierzchni szkiełka warstwy wrażliwej na skupione światło lasera.



Rysunek 2-11. Struktury Re₂O₇: a) kryształ na próbce 1, podgląd optyczny; b) kryształ na próbce 1, mapa intensywności linii lasera (0 cm⁻¹); c) kryształ na próbce 1, mapa intensywności rozpraszania Ramana dla 833,9 cm⁻¹; d) struktura na próbce 2, podgląd optyczny; e) struktura na próbce 2, mapa intensywności linii lasera (0 cm⁻¹); f) struktura na próbce 2, mapa Ramana dla 982,2 cm⁻¹

2.5 PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Opisane w rozdziale prace konstrukcyjne doprowadziły do powstania układu pomiarowego pozwalającego na wykonywanie pomiarów w ochronnej atmosferze gazu obojętnego. Prowadzenie badań w takich warunkach znacząco zmniejsza ryzyko degradacji próbek w kontakcie z powietrzem. Jako materiał testowy wybrano heptatlenek renu (Re₂O₇), który jest bardzo wrażliwy na wilgoć. Ochronna atmosfera w komorze rękawicowej pozwala na zabezpieczenie Re₂O₇ przed hydratacją przez długi okres co najmniej 29 dni, co wykazano poprzez pomiary widm Ramana oryginalnego związku Re₂O₇ oraz kwasu perrenowego HReO₄ w stanie stałym, który powstał po wystawieniu próbki na działanie powietrza jedynie przez 15 sekund.

Przedstawione rozwiązanie jest unikalne, zamiast obudować cały spektrometr (lub sam moduł spektroskopii Ramana) komorą rękawicową, wybrano rozwiązanie, w którym tylko niezbędne elementy umieszczone są w komorze. Dodatkowe możliwości pomiarowe, które wprowadzono do systemu, obejmują podgląd optyczny, system pozycjonowania próbki oraz elektroniczną kontrolę większości komponentów. Umożliwia to podgląd powierzchni próbki, wybór interesującego punktu do pomiaru widma Ramana lub wybór obszaru, z którego ma zostać zebrana mapa Ramana. Obecność operatora przy komorze rękawicowej jest konieczna jedynie do wprowadzenia próbki do komory i umieszczenia jej na stole skanującym, reszta badania może być wykonywana zdalnie. Niewątpliwą zaletą powstałego układu pomiarowego jest jego elastyczność. Otwarta konstrukcja ułatwia przyszłą modernizację oraz zmianę konfiguracji, umożliwiając dostosowanie aparatury do zmieniających się potrzeb. Uzyskany efekt jest wynikiem działań w wielu dziedzinach, takich jak prace konstrukcyjne, mechaniczne, prace w zakresie oprogramowania oraz elektroniki. Ze względu na charakter rozprawy, prace te nie zostały opisane bardziej szczegółowo.

3 BADANIA MATERIAŁÓW NISKOWYMIAROWYCH

3.1 WSTĘP

Zainteresowanie układami niskowymiarowymi wzrosło w latach 80-tych ubiegłego wieku po pojawieniu się technologii i technik badawczych umożliwiających badania w nanoskali. Materiały niskowymiarowe to nie tylko wspomniany we wstępie tej pracy grafen, materiały 2D i wytwarzane z nich heterostruktury.

Generalnie układ można zdefiniować jako niskowymiarowy, kiedy przynajmniej jeden z jego wymiarów przestrzennych jest porównywalny lub mniejszy niż kilkaset nanometrów [102]. W ogólności materiały niskowymiarowe można sklasyfikować w zależności od liczby wymiarów. Materiały zerowymiarowe (0D) są ograniczone w trzech wymiarach. W ekstremalnych przypadkach składają się tylko z kilku atomów. Elektrony są w nich ograniczone we wszystkich trzech wymiarach, co prowadzi do zjawisk kwantowych, takich jak dyskretne poziomy energetyczne i silna zależność właściwości od rozmiarów układu. Przykładem moga być kropki kwantowe, nanoklastry i nanoczastki [103,104]. Typowo ich rozmiar to nie więcej niż 10 nm. Z kolei materiały jednowymiarowe (1D) są ograniczone w dwóch wymiarach, co pozwala elektronowi na swobodny ruch tylko w jednym kierunku. Tworzą zazwyczaj rozciągłe struktury o średnicy od 10 do 100 nm i długości do kilkunastu um. Zazwyczaj dzieli się je na nanopręty (charakteryzują się zwartymi strukturami), nanorurki (puste w środku), nanowstążki i nanodruty (nazywane również nanowłóknami) [105,106]. I w końcu materiały dwuwymiarowe, które są ograniczone tylko w jednym kierunku. Spośród nich można wyróżnić te, w których warstwy związane są silnymi wiązaniami kowalencyjnymi lub jonowymi (np. tlenki metali Al₂O₃ [107], materiały perowskitowe [108], czy cienkowarstwowy SiO2 [109]), oraz tzw. materiały van der Waalsa (vdW), ponieważ można je traktować jako złożenie monowarstw 2D połączonych przez relatywnie słabe oddziaływania van der Waalsa. W tej pracy skoncentrowano się na badaniu materiałów 2D vdW.

Pojedyncza warstwa materiału 2D vdW może mieć grubość jednego atomu (jak w przypadku grafenu) lub grubość kilku atomów połączonych kowalencyjnie (np. w przypadku MoS₂, rzuty boczne na rysunku 3-1). Słabe siły van der Waalsa występujące między monowarstwami, ułatwiają wytwarzanie monowarstw. Można je bowiem w bardzo prosty sposób odrywać z kryształu objętościowego, stosując takie metody jak eksfoliacja mechaniczna lub chemiczna [110,111]. Pomimo swojej prostoty, metody te pozwalają otrzymywać monowarstwy atomowo gładkie, a więc bardzo atrakcyjne aplikacyjnie. Tak jak w przypadku grafenu, dzięki atomowo gładkiej powierzchni, zmniejszeniu defektów powierzchniowych i redukcji do dwóch wymiarów, materiały te charakteryzują się stabilnością i odkrywają przed naukowcami unikalne właściwości względem tych obserwowanych w postaci

objętościowej (masywnej). Wykazują one wyjątkową przewodność elektryczną a także wyjątkowe cechy optyczne [112] i mechaniczne [113], które są kluczowe w zaawansowanych zastosowaniach w nanotechnologii, elektronice i optoelektronice [114–120].

Poza grafenem prowadzi się intensywne badania innych monoatomowych materiałów 2D [4] takich jak borofen (ang. borophene) [121,122], germanen (ang. germanene) [123,124], silicen (ang. silicene) [125], plumben (and. plumbene, dwuwymiarowa forma ołowiu) [126], fosforen (ang. phosphorene) [127], arsenen (ang. arsenene) [128], antymonen (ang. antimonene) [129] i bizmuten (ang. bismuthene) [130], a także związków takich jak heksagonalny azotek boru (ang. hexagonal Boron Nitride – hBN) [131], węgliki i azotki nazywane MXenami (ang. MXenes) [132], dichalkogenki metali przejściowych (ang. Transition Metal Dichalcogenides – TMDCs) [2,119], tlenki metali przejściowych (ang. transition metal oxides) [133], chalkogenki metali przejściowych (ang. transition metal oxides) [135] oraz glinki (ang. clays) [136].

Spośród wymienionych materiałów, TMDC stanowią bogatą grupę, która charakteryzuje się ciekawymi własnościami optycznymi [119,120] i elektronicznymi [117,118]. Materiały z tej grupy mają wzór strukturalny MX₂ i zbudowane są z trójwarstw X-M-X, z których warstwa środkowa zbudowana jest z atomów metalu przejściowego (M), a zewnętrzne z atomów chalkogenu (X) [114,137]. Ze względu na swoją strukturę istnieje duża liczba możliwych politypów tych materiałów z czego najczęściej występujące to 2H (rysunek 3-1a), 1T (rysunek 3-1b) i 1T' (rysunek 3-1c) [2,114,119,137]. Nieco rzadziej materiały te krystalizują w strukturze Td (rysunek 3-1d) [138].



Rysunek 3-1. Modele kulowe pokazujące strukturę krystaliczną dla (a) 2H-MoS₂, (b) 1T-TaS₂, (c) 1T'-MoTe₂ i (d) T_d-WTe₂.

W kolejnych podrozdziałach skupiono się na badaniu czterech materiałów TMDC, które charakteryzują się różnymi politypami: 2H-MoS₂, 1T-TaS₂, 1T'-MoTe₂ oraz T_d-WTe₂.

3.2 DISIARCZEK MOLIBDENU 2H-MOS₂

MoS₂ o politypie 2H ma symetrię heksagonalną. Komórka elementarna 2H-MoS₂ składa się z dwóch warstw S-Mo-S (rysunek 3-1a). Pojedyncza warstwa 2H-MoS2 jest półprzewodnikiem o bezpośredniej (prostej) przerwie energetycznej [139], natomiast w postaci objętościowej (bulk) wykazuje charakter półprzewodnika z przerwą pośrednią (skośną). Przejście do prostej przerwy energetycznej przy zmniejszeniu grubości do jednowarstwowej jest istotne dla zastosowań w nanoelektronice i optoelektronice [140]. W postaci objętościowej 2H-MoS₂ należy do grupy punktowej D_{6h} i posiada 18 modów fononowych (3 akustyczne i 15 optycznych), jednak tylko mody A_{1g}, E_{1g} i E_{2g} są aktywne w spektroskopii Ramana [140]. Na rysunku 3-2a przedstawiono widma Ramana zmierzone na materiale objętościowym oraz pozycje energetyczne wspomnianych modów, a na rysunku 3-2b odpowiadający im sposób drgań atomów. 2H-MoS₂ w postaci monowarstwy należy do grupy punktowej D_{3h} i posiada 9 modów fononowych, z czego w spektroskopii Ramana aktywne są mody A'₁, E' oraz E''. Już przy dwóch warstwach, oddziaływania między nimi powodują podział modów (gałęzie są rozdzielone na dwie odrębne) i przesunięcia częstotliwości w porównaniu do monowarstwy (rysunki 3-2c i 3-2d).



Rysunek 3-2. 2*H*-MoS₂: (a) Widmo Ramana zmierzone na materiale objętościowym, kolor czarny – siatka 600 linii/mm, kolor czerwony – siatka 1800 linii/mm. (b) Drgania atomów dla modów A_{1g} , E_{2g}

i E_{lg} [140]. (c) Obliczone zależności dyspersyjne fononów dla monowarstwy (symulacja), zaadaptowano z [141]. (d) Dyspersja fononów dla materiału objętościowego, zaadaptowano z [141].

3.3 DISIARCZEK TANTALU 1T-TAS₂

Faza 1T-TaS₂ krystalizuje w strukturze warstwowej, warstwa atomów tantalu jest otoczone przez dwie warstwy atomów siarki. Symetria opisywana jest przez grupę przestrzenną P_{3m1} . Mody fononowe można sklasyfikować w oparciu o grupę punktową D_{3d}, można więc oczekiwać wystąpienia modów aktywnych w widmach Ramana (A_{1g} i E_g). Należy jednak pamiętać, że 1T-TaS₂ ma skomplikowaną strukturę elektronową związaną z występowaniem fal gęstości ładunku (ang. Charge Density Waves – CDW) [142–144]. Przejścia fazowe CDW zmieniają symetrię krystalograficzną i powodują powstanie nowych aktywnych modów fononowych [142,145], ponadto w temperaturze pokojowej (RT) przejścia fazowe powodują rozmycie linii fononowych, co skutkuje brakiem wyraźnych linii w widmie Ramana (rysunki 3-3a i 3-3b) [146]. Aby możliwa była analiza ilościowa, badania należy prowadzić w niskich temperaturach [144,146]. Co ciekawe, widma Ramana (w niskich temperaturach, rysunek 3-3b) dla monowarstw i próbek objętościowych są podobne, co sugeruje, że struktura elektronowa i właściwości wibracyjne są zachowane w cienkich próbkach [147]. W 1T-TaS₂ wykryto również chiralność prowadzącą do aktywności optycznej [144]. Chiralność może wpływać na kierunkowość propagacji fal optycznych, a także na polaryzację światła, co sugeruje potencjalne zastosowania w optoelektronice.



Rysunek 3-3. 1T-TaS₂: (a) Widmo Ramana zmierzone na materiale objętościowym. (b) Widma Ramana dla różnych grubości i temperatur, zaadaptowano z [147]. (c) Drgania atomów dla modów A_{1g} i E_g [147]. (d) Zależności dyspersyjne fononów 1T-TaS₂, (symulacja) zaadaptowano z [145]

Na rysunku 3-3a pokazano widmo Ramana zmierzone na materiale objętościowym (w temperaturze pokojowej), dla porównania umieszczono widma zebrane na $1T-TaS_2$ o różnych grubościach i w dwóch temperaturach 80 K i 250 K (źródło [147]). Na rysunku 3-3c przedstawiono sposób drgań modów A_{1g} i E_g [147], zaś na rysunku 3-3d pokazano obliczone fononowe zależności dyspersyjne (źródło [145]).

3.4 DITELLUREK MOLIBDENU 1T'-MOTE₂

Kolejnym z materiałów jest MoTe₂, który w temperaturze pokojowej może występować dwóch politypach, w stabilnej fazie 2H (alfa) oraz metastabilnej fazie 1T' (beta) [148,149]. Gdy MoTe₂ krystalizuje w pierwszej z nich, jest półprzewodnikiem o prostej przerwie energetycznej wynoszącej 1,1 eV dla monowarstwy [115,149]. W strukturze beta, dla której energia formowania się tego materiału jest o kilka meV większa, niż dla struktury alfa [150], materiał ten posiada właściwości metaliczne. W temperaturach poniżej 250 K 1T'-MoTe₂ ulega przemianie fazowej, jego struktura zmienia się w strukturę T_d nazywaną fazą gamma (rysunek 3-1c i 3-1d), a materiał staje się półmetalem Weyl'a typu II [151,152].

Faza 1T'-MoTe₂ należy do monoklinicznej grupy przestrzennej P2₁/m. Przyjmuje się, że grupa punktowa to C_{2h} (2/m) (dla parzystej liczby warstw przyjmuje się oznaczenia grupy punktowej Cs) [153,154], co pozwala na istnienie 12 modów A_g (A') i 6 modów B_g (A'') [154,155]. Na rysunku 3-4a przedstawiono widma Ramana zmierzone na materiale objętościowym z określeniem położenia maksimów, zaś na rysunku 3-4b (zaadaptowano z [156]) przedstawiono fononowe zależności dyspersyjne.



Rysunek 3-4. 1T'-MoTe₂: (a) Zmierzone widma Ramana na materiale objętościowym (kolor czarny – siatka 600 linii/mm, kolor czerwony – siatka 1800 linii/mm). (b) Zależności dyspersyjne fononów, zaadaptowano z [156].

3.5 DITELLUREK WOLFRAMU T_D-WTE₂

Ostatni z badanych materiałów - WTe₂, jako jeden z nielicznych TMDC krystalizuje w temperaturze pokojowej w strukturze T_d [148,150] i ze względu na brak symetrii inwersji jest półmetalem Weyla typu II [148,157]. Objętościowy T_d-WTe₂ należy do grupy przestrzennej Pmn2₁ (grupa punktowa to C_{2v}) [158–160], podczas gdy grupa przestrzenna monowarstwy to P2₁/m (grupa punktowa to C_{2h}) [159,161]. Na rysunku 3-5a przedstawiono widma Ramana zmierzone na materiale objętościowym z określeniem położenia maksimów, zaś na rysunku 3-5b przedstawiono fononowe zależności dyspersyjne (zaadaptowano z [162]).

Dostępne raporty literaturowe wskazują, że T_d-WTe₂ ma niską przewodność cieplną, która na dodatek jest silnie anizotropowa (najwyższą wartością wykazuje w płaszczyźnie (001), a najniższą w kierunku osi c) [158]. Dzięki tym właściwościom T_d-WTe₂ ma potencjał do zastosowań np. w izolacjach termicznych. W okolicach temperatury 373 K następuje ponadto zmiana właściwości elektrycznych z przewodnika metalicznego na izolator (ang. metal-insulator transition) oraz zmiana znaku współczynnika Seebecka (z ujemnego na dodatni) [160].



Rysunek 3-5. T_d-WTe₂: (a) Zmierzone widma Ramana na materiale objętościowym (kolor czarny – siatka 600 linii/mm, kolor czerwony – siatka 1800 linii/mm). (b) Zależność dyspersyjna fononów, zaadaptowano z [162].

3.6 ZALEŻNOŚĆ INTENSYWNOŚCI ROZPRASZANIA RAMANA OD GRUBOŚCI PŁATKÓW TMDC

3.6.1 WSTĘP

Zależność intensywności sygnału Ramana od ilości materiału lub jego stężenia jest dobrze udokumentowana w literaturze naukowej [30,163]. Dla układu składającego się z N nieoddziałujących ze sobą cząsteczek, wynikowa intensywność jest N razy większa niż intensywność rozpraszania pojedynczej cząsteczki [30,163]. Można się więc spodziewać, że dla monowarstwy lub nawet dla kilku warstw materiału o grubości pojedynczych nanometrów sygnał Ramana będzie bardzo słaby. Spektroskopia Ramana zyskała jednak bardzo dużą popularność w badaniach cienkich warstw materiałów 2D [164,165]. Materiały 2D charakteryzują się unikalnymi, dyskretnymi poziomami energetycznymi oraz modami drgań sieci krystalicznej, które są silnie aktywne w spektroskopii Ramana [166,167]. W objętościowych materiałach sygnał Ramana może być tłumiony przez absorpcję i rozpraszanie wewnętrzne, podczas gdy w pojedynczych warstwach 2D efekty te są zminimalizowane, co prowadzi do silniejszego i bardziej wyraźnego sygnału [168]. Ponadto, w niektórych przypadkach interakcja materiału 2D z podłożem może wzmocnić sygnał Ramana poprzez efekty interferencyjne, takie jak rezonans Fabry-Perot (F-P), co objawia się oscylacyjną zależnością intensywności od grubości materiału [169,170]. Zjawisko to występuje na skutek wielokrotnego odbicia promieni świetlnych na granicach ośrodków o różnych współczynnikach załamania światła Si/SiO₂, SiO₂/MX₂, MX₂/Argon [171]. Wyniki badań prowadzonych w tym zakresie są szczególnie istotne ze względu na zwiększenie absorpcji światła w warstwach TMDC w celu wykorzystania ich w urządzeniach optoelektronicznych [119,120,169,170]. Pomimo tego, że badania nad rezonansem F-P coraz częściej skupiają się na heterostrukturach [169,170], to nadal brakuje wystarczającej wiedzy na temat zjawiska w poszczególnych materiałach z rodziny dichalkogenków metali przejściowych (TMDC).

W tym podrozdziale opisano wyniki badań widm spektroskopii Ramana dla różnych grubości płatków dla czterech wspomnianych materiałów TMDC.

Pierwszy z nich to 2H-MoS₂, który jest stosunkowo dobrze poznany pod kątem badanej zależności [172], występuje w nim rezonans F-P dający maksimum intensywności dla materiału o grubości kilku nanometrów [173]. Nie ma natomiast licznych doniesień o badaniu rezonansu F-P w 1T-TaS₂ [142,174] oraz literatury pokazującej zależność widm Ramana od grubości warstwy [174]. Również w przypadku MoTe₂ nie ma wielu doniesień literaturowych wspominających o zależności intensywności charakterystycznych linii widm Ramana od grubości warstwy, zarówno dla struktury 1T' (beta) [154,175] jak i 2H (alfa) [176] oraz T_d (gama) [177]. W przytoczonych pracach nie wspomina się

o rezonansie Fabry-Perot. Również dla T_d-WTe₂ brakuje badań rezonansu F-P, poza kilkoma pracami, w których skupiano się na innych własnościach cienkich warstw [159–161,178,179].

Wyraźne oscylacje wynikające z rezonansu F-P o widocznych dwóch maksimach zostały zaobserwowane dla 2H-MoS₂ oraz T_d-WTe₂. Dla 1T'-MoTe₂ zaobserwowano jedno silne maksimum z powodu stosunkowo małych grubości uzyskanych płatków (cieńszych niż 40 nm). Natomiast odwrotna sytuacja miała miejsce w przypadku 1T-TaS₂, kiedy nie udało się wytworzyć i zbadać warstw cieńszych niż 4,5 nm. W związku z tym nie zaobserwowano całości pierwszego maksimum rezonansowego F-P, które powinno istnieć, jeśli weźmie się pod uwagę literaturowe intensywności rozpraszania dla jednej (1 L) i dwóch warstw (2 L) [174]. Uzyskane wyniki zostały porównane z obliczoną teoretyczną zależnością i (z wyjątkiem 1T-TaS₂) uzyskano dobrą zgodność modelu z eksperymentem [171,180]. Przeprowadzone pomiary umożliwiają estymowanie współczynnika absorpcji dla wymienionych materiałów i pozwalają stwierdzić, że MX₂ dla X=Te znacznie lepiej pochłaniają światło niż te dla X=S.

Wyniki zaprezentowanej w tej części pracy będą stanowiły podstawę publikacji naukowej, która jest obecnie w przygotowaniu.

3.6.2 OPIS EKSPERYMENTU

Wszystkie próbki przygotowano w komorze rękawicowej w atmosferze argonu. Płatki materiału otrzymano metodą eksfoliacji mechanicznej z kryształu, a następnie osadzono na podłożu Si(001) z interferencyjną warstwą 90 nm SiO₂.

W przypadku próbek 2H-MoS₂ i 1T-TaS₂ sporządzono z użyciem podglądu optycznego listę płatków o zróżnicowanej grubości, a następnie dla wyselekcjonowanych obszarów wykonano szereg map spektroskopowych Ramana. Dopiero po wykonaniu pierwszego zestawu pomiarów w komorze, próbki zostały wyjęte na powietrze, zrobiono mapy optyczne powierzchni całej próbki na mikroskopie optycznym wyposażonym w zestaw obiektywów o różnym powiększeniu oraz wykonano pomiary AFM.

Ponieważ prowadzone wcześniej badania nad utlenianiem płatków 2H-MoS₂ i 1T-TaS₂ w temperaturze pokojowej w powietrzu nie potwierdziły, żeby proces degradacji zachodził szybko (w ciągu 1 godziny), w przypadku próbek zawierających płatki T_d-WTe₂ i 1T'-MoTe₂ postanowiono najpierw wykonać szczegółową mapę optyczną za pomocą mikroskopu wyposażonego w obiektywy o różnym powiększeniu. Próbki te zostały więc wyjęte z komory na czas niezbędny do wykonania map powierzchni, a dopiero w kolejnym kroku zmierzono mapy Ramana w komorze rękawicowej. Ostatnim etapem było wykonanie pomiarów AFM w powietrzu.

3.6.3 WYNIKI BADAŃ PŁATKÓW 2H-MOS₂

Na rysunku 3-6a pokazano obraz płatków 2H-MoS₂ uzyskany z mikroskopu optycznego (OM) z wyraźnie widocznymi zmianami kontrastu wynikającymi z efektów interferencyjnych [181]. Na obrazie tym oznaczono za pomocą symboli A-E obszary o wyraźnie różnych kolorach. Obszary A i B wydają się być najcieńsze ze względu na ich ciemne barwy i niską intensywność odbitego światła. Przypuszczenia te są potwierdzone wynikami badań AFM (rysunek 3-6b). Wysokość obszarów A i B jest określona na około 4 nm i 7 nm. Należy tu jednak podkreślić, że pomiary AFM płatków osadzonych na nierównym podłożu mogą być obarczone sporą niepewnością pomiarową na poziomie kilku nanometrów. Przyczyną tej niepewności jest przede wszystkim chropowatość podłoża spowodowana obecnością zanieczyszczeń (np. gazów, kleju z warstwy ochronnej płatka krzemu lub taśmy po transferze płatków) na interfejsie między płatkiem TMDC a powierzchnią Si/SiO₂. Czynniki te sprawiają, że ocena wysokości w badaniach AFM wytworzonych próbek jest bardzo trudna, co utrudnia identyfikację pojedynczych warstw. Wysokości obszarów C i D pokazane na 3-6a oszacowane zostały odpowiednio na 23 nm i 70 nm, a wysokość w obszarze E na 53 nm.

Wysokości oszacowane za pomocą AFM znajdują potwierdzenie w mapach spektroskopii Ramana pokazanych na rysunkach 3-6c-k. Na rysunku 3-6c pokazano intensywność sygnału krzemu TO (ulokowanego przy około 520 cm⁻¹), który został unormowany do intensywności powierzchni Si nie pokrytej płatkami. Zgodnie z oczekiwaniami intensywność linii krzemu ulega osłabieniu po przejściu przez płatki określonej grubości (wstawka na rysunku 3-6d). Na tym samym rysunku przedstawiono zależność intensywności maksimum linii Si od grubości, zależność ta pokazuje szybki zanik intensywności wraz ze wzrostem grubości płatka.

Ze względu na efekty interferencyjne F-P, zanik intensywności może mieć niemonotoniczną pochodną [172]. Jednak w pierwszym przybliżeniu może on być opisany przez prawo Bouguera-Lamberta [180]. Przy założeniu, że współczynnik absorpcji α nie zależy od grubości *t*, można pokazać, że:

$$I \sim I_0 e^{-t(\alpha_{532} + \alpha_{547})} \tag{3.1}$$

gdzie α_{532} i α_{547} to współczynniki absorpcji dla światła o długości 532 nm (laser) i 547 nm (emitowana linia 520 cm⁻¹ przeliczona na długość fali światła w nm). Długość emitowanej fali obliczono w sposób opisany w podrozdziale 1.2.4.

Zakładając dalej, że zmiana współczynnika absorpcji w zakresie kilkunastu nanometrów jest niewielka można przyjąć $\alpha = \alpha_{532} = \alpha_{547}$, a tym samym $I \sim I_0 e^{-2t\alpha}$. Po dopasowaniu do wyników eksperymentalnych (czarne kwadratowe punkty na rysunku 3-6d) krzywej ekspotencjalnej uzyskano



Rysunek 3-6. Wyniki MoS₂: (a) Obraz optyczny płatka 2H-MoS₂, (b) odpowiadający mu obraz AFM. Literami A-E oznaczono obszary o wysokościach wynoszących A: 4 nm, B: 7 nm, C: 23 nm, D: 52 nm i E: 70 nm. (c) Mapa intensywności modu TO dla Si. (d) Zależność intensywności Si TO od grubości. Wstawka pokazuje schemat eksperymentu. (e) Widma Ramana zarejestrowane w obszarach A-E

pokazanych na (a) zestawione z krzywą zarejestrowaną na bulk oznaczoną symbolem ∞ .

Mapy intensywności zarejestrowane dla maksimum (f) E_{2g} i (g) A_{1g} oraz ich położenia energetyczne na (h) i (i). (j) Mapa różnicy intensywności A_{1g} - E_{2g} oraz (k) odpowiadająca jej mapa różnic energii położenia obu maksimów. (l) Symbolami pokazano zależność intensywności maksimum od grubości płatka. #1: Otrzymana w symulacji krzywa pokazująca rezonans F-P. wartość $\alpha_{2H-MoS_2} = (0,7 \pm 0,3) \times 10^6$ cm⁻¹, a więc wartość większą niż wyznaczoną dla monowarstwy [182] oraz mniejszą niż wyznaczona eksperymentalnie dla cienkich płatków [173].

Dynamikę zmian charakterystycznych linii widma w funkcji grubości dobrze widać na pojedynczych widmach zmierzonych w obszarach A-E (rysunek 3-6e). Wyniki te porównane zostały z widmem zmierzonym na materiale objętościowym i oznaczonym za pomocą symbolu ∞ . Najcieńsze płatki w obszarach A i B (4 nm i 7 nm) charakteryzują się intensywnością linii E_{2g} większą niż dla linii A_{1g} (rysunek 3-6e) [183]. Trend ten jest odwrócony dla grubszych płatków (widma C-E) [183]. Grubość płatków wpływa również na pozycję energetyczną maksimów obu linii, tzn. wraz z rosnącą grubością separacja energetyczna maksimów ulega powiększeniu [183]. Należy również zwrócić uwagę, że najcieńsze płatki charakteryzują się podwójnym maksimum dla linii A_{1g} (A i B na rysunku 3-6e), co może być związane z obecnością defektów [184–186].

