

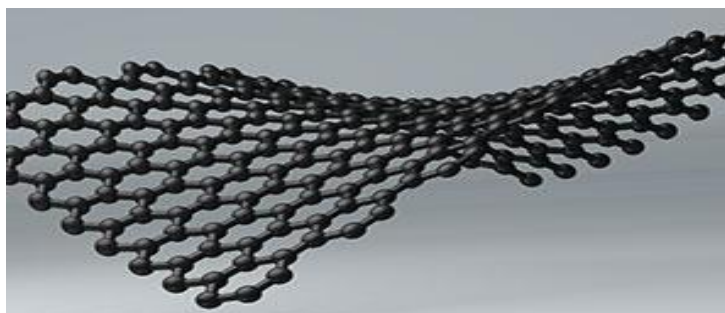


ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΔΠΜΣ «ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ & ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ
ΩΣ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ SERS



ΛΑΡΙΟΥ ΕΙΡΗΝΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Ι.ΡΑΠΤΗΣ, ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ 2013

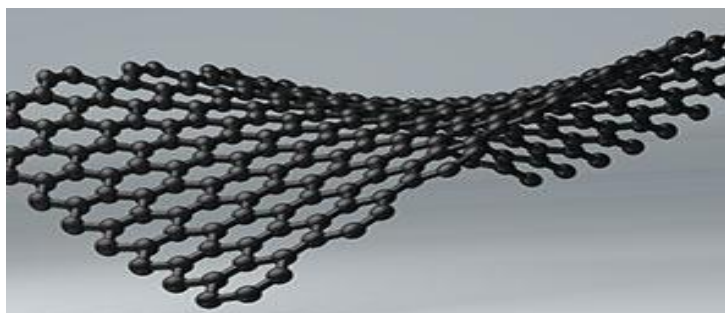


ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΔΠΜΣ «ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ & ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ
ΩΣ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ SERS



ΛΑΡΙΟΥ ΕΙΡΗΝΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Ι.ΡΑΠΤΗΣ, ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ 2013

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε στον Τομέα Φυσικής του ΕΜΠ στα πλαίσια του Διατμηματικού Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών «Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις». Η ολοκλήρωση της θα ήταν αδύνατη χωρίς τη συμβολή κάποιων ανθρώπων, τους οποίους θα ήθελα ιδιαίτερα να ευχαριστήσω.

Ξεκινώντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω εξίσου θερμά τον Επιβλέποντα της εργασίας, Αν. Καθηγητή ΕΜΠ Δρ. Γιάννη Ράπτη και τον Καθηγητή ΕΜΠ Δρ. Δημήτρη Τσουκαλά για την προθυμία, την υποστήριξη που μου πρόσφεραν στις δυσκολίες που αντιμετώπισα, τον πολύτιμο χρόνο που μου αφιέρωσαν και την εμπιστοσύνη που μου έδειξαν.

Καθοριστικής σημασίας στήριξη σε όλη την πορεία του πειράματος είχα από όλα τα μέλη της ερευνητικής ομάδας ηλεκτρονικής φυσικής, οι οποίοι ήταν πρόθυμοι να μοιραστούν μαζί μου τις χαρές και τις δυσκολίες αυτής της έρευνας αυτής. Τους ευχαριστώ θερμά όλους και ιδιαίτερα τους Υπ.Διδ.: Ειρήνη Μιχελακάκη, Μαριάνθη Παναγοπούλου, Σπύρο Σταθόπουλο και Παναγιώτη Μπούσουλα, οι οποίοι αφιέρωσαν πολύτιμο χρόνο, μου προσέφεραν τεχνική, ηθική υποστήριξη και μια πολύ ευχάριστη συνεργασία.

Τέλος, δεν θα μπορούσα να παραλείψω να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την ανεκτίμητη στήριξη που μου προσφέρει όλα αυτά τα χρόνια.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το γραφένιο είναι μια δισδιάστατη μορφή άνθρακα με μοναδικές ηλεκτρικές, οπτικές και μηχανικές ιδιότητες. Η παρούσα εργασία εστιάζεται στη σύνθεση γραφενίου και στον χαρακτηρισμό του. Επιπλέον, μελετάται η εφαρμογή του, σε συνδυασμό με μεταλλικά νανοσωματίδια σαν υπόστρωμα στην μελέτη του φαινομένου της επιφανειακής ενίσχυσης σκέδασης Raman (Surface Enhanced Raman Scattering – SERS).

Αρχικά συνθέτουμε το γραφένιο μέσω της μηχανικής αποφλοιώσης του γραφίτη. Με την τεχνική αυτή, διαχωρίζουμε τα γραφιτικά φύλλα με τη χρήση κολλητικής ταινίας. Η κολλητική ταινία στη συνέχεια πιέζεται στην επιφάνεια καθαρού υποστρώματος 285nm SiO₂/Si, και με τη διαδικασία αυτή εναποτίθεται γραφένιο σε διάφορα πάχη στην επιφάνεια του υποστρώματος. Στη συνέχεια με τη χρήση οπτικού μικροσκοπίου έχουμε πρώτη προσεγγιστική εικόνα σχετικά με το πάχος του γραφενίου. Το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (Atomic Force Microscopy – AFM) μας δίνει εικόνες μορφολογίας και προσδιορίζει με ακρίβεια το πάχος του δείγματος, ενώ την επιβεβαίωση του αριθμού των στρωμάτων γραφενίου, μας την παρέχει η φασματοσκοπία micro-Raman. Ακολουθεί ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων, με ηλεκτρικές μετρήσεις (I-V) σε ένα εύρος θερμοκρασιών και μια μελέτη του μηχανισμού αγωγιμότητας.

Στη συνέχεια, στα χαρακτηρισμένα δείγματα, εναποθέτουμε μεταλλικά νανοσωματίδια με τη μέθοδο της ιοντοβολής και μελετάμε το φαινόμενο SERS. Αρχικά εναποτίθενται νανοσωματίδια πλατίνας (μεγέθους 4-8 nm), εμβαπτίζουμε το δείγμα σε διάλυμα ροδαμίνης (R6G) και μελετάμε πως επηρεάζει την ενίσχυση στην κορυφή 612 cm⁻¹ η παρουσία ή μη γραφενίου και έπειτα τις μεταβολές στην ενίσχυση ανάλογα με τον αριθμό των στρωμάτων. Τέλος, εναποθέτουμε νανοσωματίδια αργύρου στα οποία αναμένεται εντονότερη ενίσχυση στο φάσμα της ροδαμίνης και πραγματοποιούμε μια πρώτη προσπάθεια να μελετήσουμε την αλληλεπίδραση του συγκεκριμένου μετάλλου με το γραφένιο, σαν επέκταση της μελέτης του φαινομένου SERS.

ABSTRACT

Graphene, is a system with ideal two-dimensional (2D) character and unique electrical, optical, and mechanical properties. In this study, we focus on aspects related to synthesis and Raman characterization of graphene samples. Moreover, we examine the combination of single- or few-layer graphene with metallic nanoparticles as surface enhanced Raman scattering (SERS) substrate for the characterization of rhodamine (R6G) molecules.

Firstly, we obtain graphene from micromechanical cleavage of graphite. The top layer of a high-quality graphite crystal is removed by a piece of adhesive tape. By glue and rive these graphitic flakes on the adhesive tape several times graphite becomes thinner. The adhesive tape is then pressed against a 285nm SiO₂/Si substrate. With this simple yet effective procedure graphene of various thicknesses - even monolayer graphene with area up to tens of microns - can be transferred onto the surface of the substrate, producing high quality graphene crystallites. Graphene onto 285 nm silicon oxide is visible with an optical microscope. Moreover, we use Atomic Force Microscopy (AFM) in order to measure thickness of graphene and also study the morphology. And the exact number of layers we obtain, are identified by micro-Raman spectroscopy. Subsequently, the samples are characterized by I-V electrical measurements at various temperatures.

Another interesting study is the use of graphene SERS substrate for the characterization of rhodamine (R6G) molecules. In this work, platinum nanoparticles are deposited on characterized samples using DC magnetron sputtering (the size of nanoparticles is ~4-8 nm). The samples are immersed in rhodamine (R6G) solution, and are studied by micro-Raman spectroscopy. We study the enhancement achieved at the spectra of rhodamine with the presence of graphene compared to its absence and also how the number of graphene layers affect these results. Finally we deposit silver nanoparticles and we obtain some preliminary results which need to be further confirmed.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

| | |
|---|----|
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 | 4 |
| ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ | 4 |
| 1.1 Η ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΑ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ | 4 |
| 1.2 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΣΗΜΕΙΩΣΗ | 6 |
| 1.2 ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ | 7 |
| 1.4 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΔΟΜΗ | 10 |
| 1.5 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ | 12 |
| 1.5.1 ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ | 12 |
| 1.5.2 ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ | 12 |
| 1.5.3 ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ | 13 |
| 1.5.4 ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ | 13 |
| 1.5.5 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ | 14 |
| 1.6 ΓΡΑΦΕΝΙΟ ΔΥΟ ΣΤΡΩΜΑΤΩΝ (Bi-layer graphene)..... | 15 |
| 1.7 ΚΒΑΝΤΙΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ HALL ΣΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ | 17 |
| 1.8 ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΥΝΘΕΣΗΣ..... | 19 |
| 1.8.1 ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΩΝ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ (Chemical Vapor Deposition, CVD) | 19 |
| 1.8.2 ΓΡΑΦΙΤΟΠΟΙΗΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΚΑΙ ΕΠΙΤΑΞΙΑΚΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΣΕ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥΣ SiC..... | 20 |
| 1.8.3 ΠΑΡΕΜΒΟΛΗ ΜΟΡΙΩΝ ΜΕ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΠΟΦΛΟΙΩΣΗ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΤΑ ΦΥΛΛΑ ΓΡΑΦΙΤΗ..... | 21 |
| 1.8.4 ΑΠΟΦΛΟΙΩΣΗ ΣΕ ΥΓΡΗ ΦΑΣΗ ΤΟΥ ΓΡΑΦΙΤΗ ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ | 22 |
| 1.8.5 ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΠΟΦΛΟΙΩΣΗ ΤΟΥ ΓΡΑΦΙΤΗ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΚΟΛΛΗΤΙΚΗΣ ΤΑΙΝΙΑΣ | 22 |
| 1.9 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ..... | 23 |
| 1.9.1 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ..... | 23 |
| 1.9.2 SPINTRONICS | 24 |
| 1.9.3 ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ | 25 |
| 1.9.4 ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΑΕΡΙΟΥ | 25 |
| 1.9.5 ΑΛΛΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ..... | 26 |
| 1.10 ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΑΓΟΡΑΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ..... | 26 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2..... | 28 |
| ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ | 28 |

| | |
|--|----|
| 2.1 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ | 28 |
| 2.2 ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ | 30 |
| 2.3 ΟΠΤΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ..... | 32 |
| 2.3.1 ΟΠΤΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ..... | 32 |
| 2.3.2 ΟΠΤΙΚΗ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ | 34 |
| 2.4 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΔΥΝΑΜΗΣ (AFM)..... | 38 |
| 2.4.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ..... | 38 |
| 2.4.2 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ AFM – ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ | 40 |
| 2.5 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ MICRO-RAMAN..... | 43 |
| 2.5.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ..... | 43 |
| 2.5.2 ΔΙΑΣΠΟΡΑ ΦΩΝΟΝΙΩΝ ΣΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ | 45 |
| 2.5.3 ΕΝΕΡΓΟΙ RAMAN ΤΡΟΠΟΙ ΔΟΝΗΣΗΣ ΣΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ | 47 |
| 2.5.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ MICRO-RAMAN | 51 |
| 2.6 ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ | 59 |
| 2.6.1 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ | 59 |
| 2.6.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ | 60 |
| 2.6.3 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ..... | 68 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3..... | 78 |
| ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ G-SERS (Graphene mediated Surface Enhanced Raman Scattering) | 78 |
| 3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ..... | 78 |
| 3.2 ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ | 78 |
| 3.3 ΠΛΑΣΜΟΝΙΑ | 79 |
| 3.4 ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ SERS | 79 |
| 3.5 ΘΕΡΜΕΣ ΚΥΛΙΔΕΣ (HOT SPOTS)..... | 81 |
| 3.6 ΡΟΔΑΜΙΝΗ..... | 82 |
| 3.7 ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΩΣ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ SERS (G-SERS)..... | 83 |
| 3.8 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ..... | 85 |
| 3.9 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ | 87 |
| 3.10 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ..... | 88 |
| 3.10.1 G-SERS ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΠΛΑΤΙΝΑΣ (Pt NPs) | 88 |
| 3.10.2 G-SERS ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΑΡΓΥΡΟΥ (Ag NPs) | 93 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4..... | 95 |
| ΣΥΓΓΡΑΜΜΑΤΑ-ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ | 95 |

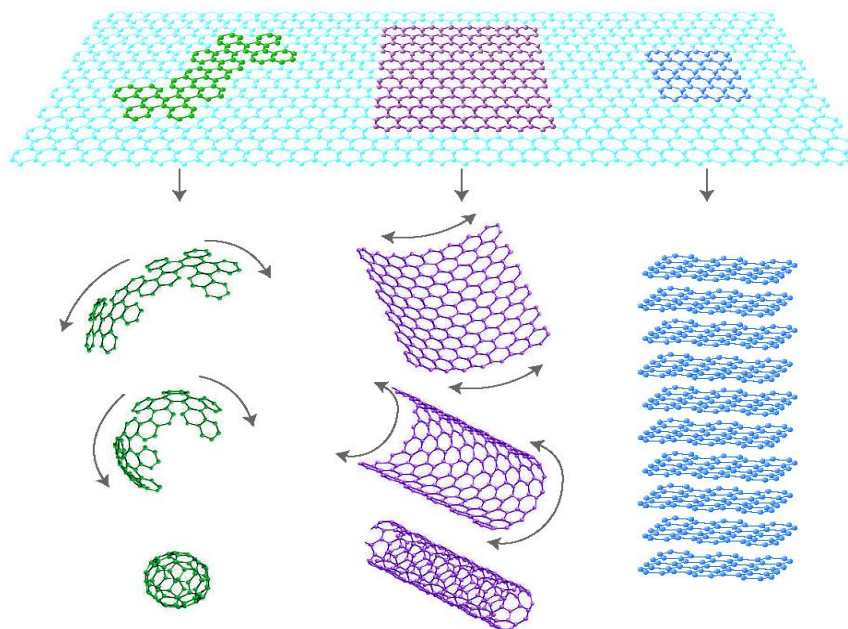
| | |
|-----------------------------|----|
| 4.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ..... | 95 |
| 4.2 ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ..... | 97 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ

1.1 Η ΟΙΚΟΓΕΝΕΙΑ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

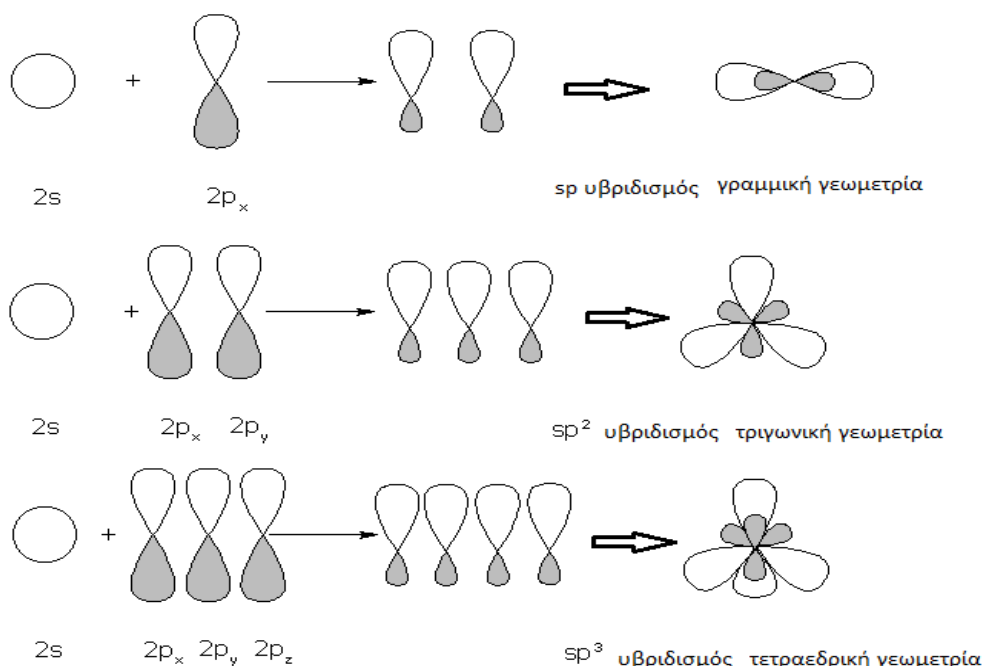
Ο άνθρακας, εκτός από σημαντικό στοιχείο στη φύση, είναι και δομικός λίθος της ζωής. Δημιουργήθηκε από την ένωση τριών πυρήνων ηλίου (He) κάτω από εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες. Η ικανότητα των ατόμων άνθρακα να σχηματίζουν ενώσεις είναι θεμελιώδης για τον τομέα της οργανικής χημείας, αλλά και η βάση της ύπαρξης ζωής [22]. Είναι στοιχείο της 4ης ομάδας του Περιοδικού Πίνακα, όπως το πυρίτιο (Si), το γερμάνιο (Ge), ο κασσίτερος (Sn) και ο μόλυβδος (Pb). Τον συναντάμε σε διάφορες μορφές όπως ο γραφίτης ή το διαμάντι, γνωστά από την αρχαιότητα, αλλά και σε μορφές που ανακαλύφθηκαν πιο πρόσφατα στο εργαστήριο, όπως τα φουλερένια και οι νανοσωλήνες άνθρακα. Τα σχεδόν μηδενικής διάστασης φουλερένια, οι μονοδιάστατοι νανοσωλήνες άνθρακα καθώς και ο τρισδιάστατος γραφίτης, μπορούν να σχηματιστούν από μια δισδιάστατη μορφή άνθρακα, δομημένη σε εξαγωνική κυψελίδα, γνωστή ως γραφένιο [41].



Εικόνα 1.1: Γραφένιο: Η βάση όλων των γραφιτικών δομών (από αριστερά: 0D φουλερένια, 1D νανοσωλήνες άνθρακα, 3D γραφίτης) [16]

Κάθε άτομο άνθρακα αποτελείται από 6 ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν τα $1s^2$, $2s^2$, $2p^2$ ατομικά τροχιακά. Το $1s^2$ τροχιακό περιλαμβάνει δύο ηλεκτρόνια κοντά στον πυρήνα, τα οποία καλούνται πυρηνικά ηλεκτρόνια. Τα υπόλοιπα 4 ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα $2s^2$,

$2p^2$ ατομικά τροχιακά τα οποία είναι πιο ασθενώς συνδεδεμένα. Τα 4 αυτά ηλεκτρόνια των εξωτερικών στοιβάδων, κατανέμονται στα $2s$, $2p_x$, $2p_y$ και $2p_z$ τροχιακά τα οποία διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών στα ανθρακικά υλικά. Εφόσον η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του $2p$ υψηλότερου ενεργειακού επιπέδου και του χαμηλότερου $2s$ ενεργειακού επιπέδου στον άνθρακα είναι μικρή (συγκρίσιμη με την ενέργεια σύνδεσης των χημικών δεσμών), οι ηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις των τεσσάρων αυτών ηλεκτρονίων μπορούν εύκολα να συνδυαστούν μεταξύ τους, μεταβάλλοντας την κατάληψη των $2s$ και $2p$ ατομικών τροχιακών με σκοπό την αύξηση της ενέργειας σύνδεσης των ανθρακικών ατόμων με τα γειτονικά τους άτομα. Αυτή η ‘μίξη’ των ατομικών τροχιακών καλείται υβριδισμός [38]. Στις ομοιοπολικές του ενώσεις ο άνθρακας ενώνεται με άλλα στοιχεία ή άτομα άνθρακα με τέσσερις ομοιοπολικούς, σ ή π , δεσμούς. Ο sp^n υβριδισμός, προκύπτει από την υπέρθεση ενός $2s$ με $n = 1, 2, 3$ $2p$ τροχιακά. Στον sp υβριδισμό, δύο σ δεσμοί, σχηματίζουν μία μονοδιάστατη διαμόρφωση αλυσίδας, γνωστή ως ‘καρβύνη’. Στον sp^2 υβριδισμό τα ενωμένα ανθρακικά άτομα σχηματίζουν μία τριγωνική γεωμετρία, ενώ στον sp^3 υβριδισμό, τέσσερις σ δεσμοί ορίζουν ένα κανονικό τετράεδρο και επαρκούν ώστε να σχηματίσουν μία τρισδιάστατη δομή [41].



Εικόνα 1.2: Σχηματική αναπαράσταση sp , sp^2 , sp^3 υβριδισμών στο άτομο του άνθρακα [58]

1.2 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΣΗΜΕΙΩΣΗ

Η ιστορία του γραφενίου είναι παλιά όσον αφορά στη συζήτηση σχετικά με την ύπαρξή του, είναι όμως και νέα, καθώς η πειραματική του ανακάλυψη έγινε πρόσφατα. Το 1947 ο Wallace [50] σκέφτηκε ένα καθαρά θεωρητικό κατασκεύασμα για να βοηθήσει στην αντιμετώπιση του προβλήματος του υπολογισμού των ενεργειακών ζωνών του γραφίτη. Ήταν ένα μοντέλο ενός 2D κρυσταλλικού κυψελωτού πλέγματος. Το 1984 ήρθε η ώρα να ξαναχρησιμοποιηθεί το μοντέλο αυτό από τον Semenoff [44] ως ένα μοντέλο υλοποίησης μίας 3D ανωμαλίας συμπυκνωμένης ύλης. Το 1988 ο Haldane το επικαλέστηκε ως ένα μοντέλο για το κβαντικό φαινόμενο Hall (QHE) χωρίς επίπεδα Landau (LLS). Στη δεκαετία του 1990 το μοντέλο χρησιμοποιήθηκε ως σημείο εκκίνησης για τον υπολογισμό της ενεργειακής ζώνης των νανοσωλήνων άνθρακα. Κανείς έως τότε όμως, δεν είχε σκεφτεί ότι κάποια μέρα θα είναι δυνατόν να κατασκευαστεί ένα υλικό που να υλοποιεί αυτό το μοντέλο.

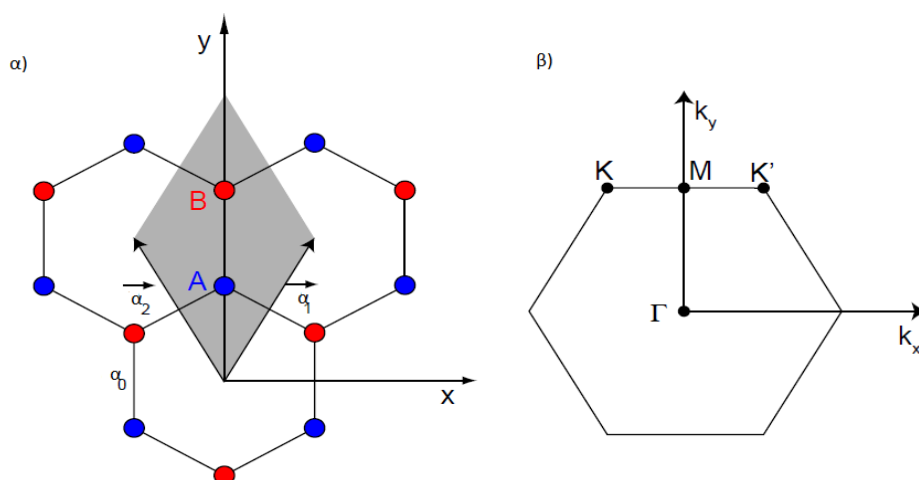
Ο σκεπτικισμός ξεκίνησε από τους Landau και Peierls οι οποίοι πρώτοι υποστήριξαν ότι οι μονοδιάστατοι και δισδιάστατοι κρύσταλλοι είναι ασταθείς εξαιτίας θερμικών διακυμάνσεων και επομένως δεν μπορούν να υπάρχουν στη φύση. Η άποψη αυτή ενισχύθηκε από την απλοϊκή ερμηνεία του θεωρήματος Mermin-Wagner [29] κατά τη διάρκεια του τελευταίου μέρους του περασμένου αιώνα και μάλιστα, υποστηρίχτηκε πειραματικά, όπου διαπιστώθηκε ότι η θερμοκρασία τήξης λεπτών φιλμ μειώνεται ταχύτατα όσο ελαττώνεται το πάχος του φιλμ και αυτό τα καθιστά ασταθή (αποσυντίθενται) όταν φτάνουμε σε πάχη της τάξεως δεκάδων ατομικών στρωμάτων. Πράγματι, κανείς δεν βρήκε τέτοιους δισδιάστατους (2D) κρυστάλλους στη φύση, και η υπολογιστική προσομοίωση δείχνει ότι δεν σχηματίζονται αυθόρμητα, επειδή είναι θερμοδυναμικά ασταθείς.

Σε αυτό το πλαίσιο, η ανακάλυψη του γραφενίου, ως ανεξάρτητο υλικό, ήρθε ως μια τεράστια έκπληξη. Όμως, με μια πιο προσεκτική μελέτη, δεν θα έπρεπε να αποτελεί έκπληξη καθώς το θεώρημα Mermin-Wagner δεν αποκλείει την ύπαρξη πεπερασμένου μεγέθους 2D κρυστάλλων. Είναι σαφές ότι παρόλο που οι 2D κρύσταλλοι δεν σχηματίζονται αυθόρμητα, μπορούν να υπάρχουν και να είναι τελείως σταθεροί όταν στοιβάζονται και διατηρούνται με δυνάμεις van der Waals ως μέρος μιας 3D δομής, όπως ο γραφίτης. Ομάδα από το Μάντσεστερ ανακάλυψε ότι μια μονή στρώση γραφενίου μπορεί να αποσπασθεί από τον γραφίτη με μηχανική αποφλοιώση χρησιμοποιώντας κολλητική ταινία (A. Geim's group, 2004). Αυτό ήταν δυνατό, επειδή οι δυνάμεις van der Waals μεταξύ των στρωμάτων γραφίτη είναι πολλές φορές ασθενέστερες από τους ομοιοπολικούς δεσμούς εντός του στρώματος, επομένως, διατηρείται η ακεραιότητα των 2D κρυστάλλων κατά τη διάρκεια της αποφλοιώσης.

