



โครงการ  
การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ การสร้างซูเปอร์แลตทิซของแกรฟีนที่ประกบกันสองชั้น  
Fabrication of twisted bilayer graphene superlattices

ชื่อนิสิต นายพงษ์เทพ วงษ์ศิริ เลขประจำตัว 5833431423

ภาควิชา ฟิสิกส์

ปีการศึกษา 2561

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของโครงการทางวิชาการที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของโครงการทางวิชาการที่ส่งผ่านทางคณะที่สังกัด

The abstract and full text of senior projects in Chulalongkorn University Intellectual Repository(CUIR)

are the senior project authors' files submitted through the faculty.

รายงานโครงงานนิสิตชั้นปีที่ 4

เรื่อง

การสร้างซูเปอร์แลตทิซของแกรฟีนที่ประกบกันสองชั้น

Fabrication of twisted bilayer graphene superlattices

โดย

นายพงษ์เทพ วงษ์ศิริ

รหัสประจำตัวนิสิต 583 34314 23

อาจารย์ที่ปรึกษา

อาจารย์ ดร.ธิตี เตชชนพัฒน์

โครงงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคการศึกษาปลาย ปีการศึกษา 2561

หัวข้อโครงการ

การสร้างซูเปอร์แลตทิซของแกรฟีนที่ประกบกันสองชั้น

โดย

นาย พงษ์เทพ วงษ์ศิริ

ภาควิชา

ฟิสิกส์

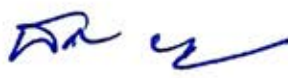
ปีการศึกษา

2561

อาจารย์ที่ปรึกษา

อาจารย์ ดร.ธิตี เตชชนพัฒน์

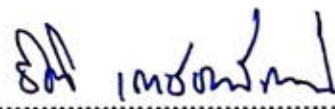
โครงการนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

 ..... ประธานกรรมการ

(อ.ดร.ฉัตรชัย ศรีนิตีวงศ์)

Noravee Kanchanawatee กรรมการ

(อ.ดร.นรวิรี กาญจนวดี)

 ..... อาจารย์ที่ปรึกษา

(อ.ดร.ธิตี เตชชนพัฒน์)

ลิขสิทธิ์ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

โครงการ	การสร้างซูเปอร์แลตทิซของแกรฟีนที่ประกบกันสองชั้น
ผู้จัดทำ	พงษ์เทพ วงษ์ศิริ
อาจารย์ที่ปรึกษา	อ.ดร.ธิตี เตชธนะพัฒน์
สถานศึกษา	คณะวิทยาศาสตร์ ภาควิชาฟิสิกส์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

---

## บทคัดย่อ

แกรฟีนสองชั้นที่ถูกบิด (twisted bilayer graphene : TBG) ได้รับความสนใจเป็นอย่างสูงเนื่องจากความสามารถในการปรับเปลี่ยนโครงสร้างแถบพลังงานเมื่อมุมสัมพัทธ์ระหว่างแผ่นบนและแผ่นล่างเปลี่ยนไป มีการค้นพบว่าแกรฟีนสองชั้นที่ถูกบิดประมาณ 1.8 องศา ได้กลายเป็นตัวนำยิ่งยวดที่อุณหภูมิต่ำกว่า 2 เคลวิน ซึ่งเป็นผลมาจากโครงสร้างแถบพลังงานที่มีลักษณะแบนราบ ในโครงการนี้แกรฟีนสองชั้นที่ถูกบิดจะถูกสร้างขึ้นโดยการนำแกรฟีนชั้นเดียวสองแผ่นมาวางทับกัน โดยที่แกรฟีนแผ่นบนและแผ่นล่างจะถูกยึดติดกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ สองวิธีที่ใช้ในการสร้าง TBG เพื่อที่จะให้มีมุมสัมพัทธ์ที่มีขนาดเล็ก ได้แก่ วิธีการเล็งขอบของแกรฟีนแผ่นบนและแผ่นล่างให้มีมุมสัมพัทธ์ตามต้องการ และ วิธีฉีกแกรฟีนแผ่นเดียวเป็นสองแผ่นและประกบทับ (tear and stack method) จากผลการวิเคราะห์ภาพ AFM ของชิ้นงานจากทั้งสองวิธี พบเห็นร่องจากสิ่งสกปรกที่อยู่ระหว่างแกรฟีนสองแผ่นอยู่เป็นจำนวนมาก ซึ่งวิธีลดจำนวนร่องนั้นต้องไปปรับแก้ขั้นตอนระหว่างการประกบทับเช่น อุณหภูมิที่ใช้และการลดความเร็วในการประกบ เป็นต้น สำหรับการวิเคราะห์ข้อมูลรูปร่าง 2D peak ของเส้นสเปกตรัมแบบรามาน พบว่าวิธีการเล็งขอบมีรูปร่างเป็น single lorentzian peak เหมือนกันกับของแกรฟีนหนึ่งชั้นแต่จะมีขนาดความเข้มที่สูงกว่าซึ่งเป็นการยืนยันว่าเป็น TBG ที่มีมุมสัมพัทธ์มีขนาดใหญ่ และสำหรับวิธีฉีกและประกบทับพบว่ารูปร่างของ 2D peak มีความไม่สมมาตร ซึ่งแตกต่างกับแกรฟีนที่หนาหนึ่งชั้นที่ 2D peak มีความสมมาตรและแกรฟีนที่หนาสองชั้นซึ่งลักษณะของ 2D peak นั้นประกอบจาก lorentzian peaks ที่อันรวมกัน ทำให้ยืนยันได้ว่าเป็น TBG ที่มีมุมสัมพัทธ์ขนาดเล็ก

คำสำคัญ : TBG, ฉีกและประกบทับ, วิธีเล็งขอบของแกรฟีน, แกรฟีนที่ยกตัวมาทับกัน, Raman spectrum

**Project** Fabricate twisted bilayer graphene superlattices

**By** Phongthep Wongsiri

**Advisor** Dr. Thiti Taychatanapat

**Academy** Department of Physics Faculty of science Chulalongkorn University

---

### Abstract

The ability to modify band structure in twisted bilayer graphene (TBG) by simply changing a relative angle between the top and bottom layers has attracted a lot of interests. Recently, TBG with twisted angle of  $1.8^\circ$  has been shown to be a superconductor at temperature below 2 K, due to its extremely flat band structure. In this work, we fabricate TBG by stacking two monolayer graphene flakes using two different methods, “aligning graphene edges” and “tear and stack”. According to AFM images, we observe bubbles between two graphene layers which come from hydrocarbon contamination during fabrication. For a TBG fabricated by aligning graphene edges, the 2D peak from the Raman spectrum can be fitted by a single Lorentzian function and its intensity is higher than that of monolayer graphene. This indicates that the TBG has a large relative angle and behaves as two independent monolayer graphenes. For a TBG fabricated by tear and stack method, we observe an asymmetric 2D peak, different from those of monolayer and bilayer graphene. The asymmetry of the 2D peak indicates the interaction between top and bottom graphene layers which only occurs with small relative angle.

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยฉบับนี้สำเร็จผลลุล่วงไปด้วยดีเนื่องจากผู้ทำการวิจัยได้รับความช่วยเหลือ ดูแลเอาใจใส่เป็นอย่างดีจากหลายฝ่าย โดยเฉพาะอย่างยิ่งอาจารย์ที่ปรึกษาโครงการวิจัย อ.ดร. ธิติ เตชชนพัฒน์ ที่ให้การแนะนำ คำปรึกษา ความเอาใจใส่ และติดตามความก้าวหน้าของการดำเนินงานการวิจัย พร้อมทั้งให้ข้อเสนอแนะ เพื่อให้มีทักษะในการวิจัยเพิ่มขึ้น ทำให้ผู้วิจัยมีความกระตือรือร้นและสนุกกับการทำวิจัยเป็นอย่างมาก ผู้ทำวิจัยขอแสดงความซาบซึ้งในความกรุณาของอาจารย์ที่ปรึกษา และขอขอบพระคุณไว้ ณ โอกาสนี้ อีกทั้ง

ขอขอบคุณ ผศ.ดร.ไตรพิงศ์ ฉัตรภรณ์ อาจารย์ภาควิชาฟิสิกส์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ใช้สถานที่ และเครื่องมือทำการทดลอง ในการ UV-Ozone, สำหรับการลอก แกรฟีน และ BN

ขอขอบคุณ รศ.ดร.สมชาย เกียรติภมิลชัย อาจารย์ภาควิชาฟิสิกส์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ใช้สถานที่ และเครื่องมือทำการทดลอง ในการใช้กล้องจุลทรรศน์เชิงแสง สำหรับการหาชั้นแกรฟีน และ BN

ขอขอบคุณ รศ.ดร.สกุลธรรม เสนาะพิมพ์ อาจารย์ภาควิชาฟิสิกส์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ใช้สถานที่ และเครื่องมือทำการทดลอง ให้สถานที่สำหรับ transfer ชิ้นงานทั้งหมด

ขอขอบคุณ ศ.ดร.อรรวรรณ ชัยลภากุล อาจารย์ภาควิชาเคมีจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ใช้สถานที่และเครื่องมือทำการทดลอง ในการใช้เครื่อง Plasma cleaning

ขอขอบคุณ อ.ดร.สกุลสุข อุ๋นอรุโณทัย อาจารย์ภาควิชาเคมีจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ใช้สถานที่และเครื่องมือทำการทดลอง ในการใช้ annealing furnace ทำความสะอาดชิ้นงานขั้นสุดท้าย

ขอขอบคุณ อ.ดร.นำพล อินสิน อาจารย์ภาควิชาเคมีจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ใช้สถานที่และเครื่องมือทำการทดลอง ในการใช้สถานที่และสารที่ใช้ทำ Piranha cleaning

ขอขอบใจเพื่อนๆที่คอยเคียงข้างเสมอ ถึงแม้ทุกคนต่างก็ต้องทำโครงการวิจัยของตัวเอง แต่ก็ยังคอยให้กำลังใจซึ่งกันและกัน

ขอขอบคุณทุกคนในครอบครัว ที่คอยส่งกำลังใจมาให้เสมอ รวมทั้งสนับสนุนเรื่องการใช้ชีวิตในรั้วมหาลัย ผู้วิจัยมีความรู้สึกปลาบปลื้มใจในความหวังดี และความกรุณาที่ได้รับจากทุกๆท่านเป็นอย่างยิ่ง จึงกราบขอบพระคุณและขอบคุณไว้ ณ โอกาสนี้

นายพงษ์เทพ วงษ์ศิริ

## สารบัญ

### 1. บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2

### 2. ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 แกรฟีนรั้งผึ้ง	
- โครงสร้างและการจัดเรียงตัวของแกรฟีน	3-6
- แลตทิซและโครงสร้างพลังงานของแกรฟีน	7-17
2.2 การวางซ้อนกันของแกรฟีนหรือแกรไฟต์	
- แกรฟีนสองชั้นและแกรฟีนสองชั้นที่ถูกบิด	17-18
- โครงสร้างพลังงานของแกรฟีนสองชั้นและแกรฟีนสองชั้นที่ถูกบิด	19
2.3 การสร้างแกรฟีนโดยวิธีการลอก	20
2.4 การสร้าง TBG โดยวิธีฉีกและประกบทับ	20
2.5 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม	21
2.6 รามานสเปกโตรสโคปี	
- รามานสเปกตรัมทั่วไปของแกรฟีนและแกรฟีนสองชั้น	22
- รามานสเปกตรัมทั่วไปของแกรฟีนสองชั้นที่ถูกบิดที่มุมต่างๆ	23

### 3. การทดลอง

3.1 วัสดุอุปกรณ์ 24

#### 3.2 ขั้นตอนการทำงาน

- ตอนที่ 1 การลอกแกรฟีน  
25-27

- ตอนที่ 2 การลอก BN  
28

- ตอนที่ 3 สร้างแกรฟีนสองชั้นที่ถูกบิด  
29-31

- ตอนที่ 4 การวิเคราะห์คุณสมบัติของแกรฟีนสองชั้นที่ถูกบิด 32

### 4. ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล

- แผ่นแกรฟีนและ BN 33-35

- วิเคราะห์การทำความสะอาดแกรฟีน 37

- การสร้างแกรฟีนสองชั้นที่ถูกบิดโดยวิธีเล็งขอบ 38-41

- การสร้างแกรฟีนสองชั้นที่ถูกบิดโดยใช้แกรฟีนที่ยกตัวมาทับกัน 42

- การสร้างแกรฟีนสองชั้นที่ถูกบิดโดยวิธีฉีกและประกบทับ 43-46

5. สรุปผลการทดลอง 47

เอกสารอ้างอิง 48

ภาคผนวก 49-51



## สารบัญรูป

รูปที่ 1	แถบพลังงานและซูเปอร์แลตทิซของแกรฟีนสองชั้นที่ถูกบิด	2
รูปที่ 2	โครงสร้างของแกรฟีน	3
รูปที่ 3	ระดับสถานะพลังงานของแกรฟีนที่สถานะพื้นและถูกกระตุ้น	4
รูปที่ 4	การเกิดของ $sp^2$ ไฮบริดไดเซชัน	4
รูปที่ 5	รูปโครงสร้างของอะตอมคาร์บอนเป็น $sp^2$ ไฮบริดไดเซชัน	5
รูปที่ 6	โครงสร้างของอะตอมคาร์บอนในแกรฟีน	6
รูปที่ 7	สับแลตทิซของแกรฟีน	7
รูปที่ 8	แลตทิซของแกรฟีน	7
รูปที่ 9	โครงสร้างในปริภูมิจริงและส่วนกลับของแกรฟีน	8
รูปที่ 10	โครงสร้างของแกรฟีนที่จะพิจารณาแถบพลังงาน	14
รูปที่ 11	โครงสร้างพลังงานของแกรฟีน	16
รูปที่ 12	โครงสร้างของแกรฟีนสองชั้น	17
รูปที่ 13	<b>Moiré pattern</b> ของแกรฟีนสองชั้นที่ถูกบิด	18
รูปที่ 14	แลตทิซและโครงสร้างพลังงานของแกรฟีนสองชั้น	19
รูปที่ 15	โครงสร้างพลังงานของแกรฟีนสองชั้นที่ถูกบิด	19
รูปที่ 16	แผนภาพอธิบายการทำงานของ AFM	21
รูปที่ 17	รามานสเปกตรัมของแกรฟีนที่ความหนาต่างๆ	22
รูปที่ 18	รามานสเปกตรัมของแกรฟีนที่ถูกบิดที่มุมต่างๆ	23
รูปที่ 19	เศษแกรไฟต์บนเทปและบนแผ่นซิลิกอน	26
รูปที่ 20	เศษ BN บนเทป	27

รูปที่ 21 รูปเครื่องมือในการทำ PPC polymer stack	28
รูปที่ 22 แผนภาพสรุปการทำการทดลองตอนที่ 3	32
รูปที่ 23 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์เชิงแสง, ภาพ AFM และความสูงของ BN ที่ระดับต่างๆ	36
รูปที่ 24 แผนภาพแสดงการทำการของ UV-Ozone	37
รูปที่ 25 ขอบของแกรฟีนทั้งสองแบบ	38
รูปที่ 26 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์เชิงแสง, ภาพ AFM ของชิ้นงานที่สร้างจาก แกรฟีนสองชั้นที่ถูกบิดโดยวิธีเล็งขอบ	39
รูปที่ 27 รามานสเปกตรัมและบริเวณ 2D peak ของแกรฟีนสองชั้นที่ถูกบิดโดยวิธีเล็งขอบ	40
รูปที่ 28 เปรียบเทียบรามานสเปกตรัมบริเวณ 2D peak ของแกรฟีนและแกรฟีนสองชั้นที่ถูกบิด โดยวิธีเล็งขอบ	41
รูปที่ 29 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์เชิงแสงของแกรฟีนที่มีบางส่วนยกตัวพับขึ้นมาทับกับส่วนที่เหลือ	42
รูปที่ 30 ภาพของชิ้นงานสร้างจากแกรฟีนที่มีบางส่วนยกตัวพับขึ้นมาทับกับส่วนที่เหลือและ ถูกทับด้วย PPC	42
รูปที่ 31 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์เชิงแสงและภาพ AFM ของแกรฟีนสองชั้นที่ถูกบิดโดยวิธี ฉีกและประกบทับ	43
รูปที่ 32 รามานสเปกตรัมแต่ละจุดของแกรฟีนสองชั้นที่ถูกบิดโดยวิธี ฉีกและประกบทับ	44
รูปที่ 33 รามานสเปกตรัมบริเวณ 2D peak แต่ละจุดของแกรฟีนสองชั้นที่ถูกบิดโดยวิธี ฉีกและประกบทับ	44-45
รูปที่ 34 รามานสเปกตรัมบริเวณ 2D peak แต่ละจุดของแกรฟีนสองชั้นที่ถูกบิดโดยวิธี ฉีกและประกบทับ เมื่อลบค่าพื้นหลังของสเปกตรัมให้เท่ากัน	46

รูปที่ 35	รามานสเปกตรัมบริเวณ 2D peak แต่ละจุดของแกรไฟีนสองชั้นที่ถูกบิดโดยวิธี ฉีกและประกบทับ เมื่อทำให้ค่าความสูงของแต่ละ peak เป็น 1	46
รูปที่ 36	แสดงการเขียนโค้ดและภาพ contour แสดง MAX intensity peak ของ 2D ต่อ G peak	51

## สารบัญตาราง

ตารางที่ 1 แสดงคุณลักษณะของแกรไฟีนและ BN

33-35

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย)	การสร้างซูเปอร์แลตทิซของแกรฟีนที่ประกบกันสองชั้น
ชื่อโครงการ (ภาษาอังกฤษ)	Fabrication of twisted bilayer graphene superlattices
ภาควิชา	ฟิสิกส์
ชื่อนิสิต	นายพงษ์เทพ วงษ์ศิริ รหัสนิสิต 5833431423 ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ	อ.ดร.ธิดิ เตชชนพัฒน์

---

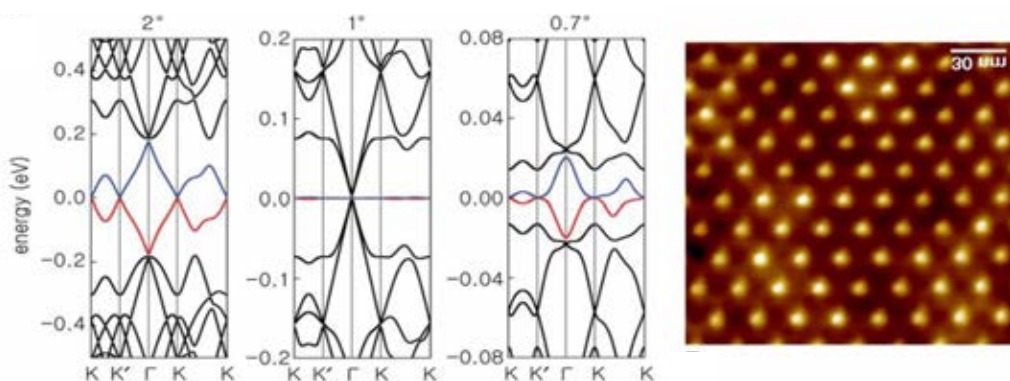
## บทที่ 1 บทนำ

แกรฟีนเป็นวัสดุสองมิติ ซึ่งมีคุณสมบัติพิเศษมากมาย เช่น มีความแข็งแรงสูง มีความยืดหยุ่นสูง และเป็นวัสดุโปร่งแสงที่นำไฟฟ้าดีมาก โดยอิเล็กตรอนในแกรฟีนมีการเคลื่อนที่แบบไร้การชน (Ballistic Transport) ที่อุณหภูมิต่ำจะสามารถเคลื่อนที่ได้มากกว่า 15 ไมครอน โดยไม่มีการชนเกิดขึ้น อีกทั้งยังมีความคล่องตัวของอนุภาคที่เคลื่อนที่ในอุณหภูมิห้องที่สูงอีกด้วย ดังนั้นแกรฟีนจึงมีโอกาสนำมาพัฒนาเป็นอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ที่มีคุณภาพสูง อีกทั้งแกรฟีนที่มีความหนาแตกต่างกันยังมีโครงสร้างแถบพลังงานที่ต่างกันด้วย เช่น แกรฟีนที่หนาอะตอมเดียวจะมี dispersion relation เป็น  $E = pv_F$  ส่วนแกรฟีนที่หนาสองอะตอมในธรรมชาติซึ่งมีโครงสร้างผลึกที่ซ้อนกันเป็นแบบ AB จะมี dispersion relation เป็น  $E = p^2/2m^*$  สิ่งที่น่าสนใจของแกรฟีนที่หนาสองอะตอมก็คือเราสามารถเปลี่ยนโครงสร้างแถบพลังงานได้โดยกันเปลี่ยนมุมสัมพัทธ์ระหว่างแผ่นบนและแผ่นล่าง ซึ่งถูกเรียกว่า twisted bilayer graphene (TBG) นักวิจัยจึงมีความสนใจในการสร้างอุปกรณ์ที่ทำมาจาก TBG นี้เพื่อให้ได้คุณภาพสูงสุดซึ่งนำไปสู่การค้นพบปรากฏการณ์ใหม่ๆที่ยังไม่เคยพบมาก่อน

โดยสำหรับ TBG นั้น เมื่อนำแกรฟีนที่หนาอะตอมเดียวสองแผ่นวางซ้อนกัน ผลลัพธ์ที่ได้พบว่ามันจะเกิด superlattice นั่นคือเมื่อมองผ่านตั้งฉากไปยังแผ่นแกรฟีนทั้งสองแผ่นจะปรากฏลวดลายของผลึกซึ่งเรียกว่า moire pattern ขึ้นและนี่เป็นเห็นผลให้ TBG มีลักษณะโครงสร้างแถบพลังงานที่ต่างกันอย่างชัดเจน โดยขนาด lattice

constant ของ superlattice นี้จะขึ้นกับมุมสัมพัทธ์ระหว่างแกรฟีนสองแผ่น โดยที่มุมสัมพัทธ์ยิ่งเล็ก lattice constant ของ superlattice ก็จะมีขนาดใหญ่ขึ้น

ยิ่งไปกว่านั้น เมื่อเดือนเมษายน ปีคศ 2018 ได้มีรายงานในนิตรสาร Nature ถึงการค้นพบที่ว่าสำหรับ TBG ที่มีมุมสัมพัทธ์ที่ประมาณ 1 องศา นั้น แกรฟีนจะมีสภาพเป็นตัวนำยิ่งยวดโดยมีค่า critical temperature ที่ประมาณ 1.8 K โดยในสภาวะตัวนำยิ่งยวดนี้ TBG จะมีความต้านทานไฟฟ้าเป็นศูนย์ ซึ่งสารเหล่านี้มีประโยชน์อย่างมาก



<https://www.pnas.org/content/114/13/3364>

รูปที่ 1 (รูปซ้าย) แถบพลังของ TBG ที่มีมุมต่างๆ (รูปขวา) SPM topography image showing a  $\lambda =$

ซึ่งการสร้าง TBG เราจะใช้วิธี ฉีกและประกบทับ (Tear and stack method) ซึ่งวิธีนี้จะเป็นวิธีที่แยกแกรฟีนออกจากกัน โดยใช้สาร BN ซึ่งมีคุณสมบัติเมื่อมาเกาะแกรฟีนจะมีแรงวัลเดอร์วาลส์ทำให้แกรฟีนฉีกออกจากกันกับส่วนที่ไม่เกาะได้ จากนั้นเราก็จะได้แกรฟีนสองแผ่นที่มีแนวหกลเหลี่ยมที่ตรงกันจากนั้นก็นำไปสร้าง TBG ต่อไป

วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. สร้าง “Van der Waals heterostructure” ที่ประกอบไปด้วย BN (ชั้นบน) TBG (ตรงกลาง) และ BN (ชั้นล่าง) เรียกว่า BN-TBG-BN ด้วยวิธีฉีกและประกบทับ (Tear and stack method)

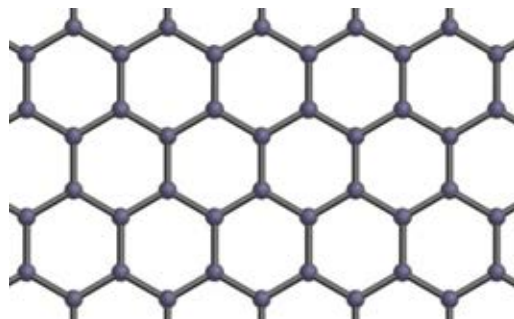
2. นำ TBG ไปวัดผลทางฟิสิกส์เพื่อที่จะระบุได้ว่า TBG ที่สร้างนั้นถูกต้องหรือไม่ ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. รู้วิธีและรายละเอียดในการสร้าง TBG เพื่อที่จะนำไปเป็นอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์และศึกษาต่อไป

## บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

### แกรฟีนรังผึ้ง (Honeycomb Graphene)

โครงสร้างของแกรฟีนประกอบไปด้วยอะตอมของคาร์บอนที่เรียงตัวกันมีลักษณะเป็นรูปหกเหลี่ยมคล้ายรังผึ้งเรียกว่า “Honeycomb lattice” ดังรูปที่ 2



<https://www.kisscc0.com/clipart/honeycomb-wabe-graphene-pattern-1-x8lkz2/>

รูปที่ 2 แสดงโครงสร้างของแกรฟีนรังผึ้ง

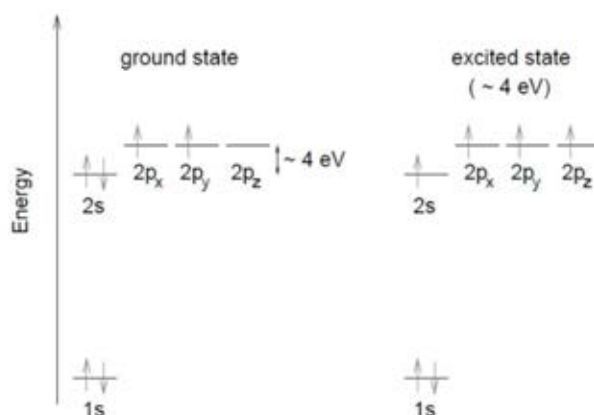
การจัดเรียงโครงสร้างอะตอมคาร์บอนในแกรฟีนจะฟอร์มตัวเป็นไฮบริดไดเซชัน (Hybridization) แบบ  $sp^2$

คาร์บอนอะตอมมีอิเล็กตรอนเท่ากับ 6 ตัว โดยอิเล็กตรอนมีการจัดเรียงตัวเป็น  $1s^2 2s^2 2p^2$  ถ้าเราพิจารณาอิเล็กตรอนชั้นนอกสุดที่  $n=2$  นั่นคือ  $2s^2 2p^2$  เรียกว่าอิเล็กตรอนวงนอก (Valence electron) โดยเมื่อเกิดการทำพันธะอะตอมคาร์บอนจะทำพันธะที่เรียกว่าพันธะโควาเลนต์ (Covalent bond) หมายถึงนำอิเล็กตรอนวงนอกมาใช้ร่วมกันให้ครบตามกฎออกเตต (Octet rule) กฎที่ว่าคืออิเล็กตรอนวงนอกครบ 8 สำหรับธาตุคาบที่ 2 และอิเล็กตรอนวงนอกครบ 2 สำหรับธาตุคาบที่ 1 คาร์บอนอะตอมมีอิเล็กตรอนวงนอก 4 ตัวฉะนั้นคาร์บอนอะตอมจะนำไปสร้างพันธะให้ครบทั้ง 4 ตัวเพื่อให้มีครบ 8

ในกลศาสตร์ควอนตัม (Quantum mechanics) พลังงานของชั้น  $2s$  มีพลังงานต่ำกว่าชั้น  $2p$  ( $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ ) ประมาณ 4 eV สถานะของอิเล็กตรอนวงนอกได้แก่  $|2s\rangle$  สำหรับสถานะ  $2s^2$  และ  $|2p_x\rangle$ ,  $|2p_y\rangle$ ,  $|2p_z\rangle$  สำหรับ  $2p$  ที่สถานะพื้น (ground state) อิเล็กตรอนในวงนอกจะถูกบรรจุที่สถานะ

2s ก่อน 2 ตัวและไปบรรจุที่สถานะ 2p อีก 2 ตัว (เลือก 2 สถานะจาก  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  และบรรจุสถานะละตัว ในที่นี้เลือก  $2p_x$ ,  $2p_y$ ) ดังรูปที่ 3 (ซ้าย)

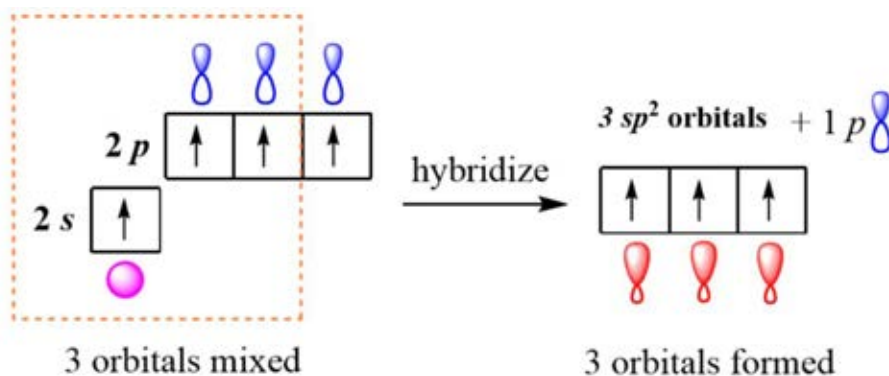
เพื่อที่จะทำให้อะตอมคาร์บอนเรียงตัวเป็นแกรฟีนเนื่องจากสถานะ 2s มีอิเล็กตรอนเต็มแล้ว (สปินขึ้น และลง) อะตอมต้องทำให้อิเล็กตรอนอยู่เดี่ยวๆที่สถานะใดๆ นั่นคืออะตอมต้องอยู่สถานะกระตุ้น เมื่ออะตอมอยู่ในสถานะกระตุ้น อิเล็กตรอนที่ขึ้น 2s จะได้รับพลังงานถ้าพลังงานมีค่าเกิน 4 eV อิเล็กตรอนก็จะไปสู่สถานะ 2p ที่เหลือ ดังรูปที่ 3 (ขวา)



Introduction to the physical Properties of graphene Jean-Noël FUCHS, Mark Oliver GOERBIG

รูปที่ 3 แสดงระดับสถานะพลังงานของแกรฟีนที่สถานะพื้นและที่ถูกกระตุ้น

เมื่อพร้อมที่จะสร้างพันธะแล้ว อะตอมคาร์บอนจะฟอร์มตัวเป็น  $sp^2$  hybridization นั่นคือสถานะ  $|2s\rangle$  และ สถานะ 2p อีก 2 สถานะ ในที่นี้เลือก  $|2p_x\rangle$ ,  $|2p_y\rangle$  จะเกิดการซ้อนทับ (superposition) จนเกิดสถานะใหม่เพื่อให้มีพลังงานต่ำลง ดังรูปที่ 4 สถานะใหม่สามารถเขียนได้เป็น



<https://www.chemistrysteps.com/sp3-sp2-and-sp-hybridization-organic-chemistry/>

รูปที่ 4 แสดงการเกิดขึ้นของ  $sp^2$  hybridisation



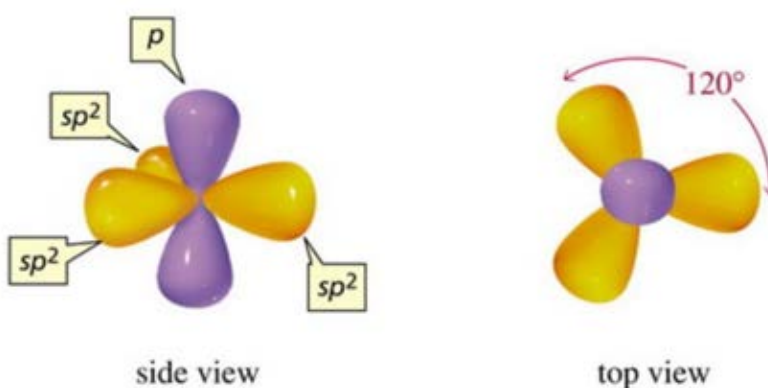
สถานะใหม่สามารถเขียนได้เป็น

$$|sp_1^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}|2p_y\rangle$$

$$|sp_2^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}\left(\frac{\sqrt{3}}{2}|2p_x\rangle + \frac{1}{2}|2p_y\rangle\right)$$

$$|sp_3^2\rangle = -\frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}\left(\frac{\sqrt{3}}{2}|2p_x\rangle + \frac{1}{2}|2p_y\rangle\right)$$

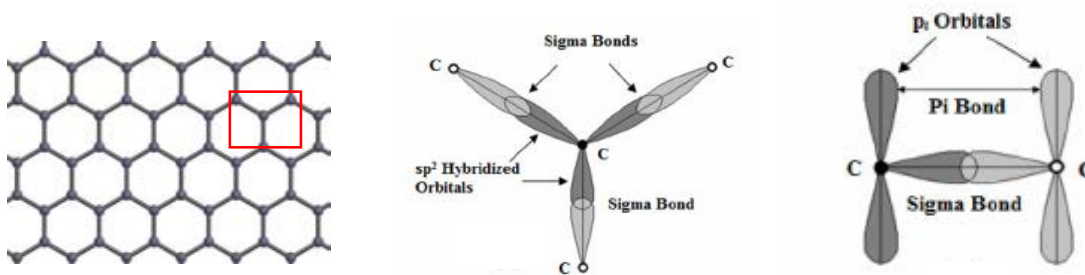
รูปร่างของอะตอมที่เป็น  $sp^2$  คือ สถานะ  $sp$  ทั้ง 3 จะอยู่ในระนาบเดียวกันและก็ทำมุมกัน  $120^\circ$  ส่วนสถานะ  $p_z$  จะอยู่ตั้งฉากกับระนาบดังรูปที่ 5



<https://socratic.org/questions/how-does-sp2-hybridized-carbon-differ-from-sp3>

รูปที่ 5 แสดงโครงสร้างเมื่อเกิด  $sp^2$  hybridisation

เมื่ออะตอมคาร์บอนฟอร์มตัวเป็นรูป  $sp^2$  hybridization ก็จะทำพันธะกับอะตอมคาร์บอนตัวอื่นที่ฟอร์มตัวเช่นกันโดยโครงสร้างของแกรฟีนรังผึ้งเป็นโครงสร้างสองมิติ (2D structure) ดังรูปที่ 6 (ซ้าย) เพื่อให้ง่ายต่อการอธิบายทำการขยายรูปที่ 6 (ซ้าย) ในกรอบสีแดง การทำพันธะจะทำการระหว่างสถานะ  $sp^2$  hybridization ดังรูปที่ 6 (กลาง) ในมุมมองด้านข้างส่วนสถานะ  $2p_z$  ก็ทำพันธะกับสถานะเดียวกันกับอะตอมคาร์บอนตัวอื่น ดังรูปที่ 5 (ขวา)



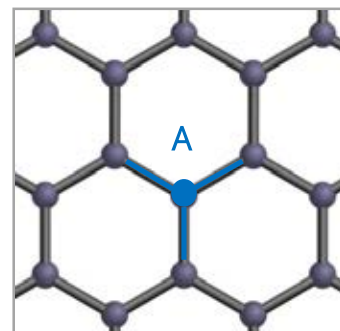
Introduction to the physical Properties of graphene Jean-Noël FUCHS, Mark Oliver GOERBIG

รูปที่ 6 แสดงโครงสร้างของอะตอมคาร์บอนเมื่อฟอร์มตัวเป็นแกรฟีน

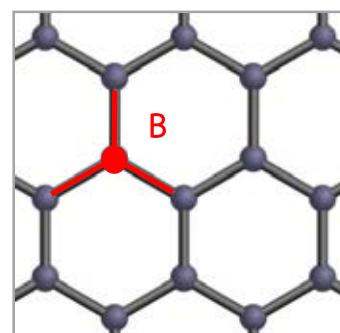
พันธะระหว่างสถานะ  $sp^2$  hybridization เรียกว่าพันธะซิกม่า ( $\sigma$  bond) และพันธะระหว่าง  $2p_z$  เรียกว่าพันธะพาย ( $\pi$  bond) เราจะสังเกตว่าพันธะที่เกิดขึ้นคือมี 4 พันธะนั้นคือ 3 พันธะที่อยู่ในแนวระนาบและอีกพันธะด้านบน ซึ่งพันธะพายอาจจะเลือกได้ว่าทำกับอะตอมตัวไหนด้านข้าง ก็จะเกิดพันธะคู่ตัวเอง กล่าวคือพันธะจะเป็นพันธะเดี่ยว 2 พันธะ และ พันธะคู่ 1 พันธะ ระยะทางระหว่างพันธะเดี่ยวของอะตอมคาร์บอนคือ 0.147 nm และระยะทางระหว่างพันธะคู่คือ 0.135 nm แต่จากการทดลองวัดระยะพันธะพบว่าทุกพันธะมีค่าเท่ากับ 0.142 nm ซึ่งถูกอธิบายโดยกลศาสตร์ควอนตัม

ต่อมาเราจะพิจารณาแลตทิซของผลึกพบว่าแลตทิซของผลึกนี้ไม่เป็นบราวเวแลตทิซ (Bravais lattice) นั่นก็คือมุมมองของอะตอมรอบๆตัวนั้นแต่ละตัวแตกต่างกัน แบบเป็นสับแลตทิซ 2 แบบแบ่งเป็น

- สับแลตทิซเอ (Sublattice A) จากรูปทางขวาพิจารณาอะตอมคาร์บอนสีน้ำเงินพบว่ามุมมองรอบๆ จะเห็นอะตอมในทิศตะวันตกเฉียงเหนือ, ตะวันออกเฉียงเหนือ และ ทิศใต้ ตามลำดับ

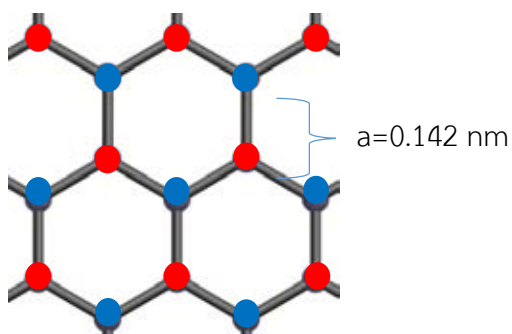


- สับแลตทิซบี (Sublattice B) จากรูปทางขวาพิจารณาอะตอมคาร์บอนสีน้ำเงินพบว่ามุมมองรอบๆ จะเห็นอะตอมในทิศตะวันตกเฉียงใต้, ตะวันออกเฉียงใต้ และ ทิศเหนือ ตามลำดับ



รูปที่ 7 สับแลตทิซ A และ B

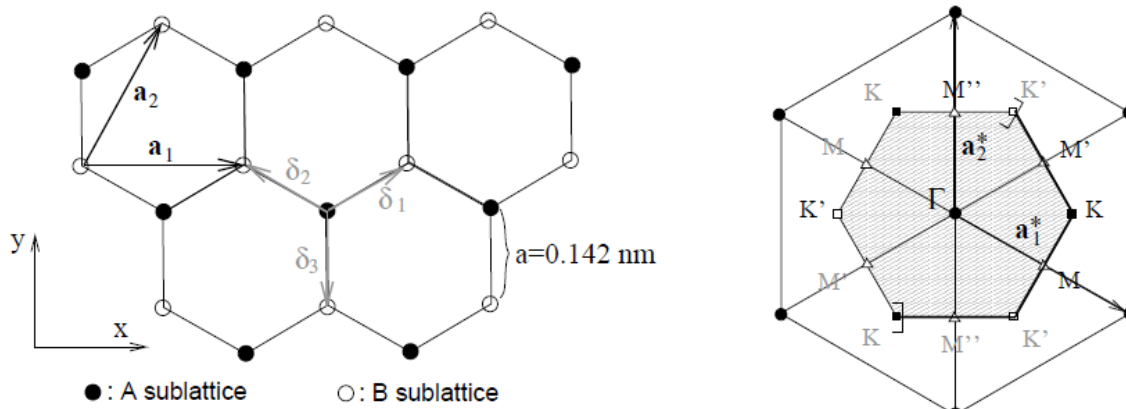
เพราะฉะนั้นแลตทิซทุกตัวจะทุกแบ่งเป็น A (สีน้ำเงิน) และ B (สีแดง)



รูปที่ 8 เมื่อพิจารณาสับแลตทิซ A และ B ลงบนแกรฟีนจะเห็นความแตกต่างของแต่ละแลตทิซ

บราเวแลตทิซนี้จะเรียกว่าบราเวแลตทิซสามเหลี่ยม (Triangular Bravais lattice) หรืออาจจะเรียกบราเวแลตทิซหกเหลี่ยม (Hexagonal lattice) โดยที่ระยะระหว่างสับแลตทิซ A และ สับแลตทิซ B คือ 0.142 นาโนเมตร โดยที่ยูนิทเซลล์ (unit cell) เป็นรูปหกเหลี่ยม (hexagonal lattice) หรืออาจมองเป็นสี่เหลี่ยมด้านขนาน (parallelogram lattice)

เมื่อเราพิจารณาแลตทิซของแกรฟีนรั้งฝั่งเนื่องจากโครงสร้างของสับแลตทิซ 2 แลตทิซคือ A และ B มีวิธีการในการสร้างแลตทิซเวกเตอร์ดังนี้



Introduction to the physical Properties of graphene Jean-Noël FUCHS, Mark Oliver GOERBIG

รูปที่ 9 แสดงโครงสร้างในปริภูมิจริงและส่วนกลับ

จากรูปที่ 9 (ซ้าย) กำหนดให้ แลตทิซสีดำคือแลตทิซ A แลตทิซสีขาวคือแลตทิซ B จากนั้นกำหนดให้เวกเตอร์ที่เชื่อมแลตทิซสีดำไปถึงแลตทิซสีขาวที่ใกล้ที่สุดคือ  $\delta_1, \delta_2, \delta_3$  ซึ่งถ้าใส่พิกัดฉากลงไปสามารถเขียนเวกเตอร์ให้อยู่ในรูปของเวกเตอร์หนึ่งหน่วยในแกน  $x, y$  ( $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y$ ) คือ

$$\begin{aligned}\delta_1 &= a(\cos(30^\circ) \mathbf{e}_x + \sin(30^\circ) \mathbf{e}_y) = \frac{a}{2}(\sqrt{3}\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y) \\ \delta_2 &= a(-\cos(30^\circ) \mathbf{e}_x + \sin(30^\circ) \mathbf{e}_y) = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}\mathbf{e}_x + \mathbf{e}_y) \\ \delta_3 &= -a\mathbf{e}_y\end{aligned}\tag{2.1}$$

ต่อมาเราพิจารณาเพื่อที่จะหาว่าเวกเตอร์ที่ชี้จากสับแลตทิซ A ไปยังสับแลตทิซ A ที่ใกล้ที่สุด 2 ตัว เป็นที่จะทำเป็นเวกเตอร์ปริภูมิ (primitive vector) (สำหรับในระนาบ 2 มิติใช้เวกเตอร์ 2 ตัว) และยังพบว่าเมื่อนำเวกเตอร์  $\delta_1, \delta_2, \delta_3$  2 ตัวจากนี้มาลบกันจะได้เวกเตอร์ที่เชื่อมไปยังสับแลตทิซ A ที่ติดกันเสมอในที่นี้เลือก

$$\mathbf{a}_1 = \delta_1 - \delta_2 = \sqrt{3}a\mathbf{e}_x \quad \mathbf{a}_2 = \delta_1 - \delta_3 = \frac{\sqrt{3}a}{2}(\mathbf{e}_x + \sqrt{3}\mathbf{e}_y) \quad (2.2)$$

เมื่อเราได้เวกเตอร์ฐานทั้ง 2 ตัวแล้วเราสามารถเขียนแลตทิซเวกเตอร์ (lattice vector) ได้เป็น

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 \quad (2.3)$$

เมื่อ  $n_1, n_2$  คือจำนวนเต็มใดๆ

เมื่อเราทำการหาพื้นที่ของยูนิตเซลล์จาก  $|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2| = 0.051 \text{ nm}^2$  และมีจำนวนอะตอม 2 อะตอม ( $\frac{1}{3} \times 6 = 2$ )

จากนั้นเมื่อเราได้เวกเตอร์แลตทิซแล้ว เราจะแปลงจากปริภูมิจริง (real space) ไปสู่ ปริภูมิส่วนกลับ (reciprocal space, k space) โดยที่เวกเตอร์ปริภูมิในปริภูมิส่วนกลับเป็น  $\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*$  และแลตทิซเวกเตอร์ปริภูมิส่วนกลับ (reciprocal lattice vector) เป็น  $\mathbf{G}$  เราจะหาได้จากความสัมพันธ์

$$\mathbf{R} \cdot \mathbf{G} = 2\pi N$$

เมื่อ  $N$  เป็นจำนวนเต็มใดๆ กำหนดให้  $\mathbf{a}_i = (a_{ix}, a_{iy})$  และ  $\mathbf{a}_i^* = (a_{ix}^*, a_{iy}^*)$  เมื่อ  $i = 1, 2$

และเขียนสมการด้านบนเป็นสมการเมตริกซ์ (matrix equation) ได้ว่า (สำหรับ  $N = 1$ )

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} a_{1x} & a_{2x} \\ a_{1y} & a_{2y} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{1x}^* & a_{2x}^* \\ a_{1y}^* & a_{2y}^* \end{pmatrix} &= 2\pi \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} a_{1x}^* & a_{2x}^* \\ a_{1y}^* & a_{2y}^* \end{pmatrix} &= 2\pi \begin{pmatrix} a_{1x} & a_{2x} \\ a_{1y} & a_{2y} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} a_{1x}^* & a_{2x}^* \\ a_{1y}^* & a_{2y}^* \end{pmatrix} &= \frac{2\pi}{a_{1x}a_{2y} - a_{1y}a_{2x}} \begin{pmatrix} a_{2y} & -a_{2x} \\ -a_{1y} & a_{1x} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

เมื่อแทนค่า  $a_1, a_2$  ลงไปจะได้ว่า

$$\mathbf{a}_1^* = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}(\mathbf{e}_x - \frac{\mathbf{e}_y}{\sqrt{3}}) \quad , \quad \mathbf{a}_2^* = \frac{4\pi}{3a}\mathbf{e}_y \quad , \quad \mathbf{G} = m_1\mathbf{a}_1^* + m_2\mathbf{a}_2^* \quad (2.4)$$

เมื่อ  $m_1, m_2$  เป็นจำนวนจริง

เมื่อนำเวกเตอร์  $\mathbf{G}$  มาสร้างแลตทิซจะได้ดังรูปที่ 9 (ขวา) ในพื้นที่แรกคือยูนิตเซลล์ (unit cell) ที่ใช้วิธีวิกเนอร์-ไซต เซลล์ (Wigner-seitz cell) ซึ่งในปริภูมิส่วนกลับเรียกว่า บริลโลอิน โซน (brillouin zone) โดยที่ในปริภูมิจริงมีสับแลตทิซ A และ B ในปริภูมิส่วนกลับก็จะเป็น K และ K' เป็นสับแลตทิซ

ในแกรฟีนรั้งผึ้ง อิเล็กตรอนที่สามารถเคลื่อนที่ไปยังอะตอมอื่นได้เราพิจารณาแค่อิเล็กตรอนในพันธะพายเท่านั้นไม่พิจารณาอิเล็กตรอนในพันธะซิกม่า เพราะพันธะซิกมามีการ overlap กันสูงทำให้อิเล็กตรอนมีพลังงานจลน์สูงมาก

ส่วนต่อมาคือการคำนวณโครงสร้างแถบพลังงาน (band structure) ของแกรฟีนรั้งผึ้งเราจะใช้การคำนวณจากแบบจำลองของ Tight binding model นั่นคือในมุมมองของกลศาสตร์ควอนตัมมองสถานะของอะตอมในแง่ของฟังก์ชันคลื่น (wave function) ในรูปแบบกลุ่มคลื่น (wave group) เมื่ออะตอมเข้ามาอยู่ใกล้กันมาก เช่น ในโครงสร้างของผลึก ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนจะเกิดการซ้อนทับกัน (superposition) พลังงานจะมีการแยกออกจากกัน ถ้าอะตอมมีมากขึ้นในระดับ  $10^{23}$  พลังงานที่แยกออกจากกันจะมองเป็นแถบพลังงาน (band energy)

ในผลึกที่เป็นแลตทิซที่ซ้ำเป็นคาบ (periodic lattice) ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนจะต้องสอดคล้องกับ ทฤษฎีบอร์ค (bloch theorem) เราสามารถเขียนฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนภายในการโคจรรอบอะตอมเป็น

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j^N e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (2.5)$$

เมื่อ  $N$  คือจำนวนอะตอม  $\mathbf{R}_j$  คือเวกเตอร์ที่ชี้ไปยังแลตทิซ  $\varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$  คือฟังก์ชันคลื่นของวงโคจรอะตอม (atomic orbital wavefunction) และ  $\mathbf{k}$  คือเลขคลื่นที่สอดคล้องกับแลตทิซที่ซ้ำกันเป็นคาบ

แต่สำหรับในแกรฟีนรั้งผึ้งพบว่าในหนึ่งยูนิตเซลล์นั้นมีอะตอม 2 ตัว นั่นคือสับแลตทิซ A และ B ซึ่งเป็นอะตอมของคาร์บอนทั้งคู่แต่ไม่ใช่เป็นบราวแลตทิซ และกำหนดให้  $\delta_l$  คือเวกเตอร์ที่เชื่อมระหว่างสับแลตทิซทั้งสอง (ดังรูป7) จึงทำให้ฟังก์ชันคลื่นแค่ตัวเดียวไม่สามารถอธิบายยูนิตเซลล์ได้ครบถ้วนเพราะฉะนั้นจึงทำการปรับแก้เพิ่มเติมเป็น

$$\psi_k(\mathbf{r}) = a_k \psi_k^{(A)}(\mathbf{r}) + b_k \psi_k^{(B)}(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