Opisane powyżej zmiany intensywności i położenia energetycznego maksimów można lepiej zobrazować dla powierzchni (zamiast punktowo) używając map zbudowanych w oparciu o dane uzyskane z widm Ramana. Na rysunkach 3-6f i 3-6g pokazano zmianę intensywności odpowiednio maksimów E2g i A1g, a na rysunkach 3-6h i 3-6i położenie energetyczne obu maksimów. Mapy intensywności konstruowane są w taki sposób, że w pierwszej kolejności wyznaczane jest położenie energetyczne danego maksimum a następnie dla uzyskanej energii określana jest intensywność. Na pierwszy rzut oka obie mapy intensywności charakteryzują się podobną dynamiką. W szczególności obszar B ma dużą intensywność, która jest znacznie mniejsza w obszarach C-E. Zmiany intensywności obu maksimów są znacznie lepiej widoczne na różnicowej mapie A1g-E2g pokazanej na rysunku 3-6j, oraz na wykresie 3-7. Na mapie 3-6j wyróżniają się ciemne obszary ulokowane w jej centralnej części (obszar B), które charakteryzują się ujemnymi wartościami różnic intensywności (wartość zero różnicy ustawiona została dla odsłoniętego krzemu, ale trzeba mieć na uwadze, że dla płatków MoS₂ o nieznacznej grubości pomiędzy B i C, różnica intensywności A_{1g}-E_{2g} również może być równa 0). Oznacza to, że w tych obszarach intensywność E2g>A1g i wskazuje na niewielkie wysokości płatków [183]. Z kolei w obszarze D różnica intensywności jest na poziomie ok. 16% (E_{1g}<A_{1g}) i dotyczy płatków o wysokości około 50 nm. Ta różnica intensywności jest większa o kilka procent niż w innych obszarach (np. C i E). Warto również zauważyć, że różnice intensywności przekraczające 20% są obserwowane na niektórych krawędziach płatków. Powód, dla którego w tych obszarach Alg dominuje nad E2g jest obecnie nieznany i wymaga dalszych szczegółowych badań.

Jak zostało już wcześniej zasygnalizowane dynamika zmian widm Ramana w funkcji grubości widoczna jest również w położeniach energetycznych maksimów. Położenie E_{2g} zmienia się w obszarze B i jego okolicy (strzałki na rysunku 3-6h) gdzie maksimum to przesuwa się w kierunku większych energii (podobne zmiany są widoczne w obszarze A). Po porównaniu zakresów skali rysunków



Rysunek 3-7. Różnica intensywności maksimów linii A_{1g} i E_{2g} w zależności od grubości płatków 2H-MoS₂.

3-6h i 3-6i, można zauważyć, że nieco większą dynamikę zmian położenia energetycznego można zaobserwować dla maksimum linii A_{1g} (rysunek 3-6i), w obszarach A i B maksimum to przesuwa się w kierunku niższych energii, co znajduje potwierdzenie przy obserwacji widm (rysunek 3-6e). Wzajemne przesunięcia energetyczne znacznie lepiej widać na mapie różnic położeń energetycznych A_{1g}-E_{2g} pokazanej na rysunku 3-6k. Większość obszarów na tej mapie ma jednolity odcień co wskazuje na wspólne przesuwanie się obu maksimów i ich średnią separację na poziomie 25 cm⁻¹. W obszarach o grubości poniżej 10 nm separacja maksimów ulega zmniejszeniu do około 18 cm⁻¹, co potwierdzają doniesienia literaturowe [183].

Wspomniane wcześniej zmiany intensywności maksimów linii E_{2g} oraz A_{1g} w zależności od grubości płatka zostały przedstawione na 3-6l. Intensywności te charakteryzują się obecnością dwóch maksimów przy około 7 nm i 57 nm osiągając około 70% i 40% intensywności maksimum linii 520 cm⁻¹ dla Si. Zebrane wyniki wydają się sugerować, że w obszarze pierwszego maksimum istnieją dwa nieznacznie względem siebie przesunięte maksima intensywności E_{2g} i A_{1g} (odpowiednio: czerwone okręgi i niebieskie trójkąty na rysunku 3-6l), gdzie maksimum intensywności E_{2g} jest minimalnie przesunięte w kierunku mniejszych grubości. Powodem tego przesunięcia jest odwrócenie intensywności E_{2g} i (dla t > 7 nm $E_{2g} < A_{1g}$, gdy tymczasem dla t < 7 nm $E_{2g}>A_{1g}$). Można również zaobserwować, że dla płatków o grubości około 7 nm różnica intensywności między maksimami E_{2g} i A_{1g} jest największa i zmniejsza się ona stopniowo dla grubszych płatków (wykres 3-7), co jest jakościowo zgodne z wcześniejszymi doniesieniami [183]. Jednak dla wysokości 50-70 nm różnica intensywności ponownie ulega zwiększeniu (wykres 3-6l, mapa na 3-6j oraz wykres 3-7). Na chwilę obecną można podejrzewać, że takie zachowanie linii E_{2g} i A_{1g} może być związane z rezonansem Fabry-Perot [171,173,180]. W szczególności nieznaczne różnice między długościami fali światła dla maksimów E_{2g} i A_{1g} mogą mieć wpływ na rezonanse F-P dla różnych grubości płatków a w konsekwencji do nieznacznych oscylacji ich intensywności.

Wykorzystując metodologię zaproponowaną przez Wang et al. [171], wykonano symulację intensywności światła o długości 532 nm przechodzącego przez układ 2H-MoS2 / SiO2 / Si. W symulacjach wykorzystano zespolony współczynnik załamania światła N = n + ik (gdzie k jest współczynnikiem ekstynkcji), który dla 20 warstw MoS₂ wynosi N = (4,4427-i1,1688) [187,188]. Obliczona krzywa została pokazana na rysunku 3-6l (oznaczona #1). W zakresie do 80 nm, krzywa charakteryzuje się obecnością dwóch maksimów, przy czym intensywność drugiego, zlokalizowanego w okolicach 55 nm, jest znacznie mniejsza. Lokalizacja tych dwóch maksimów relatywnie dobrze pokrywa się z prezentowanymi wynikami eksperymentalnymi.

3.6.4 WYNIKI DLA PŁATKÓW 1T-TAS₂

Drugim z materiałów jest 1T-TaS₂, w którym jak wcześniej wspomniano formują się fale gęstości ładunku [142–144], a więc struktura materiału ulega zmianie w funkcji temperatury. W temperaturze pokojowej materiał ten znajduje się w fazie niewspółmiernej CDW [142], a zarówno jego własności elektronowe, jak i fononowe są inne niż w niskich temperaturach [142,146].

Na rysunku 3-8a pokazano obraz mikroskopowy płatków o różnych wysokościach, a na rysunku 3-8b odpowiadający mu obraz AFM, który posłużył do określenia wysokości płatków. W centralnym obszarze rysunku 3-8a widoczny jest ciemny obszar oznaczony A i B, charakteryzujący się wysokościami około 5 nm i 6 nm. Obszary C i D, które na obrazie mikroskopowym lepiej odbijają światło, mają wysokości odpowiednio 30 nm i blisko 70 nm. Wydaje się więc, że dla tych grubości nie ma zauważalnych oscylacji w intensywności odbijanego światła i trend jest monotoniczny (cienkie warstwy odbijają światło w mniejszym stopniu a grubsze w większym stopniu).

Zmiany intensywności rozpraszanego światła w zależności od grubości są również widoczne w widmach rejestrowanych z wykorzystaniem spektroskopii Ramana. Na rysunku 3-8c pokazano mapę intensywności krzemu (linia 520 cm⁻¹) po przejściu przez płatki 1T-TaS₂ o różnej grubości. Zgodnie z oczekiwaniami, najcieńsze z obszarów oznaczone A i B tłumią sygnał w najmniejszym stopniu, jednak dostrzeżenie subtelnej różnicy między nimi, podobnie jak w przypadku obszarów C i D, jest trudne gołym okiem. Wspomniana zależność intensywności jest lepiej widoczna na wykresie pokazanym na 3-8d, na którym zebrano intensywności linii 520 cm⁻¹ ze wszystkich obszarów zmierzonych dla tego materiału. Używając tej samej metodologii jak w przypadku 2H-MoS₂, oszacowano wartość współczynnika absorpcji $\alpha_{1T-TaS_2} = (0,6 \pm 0,3) \times 10^6$ cm⁻¹.



Rysunek 3-8. (a) Obraz optyczny płatka 1T-TaS₂, (b) odpowiadający mu obraz AFM. Literami A-D oznaczono obszary o różnych wysokościach wynoszących A: 5 nm, B: 6 nm, C: 30 nm i D: 70 nm.
(c) Mapa intensywności linii 520 cm⁻¹ dla Si. (d) Zależność intensywności linii Si od grubości płatka.
(e) Mapa intensywności rozpraszania Ramana zarejestrowana dla przesuniecia Ramana 77 cm⁻¹.

(f) Widma Ramana zarejestrowane w obszarach A-D pokazanych na (a) zestawione z krzywą zarejestrowaną na materiale objętościowym oznaczoną symbolem ∞. We wstawce pokazano zakres energetyczny 190-330 cm⁻¹ z unormowaną intensywnością.

Ekstrakcja danych z widm Ramana na potrzeby narysowania analogicznych map dla 1T-TaS₂ (rysunek 3-8e) jest problematyczna względu na brak separacji charakterystycznych ze linii w temperaturze pokojowej (rysunek 3-8f). Sytuacja uległaby zmianie po schłodzeniu próbki, wtedy w obszarze poniżej 350 cm⁻¹ formuje się szereg wyraźnych linii (rysunek 3-3b) [144,146,147]. Widma zmierzone w temperaturze pokojowej pokazują w tym obszarze jedynie szereg lokalnych maksimów zasłoniętych niestety bardzo silnym tłem. Aby lepiej pokazać te maksima, na odcinku od 190 cm⁻¹ do 230 cm⁻¹ usunięto tło (wstawka na rysunku 3-8f, pokazane wykresy mają ujednolicone intensywności). Dane te pokazują szereg maksimów, których położenie nie zależy od grubości płatka (w zakresie od grubości 5 nm). Po porównaniu analogicznego zakresu występowania tych maksimów na widmie zarejestrowanym dla materiału objętościowego można zauważyć ich brak (krzywa oznaczoną ∞). Pojawia się za to charakterystyczny garb przy około 100 cm⁻¹ co wskazuje na wzrost intensywności maksimów w tym zakresie energetycznym. Zebrane wyniki pokazują, że intensywność wszystkich maksimów zdaje się maleć wraz z grubością, podobnie jak tło sygnału. Jedyne dostrzegalne zmiany w zarejestrowanych widmach dla grubości poniżej 100 nm to głębokość minimum między maksimami 233 cm⁻¹ i 259 cm⁻¹ oraz pomiędzy 283 cm⁻¹ i 300 cm⁻¹, co sugeruje nieznaczny wzrost intensywności tych maksimów wraz ze wzrostem grubości warstwy.

Ze względu na niską intensywność omawianych powyżej maksimów w porównaniu z tłem, na potrzeby skonstruowania map zmierzono intensywność dla 77 cm⁻¹, tuż przed odcięciem przez filtr krawędziowy (czerwony okrąg na rysunku 3-8f). Mapa intensywności widma Ramana wyznaczona dla

tej energii została przedstawiona na rysunku 3-8e i pokazuje wyraźny spadek intensywności sygnału wraz z grubością płatka. Omawianą zależność znacznie lepiej ilustruje wykres pokazany na 3-8g, na którym zebrane są wyniki dla wszystkich analizowanych obszarów. Na wykresie tym dla zakresu grubości od 5 nm do 60 nm można dostrzec stopniowy spadek intensywności, a następnie jej nieznaczny wzrost przy około 90 nm (należy jednak podkreślić, że zmiany są marginalne, a ilość pomiarów w tym obszarze jest bardzo ograniczona). Aby lepiej zrozumieć uzyskane wyniki, wykonano symulację intensywności rezonansu Fabry-Perot w oparciu o dostępny w literaturze współczynnik załamania światła N = (3,1911-i0,4726) [187,189] (krzywa #1 na rysunku 3-8g). Obliczona zależność charakteryzuje się obecnością dwóch maksimów ulokowanych przy 12 nm i 87 nm. Na podstawie uzyskanych wyników eksperymentalnych nie dostrzeżono narastającego zbocza pierwszego z maksimów co może sugerować, że brakuje pomiarów na płatkach o odpowiednio małej grubości, lub wykorzystany w obliczeniach współczynnik załamania światła wymaga korekty. Należy tu również zwrócić uwagę, że w naszych eksperymentach nie udało nam się uzyskać płatków cieńszych niż 4 nm więc pierwsze maksimum FP znajdować się w tym obszarze i nie zostało tu zarejestrowane.

3.6.5 WYNIKI DLA PŁATKÓW 1T'-MOTE2

Na rysunkach 3-9a i 3-9b pokazano obraz mikroskopowy fragmentu powierzchni próbki z płatkami 1T'-MoTe₂ oraz zarejestrowany w tym samym miejscu obraz AFM. Na obrazie mikroskopowym można wyróżnić kilka obszarów charakteryzujących się różnymi kontrastami, oznaczonych A-H (rysunek 3-9a). Pomiary AFM pozwoliły ustalić wysokości tych obszarów, które wynoszą odpowiednio: 4 nm (A), 3 nm (B), 4 nm (C), 6 nm (D), 7 nm (E), 9 nm (F), 12 nm (G), 17 nm (H) i zostały zmierzone z błędem na poziomie 2 nm. Tak duża wartość błędu związana jest ze stosunkowo dużą ilością zanieczyszczeń obecnych na podłożu SiO₂ po osadzeniu płatków.

Zmiany intensywności widać również na przestrzennych mapach Ramana 3-9c-k, w szczególności na tej zmierzonej dla linii Si 520 cm⁻¹ (mapa 3-9c). Pozwoliło to na wykreślenie zależności intensywności Si od wysokości płatka (rysunek 3-9d) oraz określenie współczynnika absorpcji dla dopasowanej krzywej ekspotencjalnej, który wynosi $\alpha_{1T'-MoTe_2} = (1,4 \pm 0,2) \times 10^6$ cm⁻¹ i jest wyraźnie większy niż dla 2H-MoS₂ i 1T-TaS₂. Świadczy to o tym, że płatki 1T'-MoTe₂ w większym stopniu tłumią światło, czyli są mniej przezroczyste niż dwa poprzednie kryształy.

Należy zwrócić uwagę, że zarówno na obrazie mikroskopowym (rysunek 3-9a), jak i mapie narysowanej dla intensywności krzemu 520 cm⁻¹ (rysunek 3-9c), obszar A, mimo większej wysokości mierzonej za pomocą AFM, jest wyraźnie jaśniejszy niż obszar B. Sugeruje to, że znajdujący się tam płatek powinien być cieńszy, niż ten w obszarze B. W wyjaśnieniu tej pozornej sprzeczności pomocna



Rysunek 3-9. (a) Obraz optyczny płatków 1T'-MoTe₂, (b) odpowiadający mu obraz AFM. Literami A-H oznaczono obszary o różnych wysokościach wynoszących A: 4 nm, B: 3 nm, C: 4 nm, D: 6 nm, E: 7 nm, F: 9 nm, G: 12 nm i H: 17 nm. (c) Mapa intensywności linii 520 cm⁻¹ dla Si.
(d) Zależność intensywności linii Si od grubości. (e) Widma Ramana zarejestrowane w obszarach A-H pokazanych na (a) zestawione z krzywą zarejestrowaną na krysztale objętościowym, oznaczoną symbolem ∞. (f)-(i) mapy intensywności zarejestrowane dla linii (f) ¹Ag, (g) ³Bg+⁴Ag, (h) ⁶Ag i (i) ⁸Ag oraz ich położenia energetyczne na (j)-(m). (n) Symbolami okręgu, trójkąta i odwróconego trójkąta pokazano zależność intensywności maksimów ³Bg+⁴Ag, ⁶Ag, i ⁸Ag od grubości płatka.
#1 Obliczona krzywa pokazująca rezonans F-P.

jest spektroskopia Ramana pokazana na wykresie 3-9e. Widać wyraźnie, że widmo dla obszaru A różni się od widm rejestrowanych w obszarach B i C, charakteryzujących się podobną wysokością. Główna różnica polega na obecności znacznego maksimum przy 128 cm⁻¹, gdy tymczasem pozostałe linie są bardzo słabe. Jest bardzo prawdopodobne, że na skutek oświetlania próbki laserem doszło do degradacji 1T'-MoTe₂ w obszarze A, skutkującej powstaniem metalicznego telluru [190,191]. Hipotezę tę wspiera obecność linii 145 cm⁻¹, również typowej dla telluru. Powstanie metalicznego telluru miało miejsce głównie w obszarze A, ponieważ płatek jest w znacznym stopniu pokruszony, co utrudnia rozpraszanie energii cieplnej w takim stopniu jak w większych płatkach, wspierając tym samym degradację. Nie można również wykluczyć obecności śladów telluru w obszarach B i C, jednak widma zebrane w tych obszarach w większym stopniu przypominają widma grubszego 1T'-MoTe₂, co sugeruje, że jeśli występuje tam niezwiązany z molibdenem tellur, to jedynie w śladowych ilościach.

Na tym samym wykresie 3-9e (widmo A) można również dostrzec pewne cechy, które sugerują, że pod warstwą telluru nadal znajduje się krystaliczna warstwa 1T'-MoTe₂. Świadczy o tym zarys obecności linii ${}^{1}A_{g}$ (89 cm⁻¹), ${}^{3}B_{g}$ (103 cm⁻¹) i ${}^{8}A_{g}$ (162 cm⁻¹), notacja za X. Ma et al. [155]. Biorąc pod uwagę, że wysokość obszaru A wynosi 4 nm i że widmo obszaru B (3 nm) jest bardzo różne od A, wydaje się, że obszar ten uległ degradacji na głębokość 2-3 nm, a tym samym grubość warstwy MoTe₂ w tym obszarze może być na poziomie od 1 nm do 2 nm, co odpowiada od 1 L do 3 L.

Generalnie widma 1T'-MoTe₂ charakteryzują się obecnością szeregu linii w zakresie od 70 cm⁻¹ do 180 cm⁻¹. Zidentyfikować można sześć z nich ¹Ag (79 cm⁻¹), ²Bg (93 cm⁻¹), ³Bg+⁴Ag (109 cm⁻¹), ⁵A_g (122 cm⁻¹), ⁶A_g (128 cm⁻¹) i ⁸A_g (162 cm⁻¹), przy czym pierwsze i ostatnie z wymienionych mają wyraźnie największe intensywności (rysunek 3-9e). Intensywności tych linii ulegają stopniowemu zwiększaniu wraz ze zmniejszaniem grubości płatka i osiągają największe wartości przy grubości 6 nm (krzywa D na rysunku 3-9e). Dalsza redukcja grubości prowadzi do stopniowego zmniejszania intensywności, aż staną się prawie nierozpoznawalne na widmie A. Dla płatków o grubości mniejszej niż 6 nm, można również zauważyć przesunięcia energetyczne wybranych linii. Zależność tą widać np. dla linii ¹Ag, która zmienia swoje położenie od 89 cm⁻¹ dla obszaru A poprzez 87 cm⁻¹, 82 cm⁻¹ aż do 79 cm⁻¹ odpowiednio dla B (3 nm), C (4 nm) i D (6 nm). Inna charakterystyczna cecha najcieńszych obszarów jest separacja szerokiego maksimum ³Bg+⁴Ag (109 cm⁻¹) na dwa o wyraźnie mniejszych szerokościach połówkowych, które ulokowane są przy 103 cm⁻¹ + 115 cm⁻¹ dla A (1-2 nm), 104 cm⁻¹ + 115 cm⁻¹ dla B (3 nm) i 104 cm⁻¹ + 112 cm⁻¹ dla C (4 nm). Maksima te mogą zostać zidentyfikowane jako ³B_g (103-104 cm⁻¹) i ⁴A_g (112-115 cm⁻¹) [155]. Ich wzajemna separacja energetyczna zmniejsza się wraz ze wzrostem grubości aż do ich połączenia i utworzenia szerokiego maksimum nazwanego ³Bg+⁴Ag dla warstw grubszych niż 4 nm. Z kolei dla grubych warstw widać formowanie się 5Ag oraz zmianę relatywnej intensywności ${}^{5}A_{g}$ i ${}^{3}B_{g} + {}^{4}A_{g}$ (krzywą oznaczoną ∞ na rysunku 3-9e) co może być sposobem na odróżnienie cienkich warstw od materiału objętościowego.

Omawiane powyżej zmiany w widmach dla obszarów A-H są wyraźnie widoczne na mapach intensywności sygnałów Ramana oraz mapach przesunięć energetycznych pokazanych na rysunkach 3-9f-i oraz 3-9j-m. W szczególności na mapie dla ¹Ag (rysunek 3-9f) widać wyraźnie różnicę kontrastu między obszarami B (3 nm) i C (4 nm), a także największą intensywność dla obszaru D (6 nm). Na mapie przesunięć energetycznych (mapa 3-9j) widać zmianę pozycji tej linii od 89 cm⁻¹ do 79 cm⁻¹ dla warstw o różnych grubościach. Stanowi to doskonały wyznacznik grubości warstw 1T'-MoTe2 w zakresie małych wartości i może zostać użyte do stosunkowo szybkiej identyfikacji grubości z wykorzystaniem spektroskopii Ramana. Podobne duże różnice w przesunięciach energetycznych widać dla mapy ³B_g+⁴A_g (rysunek 3-9k) jednak w tym przypadku dochodzi do separacji jednej linii na dwie, więc interpretacja map może zależeć od wzajemnej intensywności obu pików (dla mierzonych płatków ³B_g<⁴A_g). Należy zwrócić uwagę na obszar o pozornie najwyższej intensywności (obszar A i podobne, wzdłuż krawędzi największego płatka). Uzyskany kolor wynika z zastosowanego algorytmu poszukiwania maksimum, który w zadanym obszarze poszukuje największej wartości. Ze względu na monotoniczny wzrost intensywności najwyższa wartość w zadanym obszarze odnajdywana jest na krawędzi zakresu, na narastającym zboczu maksimum 128 cm⁻¹ związanego z tellurem. Podobna sytuacja tylko dla najniższych energii ma miejsce dla tego samego obszaru A na mapie energii 8Ag (rysunek 3-9m).

Dokładna analiza map intensywności i pozycji energetycznej linii ⁶A_g (mapy 3-9h i 3-9l) pozwala zauważyć obecność sygnału Ramana również poza obszarem płatka (zaznaczone strzałkami). Pokazywany tam obszar energetyczny pokrywa się zakresem linii charakterystycznej dla metalicznego telluru [190,191]

Zależność intensywności charakterystycznych linii widma od grubości płatków (tzn. wzrost i późniejszy spadek) sugeruje obecność rezonansu F-P. Jest on wyraźnie widoczny na wykresie 3-9n, na którym pokazano wspomnianą zależność dla linii ${}^{3}B_{g}+{}^{4}A_{g}$, ${}^{6}A_{g}$ oraz ${}^{8}A_{g}$ (oznaczonych symbolami czerwonego koła, niebieskiego trójkąta oraz odwróconego zielonego trójkąta, również na wykresie 3-9e, oraz na mapach 3-9g-i). Na wykresie 3-9n widoczne jest wspomniane wcześniej maksimum intensywności dla 6 nm. Wykres pokazuje również, że wraz z wzrostem grubości różnica intensywności dla oznaczonych symbolami maksimów ulega zmniejszeniu. Widoczny rezonans F-P można z dużą zgodnością odtworzyć w symulacjach (krzywa #1 na wykresie 3-9n) przy wartości współczynnika załamania światła N = (4,1-i2,6) [192].

3.6.6 WYNIKI DLA PŁATKÓW T_D-WTE₂

Ostatnim z omawianych materiałów jest T_d-WTe₂ osadzony w postaci cienkich płatków na podłożu SiO₂/Si. Na rysunkach 3-10a i 3-10b pokazano obraz mikroskopowy oraz obraz AFM. Na podstawie pomiarów AFM wysokości oznaczonych obszarów zostały określone na 3 nm (A), 5 nm (B), 4 nm (C), 6 nm (D) i 16 nm (E), przy czym podobnie jak w poprzednich przypadkach, bład wynosi poniżej 2 nm. Dodatkowe informacje o własnościach płatków można odczytać z map sygnału Ramana pokazanych na rysunkach 3-10c-m. W szczególności mapa intensywności sygnału Ramana dla linii Si 520 cm⁻¹ (rysunek 3-10c) wskazuje na nieco mniejszą intensywność obszaru B w porównaniu do C, co potencjalnie może oznaczać degradację będąca skutkiem naświetlania światłem laserowym. Hipoteza ta znajduje swoje potwierdzenie, jeśli porówna się widma Ramana z obszarów A, B i C (rysunek 3-10d). Bez watpienia widmo A przypomina to zarejestrowane dla 1T'-MoTe₂ (rysunek 3-9e, widmo A) co sugeruje, że również dla T_d-WTe₂ pojawiaja się charakterystyczne dla metalicznego telluru linie przy 129 cm⁻¹ i 145 cm⁻¹. Widać wyraźnie, że widmo z obszaru B wciąż posiada wkład od Te, stąd podejrzenie, że powierzchnia w obszarach A i B uległa częściowej degradacji. Podobnie jak w przypadku 1T'-MoTe₂ można założyć, że degradacji uległo od 2 nm do 3 nm warstwy wierzchniej, wtedy w obszarze A znajdowałaby się monowarstwa (1L) a w miejscu B dwie lub trzy warstwy (2-3L) T_d-WTe₂. Obecność czystego T_d-WTe₂ w obszarach A i B można potwierdzić istnieniem na widmie linii ${}^{2}A_{1}$ (notacja za X. Ma et al. [155]) przy 89 cm⁻¹ i 88 cm⁻¹, ${}^{8}A_{1}$ przy 165 cm⁻¹ oraz ${}^{10}A_{1}$ przy 213 cm⁻¹ (widma na rysunku 3-10d), chociaż dla obszaru A ich intensywność jest bardzo mała. Wydaje się więc, że zależności energetyczne oraz intensywności tych maksimów, a w szczególności ²A₁ (podobnie jak dla 1T'-MoTe₂), mogą dawać wskazówki dotyczące grubości warstwy.

Zależność intensywności linii Si przy 520 cm⁻¹ od grubości płatków, widoczna na mapie 3-10c, pozwala na wyznaczenie współczynnika absorpcji, którego wartość na podstawie danych pokazanych na wykresie 3-10e została oszacowana na $\alpha_{Te-WTe_2} = (1,5 \pm 0,2) \times 10^6$ cm⁻¹. Uzyskana tu wartość jest podobna do tej zarejestrowanej dla 1T'-MoTe₂ i generalnie świadczy o stosunkowo małej przezroczystości obu kryształów.

Na rysunkach 3-10f-i pokazano mapy intensywności linii ²A₁, ⁸A₁ i ¹⁰A₁, a rysunki 3-10j-m przedstawiają odpowiednio ich położenia energetyczne. Jak wspomniano wcześniej, ocenę grubości płatka można przeprowadzić w oparciu o położenie energetyczne sygnału ²A₁. Mapa pokazana na rysunku 3-10j ujawnia obecność najcieńszych płatków dla obszarów B i C (kolor fioletowy i żółty). Z kolei obecność telluru można zauważyć na mapach 3-10g i 3-10k sporządzonych dla linii ⁴A₁, gdzie w obszarze A widać zwiększoną intensywność i wyraźne przesunięcie energetyczne maksimum z około 133 cm⁻¹ do 129 cm⁻¹. Mapy dla linii ⁸A₁ (3-10h i 3-10l) pokazują silną zależność intensywności sygnału od grubości płatka, ale mało zauważalny wpływ grubości na położenie energetyczne. Jedynym



Rysunek 3-10. (a) Obraz optyczny zarejestrowany na powierzchni próbki z płatkami T_d-WTe₂,
(b) odpowiadający mu obraz AFM. Literami A-E oznaczono obszary o różnych wysokościach
wynoszących A: 4 nm, B: 5 nm, C: 4 nm, D: 6 nm i E: 16 nm. (c) Mapa intensywności linii 520 cm⁻¹
dla Si. (d) Widma Ramana zarejestrowane w obszarach A-E pokazanych na (a) zestawione z krzywą
oznaczoną symbolem ∞, zarejestrowaną na materiale objętościowym. (e) Zależność intensywności linii
520 cm⁻¹ Si od grubości płatków. (f)-(i) Mapy intensywności widm Ramana zarejestrowane dla linii (f)
²A₁, (g) ⁴A₁, (h) ⁸A₁, (i) ¹⁰A₁ oraz ich położenia energetyczne na (j)-(m). (n) Zależność intensywności linii ²A₁, ⁸A₁ i ¹⁰A₁ od grubości płatka. Obliczona krzywa #1 pokazująca rezonans F-P.

obszarem, w którym energie ulegają obniżeniu jest prawa część obszaru E. Powód tego zjawiska nie jest do końca znany. W przypadku obszaru A (mapa 3-10l) algorytm wyszukiwania maksimum wydaje się odnajdywać lokalne maksima w zakresie od 155 cm⁻¹ do 165 cm⁻¹, które można zaobserwować na najniższym widmie (rysunek 3-10d). Widoczne na mapie 3-10i zmiany intensywności linii ¹⁰A₁ są znaczne i sięgają kilkudziesięciu procent w odniesieniu do sygnału Si 520 cm⁻¹ w odsłoniętych miejscach. Położenie energetyczne tej linii również zmienia się wraz z grubością (mapa 3-10m), jednak są to mniejsze zmiany niż dla ²A₁ (3-10j).