Το ζήτημα του κατά πόσον το γραφενίο είναι πραγματικά 2D ή περιέχει μικροσκοπικούς κυματισμούς εκτός επιπέδου είναι ακόμη υπό συζήτηση, όμως δεν υπάρχει καμία αμφιβολία σχετικά με τις αμέτρητες ευκαιρίες που έφερε για τη διερεύνηση νέων φυσικών φαινομένων και στην ανάπτυξη νέων τεχνολογικών συσκευών [2].

1.2 ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Δομικά, το γραφενίο ορίζεται ως ένα μονοατομικού πάχους επίπεδο φύλλο ατόμων άνθρακα που είναι διατεταγμένα σε ένα εξαγωνικό κρυσταλλικό πλέγμα. Οι δεσμοί των ατόμων άνθρακα στο γραφένιο έχουν sp^2 υβριδισμό. Κάθε άτομο άνθρακα στο γραφένιο είναι συνδεδεμένο με τους τρεις κοντινότερους γείτονές του με ισχυρούς επίπεδους σ δεσμούς που περιλαμβάνουν τρία ηλεκτρόνια σθένους τα οποία καταλαμβάνουν τα sp^2 -υβριδοποιημένα τροχιακά [2]. Σε ισορροπία, οι σ δεσμοί άνθρακα-άνθρακα έχουν μήκος $a_0 = 1,42 \text{ \AA}$ σε διάταξη 120° . Οι ισχυροί αυτοί δεσμοί, δίνουν στο γραφένιο αυτή την εξαιρετική μηχανική αντοχή, καθιστώντας δυνατό να έχουμε σταθερά στρώματα γραφενίου πάχους μόλις ενός ατόμου. Το τέταρτο ηλεκτρόνιο σθένους που παραμένει στο μισο-γемισμένο $2P_z$ τροχιακό κάθετο προς το επίπεδο του γραφενίου, σχηματίζει έναν ασθενή π δεσμό με επικάλυψη από άλλα $2P_z$ τροχιακά. Τα μετατοπισμένα αυτά ηλεκτρόνια είναι υπεύθυνα για τις ηλεκτρονικές ιδιότητες στο γραφένιο [30].



Εικόνα 1.3: α) δομή κυψελίδας στο γραφένιο. Τα άτομα που ανήκουν στην υποκυψελίδα A συμβολίζονται με το μπλε χρώμα και αντίστοιχα με κόκκινο τα άτομα που ανήκουν στην B. Οι γραμμές μεταξύ των ατόμων συμβολίζουν τους χημικούς δεσμούς. Με a_0 συμβολίζεται η

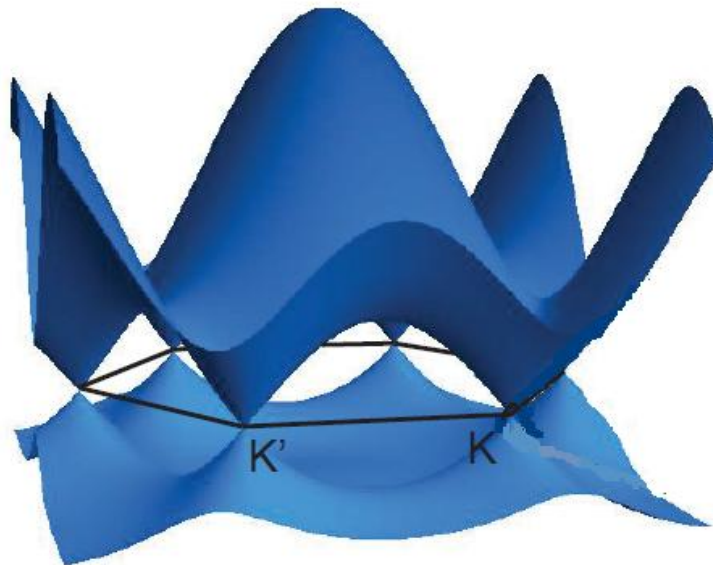
πλησιέστερη απόσταση μεταξύ ατόμων, όπου $a_0 = 1,42 \text{ \AA}$. Με γκρι χρώμα απεικονίζεται η μοναδιαία κυψελίδα, η οποία περιλαμβάνει δύο άτομα, ένα για κάθε υποκυψελίδα. β) 1^η ζώνη Brillouin στο αντίστροφο πλέγμα του γραφενίου, με την επισήμανση των σημείων υψηλής συμμετρίας. Τα σημεία K και K' στις γωνίες της ζώνης Brillouin έχουν ενδιαφέρον για την δομή των ζωνών [30].

Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα (αριστερά), τα άτομα άνθρακα στο υποπλέγμα A βρίσκονται στις θέσεις $\vec{R} = m\vec{a1} + n\vec{a2}$ όπου τα m, n είναι ακέραιοι και $\vec{a1} = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3})$, $\vec{a2} = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3})$, είναι τα πλέγματικά διανύσματα για το υποπλέγμα A.

Τα άτομα στο υποπλέγμα B βρίσκονται στην θέση $\vec{R} + \vec{\tau}$ όπου $\vec{\tau} = \frac{\vec{a2} + \vec{a1}}{3}$.

Τα διανύσματα του αντίστροφου πλέγματος $\vec{G1} = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3})$, $\vec{G2} = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3})$ όπως και η πρώτη ζώνη Brillouin, ένα εξάγωνο με γωνίες τα σημεία K (που αναφέρονται ως K και K'), φαίνονται στην **εικόνα 1.3β**. Μόνο δύο από τα σημεία K είναι ισότιμα, τα υπόλοιπα συνδέονται με διανύσματα του αντίστροφου πλέγματος. Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου προέρχονται από την χαμηλής ενέργειας κωνική διασπορά γύρω από αυτά τα σημεία K [2].

Το γραφένιο είναι ένας μηδενικού χάσματος ημιαγωγός, με το σθένος και τις ζώνες αγωγιμότητας να αγγίζουν τα δύο σημεία K και K' της ζώνης Brillouin, όπως φαίνεται και στην **εικόνα 1.4**.



Εικόνα 1.4: Δομή ζωνών στο γραφένιο για χαμηλές ενέργειες [30]

Έτσι, η απουσία χάσματος μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας στο γραφενίο το καθιστά ξεχωριστό, συνέπεια της συμμετρίας μεταξύ των υποπλεγμάτων. Η γραμμική σχέση διασποράς κάνει το γραφενίο επίσης ξεχωριστό. Οι καταστάσεις των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας, ουσιαστικά περιγράφονται από τον ίδιο σπίνορα, ώστε τα ηλεκτρόνια και οι οπές να συνδέονται μέσω φορτισμένης σύζευξης (συζυγία φορτίου). Η σύνδεση αυτή σημαίνει ότι τα quasi-σωματίδια στο γραφενίο υπακούουν στη chiral συμμετρία, παρόμοια με τη συμμετρία μεταξύ σωματιδίων και αντισωματιδίων στην κβαντική ηλεκτροδυναμική

(QED). Αυτή η αναλογία μεταξύ των σχετικιστικών σωματιδίων και των Quasi-σωματιδίων στο γραφενίο είναι εξαιρετικά χρήσιμη και συχνά οδηγεί σε ενδιαφέρουσες ερμηνείες πολλών φαινομένων που παρατηρήθηκαν σε πειράματα [35]. Το ηλεκτρονικό φάσμα του γραφενίου είδαμε ότι είναι σχετικά απλό. Καθώς όμως τα φύλλα γραφενίου αυξάνονται πλησιάζοντας προς τον γραφίτη, το φάσμα μεταβάλλεται σημαντικά γιατί έχουμε δραματική αύξηση φορέων, με αποτέλεσμα οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας να αρχίζουν να επικαλύπτονται [38].

1.4 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΔΟΜΗ

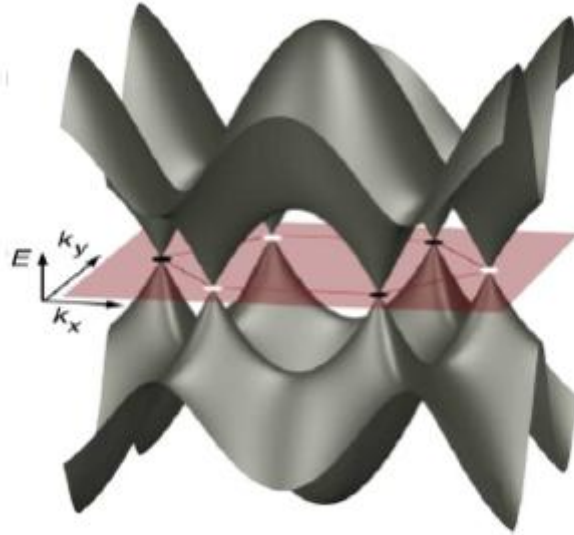
Η παρουσία δυο ατόμων, και ως εκ τούτου δυο p_z ηλεκτρονίων ανά μοναδιαία κυψελίδα, δημιουργεί δύο π -ζώνες που τις ονομάζουμε π και π^* , των οποίων η διέλευση στα K και K' σημεία εγγυάται ενεργειακές ζώνες χωρίς κενά με γραμμική σχέση διασποράς. Για τις χαμηλές ενέργειες, μπορούμε να υπολογίσουμε την σχέση διασποράς του π -φάσματος μέσω της προσέγγισης ισχυρού δεσμού (tight-binding). Η εξίσωση διασποράς των π ηλεκτρονίων θεωρώντας για αλληλεπίδραση με τον πλησιέστερο γείτονα δίνει:

$$E^\pm(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\alpha k_x \sqrt{3}}{2} \cos \frac{\alpha k_y}{2} + 4 \cos^2 \frac{\alpha k_y}{2}} \quad (\text{σχέση 1.1.})$$

Όπου $\alpha = \sqrt{3}a_0$, όπου a_0 είναι η απόσταση 2 ατόμων άνθρακα (1.42 Å), γ_0 το ολοκλήρωμα μεταφοράς (transfer integral), είναι το στοιχείο του πίνακα μεταξύ των π τροχιακών των γειτονικών ατόμων με τιμή ~ 3 eV. Το (-) στην **σχέση 1.1** αναφέρεται στην π ζώνη σθένους και το (+) στην π^* ζώνη αγωγιμότητας. Το ανάπτυγμα Taylor της **σχέσης 1.1**. γύρω από τα σημεία K ή K' δίνει γραμμικές ζώνες διασποράς:

$$E^\pm(\mathbf{k}) = \pm \gamma |\vec{k}|$$

\vec{k} μετράται με βάση το σημείο K , $\gamma = \hbar v_F = \sqrt{3}a_0\gamma_0/2$, και v_F η ταχύτητα Fermi [40].



Εικόνα 1.5: δομή ζωνών στο γραφένιο[4]

Εύκολα διαπιστώνει κανείς ότι το $E(\vec{K})$ απαλοίφεται(εξαφανίζεται) όταν το \vec{K} τείνει πάνω στο σημείο K . Τα σημεία K λέγονται σημεία Dirac (Dirac Points, DP). Παντού αλλού στον

χώρο των K , η ενέργεια είναι πεπερασμένη ($2E(\vec{k})$) και μοιράζεται μεταξύ των δυο ζωνών [2].

Συνεπώς, το επίπεδο Fermi βρίσκεται μεταξύ των δύο συμμετρικών ζωνών, με μηδενική ενέργεια διέγερσης να απαιτείται για να διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο από ακριβώς κάτω από την ενέργεια Fermi (τομέας με οπή), σε λίγο πάνω από αυτή (τομέας ηλεκτρονίου) στα σημεία Dirac. Η Επιφάνεια Fermi του γραφενίου συνεπώς αποτελείται από τα δύο σημεία, K και K' της ζώνης Brillouin, όπου οι ζώνες π και π^* τέμνονται [30].

Μια συνοπτική μορφή της Hamiltonian της γραμμικής διασπορας είναι $H_K = \hbar v_F \vec{\sigma} \cdot \vec{k}$, και τα στοιχεία του τελεστή $\sigma = (\sigma_x, \sigma_y)$ είναι οι συνήθεις πίνακες Pauli, που τώρα δρουν πάνω στους βαθμούς ελευθερίας του υποπλέγματος αντί του spin εξού και ο όρος του pseudospin. Αυτή είναι ακριβώς η εξίσωση Dirac-Weyl σε 2D, ώστε οι χαμηλής ενέργειας διεγέρσεις να μη περιγράφονται από την εξίσωση του Schrodinger, αλλά αντ' αυτού με μια εξίσωση η οποία χρησιμοποιείται συνήθως για να περιγράψει ένα σχετικιστικό (ή άμαζο) σωματίδιο με spin 1/2 (όπως ένα άμαζο νετρίνο), με τη ταχύτητα του φωτός c να αντικαθίστανται από τη ταχύτητα Fermi v_F , η οποία είναι ίση με $v_F = c/300$. Ως εκ τούτου τα χαμηλής ενέργειας quasi-σωματίδια στο γραφένιο αναφέρονται συχνά ως «άμαζα φερμιόνια Dirac».

Στη φυσική συμπυκνωμένης ύλης τις διεγέρσεις των οπών συνήθως τις βλέπουμε ως ένα φυσικό ανάλογο των ποζιτρονίων. Ωστόσο, τα ηλεκτρόνια και οπές περιγράφονται από ξεχωριστές εξισώσεις Schrodinger, οι οποίες δεν είναι σε καμία περίπτωση συνδεδεμένες. Αντίθετα, οι καταστάσεις των ηλεκτρονίων και των οπών στο γραφένιο είναι διασυνδεδεμένες και εμφανίζουν ιδιότητες ανάλογες προς την συμμετρία σύνδεσης φορτίου της QED. Αυτό είναι συνέπεια της κρυσταλλικής συμμετρίας η οποία απαιτεί κυματοσυνάρτηση δύο συνιστωσών για να καθορίσει τη σχετική συνεισφορά των A και B υποπλεγμάτων στη συμπεριφορά των quasi-σωματιδίων [2].

1.5 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Η δισδιάστατη φύση του, καθώς και τα δομικά χαρακτηριστικά που περιγράφηκαν πιο πάνω προσδίδουν στο γραφένιο μοναδικές ιδιότητες οι οποίες προσελκύουν το ενδιαφέρον πολλών επιστημονικών κλάδων. Η εξαιρετική λεπτότητα του, η διαφάνεια, η τεράστια ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, είναι μερικά μόνο από τα χαρακτηριστικά που καθιστούν το γραφένιο πολλά υποσχόμενο σε ένα πλήθος εφαρμογών στη βιομηχανία. Αξίζει να εξετάσουμε τις σημαντικότερες από τις ιδιότητες αυτές:

1.5.1 ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Το γραφένιο όπως είδαμε αποτελείται από ομοιοπολικούς σ δεσμούς που είναι οι ισχυρότεροι γνωστοί χημικοί δεσμοί. Αυτό καθιστά το γραφένιο ένα από τα πιο ανθεκτικά υλικά. Το μέτρο του Young που υπολογίστηκε με μετρήσεις δύναμης-μετατόπισης και μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) παίρνει τιμές -για γραφένιο χωρίς ατέλειες-της τάξεως του $\sim 1\text{TPa}$, ενώ η αντοχή σε εφελκυσμό υπολογίζεται στα 130GPa , μεγαλύτερη από οποιοδήποτε υλικό έχει μετρηθεί μέχρι σήμερα. Οι Brunch et al. [8], διαπίστωσαν φουσκώνοντας ένα μπαλόνι γραφενίου ότι είναι αδιαπέραστο από αέρια, ακόμη και από το ήλιο. Αναφέρουν ότι η ιδιότητα αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αισθητήρες σε μορφή μεμβράνης, για μετρήσεις μεταβολών πίεσης μικρών όγκων, ως φράγματα σε διήθηση αερίων ή και ως ένα φυσικό φράγμα μεταξύ των δύο φάσεων της ύλης [2].

1.5.2 ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι ισχυροί ομοιοπολικοί δεσμοί μεταξύ των ατόμων άνθρακα στο γραφένιο είναι επίσης υπεύθυνοι για την εξαιρετικά υψηλή θερμική του αγωγιμότητα. Η θερμική αγωγιμότητα για το απομονωμένο γραφένιο, δηλαδή χωρίς την επίδραση κάποιου υποστρώματος (Suspended Graphene SG) φτάνει σε τιμές τις τάξεως των $\sim 5000\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ σε θερμοκρασία δωματίου. Η αγωγιμότητα αυτή είναι 2,5 φορές μεγαλύτερη από αυτή του διαμαντιού, που κατέχει το ρεκόρ μεταξύ των υλικών που υπάρχουν στη φύση. Βέβαια, όσον αφορά στο πεδίο των εφαρμογών στη βιομηχανία, το πιθανότερο είναι να συναντήσουμε γραφένιο που στηρίζεται σε κάποιο υπόστρωμα, όπου εκεί η θερμική αγωγιμότητα (κοντά στη θερμοκρασία δωματίου) διαμορφώνεται περίπου στα $600\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Αν και αυτή η τιμή είναι μία τάξη

μεγέθους μικρότερη από το SG, εξακολουθεί να είναι περίπου διπλάσια από αυτή του χαλκού και 50 φορές μεγαλύτερη από εκείνη του πυρίτιου [2].

1.5.3 ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Η δισδιάστατη δομή του γραφένιου μαζί με το ασυνήθιστο άμαζο φάσμα Dirac των ηλεκτρονικών διεγέρσεων χαμηλής ενέργειας του δίνει μια εξαιρετική χημική ευαισθησία. Η αντίσταση Hall μιας νιφάδας γραφένιου μεγέθους μικρομέτρου μm , είναι ευαίσθητη στην απορρόφηση ή αποβολή ενός μόνο μόριου αερίου, παράγοντας βηματικές αλλαγές στην αντίσταση [4]. Αυτή η ευαισθησία ακόμη και για ένα μόνο μόριο, που αποδίδεται στο εξαιρετικά χαμηλό ηλεκτρονικό θόρυβο του γραφένιου και στην γραμμική ηλεκτρονική της πυκνότητας καταστάσεων (DOS), το καθιστά ένα πολλά υποσχόμενο ανιχνευτή, ευαίσθητο σε εξωτερικά φορτία, μαγνητικό πεδίο ή μηχανική ένταση [2].

1.5.4 ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

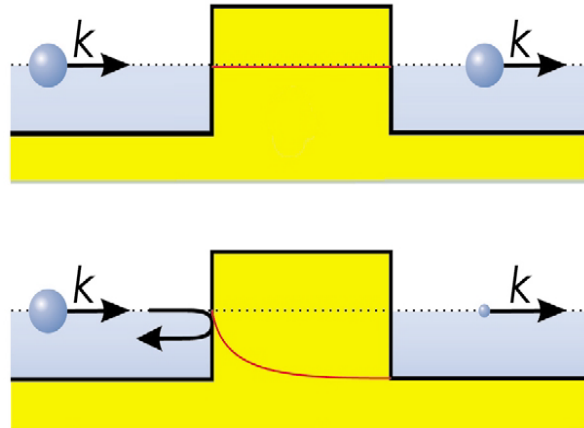
Οι οπτικές ιδιότητες του γραφένιου προκύπτουν άμεσα από τη δισδιάστατη δομή του και την απουσία ενεργειακού χάσματος μεταξύ των ζωνών. Είναι ένα σχεδόν διάφανο υλικό με μεγάλη διαπερατότητα για ένα ευρύ φάσμα μήκων κύματος από το υπέρυθρο μέχρι το ορατό. Για ενέργειες φωτονίων μεγαλύτερες από την θερμοκρασία και την ενέργεια Fermi η οπτική αγωγιμότητα είναι μια σταθερά ανεξάρτητη από τη συχνότητα: $G = e^2 / 4 \hbar$ όπου e είναι το φορτίο των ηλεκτρονίων και \hbar η ανηγμένη σταθερά του Planck. Ως αποτέλεσμα οι μετρήσιμες ποσότητες (διαπερατότητα T , ανακλαστικότητα R και απορροφητικότητα P) είναι επίσης σταθερές. Ειδικότερα, ο λόγος της έντασης του απορροφόμενου φωτός προς το προσπίπτον για το απομονωμένο γραφένιο (SG) είναι απλά ανάλογος με τη σταθερά λεπτής υφής $\alpha = e^2 / \hbar c = 1/137$: $P = (1 - T) \approx \alpha = 2,3\%$, όπου c είναι η ταχύτητα του φωτός [38]. Αυτή είναι μία από τις σπάνιες περιπτώσεις όπου οι ιδιότητες ενός συστήματος συμπυκνωμένης ύλης είναι ανεξάρτητες των παραμέτρων του υλικού και μπορούν να εκφραστούν συναρτήσει μονάχα θεμελιωδών σταθερών. Αργότερα στο πειραματικό μέρος, θα δούμε πως αυξάνεται γραμμικά η απορρόφηση με την αύξηση των στρωμάτων γραφένιου. Ο συνδυασμός πολλών επιθυμητών ιδιοτήτων στο γραφένιο όπως διαφάνεια, μεγάλη αγωγιμότητα, ευκαμψία, και υψηλή χημική και θερμική σταθερότητα, το καθιστούν υποψήφιο υλικό στην κατασκευή ηλιακών κυψελών και πολλών άλλων οπτοηλεκτρονικών συσκευών.[2]

1.5.5 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Αυτό που κάνει πραγματικά το γραφένιο να ξεχωρίζει είναι οι ηλεκτρονικές ιδιότητες του [35]. Τρία είναι τα συστατικά στοιχεία που συμμετέχουν στη παραγωγή των ασυνήθιστων ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του γραφενίου: η δισδιάστατη δομή του, το κυψελωτό πλέγμα του και το γεγονός ότι όλες οι πλευρές στο κρυσταλλικό κυψελωτό πλέγμα καταλαμβάνονται από τα ίδια άτομα, το οποίο του δίνει ανάστροφη συμμετρία [2]. Τα κβαντικά άλματα (hopping) των ηλεκτρονίων μεταξύ των δύο υποπλεγμάτων οδηγούν στο σχηματισμό των ενεργειακών ζωνών και η τομή τους στα άκρα της ζώνης Brillouin προάγει τη δημιουργία των κωνικών δομών στο ενεργειακό φάσμα. Σαν αποτέλεσμα τα quasi-σωματίδια του γραφενίου παρουσιάζουν μία γραμμική σχέση διασποράς $E = \hbar k v_F$, δηλαδή συμπεριφέρονται σαν να ήταν σχετικιστικά σωματίδια χωρίς μάζα (όπως τα φωτόνια), ενώ το ρόλο της ταχύτητας του φωτός διαδραματίζει σε αυτήν την περίπτωση η ταχύτητα Fermi με $v_F = c/300$.

Πιο συγκεκριμένα, οι φορείς φορτίου στο εξαγωνικό πλέγμα μπορούν να ρυθμίζονται (tuned) συνεχώς μεταξύ ηλεκτρονίων και οπών σε συγκεντρώσεις της τάξης του $n = 10^{13} \text{cm}^{-2}$ και να εμφανίζουν κινητικότητα (mobility) της τάξεως των $\sim 15000 \text{cm}^2/\text{Vs}$ σε συνθήκες περιβάλλοντος. Οι παρατηρούμενες τιμές κινητικότητας εξαρτώνται ασθενώς από την θερμοκρασία, κάτι που σημαίνει ότι η κινητικότητα σε θερμοκρασίες 300K περιορίζεται από σκεδάσεις λόγω των ατελειών και για αυτό μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά φθάνοντας και σε τιμές της τάξεως των $\approx 100000 \text{cm}^2/\text{Vs}$ [38].

Ίσως το πιο εντυπωσιακό αποτέλεσμα της ιδιαίτερης αυτής συμμετρίας των quasi-σωματιδίων είναι η πρόβλεψη και η παρατήρηση του παράδοξου Klein (Klein Paradox) στο γραφένιο. Το παράδοξο αυτό, αναφέρεται στην μεγάλη πιθανότητα ενός σχετικιστικού σωματιδίου να διαπεράσει ένα φράγμα δυναμικού (φαινόμενο σήραγγας) το οποίο προσεγγίζει τη μονάδα όσο το ύψος του φράγματος δυναμικού υπερβαίνει τη τιμή $2m_0c^2$ (όπου m_0 είναι η μάζα ηρεμίας του σωματιδίου και c είναι η ταχύτητα του φωτός), ενώ είναι ακριβώς 1 για άμαζα σωματίδια. Μπορεί να θεωρηθεί ως αποτέλεσμα της απουσίας οπισθοσκέδασης (άμαζα σχετικιστικά σωματίδια, όπως τα φωτόνια, κινούνται πάντα με σταθερή ταχύτητα-τη ταχύτητα του φωτός-ενώ η οπισθοσκέδαση απαιτεί το μηδενισμό της ταχύτητας στο σημείο αντιστροφής της διεύθυνσης) ή ως παραγωγή ζεύγους σωματιδίου-αντισωματιδίου και εξαύλωση λόγω του μηχανισμού Schwinger σε περιοχές υψηλού ηλεκτρικού πεδίου [35].



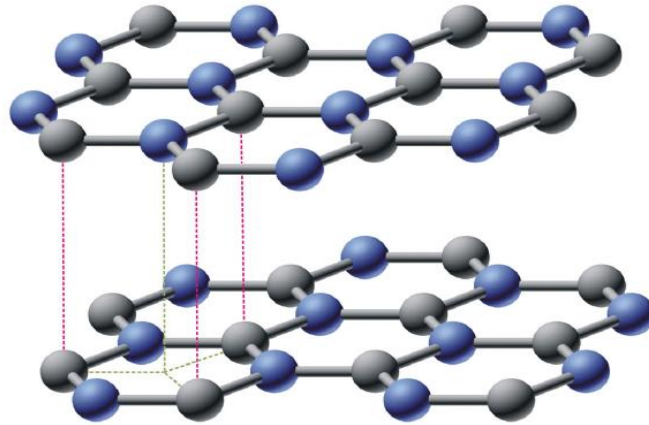
Εικόνα 1.6: Το πλάτος της κυματοσυνάρτησης παραμένει σταθερό για τα quasi-σωματίδια στο γραφενίο (επάνω) και το πλάτος της κυματοσυνάρτησης μειώνεται εκθετικά σε ένα κλασικό ημιαγωγό (κάτω) [22].