เมื่อ  $a_k, b_k$  คือ จำนวนเชิงซ้อนที่ขึ้นอยู่กับค่า  $k$  และ

$$\psi_k^{(l)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j^N e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_j + \delta_l)} \varphi(\mathbf{r} - (\mathbf{R}_j + \delta_l)) \quad (2.7)$$

เมื่อ  $l = A/B$

ที่นี้เราจะเขียนฟังก์ชันของเราอยู่ในรูปแบบของสปิน (spin representation) เนื่องจากเกิดจากการรวมกันของสองสถานะ คือสับแลตทิซ A และ B (ซึ่งไม่ใช่สปินจริงๆเป็นเพียงผลของผลึกจึงเรียกว่าสปินเทียม (pseudo spin))

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} a_k \\ b_k \end{pmatrix} (\psi_k^{(A)}(\mathbf{r}) \quad \psi_k^{(B)}(\mathbf{r}))$$

$$\psi_k^*(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \psi_k^{*(A)}(\mathbf{r}) \\ \psi_k^{*(B)}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} (a_k^* \quad b_k^*)$$

จากนั้นเราพิจารณาสมการชโรดิงเจอร์ (schrodinger equation)

$$H\psi_k = \varepsilon_k\psi_k$$

เมื่อ  $H$  คือฮามิลโทเนียนของระบบ และ  $\varepsilon_k$  คือค่าพลังงานของแต่ละค่า  $k$  และถ้าเรากระทำ  $\psi_k^*$  ไปทางซ้ายของสมการด้านบน

$$\psi_k^* H \psi_k = \varepsilon_k \psi_k^* \psi_k \quad (2.9)$$

เมื่อแทนค่าของ  $\psi_k$  และ  $\psi_k^*$  จากด้านบนจะได้

$$(a_k^* \quad b_k^*) \begin{pmatrix} \psi_k^{*(A)} H \psi_k^{(A)} & \psi_k^{*(A)} H \psi_k^{(B)} \\ \psi_k^{*(B)} H \psi_k^{(A)} & \psi_k^{*(B)} H \psi_k^{(B)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_k \\ b_k \end{pmatrix} = (a_k^* \quad b_k^*) \varepsilon_k \begin{pmatrix} \psi_k^{*(A)} \psi_k^{(A)} & \psi_k^{*(A)} \psi_k^{(B)} \\ \psi_k^{*(B)} \psi_k^{(A)} & \psi_k^{*(B)} \psi_k^{(B)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_k \\ b_k \end{pmatrix}$$

นิยามเมตริกซ์ฮามิลโทเนียน (hamiltonian matrix)

$$\mathcal{H}_k \equiv \begin{pmatrix} \psi_k^{*(A)} H \psi_k^{(A)} & \psi_k^{*(A)} H \psi_k^{(B)} \\ \psi_k^{*(B)} H \psi_k^{(A)} & \psi_k^{*(B)} H \psi_k^{(B)} \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

นิยามเมตริกซ์ซ้อนทับ (overlap matrix)

$$\mathcal{S}_k \equiv \begin{pmatrix} \psi_k^{*(A)} \psi_k^{(A)} & \psi_k^{*(A)} \psi_k^{(B)} \\ \psi_k^{*(B)} \psi_k^{(A)} & \psi_k^{*(B)} \psi_k^{(B)} \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

เราสามารถละ  $a_k, b_k, a_k^*, b_k^*$  ได้สมการเป็น

$$\mathcal{H}_k = \varepsilon_k \mathcal{S}_k \quad (2.12)$$

ซึ่งสามารถเขียน secular equation ได้ดังนี้

$$\det|\mathcal{H}_k - \varepsilon_k^\lambda \mathcal{S}_k| = 0$$

สำหรับสมาชิกแต่ละตัวในเมตริกซ์ฮามิลโตเนียนและซ้อนทับ

$$\mathcal{H}_k^{pq} \equiv \psi_k^{*(p)} H \psi_k^{(q)} \quad \mathcal{S}_k^{pq} \equiv \psi_k^{*(p)} \psi_k^{(q)} \quad (2.13)$$

สำหรับ  $p, q = A$  หรือ  $B$

เมื่อมาพิจารณา  $H$  ของระบบ เรามีการแยกกันระหว่างสับแลตทิซ A และ B เราพิจารณาอิเล็กตรอน  $l$  ที่ถูกกักไว้ในยูนิตเซลล์ โดยมีศักย์ของสับแลตทิซ A ( $V_A$ ) และสับแลตทิซ B ( $V_B$ ) กำหนดให้ฮามิลโตเนียนของอิเล็กตรอนที่ถูกกักเป็น  $H_l^a$

$$H_l^a = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_l + V_A(\mathbf{r}_l - \mathbf{R}_A) + V_B(\mathbf{r}_l - \mathbf{R}_B)$$

เมื่อ  $\Delta_l = \nabla_l^2$  ซึ่งก็คือตัวกระทำลาปลาซเขียนในสองมิติ (2D laplacian operator) ซึ่งเขียนอยู่ในรูปตัวกระทำเกรเดียน (gradient operator)  $\nabla_l = \frac{\partial}{\partial x_l} + \frac{\partial}{\partial y_l}$

ในที่นี้จะมองว่าศักย์ของแลตทิซตัวอื่นนอกยูนิตเซลล์  $\sum_{j \neq A, B}^{lattice \ site} V(\mathbf{r}_l - \mathbf{R}_j) \equiv \Delta V$  เป็นค่าแก้ไขโดยใช้ทฤษฎีการรบกวน (perturbation theorem) นั่นคือเราจะมองว่าฮามิลโตเนียนจะถูกรบกวนแต่การรบกวนนั้นมีค่าน้อยจนทำให้คาดว่าค่าไอเกนที่มีการเปลี่ยนไปเล็กน้อยเช่นกัน จึงทำให้สถานะไอเกนยังคงเดิมกับฮามิลโตเนียนเดิม สามารถเขียนฮามิลโตเนียนใหม่ได้ว่า

$$H_l = H_l^a + \Delta V \quad (2.14)$$

เพราะฉะนั้นฮามิลโตเนียนทั้งหมดของระบบคือการรวมกันของอิเล็กตรอนทุกตัว สามารถเขียนได้เป็น

$$H = \sum_l^N H_l$$

เมื่อ  $N$  คือจำนวนอิเล็กตรอนทั้งหมด



จากสมการ (2.13) ในกลศาสตร์ควอนตัมคือการหาค่าคาดหวัง (expectation value)

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_k^{pq} &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i + \delta_q - \delta_p)} \int d^2\mathbf{r} \varphi^{(p)}(\mathbf{r} - (\mathbf{R}_i + \delta_p)) H \varphi^{(q)}(\mathbf{r} - (\mathbf{R}_j + \delta_q)) \\ \mathcal{H}_k^{pq} &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i + \delta_q - \delta_p)} \int d^2\mathbf{r} \varphi^{(p)}(\mathbf{r} - (\mathbf{R}_i + \delta_p)) (H^a + \Delta V) \varphi^{(q)}(\mathbf{r} - (\mathbf{R}_j + \delta_q)) \\ \mathbf{R}_l &\equiv \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i \\ \delta_{pq} &\equiv \delta_q - \delta_p \\ \mathcal{H}_k^{pq} &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_l + \delta_{pq})} \int d^2\mathbf{r} \varphi^{(p)}(\mathbf{r} - (\mathbf{R}_i + \delta_p)) (H^a + \Delta V) \varphi^{(q)}(\mathbf{r} - (\mathbf{R}_j + \delta_q))\end{aligned}$$

ในการรวม  $\mathbf{R}_j$  แต่ละอันเข้าไปจนครบจากนั้นนำ ค่อยรวม  $\mathbf{R}_i$  ถ้าเรามองว่าผลึกของเรามีขนาดใหญ่มาก ๆ การรวม  $\mathbf{R}_j$  แล้วรวมแต่ละ  $\mathbf{R}_i$  เหมือนกันทุกครั้ง

$$\mathcal{H}_k^{pq} = \frac{N}{N} \sum_{\mathbf{R}_l} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_l + \delta_{pq})} \int d^2\mathbf{r} \varphi^{(p)}(\mathbf{r} - (\mathbf{R}_i + \delta_p)) (H^a + \Delta V) \varphi^{(q)}(\mathbf{r} - \delta_q)$$

เพื่อความง่ายทำการเปลี่ยนตัวแปรในการอินทิเกรต

$$\mathbf{r} - (\mathbf{R}_i + \delta_p) = \mathbf{r}'$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}' + (\mathbf{R}_i + \delta_p)$$

$$d^2\mathbf{r} = d^2\mathbf{r}'$$

$$\mathcal{H}_k^{pq} = \sum_{\mathbf{R}_l} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_l)} \int d^2\mathbf{r}' \varphi^{(p)}(\mathbf{r}') (H^a + \Delta V) \varphi^{(q)}(\mathbf{r}' - (\mathbf{R}_l + \delta_{pq}))$$

$$\sum_{\mathbf{R}_l} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_l + \delta_{pq})} \int d^2\mathbf{r}' \varphi^{(p)}(\mathbf{r}') (H^a) \varphi^{(q)}(\mathbf{r}' + \mathbf{R}_l + \delta_{pq}) = \varepsilon^0 \sum_{\mathbf{R}_l} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_l + \delta_{pq})} \int d^2\mathbf{r}' \varphi^{(p)}(\mathbf{r}') \varphi^{(q)}(\mathbf{r}' - (\mathbf{R}_l + \delta_{pq}))$$

$$s_k^{pq} \equiv \sum_{\mathbf{R}_l} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_l + \delta_{pq})} \int d^2\mathbf{r}' \varphi^{(p)}(\mathbf{r}') \varphi^{(q)}(\mathbf{r}' - (\mathbf{R}_l + \delta_{pq})) = S_k^{pq}$$

$$t_k^{pq} \equiv \sum_{\mathbf{R}_l} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_l + \delta_{pq})} \int d^2\mathbf{r}' \varphi^{(p)}(\mathbf{r}') (\Delta V) \varphi^{(q)}(\mathbf{r}' - (\mathbf{R}_l + \delta_{pq}))$$

$$\mathcal{H}_k^{pq} = \varepsilon^0 s_k^{pq} + t_k^{pq} \quad (2.16)$$

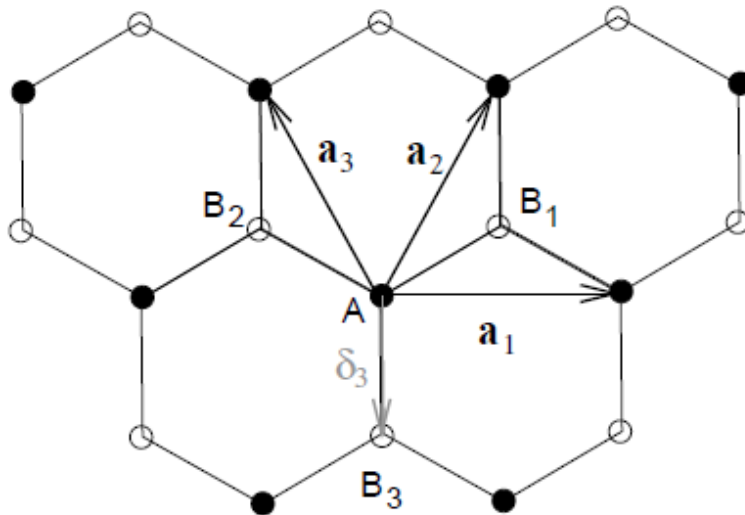
เรียก  $s_k^{pq}$  ว่าเมตริกซ์ซ้อนทับ (overlap matrix)

เรียก  $t_k^{pq}$  ว่าเมตริกซ์กระโดด (hopping matrix)

นำสมการ (2.16) ไปแทนใน (2.12)

$$\det|t_k^{pq} - (\varepsilon_k^\lambda - \varepsilon^0)\delta_k| = 0 \quad (2.17)$$

เนื่องจาก  $\varepsilon^0$  เป็นพลังงานไอแกนของแฮมิลโทเนียนหลังซึ่งเท่ากันทุกตัวสำหรับอิเล็กตรอนใดๆ (เราพิจารณาแค่อิเล็กตรอนในพันธะพายเท่านั้น) ในผลึกเราสามารถเลือกให้มีค่าเป็นศูนย์ได้เหมือนกับการเลื่อนแกนพลังงานแล้วปรับให้ค่าเป็นศูนย์นั่นเอง



Introduction to the physical Properties of graphene Jean-Noël FUCHS, Mark Oliver GOERBIG

รูปที่ 10 โครงสร้างของแกรฟีนที่จะพิจารณาแถบพลังงาน

ถ้าเราพิจารณา สับแลตทิซ A ตรงกลางดังรูปที่ 10 เมื่อเราจะสร้างเมตริกซ์แฮมิลโทเนียนและเมตริกซ์ซ้อนทับเราจะต้องลากเวกเตอร์จากแลตทิซ A ที่เราพิจารณาไปยังทุกๆแลตทิซในผลึก แต่ถึงแลตทิซที่อยู่ไกลๆอันตรกิริยาที่ส่งมาถึงก็ยิ่งน้อย เพื่อความง่ายเราจะพิจารณาแลตทิซที่อยู่ใกล้สุด (nearest neighbor lattice : $nn$ ) ซึ่งจากรูปจะเป็นสับแลตทิซ B และจะพิจารณาแลตทิซที่อยู่ใกล้สุดต่อไป (next nearest neighbor lattice : $nnn$ ) ซึ่งจากรูปจะเป็นสับแลตทิซ A

เมื่อพิจารณาแลตทิซที่อยู่ใกล้สุด ( $R_l = 0$ ) พบว่ามีอยู่ 3 แลตทิซ เราเลือกบราวเวแลตทิซที่สับแลตทิซ A ฉะนั้น  $\delta_A = 0$  และสับแลตทิซ B  $\delta_B = \delta_3$  (ดังรูปที่ 9) จากสมการที่ (2.16) สามารถนิยามเมตริกซ์ซ้อนทับและกระโดดได้ว่า

$$t \equiv \int d^2\mathbf{r} \varphi^{*(A)}(\mathbf{r})(\Delta V)\varphi^{(B)}(\mathbf{r} - \boldsymbol{\delta}_3) \quad (2.18)$$

$$s \equiv \int d^2\mathbf{r} \varphi^{*(A)}(\mathbf{r})\varphi^{(B)}(\mathbf{r} - \boldsymbol{\delta}_3)$$

เมื่อพิจารณาแลตทิซที่อยู่ใกล้สุดถัดมา ก็จะมีสับแลตทิซ A อยู่เราจะพิจารณาแค่เมตริกซ์กระโดดเท่านั้น

$$t_{nnn} \equiv \int d^2\mathbf{r} \varphi^{*(A)}(\mathbf{r})(\Delta V)\varphi^{(A)}(\mathbf{r} - \mathbf{a}_i) = \int d^2\mathbf{r} \varphi^{*(B)}(\mathbf{r})(\Delta V)\varphi^{(B)}(\mathbf{r} - \mathbf{a}_i) \quad (2.19)$$

สำหรับ  $i = 1, 2, 3, -1, -2, -3$

สมการ (2.7) ให้  $\varepsilon^0 = 0$

จากสมการ (2.17)

$$\det \left( \begin{pmatrix} t_k^{AA} & t_k^{AB} \\ t_k^{BA} & t_k^{BB} \end{pmatrix} - \varepsilon_k^\lambda \begin{pmatrix} S_k^{AA} & S_k^{AB} \\ S_k^{BA} & S_k^{BB} \end{pmatrix} \right) = 0$$

$$s_k^{AA} = s_k^{BB} \approx 1$$

$$s_k^{AB} = \sum_{R_l} e^{ik \cdot (R_l + \delta_{AB})} s = (e^{ik \cdot (\delta_3 - \delta_3)} + e^{ik \cdot (a_2)} + e^{ik \cdot (a_3)}) s = \gamma_k s$$

$$\gamma_k \equiv (1 + e^{ik \cdot (a_2)} + e^{ik \cdot (a_3)})$$

$$s_k^{BA} = s \gamma^* = (\gamma s)^* = (s_k^{AB})^*$$

ในทำนองเดียวกัน

$$t_k^{AB} = \gamma_k s = (s \gamma_k^*)^* = (t_k^{AB})^*$$

$$t_k^{AA} = t_k^{BB} = t_{nnn} (e^{ik \cdot (a_1)} + e^{ik \cdot (a_2)} + e^{ik \cdot (a_3)} + e^{-ik \cdot (a_1)} + e^{-ik \cdot (a_2)} + e^{-ik \cdot (a_3)})$$

$$= 2t_{nnn} (\sum_{i=1}^3 \cos(k \cdot a_i)) = t_{nnn} (|\gamma_k|^2 - 3) \quad (2.20)$$

เมื่อนำแทนค่าลงไปสมการ (2.17)

$$\det \begin{bmatrix} t_k^{AA} - \varepsilon_k & (t - s \varepsilon_k) \gamma_k^* \\ (t - s \varepsilon_k) \gamma_k & t_k^{AA} - \varepsilon_k \end{bmatrix} = 0 \quad (2.21)$$

จะแก้ได้  $\varepsilon_k$  สองค่ากำหนดโดย  $\lambda = \pm 1$

$$\varepsilon_k^\lambda = \frac{t_k^{AA} + \lambda t |\gamma_k|}{1 + \lambda s |\gamma_k|}$$

เราจะจัดรูปภายในข้อเท็จจริงคือ  $t_{nnn} \ll t, s \ll 1$

$$(1 + \lambda s)^{-1} = 1 - \lambda s + H.O \approx 1 - \lambda s$$

$$\varepsilon_k^\lambda \approx t_k^{AA} (1 - \lambda s |\gamma_k|) + \lambda t |\gamma_k| - \lambda^2 s t |\gamma_k|^2 \approx t_k^{AA} + \lambda t |\gamma_k| - s t |\gamma_k|^2$$

แทนค่า  $t_k^{AA}$  จากสมการ (2.20) ลงไป

$$\varepsilon_k^\lambda = (t_{nnn} - s t) |\gamma_k|^2 + \lambda t |\gamma_k| - 3 t_{nnn} = t'_{nnn} |\gamma_k|^2 + \lambda t |\gamma_k| - 3 t_{nnn}$$

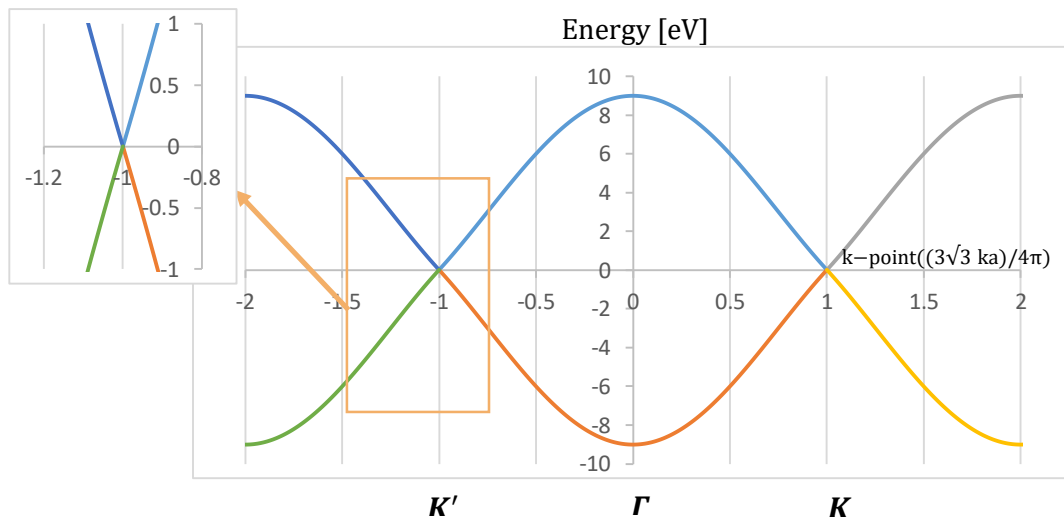
$$t'_{nnn} \equiv t_{nnn} - s t$$

$$\varepsilon_k^\lambda = t'_{nnn} |\gamma_k|^2 + \lambda t |\gamma_k| - 3 t_{nnn} \quad (2.22)$$

แทนค่า  $|\gamma_k|$  จากสมการที่ (2.20) ให้อยู่ในรูปของ  $\sum_{i=1}^3 \cos(k \cdot a_i)$

$$\varepsilon_k^\lambda = 2 t'_{nnn} \sum_{i=1}^3 \cos(k \cdot a_i) + \lambda t \sqrt{3 + 2 \sum_{i=1}^3 \cos(k \cdot a_i)}$$

เมื่อได้พลังงานมา เราจะพบว่ามีค่าคงที่บางตัวที่ยังไม่ทราบค่านั้นคือ  $t'_{nnn}$  กับ  $t$  ด้วยวิธีการที่ซับซ้อนเราสามารถหาค่าได้ประมาณ  $t \cong -3 \text{ eV}$  และ  $t' \cong 0.1 t$  ซึ่งสอดคล้องที่ว่า  $t_{nnn} \ll t$

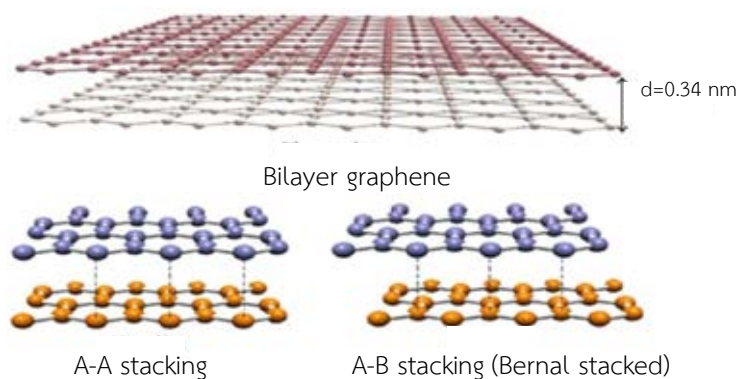


รูปที่ 11 แสดงโครงสร้างแถบพลังงานของแกรฟีน

รูปที่ 11 ได้แสดงแผนภาพพลังงานของแกรฟีนโดยพิจารณาแค่  $nn$  ( $t'_{nnn} = 0$ ) ในตอนที่เรายังไม่ได้ใส่อิเล็กตรอนเพิ่มเติมเข้าไปในระบบอิเล็กตรอนเดิมที่มีจะบรรจุอยู่ที่ Energy=0 เพราะฉะนั้นเมื่อเราเติมอิเล็กตรอนเข้าไปสถานะที่เติมเข้าไปจะอยู่ในบริเวณ  $\mathbf{K}, \mathbf{K}'$  เมื่อทำการขยายไปที่บริเวณนั้นเราพบว่าลักษณะของฟังก์ชันระหว่างพลังงานกับเลขคลื่นเป็นเส้นตรง ซึ่งในกลศาสตร์ควอนตัมเชิงสัมพัทธภาพ (relativistic quantum mechanics) สอดคล้องกับอนุภาคที่ไม่มีมวล สรุปได้ว่าอิเล็กตรอนที่มีสถานะบริเวณ  $\mathbf{K}, \mathbf{K}'$  ทำตัวเหมือนอนุภาคที่ไม่มีมวลนั่นเอง

### การวางซ้อนกันของแกรฟีนหรือแกรไฟต์ (Graphite: Graphene stacking)

แกรไฟต์ก็คือการซ้อนทับกันของแกรฟีนยึดเหนี่ยวกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์เรียกโครงสร้างประเภทนี้ว่า “Van der waals heterostructures” ซึ่งก็มี 2 แบบก็คือผลึกแกรไฟต์ (Crystal graphite) ก็คือแกรไฟต์ที่แกรฟีนเรียงอยู่ในระนาบที่ขนานกันและแนวการจัดเรียงไปในทางเดียวกัน และ แกรไฟต์เรียงตัวไม่เป็นระเบียบ (Turbostratic Graphite) ก็คือแกรไฟต์ที่เรียงอยู่ในระนาบที่แตกต่างกัน



[https://www.researchgate.net/figure/Schematic-of-bilayer-graphene-AA-and-AB-stacking\\_fig1\\_260438489](https://www.researchgate.net/figure/Schematic-of-bilayer-graphene-AA-and-AB-stacking_fig1_260438489)