Zarejestrowane dane jasno pokazują oscylacje intensywności charakterystycznych linii, co związane jest z obecnością rezonansu F-P. Na wykresie 3-10n pokazano intensywności trzech linii ${}^{2}A_{1}$, ${}^{8}A_{1}$ i ${}^{10}A_{1}$ oznaczane odpowiednio za pomocą okręgu, trójkąta i odwróconego trójkąta. Wartości te zmierzono na wielu płatkach o grubościach dochodzących do 90 nm. Wskazują one na obecność wyraźnego maksimum intensywności dla grubości około 7 nm oraz drugiego słabszego dla około 80 nm. Wykorzystując wartość współczynnika załamania światła N = (3,3669 -i1,4815) [187,189] (krzywa #1 na rysunku 3-10n), można w dość dobry sposób wyjaśnić obserwowane oscylacje przez symulację rezonansu F-P.

Analiza widma z rysunku 3-10d prowadzi do wniosku, że w szerokim zakresie grubości (pomijając obszar A z powodu zanieczyszczenia metalicznym Te) dobrym wyznacznikiem grubości płatka, opartym wyłącznie na pomiarach spektroskopii Ramana, jest wzajemny stosunek intensywności linii ¹⁰A₁ do ²A₁. Dla materiału objętościowego stosunek ten przyjmuje wartości mniejsze od 1, natomiast dla coraz cieńszych płatków wartość stosunku rośnie powyżej 1.

3.6.7 PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W tym podrozdziale skoncentrowano się badaniach płatków osadzonych na podłożu Si z warstwą interferencyjną SiO₂ o grubości 90 nm. Płatki uzyskano z kryształów czterech różnych materiałów TMDC będących różnymi politypami występującymi w tej rodzinie materiałów, tzn. 2H-MoS₂, 1T-TaS₂, 1T'-MoTe₂ i T_d-WTe₂. Dzięki analizie intensywności sygnału Ramana dla linii Si 520 cm⁻¹, przechodzącego przez płatki o różnych grubościach, określono współczynniki absorpcji dla tych materiałów, które wynoszą odpowiednio $\alpha_{2H-MoS_2} = (0,7 \pm 0,3) \times 10^6$ cm⁻¹, $\alpha_{1T-TaS_2} = (0,6 \pm 0,3) \times 10^6$ cm⁻¹, $\alpha_{1T'-MoTe_2} = (1,4 \pm 0,2) \times 10^6$ cm⁻¹ oraz $\alpha_{Ta-WTe_2} = (1,5 \pm 0,2) \times 10^6$ cm⁻¹. Wartości te wskazują, że dwa pierwsze kryształy (o wzorze ogólnym MX₂), zbudowane w oparciu o siarkę (X=S), charakteryzują się mniejszym współczynnikiem absorpcji i są bardziej przezroczyste niż te, w których występuje tellur (X=Te) i sugerują, że w ogólności $\alpha_{MX_2,X=Te} > \alpha_{MX_2,X=S}$.

Prezentowane wyniki pokazują również, że 1T'-MoTe₂ i T_d-WTe₂ ulegają degradacji na skutek oświetlania laserem, co skutkuje segregacją telluru dającego silny sygnał w spektroskopii Ramana. Co więcej, może dochodzić do rozpylenia Te na powierzchnię Si w obszary sąsiadujące z płatkami.

Zaobserwowana anomalna (względem tradycyjnych materiałów nie 2D) zależność intensywności rozpraszania Ramana może być związana z rezonansem Fabry-Perot. Przeprowadzone symulacje wspierają tą hipotezę z wyjątkiem 1T-TaS₂, dla którego rezonans F-P powinien dać maksimum przy około 15 nm, gdy tymczasem na podstawie wyników eksperymentalnych można zaobserwować wzrost intensywności wraz ze zmniejszaniem się grubości do około 5 nm. Ta niezgodność może być spowodowana niepoprawną wartością współczynnika załamania światła użytą w symulacjach lub nieznanymi jeszcze procesami związanymi z występowaniem w tym materiale fal gęstości ładunku i jego skomplikowanym diagramem fazowym zmieniającym właściwości materiału w funkcji temperatury.

3.7 STARZENIE T_D-WTe₂ I termiczne formowanie nanodrutów tellurowych

3.7.1 WSTĘP

Opisane w rozdziale 3.6 eksperymenty pokazały możliwość formowania się metalicznego telluru w $1T'-MoTe_2$ i T_d -WTe_2. Niespodziewana obecność na mapach Ramana sygnału znacznie odbiegającego od sygnału z osadzanych płatków, skłoniła do dokładniejszego zbadania tego zjawiska. Na mapie optycznej próbki zawierającej płatki T_d -WTe_2 zidentyfikowano większą liczbę miejsc mających potencjał badawczy (w porównaniu do próbki $1T'-MoTe_2$), dlatego problematyka ta została zbadana dokładniej właśnie z wykorzystaniem T_d -WTe_2. Badania przedstawione w tym podrozdziale wskazują na możliwość formowania się nanowłókien metalicznego telluru w bezpośrednim sąsiedztwie płatków, zaś skala efektu powiązana jest m.in. z utlenieniem powierzchni płatków. Eksperymenty tu opisane stanowią podstawę artykułu naukowego, który jest na etapie przygotowania.

3.7.2 OPIS EKSPERYMENTU

Próbka została przygotowana z wykorzystaniem mechanicznej eksfoliacji płatków kryształu T_d-WTe₂ w komorze rękawicowej w ochronnej atmosferze argonu i osadzeniu ich na podłożu SiO₂/Si. Świeżo przygotowaną próbkę wyjęto z komory na bardzo krótki czas, aby wykonać mapę optyczną powierzchni i zidentyfikować najciekawsze obszary o zróżnicowanych grubościach płatków. Następnie próbka

została włożona z powrotem do komory rękawicowej, gdzie wykonano szereg map spektroskopii Ramana dla wybranych fragmentów powierzchni (etap I na rysunku 3-11a). Pomiary te prowadzone były z użyciem lasera o mocy ok 3 mW, a wnioski wyciągnięte z wyników zostały przedstawione w podrozdziale 3.6.6. Następnie próbka znów została wyjęta z komory i poddano ją charakteryzacji z wykorzystaniem AFM. Próbkę pozostawiono później w powietrzu celem naturalnego utlenienia przez okres 12 miesięcy. Długotrwała ekspozycja na warunki atmosferyczne spowodowała degradację próbki symbolicznie oznaczoną na rysunku 3-11b za pomocą niebieskiego prostopadłościanu. Aby sprawdzić jak długotrwała oksydacja wpłynęła na powierzchnię, w tym samym miejscu zostało wykonane mapowanie powierzchni spektroskopią Ramana, ale z mocą zredukowaną 60 razy do około 50 μW (etap II, rysunek 3-11b). Po wstępnej charakteryzacji powierzchni płatków wykonane zostało ponowne mapowanie, tym razem na zmniejszonym obszarze i z mocą lasera ponownie ustawioną na 3 mW (etap III na rysunku 3-11, mapa w kształcie pionowego wąskiego prostokąta). Tak przygotowana powierzchnia jeszcze raz została poddana badaniu spektroskopią Ramana z mocą obniżoną do 50 μW (etap IV). Po zakończeniu pomiarów Ramana, próbka została wyjęta na powietrze i scharakteryzowana z wykorzystaniem AFM i KPM.



Rysunek 3-11. Modele pokazujące poszczególne etapy eksperymentu: (a) etap I – mapowanie T_d-WTe₂ z mocą lasera 3 mW, (b) etap II – pomiary na zdegradowanej próbce z mocą lasera 50 μW, etap III – pomiary w centralnej części z mocą 3 mW i (c) etap IV – ponowny pomiar z mocą 50 μW.
W dolnej części pokazano model kulowy dla T_d-WTe₂ a w górnej metaliczny tellur. (d) Widma Ramana zarejestrowane na (#1) świeżej i (#2) zdegradowanej próbce. Wstawka pokazuje intensywność Si TO z tych samych obszarów o różnych grubościach rejestrowany na poszczególnych etapach I-IV.

3.7.3 WYNIKI BADAŃ

3.7.3.1 Obserwacje eksperymentalne

Przedstawiony sposób przeprowadzenia eksperymentu pozwolił na zbadanie mechanizmów degradacji T_d-WTe₂. Na rysunku 3-11d pokazano typowe widmo Ramana zarejestrowane na świeżej próbce (#1) oraz na wystawionej na działanie czynników atmosferycznych przez rok (#2). Widmo zarejestrowane na czystym T_d-WTe₂ jest zgodne z widmami publikowanymi w literaturze [155] i zawiera szereg sygnałów oznaczonych na rysunku 3-11d ²A₁ (82 cm⁻¹), ²A₂ (91 cm⁻¹), ³A₂ (112 cm⁻¹), ³A₁ (118 cm⁻¹), ⁴A₁ (132 cm⁻¹), ⁸A₁ (162 cm⁻¹) i ¹⁰A₁ (210 cm⁻¹). Charakterystyczną cechą czystych próbek jest to, że linią o największej intensywności jest ²A₁ (82 cm⁻¹), a dwoma kolejnymi są ¹⁰A₁ (211 cm⁻¹) oraz ⁸A₁ (163 cm⁻¹).

Po rocznej ekspozycji próbki na powietrze, zmierzone widma uległy istotnym zmianom (czerwona krzywa oznaczona jako #2 na rysunku 3-11d). Podane w procentach intensywności na wykresie 3-11d odnoszą się do poziomu linii Si 520 cm⁻¹ w nie przykrytym płatkami miejscu, który był referencyjnym poziomem 100%. Na widmie można zauważyć, że znacząco zmienia się wysokość linii ²A1, której intensywność maleje z początkowych 19% do wartości na poziomie 4%. Ponadto dominującym maksimum staje się ⁸A₁, dla którego intensywność sygnału zmienia się z początkowego 11% do około 14%. Obserwacje te można wykorzystać jako metodę wyznaczania jakości próbki. Kolejną bardzo wyraźną różnicą między widmami jest wyraźny wzrost intensywności w zakresie energii od 110 cm⁻¹ do 140 cm⁻¹, w którym zlokalizowane są maksima ³A₂, ³A₁ i ⁴A₁ (rysunek 3-11d). Zmiana ta związana jest nie tylko ze wzrostem intensywności linii znajdujących się w tym zakresie energetycznym, ale również z formowaniem się dodatkowego maksimum o stosunkowo dużej szerokości połówkowej i niewielkiej amplitudzie (co zostanie opisane bardziej szczegółowo w dalszej części). Można również zauważyć, że linie rejestrowane na rocznej próbce są nieznacznie przesunięte w kierunku czerwieni oraz charakteryzują się mniejszymi szerokościami połówkowymi. Nie jest to efekt zmian w próbce, lecz raczej wynik użycia różnej mocy lasera do wykonania obu pomiarów – odpowiednio 3 mW dla próbki świeżej i 50 µW dla próbki rocznej.

Kolejną ważną różnicą zauważoną na prezentowanych widmach jest intensywność linii krzemu usytuowanej przy 520 cm⁻¹, która zwiększa się z początkowych 17% do 23%. Zwiększenie transmitancji jest lepiej widoczne we wstawce na rysunku 3-11d. Pokazane intensywności krzemu zostały zarejestrowane w tych samych obszarach, jednak na różnych etapach eksperymentu grubości płatków były różne (na każdym etapie pomiar AFM wykonywany był w tym samym miejscu). Wyniki pomiarów pokazują, że długotrwała ekspozycja na powietrze prowadzi do wzrostu intensywności krzemu. To z kolei jest możliwe, jeśli powierzchniowe warstwy uległy degradacji.

Wyniki pokazują również, że w trakcie ekspozycji rocznej próbki na promieniowanie lasera o dużej mocy (3 mW, wstawka na rysunku 3-11d, obszar III) zmierzone intensywności linii krzemu ulegają dalszym zmianom, chociaż trend obserwowanych zmian nie jest jednoznaczny. Z kolei kolejny skan wykonany ze zredukowaną mocą (50 μ W, wstawka na rysunku 3-11d, obszar IV) ujawnia wyraźne zmniejszenie intensywności omawianego sygnału, co wskazuje na kolejne zmiany w warstwach T_d-WTe₂ (zjawisko to będzie omówione poniżej).

Na rysunku 3-12 przedstawiono mapy intensywności dla linii krzemu 520 cm⁻¹ oraz dwóch innych charakterystycznych linii widma T_d-WTe₂: ⁴A₁ i ¹⁰A₁ a także mapę przesunięcia energetycznego dla sygnału ⁴A₁. Poszczególne wiersze zawierają mapy wykonane kolejno na świeżo wytworzonej próbce (etap I, mapy 3-12a-d), po rocznej ekspozycji na powietrze (etap II, mapy 3-12e-h) oraz po modyfikacji próbki (etap IV, mapy 3-12i-l). Mapy dla pozostałych linii pokazano na osobnym rysunku 3-13.



Rysunek 3-12. Mapy linii widma Ramana T_d-WTe₂: Etap I: (a) intensywność Si 520 cm⁻¹, (b) intensywność ¹⁰A₁, (c) intensywność ⁴A₁, (d) położenie energetyczne ⁴A₁ Etap II: (e) intensywność Si 520 cm⁻¹, (f) intensywność ¹⁰A₁, (g) intensywność ⁴A₁, (h) położenie energetyczne ⁴A₁ Etap IV: (i) intensywność Si 520 cm⁻¹, (j) intensywność ¹⁰A₁, (k) intensywność ⁴A₁ (l) położenie energetyczne ⁴A₁ (m) Widma Ramana dla wybranych obszarów A-D zaznaczonych na mapach (a), (e) oraz (i).

Wspomniane powyżej kilkuprocentowe zmiany intensywności krzemu (wstawka na rysunku 3-11d) można spróbować dostrzec na przestrzennych mapach intensywności linii 520 cm⁻¹, jeśli porówna się te same obszary, jednak efekt ten jest stosunkowo słaby (rysunki 3-12a, 3-12e, 3-12i, obszary oznaczone A, B i C, zastosowano tą samą skalę intensywności). Znacznie łatwiej dostrzec różnice w intensywności linii Si pomiędzy wspomnianymi obszarami na każdej mapie osobno. Różnice te są związane z absorpcją rozpraszania Ramana przez warstwy T_d-WTe₂, co wskazuje na różną grubość obszarów A, B i C, przy czym obszar A jest najgrubszy, zaś obszar C jest najcieńszy.

Charakterystyczna odwrotna zależność intensywności od grubości jest również obserwowana dla linii widm Ramana pochodzących od T_d-WTe₂. Na rysunku 3-12b pokazano intensywność linii ¹⁰A₁, która różni się dla obszarów A-C. Zgodnie z oczekiwaniami intensywność jest największa dla najcieńszego obszaru C. Jak opisano w podrozdziale 3.6, zjawisko to ma zupełnie inny charakter niż dla linii od krzemu i wynika z rezonansu Fabry-Perot (F-P) [193].



Rysunek 3-13. Mapy intensywności dla linii (kolejno w kolumnach) Si TO, ${}^{2}A_{1}$, ${}^{3}A_{2}$, ${}^{4}A_{1}$, ${}^{8}A_{1}$ i ${}^{10}A_{1}$. W kolejnych wierszach pokazane są mapy dla etapów: (I) świeżo wytworzona próbka mapowana laserem o mocy 3 mW, (etap II) roczna próbka mapowana mocą 50 μ W, (etap III) ograniczony obszar $5 \times 20 \ \mu$ m² mapowany mocą 3 mW, (etap IV) pełny obszar $20 \times 20 \ \mu$ m² skanowany z mocą 50 μ W.

Zgodnie z wynikami badań z podrozdziału 3.6, spodziewano się, że mapy sygnałów Ramana pokryją się z odpowiednimi fragmentami topografii próbki (mapy 3-12, 3-13 i 3-14). Generalnie ta zasada potwierdziła się, jednak ogromnym zaskoczeniem była obserwacja, że nie dotyczy to mapy odpowiadającej intensywności linii ⁴A₁, która osiąga największą wartość w obszarze krzemu przy granicach T_d-WTe₂ (rysunek 3-12c). Największa intensywność linii ⁴A₁ jest wyraźnie obserwowana po lewej stronie płatków T_d-WTe₂ i maleje na odcinku około 3 µm w miarę oddalania się od płatków. Tworzy to wrażenie efektu neonu na niektórych krawędziach płatków. Obecność tego efektu związana jest również ze zmianami położenia energetycznego maksimum ⁴A₁ (mapa 3-12d), które dla wszystkich płatków jest generalnie jednorodne i wynosi 133,1 ± 0,1 cm⁻¹. Położenie to jednak przesuwa się w kierunku barwy niebieskiej (ang. blueshifted) i oscyluje między 130,0 ± 0,2 cm⁻¹ a 132,0 ± 0,2 cm⁻¹ w zależności od miejsca, osiągając najniższe wartości przy krawędzi płatków (ciemne obszary na rysunku 3-12d).

Kolejnym dużym zaskoczeniem jest fakt, że efekt neonu całkowicie zanika po długiej ekspozycji próbki na powietrze (etap II, mapa 3-12g). Wszystkie krawędzie płatków T_d -WTe₂ są jednakowe. Na mapie położenia energetycznego (mapa 3-12h) również dominuje jednolity odcień wskazujący na położenie maksimum ⁴A₁ przy energii 134,5 ± 0,5 cm-1 (widmo 3-11d). Zjawisko to może być wyjaśnione tylko przy założeniu, że spektroskopia Ramana może dokonywać modyfikacji powierzchni. Badania w etapie I eksperymentu były prowadzone z mocą 3 mW, co musiało spowodować rozpylenie materiału próbki na sąsiadujący z płatkami krzem. Degradacja próbki przed etapem II spowodowała zanik tego sygnału i po roku nie jest on już widoczny w widmach Ramana. Jednocześnie nowe obszary o podobnym charakterze nie zostały utworzone, ponieważ pomiary zostały przeprowadzone ostrożniej, ze znacznie mniejszą mocą lasera wynoszącą 50 µW. Tłumaczy to również przesunięcie położenia energetycznego linii o około 1,5 cm⁻¹. Oznacza to, że przy mocy lasera 3 mW płatek T_d-WTe₂ ulega nagrzaniu, co powoduje przesunięcie linii w kierunku mniejszych przesunięć Ramana.

Aby lepiej zrozumieć wpływ mocy lasera na zmiany w badanych płatkach T_d -WTe₂ zdecydowano się ponownie przeprowadzić pomiar z dużą mocą lasera (3 mW) jednak na ograniczonym prostokątnym obszarze 5 × 20 µm² ulokowanym w centralnej części obszaru skanowanego z małą mocą (etap III eksperymentu). Schematycznie zostało to przedstawione na rysunku 3-11b, a mapy intensywności poszczególnych linii widma Ramana są pokazane na rysunku 3-13. Po zakończeniu mapowania moc lasera została zredukowana do 50 µW i ponownie wykonano rejestrację widm w pełnym obszarze $20 \times 20 µm^2$ (etap IV). Wyniki pomiarów z etapu IV pokazano na mapach 3-12i-l oraz na mapach 3-13 (etap III i IV). Jak wcześniej wspomniano, intensywności dla linii krzemu 520 cm⁻¹ (wstawka na rysunku 3-11d oraz mapa 3-12i) ulegają nieznacznemu obniżeniu w stosunku do tych rejestrowanych na etapie II i III, ale jednocześnie pozostają wyraźnie większe w porównaniu etapu I. Wydaje się również, że skanowanie z większą mocą lasera nie wpłynęło w widoczny sposób na intensywność linii ¹⁰A₁ pokazaną na mapie 3-12j. Nieznaczne zwiększenie intensywności można zauważyć jedynie na mapie
zarejestrowanej dla maksimum ⁸A₁ (mapy 3-13). Najbardziej efektowne zmiany widoczne są ponownie dla intensywności oraz położenia energetycznego linii ⁴A₁ (mapy 3-12k, 3-12l oraz mapa etapu IV na rysunku 3-13, kolumna ⁴A₁/Te, kolor żółty). Widać na nich wyraźnie, że podgrzewanie wąskiego paska w etapie III spowodowało dyfuzję cieplną w całym płatku i podgrzało go w takim stopniu, że tellur został rozproszony dookoła całego płatka, a nie tylko w wąskim podgrzewanym pasku. Efekt neonu uległ intensyfikacji i pojawia się nie tylko na krawędziach płatków, ale również na krawędzi obszaru skanowania z dużą mocą lasera. Przesunięcia energetyczne są znacznie większe niż w I etapie i osiągają wartości 123 ± 1 cm⁻¹ w najciemniejszych obszarach mapy 3-12l.

Obserwowane zjawisko jest bardzo dobrze widoczne również na widmach źródłowych. Na rysunku 3-12m zestawiono reprezentatywne widma rozpraszania Ramana zarejestrowane w obszarach o różnych grubościach płatków A, B i C (od najgrubszego do najcieńszego) oraz na krzemie z obszaru oznaczonego D (mapy 3-12a, 3-12e, 3-12i). W szczególności interesujące są widma z obszaru D, na których nie powinno być żadnych dodatkowych linii a jedynie czysty krzem. Widać jednak wyraźnie, że pojawienie się efektu neonu związane jest z formowaniem się linii przy około 131 cm⁻¹ (widmo dla etapu I w grupie D na rysunku 3-12m). Następująca po tym etapie długa ekspozycja próbki na powietrze powoduje całkowity zanik tej linii i widmo Ramana jest takie jak dla czystego krzemu (widmo z etapu II w grupie D na rysunku 3-12m). Ponowne formowanie się tej linii następuje w trakcie pomiaru z mocą 3 mW, kiedy pojawia się sygnał przy około 128 cm⁻¹ (etap III w grupie D na rysunku 3-12m). Ponowny pomiar z mocą lasera 50 µW ujawnia znaczącą zmianę w tym fragmencie widma (etap IV w grupie D na tym samym rysunku). Intensywność linii położonej przy 128 cm⁻¹ znacząco rośnie, dodatkowo pojawiają się trzy dodatkowe maksima przy około 105 cm⁻¹, 145 cm⁻¹ oraz 275 cm⁻¹. Te cztery maksima są charakterystyczne dla telluru [138,194–198].

Podobnie jak na rysunku 3-11d, również na widmach 3-12m widać, że efekty termiczne związane ze zmianą mocy lasera wpływają na położenie linii i ich szerokości połówkowe. Wyniki pomiarów pokazują, że linie pochodzące zarówno od Te jak i T_d -WTe₂ w podwyższonej temperaturze przesuwają się w kierunku barwy niebieskiej. Wydaje się, że zjawisko to nie dotyczy linii ²A₁ T_d-WTe₂, której położenie jest niezależne od mocy lasera.

Podobne do powyżej opisanych linii T_d -WTe₂, w poszczególnych obszarach A-C można zaobserwować również linie powiązane z tellurem, które oznaczono na mapach 3-12a, e oraz i. Intensywność tych sygnałów jest odwrotnie proporcjonalna do grubości płatka. Należy jednak zwrócić uwagę na wzrost intensywności linii E₂ w widmach zmierzonych na płatkach T_d -WTe₂ w porównaniu z jego niską intensywnością w obszarach z efektem neonu na krzemie.

Zmiany indukowane ekspozycją na promieniowanie laserowe są również widoczne optycznie. Na rysunku 3-14a pokazano uzyskany z mikroskopu optycznego obraz badanego obszaru z płatkami T_d -WTe₂. Po wykonaniu modyfikującego mapowania na obszarze 5 × 20 µm² z mocą 3 mW (obszar oznaczony wąskim pionowym prostokątem na rysunku 3-15) na obrazie optycznym dostrzec można ciemniejszy obszar szczególnie dobrze widoczny na górnym i środkowym płatku (rysunek 3-14b). Zmiana kontrastu w tym obrazie związana jest ze zmianą grubości badanego regionu.

Powyższy wniosek znajduje potwierdzenie dzięki badaniom AFM przeprowadzonym na świeżej próbce (mapa 3-14c) i na płatkach po modyfikacji na etapie III (3-14d). Porównanie obu obrazów AFM pokazuje wyraźnie, że światło lasera o mocy 3 mW powoduje powstawanie wgłębienia w próbce. Głębokość modyfikacji może być oszacowana za pomocą przekrojów liniowych wykonanych wzdłuż linii pokazanych na 3-14c i d (pomiar na wykresie 3-14e). Początkowa wysokość świeżego płatka A wynosi około 9 ± 1 nm. Po rocznej ekspozycji na powietrze, jego wysokość wzrasta o około 1 nm i wynosi 10 nm. Jednak w obszarze modyfikowanym laserem wysokość spada o około 3 ± 1 nm i wynosi 7 ± 1 nm. Podobne wnioski można wyciągnąć badając powstałe wgłębienie na płatkach B i C, których początkowe grubości wynosiły odpowiednio 8 ± 1 nm i 6 ± 1 nm, a głębokość zmodyfikowanego obszaru wynosi około $2,5 \pm 1,5$ nm.

Możliwość usunięcia wierzchnich warstw płatków oznacza, że po pewnym czasie przebywania na powietrzu warstwy T_d-WTe₂ degradują. Powstawanie tlenków prowadzi do nieznacznego zwiększenia wysokości ze względu na pojawienie się dodatkowego tlenu w strukturze materiału. Naświetlanie laserem prowadzi do usunięcia znacznej części tej zdegradowanej warstwy, ale również do jej rekrystalizacji i powstania metalicznego telluru na powierzchni. Usunięty poprzez promieniowanie laserowe materiał najprawdopodobniej osiada w pobliżu plamki lasera i nagrzewając się ulega odtlenieniu formując aktywny ramanowsko tellur na powierzchni krzemu. Proces ten możliwy jest nawet dla świeżych próbek wytworzonych w komorze rękawicowej i mimo braku tlenków część telluru ulega rozpyleniu na sąsiadujący krzem, tworząc efekt neonu widoczny na widmach Ramana w postaci zwiększonej intensywności linii ⁴A₁.

Obecność telluru można również dostrzec dzięki mapowaniu powierzchni z wykorzystaniem mikroskopii sondy Kelvina (ang. Kelvin Probe Microscopy – KPM) przeprowadzonemu po etapie IV. Na rysunku 3-14f pokazano obraz różnicy potencjałów kontaktowych (ang. Contact Potential Difference – CPD) zarejestrowany podczas pomiaru AFM pokazanego na rysunku 3-14d. Na wykresie 3-14g pokazano przekrój liniowy z profilem CPD wzdłuż linii wskazanej na mapie 3-14f. Na mapie 3-14f widać wyraźnie, że CPD w obszarze zmodyfikowanym jest niższa niż w pozostałych obszarach płatków (o około 0.3 V). W szczególności CPD osiąga najniższe wartości dla płatków oznaczonych A oraz C i jest nieco wyższa dla płatka B (oznaczenia na rysunku 3-14a). Różnica widziana w CPD jest związana ze stopniem termicznego odtlenienia obszarów A, B i C na skutek lokalnej zmiany temperatury wywołanej laserem o mocy 3 mW. Natura procesu modyfikacji nie jest do końca jasna i wymaga dalszych badań w celu lepszego zrozumienia. Na obrazie CPD (mapa. 3-14f) widać obszary krzemu, na których uformowały się warstwy telluru, charakteryzują się one wyraźnie większymi wartościami



Rysunek 3-14. (a) Obraz badanego obszaru z mikroskopu optycznego przed wykonaniem pomiarów Ramana. (b) Ten sam obszar po wykonaniu wszystkich badań na rocznej próbce z widocznym prostokątnym obszarem, w którym wykonano mapowanie z mocą 3 mW. (c) i (d) obrazy AFM wykonane na świeżej (c) i zmodyfikowanej (d) laserem próbce. (e) Pomiar grubości wzdłuż linii pokazanych na (c) i (d). (f) mapa CPD badanego obszaru wykonana za pomocą KPM. (g) przekrój liniowy CPD wzdłuż linii pokazanej na (f). (h) i (i) Powiększenie tych samych obszarów oznaczonych białymi prostokątami na (c) i (d).

kontaktowej różnicy potencjałów (lewa strona mapy). Z kolei po prawej stronie krzem ma wyraźnie niższe CPD. Wskazuje to na brak telluru w tym obszarze, co może wynikać z obecnych tam pozostałości polimerowych po transferze płatków, widocznych jako zanieczyszczenia na obrazach AFM (mapy 3-14c i 3-14d, na prawo do płatków). Obecność zanieczyszczeń na SiO₂ powoduje spowolnienie dyfuzji telluru, który nie rozprzestrzenia się swobodnie w tych obszarach.