Το παράδοξο Klein για τα quasi-σωματίδια στο γραφενίο οδηγεί σε τέλεια μετατροπή ηλεκτρονίων σε σπές σε ένα φράγμα δυναμικού, και σε μια πιθανότητα ίση με την μονάδα για φαινόμενο σήραγγας. Αυτό εγγυάται την απουσία εντοπισμού και η πεπερασμένη ελάχιστη αγωγιμότητα καθιστά δυνατή την παρατήρηση του φαινομένου Hall ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου [22].

1.6 ΓΡΑΦΕΝΙΟ ΔΥΟ ΣΤΡΩΜΑΤΩΝ (Bi-layer graphene)

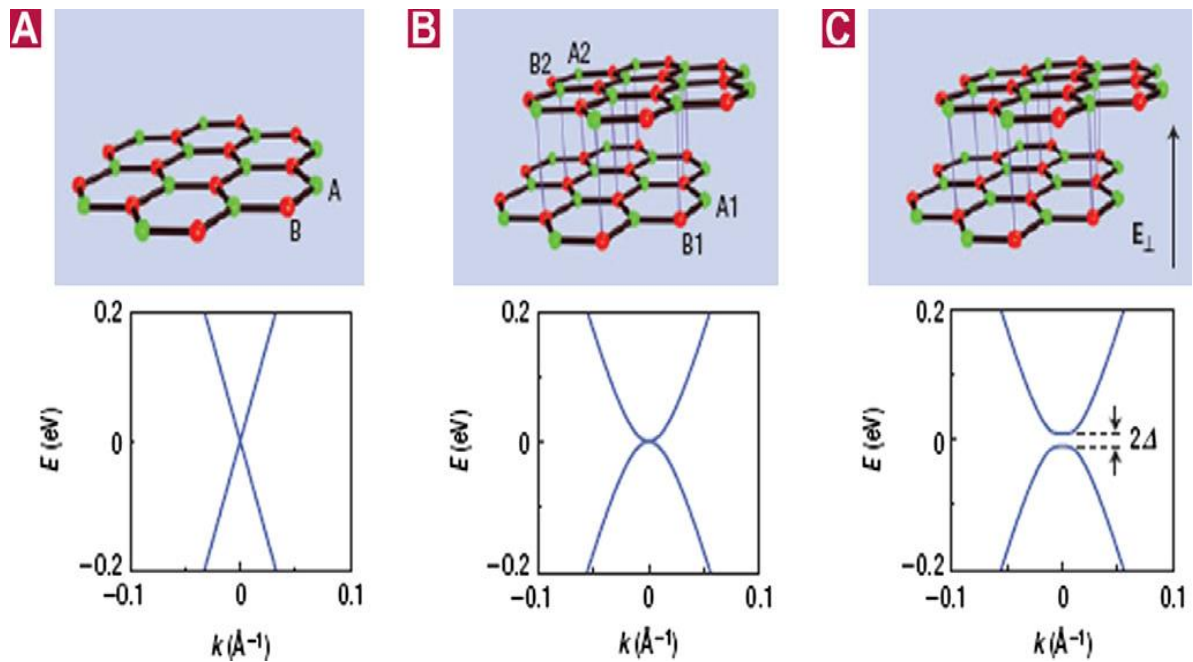
Οι ιδιότητες που περιγράφηκαν παραπάνω αφορούν στο μονοστρωματικό γραφένιο. Προσθέτοντας ένα επιπλέον στρώμα στην κορυφή του γραφενίου, δημιουργείται το γραφένιο 2 στρωμάτων (bi-layer graphene), οι ιδιότητες του οποίου διαφέρουν σημαντικά από εκείνες του μονοστρωματικού (mono-layer graphene) και αξίζει να αναφερθούμε ξεχωριστά.

Όταν τοποθετούμε μαζί δύο στρώματα γραφενίου, τα άτομα δεν αρέσκονται να διατάσσονται ακριβώς το ένα πάνω από το άλλο (σε αντίθεση πχ με το νιτρίδιο του βορίου, στο οποίο κάθε άτομο έχει αντιστοιχία με το απέναντι γειτονικό στρώμα). Αντ' αυτού, στο διστρωματικό γραφένιο ως επί το πλείστον συναντάμε το λεγόμενο A-B ή Bernal στοίβαγμα. Σε μία τέτοια διάταξη, μόνο τα μισά άτομα άνθρακα έχουν γείτονα στο άλλο στρώμα ενώ τα άλλα μισά δεν έχουν, όπως φαίνεται στην **εικόνα 1.7**.



Εικόνα 1.7: κρυσταλλική δομή γραφένιου2 στρωμάτων

Τα μη αλληλεπιδρώντα άτομα δημιουργούν χαμηλής ενέργειας ενεργειακές ζώνες οι οποίες εξακολουθούν να έχουν μηδενικές ενέργειες (όπως στο μονοστρωματικό γραφένιο), αλλά είναι παραβολικές.



Εικόνα 1.8: α)δομη των ενεργειακών ζώνων στο μονοστρωματικό γραφένιο στη περιοχή του σημείου K.β)στο γραφένιο 2 στρωμάτων γ) στο γραφένιο 2 στρωμάτων με εφαρμογή κάθετου ηλεκτρικού πεδίου, εισάγεται ενεργειακό χάσμα 2Δ όπου ελέγχεται από το ηλεκτρικό πεδίο [62].

Η συμμετρία μεταξύ των στρωμάτων είναι ανάλογη με την συμμετρία του υποπλέγματος του μονοστρωματικού γραφενίου και εγγύαται την chiral συμμετρία μεταξύ των ηλεκτρονίων και των οπών. Η chiral συμμετρία στο μονοστρωματικό και γραφένιο 2 στρωμάτων, προστατεύεται από τη συμμετρία μεταξύ των υποπλεγμάτων. Στην περίπτωση του μονοστρωματικού γραφενίου είναι μάλλον δύσκολο να σπάσει αυτή η συμμετρία -κάποιος θα πρέπει επιμελώς να εφαρμόσει συγκεκριμένο δυναμικό σε άτομα που ανήκουν σε κάποιο

υποπλέγμα και ταυτόχρονα διαφορετικό δυναμικό στο άλλο υποπλέγμα- αλλά στο γραφένιο 2 στρωμάτων αυτό είναι δυνατόν να συμβεί. Με την εφαρμογή τάσης ή με χημική νόθευση από μια μόνο πλευρά, μπορεί να διακριθούν τα στρώματα και έτσι, τα υποπλέγματα. (σπάσιμο της αντίστροφης συμμετρίας). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το σπάσιμο της chiral συμμετρίας και το άνοιγμα ενός κενού στο φάσμα.

Και οι δύο στρατηγικές έχουν εφαρμοστεί πειραματικά και έχουν δώσει εντυπωσιακά αποτελέσματα: Δημιουργήθηκε χάσμα μεγέθους 0,5 eV, καθιστώντας το γραφένιο 2 στρωμάτων μια σπάνια περίπτωση υλικού όπου το ενεργειακό χάσμα μπορεί να ελεγχθεί απευθείας από το ηλεκτρικό πεδίο που εφαρμόζεται στα στρώματα [35].

1.7 ΚΒΑΝΤΙΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ HALL ΣΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ

Όταν ηλεκτρόνια είναι περιορισμένα σε ένα δισδιάστατο υλικό, μπορούμε να παρατηρήσουμε κβαντομηχανικά φαινόμενα μεταφοράς όπως το κβαντικό φαινόμενο Hall. Εφαρμόζοντας ένα μαγνητικό πεδίο κάθετα σε ένα δισδιάστατο νέφος ηλεκτρονίων ή οπών, παρατηρούμε κβάντωση των επιτρεπτών ενεργειών.

Στους κλασικούς ημιαγωγούς με παραβολική σχέση διασποράς υπό την επίδραση κάθετου μαγνητικού πεδίου, η πυκνότητα καταστάσεων εξελίσσεται σε διευρυμένες κορυφές λόγω της διαταραχής γύρω από τις ενέργειες επιπέδου Landau: $E_n = \pm \hbar\omega_c(n + \frac{1}{2})$, όπου n ακέραιος και $\omega_c = \frac{eB}{m^*}$ η κυκλοτρονική συχνότητα. Σε χαμηλές θερμοκρασίες και για αρκετά ισχυρά μαγνητικά πεδία, αυτό μπορεί να παρατηρηθεί σαν 1/B- περιοδικές ταλαντώσεις στην οριζόντια αντίσταση και κορυφές στην αντίσταση Hall. Όποτε η ενέργεια Fermi είναι μεταξύ δύο επιπέδων Landau, η οριζόντια (διαμήκης) αντίσταση παρουσιάζει ελάχιστο και η αντίσταση Hall είναι σταθερή. Για ημιαγωγούς 2DEGs, οι κορυφές Hall βρίσκονται για τιμές αγωγιμότητας $\sigma_{xy} = \nu \frac{e^2}{h}$. Η μεταβλητή ν είναι ο λεγόμενος παράγοντας πλήρωσης (filling factor) όπου παίρνει μόνο ακέραιες τιμές και δηλώνει τον αριθμό των κατειλημμένων επιπέδων Landau. Αυτή η κβάντωση της αντίστασης Hall ονομάζεται κβαντικό φαινόμενο Hall (QHE), και παρατηρήθηκε για πρώτη φορά από τους Klitzing et al. το 1980.

Μια άμεση συνέπεια της γραμμικής σχέσης διασποράς στο γραφένιο μπορεί να γίνει αισθητή στο κβαντικό φαινόμενο Hall (QHE). Η δομή ζωνών στο γραφένιο, οδηγεί σε μια διαφορετική κβάντωση της ενέργειας υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου. Οι ενέργειες των επιπέδων Landau δίνονται από την εξίσωση:

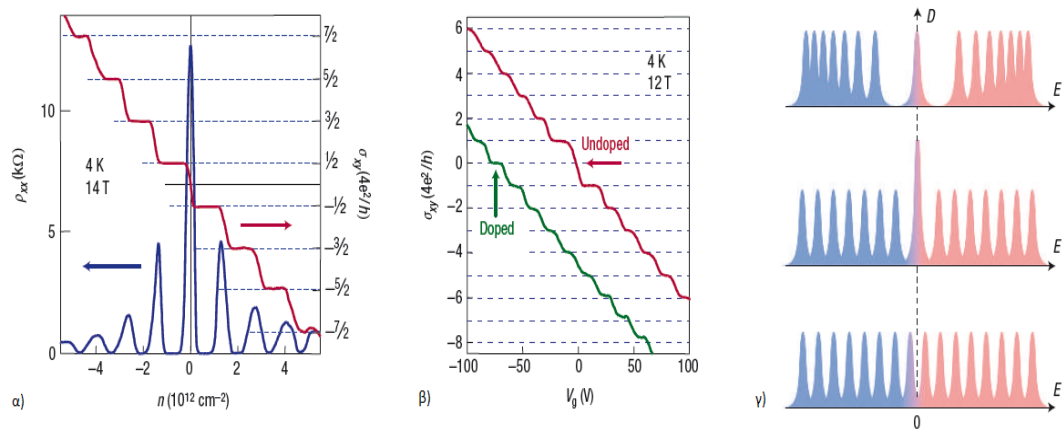
$$E_n = \pm v_F \sqrt{2e\hbar B n} \quad (\text{σχέση 1.3})$$

Αξίζει να παρατηρήσουμε ότι η ενέργεια είναι ανάλογη του \sqrt{B} και όχι του B όπως στην περίπτωση του κλασικού ημιαγωγού με παραβολικές ζώνες.

Η σημαντικότερη διαφορά στο γραφένιο σε σχέση με έναν κλασικό ημιαγωγό είναι η ύπαρξη μιας στάθμης μηδενικής ενέργειας, στην οποία μοιράζονται εξίσου ηλεκτρόνια και οπές. Αυτό οδηγεί σε μία μετατόπιση της ακολουθίας των κορυφών αγωγιμότητας Hall, η οποία λαμβάνει τις τιμές:

$$\sigma_{xy} = \pm 4 \frac{e^2}{h} \left(\nu - \frac{1}{2} \right) \quad (\text{σχέση 1.4})$$

Ο παράγοντας 4 προκύπτει από τον τετραπλό εκφυλισμό λόγω του σπίν και του εκφυλισμού στις κοιλάδες (valley degeneracy). Το κβαντικό φαινόμενο Hall στο γραφένιο λέγεται αλλιώς και ημιακέραιο φαινόμενο Hall (half-integer quantum Hall effect) γιατί η συνθήκη κβάντωσης περιγράφεται όχι από ακέραιες όπως ισχύει στους κλασικούς ημιαγωγούς, αλλά από ημιακέραιες τιμές. Το ασυνήθιστο αυτό κβαντικό φαινόμενο μεταφοράς μπορεί να οδηγήσει σε νέες εφαρμογές σε ηλεκτρονικές και μαγνητο-ηλεκτρονικές συσκευές που βασίζονται στον άνθρακα [30].



Εικόνα 1.9: α) Πλατώ του σ_{xy} σε ημιακέραιες τιμές της ποσότητας $4e^2/h$, β) ανώμαλο κβαντικό φαινόμενο Hall για άμαζα φερμιόνια Dirac στο γραφένιο, γ) τρεις τύποι κβάντωσης Landau στο γραφένιο: μονοστρωματικό γραφένιο (επάνω), διστρωματικό γραφένιο (στη μέση) και δυο στρώματα γραφενίου στα οποία έχει εισαχθεί ενεργειακό χάσμα (κάτω)[16].

1.8 ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΥΝΘΕΣΗΣ

Παρόλο που το γραφένιο έχει μελετηθεί διεξοδικά όσον αφορά στην επιφάνεια του και τις ιδιότητες του, ένας τομέας της έρευνας που βρίσκεται σε πρώιμο στάδιο είναι η χημεία του γραφενίου. Από τις μέχρι τώρα πληροφορίες, συμπεραίνουμε πως παρόμοια με το γραφίτη, μπορεί να απορροφά και να προσδένεται σε μόρια και ενώσεις. Όμως προκύπτει ένα σημαντικό εμπόδιο στη σύνθεση και επεξεργασία μεγάλης ποσότητας γραφενίου είναι η συσσωμάτωση των γραφιτικών υμένων. Τα φύλλα γραφενίου στην περίπτωση που δεν διαχωριστούν σωστά, τείνουν να σχηματίζουν σύμπλοκα λόγω αλληλεπιδράσεων Van der Waals και επομένως συσσωματώνονται προκειμένου να πλησιάσουν τη δομή του γραφίτη [16].

Παρακάτω θα περιγράψουμε τους πιο συνηθισμένους τρόπους που συνθέτουμε σήμερα το γραφένιο, όπως η χημική εναπόθεση ατμών, η γραφίτοποίηση επιφάνειας και επιταξιακή ανάπτυξη σε κρυστάλλους SiC και τρόποι σύνθεσης γραφενίου μέσω επεξεργασίας του γραφίτη, όπως η χημική αποφλοιώση και η αποφλοιώση σε υγρή φάση του γραφίτη σε οργανικούς διαλύτες.

1.8.1 ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΩΝ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ (Chemical Vapor Deposition, CVD)

Μια γρήγορη και σχετικά απλή μέθοδος για να παραχθεί γραφένιο είναι η CVD με αποσύνθεση υδρογονανθράκων σε ένα μεταλλικό υπόστρωμα. Αυτή η μέθοδος μπορεί να παράγει μεγάλες επιφάνειες γραφενίου, κατάλληλες για μεγάλης κλίμακας εμπορικές εφαρμογές. Η πρώτη επιτυχημένη προσπάθεια σύνθεσης γραφενίου με CVD αναφέρθηκε το 2006 από τον Somani [38], ο οποίος χρησιμοποίησε καμφορά σαν πρόδρομη ένωση πάνω σε επιφάνεια νικελίου. Στην μέθοδο αυτή ο άνθρακας διαλύεται στην επιφάνεια μεταλλικού υποστρώματος, το οποίο παίζει το ρόλο του καταλύτη και ακολουθείται κατακρήμνιση του άνθρακα πάνω στο υπόστρωμα με ψύξη του. Στη συνέχεια τοποθετείται σε έναν θάλαμο CVD που βρίσκεται υπό κενό (10^{-3} Torr) και σε θερμοκρασία μικρότερη των 1000°C , ενώ πραγματοποιείται ροή αερίου υδρογονανθράκων [38]. Ο άνθρακας που προσροφάται και απορροφάται στην επιφάνεια του μετάλλου, καθιζάνει για να σχηματίσει γραφένιο, συνήθως περίπου στους $500\text{-}800^{\circ}\text{C}$ κατά τη διάρκεια της ψύξης σε θερμοκρασία δωματίου. Το πάχος και η κρυσταλλικότητα του τελικού προϊόντος καθορίζεται από το ρυθμό ψύξης και τη συγκέντρωση του άνθρακα που αρχικώς διαλύεται στην επιφάνεια του καταλυτικού

υποστρώματος. Σημαντικό ρόλο στην ποιότητα του γραφενίου διαδραματίζει φυσικά και το είδος του υδρογονάνθρακα που θα χρησιμοποιηθεί στο θάλαμο. Η πηγή υδρογονάνθρακα είναι τυπικά ένα αέριο όπως μεθάνιο και αιθυλένιο, αλλά ακόμα και στερεές πηγές φαίνεται να λειτουργούν, όπως πηγή πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα (PMMA).

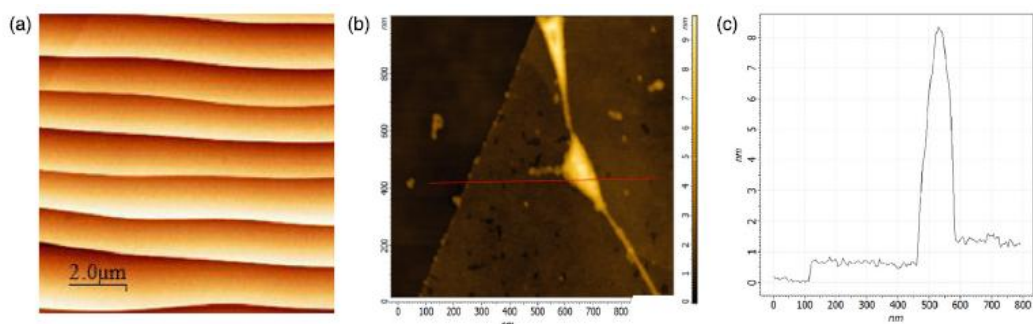
Τα πρώτα δείγματα στρωμάτων γραφίτη σε μεταλλικά υποστρώματα λήφθηκαν απλώς με διαχωρισμό των προσμίξεων του άνθρακα όταν μεταλλικοί μονοκρύσταλλοι θερμάνθηκαν κατά τη διάρκεια της προετοιμασίας της επιφάνειας. Πιο πρόσφατα ανάπτυχθηκε γραφένιο σε διάφορα μεταλλικά υποστρώματα, όπως σε Rh, Pt, Ir, Ru, Pd και ελάσματα Cu. Οι τελευταίες αποδόσεις, με σχετικά χαμηλό κόστος, μονοστρωματικού γραφενίου ουσιαστικά απεριόριστου μέγεθος και εξαιρετικών ιδιοτήτων μεταφοράς χαρακτηρίστηκαν από κινητικότητα (mobility) μεγαλύτερη των $7000 \text{ cm}^2/\text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [2].

1.8.2 ΓΡΑΦΙΤΟΠΟΙΗΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΚΑΙ ΕΠΙΤΑΞΙΑΚΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΣΕ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥΣ SiC

Η παραγωγή γραφίτη, μέσω ανόπτησης σε υπερυψηλό κενό της επιφάνειας του καρβιδίου του πυριτίου, αποτελεί μια ακόμη ελκυστική στη βιομηχανία μέθοδο σύνθεσης γραφενίου. Όταν το καρβίδιο του πυριτίου (SiC) θερμαίνεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1200°C σε υπερυψηλό κενό, άτομα πυριτίου εξαχνώνονται από την επιφάνειά του. Η απομάκρυνση των ατόμων πυριτίου επιτρέπει στα ανθρακικά άτομα που βρίσκονται στην επιφάνεια να αλληλεπιδράσουν και έτσι ανασυγκροτούνται σχηματίζοντας φύλλα γραφενίου. Ο αριθμός των στρωμάτων και η ποιότητα του γραφενίου εξαρτώνται την θερμοκρασία και το χρόνο ανόπτησης [38].

Χρησιμοποιώντας παρεμβολή υδρογόνου ή μονωτική ταινία μπορεί κανείς να μεταφέρει αυτά τα στρώματα γραφενίου σε άλλα υποστρώματα. Το επιταξιακό γραφένιο μπορεί να δημιουργηθεί σε επιφάνειες έως 4 ίντσες, ανάλογα με το μέγεθος των κρυστάλλων SiC. Τα στρώματα σχηματίζουν διαχωριστικές επιφάνειες που περιορίζουν το μέγεθος των κρυσταλλικών τομέων σε μερικά μm , όπως φαίνεται στο σχήμα παρακάτω, και η ηλεκτρονική κινητικότητα (Mobility) περιορίζεται σε λιγότερο από $3000 \text{ cm}^2/\text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ που είναι σημαντικά μικρότερη σε σύγκριση με άλλες μεθόδους παραγωγής. Στα μειονεκτήματα της μεθόδου πρέπει να προσθέσουμε τη δυσκολία να ελεγχθεί πλήρως το πάχος των υμενίων που παράγονται, όπως επίσης και τον διαφορετικό επιταξιακό ρυθμό ανάπτυξης μεταξύ της πυριτικής και της ανθρακικής πλευράς του SiC (Si-face & C-face). Το σχετικά μεγάλο μέγεθος και η ευκολία παρασκευής του επιταξιακού γραφενίου, το καθιστούν κατάλληλο για πολύ υψηλής ταχύτητας ολοκληρωμένα κυκλώματα, αλλά το

υψηλό κόστος του αρχικού υλικού, του κρυστάλλου SiC, το καθιστά ασύμφορο για μεγάλης κλίμακας εμπορικές εφαρμογές [2,40].



Εικόνα 1.10: α) Εικόνα AFM από επιταξιακό γραφένιο που αναπτύχθηκε σε SiC, όπου διακρίνονται οι διαχωριστικές επιφάνειες μεγέθους μικρομέτρων
β) AFM σάρωση νιφάδας μονοστρωματικού γραφενίου σε h-BN υπόστρωμα
γ) το ύψος προφίλ δείχνει ένα βήμα 0.7 nm μεταξύ του υποστρώματος και της επιφάνειας της νιφάδας του γραφενίου [2]

1.8.3 ΠΑΡΕΜΒΟΛΗ ΜΟΡΙΩΝ ΜΕ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΠΟΦΛΟΙΩΣΗ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΤΑ ΦΥΛΛΑ ΓΡΑΦΙΤΗ

Ένας τρόπος να αποφύγουμε τη συσσωμάτωση ανάμεσα στα φύλλα γραφενίου είναι με την εισαγωγή μικρών ενώσεων ανάμεσα στα φύλλα του γραφίτη είτε με πρόσδεση μορίων ή πολυμερών στην επιφάνεια των δομών σχηματίζοντας έτσι σύμπλοκα παρεμβολής (Graphite intercalated compounds), διατηρώντας όμως αναλλοίωτα τα γραφιτικά επίπεδα. Κατά την αλληλεπίδραση μεταξύ του γραφίτη και των ενώσεων μέσω μεταφοράς φορτίου, η ηλεκτρική αγωγιμότητα στο επίπεδο της επιφάνειας γενικά αυξάνεται, όμως όταν οι χημικές ενώσεις προσδένονται ομοιοπολικά όπως στην περίπτωση των οξειδίων, η αγωγιμότητα μειώνεται καθώς το sp^2 ανθρακικό δίκτυο καταστρέφεται. Το πρώτο τέτοιο σύμπλοκο, ο λεγόμενος «επεκτάσιμος γραφίτης» (expandable graphite) παρουσιάστηκε από τον Schafhautl το 1841 ενώ μελετούσε τις συμπεριφορά κρυσταλλικών νιφάδων γραφίτη σε διάλυμα θεικού οξέως. Όπως έχει αποδειχτεί το θεικό οξύ είναι ο αποτελεσματικότερος διαλύτης και με τη χρήση υπέρηχων, δημιουργεί τις καλύτερες συνθήκες για η λήψη επεκτάσιμου γραφίτη. [38].

1.8.4 ΑΠΟΦΛΟΙΩΣΗ ΣΕ ΥΓΡΗ ΦΑΣΗ ΤΟΥ ΓΡΑΦΙΤΗ ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ

Η συγκεκριμένη μέθοδος σύνθεσης βασίζεται στο γεγονός ότι η επιφανειακή τάση του διαλύτη που χρησιμοποιείται και του γραφίτη είναι της ίδιας τάξης (mJ/m^2), με αποτέλεσμα από την αποφλοιώση να παίρνουμε μερικά έως και ένα φύλλο γραφενίου. Συνοπτικά, η διαδικασία περιλαμβάνει την ανάμειξη μικροποσότητας γραφίτη με τον διαλύτη και έπειτα εφαρμογή λουτρού υπερήχων για μεγάλα χρονικά διαστήματα κατά τα οποία τα γραφιτικά φύλλα αποκολλούνται. Στη συνέχεια, τα συσσωματώματα που σχηματίζονται μπορούν να απομακρυνθούν με τη χρήση φυγοκέντρησης σε χαμηλές στροφές. Στα πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης τεχνικής συγκαταλέγεται η δυνατότητα παραγωγής γραφενίου υψηλής ποιότητας καθώς και η απουσία ατελειών στο ανθρακικό δίκτυο. Παρόλα αυτά είναι μια τεχνική ακατάλληλη για βιομηχανικές εφαρμογές καθώς, οι συγκεντρώσεις που λαμβάνονται με αυτή την μέθοδο είναι ακόμα αρκετά μικρές, της τάξης των 0.01mg/ml συγκέντρωση η οποία μπορεί να αυξηθεί με περαιτέρω επεξεργασία [38,40].