รูปที่ 12 : แสดงโครงสร้างของแกรฟีนสองชั้น

เพื่อที่จะแสดงการซ้อนทับของแกรฟีนเราจะพิจารณาจากแกรฟีนสองชั้น (Bilayer graphene:BLG) ซึ่งมีระยะระหว่างแผ่นแกรฟีนเท่ากับ  $d = 0.34 \text{ nm}$  จากรูป 12 จะแสดงโครงสร้างของ BLG 2 แบบ แบบแรกเมื่อมองแกนตั้งฉากกับระนาบของ BLG ตำแหน่งของ สับแลตทิซ A แผ่นบนจะตรงกับสับแลตทิซ A แผ่นล่าง และ สับแลตทิซ B แผ่นบนจะตรงกับสับแลตทิซ B แผ่นล่าง เรียกโครงสร้างนี้ว่า **A-A stacking** แต่โครงสร้างนี้ผลึกมีพลังงานสูง (ไม่เสถียร) ในธรรมชาติจึงไม่พบโครงสร้างนี้ แบบต่อมาเมื่อมองแกนตั้งฉากกับระนาบของ BLG ตำแหน่งของ สับแลตทิซ A แผ่นบนจะตรงกับ สับแลตทิซ B แผ่นล่าง และ สับแลตทิซ B แผ่นบนจะตรงกับ

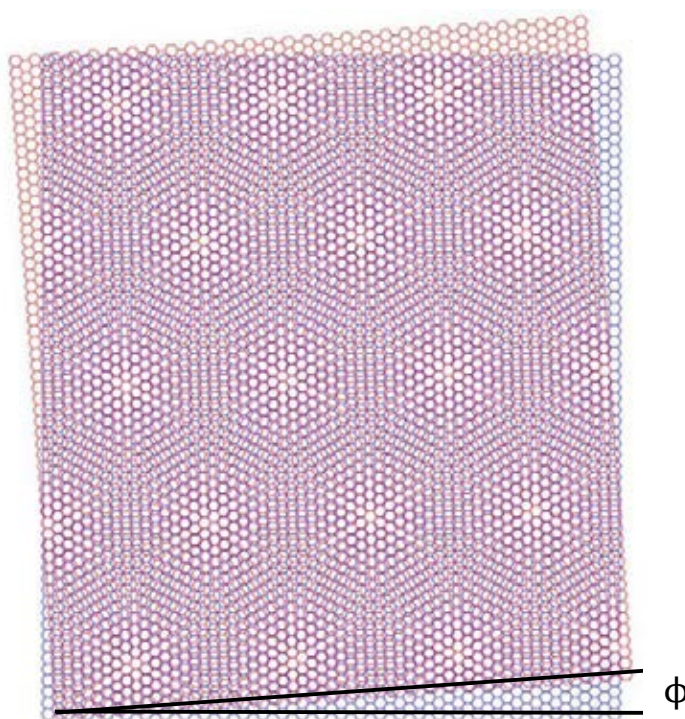
กึ่งกลางของหกเหลี่ยมแผ่นล่าง เรียกโครงสร้างนี้ว่า **A-B stacking** หรือ **Bernal stacked** โดยโครงสร้างนี้จะมีพลังงานต่ำที่สุดเพราะฉะนั้นเราจะสามารถพบได้ในธรรมชาติ

สำหรับแกรไฟต์เรียงตัวไม่เป็นระเบียบ หนึ่งในความไม่เป็นระเบียบนั้นอาจเกิดมาจากการหมุนของระนาบแกรไฟน์\* แต่ระนาบยังขนานกัน โครงสร้างนี้สามารถเกิดขึ้นได้แต่อย่างไรก็ตามความแข็งแรงของพันธะก็ยิ่งน้อยกว่าผลึกแกรไฟน์สองชั้น

เราสามารถบอกถึงมุมสัมพัทธ์ระหว่างแกรไฟน์สองแผ่น  $\phi$  ได้จาก

$$\cos(\phi) = \frac{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}'_1}{|\mathbf{a}_1||\mathbf{a}'_1|} = \mathbf{e}_x \cdot \mathbf{e}'_x \quad (2.23)$$

เมื่อ  $\mathbf{a}'_1$  เวกเตอร์ปฐมภูมิ ของแกรไฟน์แผ่นบนที่หมุนไป

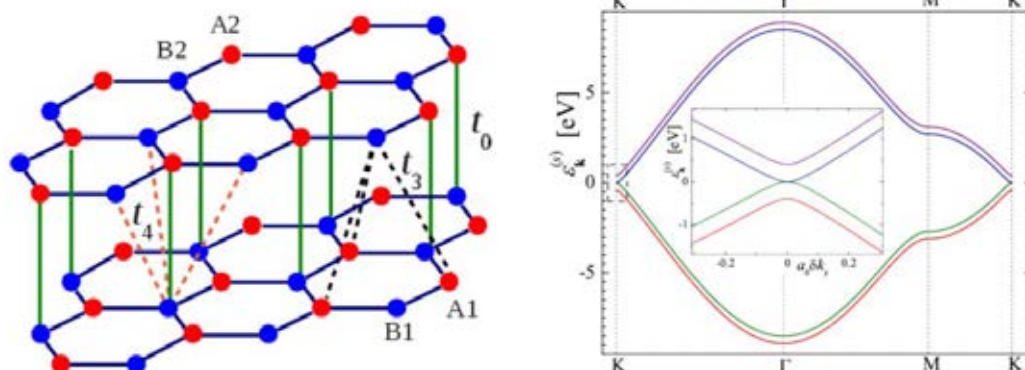


รูปที่ 13 แสดง Moiré pattern ของ TBG เมื่อมีมุมสัมพัทธ์  $\phi$

จากรูปที่ 13 คือถ้าเรามองจากแผนตั้งฉากกับระนาบพบว่ายูนิตเซลล์ มันจะใหญ่ขึ้นมาจากยูนิตเซลล์ของแกรไฟน์รังผึ้ง เราจะเรียกยูนิตเซลล์ที่ใหญ่นี้ว่า **Moiré pattern** และเราจะเรียกโครงสร้างที่แกรไฟน์ 2 แผ่นที่มีมุมสัมพัทธ์กันว่า แกรไฟน์สองชั้นที่ถูกบิด (Twisted bilayer graphene : TBG)

\* ในการที่จะดูว่าแกรไฟน์สองชั้นเกิดการหมุนสัมพัทธ์ระหว่างกันให้ดูที่แนว 6 เหลี่ยม (  ) ของแผ่นบนและล่างว่าต่างกันแค่ไหน

ในส่วนของโครงสร้างพลังงานของ BLG และ TBG เราจะยกมาโดยไม่แสดงการพิสูจน์



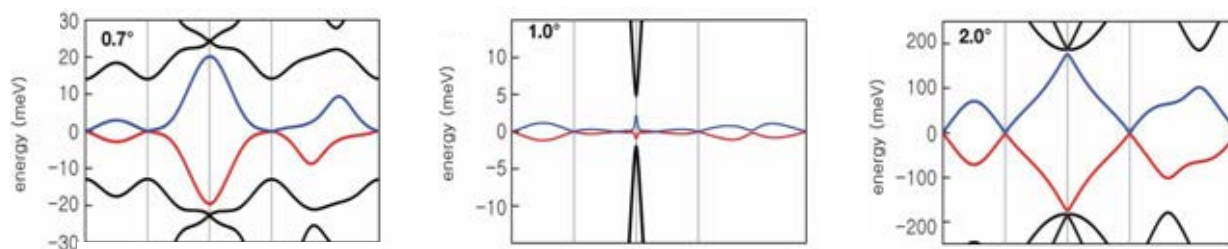
รูปซ้าย Hopping to ballistic Transport in Graphene-Based Electronic Devices Thiti Taychatanapat

รูปขวา Electronic properties of graphene-based bilayer systems A.V Rozhkov A.O Sboychakov

รูปที่ 14 แสดงโครงสร้างของ BLG และ โครงสร้างแถบพลังงาน

ถ้าเรามาพิจารณา BLG เราจะเห็นว่าในยูนิทเซลล์จะมีอะตอมของคาร์บอน 4 อะตอมดังรูปที่ 14 (ซ้าย) เมื่อเรามาคำนวณโครงสร้างพลังงานเราจะได้มา 4 แถบพลังงานดังรูปที่ 14 (ขวา)

ต่อมาเรามาดูที่โครงสร้างพลังงานที่  $\mathbf{K}, \mathbf{K}'$  จะเห็นว่าความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานกับเลขคลื่นจะไม่ใช้เส้นตรง (เหมือนแกรฟีน) แต่จะมีความสัมพันธ์เป็นพาราโบลา ( $E = p^2/2m^*$  โดยที่  $m^*$  คือ effective mass)



<https://www.pnas.org/content/114/13/3364>

รูปที่ 15 แสดงโครงสร้างแถบพลังงานของ TBG

สำหรับ TBG โครงสร้างพลังงานจะขึ้นอยู่กับมุมระหว่างแกรฟีนสองแผ่น จากรูปที่ 15 จะเห็นว่า แถบพลังงานสีแดงกับสีน้ำเงิน จะเปลี่ยนไปตามมุมที่เปลี่ยนไป นั่นคือเสมือนกับว่าเราสามารถเปลี่ยนคุณสมบัติของแกรฟีนสองชั้นได้โดยการเปลี่ยนมุมสัมพัทธ์ระหว่างกันเท่านั้นซึ่งน่าสนใจเป็นอย่างมาก

### การสร้างแกรฟีนโดยวิธีการลอก (Exfoliate graphene)

แกรไฟต์โดยโครงสร้างโดยทั่วไปของมันคือแกรฟีนที่จัดตัวกันแบบไม่เป็นระเบียบ (turbostratic graphite) ซึ่งยึดเหนี่ยวกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ ทำให้หลุดออกจากกันได้ง่ายเมื่อมีแรงมากระทำ เช่น แรงขีดแรงขีด เป็นต้น ดังที่จะเห็นไส้ดินสอดซึ่งก็คือแกรไฟต์ (ที่ไม่บริสุทธิ์อาจมีสารอื่นปน) เวลาเราเขียนดินสอดจะมีกลุ่มแกรไฟต์หลุดออกมาเป็นรอยเขียนนั่นเอง เทคนิคการสร้างแกรฟีนโดยวิธีการลอกนั้นก็คือแยกแกรฟีนออกจากแกรไฟต์ธรรมชาติ (ที่บริสุทธิ์) แต่เรามองไม่เห็นว่แกรฟีนหลุดออกมาเมื่อไร สิ่งที่เราเห็นนั่นก็คือกลุ่มของแกรไฟต์นั่นเอง ฉะนั้นเราต้องแยกแกรฟีนออกจากแกรไฟต์เล็กๆเหล่านั้น โดยวิธีที่นิยมใช้กันคือการนำเศษแกรไฟต์ไปวางไว้บนเทป (ที่มีกาวไม่มาก) จากนั้นก็พับเทปไปมา ให้แรงดึงจากเทปแยกแกรฟีนออกจากแกรไฟต์เรื่อยๆ จนเทปมีเศษแกรไฟต์เต็มเทปหมด จากนั้นเราก็จะนำเทปไปแปะกับฐาน และก็นำไประบุหาตำแหน่งของแกรฟีนต่อไป เราจะเห็นว่าแกรฟีนที่ได้จะมีโอกาสแบบสุ่ม เราไม่สามารถกำหนดขนาด ความหนา และรูปร่างได้

### การสร้าง TBG โดยวิธีฉีกและประกบทับ (Tear and stack method)

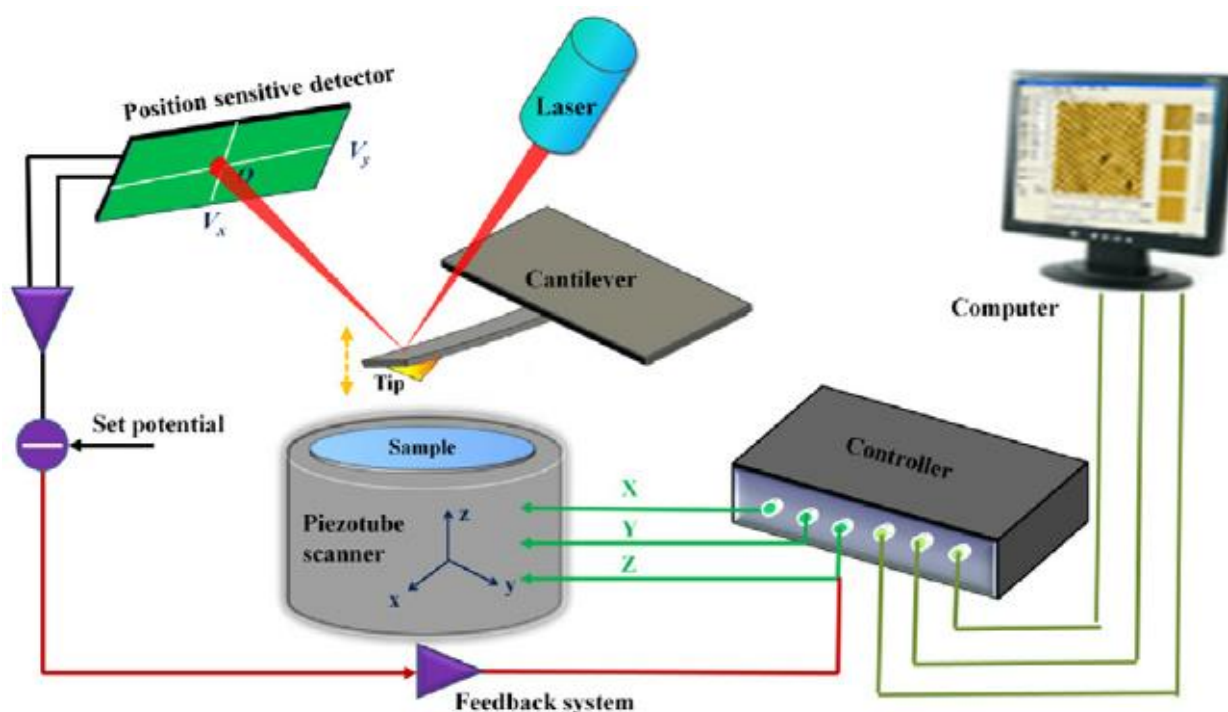
BLG โครงสร้างของมันจะต้องมีแนวทกเหลี่ยมไปทางเดียวกันทั้งแผ่นบนและแผ่นล่าง ที่นี้เมื่อเราต้องการที่จะสร้าง TBG เราต้องทำให้แกรฟีนแผ่นบนและแผ่นล่างมีมุมสัมพันธ์กัน นั่นคือเราต้องรู้ว่าแนวทกเหลี่ยมของทั้งสองแผ่นเป็นอย่างไร

เนื่องจากเราไม่รู้ว่าแกรฟีนที่ได้จากการลอกแกรไฟต์มันมีแนวทกเหลี่ยมยังไง (อาจรู้ได้จากการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนซึ่งอาจมีข้อจำกัดด้านเครื่องมือ) แต่เราทราบแน่นอนว่าแผ่นแกรฟีนแผ่นเดียวกันต้องมีแนวทกเหลี่ยมที่ตรงกันแน่นอน เพราะฉะนั้นถ้าเราสามารถทำให้แผ่นแกรฟีนหนึ่งแผ่นแยกออกเป็นสองส่วน ก็จะทราบแน่นอนว่าแผ่นแกรฟีนทั้งสองมีแนวทกเหลี่ยมที่ตรงกันจากนั้นเราก็กำหนดมุมที่จะสร้าง TBG โดยการหมุนแผ่นใดแผ่นหนึ่งแล้วนำมาประกบกัน วิธีที่สร้าง TBG แบบนี้เรียกว่าวิธีฉีกและประกบทับ (Tear and stack method) นั่นเอง (รายละเอียดในการทำจะแสดงในบทที่ 3)



## กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic force microscope : AFM)

กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม เป็นเครื่องมือที่ใช้ศึกษาโครงสร้างพื้นฐานของวัสดุชนิดต่างๆรวมถึงสมบัติทางพื้นผิว เช่น ความเสียดทาน, ความแข็งตึง, มอดุลัส และการยึดติด เป็นต้น เทคนิคนี้ใช้ได้กับวัสดุที่หลากหลาย เช่น ตัวนำ, ฉนวน, พื้นผิวโพลิเมอร์ เซรามิก กระจกหรือแก้ว หรือแม้แต่โมเลกุลทางชีวภาพ โดยพัฒนาต่อมาจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดทะลุผ่าน (Scanning tunneling microscope : STM) ซึ่งใช้ได้แค่วัสดุที่เป็นตัวนำไฟฟ้าเท่านั้น



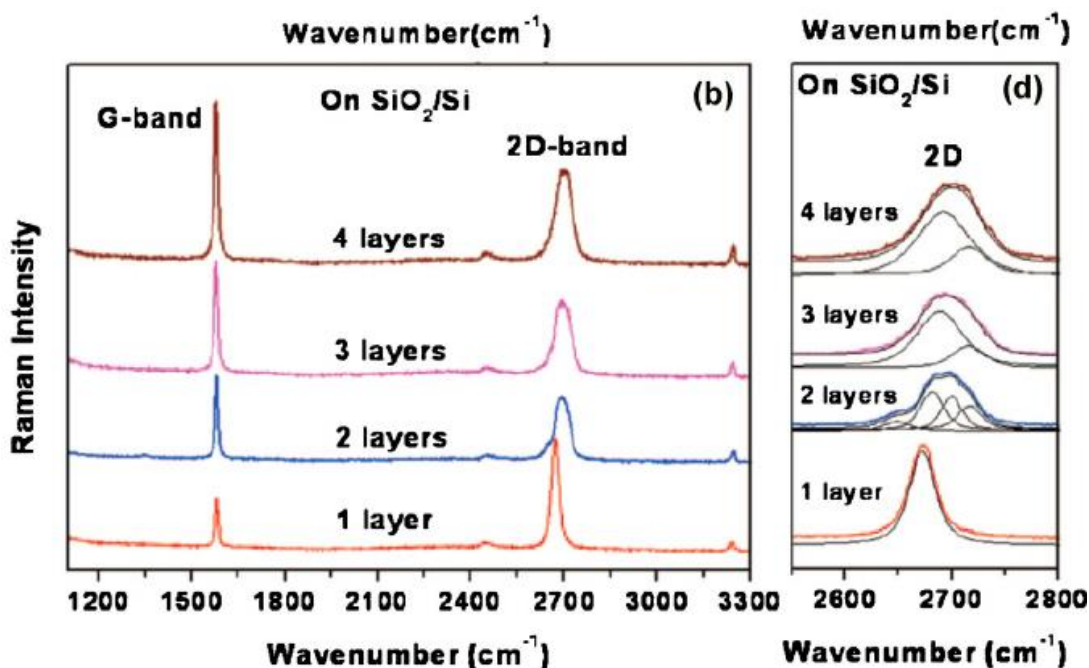
รูปที่ 16 แผนภาพอธิบายการทำงานของ AFM

เครื่อง AFM ใช้หลักการทำงานคือ การวัดอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างหัววัดกับพื้นผิว ส่วนประกอบสำคัญของเครื่องแสดงในรูปที่ 16 ประกอบไปด้วยเครื่องกำเนิดแสงเลเซอร์ (LASER source) ที่ยิงไปที่ปลายของคานยัด (Cantilever) บริเวณหัววัด (Probe tip) ซึ่งหัววัดมีลักษณะเป็นเข็มที่มีขนาดเล็กมากประมาณ 1-2 อะตอม จากนั้นนำเครื่องตรวจจับ (Detector) ไปรับแสงที่สะท้อนมาจากหัววัด ในการวัดข้อมูลเราจะเลื่อนหัววัดไปแต่ละพื้นผิวของชิ้นงาน จากนั้นเราจะเลื่อนชิ้นงานไปตามบริเวณที่เราสนใจจะศึกษา (การเลื่อนในระดับนาโนเราจะใช้ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก) ถ้าพื้นผิวมีลักษณะเปลี่ยนไปตัวคานยัดก็จะขยับขึ้นลง ทำให้ตำแหน่งของเลเซอร์ที่เครื่องตรวจจับอ่านได้เปลี่ยนไป สัญญาณสัมผัสเหล่านี้เราจะแปรเปลี่ยนข้อมูลต่างๆได้ (เหมือนกับเรานำนิ้วมือลูบสัมผัสกับพื้นผิวเราก็จะรับรู้ถึงความสูงต่ำ, ความแข็ง ได้) ข้อมูลที่ได้สุดท้ายนำไปวิเคราะห์เป็นภาพต่อไป

## รามานสเปกโตรสโคปี (Raman spectroscopy)

ปรากฏการณ์รามานเกิดจากการที่เมื่อเรายิงแสงเลเซอร์ความเข้มสูงเข้าสู่วัสดุ โมเลกุลในวัสดุจะถูกกระตุ้นแล้วทำให้เกิดการกระเจิงของแสงออกมา ซึ่งเป็นเหตุการณ์ปกติของวัสดุทั่วไป โดยแสงที่กระเจิงออกมานี้จะมีค่าความยาวคลื่นเดียวกันกับลำแสงของเลเซอร์ที่มากระตุ้น เรียกว่า การกระเจิงแบบเลย์ไร (Rayleigh scattering) ส่วนลำแสงอีกส่วนที่มีปริมาณน้อยมาก จะมีการกระเจิงแสงที่ความยาวคลื่นต่างออกไป (มากกว่าหรือน้อยกว่าแสงที่ยิงเข้าไป) ซึ่งเรียกว่า การกระเจิงแบบรามาน (Raman scattering) ซึ่งเมื่อนำความเข้มแสงรามานมาพล็อตเข้ากับเลขคลื่นของแสงเราจะเรียกว่า รามานสเปกตรัม (Raman spectrum)

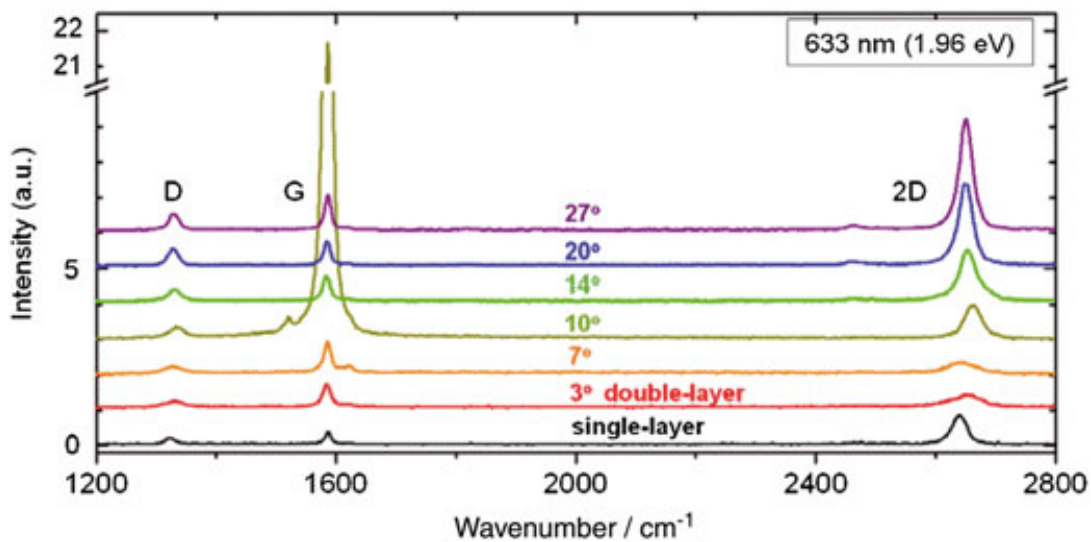
การที่จะระบุว่าการพินความหนา 1 ชั้น 2 ชั้น หรือเป็น TBG สามารถแยกได้โดยใช้ข้อมูล Raman



[https://www.researchgate.net/figure/The-Raman-spectra-of-monolayer-bilayer-tri-layer-and-four-layer-graphene-on-quartz-a\\_fig14\\_260341873](https://www.researchgate.net/figure/The-Raman-spectra-of-monolayer-bilayer-tri-layer-and-four-layer-graphene-on-quartz-a_fig14_260341873)

รูปที่ 17 Raman spectroscopy ของแกรฟีน 1-4 ชั้น

จากรูปแสดงถึงความแตกต่างกันของ Raman spectrum ของแกรฟีนที่ถูกสร้างลงบน siO<sub>2</sub> 1 ชั้น – 4 ชั้นบน SiO<sub>2</sub> ในที่นี้จะพิจารณาแค่ 1 กับ 2 ชั้น ตรง 2D peak ของ 1 ชั้นจะมีลักษณะเป็น 1 lorentzian peak แต่ 2 ชั้น 2D จะเกิดจากการรวม 4 lorentzian เข้าด้วยกัน หรือจะดูที่อัตราส่วนของ 2D/G amplitude peak ว่ามีค่าต่างกัน



[https://www.researchgate.net/figure/Raman-spectra-upon-excitation-at-633nm-of-single-layer-graphene-and-of-twisted-bilayer\\_fig3\\_322597070](https://www.researchgate.net/figure/Raman-spectra-upon-excitation-at-633nm-of-single-layer-graphene-and-of-twisted-bilayer_fig3_322597070)