Dzięki bardziej szczegółowej analizie obrazów AFM można uzyskać lepsze zrozumienie obserwowanego procesu formowania się telluru. Na rysunkach 3-14h oraz 3-14i pokazano obrazy AFM zarejestrowane odpowiednio na próbce świeżej i rocznej (po etapie I oraz po etapie III), obrazy

te odpowiadają obszarom oznaczonym białymi prostokątami na mapach 3-14c i 3-14d. Modyfikacja powierzchni wykonana była po prawej stronie linii pokazanej na mapie 3-14i, co wyraźnie widać w morfologii próbki. Na obrazach topograficznych AFM można zauważyć, że zmodyfikowany obszar (prawa strona mapy 3-14i) charakteryzuje się obecnością niskich niedużych nanostruktur na płatkach A i C oraz wysokich i wydłużonych nanostruktur w obszarze pomiędzy płatkami. Z kolei na płatkach, które nie były oświetlane laserem formują się wyższe, krótsze i słabiej zorganizowane nanostruktury (lewa część płatka A oraz płatek F). W pobliżu lewej strony krawędzi modyfikacji zarówno na SiO₂ jak i na płatku A oraz G również widać formowanie się podłużnych wysokich nanowłókien. Długość tych nanowłókien skraca się wraz ze wzrostem odległości od pokazanej krawędzi, a ich odmienne cechy zanikają w odległości około 1 µm od krawędzi modyfikacji oraz krawędzi płatków.

Na obszarze zmodyfikowanym (prawa strona mapy 3-14i) pomiędzy płatkami przeważają włókna pionowe (wzdłuż kierunku Y mapy), przy lewej stronie krawędzi modyfikacji dominuje występowanie struktur ułożonych ukośnie pomiędzy płatkami. Oddalając się od krawędzi w lewą stronę, można zaobserwować, że dominują długie (a jeszcze dalej w lewą stronę nieco krótsze) struktury poziome, ułożone wzdłuż kierunku X. Obserwując mapę AFM zmierzoną po pierwszym mapowaniu świeżej próbki (etap I, mapa 3-14h) z mocą 3 mW, można dostrzec zdecydowaną orientację poziomą nanostruktur. Co więcej, wiele z tych nanostruktur można wciąż zidentyfikować na mapie AFM zmierzonej po roku (mapa 3-14i).

3.7.3.2 Mechanizm formowania nanowłókien

W poznaniu przyczyny kierunkowości ułożenia nanowłókien pomaga sprawdzenie sposobu skanowania podczas wykonywania map Ramana. Podczas pierwszego pomiaru, próbka była obrócona o 90° względem orientacji w etapie III. Mechanizm formowania nanowłókna wynika ze sposobu w jaki porusza się skupiony promień lasera podczas skanowania, co pokazano za pomocą strzałek kierunkowych na rysunku 3-14i. Kierunek strzałki oznacza kierunek ruchu plamki lasera, kropka oznacza pomiar widma, rzeczywisty rozmiar plamki lasera szacowany jest na 590 nm, natomiast kolejne widma mierzone są co 200 nm. Proponowane wyjaśnienie sposobu formowania nanowłókien jest następujące (rysunek 3-14i): podczas pomiaru plamka lasera wykonuje powolny ruch w lewą stronę w kierunku X (skanowanie jednego wiersza ze zbieraniem widm), po czym następuje szybki powrót w osi X (w prawą stronę do początku wiersza). Następnie plamka przesuwa się do kolejnego wiersza na warstwie SiO₂ pomiędzy płatkami był więc punktowo podgrzewany przez czas około 1,7 s (rzeczywisty czas, w którym plamka trwa nieruchomo w jednej pozycji), po czym plamka będąca źródłem ciepła przesuwała się o 200 nm do kolejnej pozycji w osi X. Wartość 200 nm wynika z zakresu

skanowania 20 µm podzielonego na 100 kroków. Po przeskanowaniu całego wiersza plamka wraca w okolice formującej się nanostruktury przesunięta w osi Y o 200 nm dopiero po czasie około 170 s i rozgrzewa górny fragment uformowanej poprzednio nanostruktury. Jeżeli w pobliżu znajduje się tellur, zostaje on rozgrzany (temperatura topnienia telluru to 449,5°C) i doczepia się do górnego fragmentu nanostruktury formując podłużne nanowłókna. Kierunek skanowania w etapie I względem orientacji mapy AFM pokazano na rysunku 3-14h. Jak już zasygnalizowano, w etapie III próbka położona była na stoliku skanującym w orientacji obróconej o 90° względem etapu I, a więc dla orientacji mapy AFM na rysunku 3-14i, skanowano od dołu do góry. Wiersz zaczynał się z prawej strony a kończył z lewej. Można również zauważyć, że włókna uformowane w etapie III są znacznie grubsze i nieco krótsze, niż te uformowane w etapie I. Może to wynikać z mniejszych rozmiarów mapy (25 punktów w poziomie i 100 punktów w pionie) podczas celowej modyfikacji powierzchni. Przez zmniejszenie zakresu skanowania w wierszu, skupiona plamka lasera (źródło ciepła) wracała w górne okolice formowanej nanostruktury już po czasie około 43 sekund. Kontynuacja badań w tym zakresie być może pozwoli lepiej zrozumieć zaobserwowane formowanie się nanowłókien.

Należy podkreślić, że w obszarach oddalonych od regionów, w których prowadzone było mapowanie Ramana z mocą 3 mW, charakter widm spektroskopowych nie ulega zmianie. Na rysunku 3-15a pokazano obraz z mikroskopu optycznego wraz z zaznaczonymi obszarami, które na różnych etapach eksperymentu były naświetlane laserem 3 mW. Ostatni z pomiarów z mocą 50 μ W przeprowadzony został w obszarze wybranym tak, aby uwzględnić płatek T_d-WTe₂, który nie był uprzednio badany (obszar E, górny lewy fragment żółtego kwadratu na rysunku 3-15a). Na rysunku



Rysunek 3-15. Wysoka moc lasera (3 mW) zaznaczona czarnymi obszarami. Niska moc (50 μW) została zaznaczona na żółto. Na wykresie pokazano widma zarejestrowane w obszarze A oraz w nieskanowanym z wysoką mocą obszarze E.

3-15b pokazano również widma Ramana zarejestrowane w obszarze #A na świeżej próbce (widmo po etapie I, moc 3 mW) oraz po roku ekspozycji na powietrze (widmo po etapie II, 50 μW). Widma te zostały zestawione z widmem zarejestrowanym w etapie IV, w uprzednio niebadanym regionie #E, ulokowanym w pobliżu obszarów poddanych ekspozycji na temperaturę związaną z mocą lasera ustawioną na 3 mW. Widać wyraźnie, że widmo #E IV przypomina bardzo widmo #A II (zmierzone przed mapowaniem pionowego wąskiego obszaru z dużą mocą), w tym samym czasie widmo powierzchni sąsiadujących z obszarem #E małych płatków, które podlegały dyfuzji termicznej w etapie III, jest diametralnie różne i wygląda jak dla obszaru B na rysunku 3-12m.

3.7.4 PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przeprowadzone badania pozwalają postawić hipotezę związaną z formowaniem się telluru na powierzchni krzemu i płatkach T_d-WTe₂. Po osadzeniu płatków na podłożu Si w komorze rekawicowej, próbka została wyjęta w celu wykonania mapy optycznej i wystawiona na krótkotrwałe działanie powietrza. Mogło to spowodować nieznaczną degradację powierzchni płatków. W poprzedniej części pracy (rozdział 3.6) pokazano, że T_d-WTe₂ stosunkowo dobrze pochłania światło, a tym samym jego oświetlenie powoduje wzrost temperatury płatka (materiał jest silnie anizotropowy, a jego przewodność cieplna wynosi nawet 9-20 W/mK [158,162]). Na skutek wykonania pierwszej mapy Ramana (etap I, moc lasera 3 mW) doszło więc do rozgrzania płatków T_d-WTe₂ i ze zdegradowanych obszarów mógł uwolnić się tellur, z którego zostały uformowane nanowłókna obserwowane na AFM. Długa ekspozycja na powietrze doprowadziła do utlenienia się wierzchnich warstw T_d -WTe₂ oraz do utlenienia powstałych po pierwszym etapie włókien telluru, co spowodowało zanik charakterystycznej aktywności ramanowskiej (brak efektu neonu). W widmie Ramana aktywne pozostały jedynie krzem oraz płatki T_d-WTe₂. Płatki te pokryte są grubą na około 3 nm warstwą tlenków. Warstwa tlenkowa jest wysoce niestabilna i ulega odparowaniu na skutek oddziaływania skupionym promieniem lasera. Można to zrozumieć w kontekście pracy Judek et al. [199], w której Autorzy pokazali wzrost temperatury płatków.

Powyższa hipoteza ma swoje uzasadnienie, jeżeli weźmie się pod uwagę kierunek skanowania z mocą lasera wystarczającą do uzyskania wysokiej temperatury (3 mW). Obserwując rysunek 3-13 (kolumna ⁴A₁/Te, kolor żółty) można zauważyć, że na mapie wykonanej w etapie I widać wyraźną propagację intensywności sygnału linii ⁴A₁/Te w kierunku od prawej do lewej strony. Obserwując w tym kierunku można zauważyć, że sygnał od tej linii jest rejestrowany dopiero w miejscu, gdzie laser trafia na płatek, ale jednocześnie obecność sygnału nie kończy się z krawędzią płatka, i jest wciąż rejestrowany (z jeszcze większą intensywnością) nawet na powierzchni krzemu. Na mapie wykonanej w etapie IV, charakter propagacji intensywności wspomnianej linii jest zupełnie inny i pasuje do kierunku mapowania w etapie III (od dołu do góry). Jednocześnie z powodu długiego okresu utleniania, intensywność zjawiska jest znacznie większa. Na mapach wykonanych dla linii ¹⁰A₁ T_d-WTe₂ (rysunek 3-13 ¹⁰A₁, kolor niebieski) krawędzie płatków T_d-WTe₂ pozostają niezmiennie ostre, w odróżnieniu od krawędzi obszarów identyfikowanych jako Te (kolumna ⁴A₁/Te, kolor żółty) po etapach I i III, które są wyraźnie rozmyte. Aby lepiej zrozumieć obserwowane efekty, należy przeprowadzić kolejne badania.

4 SPEKTROSKOPIA RAMANA W ULTRAWYSOKIEJ PRÓŻNI

4.1 WSTĘP

W poniższym rozdziale przedstawiono specyfikę i znaczenie badań prowadzonych w ultrawysokiej próżni. Rozdział jest powiązany z systemem Low Temperature STM (LT STM Sciena Omicron, opisanym w podrozdziale 4.2), który w posiadanej wersji wyposażony jest m.in. w komponenty umożliwiające jednoczesne pomiary optyczne i pomiary za pomocą mikroskopii skaningowej STM/AFM w temperaturach ciekłego helu.

Podrozdział 4.3 jest streszczeniem artykułu naukowego opublikowanego w Przeglądzie Elektrotechnicznym [200]. Opisano w nim prace związane z układem do pomiaru wibracji pomieszczeń oraz omówiono uzyskane wyniki. Pomiary wykonano przed podjęciem decyzji o wyborze pomieszczenia o najniższym poziomie wibracji, przeznaczonego do instalacji systemu LT STM.

Po instalacji systemu LT STM, przystąpiono do prac projektowych i konstrukcyjnych, związanych z integracją spektrometru Ramana z wymienionym systemem UHV (podrozdział 4.4). Wynikiem tych prac jest działający układ do pomiaru rozpraszania Ramana na materiałach umieszczonych w UHV. Poprawność działania sprawdzono uzyskując referencyjne widmo krzemu w próżni (podrozdział 4.5). Napotkane trudności związane z nietypową konfiguracją pomiarową sprowokowały do bliższego przyjrzenia się problemowi pomiarów optycznych wykonywanych w konfiguracji innej niż wstecznego rozproszenia pod kątem 180° (podrozdział 4.6). Prace opisane trzech ostatnich podrozdziałach w wraz z wynikami wstępnymi są podstawę artykułu naukowego, który jest na etapie przygotowania.

4.1.1 ZNACZENIE PRÓŻNI

Ochronna atmosfera gazu obojętnego często jest niewystarczająca do prowadzenia pomiarów wysokiej jakości lub do używania wyrafinowanych technik badawczych. Z tego względu badania eksperymentalne, zwłaszcza w dziedzinie fizyki ciała stałego, często prowadzi się w warunkach ultrawysokiej próżni. Kilka z kluczowych powodów to [21,22]:

- możliwość uniknięcia niepożądanych reakcji chemicznych
- eliminacja zanieczyszczeń obecnych w powietrzu

- precyzyjna kontrola warunków eksperymentu, możliwość kontrolowanego dozowania czynników koniecznych do zaistnienia eksperymentu lub przeprowadzenia procesu technologicznego
- zwiększenie precyzji i powtarzalności pomiarów
- możliwość regulacji temperatury od temperatury ciekłego helu do temperatur podwyższonych bez ryzyka zanieczyszczenia próbki

Głównym parametrem systemu UHV jest jakość próżni, która wynika z panującego w systemie ciśnienia (mierzonego w mbar, 1 mbar = 100 Pa). Ciśnienie gazu przekłada się na średnią drogę swobodną cząsteczki gazu (użyto oznaczenia \bar{l} , aby odróżnić od często stosowanego symbolu λ , którym w tej pracy oznacza się długość fali światła), która definiowana jest jako średnia odległość, jaką przebędzie cząsteczka między dwoma kolejnymi zderzeniami (np. z próbką lub z inną cząsteczką) [21]

$$\bar{l} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 P} \tag{4.1}$$

gdzie: k – stała Boltzmanna, T – temperatura, d – średnica cząsteczki gazu, zaś P to ciśnienie.

W temperaturze 20°C przy ciśnieniu atmosferycznym (10³ mbar), dla cząsteczki o średnicy około 3,3 Å (CO₂), średnia droga swobodna ma wartość około 84 nm, w warunkach średniej próżni (10⁻⁴ mbar) osiąga wartość 84 cm, w ultrawysokiej próżni (10⁻¹⁰ mbar) cząsteczka gazu musiałaby pokonać średnio 840 kilometrów zanim zderzyłaby się z inną cząsteczką.

W kontekście badania powierzchni ciał stałych, tak duża wartość \bar{l} oznacza, że znacząco maleje prawdopodobieństwo, że cząsteczka dotrze do próbki i się na niej osadzi, co wprost przekłada się na czystość próbki przez długi czas. Ma to istotne znaczenie w procesach związanych z fizyką kryształów (rekonstrukcja, epitaksja z fazy gazowej).

4.2 SYSTEM POMIAROWY ULTRAWYSOKIEJ PRÓŻNI LT STM

Pomiary widm Ramana w ultrawysokiej próżni mogą być cennym uzupełnieniem technik badawczych dostępnych w laboratoriach Katedry Fizyki Ciała Stałego Uniwersytetu Łódzkiego. W trakcie realizacji pracy doktorskiej zaprojektowano i zrealizowano układ spektroskopii Ramana przystosowany do pracy z systemem LT STM (Scienta Omicron).

Główną zaletą systemu, poza zapewnieniem warunków UHV, jest możliwość pomiarów w temperaturach ciekłego helu (oraz ciekłego azotu). Spośród wielu zalet wykonywania pomiarów w obniżonej temperaturze, należy wymienić przynajmniej podstawowe [201]:

- Zmniejszony dryft termiczny. Utrzymanie kluczowych elementów (takich jak sonda, próbka i mechanizm skanujący) w stabilnej niskiej temperaturze niweluje zmianę ich położenia.
- Niższy poziom szumu termicznego pochodzącego od fluktuacji atomów i ruchu elektronów, które są związane z energią cieplną w systemie, skutkuje niższym poziomem zakłóceń pomiarów [202].
- Większa stabilność próbki i sondy. W niskiej temperaturze dyfuzja zaadsorbowanych na próbce atomów oraz ruch defektów są znacząco ograniczone, również atomowa konfiguracja na końcu sondy jest stabilniejsza.
- Zmniejszenie nieliniowości, histerezy i pełzania elementów piezoelektrycznych (dziesięć lub więcej razy) w niskich temperaturach [85,201,203].
- Wiele zjawisk zachodzi tylko w odpowiednio niskich temperaturach, np. obniżenie temperatury objętościowego kryształu 1T-TaS₂ poniżej 180 K prowadzi do stabilizacji pewnych stanów strukturalnych przejścia do współmiernej fazy fali gęstości ładunku (ang. Commensurate Charge-Density Wave), co również wpływa na wyostrzenie i separację sygnałów w widmie Ramana [146,204].



Rysunek 4-1. System LT STM.

System LT STM przedstawiono na rysunku 4-1, składa się z trzech komór: załadowczej, preparacyjnej i analitycznej, odseparowanych od siebie zaworami UHV (rysunek 4-1). Pierwsza z nich służy do wkładania do systemu próbek oraz sond pomiarowych, osiągana próżnia to co najmniej 10⁻⁶ mbar. Ma możliwość bezpośredniego podłączenia walizki próżniowej, a więc transportu próbki z innego

systemu UHV w warunkach próżni około 10⁻⁷ mbar. Komora preparacyjna zapewnia próżnię na poziomie co najmniej 10⁻¹⁰ mbar. Są w niej zainstalowane źródła parowania, działo do rozpylania katodowego (ang. sputtering gun) służące do bombardowania powierzchni próbki jonami argonu oraz manipulator wieloosiowy z funkcją wygrzewania i chłodzenia próbki. Komora analityczna również zapewnia próżnię na poziomie co najmniej 10⁻¹⁰ mbar. W niej znajduje się głowica pomiarowa mikroskopu STM/AFM, elementy optyczne oraz magazyn na próbki i sondy.

W systemie LT STM w komorze analitycznej przy głowicy mikroskopu STM/AFM zostały fabrycznie zainstalowane komponenty umożliwiające pomiary optyczne:

- Soczewka ruchoma, umieszczona przy próbce, położenie regulowane elektronicznie w osiach XYZ, NA > 0.45, oś optyczna pod kątem 30° do powierzchni próbki.
- Soczewka nieruchoma, umieszczona przy próbce naprzeciw soczewki ruchomej, oś optyczna pod kątem 30° do powierzchni próbki.
- Cztery flansze z zamontowanymi oknami, umożliwiające pomiary optyczne, dwie z nich są ustawione są pod takim samym kątem 30° w osiach optycznych soczewek.
- Okna IR blokujące promieniowanie cieplne zainstalowane w wewnętrznym kriostacie, umożliwiające podgląd optyczny chłodzonej próbki.

Wymienione elementy umożliwiają realizację pomiarów rozpraszania Ramana na próbce umieszczonej w warunkach UHV, która dodatkowo może być schłodzona do temperatury ciekłego helu lub azotu. Udział ostrza sondy STM zbliżonej do próbki umożliwia wykonywanie pomiarów w technice TERS (Tip Enhanced Raman Spectroscopy). Ponadto w systemie SXM STM Controller, sterującym procesem skanowania, przewidziano możliwość synchronizacji ruchów sondy skanującej zewnętrznym sygnałem elektronicznym, możliwe więc będzie wykonywanie map sygnału TERS.

4.3 POMIAR DRGAŃ POMIESZCZENIA DLA SYSTEMU LT STM

Podczas planowania instalacji systemów pomiarowych wrażliwych na drgania, należy wziąć pod uwagę zarówno drgania własne budynku, drgania przenoszone na budynek od otoczenia przez podłoże oraz drgania przenoszone przez budynek na znajdujących się w nim ludzi i sprzęt [205,206]. Najlepszą praktyką jest umiejscowienie aparatury w specjalnie zaprojektowanym obiekcie, w którym system instalowany jest na masywnym bloku z zapewnioną pojedynczą lub podwójną wibroizolacją od podłoża i fundamentów [207]. Jeżeli nie jest to możliwe, należy przynajmniej dokonać wyboru pomieszczenia o jak najmniejszym poziomie drgań, na które będzie narażona pracująca aparatura i które mają wpływ na jakość wykonywanych pomiarów. To zagadnienie zostało sprawdzone przed instalacją systemu LT-STM na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Łódzkiego. Warto odnotować fakt,

że budynek jest położony około 100 m od dość ruchliwej ulicy z komunikacją tramwajową. Z uwagi na znaczną masę systemu (około 650 kg), pod uwagę wzięto kilka pomieszczeń usytuowanych na poziomie -1 (piwnica) i poziomie 0 budynku.

Przy analizie drgań dokonuje się pomiaru przyspieszenia drgań (w μm×s⁻²) lub prędkości drgań (w μm×s⁻¹), sporadycznie mierzy się wychylenie (w μm). Dla oceny drgań najczęściej mierzy się wartość RMS (ang. root mean square) przyspieszenia drgań lub prędkości drgań w zakresie częstotliwości od 1 Hz do 80 Hz.

Zestawiony układ pomiarowy przedstawiono na rysunku 4-2a, w jego skład wchodzi akcelerometr sejsmiczny Wilcoxon Model 731A, dedykowany zasilacz/wzmacniacz P31, tłumik sygnału, analizator widma czasu rzeczywistego Tektronix RSA3408A z opcją wyjścia danych pomiarowych, karta akwizycji danych PCI64-HPDI32A oraz komputer PC.



Rysunek 4-2. Układ pomiarowy pomiaru prędkości drgań: a) schemat; b) sposób przetwarzania sygnału. Źródło [200]

Czujnik sejsmiczny wyposażony jest w sensor piezoelektryczny, który przy użyciu wspomnianego wzmacniacza oferuje pasmo przenoszenia od 0,05 Hz do 450 Hz w trybie pomiaru przyspieszenia lub od 1,5 Hz do 150 Hz w trybie pomiaru prędkości drgań. Podczas prowadzonych badań zarejestrowano prędkość drgań. Istotny jest również fakt, że wzmacniacz sygnału sejsmicznego zasilany jest z dwóch baterii 9V, więc do widma sygnału nie przenoszą się zakłócenia sieci energetycznej. W układzie pomiarowym dane z analizatora widma eksportowane są w czasie rzeczywistym specjalnym złączem do komputera PC. Dane przesyłane są w postaci nieskorygowanej i po odczytaniu muszą być w specjalny sposób skorygowane o wartości kalibracyjne (w dziedzinie cząstotliwości), aby obliczyć z nich widmo prędkości drgań (rysunek 4-2b) [200].

Przykładowe widmo prędkości drgań zebrane przez zestaw pomiarowy przedstawiono na rysunku 4-3a (kolor czarny). Oś rzędnych dla tego wykresu wyskalowana jest w dBm (decybelach mocy) są to standardowe jednostki tego analizatora widma do wyrażania mocy w systemach telekomunikacyjnych.



Rysunek 4-3. Porównanie zmierzonych widm: a) – analizator RSA3408A; b) wibrometr SVAN 958A; c) widmo b narysowane w skali liniowej w µm/s. Źródło [200]

W celu sprawdzenia poprawności metody pomiarowej oraz w celu wyskalowania zbieranych danych pomiarowych, został wypożyczony profesjonalny miernik wibracji Svantek SVAN 958A z sensorem SV84. Czujniki obydwu zestawów mierzyły jednocześnie wibracje w tym samym punkcie pomiarowym przez tydzień, dzięki temu można porównać ze sobą zebrane dane i wyskalować widma zebrane przez analizator w poprawnych jednostkach używanych w analizie drgań. Widma przedstawione na rysunku 4-3 sygnał a (analizator RSA3408A) i 4-3 sygnał b (wibrometr SVAN 958A) są bardzo podobne. Niewielkie różnice wynikają z różnych czasów akwizycji jednego widma: 8 sekund dla analizatora widma i 10 sekund dla wibrometru. Dla sygnału b na wykresie 4-3 przedstawionego w decybelach, poziom referencyjny wynosi 1 nm/s. Na wykresie 4-3 zaprezentowano sygnał c, który przedstawia te same dane co sygnał b, ale w skali liniowej w µm/s.

Podłączenie analizatora widma do komputera PC i cykliczny zapis widm w postaci plików na dysku pozwoliły na nieprzerwaną rejestrację drgań przez okres około tygodnia. Tak długi czas pozwala rzetelnie oszacować poziom drgań w każdym z pomieszczeń. Łącznie zestaw pracował około 5 miesięcy i zebrano ponad 500 tyś. widm. Na rysunku 4-4 przedstawiono spektrogramy wodospadowe rejestrowane przez jedną dobę dla czterech różnych pomieszczeń. Na osi odciętych znajduje się czas, od godziny 0:00 do godziny 23:59:59. Poziome podziałki oznaczają początek pełnych 2 godzin. Oś rzędnych przedstawia częstotliwość prędkości drgań w Hz. Intensywność prędkości drgań odwzorowano w postaci koloru.



Rysunek 4-4. Spektrogramy wodospadowe dla czterech pomieszczeń "a", "b", "c" i "d". Źródło [200]

Na wykresie 4-4a zwizualizowano widma prędkości drgań dla pomieszczenia "a" znajdującego się na poziomie 0 budynku (podłoga ok 1 m ponad poziomem gruntu). Dane zbierane były w dzień świąteczny (18.04.2022), co znajduje odwzorowanie na wykresie, sygnał jest prawie jednolity przez całą dobę. Pomimo tego, że pracownicy i studenci byli nieobecni, a na ulicy panowało mniejsze niż zazwyczaj natężenie ruchu, widoczne są najwyższe poziomy intensywności drgań.

Wykres 4-4b przedstawia dane dla innego pomieszczenia na poziomie 0, zebrane w dzień roboczy (5.04.2022). Na spektrogramie widać większą aktywność około godziny 7:00, co można powiązać z obecnością serwisu sprzątającego w badanym pokoju. Delikatnie zwiększone poziomy sygnału do godziny 16:30 mogą się wiązać z obecnością studentów w pobliżu pokoju.

Pomieszczenie "c" znajdujące się w piwnicy budynku (poziom -1) charakteryzuje się mniejszym ogólnym poziomem drgań (rysunek 4-4c, dane z 28.05.2022). Widoczna jest za to obecność dość intensywnych selektywnych drgań o częstotliwościach od 43 Hz do 58 Hz. Jest to spowodowane pracującymi elementami aparatury UHV (pompy rotacyjne i agregaty) znajdującej się dokładnie nad tym pomieszczeniem.

Ostatnie z prezentowanych pomieszczeń "d" również znajduje się w piwnicy budynku, dokładnie pod pomieszczeniem "b", dane zebrano w dniu 15.05.2022. Na spektrogramie 4-4d widać najmniejszy poziom drgań, zwłaszcza powyżej 50 Hz.

Na wszystkich spektrogramach 4-4 obecne są cykliczne zakłócenia o podobnym charakterze, rozpoczynające się około godziny 4:00 i trwające do 23:00 (najwyraźniej widać je na rysunkach 4-4a, 4-4b i 4-4c), które pochodzą od taboru tramwajowego lub ciężarowego [208–210]

Przedstawienie widm prędkości drgań w formie spektrogramów wodospadowych daje informację o zmianach drgań pomieszczenia w czasie, jednak okazuje się niewystarczające, jeżeli zachodzi konieczność szybkiego porównania pomieszczeń z użyciem danych zebranych na przestrzeni wielu dni. Z tego powodu dane przedstawiono w postaci skumulowanych histogramów intensywności obliczonych dla każdej częstotliwości (rysunek 4-5). Kolor odzwierciedla liczbę wystąpień intensywności prędkości drgania o danej częstotliwości. Obecność wysokiej intensywności choćby w "zimnym kolorze" informuje o wystąpieniu znacznych drgań, nawet jeżeli nie były częste. Dla wygody ciemnym kolorem czerwonym zaznaczono maksymalne zarejestrowane poziomy intensywności dla danej częstotliwości. Rysunek 4-5 potwierdza wcześniejsze obserwacje ze spektrogramów wodospadowych na rysunku 4-4.