1.8.5 ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΠΟΦΛΟΙΩΣΗ ΤΟΥ ΓΡΑΦΙΤΗ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΚΟΛΛΗΤΙΚΗΣ ΤΑΙΝΙΑΣ

Η πιο απλή και ταυτόχρονα αποτελεσματική μέθοδος σύνθεσης γραφενίου είναι να αποφλοιωθεί μια μάζα γραφίτη σε ξεχωριστά επίπεδα, με τη χρήση κολλητικής ταινίας. Η συγκεκριμένη μέθοδος χάρισε το νόμπελ στους Geim και Novoselov το 2010. Συνοπτικά να αναφέρουμε ότι το αρχικό υλικό είναι ένας κρύσταλλος γραφίτη, όπως ο φυσικός, ο Kish ή ο υψηλά προσανατολισμένος πυρολυτικός γραφίτης (HOPG). Ένα λεπτό στρώμα αφαιρείται από τον κρύσταλλο με τη χρήση κολλητικής ταινίας, το στρώμα στη συνέχεια πιέζεται με μηχανική πίεση σε ένα υπόστρωμα πυριτίου συνήθως ιδιαίτερα νοθευμένου, στο οποίο έχει αναπτυχθεί οξείδιο πάχους 300 nm . Το συγκεκριμένο πάχος οξειδίου καθιστά εφικτή την ανίχνευση του γραφενίου απλά με ένα οπτικό μικροσκόπιο. Η εν λόγω μέθοδος, δεν είναι κατάλληλη για εμπορικές εφαρμογές, ωστόσο είναι φθηνή και μπορεί να δώσει δείγματα υψηλής ποιότητας μεγέθους έως $0,1\text{mm}$ [2]. Αναλυτικότερη περιγραφή της διαδικασίας ακολουθεί στο πειραματικό μέρος της εργασίας.

1.9 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

1.9.1 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ

Στον τομέα των εφαρμογών, ο τομέας των ηλεκτρονικών θα πρέπει να αναφερθεί πρώτος και αυτό γιατί η χρηματοδότηση της έρευνας, από εταιρίες όπως η Intel και η IBM έχει επικεντρωθεί κυρίως σε αυτή την κατεύθυνση. Η καταλληλότητα του γραφένιου στον τομέα της ηλεκτρονικής έγκειται στην υψηλή κινητικότητα των φορέων του. Ωστόσο, αυτό που καθιστά το γραφένιο ξεχωριστό, είναι ότι η κινητικότητα των φορέων μ παραμένει υψηλή ακόμη και σε ισχυρά ηλεκτρικά πεδία και φαίνεται να επηρεάζεται ελάχιστα από χημικές προσμίξεις. Αυτό μεταφράζεται σε βαλλιστική μεταφορά (χωρίς σκεδάσεις) της τάξης των μικρομέτρων σε θερμοκρασία δωματίου. Η υψηλή τιμή της ταχύτητας v_F των quasi-σωματιδίων και η χαμηλής αντίστασης επαφές συμβάλλουν σε περεταίρω μείωση του χρόνου μεταγωγής (switching time). Το σχετικά μικρό κλάσμα on-off (φτάνει μόλις το ~ 100 εξαιτίας της ελάχιστης αγωγιμότητας του γραφένιου), δεν φαίνεται να αποτελεί ανυπέβλητο πρόβλημα για εφαρμογές υψηλής συχνότητας και η παρουσίαση ενός τρανζίστορ που λειτουργεί σε συχνότητες THz θα ήταν ένα ορόσημο στις ηλεκτρονικές διατάξεις γραφένιου [16].

Στον τομέα των λογικών εφαρμογών, το γεγονός ότι το γραφένιο έχει μεταλλική συμπεριφορά ακόμη και στο σημείο ουδετερότητας αποτελεί σημαντικό πρόβλημα. Παρόλα αυτά, μπορούμε να εισάγουμε σημαντικά ενεργειακά χάσματα στο γραφένιο. Ενεργειακό χάσμα ΔE έως $\sim 0,3eV$ είναι δυνατόν να εισαχθεί στο διστρωματικό γραφένιο (bilayer graphene) αλλά αυτό ενδεχομένως ενδιαφέρει περισσότερο τον τομέα των λέιζερ και των ανιχνευτών. Όσον αφορά στο μονοστρωματικό γραφένιο (monolayer graphene) ενεργειακό χάσμα μπορεί να εισαχθεί με χωρικό περιορισμό ή με εφαρμογή πλάγιου δυναμικού στο πλέγμα. Το δεύτερο φαίνεται μια σχετικά απλή λύση καθώς μεγάλα χάσματα προκύπτουν στο γραφένιο που έχει αναπτυχθεί επιταξιακά στην επιφάνεια κρυστάλλων με παρόμοια πλέγματα όπως νιτρίδιο του βορίου ή καρβίδιο πυριτίου SiC, στα οποία φαινόμενα υπερπλεγμάτων αναμφίβολα αναμένεται να παρατηρηθούν.

Εξαιτίας του γραμμικού φάσματος και τις μεγάλης τιμής v_F το χάσμα περιορισμού είναι επίσης μεγάλο σε σύγκριση με άλλους ημιαγωγούς ΔE (eV) $\sim ahv_F/d \sim 1/d$ (nm) και απαιτεί φύλλα με πλάτος d περίπου 10nm για λειτουργία σε θερμοκρασία δωματίου (ο συντελεστής a είναι $\sim 1/2$ για τα φερμιόνια Dirac). Με την τεχνολογία πυριτίου που εξελίσσεται ραγδαία σε αυτή την κλίμακα, τα απαιτούμενα μεγέθη δεν αποτελούν πια εμπόδιο και αναμένεται έρευνα στην κατεύθυνση αυτή. Ωστόσο, αν δεν λύσουμε το πρόβλημα της ανισοτροπικής εγχάραξης στο γραφένιο ώστε να κατασκευάσουμε συσκευές με κρυσταλλογραφικά προσδιορισμένο

σχήμα, θα έχουμε να κάνουμε με αγωγή κανάλια με ακανόνιστες άκρες οι οποίες οδηγούν σε επιπλέον σκεδάσεις που επηρεάζουν την ταχύτητα και την ενεργειακή κατανάλωση του τρανζίστορ. Πρακτικά δηλαδή, ακυρώνουν τα πλεονεκτήματα που προκύπτουν από την βαλλιστική μεταφορά στους φορείς του γραφενίου.

Ένας εναλλακτικός τρόπος χρήσης του γραφενίου εκτός από υλικό καναλιού σε τρανζίστορ FET είναι σαν αγωγίμο φύλλο, πάνω στο οποίο μπορούν να χαραχθούν πολλές δομές νανομετρικών διατάξεων, ώστε να κατασκευαστεί ένα κύκλωμα τρανζίστορ ενός ηλεκτρονίου (Single Electron Transistor SET). Η ιδέα είναι να εκμεταλλευτούμε το γεγονός ότι οι νανοδιατάξεις γραφενίου σε αντίθεση με άλλα υλικά είναι σταθερές ακόμη και στη νανομετρική κλίμακα και πιθανόν ακόμη μικρότερες διαστάσεις όπως ο δαχτύλιος του βενζολίου. Αυτό επιτρέπει την εξερεύνηση μιας περιοχής μεταξύ των SET και των μοριακών ηλεκτρονικών (όμως χρησιμοποιώντας την τεχνική top-down). Το πλεονέκτημα είναι ότι μπορούμε να κόψουμε από το γραφένιο ότι μας ενδιαφέρει π.χ. κανάλια αγωγιμότητας και κβαντικές τελείες και τα εμπόδια που μας δημιουργούν πρόβλημα επηρεάζουν πολύ λιγότερο τα κυκλώματα SET από ότι τα κλασικά FET κυκλώματα [16].

1.9.2 SPINTRONICS

Μια ακόμη πολλά υποσχόμενη κατεύθυνση στην έρευνα είναι οι συσκευές ελεγχόμενου σπιν (spintronics). Οι συσκευές αυτές δίνουν την επιπλέον δυνατότητα να εκμεταλλευτούμε της ιδιότητες του σπιν κάποιου υλικού εκτός από την εκμετάλλευση του φορτίου του όπως ίσχυε μέχρι σήμερα και αυτό αναμένεται να βελτιώσει κατά πολύ την ταχύτητα τους και να συμβάλλει στην εξοικονόμηση ενέργειας. Χάρη στην αμελητέα σύζευξη σπίν-τροχιάς, και την απουσία αλληλεπιδράσεων υπέρλεπτης υφής ^{12}C -γραφενίου, η πόλωση του σπιν στο γραφένιο διατηρείται για αποστάσεις κοντά στην κλίμακα των μm . Αποτέλεσμα αυτού είναι, να παρατηρείται αλλαγή στην τιμή της ηλεκτρικής αντίστασης που εξαρτάται από την κατεύθυνση της μαγνήτισης του σπιν (χαμηλή αντίσταση για παράλληλη μαγνήτιση και υψηλή αντίσταση για αντιπαράλληλη). Η αλλαγή αυτή της αντίστασης (μαγνητοαντίσταση), χρησιμοποιείται για να ανιχνεύονται αλλαγές στο μαγνητικό πεδίο [45].

1.9.3 ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ

Η πιο άμεση εφαρμογή του γραφενίου είναι πιθανότατα η χρήση του στον τομέα των νανοσύνθετων υλικών. Ήδη έχει παρατηρηθεί ότι σκόνη γραφενίου με κρυσταλλίτες μικρομετρικών διαστάσεων μπορεί να παραχθεί και να είναι κατάλληλη για μαζική παραγωγή. Αυτό επιτρέπει τη σύνθεση αγώγιμων πλαστικών, το οποίο σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος καθιστά τα νανοσύνθετα υλικά με βάση το γραφένιο ελκυστικά για ένα μεγάλο εύρος χρήσεων. Ωστόσο, είναι αμφίβολο αν το γραφένιο μπορεί να φτάσει την μηχανική αντοχή των νανοσωλήνων άνθρακα εξαιτίας της πολύ υψηλής περιπλοκής των τελευταίων.

Μια ακόμη δελεαστική χρήση της σκόνης γραφενίου είναι στις ηλεκτρικές μπαταρίες, οι οποίες προς το παρόν είναι ένα βασικό πεδίο ζήτησης του γραφίτη. Η πολύ μεγάλη αναλογία επιφάνειας προς όγκο και η υψηλή αγωγιμότητα που προσφέρει η σκόνη γραφενίου μπορεί να οδηγήσει σε βελτίωση της απόδοσης των μπαταριών, δίνοντας υπεροχή σε σχέση με τις νανο-ίνες άνθρακα που χρησιμοποιούνται στις σύγχρονες μπαταρίες. Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν επίσης μελετηθεί για τη συγκεκριμένη εφαρμογή, όμως το σημαντικό πλεονέκτημα της σκόνης γραφενίου είναι η οικονομική παραγωγή της [16].

1.9.4 ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΑΕΡΙΟΥ

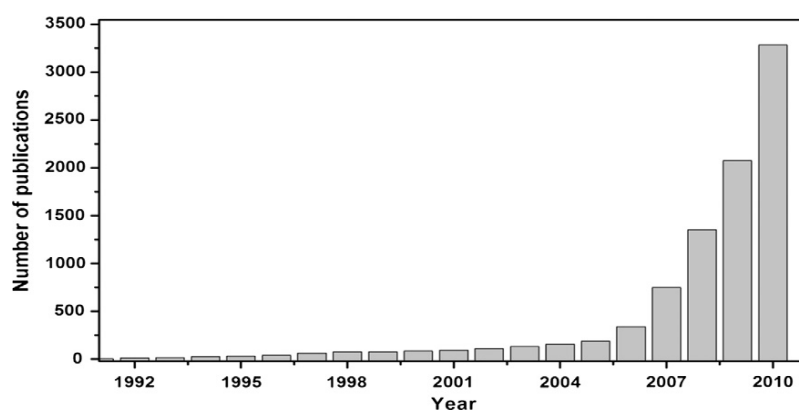
Έχει διαπιστωθεί ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούν ένα εξαιρετικό υλικό στους ανιχνευτές αερίου στερεάς κατάστασης, όμως το γραφένιο προσφέρει ξεκάθαρα πλεονεκτήματα και προς αυτή την κατεύθυνση. Η μεταβολή της αγωγιμότητας λόγω εκτεταμένης προσρόφησης ενώσεων στην επιφάνεια του, η μεγάλη ειδική επιφάνεια και ο χαμηλός θόρυβος Johnson καθιστούν το γραφένιο ένα ιδανικό υλικό για την ανίχνευση διαφόρων αερίων και βιομορίων. Επιπλέον, η μεταφορά φορτίου μεταξύ της ένωσης και της επιφάνειας του γραφενίου θεωρείται υπεύθυνη για τη χημική απόκριση της ανίχνευσης. Καθώς μία ένωση προσκολλάται στην επιφάνεια του γραφενίου, στην περιοχή αυτή, πραγματοποιείται μεταφορά φορτίου, με την ένωση να δρα ως δότης ή αποδέκτης, το επίπεδο της στάθμης Fermi μεταβάλλεται, προκαλώντας αλλαγή στην πυκνότητα των φορέων και στην ηλεκτρική αντίσταση του υλικού [38].

1.9.5 ΑΛΛΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Άλλες εφαρμογές που ελκύουν το ενδιαφέρον είναι τα τρανζίστορ υπεραγωγιμότητας, όπου πρόσφατες αναφορές περιγράφουν μια μαγνητοαντίσταση υστέρησης και διπολικά υπερ-ρεύματα που αποδεικνύουν την καταλληλότητα του γραφενίου για τέτοιες εφαρμογές [16]. Μελετώνται επίσης, οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές, όπως για παράδειγμα η ολοκλήρωση του γραφενίου σε διατάξεις λέιζερ για τεχνικές εγκλειδωσης ρυθμού (mode-locking) [35] και βέβαια, δε μπορούμε να παραλείψουμε να αναφέρουμε τη χρήση του γραφενίου στην αποθήκευση υδρογόνου, όπου είναι ένα ενεργό αλλά και αμφιλεγόμενο πεδίο των νανοσωλήνων. Το γραφένιο έχει ήδη προταθεί ικανό να απορροφήσει μεγάλη ποσότητα υδρογόνου και πειραματικές προσπάθειες στον τομέα αυτό αναμένονται δεόντως [16].

1.10 ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΑΓΟΡΑΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Το γραφένιο, λόγω της πιθανής χρήσης του σε πληθώρα εφαρμογών, έχει συγκεντρώσει το έντονο ενδιαφέρον όχι μόνο της επιστημονικής κοινότητας αλλά και της βιομηχανίας. Από τον αριθμό των δημοσιεύσεων που αφορούν στο γραφένιο κατά το 2010, προκύπτει ότι είναι ένα από τα σημαντικότερα υλικά προς έρευνα. Συγκεκριμένα εμφανίσθηκαν περίπου 400 πατέντες και 3000 άρθρα για το γραφένιο, ενώ η ζήτηση για εφαρμογές αυξήθηκε κατακόρυφα σε ποσοστά της τάξης των 4000%. Αρκετές εταιρίες σύνθεσης γραφενίου έχουν κάνει την εμφάνισή τους όπως οι Vorbeck, Graphene Laboratories και Graphene Industries οι οποίες συνεργάζονται με τα Πανεπιστήμια Princeton, Columbia και University of Manchester αντίστοιχα.



Εικόνα 1.11: Αριθμός δημοσιεύσεων που αφορούν στο γραφένιο για τα προηγούμενα 20 χρόνια [62].

Επίσης 340 τόνοι ανθρακικών υλικών παράχθηκαν το 2008, ενώ αυτή η ποσότητα αναμένεται να φτάσει τους 9300 τόνους παρουσιάζοντας έναν ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης της τάξης του 67%, προσπαθώντας να ικανοποιήσει τις συνεχώς αυξανόμενες ανάγκες όχι μόνο σε ανθρακικά υλικά αλλά και ειδικότερα σε γραφένιο. Μέχρι το τέλος της δεκαετίας, σχεδόν όλοι οι τομείς ηλεκτρονικών αναμένεται να επηρεαστούν από την επίπεδη αυτή μορφή άνθρακα. Τα προϊόντα γραφενίου με τη μεγαλύτερη ζήτηση αναμένεται να είναι οι πυκνωτές, τα δομικά υλικά, οι οθόνες, τα φωτοβολταϊκά κ.α. [38].

Όσον αφορά στο επίπεδο της έρευνας, ενώ η φυσικές ιδιότητες του γραφενίου έχουν μελετηθεί εκτενώς, αναμένουμε περαιτέρω έρευνα στην χημεία του, όπως για παράδειγμα την ομογενή διασπορά του σε διάφορους διαλύτες, η οποία βρίσκεται σε σχετικά πρώιμα στάδια.

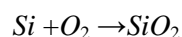
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Στο προηγούμενο κεφάλαιο αναφερθήκαμε στις επικρατέστερες μεθόδους σύνθεσης του γραφενίου. Εδώ, θα επικεντρωθούμε στον τρόπο που χρησιμοποιήσαμε εμείς για να προετοιμάσουμε τα δείγματα στο πειραματικό σκέλος της παρούσας εργασίας. Όλα τα δείγματα προετοιμάστηκαν με μηχανική αποφλοίωση του γραφίτη, μια μέθοδο ακατάλληλη μεν για μαζική παραγωγή γραφενίου, ιδανική δε για χρήση σε ερευνητικό επίπεδο καθώς, εξασφαλίζει με εύκολο τρόπο καλής ποιότητας μονοστρωματικό γραφένιο, μήκους δεκάδων μm .

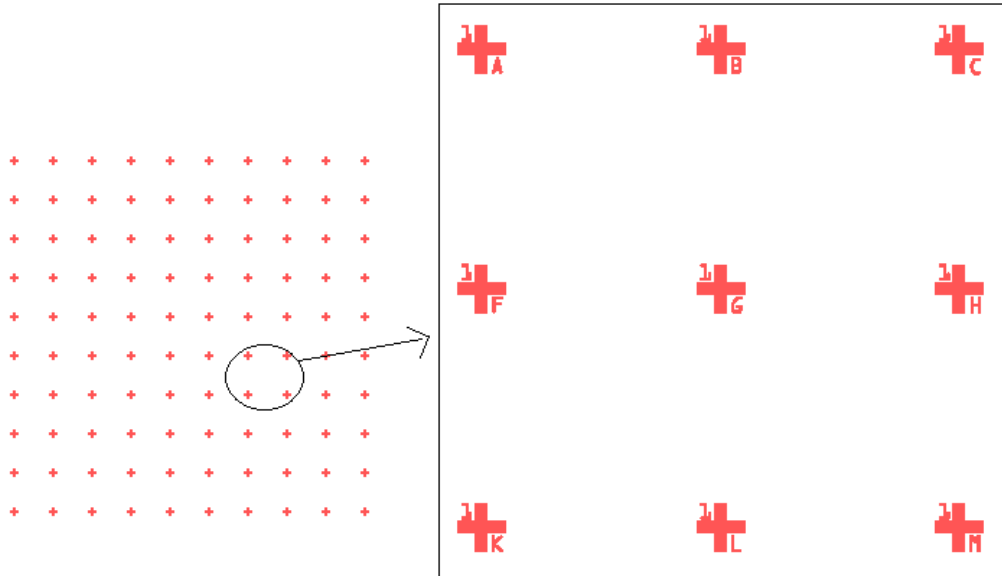
2.1 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ

Το πρώτο βήμα της διαδικασίας είναι η προετοιμασία του δισκίου για την εναπόθεση γραφενίου. Το δισκίο που χρησιμοποιήθηκε είναι πυρίτιο τύπου p (p-Si), κρυσταλλογραφικής κατεύθυνσης (100), πάνω στο οποίο έχει αναπτυχθεί στρώμα οξειδίου πάχους 300nm. Το οξείδιο αναπτύχθηκε με ξηρή θερμική οξείδωση στο Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος». Η ξηρή οξείδωση πραγματοποιείται σε συμβατικό φούρνο θερμαινόμενο με αντιστάσεις, η ατμόσφαιρα της αντίδρασης είναι ξηρό οξυγόνο και η στοιχειομετρία της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα είναι [60]:



Ακολουθεί ανόπτηση σε αδρανές περιβάλλον αζώτου (N_2) προκειμένου να μειωθεί όσο το δυνατόν ο αριθμός των παγίδων στη διεπιφάνεια SiO_2/Si καθώς και στο εσωτερικό του διηλεκτρικού [31].

Στη συνέχεια, σχεδιάστηκε μια μάσκα, προκειμένου να εγχαραχθούν στα δισκία κάποια σημεία αναφοράς. Τα σημεία σχεδιάστηκαν έτσι ώστε να διευκολυνθούμε στη χαρτογράφηση των δειγμάτων (που αναμένεται να είναι $1.5\text{cm} \times 1.5\text{cm}$) και στόχο έχουν τον ευκολότερο εντοπισμό του γραφενίου στο δείγμα στα διάφορα στάδια του χαρακτηρισμού. Η διαδικασία της εγχάραξης πραγματοποιείται στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» και περιλαμβάνει ηλεκτρονική λιθογραφία θετικού τόνου και εγχάραξη του οξειδίου με πλάσμα.

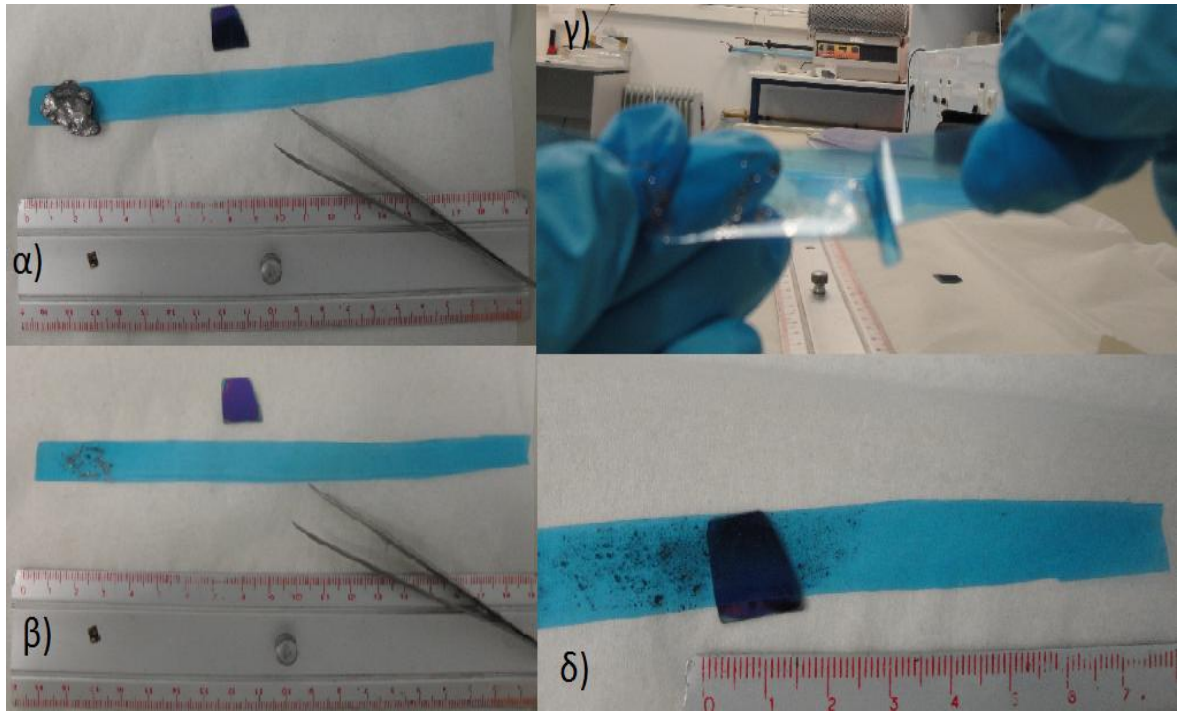


Εικόνα 2.1: Το σχέδιο των σημείων αναφοράς που εγχαράχθηκαν. Οι σταυροί αναφοράς επιλέχτηκε να απέχουν 200 μm μεταξύ τους και το μοτίβο καλύπτει επιφάνεια 7.6cmx7.6cm.

Αφού παραλάβουμε τα δισκία 300nm - SiO_2/Si , στον καθαρό χώρο του ΕΜΠ, τα εμβαπτίζουμε σε διάλυμα HF-5% για 1min και 20s, προκειμένου να λεπτύνουμε το οξειδίο 15nm διότι διαπιστώσαμε ότι στο συγκεκριμένο πάχος οξειδίου, το γραφένιο που θα εναποτεθεί είναι πιο ευδιάκριτο στο οπτικό μικροσκόπιο. Τα δισκία 285nm - SiO_2/Si , στη συνέχεια, κόβονται σε τετράγωνα δείγματα διαστάσεων $\sim 1.5\text{cm} \times 1.5\text{cm}$ και καθαρίζονται ως εξής: αρχικά βυθίζονται σε ακετόνη ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) και εφαρμόζουμε λουτρό υπερήχων για 1min. Στη συνέχεια αντικαθιστούμε την ακετόνη με προπανόλη ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) και επαναλαμβάνουμε τη διαδικασία. Στεγνώνουμε με άζωτο και προχωράμε άμεσα στο επόμενο στάδιο. Με τη διαδικασία αυτή απομακρύνονται σωματίδια όπως σκόνη ή υπολείμματα από την κοπή των δειγμάτων. Η σχολαστική καθαριότητα είναι πολύ σημαντική στην απορρόφηση του γραφενίου από το δισκίδιο Si/SiO_2 [32]. Σε ορισμένα δείγματα μάλιστα, χρησιμοποιήσαμε πλάσμα οξυγόνου με ροή αργού (O_2/Ar) για 10s στα 60 W, με ρυθμό ροής $50\text{cm}^3/\text{min}$ [2], προκειμένου να εξασφαλίσουμε την απουσία οργανικών υπολειμμάτων και υδρογονανθράκων. Δεν παρατηρήσαμε κάποια αισθητή διαφορά στην αποδοτικότητα της μεθόδου, επομένως παραλείπαμε στο εξής αυτό το βήμα.