รูปที่ 18 ความแตกต่างของ Raman spectroscopy ของแกรฟีน และ TBG ที่มุมต่างๆ

จากรูปที่ 18 จะสังเกตเห็นว่าที่ 2D peak ของแกรฟีนและ TBG ที่มุมต่างๆ มีลักษณะเป็น 1 peak lorentzian แต่อาจจะแตกต่างกันตรงที่ตำแหน่ง peak ,ความสูง เป็นต้น

### บทที่ 3 วิธีทำการทดลอง

#### 1. วัสดุอุปกรณ์

- แผ่นซิลิกอน (Silicon wafer)
- แกรไฟต์ธรรมชาติ (Natural graphite)
- Hexagonal boron nitride (BN)
- เทปสำหรับลอก แกรฟีน และ BN
- Tweezers (ปลายเป็นยางและพลาสติก) และ Plastic petri dish
- กล้องจุลทรรศน์เชิงแสง (Optical microscope) สำหรับการส่องหา แกรฟีน และ BN
- PDMS mold (pre-polymer รวมกับ curing agent)
- Glass slide
- เทปใส 18 มม.x33 มม. ตราช้าง
- Polypropylene carbonate (PPC) in anisole
- Spin coating machine, Air pump และ Heating plate
- UV ozone cleaning
- Plasma cleaning
- Piranha cleaning
- กล้องจุลทรรศน์เชิงแสง (Optical microscope) สำหรับ transfer
- XYR-stage, micro manipulator และ temperature controller
- Anisole , Acetone and IPA alcohol
- Annealing furnace

## 2. ขั้นตอนการดำเนินงาน

ในการทำการทดลองจะแบ่งการทดลองออกเป็น 4 ตอน คือ

**ตอนที่ 1** การลอกแกรฟีน (Exfoliate graphene) และ BN ลงบนแผ่นซิลิกอนจากนั้นทำการหา แกรฟีน และ แผ่น BN ที่เหมาะสม

**ตอนที่ 2** การเตรียม PPC polymer stack สำหรับไว้ตั้ง แผ่นแกรฟีน และ BN

**ตอนที่ 3** การสร้าง Van der waals heterostructures ซึ่งประกอบไปด้วย BN-TBG-BN

**ตอนที่ 4** การนำชิ้นงานที่สร้างได้ไปวิเคราะห์คุณสมบัติทางฟิสิกส์ต่อไป

### ตอนที่ 1 ขั้นตอนการทำงาน

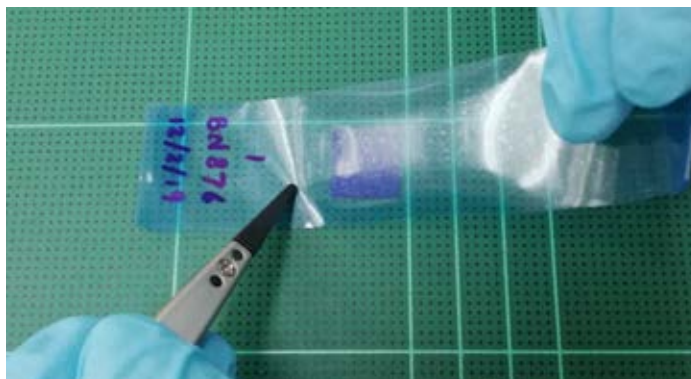
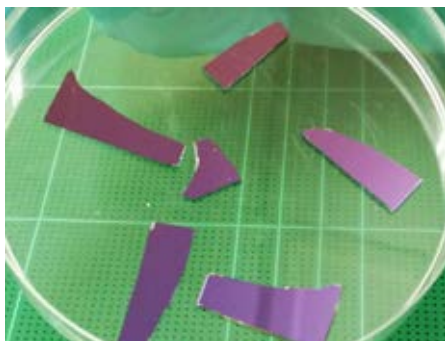
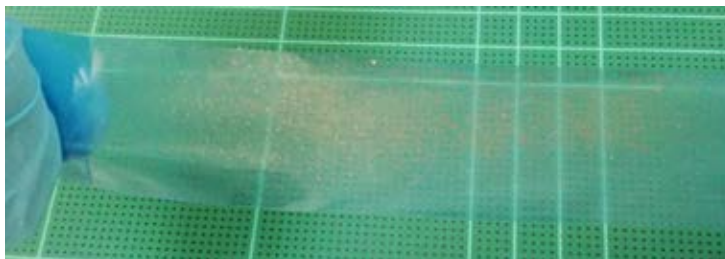
สำหรับการลอกแกรฟีน (Exfoliate graphene) บนแผ่นซิลิกอน

1. ใช้ tweezers ปลายยาว หยิบแกรไฟต์ธรรมชาติชิ้นเล็กๆ (เท่าที่ตามองเห็นและคิบได้) ไปวางไว้บน เทป
2. ทับเทปไปมาจนแกรไฟต์แผ่ทั่วไปบน เทป จากนั้นพับไว้ เพื่อไปเตรียมแผ่นซิลิกอน
3. นำแผ่นซิลิกอนมาตัดเป็นแผ่นรูปร่างสี่เหลี่ยมจัตุรัสขนาด  $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$  จากนั้นนำไปทำความสะอาด ซึ่งในการทดลองได้ใช้วิธีทำความสะอาด 3 วิธี (เลือกอย่างใดอย่างหนึ่ง)
  - UV-Ozone cleaning 10 นาที
  - Plasma cleaning low power 10 นาที
  - นำไปแช่ Piranha solution ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  (concentrated) :  $\text{H}_2\text{O}$ (30%) ,(3:1)) 10 นาที

จากนั้นนำไปล้าง DI water และเป่าให้แห้งด้วยแก๊ส  $\text{N}_2$

4. นำเทปที่มีแกรไฟต์แผ่อยู่ทั่วไปแปะลงบนแผ่นซิลิกอนโดยการนำ tweezers ปลายพลาสติก ค่อยๆ ปาดเทปโดยไม่ให้มีฟองอากาศ อยู่ระหว่างเทปและแผ่นซิลิกอน เมื่อเทปแปะทั่ว ทิ้งไว้เช่นนั้น 5 นาที แล้วค่อยๆ ทำการดึงเทปออกโดยการดึง ทำอย่างช้าและค่อยๆ ใช้ tweezers ปลายพลาสติกกดไว้ไม่ให้เทปขึ้นเร็วเกินไป (จะสังเกตเห็นว่าบนแผ่นซิลิกอนจะมีแกรไฟต์ทั่วทั้งแผ่น)

5. นำแผ่นซิลิกอนที่มีแกรไฟต์ไปเก็บใน petri dish และตั้งชื่อ G01,G02,....



รูปที่ 19 (บน) เศษแกรไฟต์ที่กระจายอยู่บนเทป (ล่างซ้าย) แผ่นซิลิกอน (ล่างขวา) การทับเทปที่มีแกรไฟต์ลงบนแผ่นซิลิกอน

สำหรับการลอก BN บนแผ่นซิลิกอน

1. ใช้ tweezers ปลายยาง หยิบ BN ชิ้นเล็กๆ (เท่าที่ตามองเห็นและคีบได้) ไปวางไว้บนเทป
2. ทับเทปไปมาจน BN แผล่ทั่วไปบนเทปจากนั้นพักไว้
3. นำแผ่นซิลิกอนมาตัดเป็นแผ่นรูปร่างสี่เหลี่ยมจัตุรัสขนาด 1.5 x 1.5 cm จากนั้นนำไปทำความสะอาดโดยการเข้าเครื่อง UV-Ozone 2 นาที
4. นำเทปที่มี BN แผล่อยู่ทั่วไปลอกบนแผ่นซิลิกอนโดยการนำ tweezers ปลายพลาสติก ค่อยๆปาดเทป โดยไม่ให้มีฟองอากาศ อยู่ระหว่างเทปและแผ่นซิลิกอน เมื่อเทปแปะทั่ว ทั้งไว้ อย่างนั้น 5 นาที แล้ว ค่อยๆ ทำการดึงเทปออกโดยการดึงอย่างช้าและค่อยๆใช้ tweezers ปลายพลาสติกกดไว้ไม่ให้เทป ขึ้นเร็วเกินไป (จะสังเกตเห็นว่าบนแผ่นซิลิกอนจะมี BN ทั่วทั้งแผ่น)
5. นำแผ่นซิลิกอนที่มี BN ไปเก็บใน petri dish และตั้งชื่อ BN01,BN02,....  
(หมายเหตุ ทุกขั้นตอนเพื่อความมั่นใจว่าจะไม่มีฝุ่นผงไปติดที่แผ่นซิลิกอนสามารถเป่าด้วย nitrogen gas ได้ )



รูปที่ 20 เศษ BN ที่กระจายอยู่บนเทป

เมื่อได้แผ่นซิลิกอนที่มี แกรฟีน และ BN แล้วให้นำไปส่องหาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์เชิงแสง โดยมีขั้นตอนดังนี้

1. นำแผ่นซิลิกอนไปวางบน stage ของกล้อง จากนั้นทำการ set origin ที่มุมล่างซ้ายของแผ่น
2. จากนั้นปรับกำลังขยายของเลนส์ใกล้วัตถุไปที่ 20x และทำการส่องหา จากซ้ายไปขวาจนสุดและขยับขึ้นนิดหนึ่งและส่องจากขวาไปซ้ายไล่ไปเรื่อยๆ ทำอย่างนี้จนเจอชั้นแกรฟีนหรือ BN ที่เหมาะสม
3. เมื่อทำการเจอ ชั้นแกรฟีนหรือ BN ที่เหมาะสม ให้ทำการตรวจสอบรายละเอียดของชั้น ด้วยตาเปล่า โดยการปรับกำลังขยายไปที่ 50x และ 80x ตามลำดับ จากนั้น ให้ทำการถ่ายรูปชั้นแกรฟีนหรือ BN ด้วยกำลังขยาย 80x,50x,20x,10x,4x ตามลำดับ พร้อมตั้งชื่อว่า

- ในกรณี ชั้นแกรฟีน ให้ตั้งว่า มาจากแผ่นซิลิกอนแผ่นไหน\_ชั้นที่เท่าไร\_กำลังขยายเท่าไร เช่น ถ้าเราส่อง G01 อยู่ เราเจอ ชั้นแกรฟีน ที่ 1 ถ่ายรูปที่กำลังขยาย 80x ก็ตั้งชื่อว่า G01\_01\_80x

- ในกรณี ชั้น BN ให้ตั้งว่า มาจากแผ่นซิลิกอนแผ่นไหน\_ชั้นที่เท่าไร\_กำลังขยายเท่าไร เช่น ถ้าเราส่อง BN01 อยู่ เราเจอ ชั้น BN ที่ 1 ถ่ายรูปที่กำลังขยาย 80x ก็ตั้งชื่อว่า BN01\_01\_80x

4. จากนั้นทำการจด coordinates ของชั้นแกรฟีน หรือ ชั้น BN
5. ส่องจนทั่วแผ่นซิลิกอน

## ตอนที่ 2 ขั้นตอนทำงาน

1. ทำ PDMS mold โดยการนำ PDMS pre-polymer ซึ่งเป็นของเหลว ผสมกันกับ curing agent ในอัตราส่วน 10:1 หลังจากนั้นพักทิ้งไว้ให้แข็งตัว 1 คืน (ในขณะที่พักจะทำการปั๊มอากาศออกเพื่อไม่ให้เกิดฟองอากาศตอนที่แข็งตัวแล้ว)
2. นำ PDMS mold ตัดให้ได้ขนาดประมาณ 3 x 3 mm ไปวางบน glass slide ที่ด้านใดด้านหนึ่ง จากนั้นนำ เทปใสไปพาดทับ glass slide ดังรูปที่ 2
3. นำ PDMS mold บน glass slide ไปเข้าเครื่อง UV-Ozone 2 นาที
4. เมื่อทำความสะอาดเสร็จ หยด PPC บน PDMS mold (ประมาณ 1 หยดหรือจนทั่ว PDMS mold) จากนั้น spin coating ที่ความเร็ว 1500 RPM เป็นเวลา 30 sec
5. จากนั้นนำ glass slide ไปวางบน hot plate ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส 5 นาที (หมายเหตุ ทุกขั้นตอนเพื่อความมั่นใจว่าจะไม่มีฝุ่นผงไปติดที่ PDMS mold สามารถเป่าด้วย nitrogen gas ได้ )



รูปที่ 21 (บน) PDMS mold ที่อยู่แปะเทปใสอยู่บน glass slide (ล่างซ้าย) เครื่องสปินในการสปิน PPC (ล่างขวา) hot plate สำหรับให้ความร้อนแก่ PPC



### ตอนที่ 3 ขั้นตอนการทำงาน

เมื่อได้ แกร์ฟีน, BN flakes และ PPC polymer stack แล้วจะทำการสร้าง TBG โดยวิธี “tear and stack” แต่เนื่องจากในการทำการทดลองส่วนนี้มีขั้นตอนย่อยๆหลายขั้น จึงแบ่งออกเป็น 5 ขั้นตอน

#### ตอนที่ 3.1 ตั้ง BN flakes โดยใช้ ppc polymer stack

1. นำแผ่นซิลิกอนที่มีชั้น BN ไปวางบน transfer stage
2. เลื่อนตำแหน่งของชั้น BN ให้ไปขึ้นในกลางภาพของกล้องจุลทรรศน์เชิงแสง
3. นำแผ่นกระจกที่มี PPC polymer stack ไปยึดกับ micro manipulator
4. ปรับอุณหภูมิ stage โดยใช้ temperature controller ไปที่ 60 องศาเซลเซียส
5. ใช้ micro manipulator เลื่อนให้ PPC ลงแผ่นซิลิกอนบริเวณ ชั้น BN **อย่างช้าๆ** (ให้พองอากาศหมดก่อนที่จะเลื่อนลงไป) และพักทิ้งไว้ 5 นาที
6. จากนั้นใช้ micro manipulator เลื่อนให้ PPC ขึ้นจากแผ่นซิลิกอนอย่าง**รวดเร็ว** (ไม่ให้เกิดพองอากาศขณะดึงขึ้นและให้เพิ่มแรงกระชาก) เพื่อให้ชั้น BN ติดกับ PPC ขึ้นมา (จะสังเกตเห็นว่าชั้น BN ติดขึ้นมากับ PPC จากกล้อง โดยการดูว่า ชั้น BN นั้นหายไปจากแผ่นซิลิกอนแล้ว)

#### ตอนที่ 3.2 นำ BN ไปตั้งแผ่นแกร์ฟีนครึ่งหนึ่ง และบิดมุมประมาณ 1 องศา แล้วนำไปทับแผ่นแกร์ฟีนที่เหลืออยู่บนแผ่นซิลิกอน

1. ย้ายแผ่นซิลิกอนอันเดิมออก จากนั้นนำแผ่นซิลิกอนที่มีชั้นแกร์ฟีน มาวางบน stage แทน
2. เลื่อนตำแหน่งของ ชั้นแกร์ฟีน ให้ไปขึ้นในกลางภาพของกล้องจุลทรรศน์เชิงแสง
3. ปรับอุณหภูมิ stage โดยใช้ temperature controller ไปที่ 110 องศาเซลเซียส
4. เล็งตำแหน่งของ BN บน PPC ให้ตรงกับครึ่งหนึ่งของแผ่นแกร์ฟีนที่เหลือ
5. ใช้ micro manipulator เลื่อนให้ BN บน PPC ทับแผ่นซิลิกอนบริเวณครึ่งหนึ่งของแผ่นแกร์ฟีน **อย่างช้าๆ** (ให้พองอากาศหมดก่อนที่จะเลื่อนลงไป) และพักทิ้งไว้ 5 นาที
6. ปรับอุณหภูมิ stage โดยใช้ temperature controller ไปที่ 70 องศาเซลเซียส
7. ใช้ micro manipulator เลื่อนให้ชั้น BN บน PPC ขึ้นจากแผ่นซิลิกอนอย่าง**รวดเร็ว** (ไม่ให้เกิดพองอากาศขณะดึงขึ้นและให้เพิ่มแรงกระชาก) เพื่อให้ชั้นแกร์ฟีนครึ่งหนึ่งติดกับ PPC ขึ้นมา (จะสังเกตเห็นว่า ชั้นแกร์ฟีน ครึ่งหนึ่งติดขึ้นมากับ PPC จากกล้อง โดยการดูว่าชั้นแกร์ฟีนครึ่งหนึ่งนั้นหายไปจากแผ่นซิลิกอนแล้ว)

8. ใช้ micro manipulator เลื่อนให้ตำแหน่ง แกรฟีนครึ่งหนึ่ง บน BN บน PPC ตรงกับ ชั้นแกรฟีน อีกครึ่งที่อยู่บนแผ่นซิลิกอน
9. หมุน stage จากเดิม 1 องศา
10. ปรับอุณหภูมิ stage โดยใช้ temperature controller ไปที่ 110 องศาเซลเซียส
11. ใช้ micro manipulator เลื่อนให้ แกรฟีนครึ่งหนึ่งกับ BN บน PPC ทับแผ่นซิลิกอนบริเวณชั้นแกรฟีน อีกครึ่งอย่างช้าๆ (ให้ฟองอากาศหมดก่อนที่จะเลื่อนลงไป) และพักทิ้งไว้ 5 นาที
12. ใช้ micro manipulator เลื่อนให้ แกรฟีนครึ่งหนึ่งกับ BN บน PPC ขึ้นจากแผ่นซิลิกอนอย่างช้าๆ (ให้ฟองอากาศหมดก่อนที่จะเลื่อนลงไป) เพื่อให้ PPC ละลายติดอยู่กับแผ่นซิลิกอน (ถ้าเราเล็งตำแหน่งได้แม่นยำจะได้ BN-TBG อยู่บนแผ่นซิลิกอน)
13. นำแผ่นซิลิกอนที่มี BN-TBG อยู่ไปแช่ anisole ให้ท่วมแผ่นทิ้งไว้ 1 ชม. เพื่อล้าง PPC ออกจากแผ่นซิลิกอน

จากนั้นนำแผ่นซิลิกอนที่แช่ anisole ไปล้างด้วย acetone และ IPA ตามลำดับ (เพื่อล้าง anisole ออกจากแผ่นซิลิกอน) และเป่าให้แห้งด้วยแก๊ส  $N_2$

### ตอนที่ 3.3 ตั้ง BN-TBG โดยใช้ ppc polymer stack

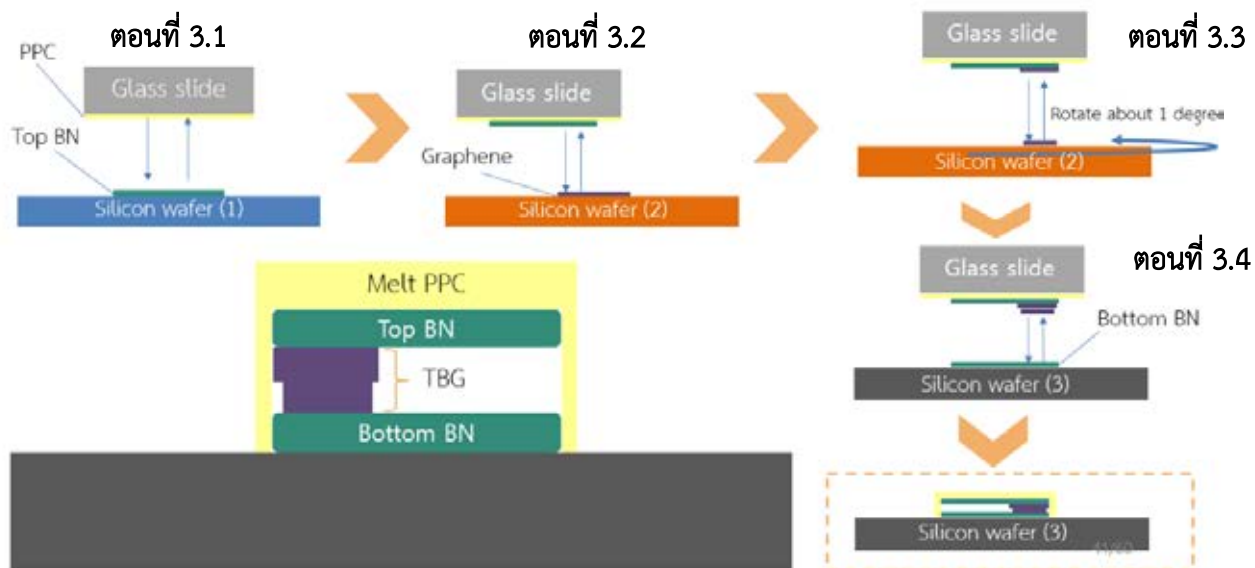
1. นำแผ่นซิลิกอนที่มี BN-TBG มาวางไว้ที่ stage
2. เลื่อนตำแหน่งของ BN-TBG ให้ไปขึ้นในกลางภาพของกล้องจุลทรรศน์เชิงแสง
3. นำแผ่นกระจกที่มี PPC polymer stack ไปยึดกับ micro manipulator
4. ปรับอุณหภูมิ stage โดยใช้ temperature controller ไปที่ 60 องศาเซลเซียส
5. ใช้ micro manipulator เลื่อนให้ PPC ลงแผ่นซิลิกอนบริเวณ BN-TBG อย่างช้าๆ (ให้ฟองอากาศหมดก่อนที่จะเลื่อนลงไป) และพักทิ้งไว้ 5 นาที
6. จากนั้นใช้ micro manipulator เลื่อนให้ PPC ขึ้นจากแผ่นซิลิกอนอย่างรวดเร็ว (ไม่ให้เกิดฟองอากาศขณะดึงขึ้นและให้เพิ่มแรงกระชาก) เพื่อให้ BN-TBG ติดกับ PPC ขึ้นมา (จะสังเกตเห็นว่า BN-TBG ติดขึ้นมากับ PPC จากกล้อง โดยการดูว่า BN-TBG นั้นหายไปจากแผ่นซิลิกอนแล้ว)

### ตอนที่ 3.4 นำ BN-TBG ไปวางบน BN

1. ย้ายแผ่นซิลิกอนอันเดมออก จากนั้นนำแผ่นซิลิกอนที่มีชั้น BN มาวางบน stage แทน
2. เลื่อนตำแหน่งของ BN-TBG ให้ไปขึ้นในกลางภาพของกล้องจุลทรรศน์เชิงแสง
3. ปรับอุณหภูมิ stage โดยใช้ temperature controller ไปที่ 110 องศาเซลเซียส
4. เล็งตำแหน่งของ BN-TBG บน PPC ให้ตรงกับตำแหน่งของ BN บนแผ่นซิลิกอน
5. ใช้ micro manipulator เลื่อนให้ BN-TBG บน PPC ทับแผ่นซิลิกอนบริเวณ BN **อย่างช้าๆ** (ให้พองอากาศหมดก่อนที่จะเลื่อนลงไป) และพักทิ้งไว้ 5 นาที
6. ใช้ micro manipulator เลื่อนให้ BN-TBG-BN ขึ้นจากแผ่นซิลิกอนอย่าง**ช้าๆ** (ให้พองอากาศหมดก่อนที่จะเลื่อนลงไป) เพื่อให้ PPC ละลายติดอยู่กับแผ่นซิลิกอน (ถ้าเราเล็งตำแหน่งได้แม่นยำจะได้ BN-TBG-BN อยู่บนแผ่นซิลิกอน)
7. นำซิลิกอนที่มี BN-TBG-BN อยู่ไปแช่ anisole ให้ท่วมแผ่นทิ้งไว้ 1 ชม เพื่อล้าง PPC ออกจากแผ่นซิลิกอน

จากนั้นนำแผ่นซิลิกอนที่แช่ anisole ไปล้างด้วย acetone และ IPA ตามลำดับ (เพื่อล้าง anisole ออกจากเนื่องจากเป็นสารพิษ) และเป่าให้แห้งด้วยแก๊ส N<sub>2</sub>

(หมายเหตุ ในขั้นตอนสุดท้ายถ้า BN-TBG-BN ที่ได้มีพองอากาศ สิ่งสกปรกอยู่ในบริเวณนั้น สามารถนำไปเข้า annealing furnace ได้ ที่ He/Ar;700:300 sccm , 350 องศาเซลเซียส 2 ชม.)