Rysunek 4-5. Zestawienie informacji o zarejestrowanych drganiach dla wybranych pomieszczeń. Źródło [200]

Pomiary tu opisane jasno wskazały, że pomieszczenie "d" wydaje się najlepszym pod względem drgań, podjęto więc decyzję o instalacji systemu LT-STM w tym pomieszczeniu. Aby dodatkowo zminimalizować poziom drgań, system został ustawiony na specjalnie przygotowanym betonowym bloku o wadze około 4000 kg.

4.4 MODUŁ SPEKTROSKOPII RAMANA DLA SYSTEMU LT STM

Po instalacji i uruchomieniu systemu LT-STM przystąpiono do prac projektowych i konstrukcyjnych związanych z pomiarem widm Ramana w warunkach UHV.

Do pomiarów spektroskopowych został wykorzystany ten sam monochromator-spektrograf, który jest używany do pomiarów rozpraszania Ramana w atmosferze gazu obojętnego (rozdział 2 pt. "Spektroskopia Ramana w atmosferze gazu obojętnego"). Aby zapobiec możliwości uszkodzenia delikatnego mechanicznie urządzenia podczas przenoszenia, postanowiono pozostawić go w pomieszczeniu z komorą rękawicową oraz wykonać drugi układ do spektroskopii Ramana

połączony z monochromatorem wystarczająco długim światłowodem (ponad 12 m). Takie rozwiązanie pozwala również na pozostawienie pierwszego modułu spektroskopii Ramana przy komorze rękawicowej i zachowanie gotowego do pracy, skalibrowanego systemu optycznego. Zmiana źródła sygnału optycznego następuje tylko przez przełączenie światłowodu w porcie wejściowym monochromatora.

Przed podjęciem właściwych prac związanych z detekcją w warunkach ultrawysokiej próżni, wykonano i sprawdzono testową wersję modułu spektroskopii Ramana, której zadaniem była walidacja pomysłu przez pomiar w powietrzu. Fotografię układu pokazano na rysunku 4-6a, zaś schemat układu pomiarowego przedstawiono na rysunku 4-6b. Jest to typowy układ w konfiguracji wstecznego rozpraszania pod kątem 180°. Zarówno sposób oświetlenia, jak i realizacja podglądu optycznego były wcześniej przetestowane w układzie pomiarowym wykonanym w komorze rękawicowej. Elementami wymagającymi sprawdzenia był m.in. sposób poprowadzenia lasera względem pierwszego filtru krawędziowego oraz sposób wprowadzenia sygnału Ramana do światłowodu (rysunek 4-6a).



Rysunek 4-6. Testowy układ do detekcji rozpraszania Ramana pracujący w powietrzu: a) fotografia; b) schemat

Po potwierdzeniu poprawności działania i uzyskaniu referencyjnego widma monokryształu krzemu, podjęto dalsze prace nad docelową wersją układu pomiarowego. Rozważano dwa warianty realizacji:

- a) W postaci lekkiej skrzynki o jak najmniejszych możliwych wymiarach, umieszczonej na stoliku pozycjonującym XY, przymocowanym bezpośrednio do flanszy CF systemu UHV.
- b) W postaci elementów montowanych na większym blacie optycznym nie przymocowanym do flanszy, ale sprzężonym mechanicznie z platformą systemu UHV.

Zaletą pierwszego rozwiązania byłoby trwałe zespolenie układu optycznego z systemem UHV, które powinno wyeliminować wszelkie drgania pomiędzy modułem i systemem oraz utrzymać stałą ścieżkę optyczną. Do wad należy zaliczyć mniejsze możliwości rozbudowy układu w przyszłości oraz potencjalnie większe koszty realizacji.

Spośród zalet drugiego wariantu należy wymienić przede wszystkim duże pole manewru przy dalszej rozbudowie układu m.in. o filtry polaryzacyjne oraz możliwość prawie dowolnej zmiany konfiguracji zewnętrznego układu optycznego. Ponadto stosunkowo szybki demontaż pozwala na bezproblemowe wygrzewanie systemu UHV.

Ostatecznie zdecydowano się zrealizować drugi z wariantów i wszystkie elementy są przymocowane do aluminiowego blatu optycznego o wymiarach 45 cm × 75 cm. Blat przymocowany jest do stelaża zaprojektowanego i wykonanego z systemowych profili konstrukcyjnych o przekroju 4 cm × 4 cm, których konfiguracja również może być zmieniona w przyszłości. Stelaż jest trwale zespolony ze stołem, na którym stoi mikroskop LT STM, a pierwsze testy potwierdziły spójność konstrukcji i brak zmiany toru optycznego podczas poruszania się przy aparaturze.



Rysunek 4-7. Schemat układu pomiarowego rozpraszania Ramana w systemie LT STM.

Schemat układu pomiarowego zaprezentowano na rysunku 4-7. Fotografia 4-8 przedstawia zrealizowany układ. Źródłem promieniowania jest laser o długości fali 532 nm (CivilLaser 532nm DPSS Laser). Promień lasera zostaje odbity od pierwszego zwierciadła i dedykowanego do pomiarów Ramana pierwszego filtra krawędziowego (RazorEdge LP03-532RE-25 o średnicy 1"). Kiedy ruchome ramię znajduje się w pozycji podniesionej, promień lasera zostaje skierowany przez drugie zwierciadło i okno flanszy próżniowej do wnętrza systemu UHV. Wewnątrz systemu znajduje się umieszczona fabrycznie soczewka (w osi optycznej). Soczewka zamocowana jest na stoliku poruszanym trzema inercyjnymi silnikami piezoelektrycznymi, umożliwiającymi niezależny ruch w trzech osiach: X, Y i Z. Tym samym zapewnione jest precyzyjne pozycjonowanie plamki lasera i skupienie jej w wybranym punkcie badanej próbki. Soczewka umieszczona jest pod kątem 30° do powierzchni próbki (rysunek 4-7), takie rozwiązanie umożliwia prowadzenie badań TERS, czyli zbliżenie igły STM pod kątem prostym do powierzchni próbki i jednoczesne oświetlenie końcówki igły skupionym promieniem lasera.



Rysunek 4-8. Fotografia układu spektroskopii Ramana, który jest dołączony do systemu UHV

Sygnał rozpraszania Ramana zostaje zebrany przez tą samą soczewką i skierowany z powrotem przez okno UHV na zewnątrz systemu. Odbity od drugiego zwierciadła sygnał Ramana trafia na pierwszy filtr krawędziowy. Promieniowanie o długościach fal mniejszych od 532 nm zostaje odbite od powierzchni tego filtru. Sygnał z pasmem Stokesa trafia na drugi filtr krawędziowy (Iridian 532 LPF Nano Cutoff o średnicy 0,5", odcięcie przy 38 cm⁻¹), gdzie zostaje w większym stopniu wycięty sygnał wzbudzający 532 nm. Użyteczny sygnał Ramana zostaje skupiony za pomocą obiektywu na wejściu światłowodu, którym trafia do monochromatora.

Opuszczenie ruchomego ramienia z zamocowanym na nim częściowo przepuszczalnym lustrem umożliwia optyczny podgląd powierzchni próbki i igły STM przez tę samą ruchomą soczewkę. Obraz

powierzchni kierowany jest wtedy do kamery mikroskopowej USB. Na rysunku 4-9a przedstawiono standardowy obraz igły i powierzchni próbki oferowany w zestawie STM przez okno UHV oraz końcówkę igły odbitej od powierzchni krzemu, widzianą za pomocą wykonanego podglądu przez soczewkę (rysunek 4-9b).



Rysunek 4-9. (a) Standardowy podgląd powierzchni próbki przez okno UHV. (b) Obraz końcówki igły w zrealizowanym układzie podglądu optycznego

Zastosowanie beam splittera o współczynniku podziału 1:9 umożliwia jednoczesny podgląd czubka igły STM i skierowanej na niego skupionej plamki lasera. Pierwsze testy z tradycyjnym oświetleniem przez soczewkę zbierającą sygnał Ramana (jak w konfiguracji testowej przedstawionej na rysunku 4-6) zakończyły się niepowodzeniem, ponieważ kamera była oślepiona silnym światłem odbitym od pierwszego okna UHV. Dlatego w przeciwieństwie do testowego układu pomiarowego (rysunek 4-6b) oraz konfiguracji dla komory rękawicowej (rysunek 2-1), w tym przypadku oświetlenie podglądu optycznego zostało zrealizowane za pomocą diody LED i soczewki, przymocowanych do przeciwległej flanszy UHV (rysunek 4-7).

4.5 WIDMA RAMANA UZYSKANE W SYSTEMIE LT STM

Pierwsze udane próby detekcji widma Ramana przeprowadzono na próbce monokryształu krzemu. Rysunek 4-10 przedstawia widma czystego Si zmierzone w systemie UHV (kolor czerwony) oraz dla porównania widmo krzemu uzyskane w komorze rękawicowej (kolor niebieski). Obydwa sygnały to średnie ze 100 widm, czas akwizycji 1 s, siatka 600 linii/mm.



Rysunek 4-10. Widma Ramana monokryształu krzemu zmierzone w układach pomiarowych: w komorze rękawicowej - kolor niebieski, w systemie LT-STM - kolor czerwony (intensywność zwiększona × 3,7)

Maksymalna intensywność sygnału jaką udało się uzyskać podczas serii kalibracji układu dla systemu próżniowego wynosi 720 zliczeń/s (sygnał 520 cm⁻¹, moc lasera 5 mW) i jest wyraźnie mniejsza niż typowa wartość otrzymana w układzie w komorze (2740 zliczeń/s przy mocy lasera 3,0 mW). W obu układach moc lasera została zmierzona za modułami spektroskopii Ramana, odpowiednio przed oknem flanszy UHV oraz przed okienkiem kwarcowym w ścianie komory. Po uwzględnieniu mocy laserów, zmierzony sygnał w systemie LT STM (pod kątem 30°) okazał się 6,3 razy słabszy niż w układzie komory rękawicowej (kąt 90°).

4.6 KĄTOWO-ZALEŻNE POMIARY ROZPRASZANIA RAMANA

Aby zbadać przyczynę tak dużej różnicy w intensywnościach oraz ze względu na brak możliwości zmiany konfiguracji układu UHV (kąta soczewki i kąta padania promienia lasera względem powierzchni próbki), zmodyfikowano sposób umieszczenia próbki w komorze rękawicowej. Zaprojektowano i wykonano zestaw podkładek o przekroju trójkątnym, które umieszczano kolejno pod próbką, aby dokładniej przeanalizować zależność intensywności rozpraszania Ramana od kąta padania promienia wzbudzającego (rysunek 4-11a i 4-11b). Należy tu zwrócić uwagę, że sygnał lasera wymuszający

rozpraszanie Ramana jest spolaryzowany liniowo i zawiera składową prostopadłą do płaszczyzny padania promienia dla kierunku ułożenia próbki jak na rysunku 4-11b.



Rysunek 4-11. Pomiar zależności kątowej intensywności rozpraszania Ramana: a) sposób ułożenia próbki dla kątów 90°, 75°, 60°, 45° i 30° b) fotografia próbki ułożonej pod kątem 60°, zielona linia oznacza padający i odbity promień lasera, niebieskimi strzałkami oznaczono kierunek polaryzacji c) fotografia próbki ułożonej pod kątem 45° i doświetlonej LED

4.6.1 POMIARY KRZEMU

Jako materiał referencyjny został użyty taki sam monokryształ krzemu (001), którego widmo zmierzono w systemie UHV, następnie wykonano seria pomiarów widm dla różnych kątów padania lasera θ względem powierzchni próbki 90°, 75°, 60°, 45° i 30°. Maksymalne intensywności linii krzemu 520 cm⁻¹ przedstawiono na rysunku 4-12a. Punkty przedstawiają uśrednioną wartość ze 100 pomiarów w jednym punkcie.



Rysunek 4-12. (a) Zależność kątowa intensywności linii Si 520 cm⁻¹ zmierzona dla polaryzacji prostopadłej, pomarańczowym kwadratem oznaczono intensywność uzyskaną w systemie UHV (b) Zależności kątowe transmitancji dla polaryzacji prostopadłej (wyznaczone dla granicy powietrze/Si).

Uzyskana zależność potwierdza spadek intensywności sygnału Ramana wraz ze wzrostem nachylenia próbki. Wyjaśnieniem tego zjawiska może być zależność transmitancji T obliczonej dla wybranych kątów z równań Fresnela dla konfiguracji przedstawionej na rysunku 4-11b, w której występuje wyłącznie prostopadła polaryzacja lasera względem płaszczyzny promienia (rysunek 4-12b). Do obliczenia transmitancji zastosowano zespoloną wartości współczynnika załamania krzemu N = (4,15 - i0,044).

Zmierzona wartość intensywności dla kąta 30° wynosi 706 zliczeń/s co jest wartością podobną do wartości otrzymanej w systemie UHV 720 zliczeń/s (rysunek 4-12a, pomarańczowy kwadrat). Po uwzględnieniu różnicy mocy laserów (około 3 mW w komorze i 5 mW w UHV), sygnał zmierzony w UHV wciąż pozostaje słabszy, osiągając jedynie 61% intensywności sygnału z komory rękawicowej. Należy jednak wziąć pod uwagę dwa czynniki, które mogą wpływać na niższą intensywność sygnału w systemie UHV:

- W komorze używany jest obiektyw, którego NA = 0,55, natomiast liczba aperturowa soczewki zamontowanej w UHV wg. deklaracji producenta wynosi NA = 0,45 (co najmniej). Sygnał Ramana w komorze jest więc prawdopodobnie zbierany z większego kąta niż w UHV.
- W systemie UHV w osłonie wewnętrznego kriostatu (rysunek 4-7) zamontowane jest okno mające chronić chłodzoną próbkę przed promieniowaniem cieplnym, nie są znane parametry materiału, z którego wykonano okno, jednak pewna część sygnału może być tracona przy odbiciu od okna zarówno w kierunku "do próbki" (odbicie sygnału lasera wywołującego efekt), jak i w kierunku "z próbki" (odbicie sygnału rozpraszania Ramana).

Kolejny wniosek po pomiarze zależności kątowej jest taki, że otrzymane wyniki obaczone są dość dużą niepewnością i należy przeprowadzić większą liczbę pomiarów, ale z wykorzystaniem ulepszonej wersji

układu zapewniającego nachylenie próbki (prezentowane na rysunku 4-12a wyniki to średnia ze 100 pomiarów w jednym punkcie dla każdego z kątów). W wersji pokazanej na rysunkach 4-11a i 4-11b zarówno wykorzystany fragment krzemu, jak i podkładka wykonana z PMMA były bardzo lekkie i należało bardzo uważać, żeby podczas pomiarów w komorze rękawicowej próbka się nie obróciła i nie przemieściła (wskazane jest pewniejsze zamocowanie próbki).

4.6.2 POMIARY PŁATKÓW 2H-MOS₂

Kolejne próby pomiarów widm Ramana w systemie UHV przeprowadzono z użyciem próbki z płatkami 1T'-MoTe₂ osadzonymi na krzemie z warstwą interferencyjną o grubości 90 nm (SiO₂ / Si). Próbkę przygotowano w powietrzu i sporządzono jej mapę optyczną w celu późniejszego łatwiejszego znalezienia najciekawszych fragmentów. Po umieszczeniu próbki w systemie LT STM, nie udało się odnaleźć przy pomocy podglądu optycznego żadnego ze zidentyfikowanych wcześniej płatków, jedyny obraz jaki uzyskano, to widok powierzchni igły przy powierzchni próbki podobny do rysunku 4-9b.

Postanowiono wykorzystać ponownie wykonane podkładki kątowe i sprawdzić w warunkach komory rękawicowej, jak wyglądają zależności kątowe dla podobnej próbki z materiałem 2D na krzemie z warstwą interferencyjną. Do pomiarów wybrano przebadaną wcześniej wiele razy próbkę z płatkami 2H-MoS₂. Dysponując wykonaną wcześniej mapą optyczną próbki (rysunek 4-13a) wybrano obszar, dla którego w zasięgu ruchu piezoaktuatora znajdują się płatki o różnych grubościach (co wynika z różnej intensywności na mapach optycznych) oraz odsłonięte fragmenty krzemu (rysunek 4-13b). Próbka umieszczona jest na stoliku skanującym w ten sposób, żeby w wyniku późniejszego jej nachylenia oraz ograniczonej głębi ostrości, obszar w wybranym kierunku skanowania (w kierunku X, co przedstawia czerwony pogrubiony odcinek na rysunku 4-13b) pozostawał w ogniskowej obiektywu. W takim przypadku zarówno sygnał lasera będzie poprawnie skupiony, jak i obiektyw będzie zbierał maksymalny sygnał rozpraszania Ramana. Przy ustawieniu próbki pod katem 90° (brak nachylenia) wykonano dwie mapy Ramana o rozdzielczości 100 × 100 punktów² oraz jeden przekrój (skan liniowy 500 punktów) w kierunku X. Przy większym nachyleniu próbki ograniczono się do wykonania serii skanów liniowych (zazwyczaj od 5 do 10) w kierunku X, dla położenia spodziewanego najbliższemu położeniu czerwonego odcinka na rysunku 4-13b. Następnie korzystając z mapy Ramana, zmierzone skany liniowe dopasowano ich położenie. Wyniki dopasowania położenia skanów dla wybranego kąta 30° pokazano na rysunku 4-13c.



Rysunek 4-13. Pomiary kątowe na próbce 2H-MoS₂: a) mapa optyczna próbki z zaznaczonym miejscem położenia płatka b) podział linii skanowania ze względu na materiał (od lewej strony: Si + 4 × obszary płatków 2H-MoS₂ o różnych grubościach + Si) c) mapa Ramana (dla 520 cm⁻¹) dla płaskiego ułożenia próbki (90°) z naniesionymi skanami liniowymi zebranymi dla kąta 30°, tylko zaczerwienione skany zostały wybrane do dalszej analizy

Każda zmiana pochylenia próbki wymagała ponownego odnalezienia badanego miejsca. O ile przy braku pochylenia (kąt 90°) oraz przy delikatnym pochyleniu (kąt 75°) obraz pozostaje rozpoznawalny (rysunek 4-14a i 4-14b), to wraz z rosnącym przechyleniem odnalezienie tego samego fragmentu zaczyna sprawiać trudność. Na rysunku 4-14 przedstawiono obrazy optyczne badanego miejsca dla różnych kątów. Dla kąta 60° (rysunek 4-14c) znacznie spada intensywność i kontrast, ale grubsze płatki wciąż pozostają widoczne w obszarze głębi ostrości. Dla kąta 45° (rysunek 4-14d) na obrazie z kamery nie poddanym przetwarzaniu graficznemu, widoczne są już tylko struktury wyraźnie wystające ponad powierzchnię próbki. Dla tego kąta próbowano zidentyfikować położenie na próbce jedynie w oparciu o widoczne jasne punkty, jednak szybko okazało się, że ich zdecydowaną większość stanowi kurz. Obraz z rysunku 4-14d został poddany przetwarzaniu w programie GIMP [211] (operacje "Cień i podświetlenie" oraz "Jasność i kontrast") i pokazany na rysunku 4-14e. Dopiero po tych operacjach widok zaczyna przypominać znany obraz topograficzny z widocznym zarysem grubszych płatków. Ponieważ odnalezienie badanego fragmentu próbki dla kąta 45° było niemożliwe w trakcie badania w komorze (zarysy można rozpoznać dopiero po przetworzeniu zarejestrowanego obrazu), postanowiono zmienić sposób oświetlenia próbki. Wyłączono oświetlenie górne (epi-iluminacja, przez

obiektyw), a zamiast niego zamontowano oświetlenie boczne w postaci dwóch małogabarytowych diod LED emitujących światło białe (rysunek 4-11c). Jest to sposób oświetlenia zrealizowany wcześniej w systemie LT STM (oświetlenie zewnętrznym LED przez okno zamontowane na naprzeciwległej flanszy, rysunek 4-7). Dobranie odpowiedniego kąta oświetlenia oraz zwiększenie kontrastu i czasu akwizycji obrazu optycznego pozwoliło uzyskać jakość obrazu, na którym możliwa była identyfikacja położenia na próbce i odnalezienie szukanego fragmentu (rysunek 4-14f). Podobnie postąpiono przy kącie 30°, to samo oświetlenie boczne pozwoliło dość sprawnie odnaleźć badane miejsce (rysunek 4-14g). Rysunek 4-14h powstał przez zarejestrowanie 27 obrazów z kamery (dla różnych pozycji w osi Z). Z każdego obrazu pobrano jedynie wąski poziomy pas zawierający ostry fragment.

Rysunek 4-14g pozwala przewidzieć, jaki obraz będzie możliwy do zaobserwowania przy obecnej konfiguracji w systemie LT STM, najlepiej widoczne są wysokie krawędzie i grube płatki, płatki średniej grubości będą dostrzegalne, natomiast cienkie płatki mogą być niewidoczne.



Rysunek 4-14. Obrazy optyczne powierzchni próbki w zależności od kąta między powierzchnią a osią optyczną obiektywu: (a) kąt 90°, (b) kąt 75°, (c) kąt 60°, (d) kąt 45°, (e) kąt 45°, obraz przetworzony w programie GIMP, (f) kąt 45°, oświetlenie boczne LED, (g) kąt 30°, oświetlenie boczne LED, (h) kąt 30°, obraz powierzchni próbki, który otrzymano po zarejestrowaniu 27 obrazów dla różnych pozycji Z i połączniu ich ostrych fragmentów.

Na rysunku 4-15a przedstawiono intensywności sygnału od krzemu 520 cm⁻¹ jednego wybranego skanu liniowego (rysunek 4-13b) dla każdego kąta pochylenia, zaznaczono również wspólne obszary

zidentyfikowane jako Si (z warstwą SiO₂) oraz 1 - 4 jako różne grubości płatków 2H-MoS₂ (te same obszary zaznaczono na rysunku 4-13b).

Kształty wykresów zależą od położenia linii skanu w pozycji X i Y (paski skanów pokazano na rysunku 4-13c). Wykonanie paskowych skanów pozwala na zmierzenie intensywności sygnałów Ramana dla Si przy 520 cm⁻¹ oraz dla 2H-MoS₂ i charakterystycznych dla tego materiału linii E_{2g} i A_{1g}. Wykresy pokazujące te zależności od kąta nachylenia próbki przedstawiono na rysunku 4-15b-f. Ponieważ intensywność tych sygnałów była zależna zarówno od kąta, jak i od położenia Y, oraz dodatkowo na poszczególnych widmach widoczny jest również udział szumu (rysunek 4-15a), wykonano większą liczbę pomiarów i uśredniono wyniki. Jak wcześniej wspomniano, dla każdego kąta zostało wykonanych od 5 do 10 skanów liniowych, z których wybrano 3 najlepiej pasujące do czerwonej linii zaznaczonej na rysunku 4-13b. Na każdej z 3 linii zaznaczono obszary odpowiadające krzemowi oraz obszarom 1-4 na płatkach 2H-MoS₂. Na podstawie wyekstrahowanych danych, dla każdego obszaru i kąta uzyskano pojedynczą wartość średnią oraz odchylenie standardowe. Dla zapewnienia większej czytelności dane zostały unormowane do wartości referencyjnej (intensywność dla kąta 90°).



Rysunek 4-15. Intensywność rozpraszania Ramana w zależności od kąta promienia lasera względem próbki: (a) dla linii Si (około 520 cm⁻¹) w zależności od pozycji X na próbce (do porównania z rysunkiem 4-13b); (b) dla Si; (c) dla MoS₂ region 1; (d) dla MoS₂ region 2; (e) dla MoS₂ region 3; (f) dla MoS₂ region 4.

Zgodnie z oczekiwaniami zwiększanie kąta pomiędzy promieniem lasera a powierzchnią próbki powodowało spadek mierzonej intensywności sygnału Ramana. Charakter zmian jest bardzo podobny do zmian obserwowanych dla Si (rysunek 4-12a). W ujęciu względnym największy spadek intensywności dla kąta 30° rejestrowany jest dla najgrubszego płatka (obszar 4 na rysunku 4-13b oraz wykres 4-15f), gdzie zanotowano zmniejszenie zliczeń z 482 do 88 dla modu E_{2g} oraz spadek z 603 do 112 dla modu A_{1g} , a więc średnio do 18%. Spadki intensywności dla odkrytego Si oraz płatków innych grubości zbliżone są do 30-36%. Wynik bardzo dobrze koresponduje z pomiarami wykonanymi w rozdziale 3.6.3 pt. "Wyniki badań płatków 2H-MoS2". Przy kącie padania 30° efektywna grubość płatka rośnie 2 razy ($h/\sin(30^\circ)$), co przekłada się na większy spadek intensywności niż dla cienkich płatków.

Warto jeszcze zwrócić uwagę na zmianę intensywności maksimów E2g i A1g, która dla niektórych wykresów z rysunku 4-15 nie jest równomierna. W szczególności dobrze widać różnice pokazane na rysunku 4-15e dla obszaru 3. Nawet mała zmiana kąta o 15° prowadzi do znacznej różnicy w intensywnościach obu modów na poziomie kilkunastu procent. Zjawisko to można wyjaśniać w oparciu o rezonans Farby-Perot. W pierwszej kolejności można zauważyć, że płatek w obszarze 3 jest wyraźnie cieńszy niż pozostałe tu analizowane (obraz optyczny na rysunku 4-13b). Grubość tego płatka można oszacować wykorzystując współczynnik absorpcji określony w podrozdziale 3.6.3 (wykres na rysunku 3-6d). Spadek intensywności sygnału Si po przejściu przez płatek w obszarze 3 jest na poziomie 75% (na czystym Si uzyskano intensywność około 2000 zliczeń, która spada do około 1500 zliczeń po przejściu przez płatek z obszaru 3, rysunek 4-15a). Pozwala to oszacować grubość płatka na mniejszą niż 10 nm. W podrozdziale 3.6.3 dla płatków o takich grubościach zaobserwowano silne zmiany stosunku wzajemnej intensywności modów E2g i A1g co zostało zilustrowane na rysunku 3-7, gdzie relatywne zmiany intensywności sięgały 30% w zakresie grubości 5-10 nm. Wcześniej zauważono, że zmiana kata nachylenia próbki prowadzi do wydłużenia optycznej drogi światła w płatku, a tym samym do zmiany rozmiaru wnęki rezonansowej. Już pochylenie próbki o 15° zmienia ten rozmiar o blisko 4% a biorąc pod uwagę silną zależność zmian intensywności od grubości widoczną na rysunku 3-7, może to prowadzić do zmian zarejestrowanych w obszarze 3 i pokazanych na rysunku 4-15e.

Opisane w dwóch powyższych akapitach wyniki należy traktować jako wstępne, ponieważ zebrano dane ze zbyt małej liczby płatków. Należy jednak podkreślić, że ich charakter zgadza się z wynikami uzyskanymi na krzemie bez płatków oraz pozostaje w zgodzie z opisanym wcześniej rezonansem Fabry-Perot zaobserwowanym w 2H-MoS₂.

Spotykane w literaturze badania dotyczą zazwyczaj pomiarów w konfiguracji wstecznego rozproszenia 180°, a inne konfiguracje są rzadziej spotykane. W pracy [212] zbadano zależność kątową intensywności linii grafenu G i 2D. Dla polaryzacji prostopadłej wykryto zależność cos²0 intensywności rozpraszania Ramana linii G i 2D, co ma zgodny charakter z wynikami dla Si uzyskanymi w komorze

rękawicowej (rysunek 4-12a). W innej pracy [213] autorzy kompleksowo wyznaczyli zależności kątowe intensywności widma Ramana monokrystalicznego krzemu, m.in. od kąta padania, detekcji i polaryzacji lasera. Obliczone na podstawie prezentowanych równań (rozdział 3.2 w pracy [213]) zależności mają charakter podobny do wyników uzyskanych w komorze rękawicowej dla konfiguracji z polaryzacją prostopadłą (rysunek 4-12a). Zarówno w [213] jak i [30] zwrócono uwagę, że w przypadku zbierania sygnału rozproszonego obiektywem o stosunkowo szerokim kącie, może być konieczne uwzględnienie dodatkowych zależności kątowych, zaś dla obiektywu o krótkiej ogniskowej, charakterystyka polaryzacyjna sygnału wzbudzającego może być zmieniona [30].

4.7 PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W tym rozdziale przedstawiono znaczenie próżni w pomiarach materiałów niskowymiarowych, a także skrótowo scharakteryzowano możliwości systemu LT STM umożliwiającego pomiary STM/AFM w temperaturach ciekłego helu. Zaprezentowano dość nietypowy zestaw do pomiaru prędkości drgań w pomieszczeniach przewidzianych do instalacji wymienionego systemu UHV oraz przeprowadzono analizę zbieranych długookresowo danych.