2.2 ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Ο τρόπος που συνθέτουμε το γραφένιο, η μηχανική αποφλοίωση του γραφίτη, είναι η μέθοδος που προτάθηκε από τους Novoselov et al. το 2004 και τους χάρισε το βραβείο νόμπελ φυσικής το 2010 ως «ριζοσπαστικό πείραμα που αφορά στο δισδιάστατο υλικό: γραφένιο» [35]. Στην περίπτωση μας, για να συνθέσουμε το γραφένιο χρησιμοποιήσαμε φυσικά φύλλα γραφίτη (graphenium flakes NGS) μήκους 10-30 mm και πάχους 1-3 mm. Για το συγκεκριμένο σκοπό έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία διάφοροι τύποι γραφίτη όπως ο Kish, ο υψηλά προσανατολισμένος πυρολυτικός γραφίτης (HOPG) κ.α. [35]. Η ποιότητα του γραφίτη φαίνεται να έχει άμεση σχέση με την ποσότητα μονοστρωματικού γραφενίου που θα πάρουμε με τη συγκεκριμένη μέθοδο, καθώς αρχικά πειράματα με άλλο είδος γραφίτη δεν μας έδωσαν κανένα δείγμα με μονοστρωματικό γραφένιο. Από τα διάφορα μεγέθη των φύλλων φυσικού γραφίτη που τελικά χρησιμοποιήσαμε φαίνεται επίσης ότι τα μεγαλύτερα φύλλα εξασφαλίζουν και μεγαλύτερη επιφάνεια μονοστρωματικού γραφενίου. Αφού ξεχωρίσουμε λοιπόν το φύλλο γραφίτη που θα χρησιμοποιήσουμε το τοποθετούμε με λαβίδα πάνω στην κολλητική ταινία. Ο γραφίτης όπως έχουμε αναφέρει και στη θεωρία, είναι ένα υλικό που περιλαμβάνει πολλά φύλλα γραφενίου, ενωμένα μεταξύ τους με δυνάμεις Van der Waals, δηλαδή ασθενείς δυνάμεις. Θεωρητικά λοιπόν, οποιαδήποτε κολλητική ταινία μπορεί να διαχωρίσει τα φύλλα γραφενίου και να εξασφαλίσει την επιθυμητή λέπτυνση του γραφίτη, εμείς όμως χρησιμοποιήσαμε blue tape, ειδική για φύλαξη και προστασία των δισκίων προκειμένου να ελαχιστοποιήσουμε τα υπολείμματα κόλλας. Έχοντας λοιπόν τοποθετήσει το φύλλο γραφίτη στην ταινία, την διπλώνουμε έτσι ώστε ο γραφίτης να παρεμβάλλεται μεταξύ των πλευρών που υπάρχει η κόλλα. Με αυτό τον τρόπο διαχωρίζεται σε 2 λεπτότερα φύλλα και επαναλαμβάνοντας την διαδικασία αυτή κάποιες φορές, στο τέλος παρατηρούμε πάνω στην ταινία ένα λεπτό γυαλιστερό φιλμ από πολύ λεπτά υπολείμματα γραφίτη, όπως φαίνεται και στην **εικόνα 2.2γ**).



Εικόνα 2.2.: Διαδικασία μηχανικής αποφλοιώσης του γραφίτη: α) γραφίτης ο οποίος τοποθετείται στην κολλητική ταινία, β) υπολείμματα του γραφίτη, γ) διαχωρισμός των γραφιτικών στρωμάτων, δ) μεταφορά στο υπόστρωμα SiO_2/Si .

Ένας καλός αριθμός επαναλήψεων της διαδικασίας είναι 5 έως 10 φορές, καθώς με λιγότερες επαναλήψεις δεν μπορούμε να πετύχουμε το επιθυμητό πάχος γραφενίου, ενώ οι περισσότερες επαναλήψεις οδηγούν σε μικρότερα κομμάτια και περισσότερα υπολείμματα της κολλητικής ταινίας. Το επόμενο βήμα είναι η μεταφορά του γραφενίου από την ταινία στο δισκίο SiO_2/Si που είναι έτοιμο για χρήση μετά την προετοιμασία και τον καθαρισμό που περιγράφηκε προηγουμένως. Τοποθετούμε την κολλητική ταινία πάνω στο δισκίο φροντίζοντας να υπάρχουν όσο το δυνατόν περισσότερα υπολείμματα γραφίτη στην περιοχή επαφής τους και πιέζουμε απαλά με μια πλαστική λαβίδα. Με τον τρόπο αυτό αφαιρείται αέρας που πιθανόν να έχει εγκλωβιστεί μεταξύ της ταινίας και του δισκίου και παράλληλα διευκολύνεται η προσκόλληση του γραφενίου στο δισκίο. Τέλος αφαιρούμε με προσεκτικές κινήσεις την κολλητική ταινία από την επιφάνεια του δισκίου και το βυθίζουμε πάλι σε προπανόλη για 2-3 min. Με αυτόν τον τρόπο απομακρύνουμε υπολείμματα κόλλας και βεβαιώνουμε ότι το γραφένιο που πήραμε και πρόκειται να χρησιμεύσει σε επόμενα βήματα έχει προσκολληθεί καλά στην επιφάνεια.

2.3 ΟΠΤΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ

Το δείγμα SiO₂/Si μετά την εναπόθεση του γραφενίου με τη διαδικασία που περιγράψαμε, στην επιφάνεια του έχουν προσκολληθεί σε τυχαία σημεία νησίδες γραφενίου σε διάφορα πάχη. Προκειμένου να αναγνωρίσουμε τον αριθμό των στρωμάτων γραφενίου που πήραμε και να διαπιστώσουμε αν στο συγκεκριμένο δείγμα υπάρχει μονοστρωματικό γραφένιο, ακολουθείται μια σειρά μεθόδων χαρακτηρισμού ξεκινώντας από τον οπτικό χαρακτηρισμό. Για να παρατηρήσουμε το δείγμα, χρησιμοποιείται διάταξη οπτικού μικροσκοπίου.

2.3.1 ΟΠΤΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ

Το οπτικό μικροσκόπιο, είναι ένα σύνθετο μικροσκόπιο που μας επιτρέπει να δούμε το δείγμα μεγεθυμένο έως 1000 φορές. Αποτελείται από 4 βασικά στοιχεία: α) μια πηγή φωτός, β) έναν συγκεντρωτικό φακό, γ) έναν αντικειμενικό φακό και δ) έναν προσοφθάλμιο φακό. Το δείγμα τοποθετείται σε μικρή απόσταση από την εστία του αντικειμενικού φακού σχηματίζοντας πραγματικό είδωλο, ανεστραμμένο και έχοντας μέγεθος αντιστρόφως ανάλογο με την απόσταση ανάμεσα στο αντικείμενο και την εστία. Ο αντικειμενικός φακός σχηματίζει την πρωταρχική εικόνα της μικροδομής και είναι το σημαντικότερο εξάρτημα του μικροσκοπίου. Συλλέγει όσο το δυνατόν περισσότερο φως από το δοκίμιο και συνδυάζει αυτό το φως για να παράγει την εικόνα. Η περιστρεφόμενη κεφαλή έχει θέση για 4 φακούς που αντιστοιχούν σε διαφορετικές μεγεθύνσεις. Το μηχανικό σύστημα του μικροσκοπίου συγκροτείται από: α) τη βάση στήριξης του οργάνου, β) την τράπεζα όπου τοποθετείται το δείγμα, γ) το βραχίονα με τους κοχλίες εστίασης και δ) τον οπτικό σωλήνα. Στον οπτικό σωλήνα προσαρμόζεται το σύστημα των φακών, ο προσοφθάλμιος και οι αντικειμενικός. Για την εστίαση του αντικειμένου μετακινείται κατακόρυφα η τράπεζα με χρήση είτε του κοχλία μακρομετρικής μετακίνησης για κατακόρυφη μετατόπισή άνω του ενός cm είτε χρήση του μικρομετρικού κοχλία για ευκρινέστερη μεγέθυνση. Η μικρότερη απόσταση που πρέπει να έχουν δυο διαφορετικά σημεία του δείγματος ώστε να μπορεί ο παρατηρητής να τα διακρίνει καθαρά στο είδωλο σαν ξεχωριστές κηλίδες ονομάζεται διακριτικό όριο δ και καθορίζεται από τη σχέση:

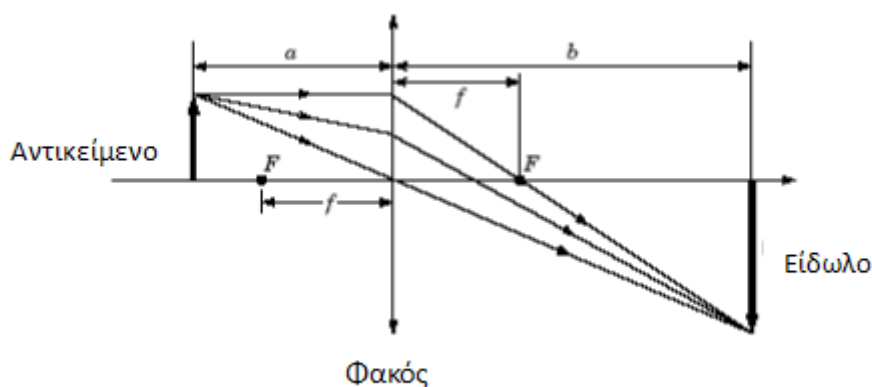
$$\delta = 0,61 * \frac{\lambda}{n * \sin\theta} \quad (\text{σχέση 2.1})$$

Το αριθμητικό άνοιγμα του φακού NA, ορίζεται:

$$NA = n * \sin\theta \quad (\text{σχέση 2.2})$$

Όπου λ , το μήκος κύματος του φωτός που χρησιμοποιείται, το $0,61$ είναι σταθερά, όπου n ο δείκτης διάθλασης του μέσου που παρεμβάλλεται μεταξύ αντικειμένου και αντικειμενικού φακού και θ είναι το ήμισυ του γωνιακού ανοίγματος του αντικειμενικού φακού (της κλίσης δηλαδή των εξωτερικών ακτίνων που συμμετέχουν στο σχηματισμό εικόνας ως προς τον οπτικό άξονα).

Έτσι, σε ένα λεπτό αμφίκυρτο φακό, το οπτικό κέντρο βρίσκεται πάνω στον οπτικό άξονα. Το φως περνάει μέσα από τον φακό και διαθλάται. Από το σχήμα μπορούμε να διακρίνουμε τα εξής μεγέθη, που καθορίζουν τις παραμέτρους του μικροσκοπίου:



Εικόνα 2.3.: Διαγραμματική απεικόνιση της πορείας των φωτεινών ακτίνων και σχηματισμός του ειδώλου

- Εστιακό κέντρο F , εμπρός και πίσω από το φακό
- Εστιακό μήκος f (απόσταση του εστιακού κέντρου F από το φακό)
- Απόσταση αντικειμένου-φακού a
- Απόσταση ειδώλου-φακού b

Η μεγέθυνση M ορίζεται ως:

$$M = \frac{b}{a} \quad (\text{σχέση 2.3})$$

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{a} + \frac{1}{b} \quad (\text{σχέση 2.4})$$

$$M = \frac{f}{a-f} \quad (\text{σχέση 2.5})$$

Στην περίπτωση του οπτικού μικροσκοπίου, η Μεγέθυνση του μικροσκοπίου ορίζεται ως το γινόμενο:

Μεγέθυνση από τον αντικειμενικό φακό X Μεγέθυνση από τον προσοφθάλμιο φακό

Μεγαλύτερη μεγέθυνση δε σημαίνει απαραίτητα καλύτερη παρατήρηση των λεπτομερειών του δείγματος γι αυτό υπάρχει η έννοια του διακριτικού ορίου δ :

$$d = \frac{1}{\delta} \quad (\text{σχέση 2.6})$$

Όσο ελαττώνεται το διακριτικό όριο δ τόσο αυξάνεται η διακριτική ικανότητα d του μικροσκοπίου [48]. Στην περίπτωση του γραφηνίου, άλλη μια παράμετρος που μας ενδιαφέρει είναι η αντίθεση C . Η ορατότητα των στρωμάτων του, προσδιορίζεται από τη σχέση αντίθεσης Michelson C :

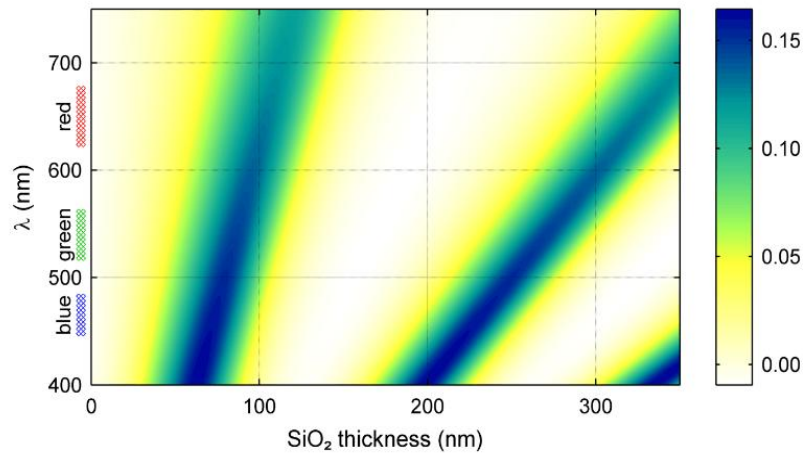
$$C = \frac{R_{\text{material}} - R_{\text{dielectric}}}{R_{\text{material}} + R_{\text{dielectric}}} \quad (\text{σχέση 2.7})$$

Όπου R_{material} είναι η ανακλώμενη ένταση από το υλικό και $R_{\text{dielectric}}$ είναι η ένταση χωρίς το υλικό (του υποστρώματος). Αν $C=0$, το υλικό δεν είναι δυνατόν να ανιχνευτεί, αν $0 < C < +1$ το υλικό είναι πιο ανοιχτόχρωμο από το υπόστρωμα και τέλος $-1 < C < 0$ τότε το υλικό είναι σκουρότερο από το υπόστρωμα. Το SiO_2 και το Si_3N_4 είναι τα πιο κοινά υποστρώματα που χρησιμοποιούνται στο γραφένιο λόγω της διηλεκτρικής φύσης τους [62]. Το μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα μας ήταν της εταιρίας Leica (DM LB2).

2.3.2 ΟΠΤΙΚΗ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

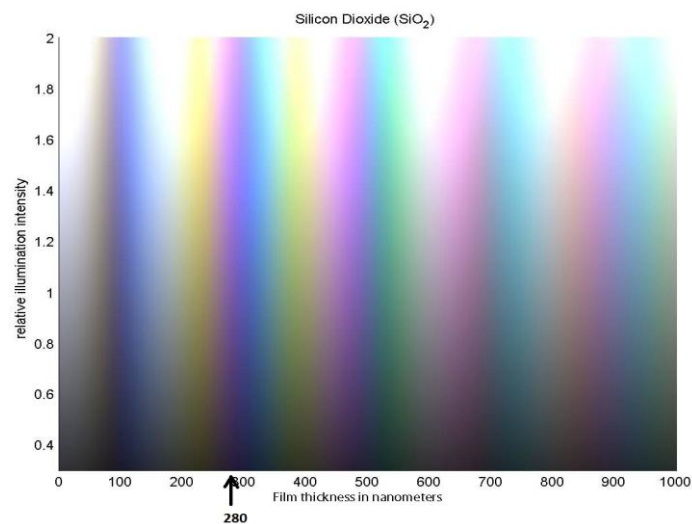
Αυτό που μας ενδιαφέρει να παρατηρήσουμε στα δείγματα μας είναι καταρχήν το αν υπάρχει γραφένιο. Εφόσον υπάρχει, παρατηρούμε το μέγεθος του και έχουμε μια προσεγγιστική εικόνα σχετικά με το πάχος του. Στο να έχουμε αυτήν την οπτική εικόνα του γραφηνίου, μας βοηθάει το πάχος του SiO_2 του υποστρώματος το οποίο δεν επιλέγεται τυχαία. Μόνον για συγκεκριμένα πάχη, η αντίθεση που παίρνουμε στην εικόνα είναι αρκετή για να μπορέσουμε να διακρίνουμε το μονοστρωματικό γραφένιο. Άλλωστε, όπως αναφέραμε και στη θεωρία, πρόκειται για ένα σχεδόν διαφανές υλικό που απορροφά ~2.3% του προσπίπτοντος φωτός, για ένα ευρύ φάσμα μήκων κύματος, που η απορρόφηση όμως αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση των στρωμάτων του γραφηνίου, τα οποία στοιβάζονται

προσεγγίζοντας τον γραφίτη. Συνεπώς, για αυξανόμενη απορρόφηση φωτός τα περισσότερα του ενός στρώματα γραφενίου γίνονται όλο και πιο ευδιάκριτα. Η προέλευση της οπτικής αντίθεσης έχει αποδειχθεί από ένα μοντέλο που βασίζεται στον νόμο Fresnel, ότι εξαρτάται από το πάχος του SiO₂ και το μήκος κύματος του φωτός λ [6].



Εικόνα 2.4: Χρωματική απεικόνιση της αντίθεσης συναρτήσει του μήκους κύματος λ και του πάχους του SiO₂. Η χρωματική κλίμακα στα δεξιά, δείχνει την προβλεπόμενη αντίθεση [6]

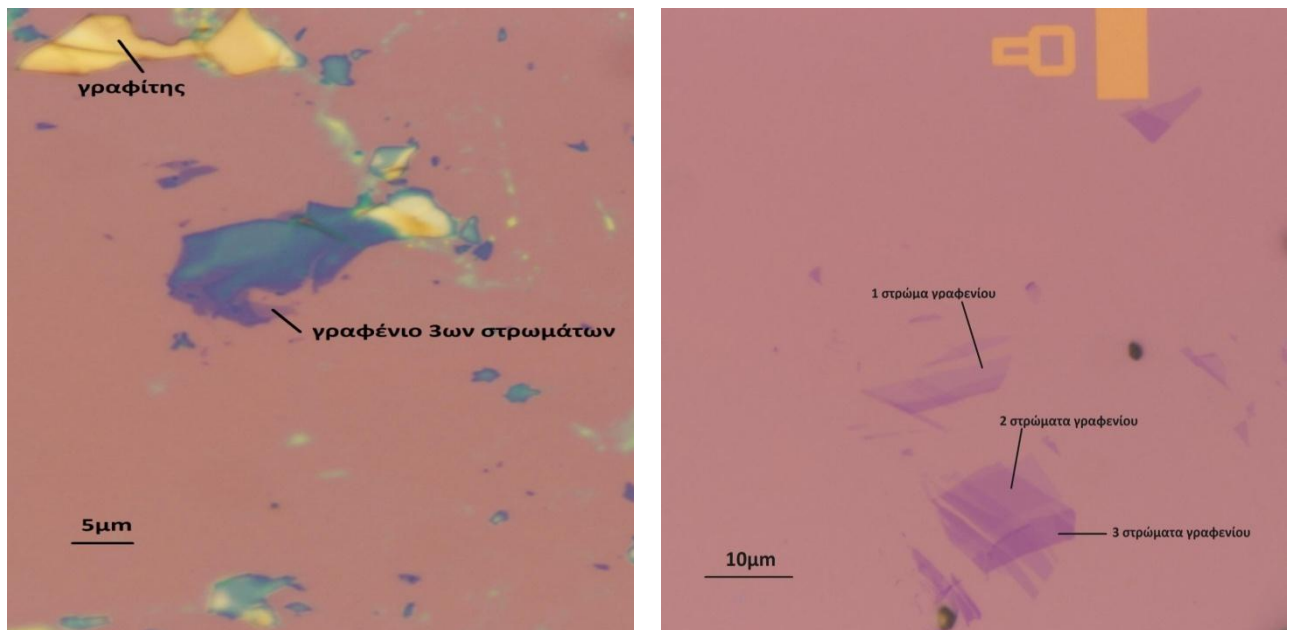
Παραπάνω βλέπουμε έναν οδηγό της έρευνας του γραφενίου στην επιφάνεια δισκίων SiO₂/Si όπου φαίνεται η αναμενόμενη αντίθεση σαν συνάρτηση του πάχους του SiO₂ και του λ . Βλέπουμε από το διάγραμμα ότι διαλέγοντας κατάλληλα οπτικά φίλτρα, το γραφένιο μπορεί να γίνει ορατό σχεδόν για όλα τα πάχη SiO₂ εκτός από ~150nm και κάτω από 30nm. Μη έχοντας χρωματιστά φίλτρα, στο λευκό φως, τα πάχη οξειδίου που προσφέρουν την μέγιστη αντίθεση είναι ~90nm ή ~280nm.



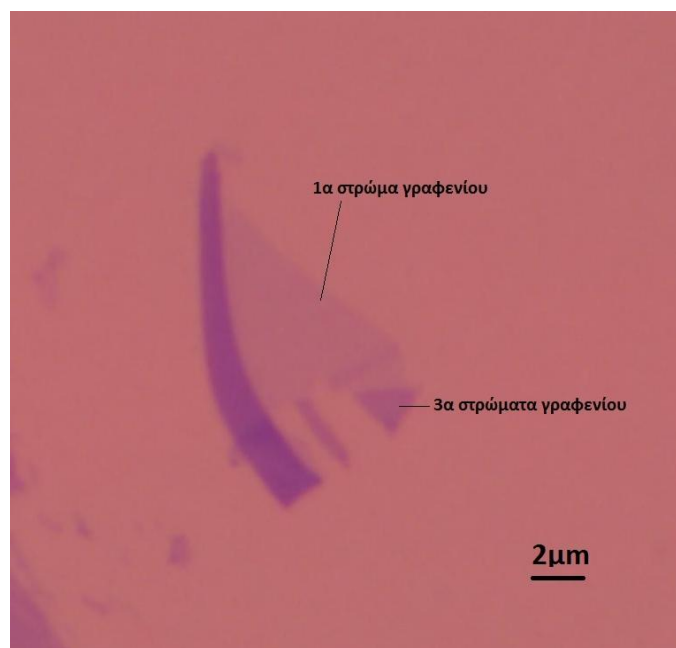
Εικόνα 2.5: Διαγραμματική απεικόνιση της χρωματικής απόχρωσης του SiO₂ ανάλογα με το

πάχους του. Το πάχος που επιλέγουμε στα δείγματά μας είναι ~ 280 nm όπου η απόχρωση είναι ροζ [59].

Ανάλογα με το πάχος του SiO_2 , όπως μπορούμε να δούμε και στην **εικόνα 2.5**, διαμορφώνεται και το χρώμα του, όπως και η απόχρωση του γραφενίου στο οπτικό μικροσκόπιο. Στο πείραμά μας, αρχικά χρησιμοποιήθηκε πάχος $\text{SiO}_2 \sim 300$ nm, το πάχος δηλαδή που προτείνεται στη βιβλιογραφία. Η απόχρωση του δισκίου ήταν μπλε και το γραφένιο ήταν δυσδιάκριτο. Δοκιμάσαμε λοιπόν διάφορα πάχη SiO_2 , λεπταίνοντας το οξείδιο σε διάλυμα HF 5% για διάφορους χρόνους εμβάπτισης ώσπου καταλήξαμε στα ~ 285 nm, όπου το υπόστρωμα έχει μια ροζ απόχρωση. Το μονοστρωματικό γραφένιο ανιχνεύεται ως μια ελαφρά αλλά σαφώς ορατή σκιά και όσο αυξάνεται το πάχος του γραφενίου η αντίθεση στην εικόνα αυξάνεται, και το γραφένιο παίρνει άλλους χρωματισμούς όπως σκούρο μωβ, πράσινο και τελικά κίτρινο όταν πρόκειται για γραφίτη. Οι αποχρώσεις αυτές αποτυπώνονται στις παρακάτω φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου.



Εικόνα 2.6: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου όπου απεικονίζονται διάφορα πάχη γραφενίου σε υπόστρωμα SiO_2/Si . Τα λίγα στρώματα γραφενίου έχουν ανοιχτή μωβ απόχρωση που σκουραίνει όσο αυξάνεται ο αριθμός των στρωμάτων. Ο γραφίτης διακρίνεται με κίτρινο χρώμα.



Εικόνα 2.7: Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου όπου απεικονίζεται γραφένιο λίγων στρωμάτων (*few-layer graphene*) σε υπόστρωμα SiO_2/Si .

Οι παραπάνω εικόνες είναι από το οπτικό μικροσκόπιο στον καθαρό χώρο του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος». Όπως παρατηρούμε, με σχετική εξάσκηση είναι δυνατόν να αποφανθούμε για τον αριθμό των στρωμάτων γραφενίου βλέποντας μόνο τις εικόνες του οπτικού μικροσκοπίου. Από την οπτική παρατήρηση, συμπεραίνουμε ότι σε όλα τα δείγματα παίρνουμε γραφένιο λίγων στρωμάτων. Λιγότερο συχνά συναντάμε μονοστρωματικό γραφένιο μήκους μικρότερο των $5\mu\text{m}$ (ποσοστό της τάξεως $\sim 50\%$). Το ποσοστό των δειγμάτων στα οποία εντοπίστηκε μονοστρωματικό γραφένιο μήκους μεγαλύτερου των $5\mu\text{m}$ και επομένως κατάλληλο για χρήση σε επόμενα στάδια του πειράματος θα λέγαμε ότι είναι της τάξης του $\sim 15\%$. Παρακάτω βλέπουμε έναν ενδεικτικό πίνακα των διαστάσεων δειγμάτων μονοστρωματικού γραφενίου μήκους $> 5\mu\text{m}$.

| ΔΕΙΓΜΑ | ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ MONOLAYER ($\mu\text{m} \times \mu\text{m}$) |
|--------|--|
| A2 | 7.0x3.0 |
| A8 | 19.0x6.0 , 6.0x3.0 |
| A15 | 17.0x8.0 |
| B5 | 8.0x5.0 |
| C5 | 12.0x7.0 |
| D7 | 18.0x6.0, 11.0x4.0 |

Πίνακας 2.1: Διαστάσεις δειγμάτων μονοστρωματικού γραφενίου. Σε κάποια δείγματα είχαμε περισσότερες από μια περιοχές.

Για να πούμε με βεβαιότητα όμως, ότι ένα φαινομενικά λεπτό στρώμα γραφενίου είναι πράγματι μονοστρωματικό, χρειάζεται περαιτέρω διερεύνηση. Στη συνέχεια του πειράματός μας, μελετούμε την μορφολογία των δειγμάτων καθώς και το πάχος τους με Μικροσκόπιο Ατομικής Δύναμης (Atomic Force Microscopy AFM) και έπειτα η φασματοσκοπία Micro-Raman, είναι αυτή που θα επιβεβαιώσει φασματικά τον αριθμό των στρωμάτων καθώς και την ποιότητα του γραφενίου, προκειμένου να μπορέσουμε να χρησιμοποιήσουμε το εκάστοτε δείγμα σε επόμενα στάδια του πειράματος.