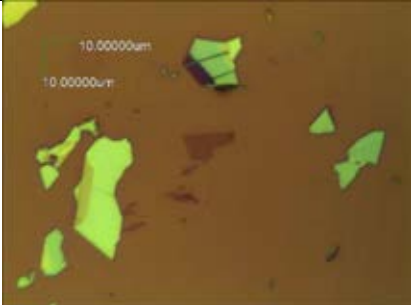
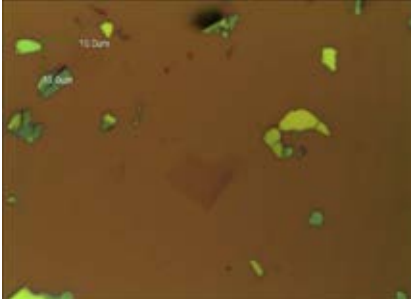
รูปที่ 22 รูปสรุปการทำการตอนที่ 3


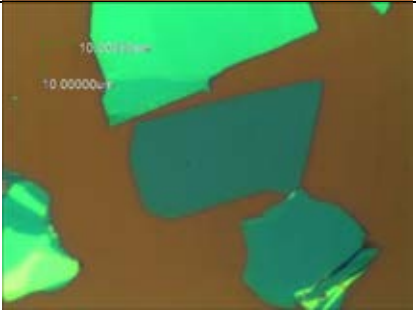

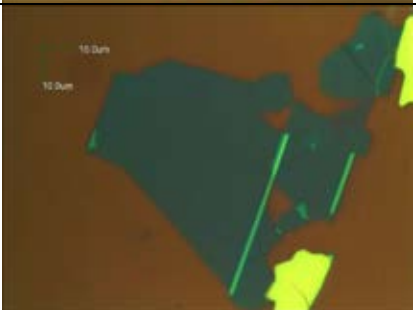
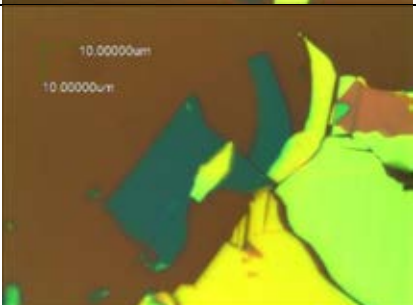
#### ตอนที่ 4 ขั้นตอนการวิเคราะห์คุณสมบัติของ TBG

1. นำชิ้นงานไปวัด AFM เพื่อศึกษาความเรียบและความสูงของชั้น
2. นำชิ้นงานไปวัด Raman spectrum เพื่อศึกษาว่า TBG มีมุมสัมพันธ์ที่ใหญ่หรือเล็กโดยดูได้จาก 2D peak

### บทที่ 4 ผลการทดลอง

การหา ชั้นแกรฟีน และ BN (การทดลองตอนที่ 1) โดยจะทำการสรุปวิธีการเลือก ชั้นแกรฟีน และ BN (ส่วนหนึ่ง) ที่เหมาะสมและไม่เหมาะสมดังตารางด้านล่าง

ชื่อ	อธิบาย	รูปภาพ
G05_02_80x	-single layer -ขนาดประมาณ 15x15 ตารางไมครอน (กลางๆ) -เหมาะสำหรับทำ TBG	
G05_08_80x	-single layer -ขนาดประมาณ 5x20 ตารางไมครอน (เล็กแต่ยาว) -เหมาะสำหรับทำ TBG	
G06_04_80x	-bilayer -ขนาดประมาณ 5x10 ตารางไมครอน -ไม่เหมาะสำหรับทำ TBG	
G13_08_80x	-single layer -ขนาดประมาณ 10x10 ตารางไมครอน (เล็กแต่ยาว) -เหมาะสำหรับทำ TBG	

G20_01_80x	-single layer -ขนาดประมาณ 3x10 ตารางไมครอน (เล็ก) -ไม่เหมาะในการ transfer (ยาก)	
BN03_17_80x	-ขนาดประมาณ 20x30 ตารางไมครอน (ใหญ่) -เรียบ ไม่ขาดกลาง	
BN04_03_80x	-ขนาดประมาณ 30x40 ตารางไมครอน (ใหญ่) -เรียบ ไม่ขาดกลาง	
BN10_01_80x	-ขนาดประมาณ 30x40 ตารางไมครอน (ใหญ่) -เรียบ ไม่ขาดกลาง	
BN05_01_80x	-ขนาดประมาณ 15x25 ตารางไมครอน (กลาง) -เรียบ -รอบๆมี BN หนา ใหญ่ เยอะ -ไม่เหมาะที่จะนำมา transfer	

BN09_02_80x	-ขนาดประมาณ 5x15 ตารางไมครอน (เล็ก) -มีรอยขาดตรงกลาง -ไม่เหมาะที่จะนำมา transfer	
BN09_06_80x	-ขนาดประมาณ 20x15 ตารางไมครอน -มีรอยขาดตรงกลาง -ไม่เหมาะที่จะนำมา transfer	

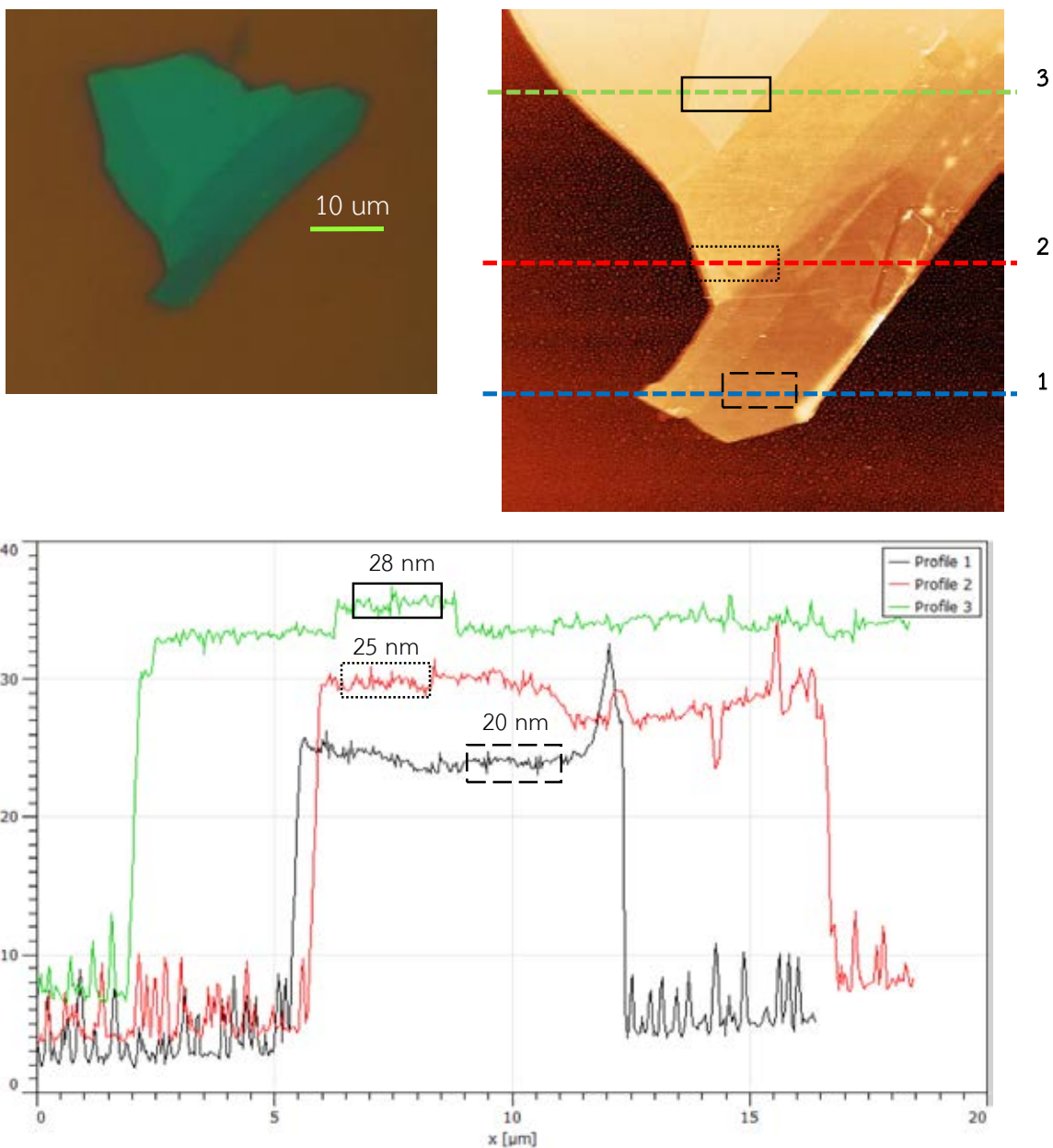
ตารางที่ 1 แสดงแผ่นแกรฟีนและ BN

จากตารางนี้เป็นส่วนหนึ่งเท่านั้นจาก ชั้นแกรฟีน และ BN ที่เจอทั้งหมด (ทั้ง แกรฟีนและ BN >200 ชั้น ที่ถ่ายภาพไว้) ในการเลือกแกรฟีนที่เหมาะสมนั้นคือ

1. ต้องบาง (ในที่นี้ สนใจ แค่ single layer , bilayer , trilayer เท่านั้น )
2. ต้องใหญ่ (15x15 ไมครอนขึ้นไป)
3. ต้องเรียบ (ไม่มีเศษเล็ก เศษน้อยบนชั้น )

ทั้งนี้ต้องพิจารณาบริเวณโดยรอบชั้นด้วยว่า มีชั้นข้างๆเยอะไหม ถ้าเยอะมากไม่ดีเพราะในการที่เราวาง PPC เข้าไปนั้นชั้นข้างๆที่เราสนใจจะเกิดฟองอากาศอยู่รอบๆนั้นอาจทำให้ฟองอากาศไปติดที่ชั้นที่เราสนใจได้ , อยู่ขอบแผ่นซิลิกอนมากไหม อยู่ใกล้ขอบเกินไม่ดี เพราะอาจทำให้ PPC เลยไปติด stage ของกล้องได้ (แต่เนื่องจากชั้นแกรฟีนนั้นหายากจึงพิจารณาแค่ 3 ข้อหลักๆ)

ในส่วนของ BN นั้น ก็คล้ายๆ กับแกรฟีนต่างกันตรงที่ แกรฟีนเราต้องการบางๆ แต่ BN ต้องเป็นความบางที่เหมาะสม 10-30 นาโนเมตร บางเกินไม่ดี หนาเกินไม่ดี ถ้าบางเกินไป BN จะดึงแกรฟีนไม่ขึ้น แต่ถ้าหนาเกินไปเมื่อนำไปสร้าง heterostructures แล้วอิเล็กตรอนจะมี carrier mobility ที่ต่ำลงและถ้าเทียบกับ BN จะหาเจอง่ายกว่า แกรฟีนจึงต้องพิจารณาบริเวณโดยรอบเพื่อให้การ transfer นั้นง่ายที่สุดด้วย



รูปที่ 23 (บนซ้าย) BN flakes ที่มีความหนา 3 ระดับซึ่งใช้ได้ทั้ง 3 ระดับ (บนขวา) ภาพ AFM ของ BN (ล่าง) กราฟแสดงความสูง (แกนตั้ง) กับ ระยะทางตามเส้นปะ (แกนนอน) ของทั้งสามเส้น

จากรูปที่ 23 (บนซ้าย) ภาพ BN flakes ที่อยู่บนแผ่นซิลิกอน โดยที่ที่มีความหนาหลายระดับที่ใช้ได้ในการทดลอง เมื่อไปทำการวัดความสูงโดยใช้ AFM จะวัดความหนาของ BN 3 ระดับ จากนั้นนำเส้นปะตรงสีน้ำเงิน, แดง, เขียว เป็นแนวการวัดความสูง ดังที่แสดงเป็นกราฟดังรูปที่ 23 (ล่าง) และได้ทำการระบุตำแหน่งตามกรอบสี่เหลี่ยมทั้งสาม กรอบปะยาวสูงประมาณ 20 nm กรอบปะสั้นสูงประมาณ 25 nm กรอบดำสูงประมาณ 28 nm



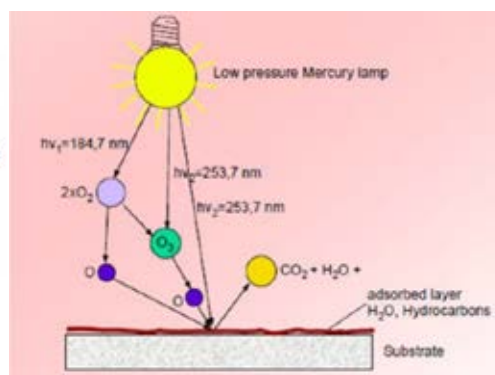
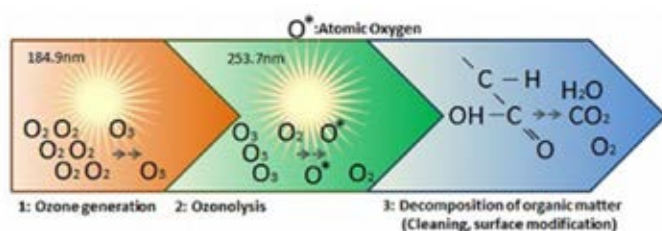
จากข้อมูลนี้เราจะสามารถบอกความสูงโดยประมาณของ BN ได้จากสีของ BN ที่ถ่ายมาจากกล้องจุลทรรศน์เชิงแสง

ปัญหาที่พบคือชั้นแกรฟีนที่ได้มีขนาดเล็กกว่าที่ควรจะเป็น ขนาดเล็กมีผลในขั้นตอนการ transfer นั้นยากขึ้นเพราะภาพแกรฟีนจากกล้องเล็กจนมองไม่เห็น (ในการทดลองตอนที่ 3 กล้องที่ใช้มีความละเอียดสูงสุดแค่ 200x เป็นข้อจำกัดของกล้อง แต่ถ้าจะใช้กล้องที่ไว้ส่อง BN และ แกรฟีน พบว่าระหว่างชิ้นงานกับเลนส์ใกล้วัตถุ นั้นแคบเกินกว่าจะใส่ glass slide เข้าไปได้) จึงทำให้ไปแก้ปัญหาดตรงที่การทำสะอาดแผ่นซิลิกอนแทน เพราะถ้าเราทำให้สารไฮโดรคาร์บอนที่อยู่บนแผ่นซิลิกอนออกมากเท่าไร ก็จะทำให้มีโอกาสที่แกรฟีนจะติดอยู่บน SiO<sub>2</sub> ฟอรัมตัวเป็นแกรฟีนได้ขนาดใหญ่มากยิ่งขึ้น โดยวิธีที่ลองใช้มี 3 วิธีคือ UV-Ozone ,Plasma cleaning, piranha cleaning ในที่นี้จะเสนอถึงขั้นตอนการทำสะอาดโดยวิธี UV-Ozone ซึ่งในเครื่อง จะประกอบด้วย 2 ส่วนคือ หลอดปรอทความดันต่ำ (Low pressure Mercury lamp) และ ส่วนที่ทำการพ่นแก๊ส O<sub>2</sub> เข้าไปในเครื่อง หลักการทำงานก็คือ หลอดปรอทเมื่อได้รับพลังงานจะเปล่งแสงในช่วง UV ที่ความยาวคลื่นคือ 184.9 และ 253.7 nm ดังภาพที่ 24

- UV ความยาวคลื่น 184.9 nm จะทำให้ แก๊ส O<sub>2</sub> สลายกลายเป็น O และรวมตัวกับ O<sub>2</sub> ตัวอื่นกลายเป็น Ozone (O<sub>3</sub>) เราเรียกขั้นตอนนี้ว่า Ozone generation

- UV ความยาวคลื่น 253.7 nm จะสลาย O<sub>3</sub> แล้วให้ออกซิเจนพลังงานสูงออกมา (O<sup>\*</sup>)

- ออกซิเจนพลังงานสูงจะไปทำปฏิกิริยากับสารไฮโดรคาร์บอนหรือสารชีวโมเลกุลต่างๆ กลายเป็น น้ำ , CO<sub>2</sub> และ O<sub>2</sub> ทำให้พื้นผิวสะอาดและมีความเป็น hydrophilic เพิ่มขึ้น



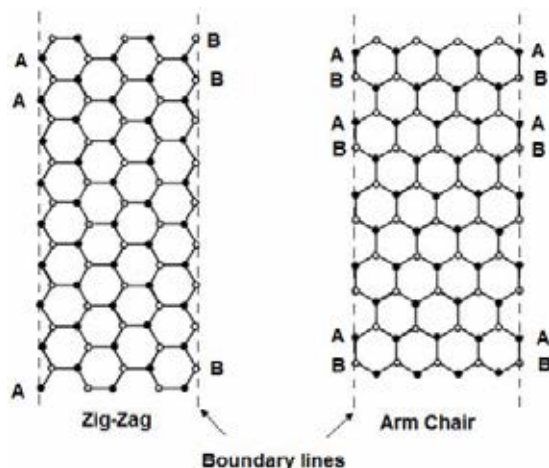
How to UV ozone Cleaning Scarlett Wang

รูปที่ 24 รูปซ้ายและขวา อธิบายหลักการทำงานการ UV-Ozone cleaning

อีก 2 วิธีที่ไม่ได้กล่าวถึงก็มีจุดประสงค์ที่เหมือนกันแต่แตกต่างกันตรงตัวกลางที่นำมาทำความสะอาดสำหรับ plasma cleaning คือการทำให้โมเลกุลของอากาศแตกตัวเป็นไอออน (สถานะพลาสมา) จากนั้นพลาสมาก็จะไปทำอันตรกิริยาสิ่งสกปรกบนพื้นผิว ส่วน piranha cleaning คือการนำชิ้นงานไปแช่ piranha solution ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  (concentrated) :  $\text{H}_2\text{O}$ (30%) ,(3:1)) ซึ่ง piranha solution เป็นสารละลายที่มีสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์อย่างแรง (strong oxidant) ทำให้สามารถทำปฏิกิริยากับโลหะหรือสารชีวโมเลกุลให้หลุดออกจากชิ้นงานได้ และเมื่อลองใช้ทั้ง 3 วิธี ก็ไม่พบความแตกต่างของขนาด ชั้นแกรฟีน อย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้นยังคงต้องมีการปรับสูตร เช่น เวลา , ความเข้มข้นของตัวกลาง หรือวิธีการลอกต่อไป เพื่อที่จะได้แกรฟีนที่มีขนาดใหญ่ขึ้น

ในการสร้าง TBG ได้นำเสนอวิธีการสร้างไปนั้นคือวิธีฉีกและประกบ (tear and stack) แต่ในการทำการทดลองได้ลองทำวิธีอื่นๆเพิ่มเติมอีกสองวิธีได้แก่ วิธีเล็งขอบของแกรฟีน และ แกรฟีนที่บางส่วนถูกพับขึ้นมา ซึ่งจะกล่าวถึงหลักการในที่นี่

วิธีเล็งขอบของแกรฟีน ขอบของแกรฟีนที่ได้จากการลอกแกรฟีนมีอยู่ 2 ชนิดได้แก่ ซิกแซ็ก (zigzag) และ อาร์มแชร์ (Armchair) ดังที่แสดงที่รูป 5



Van der Waals Heterostructures with High Accuracy Rotational alignment Kyoungwan Kim, Matthew Yankowitz

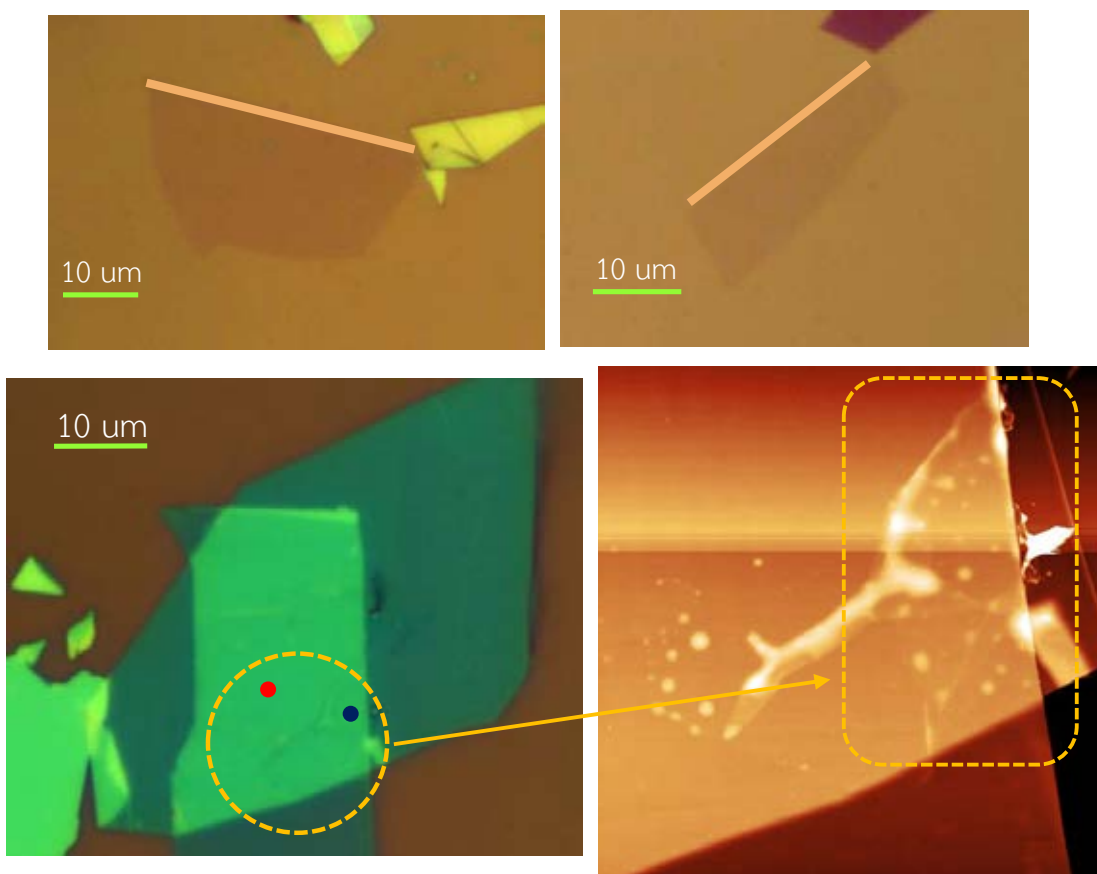
รูปที่ 25 แสดงขอบของแกรฟีน

ซิกแซ็ก – เมื่อเราทำการขีดที่ขอบของแผ่นแกรฟีนพบว่าจะมีการเรียงกันของสับแลตทิซ A ไปเรื่อยๆ หรือ สับแลตทิซ B ไปเรื่อยๆ

อาร์มแชร์ – เมื่อเราทำการขีดที่ขอบของแผ่นแกรฟีนพบว่าจะมีการเรียงกันของสับแลตทิซ A สลับกับ สับแลตทิซ B หรือ สับแลตทิซ B สลับกับสับแลตทิซ A

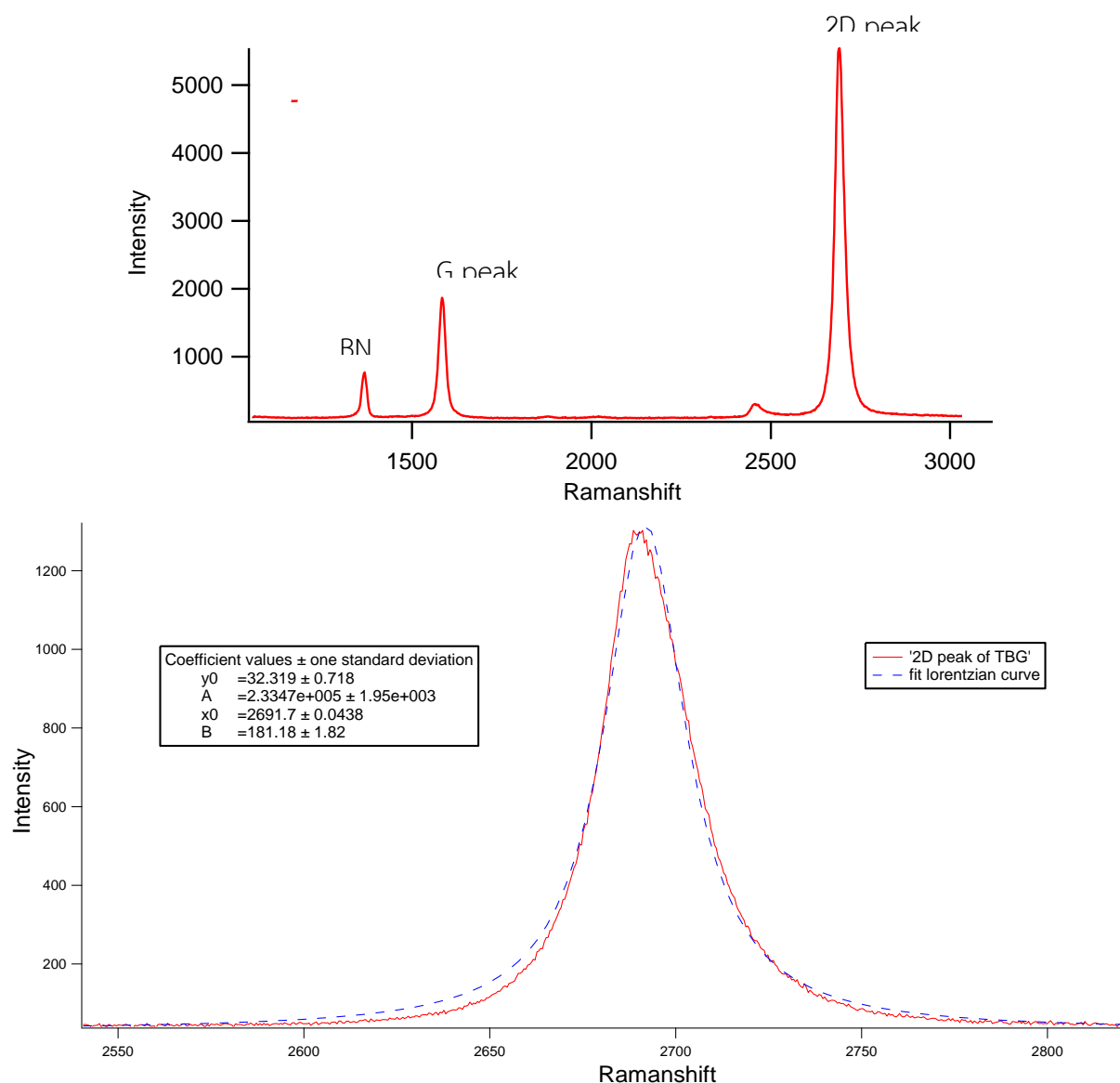
โดยที่ในธรรมชาติเจอแบบซิกแซ็กมากกว่า ในการที่จะตรวจสอบขอบของแกรฟีนนั้นค่อนข้างยากเราอาจต้องใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) เพราะการใช้กล้องจุลทรรศน์เชิงแสงไม่สามารถที่จะเห็นโครงสร้างได้เราจึงคาดเดาว่าขอบของแผ่นแกรฟีนที่ได้เป็นแบบซิกแซ็ก