Opisano prace, które doprowadziły do zintegrowania spektrometru Ramana z systemem UHV, rozszerzając tym samym jego możliwości pomiarowe. Poprawność integracji sprawdzono przez pomiar referencyjnego widma monokryształu krzemu w próżni. Intensywność zmierzonego widma była jednak słabsza niż się spodziewano, dlatego wykonano dwie serie pomiarów kątowych w komorze rękawicowej, a uzyskane wyniki uwiarygodniły pomiar uzyskany w UHV. W przypadku takich badań należy podkreślić większy stopień trudności związany z ich wykonaniem. Trudniejsze jest zarówno odnajdywanie badanego miejsca, jak i zapewnienie powtarzalności odpowiedniego ułożenia próbki. Zdobyte doświadczenie z pewnością pozwoli lepiej przygotować się do prowadzenia badań ramanowskich w konfiguracji istniejącej w systemie UHV.

Podczas opracowywania założeń integracji zaplanowano możliwość pracy kontrolera STM w trybie synchronizacji zewnętrznym sygnałem elektronicznym. W trakcie wykonywania mapy STM przesunięcie igły do kolejnego punktu pomiarowego może być uzależnione od sygnału z mikrokontrolera. Podobnie jak w przypadku synchronizacji w układzie pomiarowym w komorze rękawicowej, sygnał zezwalający zostanie aktywowany po odczytaniu widma z kamery CCD. Dzięki temu możliwe będzie wykonywanie pomiarów rozpraszania Ramana w formie map oraz powiązanie widma z pozycją na mapie STM. Pewnym ograniczeniem będzie rozmiar przestrzenny mapy, ponieważ podczas skanowania zakres ruchu igły STM w kierunku XY zazwyczaj nie przekracza kilku mikrometrów. Z drugiej strony, dzięki wzmocnieniu lokalnego pola elektromagnetycznego

w bezpośrednim sąsiedztwie ostrza igły STM, możliwe będzie wykonanie pomiarów w technice TERS, a uzyskane mapy będą miały znacznie wyższą rozdzielczość przestrzenną niż te uzyskane w spontanicznym rozpraszaniu Ramana w układzie z obiektywem.

5 PODSUMOWANIE PRACY

Przedstawiona rozprawa doktorska dotyczy wykorzystania spektroskopii Ramana w badaniach materiałów niskowymiarowych. Przedstawiono powody podjęcia tematyki badawczej, jak również postawione cele:

- Zintegrowanie spektrometru Ramana z systemami umożliwiającymi pracę w kontrolowanych warunkach, w tym z komorą rękawicową zapewniającą atmosferę gazu obojętnego oraz systemem ultrawysokiej próżni LT STM.
- Pokazanie konieczności prowadzenia badań w kontrolowanych warunkach.
- Przeprowadzenie badań materiałów niskowymiarowych z wykorzystaniem skonstruowanego systemu pomiarowego.

Założone cele zostały zrealizowane, co przedstawiono w kolejnych rozdziałach pracy. Zaczynając od rozdziału 2:

- ✓ Opisano prace projektowe i konstrukcyjne, które doprowadziły do powstania mapującego spektrometru Ramana. Integracja z komorą rękawicową pozwala na wytworzenie próbki w atmosferze argonu lub transport próbki z innych systemów UHV za pomocą walizki próżniowej, a następnie na pomiar w postaci punktowych widm Ramana lub w postaci mapy. Układ zaprojektowano tak, aby umożliwić optyczny podgląd powierzchni badanej próbki oraz miejsca skupienia wiązki lasera, czyli punktu, w którym badane jest rozpraszanie Ramana.
- ✓ Zalety prowadzenia badań w środowisku bezwodnym i beztlenowym zostały przedstawione w podrozdziale 2.4 na przykładzie heptatlenku renu (Re₂O₇), który jest materiałem bardzo wrażliwym na wilgoć. Próbka poddana kilkusekundowej ekspozycji na powietrze całkowicie zmienia swoje właściwości fizykochemiczne, podczas gdy ten sam związek przechowywany w atmosferze argonu przez okres 29 dni pozostaje praktycznie niezmieniony, co potwierdzono obserwacjami optycznymi oraz widmami Ramana.

Możliwości skonstruowanego systemu pomiarowego zostały w pełni wykorzystane podczas wykonywania map Ramana na czterech próbkach wytworzonych w komorze rękawicowej i zawierających płatki dichalkogenków metali przejściowych (TMDC) o czterech politypach: 2H-MoS₂, 1T-TaS₂, 1T'-MoTe₂ oraz T_d-WTe₂. Płatki uzyskano z kryształów metodą eksfoliacji mechanicznej i osadzono na krzemie (001) z warstwą interferencyjną 90 nm SiO₂. W szczególności:

✓ Zbadano zależność intensywności rozpraszania Ramana od grubości płatków, w tym zjawiska związane z rezonansem Fabry-Perot. W celu zmierzenia grubości płatków wykonano dodatkowe pomiary AFM. Wyniki zostały opisane w rozdziale 3.6. ✓ Analiza widm zmierzonych na płatkach 1T'-MoTe₂ i Td-WTe₂ ujawniła nieoczekiwaną obecność metalicznego telluru, co zainicjowało dalsze badania nad degradacją próbki Td-WTe₂, źródłem pochodzenia Te oraz mechanizmem formowania nanowłókien z tego materiału. Również w tych badaniach posiłkowano się pomiarami AFM. Przebieg eksperymentu i uzyskane wyniki zostały opisane w rozdziale 3.7.

W tej pracy opisano również rozwiązania techniczne związane z integracją spektrometru Ramana z systemem UHV. W szczególności:

- ✓ Uzyskano referencyjne widmo monokryształu krzemu umieszczonego w systemie LT STM.
- ✓ Napotkano jednak na niespodziewane trudności w obserwacji powierzchni próbki zawierającej płatki 1T'-MoTe₂ osadzone na podłożu krzemowym z warstwą interferencyjną.
- ✓ Niższa od spodziewanej intensywność zmierzonego widma Si oraz problemy z obserwacją optyczną płatków 1T'-MoTe₂ skłoniły do przeprowadzenie dodatkowych kątowo zależnych pomiarów optycznych, które wykonano w układzie pomiarowym w komorze rękawicowej.

Badania płatków materiałów TMDC przeprowadzone w rozdziale 3 oraz analiza uzyskanych wyników pozwalają sformułować następujące wnioski:

- Analiza intensywności sygnału Ramana dla linii 520 cm⁻¹ monokryształu krzemu, tłumionego przez płatki TMDC o różnych grubościach, pozwala określić współczynniki absorpcji tych materiałów. Oszacowane wartości współczynników wynoszą odpowiednio: α_{2H-MoS2} = (0,7 ± 0,3) × 10⁶ cm⁻¹, α_{1T-TaS2} = (0,6 ± 0,3) × 10⁶ cm⁻¹, α_{1T'-MoTe2} = (1,4 ± 0,2) × 10⁶ cm⁻¹ oraz α_{T4-WTe2} = (1,5 ± 0,2) × 10⁶ cm⁻¹. Wartości te wskazują, że spośród zbadanych kryształów, te zbudowane w oparciu o siarkę charakteryzują się mniejszym współczynnikiem absorpcji i są bardziej przezroczyste niż kryształy zbudowane w oparciu o tellur.
- Anomalna zależność intensywności rozpraszania Ramana od grubości płatka w materiałach 2D może być związana z rezonansem Fabry-Perot. Przeprowadzone symulacje potwierdzają tą hipotezę, dla badanych materiałów obserwowano przynajmniej pierwsze, a czasami również drugie maksimum intensywności. Wyjątkiem jest 1T-TaS₂ dla którego nie udało się wytworzyć odpowiednio cienkich płatków, aby uzyskać punkt pomiarowy na narastającym zboczu pierwszego maksimum.
- Płatki 1T'-MoTe₂ i T_d-WTe₂ ulegają degradacji na skutek oświetlania laserem. Proces ten może być intensyfikowany przez wyższy współczynnik absorpcji, co ma wpływ na nagrzewanie płatka. Uwolniony tellur jest rozpraszany poza obszar płatka, na sąsiadującą powierzchnię krzemu i staje się źródłem silnego sygnału w widmie Ramana.
- Długa ekspozycja na powietrze powoduje utlenienie wierzchnich warstw T_d-WTe₂, co sprawia, że opisany wcześniej efekt termicznego uwalniania telluru zachodzi na większą skalę.

- Skupienie promienia lasera o mocy 3 mW na powierzchni Si, na której osiadł wcześniej tellur, wystarcza do wytworzenia temperatury niezbędnej do uformowania nanowłókien. Kierunek ułożenia nanowłókien zależy od kierunku wykonywania pomiaru mapy.
- Długa ekspozycja na powietrze powoduje utlenienie nanowłókien, przez co charakterystyczne dla telluru linie obserwowane przed utlenieniem nie są już rejestrowane.

Opisane w tej pracy badania zależności intensywności sygnału Ramana od kąta padania promienia lasera względem płaszczyzny próbki, przy prostopadłej polaryzacji lasera względem płaszczyzny promienia, pozwalają wyjaśnić słabszą niż oczekiwana intensywność sygnału zmierzonego w UHV. Zmniejszanie kąta padania powoduje spadek intensywności zarówno na powierzchni Si bez warstwy interferencyjnej, na Si z warstwą interferencyjną oraz na płatkach 2H-MoS₂. Charakter tych zmian jest bardzo podobny, jednak dla pomiarów przeprowadzonych na płatkach stopień osłabienia sygnału zależy dodatkowo od grubości płatka. Badania należy traktować jako wstępne i z pewnością zostaną rozszerzone o inne materiały i rodzaje polaryzacji.

W przypadku prac integracyjnych spektrometru Ramana z systemem UHV planowane są dalsze etapy rozbudowy, a działający system nie jest wersją ostateczną. Uzyskane referencyjne widmo na Si stanowi jedynie pierwszy krok w kierunku pomiarów w próżni. Kolejnym etapem będzie pomiar widma TERS na molekułach [5] i [7]tiaheteroheliceny. Spełnione są również wszystkie wymagania, aby rozszerzyć funkcjonalność tego systemu o możliwość pomiarów map TERS, które pozwolą uzyskać rozdzielczość przestrzenną na poziomie nanometrów.

DOROBEK NAUKOWY AUTORA

Stan na 18.09.2024

Wskaźniki bibliometryczne

ORCID: 0000-0003-0479-164X

Google Scholar: Cytowania: 59, h-index: 5

Scopus: Cytowania: 54, h-index: 5

Wykaz publikacji

Opublikowane manuskrypty związane z tematyką doktoratu:

- Piskorski, M.; Krukowski, P.; Kozłowski, W.; Rogala, M.; Dąbrowski, P.; Lutsyk, I.; Kowalczyk, D.A.; Le Ster, M.; Sałagan, K.; Nadolska, A.; et al. The Vibration Registration System with the Use of a Seismic Sensor and a Real-Time Spectrum Analyzer in the Room Intended for the TERS-STM System Installations. *Przegląd Elektrotechniczny* 2023, *1*, 286–289
- Krukowski, P.; Hattori, T.; Okada, M.; Piskorski, M.; Lutsyk, I.; Saito, A.; Osuga, H.; Kuwahara, Y. Study of Stereochemical Crystallization of Racemic Mixtures of [5] and [7]thiaheterohelicene Molecules on Ag(111) Surface by Scanning Tunneling Microscopy and Raman Scattering Spectroscopy, *Appl Surf Sci* 2022, *589*, 152860

Manuskrypty związane z tematyką doktoratu, które są gotowe do wysłania do czasopisma:

3. **Piskorski, M.**; Lutsyk, I.; Rogala, M.; Dąbrowski, P.; Kozłowski, W.; Kowalczyk, P.J.; Krukowski, P.; The integration of Raman spectrometer with glove box for high-purity investigation in an inert gas condition

Manuskrypty związane z tematyką doktoratu, które są w przygotowaniu:

- 4. **Piskorski, M.** et al. Study of Raman light evanescence and Fabry-Perot effects in thin flakes of 2H-MoS2, 1T-TaS2, 1T'-MoTe2 and Td WTe2
- 5. Piskorski, M. et al. Heat mediated formation of Tellurium nanowires effect of Td-WTe2 ageing
- 6. **Piskorski, M.** et al. Integration of Raman with LT-STM system for UHV Raman and TERS applications

Pozostałe publikacje:

- Krukowski, P.; Piskorski, M.; Rogala, M.; Dąbrowski, P.; Lutsyk, I.; Kozłowski, W.; Kowalczyk, D.A.; Krempiński, P.; Le Ster, M.; Nadolska, A.; Toczek, K.; Przybysz, P.; Dunal, R.; Ryś, W.; Sarkar, S.; Łuszczyńska, B.; Kowalczyk, P.J. Characterisation of a graphene/NPB structure with Re2O7 as an interfacial layer for OLED application, *Opto-Electronics Review* 2024, 147913–147913
- Lutsyk, I.; Szalowski, K.; Krukowski, P.; Dabrowski, P.; Rogala, M.; Kozlowski, W.; Le Ster, M.; Piskorski, M.; Kowalczyk, D.A.; Rys, W.; Dunal, R.; Nadolska, A.; Toczek, K.; Przybysz, P.; Lacinska, E.; Binder, J.; Wysmolek, A.; Olszowska, N.; Kolodziej, J.J.; Gmitra, M.; Hattori, T.; Kuwahara, Y.; Bian, G.; Chiang, T.-C.; Kowalczyk, P.J. Influence of Structural Defects on Charge Density Waves in 1T-TaS2, *Nano Res* 2023, *16*, 11528–11539
- Nadolska, A.; Kowalczyk, D.A.; Lutsyk, I.; Piskorski, M.; Krukowski, P.; Dąbrowski, P.; Le Ster, M.; Kozłowski, W.; Dunal, R.; Przybysz, P.; Ryś, W.; Toczek, K.; Kowalczyk, P.J.; Rogala, M. Electrostimulation and Nanomanipulation of Two-Dimensional MoO3-x Layers Grown on Graphite, *Crystals (Basel)* 2023, *13*, 905
- Krukowski, P.; Piskorski, M.; Udovytska, R.; Kowalczyk, D.A.; Lutsyk, I.; Rogala, M.; Dąbrowski, P.; Kozłowski, W.; Łuszczyńska, B.; Jung, J.; Ulański, J.; Matuszek, K.; Nadolska, A.; Przybysz, P.; Ryś, W.; Toczek, K.; Dunal, R.; Krempiński, P.; Czerwińska, J.; Le Ster, M.; Skulimowski, M.; Kowalczyk, P.J. Graphene on quartz modified with rhenium oxide as a semitransparent electrode for organic electronics, *Opto-Electronics Review* 2022, 30, e141953
- Kowalczyk, D.A.; Rogala, M.; Szałowski, K.; Belić, D.; Dąbrowski, P.; Krukowski, P.; Lutsyk, I.; Piskorski, M.; Nadolska, A.; Krempiński, P.; Le Ster, M.; Kowalczyk, P.J. Two- Dimensional Crystals as a Buffer Layer for High Work Function Applications: The Case of Monolayer MoO3, *ACS Appl Mater Interfaces* 2022, 14, 44506–44515
- Kowalczyk, P.J.; Krukowski, P.; Kowalczyk, D.A.; Pabianek, K.; Lutsyk, I.; Rogala, M.; Dąbrowski, P.; Busiakiewicz, A.; **Piskorski**, M.; Kozłowski, W.; Łuszczyńska, B.; Udovytska, R.; Jung, J.; Ulański, J.; Baranowski, J.; Brown, S.A.; Bian, G. Elastyczne ogniwa fotowoltaiczne na bazie materiałów dwuwymiarowych i ich hybryd. *Przegląd Elektrotechniczny* 2022, *1*, 119–122
- Kowalczyk, D.A.; Rogala, M.; Szałowski, K.; Kozłowski, W.; Lutsyk, I.; Piskorski, M.; Krukowski, P.; Dąbrowski, P.; Belić, D.; Cichomski, M.; Klusek, Z.; Kowalczyk, P.J. Local electronic structure of stable monolayers of α-MoO3-x grown on graphite substrate, 2d Mater 2021, 8, 025005
- 8. Krukowski, P.; Kowalczyk, D.A.; **Piskorski**, **M.**; Dabrowski, P.; Rogala, M.; Caban, P.; Ciepielewski, P.; Jung, J.; Baranowski, J.M.; Ulanski, J.; Klusek, Z. Work Function Tunability

of Graphene with Thermally Evaporated Rhenium Heptoxide for Transparent Electrode Applications, *Adv Eng Mater* **2020**, *22*

 Majcher, A.; Mrozek, M.; Zbrowski, A.; Olejniczak, W.; Pawłowski, S.; Piskorski, M. Mikroskop STM/AFM do zastosowań badawczych w zaawansowanych technologiach w przemyśle oraz dydaktyce szkół wyższych, *Problemy Eksploatacji. Maintenance Problems* 2011, 3, 173-188

Projekty

Udział w projektach:

 Stypendysta (współwykonawca) w projekcie NCN SONATA BIS 7, 2017/26/E/ST4/00987 "Spektroskopia Ramana pojedynczych chiralnych molekuł wzmocniona ostrzem skaningowego mikroskopu tunelowego".

Projekty otrzymane:

 Uzyskane finansowanie stażu naukowego na Uniwersytecie Osakijskim (Japonia) w grupie prof. Yuji Kuwahary (2 tyg.) w ramach programu Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej pn. "Międzynarodowa wymiana stypendialna doktorantów i kadry akademickiej", nr projektu POWR.03.03.00-IP.08-00-P13/18, realizowany w ramach Działania: 3.3 Umiędzynarodowienie polskiego szkolnictwa wyższego, PO WER. Z powodu wybuchu pandemii wywołanej koronawirusem SARS-CoV-2 staż nie mógł się odbyć.

Projekty złożone:

- Złożony wniosek nr 2018/31/N/ST4/03512 w konkursie NCN PRELUDIUM pt. "Powierzchniowo wzmocniona spektroskopia Ramana molekuł heliceny zaadsorbowanych na chropowatych powierzchniach plazmonicznych".
- Złożony wniosek nr 2020/37/N/ST4/02525 w konkursie NCN PRELUDIUM pt. "Powierzchniowo wzmocniona spektroskopia Ramana molekuł heliceny zaadsorbowanych na chropowatych powierzchniach plazmonicznych w warunkach UHV".

Patenty

Udzielone patenty:

1. PL 219529 B1

Autorzy wynalazku: Pawłowski, S.; Dobiński, G.; Smolny, M.; Piskorski, M.

Tytuł wynalazku: "Układ synchronicznej cyfrowej detekcji amplitudy i fazy składowych harmonicznych sygnału pochodzącego z sondy pomiarowej w dynamicznym mikroskopie sił atomowych"

Zgłoszenia patentowe:

1. P.441995

Autorzy: Krukowski, P.; **Piskorski**, **M.**; Lutsyk, I.; Kowalczyk, D.; Dąbrowski, P.; Kowalczyk, P.; Kozłowski, W.; Rogala, M.; Krempiński, P.

Tytuł zgłoszenia: "Sposób wytwarzania anody grafenowej zmodyfikowanej dwuwymiarową krystaliczną warstwą tlenku molibdenu (MoO3) w konstrukcji organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED)"

2. P.439620

Autorzy: **Piskorski**, **M.;** Lutsyk, I.; Kowalczyk, D.; Dąbrowski, P.; Kowalczyk, P.; Kozłowski, W.; Krukowski, P.; Rogala, M.; Pawłowski, S.; Chwiałkowski, M.; Czerwińska, J.

Tytuł zgłoszenia: "Urządzenie do mocowania próbki w systemach pomiarowych ultrawysokiej próżni"

Wystąpienia konferencyjne

- Piskorski, M.; Kozłowski, W.; Lutsyk, I.; Kowalczyk, D.A.; Dąbrowski, P.; Rogala, M.; Krukowski, P.; Kowalczyk, P.J. Raman spectroscopy of reactive 2D materials under an inert gas atmosphere. *Graphene and other 2D materials*, September 13 – 15 2021 Wrocław Poland (ustne, konferencja online)
- Piskorski, M.; Krukowski, P.; Kozłowski, W.; Ryś, W.; Toczek, K.; Dunal, R.; Nadolska, A.; Przybysz, P.; Czerwińska, J.; Krempiński, P.; Lutsyk, I.; Dąbrowski, P.; Rogala, M.; Le Ster, M.; Kowalczyk, D.A.; Kowalczyk, P.J. Development of a surface-mapping Raman spectrometer for the analysis of sensitive compounds in an inert gas atmosphere of a glovebox. *XI Seminarium, Badania prowadzone metodami skaningowej mikroskopii bliskich oddziaływań STM/AFM* 2023, Zakopane, Polska (poster)
- Piskorski, M.; Krukowski, P.; Kozłowski, W.; Rogala, M.; Dąbrowski, P.; Lutsyk, I.; Kowalczyk, D.A.; Le Ster, M.; Sałagan, K.; Nadolska, A.; Toczek, K.; Przybysz, P.; Dunal, R.; Ryś, W.; Krempiński, P.; Kowalczyk, P.J. System rejestrujący wibracje w pomieszczeniu przeznaczonym dla aparatury TERS-STM z wykorzystaniem czujnika sejsmicznego i analizatora widma czasu rzeczywistego. *XXII Krajowa Konferencja Elektroniki*, 11.06 – 15.06.2023, Darłowo Poland (poster)
- Piskorski, M.; Krukowski, P.; Kozłowski, W.; Ryś, W.; Toczek, K.; Dunal, R.; Nadolska, A.; Przybysz, P.; Krempiński, P.; Lutsyk, I.; Dąbrowski, P.; Rogala, M.; Le Ster, M.; Kowalczyk, D.A.; Kowalczyk, P.J. Construction of a Raman spectrometer for surface mapping in an inert gas atmosphere in a glove-box. *36th European Conference on Surface Science*, 28.08 – 01.09.2023, Lodz Poland (poster)
- Piskorski, M.; Kozłowski, W.; Krukowski, P.; Lutsyk, I.; Kowalczyk, D.A.; Dąbrowski, P.; Rogala, M.; Cichomski, M.; Czerwińska, J.; Olejniczak, W.; Pawłowski, S.; Ryś, W.; Toczek, K.; Dunal, R.; Nadolska, A.; Przybysz, P.; Krempiński, P.; Le Ster, M.; Kowalczyk, P.J. Spektroskopia Ramana reaktywnych materiałów 2D w atmosferze gazu obojętnego. *XI Seminarium Badania prowadzone metodami skaningowej mikroskopii bliskich oddziaływań STM/AFM 2022*, 30.11 – 4.12.2022, Zakopane Poland (poster)
- Piskorski, M.; Krukowski, P.; Kowalczyk, D.A.; Ryś, W.; Toczek, K.; Dunal, R.; Nadolska, A.; Przybysz, P.; Lutsyk, I.; Dąbrowski, P.; Le Ster, M.; Rogala, M.; Kozłowski, W.; Kowalczyk, P. J. Construction of a Raman spectrometer for use in an inert gas atmosphere. *7th Polish Conference Graphene and other 2D materials*, Sep 12 – 14 2022, Lodz Poland (poster)
- Krukowski, P.; Hattori, T.; Okada, M.; Piskorski, M.; Lutsyk, I.; Saito, A.; Osuga, H.; Kuwahara, Y. Stereochemical recognition of racemic mixtures of [5] and [7]thiaheterohelicene molecules on Ag(111) surface studied by scanning tunneling microscope. *16th International Summer Schools on Nanosciences & Nanotechnologies, Organic Electronics and Nanomedicine*, July 03 – 10 2021, Thessaloniki, Greece (poster)
- Piskorski, M.; Krukowski, P.; Kozłowski, W.; Lutsyk, I.; Kowalczyk, D.A.; Dąbrowski, P.; Rogala, M.; Kowalczyk, P.J.; Klusek, Z. Spektroskopia Ramana w atmosferze gazu obojętnego oraz w warunkach ultrawysokiej próżni. *IX Krajowa Konferencja Nanotechnologii*, July 01 – 03 2019, Wrocław, Polska (poster)

oraz ponad 40 wystąpień konferencyjnych jako współautor.

Działalność organizacyjna

- Współorganizator międzynarodowej konferencji 36th European Conference on Surface Science" ECOSS-36, która odbyła się w dniach 28.08 – 1.09.2023 w Łodzi.
- Współorganizator krajowej konferencji 7th Polish Conference "Graphene and other 2D materials", która odbyła się w dniach 12 – 14.09.2022 w Łodzi.

LITERATURA

- Novoselov, K.S.; Geim, A.K.; Morozov, S. V; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V; Grigorieva, I. V; Firsov, A.A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science (1979)* 2004, *306*, 666–669, doi:10.1126/science.1102896.
- Novoselov, K.S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T.J.; Khotkevich, V. V; Morozov, S. V; Geim, A.K. Two-Dimensional Atomic Crystals. *Proc Natl Acad Sci U S A* 2005, *102*, 10451–10453, doi:10.1073/pnas.0502848102.
- 3. Geim, A.K.; Grigorieva, I. V Van Der Waals Heterostructures. *Nature* **2013**, *499*, 419–425, doi:10.1038/nature12385.
- Zhou, J.; Shen, L.; Costa, M.D.; Persson, K.A.; Ong, S.P.; Huck, P.; Lu, Y.; Ma, X.; Chen, Y.; Tang, H.; et al. 2DMatPedia, an Open Computational Database of Two-Dimensional Materials from Top-down and Bottom-up Approaches. *Sci Data* 2019, *6*, 86, doi:10.1038/s41597-019-0097-3.
- Shanmugam, V.; Mensah, R.A.; Babu, K.; Gawusu, S.; Chanda, A.; Tu, Y.; Neisiany, R.E.; Försth, M.; Sas, G.; Das, O. A Review of the Synthesis, Properties, and Applications of 2D Materials. *Particle & Particle Systems Characterization* 2022, *39*, doi:10.1002/ppsc.202200031.
- Kumbhakar, P.; Jayan, J.S.; Sreedevi Madhavikutty, A.; Sreeram, P.R.; Saritha, A.; Ito, T.; Tiwary,
 C.S. Prospective Applications of Two-Dimensional Materials beyond Laboratory Frontiers: A Review. *iScience* 2023, *26*, 106671, doi:10.1016/j.isci.2023.106671.
- Mannix, A.J.; Kiraly, B.; Hersam, M.C.; Guisinger, N.P. Synthesis and Chemistry of Elemental 2D Materials. *Nat Rev Chem* 2017, *1*, 0014, doi:10.1038/s41570-016-0014.
- 8. Fu, W.; Zhang, W. Hybrid AFM for Nanoscale Physicochemical Characterization: Recent Development and Emerging Applications. *Small* **2017**, *13*, doi:10.1002/smll.201603525.
- Gimzewski, J.K.; Joachim, C. Nanoscale Science of Single Molecules Using Local Probes. Science (1979) 1999, 283, 1683–1688, doi:10.1126/science.283.5408.1683.
- Xu, B.; Mao, N.; Zhao, Y.; Tong, L.; Zhang, J. Polarized Raman Spectroscopy for Determining Crystallographic Orientation of Low-Dimensional Materials. *J Phys Chem Lett* 2021, *12*, 7442– 7452, doi:10.1021/acs.jpclett.1c01889.