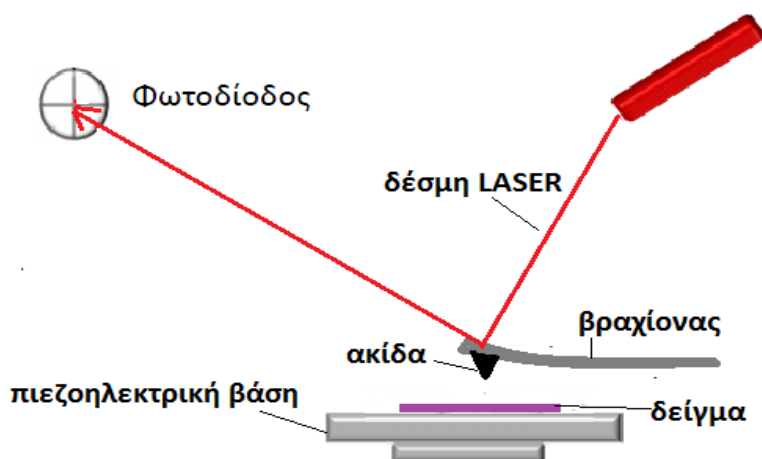
2.4 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΔΥΝΑΜΗΣ (AFM)

Η Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM) είναι μια μη επεμβατική και συνεπώς μη-καταστροφική μέθοδος για το υλικό, που συμβάλει στον χαρακτηρισμό της τοπογραφίας της μονωτικής καθώς και της αγώγιμης επιφάνειας του υλικού. Αυτό το καθιστά κατάλληλο για τον εντοπισμό γραφενίου σε οποιαδήποτε επιφάνεια και τον προσδιορισμό του αριθμού των στρωμάτων του.

2.4.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

Το βασικότερο κομμάτι του AFM αποτελείται από μία ακίδα τοποθετημένη στο άκρο ενός βραχίονα πυριτίου, ο οποίος είναι λεπτός και εύκαμπτος ώστε να προσομοιάζεται με ελατήριο. Εφαρμόζοντας κατάλληλη τάση ο βραχίονας ταλαντώνεται στη διεύθυνση z σε συχνότητα 100 -300 kHz. Κάτω από τον βραχίονα βρίσκεται το δείγμα προς μελέτη, τοποθετημένο σε μία βάση από πιεζοηλεκτρικό υλικό. Εφαρμόζοντας κατάλληλη τάση, η βάση διαγράφει κίνηση στο επίπεδο x – y με συχνότητα 1-3 Hz. Όταν η ακίδα προσεγγίζει την επιφάνεια του δείγματος, αναπτύσσονται δυνάμεις μεταξύ της ακίδας και του δείγματος που οδηγούν σε μεταβολή του πλάτους και της συχνότητας ταλάντωσης του βραχίονα. Το μέγεθος της μεταβολής καταγράφεται από μια δέσμη λέιζερ η οποία ανακλάται υπό αμβλεία γωνία από το άκρο του βραχίονα και τελικά προσπίπτει πάνω σε έναν ανιχνευτή- φωτοδίοδο. Το γράφημα της απόκλισης της δέσμης λέιζερ σε σχέση με τη θέση της ακίδας πάνω στην επιφάνεια του δείγματος, μας δίνει τη μορφολογική ανάλυση της επιφάνειας. Η πιεζοηλεκτρική βάση μετακινεί την επιφάνεια κάτω ακριβώς από την αιχμή της ακίδας (διαδικασία που αποκαλείται landing). Μόλις η αιχμή της ακίδας συναντήσει μια ανωμαλία στην επιφάνεια του δείγματος, σημειώνεται αλλαγή στη δύναμη που δέχεται η ακίδα και προκαλείται κάμψη του βραχίονα. Επειδή το AFM ουσιαστικά μετράει τις δυνάμεις που

ασκούνται μεταξύ ακίδας και δείγματος, έχοντας γνωστή την τιμή της δύναμης, μπορεί να γίνει η απεικόνιση [5]. Στην εικόνα βλέπουμε και σχηματικά την παραπάνω περιγραφή.

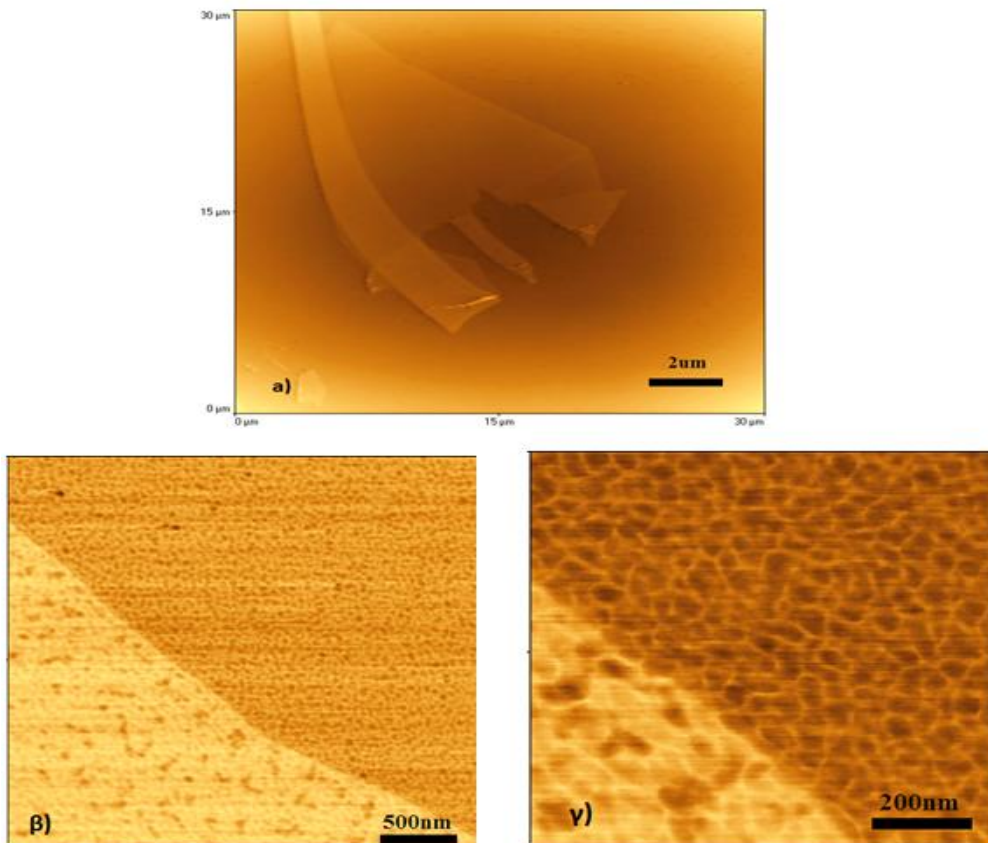


Εικόνα 2.8: Σχηματικό διάγραμμα της βασικής λειτουργίας του AFM. Ο βραχίονας σαρώνει το δείγμα (μέσω κίνησης της βάσης) και η ανακλώμενη από αυτόν δέσμη λέιζερ συλλέγεται από ανιχνευτή. Η μεταβολή της έντασης της δέσμης λέιζερ επεξεργάζεται από το ηλεκτρονικό μέρος και γίνεται η μορφολογική αναπαράσταση του δείγματος

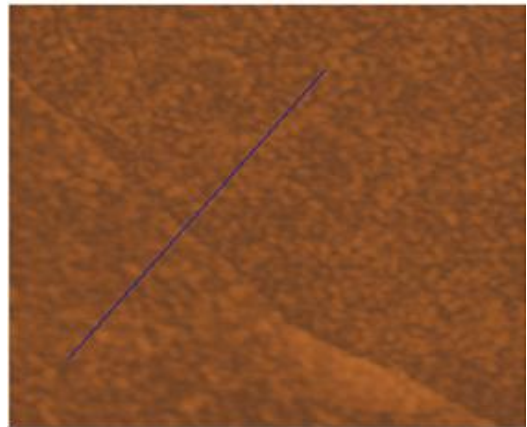
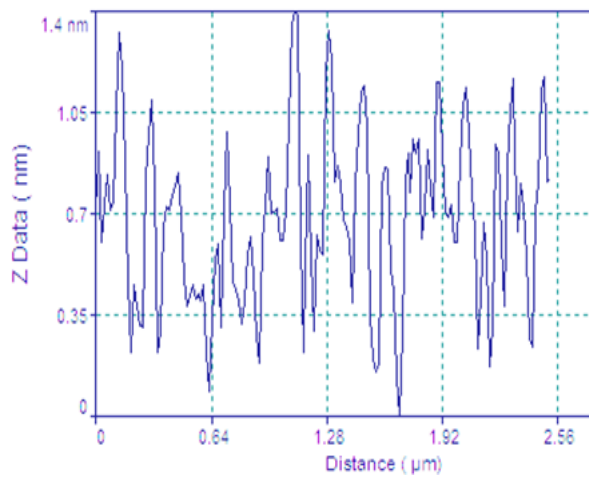
Το AFM παρέχει τη δυνατότητα μέτρησης της μορφολογίας της επιφάνειας ενός υλικού σε κλίμακα nm και έχει διακριτική ικανότητα 1000 φορές καλύτερη από το οπτικό μικροσκόπιο, το οποίο λειτουργεί στην κλίμακα των μm [5]. Η τεχνική σάρωσης του AFM, παράγει τρισδιάστατες εικόνες των επιφανειών πολύ υψηλής ανάλυσης και δίνει τη δυνατότητα στην περίπτωση μας να μελετήσουμε την τραχύτητα των επιφανειών, να παρατηρήσουμε ατέλειες και να μετρήσουμε το πάχος στα δείγματα που μας ενδιαφέρουν. Υπάρχουν τρεις μέθοδοι όπου μπορεί να χρησιμοποιηθεί το A.F.M.: η μέθοδος επαφής (contact mode), η μέθοδος μη επαφής (non contact mode) και η μέθοδος ταλαντευόμενης ακίδας (tapping mode), όπου χρησιμοποιήσαμε στα δείγματά μας. Η μέθοδος αυτή, φέρει την ακίδα σε επαφή με το δείγμα περιοδικά. Αρχικά ο πρόβολος ταλαντώνεται ελεύθερα και καθώς η ακίδα πλησιάζει στο κατώτερο σημείο της ταλάντωσης χτυπάει ελαφρά το δείγμα και το πλάτος ταλάντωσης ελαττώνεται. Η αλλαγή του πλάτους ταλάντωσης ανιχνεύεται μέσω της δέσμης του laser που ανακλάται από τον πρόβολο στο φωτοαισθητήρα [37]. Το πλεονέκτημα σε αυτή τη μέθοδο είναι ότι ελαχιστοποιούνται οι δυνάμεις που ασκούνται στο δείγμα και άρα δεν το επηρεάζουν, από την άλλη, όμως, το κόστος των ακίδων για τη συγκεκριμένη χρήση είναι υψηλό.

2.4.2 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ AFM – ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

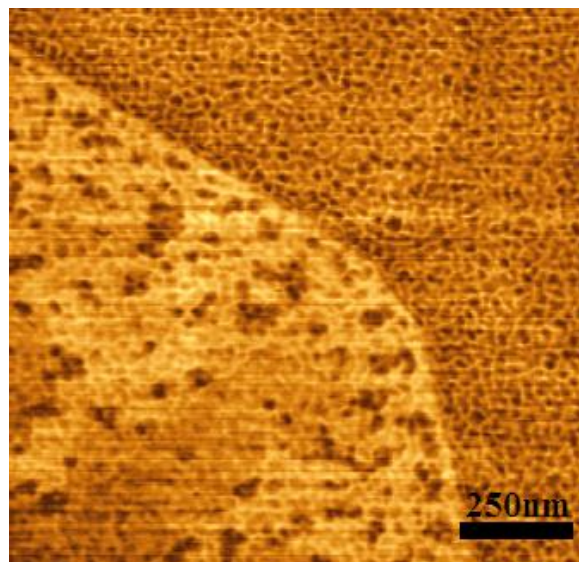
Παρακάτω, βλέπουμε εικόνες AFM ενός δείγματος μονοστρωματικού γραφενίου.



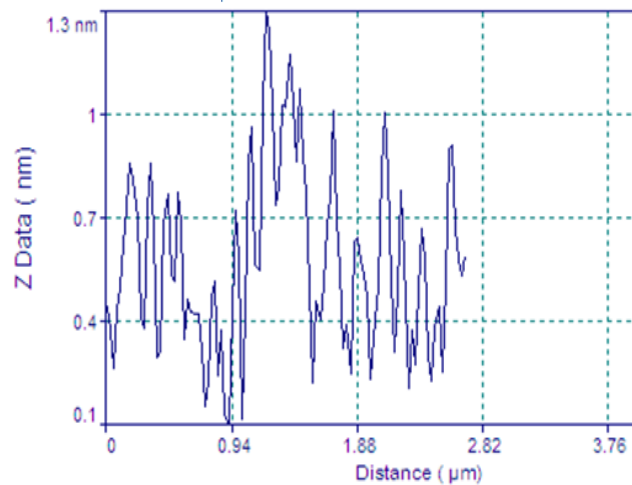
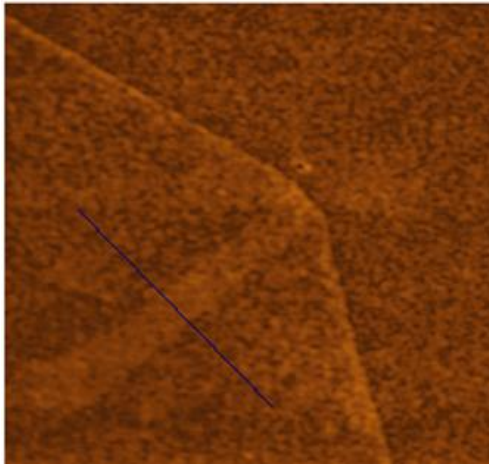
Εικόνα 2.9: Εικόνες φάσης AFM μορφολογίας monolayer γραφενίου σε διαφορετικές κλίμακες. Στη μεγαλύτερη μεγέθυνση(εικόνες β) και γ)) διακρίνουμε δεξιά το υπόστρωμα του SiO₂ και αριστερά το στρώμα γραφενίου που το καλύπτει.



Εικόνα 2.10: Στην παραπάνω εικόνα φαίνονται οι υψομετρικές διαφορές κατά μήκος της μπλε γραμμής. Είναι δύσκολο να διακρίνει κανείς τη διαφορά στο ύψος ανάμεσα στο γραφένιο και το υπόστρωμα εξαιτίας της τραχύτητας του SiO_2 .



Εικόνα 2.11: Στην εικόνα φαίνονται δύο monolayer γραφενίου τα οποία επικαλύπτονται. Στη λωρίδα επικάλυψης η τραχύτητα του υποστρώματος του SiO_2 διαγράφεται λιγότερο.



Εικόνα 2.12: Στην εικόνα φαίνονται οι υψομετρικές διαφορές κατά μήκος της μπλε γραμμής. Εκεί όπου τα δύο layer γραφενίου επικαλύπτονται παρατηρείται μία υψομετρική διαφορά της τάξης των 5Å.

Στις παραπάνω εικόνες, παρατηρούμε μέσω της απεικόνισης AFM μονοστρωματικό γραφένιο και γραφένιο δύο στρωμάτων. Παρατηρείται έντονη τραχύτητα που πιθανότατα οφείλεται στο SiO₂ του υποστρώματος, καθώς μειώνεται όπου υπάρχει και δεύτερο στρώμα γραφενίου. Η τραχύτητα επίσης, εισάγει μεγάλο σφάλμα στον υπολογισμό του πάχους του γραφενίου μέσω της υψομετρικής διαφοράς γραφενίου-υποστρώματος. Προσεγγιστικά θα λέγαμε ότι είναι ~ 5Å και αυτό εξάγεται τόσο από την υψομετρική διαφορά υποστρώματος-μονοστρωματικού γραφενίου όσο και από την υψομετρική διαφορά μονοστρωματικού γραφενίου με το στρώμα επικάλυψης. Στη βιβλιογραφία [33], το πάχος του μονοστρωματικού γραφενίου έχει αναφερθεί ~0,4nm (ή 4Å) και λαμβάνοντας υπόψη την ασάφεια στον ακριβή προσδιορισμό λόγω της τραχύτητας, έρχεται σε συμφωνία με τη δική μας μέτρηση. Μένει λοιπόν το στάδιο χαρακτηρισμού Micro-Raman, προκειμένου να επιβεβαιώσει και φασματοσκοπικά ότι οι εικόνες του AFM απεικονίζουν πράγματι μονοστρωματικό γραφένιο.

2.5 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ MICRO-RAMAN

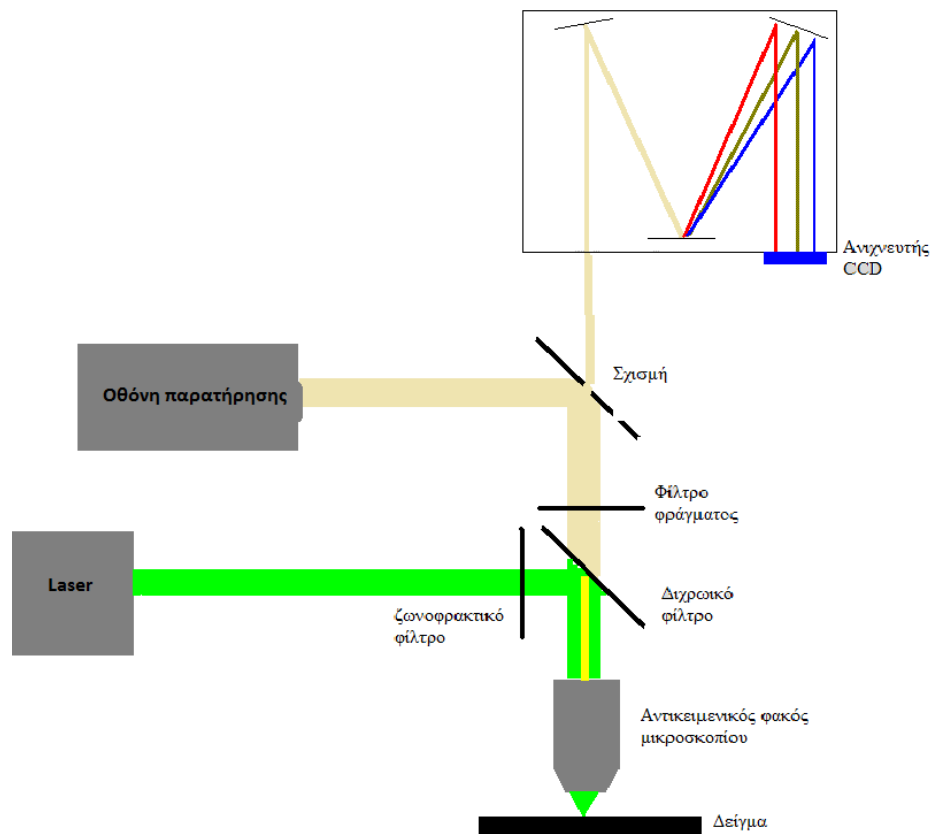
Στην παρούσα εργασία, δόθηκε μεγάλη έμφαση στη φασματοσκοπία micro-Raman καθώς αποτέλεσε την πιο σύντομη και αξιόπιστη μέθοδο χαρακτηρισμού. Πριν αναφερθούμε στα αποτελέσματα των πειραμάτων μας, αξίζει να κάνουμε μια σύντομη εισαγωγή στο φαινόμενο Raman και να περιγράψουμε τους μηχανισμούς που οδηγούν στο χαρακτηριστικό φάσμα του γραφενίου.

Το φαινόμενο (σκέδαση) Raman προκύπτει από την αλληλεπίδραση ακτινοβολίας και ύλης. Φωτόνια από μια πηγή μονοχρωματικού φωτός απορροφώνται από την ύλη και στη συνέχεια επανεκπέμπονται με διαφορετική συχνότητα που είναι χαρακτηριστική του υλικού. Η σκεδαζόμενη από ένα μόριο ακτινοβολία περιλαμβάνει εκτός από φωτόνια ίδιας συχνότητας με την προσπίπτουσα δέσμη (ελαστική σκέδαση) και φωτόνια με διαφορετική συχνότητα (ανελαστική σκέδαση). Το φαινόμενο αυτό της μη ελαστικής σκέδασης εκμεταλλεύεται η φασματοσκοπία Raman, όπου μελετά ακριβώς αυτή τη διαφορά στη συχνότητα των επανεκπεμπόμενων φωτονίων και σε συνδυασμό με άλλα χαρακτηριστικά όπως π.χ. η γωνιακή κατανομή της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, παρέχει πληροφορίες σχετικές με τη δομή του συστήματος που μελετάμε. Η τεχνική αυτή είναι μη καταστρεπτική για το υπό μελέτη υλικό και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη στερεών, υγρών και αέριων δειγμάτων [37,39].

2.5.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

Ένα τυπικό σύστημα micro-Raman αποτελείται από πέντε βασικά όργανα :

1. πηγή διέγερσης (laser)
2. σύστημα ακτινοβολήσης (illumination system) και οπτικό σύστημα συλλογής φωτός
3. μικροσκόπιο
4. αναλυτής μήκους κύματος (φίλτρο ή φασματόμετρο)
5. ανιχνευτής (διάταξη φωτοδιόδων, CCD ή φωτοπολλαπλασιαστής)



Εικόνα 2.13: Σχηματική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης micro-Raman [36]

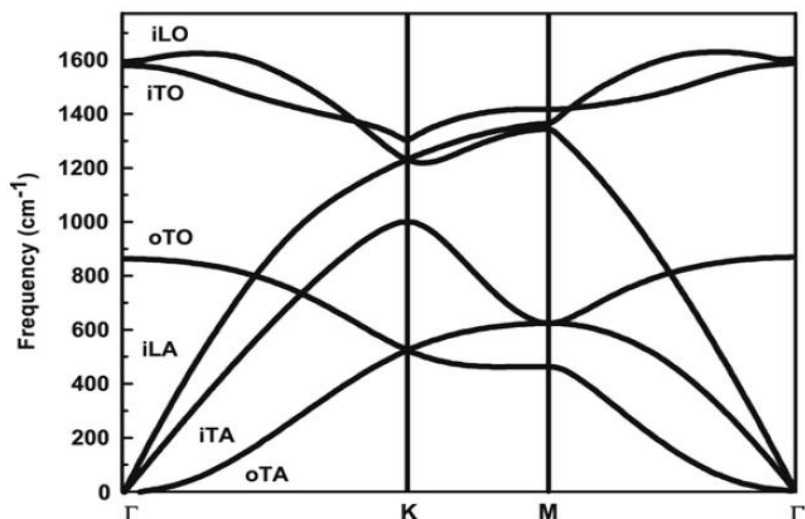
Ως πηγή laser χρησιμοποιήθηκε laser ιόντων Αργού που εκπέμπουν σε μήκος κύματος 514.5 nm και η ισχύς κυμάνθηκε από 0.2-1mW. Η ακτίνα laser – μέσω ενός κατόπτρου – οδηγείται στο φίλτρο αποκοπής γραμμών πλάσματος του laser, για την απαλλαγή από ανεπιθύμητες παρασιτικές συνιστώσες. Ο αντικειμενικός φακός του μικροσκοπίου χρησιμοποιείται και για την εστίαση του laser, προκειμένου να ακτινοβοληθεί το δείγμα με τη δέσμη διέγερσης, και για να συλλέγει το φως που σκεδάζεται από το δείγμα, το οποίο εστιάζεται και σχηματίζει μια εικόνα στη σχισμή εισόδου του φασματομέτρου Raman. Αυτό το φως -μέσω ενός συστήματος φραγμάτων, σχισμών κατόπτρων- αναλύεται κατά συχνότητες και εστιάζεται σε μια διάταξη ενός CCD αισθητήρα. Το σήμα ενισχύεται, μετατρέπεται σε λογικούς παλμούς και καταγράφεται με τη βοήθεια υπολογιστή, ο οποίος ελέγχει και την λειτουργία του φασματομέτρου [39]. Το φασματόμετρο micro-Raman μπορεί να συλλέξει φάσματα Raman από χωρικές περιοχές με ελάχιστη διάσταση της τάξης του μικρομέτρου. Όλες οι μετρήσεις Raman πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Micro-Raman του Τομέα Φυσικής.



Εικόνα 2.14: Η διάταξη στο εργαστήριο Micro-Raman του Τομέα Φυσικής ΕΜΠ [38]

2.5.2 ΔΙΑΣΠΟΡΑ ΦΩΝΟΝΙΩΝ ΣΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ

Η κατανόηση της διασποράς των φωνονίων στο γραφένιο είναι απαραίτητη προκειμένου να μπορέσουμε να ερμηνεύσουμε το φάσμα του. Η δομή της ατομικής κυψελίδας του γραφενίου, όπως είπαμε και στο θεωρητικό κομμάτι της εργασίας, αποτελείται από δυο άτομα άνθρακα, Α και Β, συνεπώς έχουμε έξι ζώνες διασποράς φωνονίων: τρεις ακουστικούς κλάδους (Α) και τρεις οπτικούς (Ο). Για έναν ακουστικό κλάδο (Α) και έναν οπτικό (Ο), οι ατομικές δονήσεις είναι κάθετες στο επίπεδο του γραφενίου, και αντιστοιχούν στους εκτός του επιπέδου τρόπους ταλάντωσης (ο). Για τους άλλους δύο ακουστικούς και οπτικούς κλάδους φωνονίων οι δονήσεις είναι παράλληλες στο επίπεδο του γραφενίου (i). Οι τρόποι ταλάντωσης των φωνονίων θεωρούνται διαμήκης (L) ή εγκάρσιοι (T) ανάλογα με το εάν οι ταλαντώσεις είναι παράλληλες ή κάθετες στη διεύθυνση διάδοσης. Επομένως κατά μήκος των διευθύνσεων υψηλής συμμετρίας ΓΜ και ΓΚ, οι έξι καμπύλες διασποράς των φωνονίων αντιστοιχούν στους LO, iTO, ο TO, LA, i TA και ο TA τρόπους ταλάντωσης που περιγράφονται σχηματικά παρακάτω [28].