ในการทำการทดลองได้นำแผ่นแกรฟีน 2 แผ่นมาสร้าง TBG โดยการเล็งขอบแกรฟีน ในขณะที่แผ่นหนึ่งอยู่บน BN กับ PPC ส่วนอีกแผ่นอยู่ที่แผ่นซิลิกอนเราต้องทำการเล็งให้ขอบของแกรฟีนทั้งสองตรงกัน (เส้นสีส้ม) จากนั้นค่อยทำการบิดมุม 1 องศา ดังรูปที่ 26 (บน)



รูปที่ 26 (บน) แผ่นแกรฟีน 2 แผ่นที่นำมาเล็งขอบ (ล่าง) BN-TBG-BN และรูป AFM

รูปที่ 26 (ล่าง) แสดงโครงสร้างของ BN-TBG-BN เมื่อนำไปขึ้นงานไปถ่าย AFM ภาพบริเวณเส้นปะวงกลมจะได้ภาพทางขวามือ พอมาพิจารณาในบริเวณเส้นปะสีเหลี่ยมนี้คือส่วนของ TBG ซึ่งพบว่ามีส่วนสกรกหรือฟองอากาศกระจายๆตัวอยู่ เมื่อนำไปทำการทดลองต่อไปอาจทำให้มีข้อผิดพลาดได้ เพราะฉะนั้นการกำจัดสิ่งเหล่านั้นจึงเป็นส่วนสำคัญสำหรับการทำการทดลองต่อไป



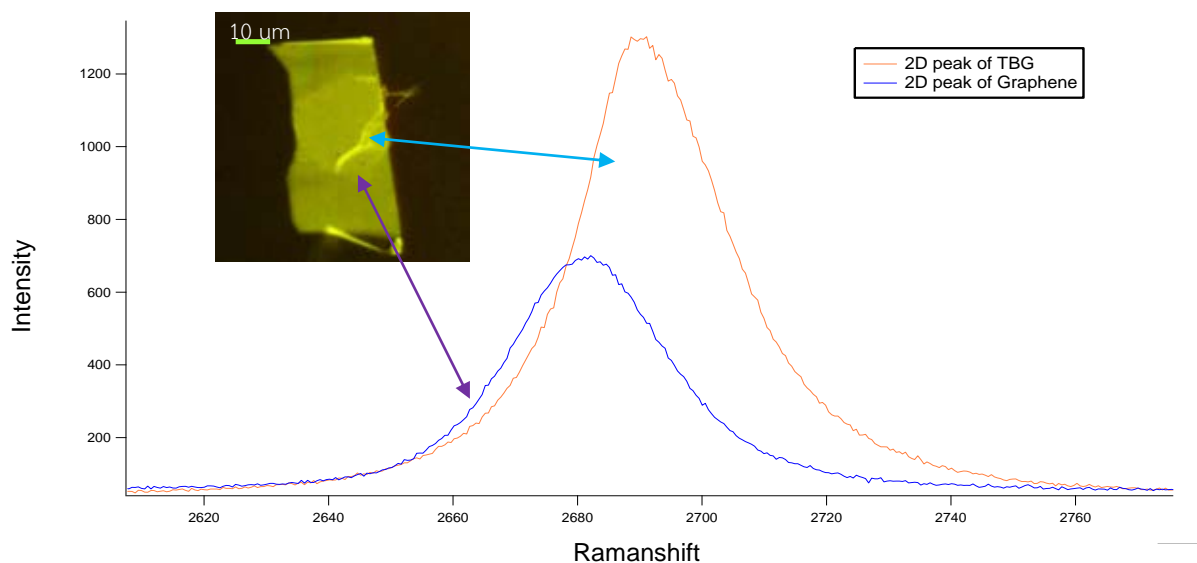
รูปที่ 27 (บน) Raman spectrum ของจุดสี่ตำรูปที่ 26 (ล่างซ้าย), (ล่าง) แสดงบริเวณ 2D peak

จากนั้นนำไปทำ Raman spectrum ที่บริเวณจุดสี่ตำรูปที่ 26 (ล่างซ้าย) ผลรูปที่ 27 (บน) คือปรากฏ BN peak , G peak และ 2D peak ชัดเจน และเมื่อพิจารณาบริเวณ 2D peak นำข้อมูลที่ได้ไป fit curve เป็น lorentzian function ดังสมการ

$$y = y_0 + \frac{A}{(x - x_0)^2 + B}$$

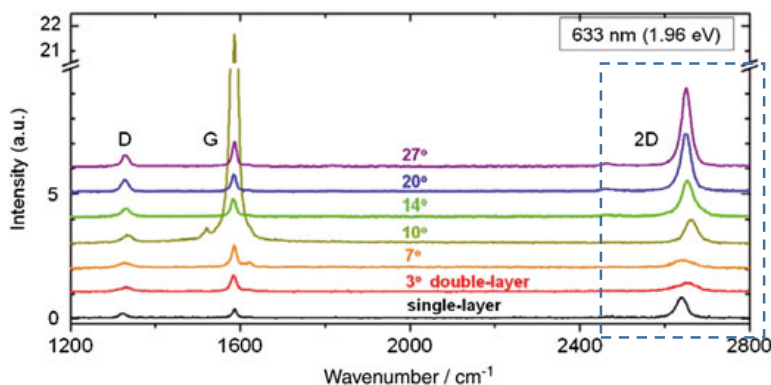
ได้ค่าหลังจากการ fit ดังกรอบรูปที่ 27 โดยที่ตำแหน่งของ 2D peak คือ  $2691.7 \text{ cm}^{-1}$  และค่า FWHM คือ  $26.92 \text{ cm}^{-1}$  พบว่าเราสามารถใช่ 2D peak lorentzian peak เดียวคล้ายลักษณะของแกรฟีนที่หนาชั้นเดียว (ไม่ใช่แกรฟีนสองชั้นแน่นอน เพราะ 2D peak ของแกรฟีนสองชั้นต้องประกอบไปด้วย 4 lorentzian peak)

และเมื่อนำข้อมูลรามานของจุดสีแดงซึ่งคิดว่าเป็นโครงสร้าง BN-G-BN ก่อนอื่นเราทราบได้ยังไงว่าที่จุดสีแดงเป็นแกรฟีน จากรูปที่ 28 ด้านบน ภาพ BN-TBG ที่อยู่บน PPC ก่อนที่จะนำลงบน BN อีกแผ่น จะเห็นว่าข้างๆ TBG จะมีแกรฟีนอยู่ด้วย

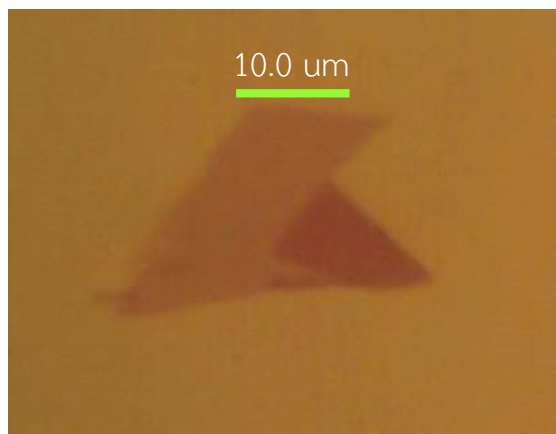


รูปที่ 28 เปรียบเทียบ Raman spectrum 2D peak ของจุดสีดำ (TBG) และ จุดสีแดง (แกรฟีน)

ทำให้เราทราบได้ว่ากราฟทั้งสองมีลักษณะเป็น lorentzian peak เดียวเหมือนกันแต่ มีตำแหน่ง peak ความสูงที่ไม่สอดคล้องกันทำให้บอกได้ว่า กราฟสีแดงเป็นโครงสร้าง TBG แน่แน่นอน (จากรูปที่ 18 เราพบว่า 2D peak มีลักษณะใกล้เคียงกับ TBG ที่มีมุม 14-27 องศา ดังที่ยกมาในกรอบปะสีน้ำเงิน)

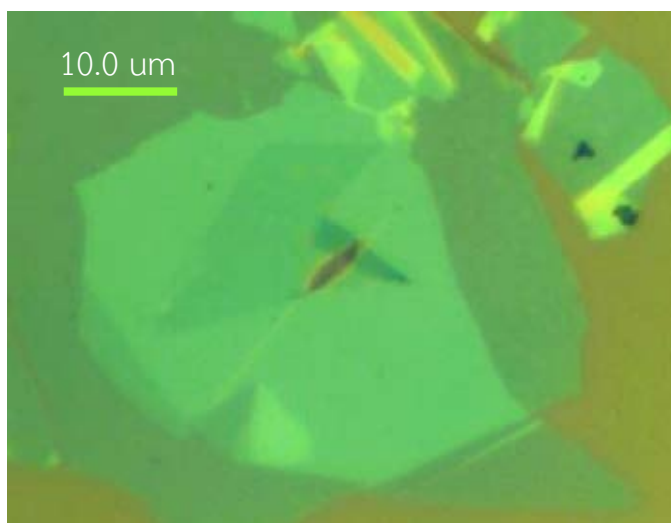


อีกวิธีคือการที่เมื่อเราลอกแกนฟีนลงบนแผ่นซิลิกอนแล้วแผ่นแกรฟีนมีการยกตัวมาทับกับส่วนที่เหลือซึ่งคาดว่าเป็น TBG โดยที่ไม่รู้ว่ามุมเป็นเท่าไร ดังรูปที่ 27 (ซึ่งในรูปนี้แกรฟีนอาจจะหนา 2 ชั้นทำให้เมื่อส่วนหนึ่งยกมาทับกันกลายเป็นโครงสร้างแกรฟีนสี่ชั้นที่ถูกบิด (twisted tetralayer graphene))



รูปที่ 29 แสดงแกรฟีนที่มีบางส่วนยกตัวทับขึ้นมาทับกับส่วนที่เหลือ

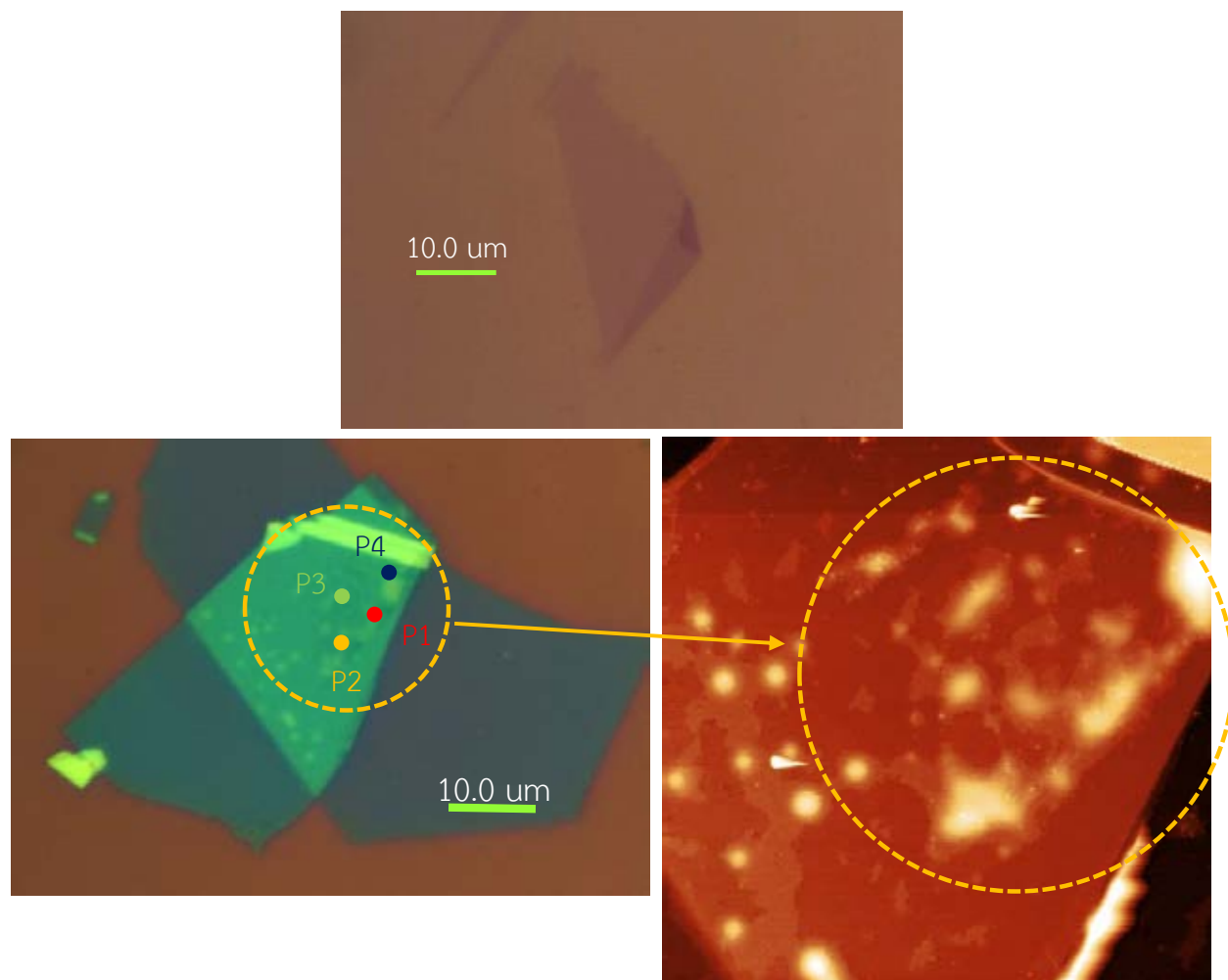
จะเห็นว่าโอกาสที่จะเกิดขึ้น เราไม่สามารถที่จะควบคุมได้ เมื่อเรานำมาทำ BN-TBG ดังรูปที่ 8 นี่คือขั้นตอนที่เราละลาย PPC ก่อนที่จะนำไปล้าง



รูปที่ 30 โครงสร้าง BN-G-BN ที่อยู่บนแผ่นซิลิกอน และมี PPC ละลายติดอยู่

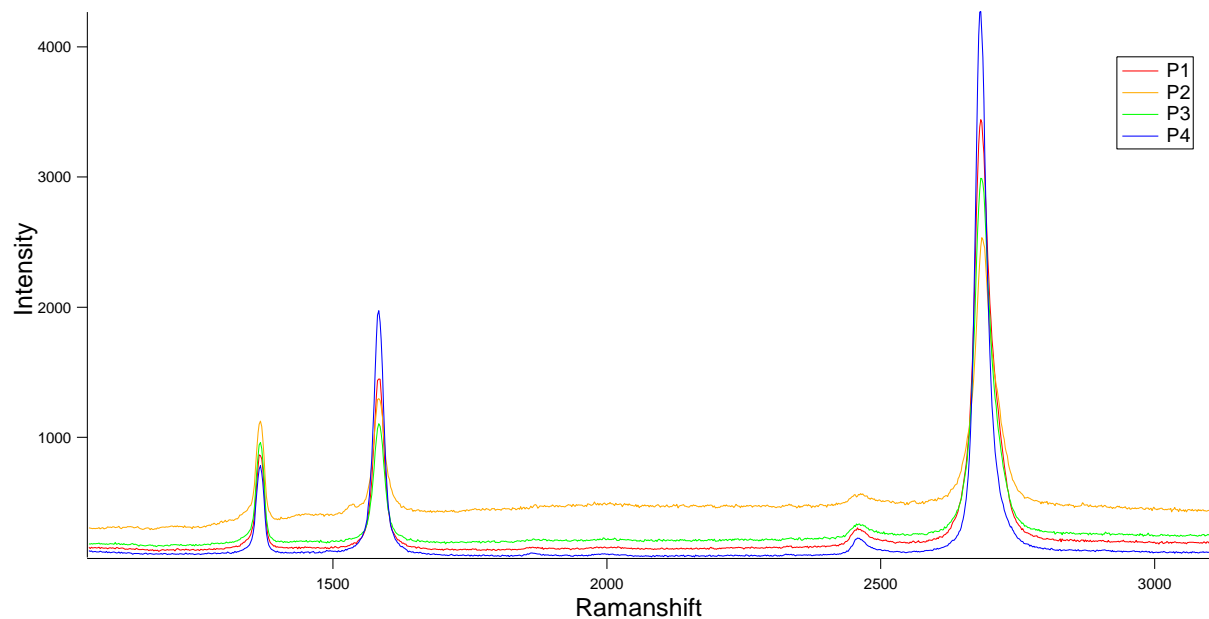
เมื่อเราไปล้างพบว่าชิ้นงานของเราหลุดหายไปกับ PPC ซึ่งเป็นความผิดพลาดที่อาจเกิดขึ้นได้ในขั้นตอนการล้าง PPC จึงทำให้ไม่มีชิ้นงานที่จะนำไปวิเคราะห์ผลต่อไป

สองวิธีเพิ่มเติมที่กล่าวมาข้างต้น นั้นคือเหตุบังเอิญจากการทดลอง วิธีแรกเกิดจากตอนที่ดึงแกรฟีน ครึ่งหนึ่งพบว่าแกรฟีนส่วนที่ไม่ได้เล็งติดมาอยู่บน PPC ด้วยเลยไม่สามารถใช้วิธีฉีกและประกบทับได้ ส่วนวิธีที่สอง เกิดจากความบังเอิญในการเจอแผ่นแกรฟีนที่ส่วนหนึ่งยกตัวขึ้นทับกัน ในการทำการทดลองเน้นไปที่การสร้างโดย วิธีฉีกและประกบทับเป็นหลัก ซึ่งมีเพียงหนึ่งครั้งที่ทำการทดลองสำเร็จ ดังที่จะแสดงให้ดูชิ้นงานต่อไป



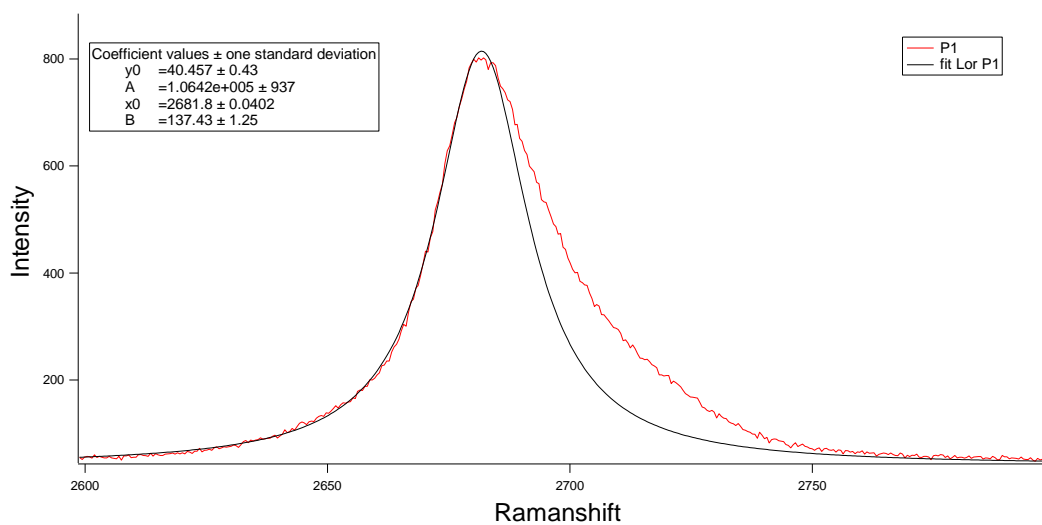
รูปที่ 31 (ซ้าย) คือรูปแกรฟีนที่นำมาทำ TBG โดยวิธีฉีกและประกบทับ จนได้ชิ้นงาน BN-TBG-BN และภาพ AFM ในรูปที่ 31 (ล่าง)

เมื่อทำการถ่ายภาพ AFM แล้วพิจารณาในส่วนของเส้นกลมปะสีส้ม คือส่วนของ TBG พบว่ามีสิ่งสกปรก หรือฟองอากาศกระจายอยู่เต็มชิ้นงานไปหมด จะสังเกตว่าชิ้นงานส่วนใหญ่จะมีเศษสกปรกและฟองอากาศอยู่เยอะ วิธีแก้ปัญหาคือส่วนในการสร้างทั้ง อุณหภูมิในการ transfer, ความเร็วในการลง, บริเวณรอบๆของ BN, G บน แผ่นซิลิกอนว่ามีชิ้นใหญ่ๆอยู่

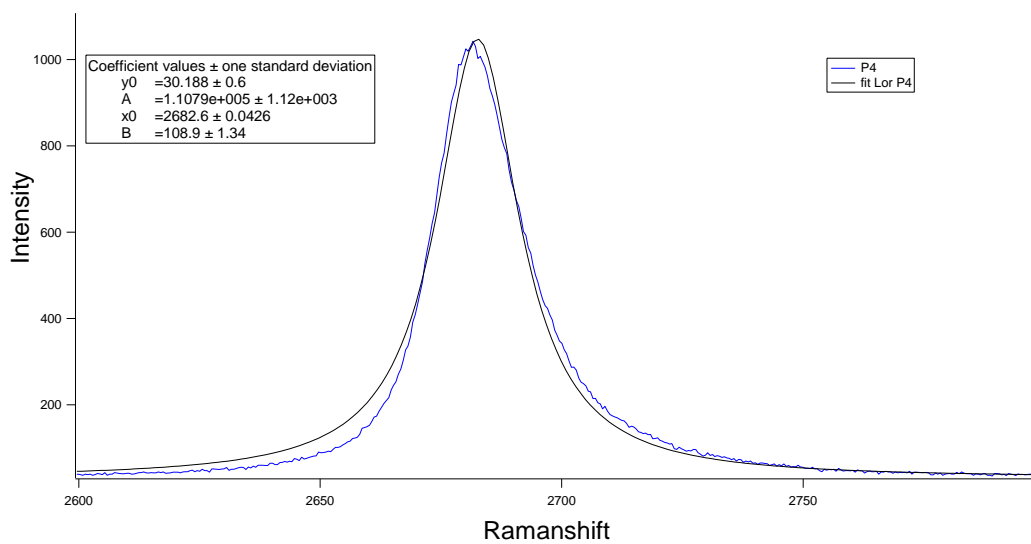
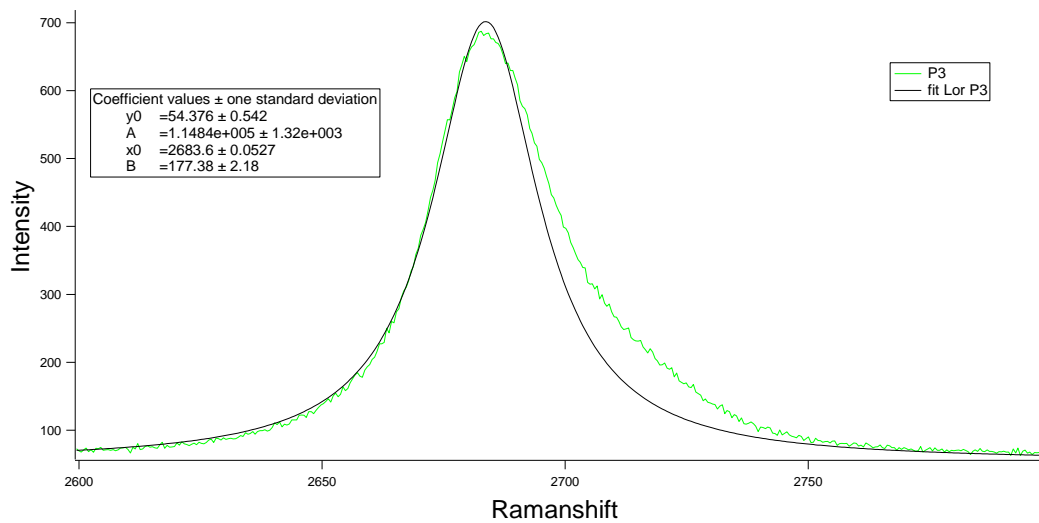
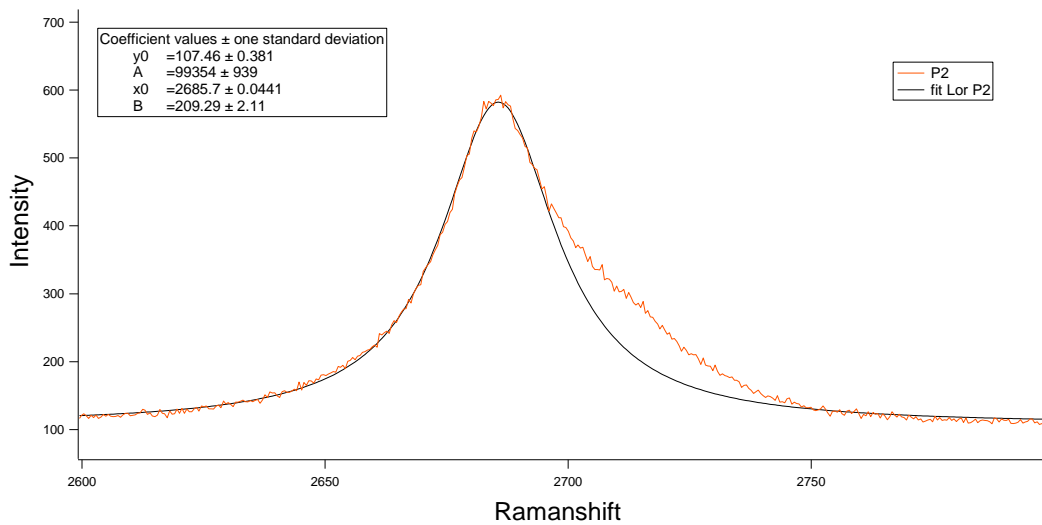