- Hao, Y.; Wang, Y.; Wang, L.; Ni, Z.; Wang, Z.; Wang, R.; Koo, C.K.; Shen, Z.; Thong, J.T.L. Probing Layer Number and Stacking Order of Few-Layer Graphene by Raman Spectroscopy. *Small* 2010, *6*, 195–200, doi:10.1002/smll.200901173.
- 12. Wu, J.; Xie, L. Structural Quantification for Graphene and Related Two-Dimensional Materials by Raman Spectroscopy. *Anal Chem* **2019**, *91*, 468–481, doi:10.1021/acs.analchem.8b04991.
- Likodimos, V.; Stergiopoulos, T.; Falaras, P.; Kunze, J.; Schmuki, P. Phase Composition, Size, Orientation, and Antenna Effects of Self-Assembled Anodized Titania Nanotube Arrays: A Polarized Micro-Raman Investigation. *The Journal of Physical Chemistry C* 2008, *112*, 12687– 12696, doi:10.1021/jp8027462.
- Wu, Z.; Ni, Z. Spectroscopic Investigation of Defects in Two-Dimensional Materials. Nanophotonics 2017, 6, 1219–1237, doi:10.1515/nanoph-2016-0151.
- Kukucska, G.; Koltai, J. Theoretical Investigation of Strain and Doping on the Raman Spectra of Monolayer MoS 2. *physica status solidi (b)* 2017, 254, doi:10.1002/pssb.201700184.
- Bruna, M.; Ott, A.K.; Ijäs, M.; Yoon, D.; Sassi, U.; Ferrari, A.C. Doping Dependence of the Raman Spectrum of Defected Graphene. ACS Nano 2014, 8, 7432–7441, doi:10.1021/nn502676g.
- Huang, M.; Yan, H.; Chen, C.; Song, D.; Heinz, T.F.; Hone, J. Phonon Softening and Crystallographic Orientation of Strained Graphene Studied by Raman Spectroscopy. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 2009, 106, 7304–7308, doi:10.1073/pnas.0811754106.
- Touzalin, T.; Joiret, S.; Lucas, I.T.; Maisonhaute, E. Electrochemical Tip-Enhanced Raman Spectroscopy Imaging with 8 nm Lateral Resolution. *Electrochem commun* 2019, *108*, 106557, doi:10.1016/j.elecom.2019.106557.
- Höppener, C.; Aizpurua, J.; Chen, H.; Gräfe, S.; Jorio, A.; Kupfer, S.; Zhang, Z.; Deckert, V. Tip-Enhanced Raman Scattering. *Nature Reviews Methods Primers* 2024, *4*, 47, doi:10.1038/s43586-024-00323-5.
- Garg, S.; Fix, J.P.; Krayev, A. V.; Flanery, C.; Colgrove, M.; Sulkanen, A.R.; Wang, M.; Liu, G.-Y.; Borys, N.J.; Kung, P. Nanoscale Raman Characterization of a 2D Semiconductor Lateral Heterostructure Interface. *ACS Nano* 2022, *16*, 340–350, doi:10.1021/acsnano.1c06595.
- 21. Handbook of Vacuum Technology; Jousten, K., Ed.; Wiley, 2016; ISBN 9783527413386.
- 22. Kittel C. Introduction to Solid State Physics; 8th Edition.; 2004; ISBN 978-0-471-41526-8.

- Christensen, P.A. Electrochemical Aspects of STM and Related Techniques. *Chem Soc Rev* 1992, 21, 197, doi:10.1039/cs9922100197.
- Polyakov, B.; Butanovs, E.; Ogurcovs, A.; Vlassov, S.; Zubkins, M.; Jonane, I.; Cintins, A.; Kalinko, A.; Kuzmin, A.; Purans, J. Understanding the Conversion Process of Magnetron-Deposited Thin Films of Amorphous ReO x to Crystalline ReO 3 upon Thermal Annealing. *Cryst Growth Des* 2020, 20, 6147–6156, doi:10.1021/acs.cgd.0c00848.
- Stemmler, E.A. Oxygen-18 Incorporation in NICI Mass Spectrometry: The Role of O2, H2O and Rhenium Oxides in Surface-Assisted Oxidation Reactions. *Int J Mass Spectrom Ion Process* 1995, 142, 177–193, doi:10.1016/0168-1176(95)04143-9.
- Hofmann, B.J.; Harms, R.G.; Schwaminger, S.P.; Reich, R.M.; Kühn, F.E. Reactivity of Re2O7 in Aromatic Solvents – Cleavage of a β-O-4 Lignin Model Substrate by Lewis-Acidic Rhenium Oxide Nanoparticles. *J Catal* 2019, *373*, 190–200, doi:10.1016/j.jcat.2019.03.042.
- 27. Born, M.; Wolf, E. *Principles of Optics*; Cambridge University Press, 2019; ISBN 9781108769914.
- 28. Misiewicz, J.; Podhorodecki, A.; Sęk, G. Optyczna Spektroskopia Nanostruktur; 2011;
- Valeur, B.; Berberan-Santos, M.N. A Brief History of Fluorescence and Phosphorescence before the Emergence of Quantum Theory. *J Chem Educ* 2011, *88*, 731–738, doi:10.1021/ed100182h.
- 30. Long, D.A. The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules; Wiley, 2002; ISBN 9780471490289.
- Light Scattering in Solids I; Cardona, M., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1983; Vol. 8; ISBN 978-3-540-11913-5.
- 32. Brillouin, L. Diffusion de La Lumière et Des Rayons X Par Un Corps Transparent Homogène. *Ann Phys (Paris)* **1922**, *9*, 88–122, doi:10.1051/anphys/192209170088.
- 33. Smekal, A. Zur Quantentheorie Der Dispersion. *Naturwissenschaften* **1923**, *11*, 873–875, doi:10.1007/BF01576902.
- Raman, C. V.; Krishnan, K.S. A New Type of Secondary Radiation. *Nature* 1928, *121*, 501–502, doi:10.1038/121501c0.
- 35. Raman, C. V. A Change of Wave-Length in Light Scattering. *Nature* **1928**, *121*, 619–619, doi:10.1038/121619b0.
- 36. Raman, C. V. A New Radiation. Indian J. Phys. 1928, 2, 387–398.

- 37. Landsberg G. S.; Mandelstam L. I. New Phenomenon in Scattering of Light (Preliminary Report). *Journal of the Russian Physico-Chemical Society, Physics Section* **1928**, *60*, 335.
- 38. Landsberg, G. and M.L. Eine Neue Erscheinung Bei Der Lichtzerstreuung in Krystallen. *Naturwissenschaften* **1928**, *16*, 557–558, doi:10.1007/BF01506807.
- Ivchenko, E.L.; Pikus, G.E. Light Scattering. In *Superlattices and Other Heterostructures*; 1997;
 Vol. 110, pp. 228–254.
- Scarponi, F.; Mattana, S.; Corezzi, S.; Caponi, S.; Comez, L.; Sassi, P.; Morresi, A.; Paolantoni, M.; Urbanelli, L.; Emiliani, C.; et al. High-Performance Versatile Setup for Simultaneous Brillouin-Raman Microspectroscopy. *Phys Rev X* 2017, 7, 031015, doi:10.1103/PhysRevX.7.031015.
- Traverso, A.J.; Thompson, J. V.; Steelman, Z.A.; Meng, Z.; Scully, M.O.; Yakovlev, V. V. Dual Raman-Brillouin Microscope for Chemical and Mechanical Characterization and Imaging. *Anal Chem* 2015, *87*, 7519–7523, doi:10.1021/acs.analchem.5b02104.
- 42. Placzek, G. *Rayleigh-Streuung Und Raman-Effekt. In Handbuch Der Radiologie.*; Akademische Verlagsgesellschaft: Leipzig, 1934; Vol. VI;
- 43. *Light Scattering Spectra of Solids*; Wright, G.B., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1969; ISBN 978-3-642-87359-1.
- 44. Wolverson, D. Raman Spectroscopy. In *Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures*; Elsevier, 2013; pp. 753–802.
- Jones, R.R.; Hooper, D.C.; Zhang, L.; Wolverson, D.; Valev, V.K. Raman Techniques: Fundamentals and Frontiers. *Nanoscale Res Lett* 2019, *14*, 231, doi:10.1186/s11671-019-3039-2.
- 46. Shipp, D.W.; Sinjab, F.; Notingher, I. Raman Spectroscopy: Techniques and Applications in the Life Sciences. *Adv Opt Photonics* **2017**, *9*, 315, doi:10.1364/AOP.9.000315.
- 47. Prince, R.C.; Frontiera, R.R.; Potma, E.O. Stimulated Raman Scattering: From Bulk to Nano. *Chem Rev* 2017, *117*, 5070–5094, doi:10.1021/acs.chemrev.6b00545.
- 48. Griffiths, D.J.; Schroeter, D.F. *Introduction to Quantum Mechanics*; 3rd ed.; Cambridge University Press: Cambridge, 2018; ISBN 9781107189638.
- 49. Hart, T.R.; Aggarwal, R.L.; Lax, B. Temperature Dependence of Raman Scattering in Silicon. *Phys Rev B* **1970**, *1*, 638–642, doi:10.1103/PhysRevB.1.638.

- 50. McCreery, R.L. Raman Spectroscopy for Chemical Analysis; Wiley, 2000; ISBN 9780471252870.
- 51. Marder, M.P. Condensed Matter Physics; Wiley, 2010; ISBN 9780470617984.
- Wondratschek, H. The Mathematical Theory of Symmetry in Solids. Representation Theory for Point Groups and Space Groups by C. J. Bradley and A. P. Cracknell. Acta Crystallographica Section A 1973, 29, 581–582, doi:10.1107/S0567739473001476.
- 53. Tuschel, D. Practical Group Theory and Raman Spectroscopy, Part I: Normal Vibrational Modes. *Spectroscopy* **2014**, *29*, 14.
- 54. Jain, A.; Ong, S.P.; Hautier, G.; Chen, W.; Richards, W.D.; Dacek, S.; Cholia, S.; Gunter, D.; Skinner, D.; Ceder, G.; et al. Commentary: The Materials Project: A Materials Genome Approach to Accelerating Materials Innovation. *APL Mater* **2013**, *1*, 011002, doi:10.1063/1.4812323.
- Wu, B.R. Vibrational Properties of Si and Ge under High Pressures. *Chinese Journal of Physics* 2006, 44, 454–466.
- Iatsunskyi, I.; Nowaczyk, G.; Jurga, S.; Fedorenko, V.; Pavlenko, M.; Smyntyna, V. One and Two-Phonon Raman Scattering from Nanostructured Silicon. *Optik (Stuttg)* 2015, *126*, 1650– 1655, doi:10.1016/j.ijleo.2015.05.088.
- 57. Struve, W.S. Fundamentals of Molecular Spectroscopy. 1989.
- Jain, V.; Biesinger, M.C.; Linford, M.R. The Gaussian-Lorentzian Sum, Product, and Convolution (Voigt) Functions in the Context of Peak Fitting X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Narrow Scans. *Appl Surf Sci* 2018, 447, 548–553, doi:10.1016/j.apsusc.2018.03.190.
- 59. J. Michael Hollas Modern Spectroscopy; 2004;
- 60. Asher, S.A. Ultraviolet Raman Spectrometry. In *Handbook of Vibrational Spectroscopy*; Griffiths, P.R., Ed.; Wiley, 2001.
- 61. *Practical Raman Spectroscopy*; Gardiner, D.J., Graves, P.R., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1989; ISBN 978-3-540-50254-8.
- 62. Álvarez-Puebla, R.A. Effects of the Excitation Wavelength on the SERS Spectrum. *J Phys Chem Lett* **2012**, *3*, 857–866, doi:10.1021/jz201625j.
- 63. *Handbook Of Biological Confocal Microscopy*; Pawley, J.B., Ed.; Springer US: Boston, MA, 2006; ISBN 978-0-387-25921-5.
- 64. Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy; Elsevier, 2009; ISBN 9780444527790.

- He, Q.; Zhang, Y.; Yang, Z.; Dong, J.; Lin, X.; Li, J. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Principles, Methods, and Applications in Energy Systems. *Chin J Chem* 2023, *41*, 355–369, doi:10.1002/cjoc.202200535.
- Krukowski, P.; Hattori, T.; Okada, M.; Piskorski, M.; Lutsyk, I.; Saito, A.; Osuga, H.; Kuwahara, Y. Study of Stereochemical Crystallization of Racemic Mixtures of [5] and [7]Thiaheterohelicene Molecules on Ag(111) Surface by Scanning Tunneling Microscopy and Raman Scattering Spectroscopy. *Appl Surf Sci* 2022, 589, 152860, doi:10.1016/j.apsusc.2022.152860.
- Li, Q.; Zhou, Q.; Shi, L.; Chen, Q.; Wang, J. Recent Advances in Oxidation and Degradation Mechanisms of Ultrathin 2D Materials under Ambient Conditions and Their Passivation Strategies. *J Mater Chem A Mater* 2019, 7, 4291–4312, doi:10.1039/C8TA10306B.
- Sun, L.; Chen, C.; Zhang, Q.; Sohrt, C.; Zhao, T.; Xu, G.; Wang, J.; Wang, D.; Rossnagel, K.;
 Gu, L.; et al. Suppression of the Charge Density Wave State in Two-Dimensional 1 *T* -TiSe ₂ by Atmospheric Oxidation. *Angewandte Chemie International Edition* 2017, *56*, 8981–8985, doi:10.1002/anie.201612605.
- Long, E.; O'Brien, S.; Lewis, E.A.; Prestat, E.; Downing, C.; Cucinotta, C.S.; Sanvito, S.; Haigh,
 S.J.; Nicolosi, V. An in Situ and Ex Situ TEM Study into the Oxidation of Titanium (IV) Sulphide.
 NPJ 2D Mater Appl 2017, 1, 22, doi:10.1038/s41699-017-0024-4.
- Budania, P.; Baine, P.; Montgomery, J.; McGeough, C.; Cafolla, T.; Modreanu, M.; McNeill, D.; Mitchell, N.; Hughes, G.; Hurley, P. Long-Term Stability of Mechanically Exfoliated MoS2 Flakes. MRS Commun 2017, 7, 813–818, doi:10.1557/mrc.2017.105.
- 71. Gao, J.; Li, B.; Tan, J.; Chow, P.; Lu, T.-M.; Koratkar, N. Aging of Transition Metal Dichalcogenide Monolayers. *ACS Nano* **2016**, *10*, 2628–2635, doi:10.1021/acsnano.5b07677.
- Chae, S.H.; Jin, Y.; Kim, T.S.; Chung, D.S.; Na, H.; Nam, H.; Kim, H.; Perello, D.J.; Jeong, H.Y.;
 Ly, T.H.; et al. Oxidation Effect in Octahedral Hafnium Disulfide Thin Film. ACS Nano 2016, 10, 1309–1316, doi:10.1021/acsnano.5b06680.
- Wood, J.D.; Wells, S.A.; Jariwala, D.; Chen, K.-S.; Cho, E.; Sangwan, V.K.; Liu, X.; Lauhon, L.J.; Marks, T.J.; Hersam, M.C. Effective Passivation of Exfoliated Black Phosphorus Transistors against Ambient Degradation. *Nano Lett* 2014, *14*, 6964–6970, doi:10.1021/nl5032293.
- Edmonds, M.T.; Tadich, A.; Carvalho, A.; Ziletti, A.; O'Donnell, K.M.; Koenig, S.P.; Coker, D.F.; Özyilmaz, B.; Neto, A.H.C.; Fuhrer, M.S. Creating a Stable Oxide at the Surface of Black Phosphorus. ACS Appl Mater Interfaces 2015, 7, 14557–14562, doi:10.1021/acsami.5b01297.

- Castellanos-Gomez, A.; Vicarelli, L.; Prada, E.; Island, J.O.; Narasimha-Acharya, K.L.; Blanter, S.I.; Groenendijk, D.J.; Buscema, M.; Steele, G.A.; Alvarez, J. V; et al. Isolation and Characterization of Few-Layer Black Phosphorus. 2d Mater 2014, 1, 025001, doi:10.1088/2053-1583/1/2/025001.
- Han, Y.; Lupitskyy, R.; Chou, T.-M.; Stafford, C.M.; Du, H.; Sukhishvili, S. Effect of Oxidation on Surface-Enhanced Raman Scattering Activity of Silver Nanoparticles: A Quantitative Correlation. *Anal Chem* 2011, *83*, 5873–5880, doi:10.1021/ac2005839.
- Michieli, N.; Pilot, R.; Russo, V.; Scian, C.; Todescato, F.; Signorini, R.; Agnoli, S.; Cesca, T.;
 Bozio, R.; Mattei, G. Oxidation Effects on the SERS Response of Silver Nanoprism Arrays. *RSC Adv* 2017, 7, 369–378, doi:10.1039/C6RA26307K.
- Matikainen, A.; Nuutinen, T.; Itkonen, T.; Heinilehto, S.; Puustinen, J.; Hiltunen, J.; Lappalainen, J.; Karioja, P.; Vahimaa, P. Atmospheric Oxidation and Carbon Contamination of Silver and Its Effect on Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS). *Sci Rep* 2016, *6*, 37192, doi:10.1038/srep37192.
- 79. Liu, H.; Zhang, L.; Lang, X.; Yamaguchi, Y.; Iwasaki, H.; Inouye, Y.; Xue, Q.; Chen, M. Single Molecule Detection from a Large-Scale SERS-Active Au79Ag21 Substrate. *Sci Rep* 2011, *1*, 112, doi:10.1038/srep00112.
- Hu, L.-W.; Liu, X.; Le, G.-M.; Li, J.-F.; Qu, F.-S.; Lu, S.-Y.; Qi, L. Morphology Evolution and SERS Activity of the Nanoporous Au Prepared by Dealloying Sputtered Au-Ag Film. *Physica B Condens Matter* 2019, *558*, 49–53, doi:10.1016/j.physb.2019.01.019.
- Lyutakov, O.; Kalachyova, Y.; Svorcik, V. Repeated Temperature and Humidity Stability of SERS-Active Periodical Silver Nanostructure. In Proceedings of the Proceedings of Eurosensors 2017, Paris, France, 3–6 September 2017; MDPI: Basel Switzerland, August 8 2017; p. 317.
- Schneider, C.A.; Rasband, W.S.; Eliceiri, K.W. NIH Image to ImageJ: 25 Years of Image Analysis. *Nat Methods* 2012, *9*, 671–675, doi:10.1038/nmeth.2089.
- Jiang, X.; Kim, K.; Zhang, S.; Johnson, J.; Salazar, G. High-Temperature Piezoelectric Sensing. Sensors 2013, 14, 144–169, doi:10.3390/s140100144.
- Feenstra, R.M. Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy of Gold on the GaAs(110) Surface. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena 1989, 7, 925–930, doi:10.1116/1.584582.

- Yothers, M.P.; Browder, A.E.; Bumm, L.A. Real-Space Post-Processing Correction of Thermal Drift and Piezoelectric Actuator Nonlinearities in Scanning Tunneling Microscope Images. *Review of Scientific Instruments* 2017, 88, doi:10.1063/1.4974271.
- Peng, J.; Chen, X. A Survey of Modeling and Control of Piezoelectric Actuators. *Modern Mechanical Engineering* 2013, 03, 1–20, doi:10.4236/mme.2013.31001.
- Devasia, S.; Eleftheriou, E.; Moheimani, S.O.R. A Survey of Control Issues in Nanopositioning. *IEEE Transactions on Control Systems Technology* 2007, 15, 802–823, doi:10.1109/TCST.2007.903345.
- Liu, Y.; Shan, J.; Gabbert, U.; Qi, N. Hysteresis and Creep Modeling and Compensation for a Piezoelectric Actuator Using a Fractional-Order Maxwell Resistive Capacitor Approach. *Smart Mater Struct* 2013, 22, 115020, doi:10.1088/0964-1726/22/11/115020.
- 89. Koops, K.R.; Scholte, P.M.L.O.; de Koning, W.L. Observation of Zero Creep in Piezoelectric Actuators. *Appl Phys A Mater Sci Process* **1999**, *68*, 691–697, doi:10.1007/s003390050962.
- 90. Rouschias, G. Recent Advances in the Chemistry of Rhenium. *Chem Rev* 1974, 74, 531–566, doi:10.1021/cr60291a002.
- Andriopoulou, C.; Anastasiou, I.; Boghosian, S. Di-Oxo and Tri-Oxo Re(VII)-Oxosulfato Complexes in the Re2O7-K2S2O7 Molten System. Molecular Structure, Vibrational Properties and Temperature-Dependent Interconversion. *Vib Spectrosc* 2019, 100, 14–21, doi:10.1016/j.vibspec.2018.10.012.
- Krebs, B.; Mueller, A.; Beyer, H.H. Crystal Structure of Rhenium(VII) Oxide. *Inorg Chem* 1969, 8, 436–443, doi:10.1021/ic50073a006.
- 93. Lawler, K. V.; Childs, B.C.; Mast, D.S.; Czerwinski, K.R.; Sattelberger, A.P.; Poineau, F.; Forster,
 P.M. Molecular and Electronic Structures of M2O7 (M = Mn, Tc, Re). *Inorg Chem* 2017, 56, 2448–2458, doi:10.1021/acs.inorgchem.6b02503.
- Beattie, I.R.; Ozin, G.A. Vibrational Spectrum of Gaseous, Liquid, and Solid Re2O7. Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical 1969, 2615, doi:10.1039/j19690002615.
- 95. Cheng, N.; Chou, I.-M.; Wan, Y.; Wang, R.; Zhang, H.; Chen, Y. The Intrinsic Effects of Using Rhenium Gaskets in Hydrothermal Diamond Anvil Cell Experiments on Background Fluorescence, Contamination, and Redox Control. *Chem Geol* 2023, 632, 121535, doi:10.1016/j.chemgeo.2023.121535.

- Purans, J.; Kuzmin, A.; Cazzanelli, E.; Mariotto, G. Disorder-Induced Raman Scattering in Rhenium Trioxide (ReO3). *Journal of Physics: Condensed Matter* 2007, 19, 226206, doi:10.1088/0953-8984/19/22/226206.
- 97. Liu, X.; Xie, Y.; Li, Y.; Hao, M.; Chen, Z.; Yang, H.; Waterhouse, G.I.N.; Ma, S.; Wang, X. Functional Carbon Capsules Supporting Ruthenium Nanoclusters for Efficient Electrocatalytic
 ⁹⁹ TcO 4 ⁻/ReO ⁴ ⁻ Removal from Acidic and Alkaline Nuclear Wastes. *Advanced Science* 2023, 10, doi:10.1002/advs.202303536.
- 98. Purans, J.; Kuzmin, A.; Kalendarev, R.; Cazzanelli, E.; Castriota, M. Structural Characterization of Mixed Ta-Re Oxide Films. *Solid State Ion* 2006, 177, 1887–1891, doi:10.1016/j.ssi.2006.07.018.
- 99. Castriota, M.; Cazzanelli, E.; Das, G.; Kalendarev, R.; Kuzmin, A.; Marino, S.; Mariotto, G.; Purans, J.; Scaramuzza, N. Proton Presence and Motion in Rhenium-Oxide Films and Their Application to Liquid-Crystalline Cells. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 2007, 474, 1– 15, doi:10.1080/15421400701693435.
- Lacheen, H.S.; Cordeiro, P.J.; Iglesia, E. Structure and Catalytic Function of Re-Oxo Species Grafted onto H-MFI Zeolite by Sublimation of Re2O7. *J Am Chem Soc* 2006, *128*, 15082–15083, doi:10.1021/ja065832x.
- Chua, Y.T.; Stair, P.C.; Wachs, I.E. A Comparison of Ultraviolet and Visible Raman Spectra of Supported Metal Oxide Catalysts. *J Phys Chem B* 2001, 105, 8600–8606, doi:10.1021/jp011366g.
- Pura, J.L. Optical and Electrical Properties of Low-Dimensional Crystalline Materials: A Review. *Crystals (Basel)* 2023, 13, 108, doi:10.3390/cryst13010108.
- Roy, P.; Chen, P.-C.; Periasamy, A.P.; Chen, Y.-N.; Chang, H.-T. Photoluminescent Carbon Nanodots: Synthesis, Physicochemical Properties and Analytical Applications. *Materials Today* 2015, 18, 447–458, doi:10.1016/j.mattod.2015.04.005.
- 104. Mir, I.A.; Radhakrishanan, V.S.; Rawat, K.; Prasad, T.; Bohidar, H.B. Bandgap Tunable AgInS Based Quantum Dots for High Contrast Cell Imaging with Enhanced Photodynamic and Antifungal Applications. *Sci Rep* 2018, *8*, 9322, doi:10.1038/s41598-018-27246-y.
- 105. Zhu, Y.; Liu, X.; Yeung, K.W.K.; Chu, P.K.; Wu, S. Biofunctionalization of Carbon Nanotubes/Chitosan Hybrids on Ti Implants by Atom Layer Deposited ZnO Nanostructures. *Appl Surf Sci* 2017, 400, 14–23, doi:10.1016/j.apsusc.2016.12.158.

- 106. Wu, J.-M.; Shih, H.C.; Wu, W.-T.; Tseng, Y.-K.; Chen, I.-C. Thermal Evaporation Growth and the Luminescence Property of TiO2 Nanowires. J Cryst Growth 2005, 281, 384–390, doi:10.1016/j.jcrysgro.2005.04.018.
- Huang, Z.; Zhou, A.; Wu, J.; Chen, Y.; Lan, X.; Bai, H.; Li, L. Bottom-Up Preparation of Ultrathin 2D Aluminum Oxide Nanosheets by Duplicating Graphene Oxide. *Advanced Materials* 2016, 28, 1703–1708, doi:10.1002/adma.201504484.
- 108. Li, Z.; Hong, E.; Zhang, X.; Deng, M.; Fang, X. Perovskite-Type 2D Materials for High-Performance Photodetectors. J Phys Chem Lett 2022, 13, 1215–1225, doi:10.1021/acs.jpclett.1c04225.
- Büchner, C.; Heyde, M. Two-Dimensional Silica Opens New Perspectives. *Prog Surf Sci* 2017, 92, 341–374, doi:10.1016/j.progsurf.2017.09.001.
- Islam, M.A.; Serles, P.; Kumral, B.; Demingos, P.G.; Qureshi, T.; Meiyazhagan, A.; Puthirath, A.B.; Abdullah, M.S. Bin; Faysal, S.R.; Ajayan, P.M.; et al. Exfoliation Mechanisms of 2D Materials and Their Applications. *Appl Phys Rev* 2022, *9*, doi:10.1063/5.0090717.
- Huo, C.; Yan, Z.; Song, X.; Zeng, H. 2D Materials via Liquid Exfoliation: A Review on Fabrication and Applications. *Sci Bull (Beijing)* 2015, *60*, 1994–2008, doi:10.1007/s11434-015-0936-3.
- Rinaldi, R.; Cingolani, R.; Lepore, M.; Ferrara, M.; Catalano, I.M.; Rossi, F.; Rota, L.; Molinari,
 E.; Lugli, P.; Marti, U.; et al. Exciton Binding Energy in GaAs V-Shaped Quantum Wires. *Phys Rev Lett* 1994, *73*, 2899–2902, doi:10.1103/PhysRevLett.73.2899.
- Nair, R.R.; Ren, W.; Jalil, R.; Riaz, I.; Kravets, V.G.; Britnell, L.; Blake, P.; Schedin, F.; Mayorov, A.S.; Yuan, S.; et al. Fluorographene: A Two-Dimensional Counterpart of Teflon. *Small* 2010, *6*, 2877–2884, doi:10.1002/smll.201001555.
- Manzeli, S.; Ovchinnikov, D.; Pasquier, D.; Yazyev, O. V.; Kis, A. 2D Transition Metal Dichalcogenides. *Nat Rev Mater* 2017, *2*, 17033, doi:10.1038/natrevmats.2017.33.
- 115. Gong, C.; Zhang, Y.; Chen, W.; Chu, J.; Lei, T.; Pu, J.; Dai, L.; Wu, C.; Cheng, Y.; Zhai, T.; et al. Electronic and Optoelectronic Applications Based on 2D Novel Anisotropic Transition Metal Dichalcogenides. *Advanced Science* 2017, *4*, doi:10.1002/advs.201700231.
- 116. Eda, G.; Fanchini, G.; Chhowalla, M. Large-Area Ultrathin Films of Reduced Graphene Oxide as a Transparent and Flexible Electronic Material. *Nat Nanotechnol* 2008, *3*, 270–274, doi:10.1038/nnano.2008.83.