Εικόνα 2.15: Σχέση διασποράς φωνονίων στο γραφένιο που δείχνει τις *iLO*, *iTO*, *oTO*, *iLA*, *iTA* και *oTA* διακλαδώσεις των φωνονίων[28]

Κοντά στο κέντρο της ζώνης (σημείο Γ), οι παράλληλοι στο επίπεδο *iTO* και *LO* οπτικοί κλάδοι αντιστοιχούν στις ταλαντώσεις του υποπλέγματος A έναντι του υποπλέγματος B, και οι τρόποι αυτοί εκφυλίζονται στο σημείο Γ . Σύμφωνα με την θεωρία ομάδων (group theory), στο εκφυλισμένο κέντρο ζώνης οι *LO* και *iTO* τρόποι, ανήκουν στην δισηδιάστατη E_{2g} αναπαράσταση και επομένως είναι ενεργοί τρόποι Raman. Ο εκφυλισμός των *LO* και *iTO* φωνονίων εξαφανίζεται για σημεία στο εσωτερικό της πρώτης ζώνης Brillouin (BZ) του γραφενίου.

Οι τρόποι ταλάντωσης των φωνονίων στην περιοχή του K είναι ιδιαίτερα σημαντικοί καθώς οι ζώνες D και G' σχετίζονται με τους τρόπους αυτούς. Ακριβώς στο σημείο K, το φωνόνιο που αντιστοιχεί στον *iTO* κλάδο είναι μη εκφυλισμένο και ανήκει στην A'_1 μη αναγώγιμη αναπαράσταση (irreducible presentation) της σημειακής ομάδας συμμετρίας D_{3h} . Οι *LO* και *LA* κλάδοι φωνονίων συναντιούνται στο σημείο K αναπτύσσοντας ένα διπλά εκφυλισμένο φωνόνιο με συμμετρία E' . Λόγω της μη-μηδενικής τιμής του κυματανύσματος στο σημείο K, τα αντίστοιχα φωνόνια είναι μη ενεργά σε σκέδαση Raman πρώτης τάξης.

Τέλος, προκειμένου να περιγράψουμε σωστά την διασπορά των *LO* και *LA* κλάδων φωνονίων κοντά στα σημεία Γ και K, είναι σημαντικό να θεωρήσουμε μια επανακανονικοποίηση των ενεργειών των φωνονίων, που να σχετίζεται με τη διαδικασία στην οποία ένα φωνόνιο δημιουργεί ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής (παρόμοια στην κβαντική ηλεκτροδυναμική ένα ζεύγος ηλεκτρονίου –ποζιτρονίου μπορεί να δημιουργηθεί από ένα φωτόνιο). Αυτή η σημαντική σύζευξη ηλεκτρονίου-φωνονίου δεν μπορεί να κατανοηθεί στο πλαίσιο των προσεγγίσεων Born-Oppenheimer, αλλά με ένα ενδιαφέρον φαινόμενο γνωστό

σαν ανωμαλία Kohn, το οποίο είναι υπεύθυνο για το μαλάκωμα (softening) συγκεκριμένων φωνονίων στα σημεία Γ και K .

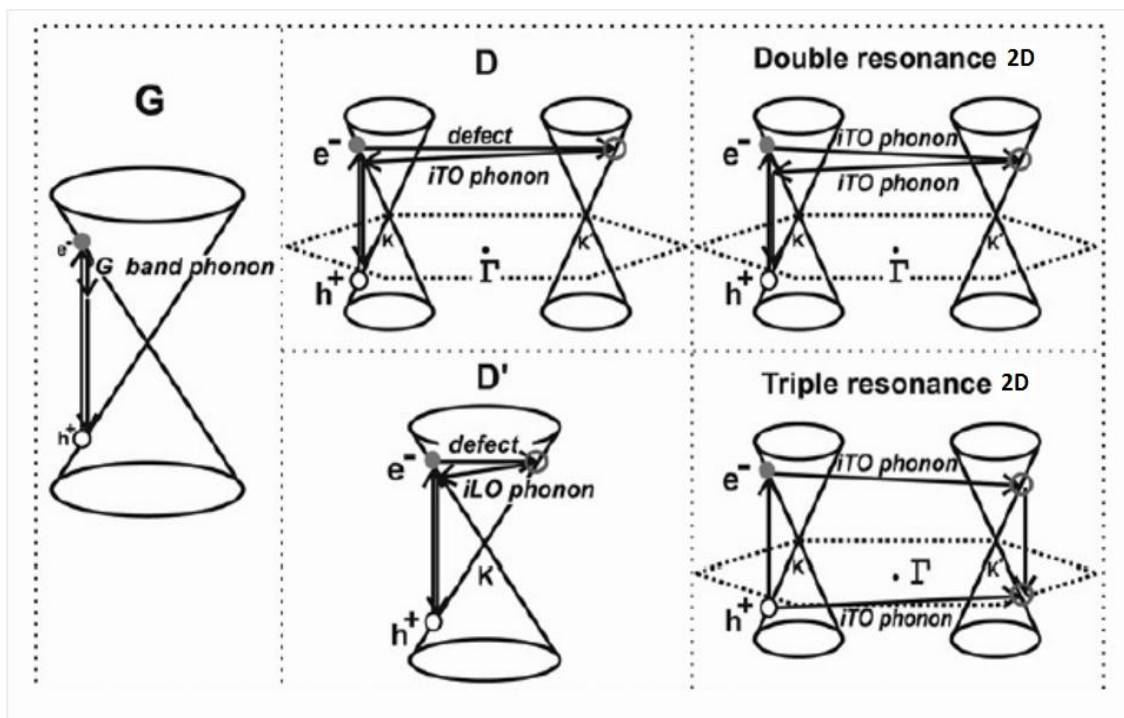
Στον τρισδιάστατο γραφίτη, υπάρχει μια διασπορά φωνονίων κατά μήκος της διεύθυνσης c , κάθετη στο επίπεδο. Για το γραφένιο λίγων στρωμάτων (FLG), το πλήθος των επιπέδων του γραφενίου είναι πεπερασμένο και αρκετοί κλάδοι φωνονίων χωρίζονται με διακριτά κυματικά διανύσματα στην κατεύθυνση c . Στην περίπτωση των δύο στρωμάτων γραφενίου, ο κλάδοι φωνονίων του μονοστρωματικού γραφενίου χωρίζονται σε δυο κλάδους, που αντιστοιχούν στις παράλληλες στο επίπεδο (συμμετρικές) και μη παράλληλες (αντισυμμετρικές) ταλαντώσεις των ατόμων στα δυο διαφορετικά στρώματα [28,40].

2.5.3 ΕΝΕΡΓΟΙ RAMAN ΤΡΟΠΟΙ ΔΟΝΗΣΗΣ ΣΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ

Οι αλλότροπες μορφές άνθρακα στη φασματοσκοπία Raman παρουσιάζουν τις κορυφές D, G και $2D$ περίπου στα 1350cm^{-1} , 1580cm^{-1} και 2700cm^{-1} αντίστοιχα λόγω της φόρτισης στις ζώνες των ηλεκτρονίων. Η ταυτοποίηση των κορυφών αυτών, μας επιτρέπει τον χαρακτηρισμό των στρωμάτων του γραφενίου ως προς τον αριθμό τους και την παρουσία ή όχι ατελειών. Οι πιο χαρακτηριστικές κορυφές που παρατηρούνται στο φάσμα Raman ενός φύλλου γραφενίου είναι η G κορυφή που εμφανίζεται στα 1582cm^{-1} και η κορυφή $2D$ στα 2700cm^{-1} . Στην περίπτωση ενός παραμορφωμένου δείγματος ή ενός δείγματος με ατέλειες στα άκρα του ανθρακικού πλέγματος εμφανίζεται μια επιπλέον κορυφή, η D που παρατηρείται στη μισή σχεδόν συχνότητα από την G' ($\sim 1350\text{cm}^{-1}$). Η G μάντα, σχετίζεται με τον διπλά εκφυλισμένο ($i\text{TO}$ και LO) φωνονικό τρόπο (ομάδα συμμετρίας E_{2g}) στο κέντρο της ζώνης Brillouin. Συγκεκριμένα, η G μάντα είναι η μόνη χαρακτηριστική κορυφή που προέρχεται από μία πρώτης τάξης σκέδαση Raman στο γραφένιο. Οι κορυφές D και $2D$ οφείλονται σε μία δεύτερης τάξης διαδικασία, η οποία περιλαμβάνει δύο $i\text{TO}$ φωνόνια κοντά στο K σημείο της ζώνης Brillouin για την κορυφή $2D$ ή ένα $i\text{TO}$ φωνόνιο και μία ατέλεια στην περίπτωση της κορυφής D [28].

Τόσο η $2D$ όσο και η D μάντα επιδεικνύουν μία συμπεριφορά διασποράς όσον αφορά στις συχνότητες του φάσματος Raman, καθώς αυτές αλλάζουν ανάλογα με την ενέργεια της δέσμης του laser. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται σε μία διαδικασία Raman διπλού συντονισμού (double resonance Raman process), όπου τα κυματανύσματα q των φωνονίων που σχετίζονται με τις D και $2D$ μάντες (μετρημένα από το σημείο K) επιδεικνύουν προτίμηση στη σύζευξη με ηλεκτρονικές καταστάσεις με κυματόνυσμα k , τέτοιο ώστε $q \approx 2k$. Η διαδικασία του διπλού συντονισμού που βλέπουμε ξεκινά στα δεξιά της **εικόνας 2.16** με ένα ηλεκτρόνιο κυματανύσματος k γύρω από το σημείο K της ζώνης Brillouin που απορροφά

ένα φωτόνιο ενέργειας διέγερσης του laser E_{laser} . Το ηλεκτρόνιο σκεδάζεται ανελαστικά από ένα φωνόνιο ή μία ατέλεια κυματανύσματος q και ενέργειας E_{phonon} προς ένα σημείο που βρίσκεται πάνω την περιφέρεια ενός νοητού κύκλου γύρω από το σημείο K' με κυματάνυσμα $k + q$. Το ηλεκτρόνιο τότε σκεδάζεται πίσω σε μία κατάσταση k και εκπέμπει ένα φωτόνιο καθώς επανασυνδέεται με μία οπή η οποία βρίσκεται στην κατάσταση αυτή (k). Στην περίπτωση της D μπάντας, οι δύο σκεδάσεις που συμβαίνουν οφείλονται η μεν σε μία ελαστική σκέδαση από ατέλειες του κρυστάλλου και η δε σε μία ανελαστική σκέδαση μέσω της εκπομπής ή απορρόφησης ενός φωνονίου, όπως παρατηρούμε στο κέντρο τις **εικόνας 2.16** [38].



Εικόνα 2.16: αριστερά: σκέδαση Raman πρώτης τάξης G μπάντας, κέντρο: Δεύτερης τάξης διαδικασία (DR) ενός φωνονίου για τις μπάντες D και D' . δεξιά: Διαδικασία δεύτερης τάξης συντονισμού Raman για δυο φωνόνια όπου επάνω έχουμε διπλό συντονισμό και κάτω τριπλό συντονισμό στο μονοστρωματικό γραφένιο [28].

Για τις μεταβάσεις δεύτερης τάξης ενός φωνονίου, το ένα από τα δύο γεγονότα σκέδασης αφορά σε ελαστική σκέδαση. Για την $2D$ μπάντα, και οι δύο διαδικασίες οφείλονται σε ανελαστική σκέδαση και περιλαμβάνουν 2 φωνόνια. Αυτός ο μηχανισμός διπλού συντονισμού καλείται δια-κοιλαδική (intervalley) διαδικασία καθώς συνδέει σημεία κύκλων γύρω από τα μη ισοδύναμα σημεία K και K' της πρώτης ζώνης Brillouin στο γραφένιο. Αντιθέτως, η διαδικασία διπλού συντονισμού υπεύθυνη για την εμφάνιση της D' κορυφής (1620cm^{-1}) είναι μία ένδο-κοιλαδική (intravalley) διαδικασία καθώς συνδέει δύο σημεία τα οποία βρίσκονται στον ίδιο κύκλο γύρω από το σημείο K (ή το K') της ζώνης Brillouin. Στην

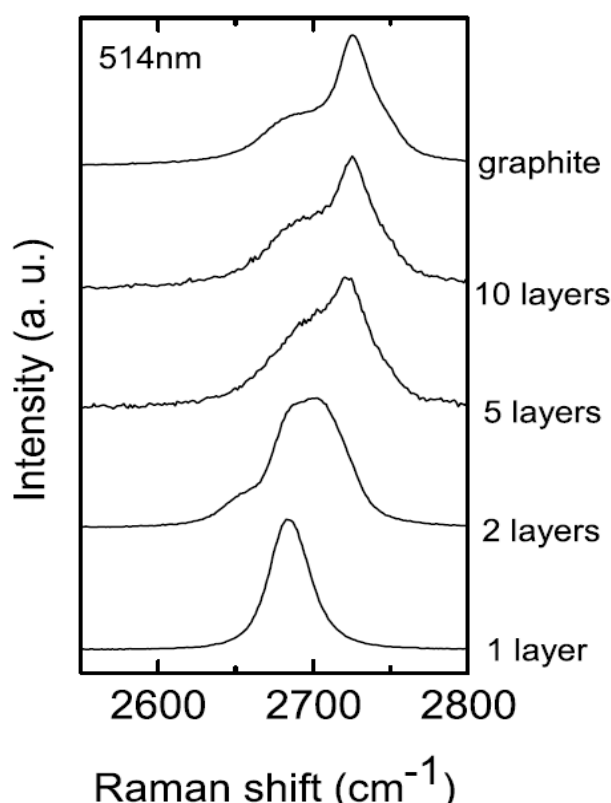
πραγματικότητα, πολλές διαφορετικές αρχικές ηλεκτρονικές καταστάσεις γύρω από το σημείο K (ή σημείο Dirac) και κυματανύσματα διαφορετικής συμμετρίας και κυματαριθμού μπορούν να ικανοποιήσουν την συνθήκη του διπλού συντονισμού. Παρόλα αυτά εξαιτίας διάφορων φαινομένων όπως η ύπαρξη ανωμαλιών στην πυκνότητα καταστάσεων που ικανοποιούν τη συνθήκη διπλού συντονισμού, φαινομένων καταστροφικής συμβολής που εμφανίζονται όταν υπολογίζουμε τη πιθανότητα μεταβάσεων Raman κ.α., μόνο ελάχιστες διαδικασίες διπλού συντονισμού συνεισφέρουν ισχυρά στην εμφάνιση των D και 2D χαρακτηριστικών κορυφών του φάσματος Raman στο γραφένιο. Επιπλέον, σκέδαση Raman μπορεί να προκύψει και από σκέδαση των οπών. Στην περίπτωση όπου οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας χαρακτηρίζονται από μία κατοπτρική σχέση μεταξύ τους συγκριτικά με τη στάθμη Fermi, τότε προκύπτει ένα σημαντικό φαινόμενο, που καλείται τριπλός συντονισμός (Triple resonance Raman process). Όπως παρατηρούμε και στην **εικόνα 2.16**, μπορούμε να θεωρήσουμε πως αντί για σκέδαση ενός ηλεκτρονίου από ένα φωνόνιο κυματανύσματος $-q$, έχουμε σκέδαση οπής κυματανύσματος $+q$. Σε αυτή την περίπτωση η δημιουργία του ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής είναι μία διαδικασία συντονισμού, κατά την οποία οι σκεδάσεις τόσο των ηλεκτρονίων όσο και των οπών θα είναι σε συντονισμό και η επανασύνδεση ηλεκτρονίου-οπής στην αντίθετη πλευρά ως προς το K σημείο της ζώνης Brillouin, επίσης θα προκύψει κοντά στο σημείο K' μεταξύ ενός ηλεκτρονίου και μίας οπής σε κατάσταση συντονισμού. Η διαδικασία του τριπλού συντονισμού είναι υπεύθυνη για την μεγαλύτερη ένταση της 2D κορυφής σε σχέση με την G, στο φάσμα Raman του μονοστρωματικού γραφενίου [28].

Κατανοώντας το μηχανισμό εμφάνισης χαρακτηριστικών κορυφών στο γραφένιο μπορούμε να πάρουμε όλες τις πληροφορίες που μας ενδιαφέρουν προκειμένου να χαρακτηρίσουμε ένα δείγμα. Ανακεφαλαιώνοντας το γραφένιο χαρακτηρίζεται από 2 χαρακτηριστικές κορυφές και ενίοτε μια τρίτη κορυφή που σχετίζεται με ατέλειες του κρυστάλλου τις εξής:

Κορυφή G: η κορυφή G εμφανίζεται στα $\sim 1582\text{cm}^{-1}$, είναι κοινή για όλα τα sp^2 ανθρακικά υλικά και οφείλει την ύπαρξη της στην διάταση του δεσμού C-C από την πρώτης τάξης (ένα φωνόνιο) σκέδαση Raman που σχετίζεται με τις παράλληλες στο επίπεδο δονήσεις των sp^2 ατόμων άνθρακα. Είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στην παρουσία παραμορφώσεων ή τάσεων καθώς έτσι μεταβάλλεται το μήκος του δεσμού (C-C) και καταστρέφεται η εξαγωνική συμμετρία. Για αυτό το λόγο η G μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να υποδείξει οποιαδήποτε απόκλιση από την επίπεδη γεωμετρία του γραφενίου.

Κορυφή 2D (ή G'): Όλες οι αλλότροπες μορφές άνθρακα με sp^2 υβριδισμό παρουσιάζουν μία ισχυρή Raman κορυφή στην περιοχή $2500\text{-}2800\text{cm}^{-1}$. Οφείλεται σε δεύτερης τάξης σκέδαση που σχετίζεται με ένα φωνόνιο κοντά στο σημείο K στο γραφένιο, που ενεργοποιείται από

διαδικασίες διπλού συντονισμού. Ο συνδυασμός με την G μπάντα και συγκεκριμένα ο λόγος των εντάσεων των δυο αυτών κορυφών I_G/I_G' , αποτελεί το 'αποτύπωμα' του γραφενίου όπως αυτό εκφράζεται μέσω της φασματοσκοπίας Raman. Η κορυφή G' όμως μπορεί να μας δώσει πληροφορίες και από μόνη της, μέσω της μορφής της, καθώς ανάλογα με τον αριθμό των στρωμάτων γραφενίου διαμορφώνεται και το σχήμα της. Επίσης παρατηρείται μετατόπιση της κορυφής στα $\sim 2680\text{cm}^{-1}$ στην περίπτωση του μονοστρωματικού γραφενίου. Στην **εικόνα 2.17**, όπως και παρακάτω στα πειραματικά μας φάσματα, μπορούμε να δούμε καθαρά αυτές τις αλλαγές.



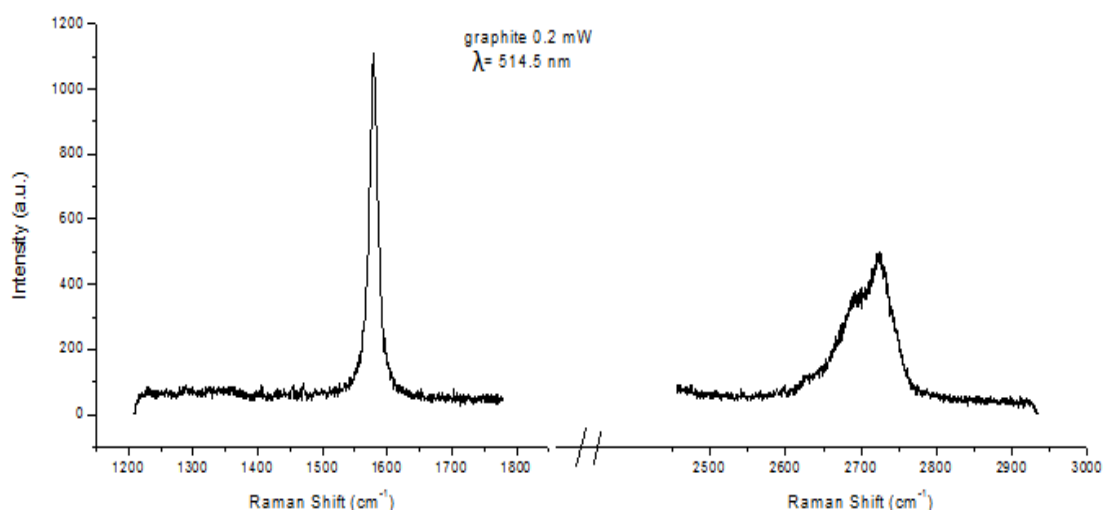
Εικόνα 2.17: Η G' μπάντα του γραφενίου συναρτῆσει του αριθμού των φύλλων γραφενίου [13].

Κορυφή D: Η παρουσία διαταραχών στα sp^2 υβριδισμένα ανθρακικά συστήματα συνεισφέρει στην εμφάνιση μίας πληθώρας φαινομένων στο φάσμα συντονισμού Raman, καθιστώντας τη φασματοσκοπία Raman ένα πολύ σημαντικό εργαλείο στο χαρακτηρισμό ατελειών στο ανθρακικό πλέγμα. Η ποσοτικοποίηση των ατελειών πραγματοποιείται με τον υπολογισμό του λόγου I_D/I_G , δηλαδή της έντασης της κορυφής D προς την ένταση της κορυφής G του φάσματος Raman [11].

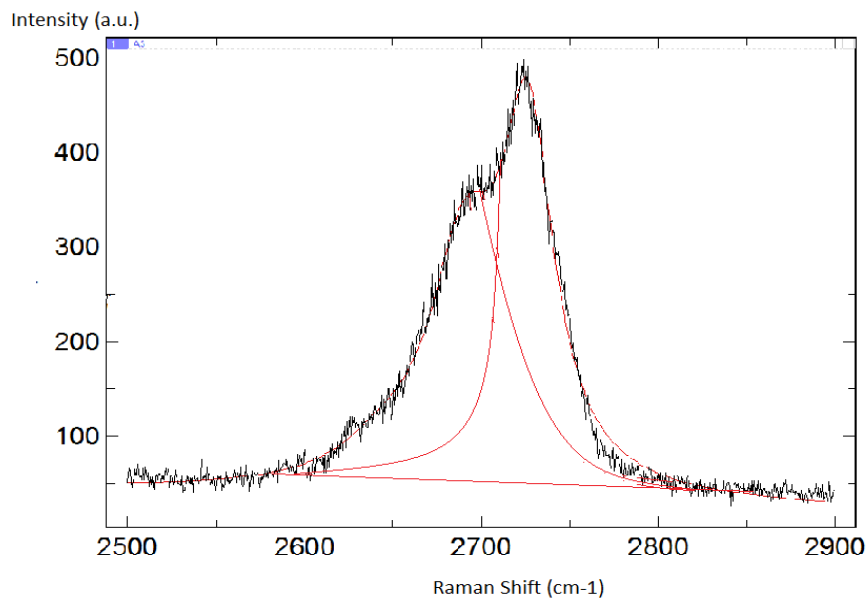
2.5.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ MICRO-RAMAN

Για τις μετρήσεις Raman έγινε χρήση ενός laser Αργού στη φασματική γραμμή των 514,5 nm και η ισχύς του λέιζερ κυμάνθηκε από 0.2-0.5mW. Για την μελέτη των κορυφών που μας ενδιαφέρουν, η ρύθμιση του κέντρου του μονοχρωμάτορα έγινε στα 1580cm^{-1} , με σκοπό την ανίχνευση των κορυφών D και G και στα 2700cm^{-1} , όπου μελετήθηκε η κορυφή 2D. Η επεξεργασία των φασμάτων έγινε με τα προγράμματα Origin και Datlab05.

Ξεκινήσαμε τις μετρήσεις μας λαμβάνοντας πρώτα το φάσμα του γραφίτη που χρησιμοποιήσαμε σαν πρώτη ύλη για την παρασκευή των δειγμάτων μας (graphenium flakes) και στη συνέχεια το χρησιμοποιήσαμε σαν φάσμα αναφοράς προκειμένου να συγκρίνουμε με αυτό τα φάσματα γραφενίου που προέκυψαν.



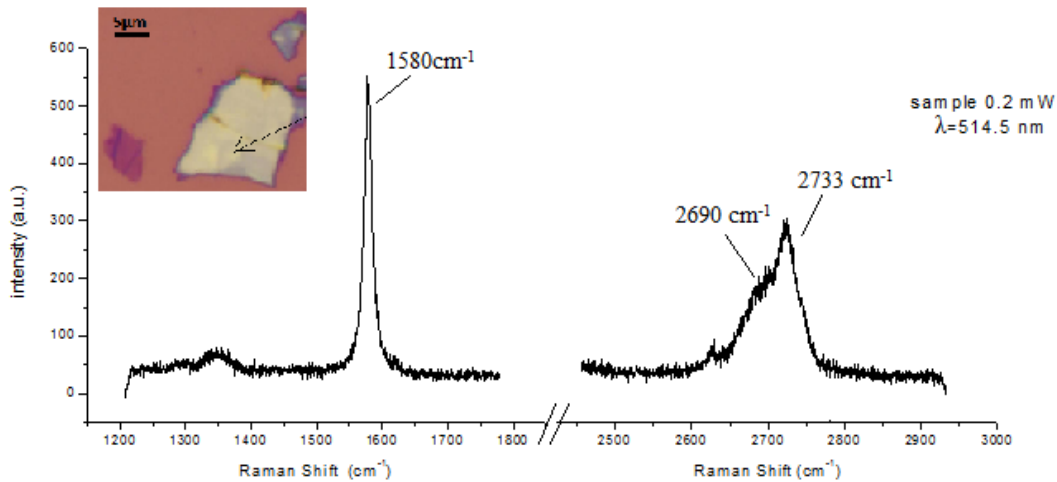
Εικόνα 2.18: Φάσματα *micro-Raman* δείγματος γραφίτη. Στην εικόνα βλέπουμε τις δυο χαρακτηριστικές κορυφές στα 1580 cm^{-1} και στα 2700 cm^{-1} .