รูปที่ 32 (บน) Raman spectrum ของจุดสี่ตำแหน่งในรูปที่ 31 (ล่างซ้าย), (ล่าง) พิจารณาบริเวณ 2D peak

เมื่อเรานำไปทำ Raman spectrum ที่บริเวณจุดทั้ง 4 ดังที่แสดงในรูปที่ 31 (ด้านล่าง) ซึ่งเป็นจุดที่คาดว่า จะเป็น TBG ผลคือปรากฏ BN peak , D peak, 2D peak ชัดเจนและแต่ละจุดมีลักษณะ peak คล้ายกันดังภาพ ที่ 32 (บน) เมื่อพิจารณาที่บริเวณ 2D peak ของแต่ละจุดและทำการ fit lorentzian curve ดังรูปที่ 32

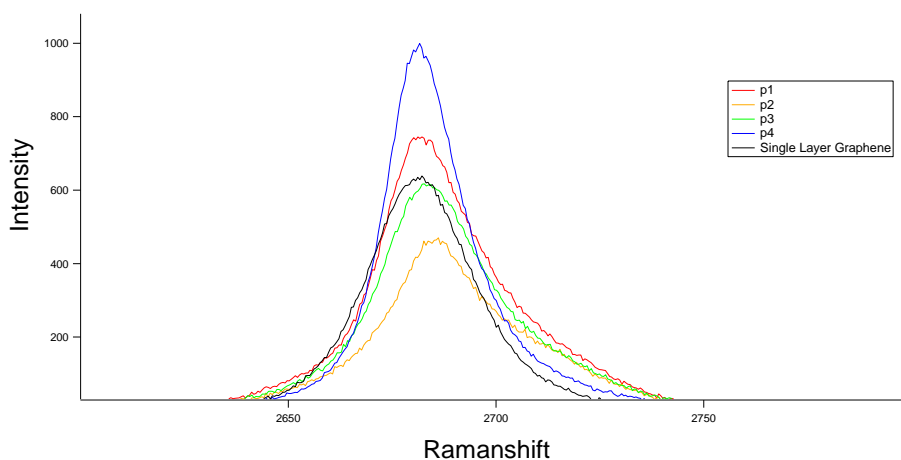






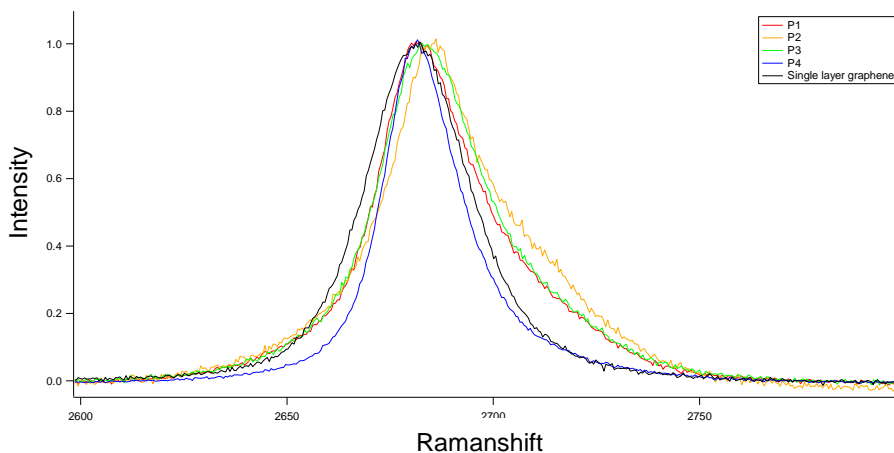
รูปที่ 32 แสดง 2D peak และ fit lorentzian curve ของแต่ละจุด

จากรูปที่ 32 พบว่า 2D peak ที่จุดที่ 4 สามารถ fit ด้วย lorentzian curve เพียง curve เดียวแต่จุดที่ 1,2,3 นั้นไม่สามารถ fit ด้วย lorentzian curve เดียวได้ เมื่อลองนำแต่ละจุดมาเทียบกับแกรฟีน



รูปที่ 33 แสดง 2D peak ของแต่ละจุดเทียบกับแกรฟีน

จากรูปที่ 33 จะเห็นว่าจุดที่ 1,2 และ 3 นั้นมีความสูงพอๆกับความสูงของแกรฟีนที่หนาแผ่นเดียว



รูปที่ 34 แสดง 2D peak ของแต่ละจุดเทียบกับแกรฟีนโดยที่ set ให้ peak มีความสูงเท่ากันหมด

ต่อมาทำการ set ให้ตำแหน่ง peak สูงเท่ากับ 1 ดังรูปที่ 34 เพื่อดูรูปร่างพบว่า จุด 1,2,3 มีลักษณะที่เบี้ยวออกไปทางขวา ส่วนจุดที่ 4 นั้นมีลักษณะคล้ายกับแกรฟีน

จากการวิเคราะห์ทั้งสองรูปเข้าด้วยกันสรุปว่า จุด 4 เป็น TBG ที่มีมุมมากอ้างอิงจากชิ้นงานก่อนหน้าว่า 2D peak สูงกว่าแกรฟีน ส่วนจุด 1,2 และ 3 เป็น TBG ที่มีมุมน้อยอ้างอิงจาก 2D peak ที่มีลักษณะเบี้ยวเกิดจากการที่แกรฟีนสองชั้นมีอันตรกิริยาต่อกันทำให้โครงสร้างของ peak มีความไม่สมมาตรเกิดขึ้น

## บทที่ 5 สรุปและอภิปรายผล

ก่อนการสร้าง TBG ชั้นตอนต่างๆล้วนมีปัญหา ต่อจากนี้จะทำการสรุปปัญหา ส่วนแรกคือ แผ่นแกรฟีนที่ลอกลงบนแผ่นซิลิกอนพบว่ามีความหนาแน่นและไม่เรียบการแก้คือเทคนิคการลอกซึ่งก็ขึ้นอยู่กับแรงที่กด ความเร็ว และต่างๆ ต้องใช้การลองทำแล้วเปรียบเทียบหลายๆครั้งและวิธีทำความสะอาดแผ่นซิลิกอน เทคนิคที่ดีที่สุดคือการใช้เครื่อง oxygen plasma cleaning ปัญหาคือข้อจำกัดเรื่องเครื่องมือแต่ทางแล็บที่ทำการทดลองได้ทำการซื้อเครื่องมือมาไว้เพื่อพัฒนาการทดลองต่อไป ส่วนที่สองคือ PPC polymer stack เทปที่ใช้ตอนแรกมีปัญหาที่พบว่ามีสิ่งสกปรกฝุ่นและฟองอากาศกระจายเต็มไปหมดซึ่งจะก่อปัญหาในการสร้าง TBG แต่วิธีการแก้คือลองเป็นยี่ห้อเทปกี่พบว่าหายไป

สำหรับการสร้าง TBG โดยวิธีฉีกและประกบทับและวิธีอื่นๆ สำเร็จผล แต่ปัญหาคือการระบุมุมสัมพัทธ์ระหว่างแกรฟีนสองแผ่นอย่างแม่นยำ เราทราบว่า TBG ที่มุมน้อยๆจะมีลักษณะของ Raman spectrum บริเวณ 2D peak ที่แตกต่างจากแกรฟีน ส่วน TBG ที่มุมมากๆ แกรฟีนทั้งสองแผ่นจะไม่มีอันตรกิริยาต่อกันทำให้ 2D peak เหมือนกับของแกรฟีนแต่จะสูงกว่าเนื่องจากมีแกรฟีนสองแผ่นบนล่าง จากเหตุผลข้างต้นทำให้ระบุมุมสัมพัทธ์ได้คร่าวๆ

ปัญหาต่อมาที่สำคัญคือ สิ่งสกปรกและฟองอากาศบริเวณ TBG เมื่อเรานำไปสร้างชิ้นงานเพื่อไปวัดผลทางไฟฟ้า จะทำให้ค่า carrier mobility (การคล่องตัวในการเคลื่อนไหวของประจุพาหะเมื่อมีการใส่สนามไฟฟ้าภายนอก) มีค่าน้อยลงอย่างมาก การแก้คือต้องไปปรับปรุงขั้นตอนการสร้าง TBG เช่น อุณหภูมิที่ใช้ในแต่ละขั้นตอน, ความเร็วในการลงไปประกบทับ เป็นต้น แต่ก็ต้องคำนึงผลกระทบที่เกิดขึ้น เช่นถ้าอุณหภูมิสูงทำให้หลุดฝุ่นและฟองอากาศได้ แต่ถ้ามากเกินไป PPC อาจละลายได้หรือ TBG อาจจะไปเป็น BLG (Bernal stack) ได้ ซึ่งขั้นตอนทั้งหมดจะได้ทำการศึกษาและแก้ต่อไป

ในส่วนของการในอนาคตคือการนำ TBG ไปสร้างชิ้นงานเพื่อวัดผลทางฟิสิกส์เชิงอิเล็กทรอนิกส์ต่อไป เช่นวัดค่า carrier mobility, I-V curve ที่อุณหภูมิต่างๆ เพื่อดูคุณสมบัติและปรากฏการณ์ต่างๆ ของ TBG ต่อไป

### กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ อ.ดร. ธิติ เตชชนพัฒน์ อาจารย์ภาควิชาฟิสิกส์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้คำชี้แนะและให้คำปรึกษาเกี่ยวกับโครงการ

ขอขอบคุณ ผศ.ดร. ไศจิงค์ ฉัตรภรณ์ อาจารย์ภาควิชาฟิสิกส์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ใช้สถานที่และเครื่องมือทำการทดลอง ในการ UV-Ozone, สำหรับการลอก แกรฟีน และ BN

ขอขอบคุณ รศ.ดร.สมชาย เกียรติกมลชัย อาจารย์ภาควิชาฟิสิกส์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ใช้สถานที่และเครื่องมือทำการทดลอง ในการใช้กล้องจุลทรรศน์เชิงแสง สำหรับการหาชั้นแกรฟีน และ BN

ขอขอบคุณ รศ.ดร.สกุลธรรม เสนาะพิมพ์ อาจารย์ภาควิชาฟิสิกส์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ใช้สถานที่และเครื่องมือทำการทดลอง ให้สถานที่สำหรับ transfer ชิ้นงานทั้งหมด

ขอขอบคุณ ศ.ดร. อรรวรรณ ชัยลภากุล อาจารย์ภาควิชาเคมีจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ใช้สถานที่และเครื่องมือทำการทดลอง ในการใช้เครื่อง Plasma cleaning

ขอขอบคุณ อ.ดร. สกกุลสุข อุ่ณอรุโณทัย อาจารย์ภาควิชาเคมีจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ใช้สถานที่และเครื่องมือทำการทดลอง ในการใช้ annealing furnace ทำความสะอาดชิ้นงานชิ้นสุดท้าย

ขอขอบคุณ อ.ดร. นำพล อินสิน อาจารย์ภาควิชาเคมีจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ใช้สถานที่และเครื่องมือทำการทดลอง ในการใช้สถานที่และสารที่ใช้ทำ Piranha cleaning

## เอกสารอ้างอิง

- [1] Yuan Cao, Valla Fetami, Shing Fang, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Efthimios Kaxiras & Pablo Jarillo-Herrero, Nature 26160 (2018)
- [2] Matthew Yankowitz, Jiamin Xue, Daniel Cormode, Javier D. Sanchez-Yamagishi, K.Watanabe, T. Taniguchi, Pablo Jarillo-Herrero, Philippe Jacquod and Brian J. LeRoy, nature physics vol8 (2012)
- [3] Kyoungwan Kim, Matthew Yankowitz, Babak Fallahazad, Sangwoo Kang, Hema C. P. Mowva, Shengqiang Huang, Stefano Larentis, Chris M. Corbet, Takashi Taniguchi, Kenji Watanabe, Sanjay K. Banerjee, Brian J. LeRoy, and Emanuel Tutuc, Nano Lett. 16, 1989-1995 (2016)
- [4] Kyoungwan Kim, Ashley DaSilva, Shengqiang Huang, Babak Fallahazad, Stefano Larentis, Takashi Taniguchi, Kenji Watanabe, Brian J. LeRoy, Allan H. MacDonald and Emanuel Tutuc, PNAS March 28 (2017)
- [5] Jean-Noël FUCHS, Mark Oliver GOERBIG, Introduction to the physical Properties of graphene
- [6] Thiti Taychatanapat, Hopping to ballistic Transport in Graphene-Based Electronic Devices

## ภาคผนวก

ในการศึกษาต่อไปได้ทำการเขียนโปรแกรม Igor 6.02 Pro เพื่อทำการแยกข้อมูล Raman (สำหรับการเก็บข้อมูล Raman แบบสองมิติ) จากนั้นนำข้อมูล Raman ที่แยกได้มาวิเคราะห์ผลต่อไป ในที่นี้แสดงการนำข้อมูลที่ fit ได้มาสร้างแผนภาพสองมิติของ FWHM,MAX,ErrorFWHM,ErrorMAX G peak และ 2D peak ของแกรฟีน เพื่อทำการระบุความหนาของแกรฟีน (สำหรับ CVD แกรฟีนสามารถปลูกแกรฟีนได้ แต่ควบคุมความหนาไม่ได้ อาจมีแกรฟีน 1,2,3,.. ชั้นเรียงตัวอยู่)

```
#pragma rtGlobals=1 // Use modern global access method.

function SepRaman(step,point)

    variable step,point
    variable i,j,m
    string kwavepoint, Intensitypoint

    wave kwave = ramanshift
    wave Intensity = IntensityI

    for (i=0 ; i<point ; i+=1)
        kwavepoint = "kwavepoint_"+num2str(i+1)
        Intensitypoint = "Intensitypoint_"+num2str(i+1)
        make/O/N = (step) $kwavepoint
        make/O/N = (step) $Intensitypoint
        wave kwavepointwave = $kwavepoint
        wave Intensitypointwave = $Intensitypoint
        j=0
        for (m=step*i ; m<step*(i+1) ; m=m+1)
            kwavepointwave[j] = kwave[m]
            Intensitypointwave[j] = Intensity[m]
            j = j+1
        endfor
    endfor

end

function Fitpeak(kpointwave, Intensitypointwave)
    wave kpointwave, Intensitypointwave
    string fitconst
    variable a

    fitconst = "fitconst"
    make/O/N = (14) $fitconst
    wave fitconstwave = $fitconst
    wave W_coef = W_coef
    wave W_sigma = W_sigma
    CurveFit/Q/NTHR=0/TBOX=0 for Intensitypointwave[144,247] / X=kpointwave /D
    // print W_sigma
    if(W_coef(1)<0 || W_coef(2)<0 || W_coef(3)<0 || W_sigma(1)/W_coef(1)>0.5 || W_sigma(2)/W_coef(2)>0.5 || W_sigma(3)/W_coef(3)>0.5)
        fitconstwave[4] = -10 // 2D peak FWHM
        fitconstwave[5] = -10 // 2D peak MAX intensity
        fitconstwave[10] = -10 // 2D Error FWHM
        fitconstwave[11] = -10 // 2D Error MAX intensity
    else
        fitconstwave[4] = 2*(W_coef(3)^0.5) // 2D peak FWHM
        fitconstwave[5]=W_coef(1)/W_coef(3) // 2D peak MAX intensity
        fitconstwave[10]=(W_sigma(3)/(2*W_coef(3)))*100 // 2D Error peak FWHM
        fitconstwave[11] = (W_sigma(1)/W_coef(1) + W_sigma(3)/W_coef(3))*100 // 2D Error peak MAX intensity
    endif
end
```

```

CurveFit/Q/NTHR=0/TBOX=0 for Intensitypointwave[835,881] / X=kpointwave /D
if(W_coef(1)<0 || W_coef(2)<0 || W_coef(3)<0 || W_sigma(1)/W_coef(1)>0.5 || W_sigma(2)/W_coef(2)>0.5 || W_sigma(3)/W_coef(3)>0.5)
    fitconstwave[0] = -10
    fitconstwave[1] = -10
    fitconstwave[6] = -10
    fitconstwave[7] = -10
else
    fitconstwave[0] = 2*(W_coef(3)^0.5)
    fitconstwave[1] = W_coef(1)/W_coef(3)
    fitconstwave[6] = (W_sigma(3)/(2*W_coef(3)))^100
    fitconstwave[7] = (W_sigma(1)/W_coef(1) + W_sigma(3)/W_coef(3))^100
    a = fitconstwave[1]
endif
CurveFit/Q/NTHR=0/TBOX=0 for Intensitypointwave[694,790] / X=kpointwave /D
if(W_coef(1)<0 || W_coef(2)<0 || W_coef(3)<0 || W_sigma(1)/W_coef(1)>0.5 || W_sigma(2)/W_coef(2)>0.5 || W_sigma(3)/W_coef(3)>0.5)
    fitconstwave[2] = -10
    fitconstwave[3] = -10
    fitconstwave[8] = -10
    fitconstwave[9] = -10

    fitconstwave[12] = -10
    fitconstwave[13] = -10
else
    fitconstwave[2] = 2*(W_coef(3)^0.5)
    fitconstwave[3] = W_coef(1)/W_coef(3)
    fitconstwave[8] = (W_sigma(3)/(2*W_coef(3)))^100
    printfitconstwave[9] = (W_sigma(1)/W_coef(1) + W_sigma(3)/W_coef(3))^100

    fitconstwave[12] = a/fitconstwave[3]
    fitconstwave[13] = fitconstwave[5]/fitconstwave[3]
endif

//    print fitconstwave
return fitconstwave
end

function fitramanplot()
string Datapeak,twoDMAXwave,twoDFWHMwave,twoDtoGwave,DtoGwave,DMAXwave,DFWHMwave,GFWHMwave,GMAXwave,kwavepoint,Intensitypoint
string ErtwoDMAXwave,ErtwoDFWHMwave,ErDMAXwave,ErDFWHMwave,ErGMAXwave,ErGFWHMwave
variable x,y,i

Datapeak = "Datapeak"
make/O/N = (14) $Datapeak
wave Datapeakwave = $Datapeak

twoDMAXwave="twoDMAXwave"
make/O/N = (20,20) $twoDMAXwave
wave twoDMAXwaveW = $twoDMAXwave

twoDFWHMwave="twoDFWHMwave"
make/O/N = (20,20) $twoDFWHMwave
wave twoDFWHMwaveW = $twoDFWHMwave

DMAXwave="DMAXwave"
make/O/N = (20,20) $DMAXwave
wave DMAXwaveW = $DMAXwave

DFWHMwave="DFWHMwave"
make/O/N = (20,20) $DFWHMwave
wave DFWHMwaveW = $DFWHMwave

GMAXwave="GMAXwave"
make/O/N = (20,20) $GMAXwave
wave GMAXwaveW = $GMAXwave

GFWHMwave="GFWHMwave"
make/O/N = (20,20) $GFWHMwave
wave GFWHMwaveW = $GFWHMwave

ErtwoDMAXwave="ErtwoDMAXwave"
make/O/N = (20,20) $ErtwoDMAXwave
wave ErtwoDMAXwaveW = $ErtwoDMAXwave

ErtwoDFWHMwave="ErtwoDFWHMwave"
make/O/N = (20,20) $ErtwoDFWHMwave
wave ErtwoDFWHMwaveW = $ErtwoDFWHMwave

```

```

ErGMAXwave="ErGMAXwave"
make/O/N = (20,20) $ErGMAXwave
wave ErGMAXwaveW = $ErGMAXwave

ErGFWHMwave="ErGFWHMwave"
make/O/N = (20,20) $ErGFWHMwave
wave ErGFWHMwaveW = $ErGFWHMwave

ErDMAXwave="ErDMAXwave"
make/O/N = (20,20) $ErDMAXwave
wave ErDMAXwaveW = $ErDMAXwave

ErDFWHMwave="ErDFWHMwave"
make/O/N = (20,20) $ErDFWHMwave
wave ErDFWHMwaveW = $ErDFWHMwave
DtoGwave="DtoGwave"

make/O/N = (20,20) $DtoGwave
wave DtoGwaveW = $DtoGwave

twoDtoGwave="twoDtoGwave"
make/O/N = (20,20) $twoDtoGwave
wave twoDtoGwaveW = $twoDtoGwave

i=1
for(y=0 ; y<20 ; y=y+1)
  if(i<400+1)
    for(x=0 ; x<20 ; x=x+1)
      kwavepoint = "kwavepoint_"+num2str(i)
      Intensitypoint = "Intensitypoint_"+num2str(i)
      wave kwavepointwave = $kwavepoint
      wave Intensitypointwave = $Intensitypoint

      Datapeakwave = Fitpeak(kwavepointwave,Intensitypointwave)

      twoDMAXwaveW[x][y] = Datapeakwave(5)
      twoDFWHMwaveW[x][y] =Datapeakwave(4)

      DMAXwaveW[x][y]=Datapeakwave(1)
      DFWHMwaveW[x][y]=Datapeakwave(0)

      GMAXwaveW[x][y] = Datapeakwave(3)
      GFWHMwaveW[x][y]=Datapeakwave(2)

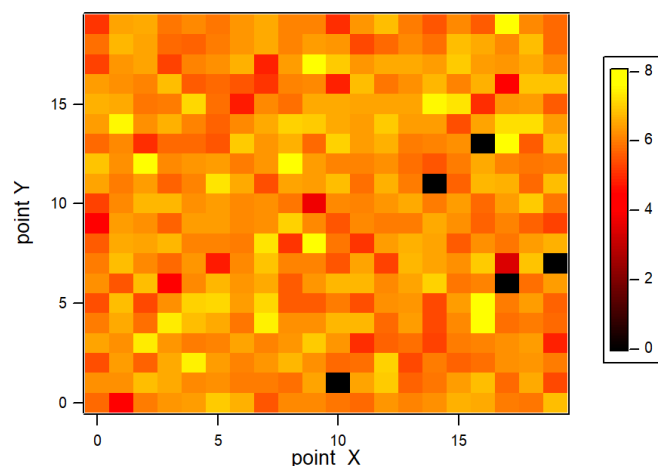
      ErtwoDMAXwaveW[x][y] = Datapeakwave(11)
      ErtwoDFWHMwaveW[x][y] =Datapeakwave(10)

      ErGMAXwaveW[x][y]=Datapeakwave(9)
      ErGFWHMwaveW[x][y]=Datapeakwave(8)

      ErDMAXwaveW[x][y]=Datapeakwave(7)
      ErDFWHMwaveW[x][y]=Datapeakwave(6)

      DtoGwaveW[x][y] = Datapeakwave(12)
      twoDtoGwaveW[x][y] =Datapeakwave(13)
      i=i+1
    endfor
  else
    endif
  endfor
end

```



จากรูป contour ด้านบนแสดงข้อมูล MAX intensity peak ของ 2D peak ต่อ G peak สำหรับแกรฟีน 1,2,3,... จะมีค่านี้คงที่สำหรับแกรฟีนแต่ละความหนา จะสังเกตว่าจุดสีดำคือจุดที่ไม่สามารถ fit ได้ในการเขียนโปรแกรมจึงให้มึค่าติดลบเพื่อจะให้เห็นความแตกต่างซึ่งอาจเกิดจากความผิดพลาดจากเครื่องมือวัดหรือความไม่เป็นระเบียบของฟลิก