- 117. Das, S.; Sebastian, A.; Pop, E.; McClellan, C.J.; Franklin, A.D.; Grasser, T.; Knobloch, T.; Illarionov, Y.; Penumatcha, A. V.; Appenzeller, J.; et al. Transistors Based on Two-Dimensional Materials for Future Integrated Circuits. *Nat Electron* 2021, *4*, 786–799, doi:10.1038/s41928-021-00670-1.
- Wang, Y.; Sarkar, S.; Yan, H.; Chhowalla, M. Critical Challenges in the Development of Electronics Based on Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides. *Nat Electron* 2024, 7, 638–645, doi:10.1038/s41928-024-01210-3.
- 119. Hu, Z.; Wu, Z.; Han, C.; He, J.; Ni, Z.; Chen, W. Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides: Interface and Defect Engineering. *Chem Soc Rev* 2018, 47, 3100–3128, doi:10.1039/C8CS00024G.
- Atatüre, M.; Englund, D.; Vamivakas, N.; Lee, S.-Y.; Wrachtrup, J. Material Platforms for Spin-Based Photonic Quantum Technologies. *Nat Rev Mater* 2018, *3*, 38–51, doi:10.1038/s41578-018-0008-9.
- 121. Ou, M.; Wang, X.; Yu, L.; Liu, C.; Tao, W.; Ji, X.; Mei, L. The Emergence and Evolution of Borophene. *Advanced Science* 2021, 8, doi:10.1002/advs.202001801.
- 122. Zhang, Z.; Yang, Y.; Gao, G.; Yakobson, B.I. Two-Dimensional Boron Monolayers Mediated by Metal Substrates. *Angewandte Chemie International Edition* 2015, 54, 13022–13026, doi:10.1002/anie.201505425.
- Ng, S.; Pumera, M. 2D Functionalized Germananes: Synthesis and Applications. *Advanced Materials* 2023, 35, doi:10.1002/adma.202207196.
- 124. Lim, R.R.X.; Sofer, Z.; Bonanni, A. Functionalized 2D Germanene and Its Derivatives for Electrochemical Detection of Gut-Derived Metabolites in Human Serum. In Proceedings of the CSAC 2023; MDPI: Basel Switzerland, September 26 2023; p. 45.
- Xu, M.; Liang, T.; Shi, M.; Chen, H. Graphene-Like Two-Dimensional Materials. *Chem Rev* 2013, 113, 3766–3798, doi:10.1021/cr300263a.
- 126. Das, D.K.; Singh, S.K. Plumbene: A New 2D-Material Resembling Graphene. In; 2019; pp. 193– 197.
- 127. Li, L.; Yu, Y.; Ye, G.J.; Ge, Q.; Ou, X.; Wu, H.; Feng, D.; Chen, X.H.; Zhang, Y. Black Phosphorus Field-Effect Transistors. *Nat Nanotechnol* 2014, 9, 372–377, doi:10.1038/nnano.2014.35.
- Benzidi, H.; Lakhal, M.; Garara, M.; Abdellaoui, M.; Benyoussef, A.; El kenz, A.; Mounkachi,O. Arsenene Monolayer as an Outstanding Anode Material for (Li/Na/Mg)-Ion Batteries: Density

Functional Theory. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**, *21*, 19951–19962, doi:10.1039/C9CP03230D.

- Märkl, T.; Kowalczyk, P.J.; Le Ster, M.; Mahajan, I. V; Pirie, H.; Ahmed, Z.; Bian, G.; Wang, X.;
 Chiang, T.-C.; Brown, S.A. Engineering Multiple Topological Phases in Nanoscale Van Der
 Waals Heterostructures: Realisation of *α* -Antimonene. 2d Mater 2017, 5, 011002, doi:10.1088/2053-1583/aa8d8e.
- Kowalczyk, P.J.; Mahapatra, O.; Le Ster, M.; Brown, S.A.; Bian, G.; Wang, X.; Chiang, T.-C. Single Atomic Layer Allotrope of Bismuth with Rectangular Symmetry. *Phys Rev B* 2017, *96*, 205434, doi:10.1103/PhysRevB.96.205434.
- Molaei, M.J.; Younas, M.; Rezakazemi, M. A Comprehensive Review on Recent Advances in Two-Dimensional (2D) Hexagonal Boron Nitride. ACS Appl Electron Mater 2021, 3, 5165– 5187, doi:10.1021/acsaelm.1c00720.
- 132. Gogotsi, Y.; Huang, Q. MXenes: Two-Dimensional Building Blocks for Future Materials and Devices. *ACS Nano* **2021**, *15*, 5775–5780, doi:10.1021/acsnano.1c03161.
- 133. Kowalczyk, D.A.; Rogala, M.; Szałowski, K.; Kozłowski, W.; Lutsyk, I.; Piskorski, M.; Krukowski, P.; Dąbrowski, P.; Belić, D.; Cichomski, M.; et al. Local Electronic Structure of Stable Monolayers of α-MoO3-x Grown on Graphite Substrate. 2d Mater 2021, 8, 025005, doi:10.1088/2053-1583/abcf10.
- 134. Khan, M.M. Introduction and Fundamentals of Chalcogenides and Chalcogenides-Based Nanomaterials. In *Chalcogenide-Based Nanomaterials as Photocatalysts*; Elsevier, 2021; pp. 1– 6.
- 135. Kim, J.-H.; Kulish, Vadym. V.; Wu, S.; Wu, P.; Shi, Y.; Osada, M.; Kim, H.W.; Kim, S.S. Layer-Dependent Stability of 2D Mica Nanosheets. *Sci Rep* 2023, *13*, 7880, doi:10.1038/s41598-023-34465-5.
- Liu, T.; Zhou, H.; Graham, N.; Yu, W.; Sun, K. 2D Kaolin Ultrafiltration Membrane with Ultrahigh Flux for Water Purification. *Water Res* 2019, 156, 425–433, doi:10.1016/j.watres.2019.03.050.
- Qian, X.; Liu, J.; Fu, L.; Li, J. Quantum Spin Hall Effect in Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides. *Science (1979)* 2014, *346*, 1344–1347, doi:10.1126/science.1256815.
- Lee, C.-H.; Silva, E.C.; Calderin, L.; Nguyen, M.A.T.; Hollander, M.J.; Bersch, B.; Mallouk, T.E.; Robinson, J.A. Tungsten Ditelluride: A Layered Semimetal. *Sci Rep* 2015, *5*, 10013, doi:10.1038/srep10013.

- 139. Splendiani, A.; Sun, L.; Zhang, Y.; Li, T.; Kim, J.; Chim, C.-Y.; Galli, G.; Wang, F. Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS2. *Nano Lett* 2010, 10, 1271–1275, doi:10.1021/nl903868w.
- 140. Zhang, X.; Qiao, X.-F.; Shi, W.; Wu, J.-B.; Jiang, D.-S.; Tan, P.-H. Phonon and Raman Scattering of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides from Monolayer, Multilayer to Bulk Material. *Chem Soc Rev* 2015, 44, 2757–2785, doi:10.1039/C4CS00282B.
- Molina-Sánchez, A.; Wirtz, L. Phonons in Single-Layer and Few-Layer MoS2 and WS2. *Phys Rev B* 2011, *84*, 155413, doi:10.1103/PhysRevB.84.155413.
- 142. Lutsyk, I.; Rogala, M.; Dabrowski, P.; Krukowski, P.; Kowalczyk, P.J.; Busiakiewicz, A.; Kowalczyk, D.A.; Lacinska, E.; Binder, J.; Olszowska, N.; et al. Electronic Structure of Commensurate, Nearly Commensurate, and Incommensurate Phases of 1T–TaS2 by Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy, Scanning Tunneling Spectroscopy, and Density Functional Theory. *Phys Rev B* 2018, *98*, 195425, doi:10.1103/PhysRevB.98.195425.
- Lutsyk, I.; Szalowski, K.; Krukowski, P.; Dabrowski, P.; Rogala, M.; Kozlowski, W.; Le Ster, M.; Piskorski, M.; Kowalczyk, D.A.; Rys, W.; et al. Influence of Structural Defects on Charge Density Waves in 1T-TaS2. *Nano Res* 2023, *16*, 11528–11539, doi:10.1007/s12274-023-5876-7.
- 144. Lacinska, E.M.; Furman, M.; Binder, J.; Lutsyk, I.; Kowalczyk, P.J.; Stepniewski, R.; Wysmolek,
 A. Raman Optical Activity of 1T-TaS2. *Nano Lett* 2022, 22, 2835–2842,
 doi:10.1021/acs.nanolett.1c04990.
- 145. Lazar, P.; Martincová, J.; Otyepka, M. Structure, Dynamical Stability, and Electronic Properties of Phases in TaS2 from a High-Level Quantum Mechanical Calculation. *Phys Rev B* 2015, *92*, 224104, doi:10.1103/PhysRevB.92.224104.
- 146. Hirata, T.; Ohuchi, F.S. Temperature Dependence of the Raman Spectra of 1T-TaS2. *Solid State Commun* 2001, *117*, 361–364, doi:10.1016/S0038-1098(00)00468-3.
- 147. Albertini, O.R.; Zhao, R.; McCann, R.L.; Feng, S.; Terrones, M.; Freericks, J.K.; Robinson, J.A.; Liu, A.Y. Zone-Center Phonons of Bulk, Few-Layer, and Monolayer 1T–TaS2 : Detection of Commensurate Charge Density Wave Phase through Raman Scattering. *Phys Rev B* 2016, *93*, 214109, doi:10.1103/PhysRevB.93.214109.
- Tsipas, P.; Fragkos, S.; Tsoutsou, D.; Alvarez, C.; Sant, R.; Renaud, G.; Okuno, H.; Dimoulas, A. Direct Observation at Room Temperature of the Orthorhombic Weyl Semimetal Phase in Thin Epitaxial MoTe2. *Adv Funct Mater* 2018, *28*, doi:10.1002/adfm.201802084.

- 149. Ueno, K.; Fukushima, K. Changes in Structure and Chemical Composition of α-MoTe2 and β-MoTe2 during Heating in Vacuum Conditions. *Applied Physics Express* 2015, *8*, 095201, doi:10.7567/APEX.8.095201.
- Duerloo, K.-A.N.; Li, Y.; Reed, E.J. Structural Phase Transitions in Two-Dimensional Mo- and W-Dichalcogenide Monolayers. *Nat Commun* 2014, *5*, 4214, doi:10.1038/ncomms5214.
- 151. Deng, Y.; Zhao, X.; Zhu, C.; Li, P.; Duan, R.; Liu, G.; Liu, Z. MoTe2: Semiconductor or Semimetal? ACS Nano 2021, 15, 12465–12474, doi:10.1021/acsnano.1c01816.
- 152. Tsipas, P.; Fragkos, S.; Tsoutsou, D.; Alvarez, C.; Sant, R.; Renaud, G.; Okuno, H.; Dimoulas, A. Direct Observation at Room Temperature of the Orthorhombic Weyl Semimetal Phase in Thin Epitaxial MoTe 2. *Adv Funct Mater* 2018, 28, doi:10.1002/adfm.201802084.
- 153. Cui, X.; Yan, X.; Wang, B.; Cai, Y. Phononic Transport in 1T'-MoTe2: Anisotropic Structure with an Isotropic Lattice Thermal Conductivity. *Appl Surf Sci* 2023, 608, 155238, doi:10.1016/j.apsusc.2022.155238.
- 154. Beams, R.; Cançado, L.G.; Krylyuk, S.; Kalish, I.; Kalanyan, B.; Singh, A.K.; Choudhary, K.; Bruma, A.; Vora, P.M.; Tavazza, F.; et al. Characterization of Few-Layer 1T' MoTe2 by Polarization-Resolved Second Harmonic Generation and Raman Scattering. ACS Nano 2016, 10, 9626–9636, doi:10.1021/acsnano.6b05127.
- 155. Ma, X.; Guo, P.; Yi, C.; Yu, Q.; Zhang, A.; Ji, J.; Tian, Y.; Jin, F.; Wang, Y.; Liu, K.; et al. Raman Scattering in the Transition-Metal Dichalcogenides of 1T'-MoTe2, Td-MoTe2, and Td-WTe2. *Phys Rev B* 2016, 94, 214105, doi:10.1103/PhysRevB.94.214105.
- Peng, B.; Zhang, H.; Chen, W.; Hou, B.; Qiu, Z.-J.; Shao, H.; Zhu, H.; Monserrat, B.; Fu, D.;
 Weng, H.; et al. Sub-Picosecond Photo-Induced Displacive Phase Transition in Two-Dimensional MoTe2. NPJ 2D Mater Appl 2020, 4, 14, doi:10.1038/s41699-020-0147-x.
- Soluyanov, A.A.; Gresch, D.; Wang, Z.; Wu, Q.; Troyer, M.; Dai, X.; Bernevig, B.A. Type-II Weyl Semimetals. *Nature* 2015, *527*, 495–498, doi:10.1038/nature15768.
- 158. Liu, G.; Sun, H.Y.; Zhou, J.; Li, Q.F.; Wan, X.-G. First-Principles Study of Lattice Thermal Conductivity of Td–WTe2. *New J Phys* 2016, *18*, 033017, doi:10.1088/1367-2630/18/3/033017.
- 159. Kim, Y.; Jhon, Y.I.; Park, J.; Kim, J.H.; Lee, S.; Jhon, Y.M. Anomalous Raman Scattering and Lattice Dynamics in Mono- and Few-Layer WTe2. *Nanoscale* 2016, *8*, 2309–2316, doi:10.1039/C5NR06098B.
- 160. Jana, M.K.; Singh, A.; Late, D.J.; Rajamathi, C.R.; Biswas, K.; Felser, C.; Waghmare, U. V; Rao, C.N.R. A Combined Experimental and Theoretical Study of the Structural, Electronic and

Vibrational Properties of Bulk and Few-Layer Td-WTe2. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2015**, *27*, 285401, doi:10.1088/0953-8984/27/28/285401.

- Jiang, Y.C.; Gao, J.; Wang, L. Raman Fingerprint for Semi-Metal WTe2 Evolving from Bulk to Monolayer. *Sci Rep* 2016, *6*, 19624, doi:10.1038/srep19624.
- Ma, J.; Chen, Y.; Han, Z.; Li, W. Strong Anisotropic Thermal Conductivity of Monolayer WTe2. 2d Mater 2016, 3, 045010, doi:10.1088/2053-1583/3/4/045010.
- 163. Introductory Raman Spectroscopy; Elsevier, 2003; ISBN 9780122541056.
- 164. Cong, X.; Liu, X.-L.; Lin, M.-L.; Tan, P.-H. Application of Raman Spectroscopy to Probe Fundamental Properties of Two-Dimensional Materials. NPJ 2D Mater Appl 2020, 4, 13, doi:10.1038/s41699-020-0140-4.
- 165. Zhao, X.; Li, Z.; Wu, S.; Lu, M.; Xie, X.; Zhan, D.; Yan, J. Raman Spectroscopy Application in Anisotropic 2D Materials. *Adv Electron Mater* **2024**, *10*, doi:10.1002/aelm.202300610.
- Ferrari, A.C.; Basko, D.M. Raman Spectroscopy as a Versatile Tool for Studying the Properties of Graphene. *Nat Nanotechnol* 2013, *8*, 235–246, doi:10.1038/nnano.2013.46.
- Malard, L.M.; Pimenta, M.A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M.S. Raman Spectroscopy in Graphene. *Phys Rep* 2009, 473, 51–87, doi:10.1016/j.physrep.2009.02.003.
- 168. Zhang, X.; Han, W.P.; Wu, J.B.; Milana, S.; Lu, Y.; Li, Q.Q.; Ferrari, A.C.; Tan, P.H. Raman Spectroscopy of Shear and Layer Breathing Modes in Multilayer MoS2. *Phys Rev B* 2013, *87*, 115413, doi:10.1103/PhysRevB.87.115413.
- 169. Wang, Q.; Guo, J.; Ding, Z.; Qi, D.; Jiang, J.; Wang, Z.; Chen, W.; Xiang, Y.; Zhang, W.; Wee, A.T.S. Fabry–Perot Cavity-Enhanced Optical Absorption in Ultrasensitive Tunable Photodiodes Based on Hybrid 2D Materials. *Nano Lett* 2017, *17*, 7593–7598, doi:10.1021/acs.nanolett.7b03579.
- 170. Huang, X.; Feng, X.; Chen, L.; Wang, L.; Tan, W.C.; Huang, L.; Ang, K.-W. Fabry-Perot Cavity Enhanced Light-Matter Interactions in Two-Dimensional van Der Waals Heterostructure. *Nano Energy* 2019, 62, 667–673, doi:10.1016/j.nanoen.2019.05.090.
- 171. Wang, H.M.; Wu, Y.H.; Ni, Z.H.; Shen, Z.X. Electronic Transport and Layer Engineering in Multilayer Graphene Structures. *Appl Phys Lett* 2008, 92, doi:10.1063/1.2840713.
- 172. Van Velson, N.; Zobeiri, H.; Wang, X. Thickness-Dependent Raman Scattering from Thin-Film Systems. *The Journal of Physical Chemistry C* 2023, *127*, 2995–3004, doi:10.1021/acs.jpcc.2c06353.

- Kwak, J.Y. Absorption Coefficient Estimation of Thin MoS2 Film Using Attenuation of Silicon Substrate Raman Signal. *Results Phys* 2019, *13*, 102202, doi:10.1016/j.rinp.2019.102202.
- 174. Wang, X.; Liu, H.; Wu, J.; Lin, J.; He, W.; Wang, H.; Shi, X.; Suenaga, K.; Xie, L. Chemical Growth of 1 *T* -TaS ₂ Monolayer and Thin Films: Robust Charge Density Wave Transitions and High Bolometric Responsivity. *Advanced Materials* **2018**, *30*, doi:10.1002/adma.201800074.
- 175. Zhou, L.; Huang, S.; Tatsumi, Y.; Wu, L.; Guo, H.; Bie, Y.-Q.; Ueno, K.; Yang, T.; Zhu, Y.; Kong, J.; et al. Sensitive Phonon-Based Probe for Structure Identification of 1T' MoTe 2. J Am Chem Soc 2017, 139, 8396–8399, doi:10.1021/jacs.7b03445.
- Ruppert, C.; Aslan, B.; Heinz, T.F. Optical Properties and Band Gap of Single- and Few-Layer MoTe 2 Crystals. *Nano Lett* 2014, *14*, 6231–6236, doi:10.1021/nl502557g.
- 177. Su, B.; Huang, Y.; Hou, Y.H.; Li, J.; Yang, R.; Ma, Y.; Yang, Y.; Zhang, G.; Zhou, X.; Luo, J.; et al. Persistence of Monoclinic Crystal Structure in 3D Second-Order Topological Insulator Candidate 1 *T'*-MoTe ₂ Thin Flake Without Structural Phase Transition. *Advanced Science* 2022, 9, doi:10.1002/advs.202101532.
- 178. Zhou, W.; Chen, J.; Gao, H.; Hu, T.; Ruan, S.; Stroppa, A.; Ren, W. Anomalous and Polarization-Sensitive Photoresponse of T_d -WTe ₂ from Visible to Infrared Light. *Advanced Materials* 2019, *31*, doi:10.1002/adma.201804629.
- 179. Cao, Y.; Sheremetyeva, N.; Liang, L.; Yuan, H.; Zhong, T.; Meunier, V.; Pan, M. Anomalous Vibrational Modes in Few Layer WTe 2 Revealed by Polarized Raman Scattering and First-Principles Calculations. 2d Mater 2017, 4, 035024, doi:10.1088/2053-1583/aa7f5a.
- Shivaraman, S.; Chandrashekhar, M.V.S.; Boeckl, J.J.; Spencer, M.G. Thickness Estimation of Epitaxial Graphene on SiC Using Attenuation of Substrate Raman Intensity. *J Electron Mater* 2009, *38*, 725–730, doi:10.1007/s11664-009-0803-6.
- 181. Roddaro, S.; Pingue, P.; Piazza, V.; Pellegrini, V.; Beltram, F. The Optical Visibility of Graphene: Interference Colors of Ultrathin Graphite on SiO 2. Nano Lett 2007, 7, 2707–2710, doi:10.1021/nl0711581.
- 182. Liu, H.-L.; Yang, T.; Chen, J.-H.; Chen, H.-W.; Guo, H.; Saito, R.; Li, M.-Y.; Li, L.-J. Temperature-Dependent Optical Constants of Monolayer MoS2, MoSe2, WS2, and WSe2: Spectroscopic Ellipsometry and First-Principles Calculations. *Sci Rep* 2020, *10*, 15282, doi:10.1038/s41598-020-71808-y.
- Lee, C.; Yan, H.; Brus, L.E.; Heinz, T.F.; Hone, J.; Ryu, S. Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS2. ACS Nano 2010, 4, 2695–2700, doi:10.1021/nn1003937.

- 184. Tumino, F.; D'Agosta, P.; Russo, V.; Li Bassi, A.; Casari, C.S. Raman Spectroscopy of 2D MoS2 Interacting with Metals. *Crystals (Basel)* 2023, *13*, 1271, doi:10.3390/cryst13081271.
- 185. Huang, T.-X.; Cong, X.; Wu, S.-S.; Lin, K.-Q.; Yao, X.; He, Y.-H.; Wu, J.-B.; Bao, Y.-F.; Huang, S.-C.; Wang, X.; et al. Probing the Edge-Related Properties of Atomically Thin MoS2 at Nanoscale. *Nat Commun* 2019, *10*, 5544, doi:10.1038/s41467-019-13486-7.
- 186. Bae, S.; Sugiyama, N.; Matsuo, T.; Raebiger, H.; Shudo, K.; Ohno, K. Defect-Induced Vibration Modes of Ar+ - Irradiated MoS2. *Phys Rev Appl* 2017, 7, 024001, doi:10.1103/PhysRevApplied.7.024001.
- Polyanskiy, M.N. Refractive index. Info Database of Optical Constants. *Sci Data* 2024, *11*, 94, doi:10.1038/s41597-023-02898-2.
- 188. Yim, C.; O'Brien, M.; McEvoy, N.; Winters, S.; Mirza, I.; Lunney, J.G.; Duesberg, G.S. Investigation of the Optical Properties of MoS 2 Thin Films Using Spectroscopic Ellipsometry. *Appl Phys Lett* 2014, 104, 103114, doi:10.1063/1.4868108.
- 189. Munkhbat, B.; Wróbel, P.; Antosiewicz, T.J.; Shegai, T.O. Optical Constants of Several Multilayer Transition Metal Dichalcogenides Measured by Spectroscopic Ellipsometry in the 300–1700 Nm Range: High Index, Anisotropy, and Hyperbolicity. ACS Photonics 2022, 9, 2398– 2407, doi:10.1021/acsphotonics.2c00433.
- Ryu, H.; Lee, Y.; Jeong, J.H.; Lee, Y.; Cheon, Y.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Kim, K.; Cheong, H.; Lee, C.; et al. Laser-Induced Phase Transition and Patterning of HBN-Encapsulated MoTe 2. *Small* 2023, 19, doi:10.1002/smll.202205224.
- 191. Sakanashi, K.; Ouchi, H.; Kamiya, K.; Krüger, P.; Miyamoto, K.; Omatsu, T.; Ueno, K.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Bird, J.P.; et al. Investigation of Laser-Induced-Metal Phase of MoTe 2 and Its Contact Property via Scanning Gate Microscopy. *Nanotechnology* 2020, 31, 205205, doi:10.1088/1361-6528/ab71b8.
- 192. Li, Y.; Singh, A.; Krylyuk, S.; Davydov, A.; Jaramillo, R. Near-Infrared Photonic Phase-Change Properties of Transition Metal Ditellurides. In Proceedings of the Low-Dimensional Materials and Devices 2019; Kobayashi, N.P., Talin, A.A., Davydov, A. V., Eds.; SPIE, September 9 2019; p. 28.
- 193. Wang, Y.Y.; Ni, Z.H.; Shen, Z.X.; Wang, H.M.; Wu, Y.H. Interference Enhancement of Raman Signal of Graphene. *Appl Phys Lett* **2008**, *92*, doi:10.1063/1.2838745.

- 194. Qin, J.-K.; Liao, P.-Y.; Si, M.; Gao, S.; Qiu, G.; Jian, J.; Wang, Q.; Zhang, S.-Q.; Huang, S.; Charnas, A.; et al. Raman Response and Transport Properties of Tellurium Atomic Chains Encapsulated in Nanotubes. *Nat Electron* 2020, *3*, 141–147, doi:10.1038/s41928-020-0365-4.
- 195. Jnawali, G.; Xiang, Y.; Linser, S.M.; Shojaei, I.A.; Wang, R.; Qiu, G.; Lian, C.; Wong, B.M.;
 Wu, W.; Ye, P.D.; et al. Ultrafast Photoinduced Band Splitting and Carrier Dynamics in Chiral Tellurium Nanosheets. *Nat Commun* 2020, *11*, 3991, doi:10.1038/s41467-020-17766-5.
- 196. Khatun, S.; Banerjee, A.; Pal, A.J. Nonlayered Tellurene as an Elemental 2D Topological Insulator: Experimental Evidence from Scanning Tunneling Spectroscopy. *Nanoscale* 2019, *11*, 3591–3598, doi:10.1039/C8NR09760G.
- 197. Yang, S.; Cai, H.; Chen, B.; Ko, C.; Özçelik, V.O.; Ogletree, D.F.; White, C.E.; Shen, Y.; Tongay, S. Environmental Stability of 2D Anisotropic Tellurium Containing Nanomaterials: Anisotropic to Isotropic Transition. *Nanoscale* 2017, *9*, 12288–12294, doi:10.1039/C7NR02397A.
- 198. Spirito, D.; Marras, S.; Martín-García, B. Lattice Dynamics in Chiral Tellurium by Linear and Circularly Polarized Raman Spectroscopy: Crystal Orientation and Handedness. *J Mater Chem C Mater* 2024, *12*, 2544–2551, doi:10.1039/D3TC04333A.
- 199. Judek, J.; Gertych, A.P.; Świniarski, M.; Łapińska, A.; Dużyńska, A.; Zdrojek, M. High Accuracy Determination of the Thermal Properties of Supported 2D Materials. *Sci Rep* 2015, *5*, 12422, doi:10.1038/srep12422.
- 200. Piskorski, M.; Krukowski, P.; Kozłowski, W.; Rogala, M.; Dąbrowski, P.; Lutsyk, I.; Kowalczyk, D.A.; Le Ster, M.; Sałagan, K.; Nadolska, A.; et al. The Vibration Registration System with the Use of a Seismic Sensor and a Real-Time Spectrum Analyzer in the Room Intended for the TERS-STM System Installations. *Przegląd Elektrotechniczny* 2023, 1, 286–289, doi:10.15199/48.2023.11.55.
- 201. Morgenstern, M.; Schwarz, A.; Schwarz, U.D. Low Temperature Scanning Probe Microscopy. In Springer Handbook of Nanotechnology; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2004; pp. 413–447.
- 202. Albrecht, T.R.; Grütter, P.; Horne, D.; Rugar, D. Frequency Modulation Detection Using High-Q Cantilevers for Enhanced Force Microscope Sensitivity. J Appl Phys 1991, 69, 668–673, doi:10.1063/1.347347.
- 203. Hug, H.J.; Stiefel, B.; van Schendel, P.J.A.; Moser, A.; Martin, S.; Güntherodt, H.-J. A Low Temperature Ultrahigh Vaccum Scanning Force Microscope. *Review of Scientific Instruments* 1999, 70, 3625–3640, doi:10.1063/1.1149970.

- 204. Park, J.W.; Cho, G.Y.; Lee, J.; Yeom, H.W. Emergent Honeycomb Network of Topological Excitations in Correlated Charge Density Wave. *Nat Commun* 2019, 10, 4038, doi:10.1038/s41467-019-11981-5.
- 205. Ocena Wpływu Drgań Na Ludzi w Budynkach. Polska Norma: PN-B-02171:2017-06.
- 206. Ocena Szkodliwości Drgań Przekazywanych Przez Podłoże Na Budynki. *Polska Norma: PN-B-*02170:2016-12.
- 207. Voigtländer, B.; Coenen, P.; Cherepanov, V.; Borgens, P.; Duden, T.; Tautz, F.S. Low Vibration Laboratory with a Single-Stage Vibration Isolation for Microscopy Applications. *Review of Scientific Instruments* 2017, 88, doi:10.1063/1.4975832.
- 208. Stypuła, K.; Tatara, T. Wybrane Wyniki Badań Wpływu Drgań Tramwajowych Na Budynki w Krakowie. *Transport Miejski i Regionalny* **2015**, *7*, 25–31.
- 209. Beben, D.; Maleska, T.; Bobra, P.; Duda, J.; Anigacz, W. Influence of Traffic-Induced Vibrations on Humans and Residential Building—A Case Study. *Int J Environ Res Public Health* 2022, *19*, 5441, doi:10.3390/ijerph19095441.
- 210. Chyży, T. Badania Oddziaływań Drgań Pochodzenia Komunikacyjnego Na Budynki Mieszkalne i Ludzi w Aglomeracji Warszawskiej. *Prace Instytutu Techniki Budowlanej* **2008**, *37*.
- 211. The GIMP Development Team GIMP.
- 212. Heo, G.; Kim, Y.S.; Chun, S.-H.; Seong, M.-J. Polarized Raman Spectroscopy with Differing Angles of Laser Incidence on Single-Layer Graphene. *Nanoscale Res Lett* 2015, 10, 45, doi:10.1186/s11671-015-0743-4.
- 213. Chang, Y.; He, S.; Sun, M.; Xiao, A.; Zhao, J.; Ma, L.; Qiu, W. Angle-Resolved Intensity of In-Axis/Off-Axis Polarized Micro-Raman Spectroscopy for Monocrystalline Silicon. *Journal of Spectroscopy* 2021, 2021, 1–17, doi:10.1155/2021/2860007.