Εικόνα 2.19: Εικόνα προσαρμογής (fitting) των κορυφών στα 2700 cm^{-1} , με τη χρήση δυο καμπύλων Lorentz

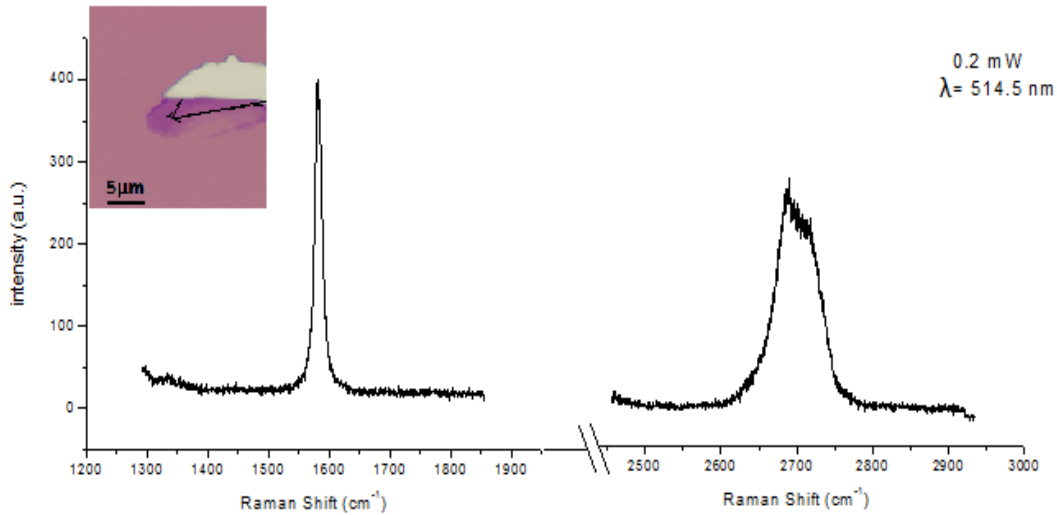
Όπως παρατηρούμε στις παραπάνω εικόνες το φάσμα του γραφίτη χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη δύο χαρακτηριστικών κορυφών, της G η οποία βρίσκεται στα 1580 cm^{-1} και της 2D ή 2D η οποία εντοπίζεται στα $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$. Η κορυφή 2D όπως βλέπουμε αποτελείται από δυο Λορεντζιανές κορυφές που η προσαρμογή στο πρόγραμμα Matlab μας έδωσε ότι ο ένας κλάδος $2D_1$ βρίσκεται στα 2690 cm^{-1} και παρουσιάζεται με τη μορφή 'ώμου', ενώ ο δεύτερος κλάδος $2D_2$ εντοπίζεται στα 2733 cm^{-1} και έχει μεγαλύτερη ένταση από τον πρώτο. Επιπλέον, υπολογίστηκε ο λόγος των εντάσεων $I(G)/I(2D)$, όπου για τον κλάδο $2D_2$ είναι περίπου το $1/2$ της έντασης της κορυφής G και για τον «ώμο» $2D_2$ περίπου το $1/4$, σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [13].

Ξεκινώντας την έρευνα στα δείγματα μας, μετρήσαμε αρκετές περιοχές σε κάθε δείγμα προσπαθώντας να εντοπίσουμε μονοστρωματικό γραφένιο. Όπως αναφέραμε και στη διαδικασία της σύνθεσης, αφαιρώντας από το δείγμα την κολλητική ταινία διαπιστώνουμε ότι έχει εναποτεθεί γραφένιο σε διάφορα πάχη, τα οποία αποτυπώνονται στο οπτικό μικροσκόπιο με διαφορετικά χρώματα. Χρειάστηκε λοιπόν να εξετάσουμε όλες της αποχρώσεις μέχρι να εντοπίσουμε το γραφένιο ενός στρώματος. Παρόμοιο φάσμα με αυτό του γραφίτη συναντήσαμε σε περιοχές με κίτρινο χρώμα όπως βλέπουμε παρακάτω:



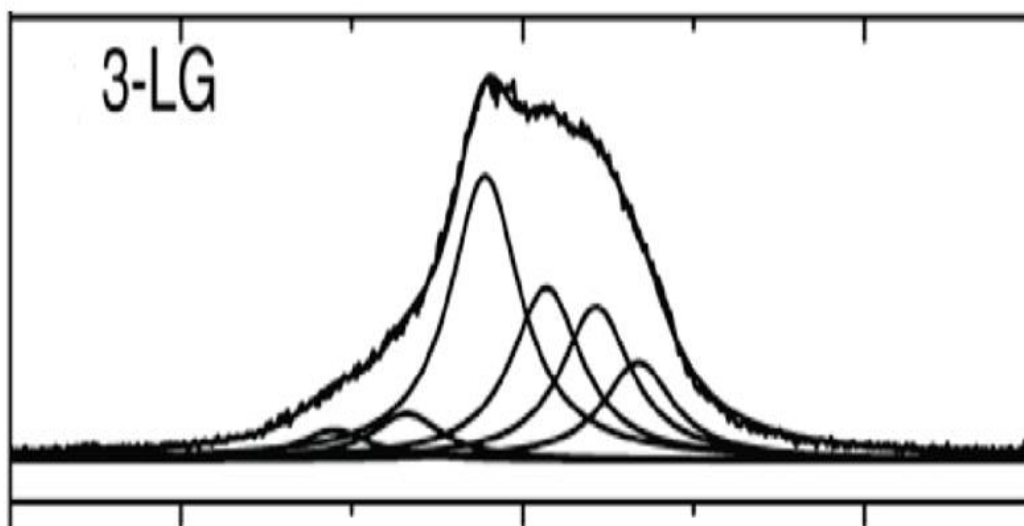
Εικόνα 2.20: Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου (Ε.Κ.Ε.ΦΕ. Δημόκριτος) και αντίστοιχο φάσμα Raman δείγματος γραφίτη

Όπως μπορούμε να διαπιστώσουμε και από τον λόγο $I(G)/I(2D)$ (μετρήθηκε ~ 2.5) η κίτρινη αυτή απόχρωση είναι γραφίτης. Προχωρώντας σε άλλες περιοχές και ενώ μπορεί να υπάρχει διαφοροποίηση στο χρώμα κάθε περιοχής, συναντάμε φάσματα με παρόμοια χαρακτηριστικά. Ακόμη και αν δεν πρόκειται για γραφίτη, αλλά για γραφένιο άνω των 10 στρωμάτων, δεν έχει νόημα να επιμείνουμε καθώς και οι ιδιότητες του πολυστρωματικού γραφενίου θεωρούνται ίδιες με εκείνες του γραφίτη. Εκεί που διαφοροποιούνται οι ιδιότητες του υλικού και επομένως αξίζει να μελετήσουμε, είναι στο γραφένιο λίγων στρωμάτων (few layer graphene) που θεωρείται το γραφένιο με λιγότερα από 5 στρώματα. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τη διαφοροποίηση στη μορφή των φασμάτων που λαμβάνουμε:



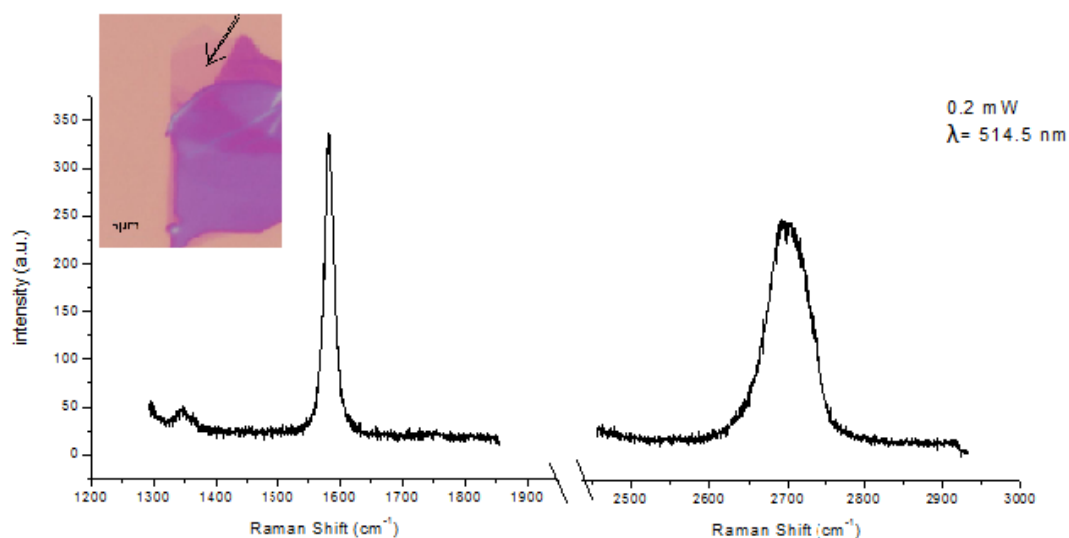
Εικόνα 2.21: Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου (Ε.Κ.Ε.ΦΕ. Δημόκριτος) και αντίστοιχο φάσμα Raman δείγματος γραφενίου τριών στρωμάτων.

Το παραπάνω φάσμα απεικονίζει γραφένιο τριών στρωμάτων. Αυτό που παρατηρούμε στο φάσμα, εκτός από το ότι έχει αλλάξει η μορφή της καμπύλης 2D σε σχέση με την αντίστοιχη για το γραφίτη, είναι και μια μείωση στο λόγο των εντάσεων $I(G)/I(2D) \sim 1.5$, έναντι $I(G)/I(2D) \sim 2.9$ για τον γραφίτη. Παρατηρούμε και πάλι 2 κορυφές $2D_1$ και $2D_2$ όπου αυτή τη φορά όμως η ένταση της πρώτης $2D_1$ στα $\sim 2680 \text{ cm}^{-1}$ είναι μεγαλύτερη από εκείνη της $2D_2$ στα $\sim 2730 \text{ cm}^{-1}$. Τα χαρακτηριστικά της κορυφής 2D προέκυψαν με προσαρμογή (fitting) σε 6 Λορεντζιανές. Ο επιτρεπτός αριθμός κορυφών Raman και επομένως οι αντίστοιχες λορεντζιανές καμπύλες στο γραφένιο τριών στρωμάτων, σύμφωνα με τη θεωρία ομάδων (group theory) είναι 15 και σχετίζονται με τον αριθμό των πιθανών μεταβάσεων διπλού συντονισμού. Πειραματικά όμως, έχει δειχθεί ότι προκειμένου να προσομοιώσουμε σωστά την κορυφή 2D αρκούν 6 λορεντζιανές [28]. Αξίζει να σημειωθεί επίσης, ότι απουσιάζει η κορυφή D στα $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$, που σημαίνει απουσία ατελειών και επομένως καλής ποιότητας δείγμα.



Εικόνα 2.22: Ενδεικτική εικόνα προσαρμογής (fitting) των κορυφών στα 2700 cm^{-1} , με τη χρήση έξι καμπύλων Lorentz στο γραφένιο τριών στρωμάτων [28].

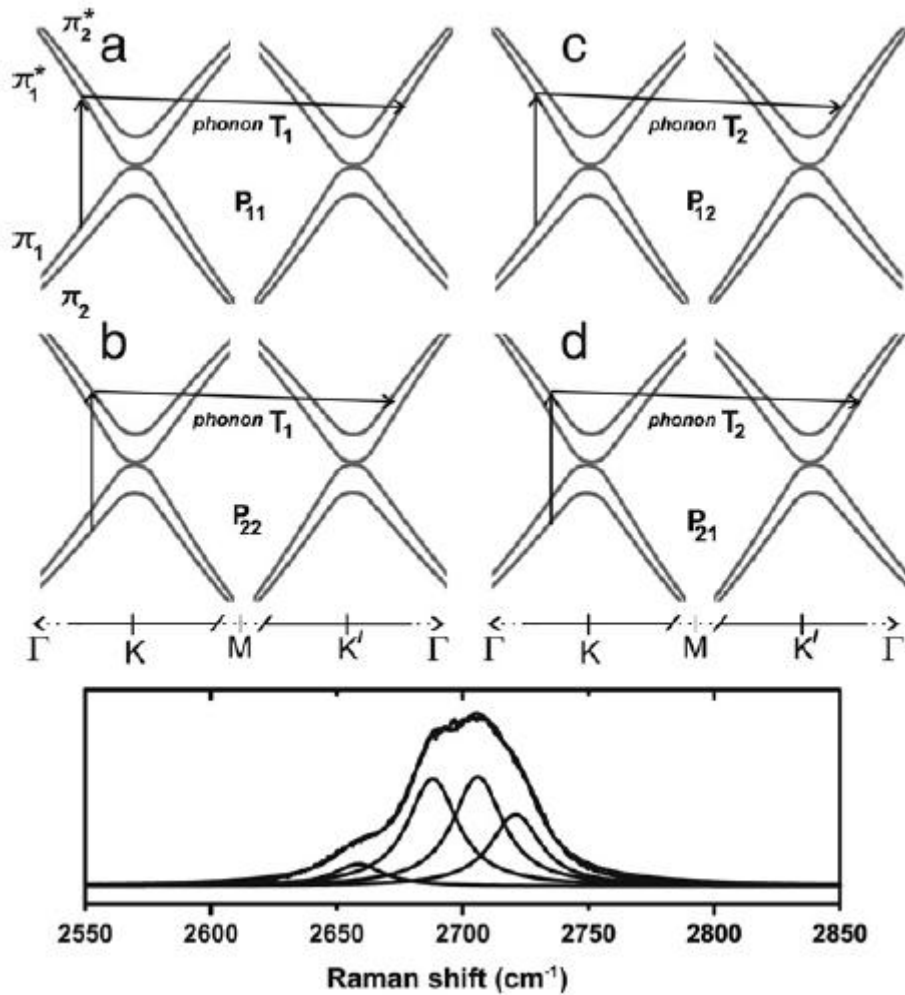
Στη συνέχεια, συναντήσαμε αρκετά φάσματα με την μορφή της παρακάτω εικόνας που όπως θα δούμε πρόκειται για διστρωματικό γραφένιο.



Εικόνα 2.23: Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου (Ε.Κ.Ε.ΦΕ. Δημόκριτος) και αντίστοιχο φάσμα Raman δείγματος γραφενίου δυο στρωμάτων.

Όπως παρατηρούμε στο παραπάνω φάσμα ο λόγος $I(G)/I(2D)$ έχει μειωθεί αισθητά -στο συγκεκριμένο δείγμα μετρήθηκε $I(G)/I(2D) \sim 1,2$ - και η μορφή της κορυφής 2D έχει επίσης

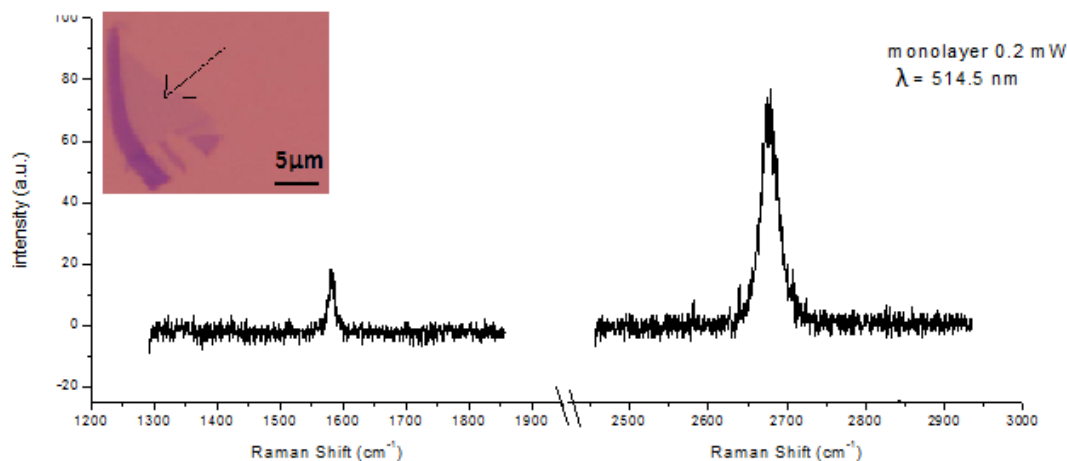
διαφοροποιηθεί από το γραφένιο τριών στρωμάτων. Επιπλέον, η προσαρμογή έγινε με την επιλογή 4 κατάλληλων Λορεντζιανών κορυφών, αριθμός συνιστωσών που πειραματικά έχει αποδειχθεί ότι προσομοιώνει καλύτερα το γραφένιο δύο στρωμάτων [28]. Οι συνιστώσες αυτές σχετίζονται με τις 4 πιθανές διαδικασίες διπλού συντονισμού, αποτέλεσμα του διαχωρισμού της ηλεκτρονικής δομής π στην περίπτωση των 2 στρωμάτων γραφενίου [11].



Εικόνα 2.24: Επάνω: σχηματική απεικόνιση της ηλεκτρονιακής διασποράς στο γραφένιο 2 στρωμάτων κοντά στα σημεία K και K' . περιγράφονται οι 4 πιθανές διαδικασίες διπλού συντονισμού. Κάτω: Εικόνα προσαρμογής (fitting) των κορυφών στα 2700 cm^{-1} , με τη χρήση τεσσάρων καμπύλων Lorentz [28].

Τέλος, καταφέραμε να πάρουμε κάποια φάσματα μονοστρωματικού γραφενίου. Η διαφορά στο φάσμα είναι έντονη σε σχέση με όλα τα προηγούμενα φάσματα που μελετήσαμε. Εδώ βλέπουμε μια κορυφή G μικρότερης έντασης από την $2D$ με λόγο εντάσεων $I(G)/I(2D) \sim 0,23$. Η μεγάλη αυτή ένταση της κορυφής $2D$ μπορεί να εξηγηθεί στα πλαίσια της διαδικασίας τριπλού συντονισμού που περιγράφεται σχηματικά στην **εικόνα 2.16**. Επιπλέον,

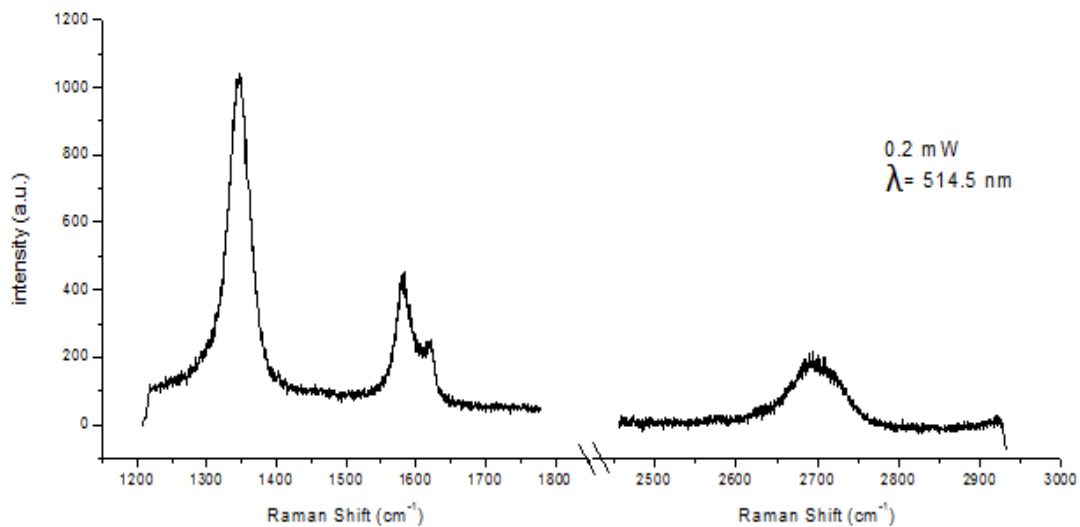
η κορυφή 2D είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά, με μια μοναδική Λορεντζιανή καμπύλη και άρα ένα πιθανό τρόπο σκέδασης- να την προσαρμόζει στα 2675 cm^{-1} [11]. Πρόκειται για ένα πολύ ξεχωριστό φάσμα στον άνθρακα με sp^2 υβριδισμό, λόγω του ότι έχουμε συντονισμό σε όλα τα βήματα τις διαδικασίας, αποτέλεσμα της γραμμικής σχέσης διασποράς στο μονοστρωματικό γραφένιο [28].



Εικόνα 2.25: Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου (Ε.Κ.Ε.ΦΕ. Δημόκριτος) και αντίστοιχο φάσμα Raman δείγματος γραφενίου ενός στρώματος

Στα δείγματα μονοστρωματικού γραφενίου, πραγματοποιήσαμε κάποιες σαρώσεις (mapping), προκειμένου να δούμε αν το φάσμα που λαμβάνουμε είναι το ίδιο σε όλη την έκταση της περιοχής και διαπιστώσαμε ότι για σάρωση έκτασης τουλάχιστον $6\ \mu\text{m}$ κατά την διεύθυνση x ή y με βήμα $1\ \mu\text{m}$, λαμβάναμε πανομοιότυπα φάσματα και άρα έχουμε μια ομοιομορφία στα δείγματά μας, που θα μας επιτρέψει να τα χρησιμοποιήσουμε στην επόμενη φάση του πειράματος μας.

Τέλος, οφείλουμε να αναφέρουμε ότι σε κάποια δείγματα, παρατηρήθηκαν φάσματα με έντονη την κορυφή D στα $\sim 1340\text{ cm}^{-1}$ όπου όπως αναφέραμε και προηγουμένως, σχετίζεται με ατέλειες του υλικού.



Εικόνα 2.26: Φάσμα Raman δείγματος γραφενίου, που υποδηλώνει την ύπαρξη ατελειών

Παρατηρούμε λοιπόν έντονη την κορυφή D στα 1346 cm^{-1} , όπου ξεπερνάει σε ένταση τις κορυφές G και 2D. Επίσης εμφανίζεται μια κορυφή η οποία εντοπίζεται σαν μία επιπλέον συνιστώσα της G κορυφής στους $\sim 1626\text{ cm}^{-1}$. Η κορυφή αυτή ονομάζεται D' για να τονίσει πως και αυτή η κορυφή, όπως και η D, είναι αποτέλεσμα της σκέδασης Raman διπλού συντονισμού (double resonance, DR), και ενεργοποιείται επίσης από την ύπαρξη ατελειών στα φύλλα γραφενίου [55, 56]. Μάλιστα, οι ατέλειες αυτές ποσοτικοποιούνται μέσω του λόγου $I(D)/I(D')$, όπου για τα δικά μας δείγματα είναι ~ 3.5 . Οι Eckmann et al. [12] αναφέρουν ότι το μέγεθος του λόγου, μπορεί να αποκαλύψει και την φύση των ατελειών. Έχουν κάνει την εξής κατηγοριοποίηση: λόγοι $I(D)/I(D') \sim 13$ οφείλονται σε sp^3 ατέλειες, λόγοι ~ 7 αποδίδονται σε ατέλειες κενών θέσεων, ενώ ο ελάχιστος λόγος (~ 3) αποδίδεται σε φαινόμενα των άκρων. Ο λόγος που υπολογίσαμε εμείς επομένως, κατατάσσεται σε φαινόμενα άκρων (edge defects), από το 'σπάσιμο' των ανθρακικών φύλλων πιθανότατα κατά τη διάρκεια εφαρμογής του λουτρού υπερήχων. Οι ατέλειες αυτές, ενδεχομένως εισάγοντα από τον τρόπο καθαρισμού των συγκεκριμένων δειγμάτων, καθώς αρχικά βυθίζαμε τα δείγματα μας σε λουτρό υπερήχων για 1 min, προκειμένου να απομακρύνουμε τα υπολείμματα της κολλητικής ταινίας. Ενδεχομένως οι υπέρηχοι να επηρεάζουν το γραφένιο, καθώς μόλις σταματήσαμε να χρησιμοποιούμε τον συγκεκριμένο τρόπο καθαρισμού δεν παρατηρήσαμε έκτοτε παρόμοια φάσματα.

2.6 ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Ολοκληρώνουμε το χαρακτηρισμό των φύλλων γραφενίου πραγματοποιώντας ηλεκτρικές μετρήσεις, με σκοπό την καταγραφή ηλεκτρικών ιδιοτήτων όπως η αγωγιμότητα, η αντίσταση και ο μηχανισμός αγωγιμότητας.

2.6.1 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ

Αρχικά μετρήσαμε την αγωγιμότητα των δειγμάτων μας, προκειμένου να έχουμε μια πρώτη εικόνα της ηλεκτρικής τους συμπεριφοράς. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα σ ενός υλικού, δείχνει την απόκριση του υλικού στην εφαρμογή τάσης και συνδέεται με την ειδική του αντίσταση ρ μέσω της σχέσης $\sigma=1/\rho$. Η ειδική αντίσταση ρ , είναι το μέτρο της ηλεκτρικής αντίστασης στη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος και προσδιορίζεται μέσω μέτρησης της αντίστασης R και των διαστάσεων του δείγματος. Μια τάση V , εφαρμόζεται κατά μήκος του γραφενίου μέσω των ηλεκτροδίων και το ρεύμα I που το διαρρέει μετράται με τη βοήθεια αμπερομέτρου που είναι συνδεδεμένο σε σειρά. Εναλλακτικά, μπορεί να εφαρμόζεται ρεύμα από μια πηγή ρεύματος και να μετράται η τάση από ένα βολτόμετρο. Η αντίσταση υπολογίζεται από το νόμο του Ohm $R=V/I$, ενώ η ειδική αντίσταση υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\rho = \frac{R w h}{l} \quad (\text{σχέση 2.8})$$

όπου w είναι το πλάτος του γραφενίου ανάμεσα στις επαφές, h το πάχος του και l το μήκος του. Η μέθοδος αυτή είναι γνωστή και σαν μέθοδος των δύο επαφών [38]. Πηγή σφαλμάτων της μεθόδου αποτελούν οι αντιστάσεις που εισάγονται από τις επαφές καθώς και η αντίσταση επαφής ανάμεσα στο υλικό και τα ηλεκτρόδια. Οι παραπάνω πηγές σφαλμάτων μπορούν να ελαχιστοποιηθούν με τη μέθοδο που χρησιμοποιεί δυο επιπλέον επαφές για τη μέτρηση της τάσης και είναι γνωστή σαν μέθοδος τεσσάρων επαφών. Στο πείραμά μας αυτό ήταν αδύνατο, λόγω του μικρού μεγέθους των δειγμάτων γραφενίου και της θέσης τους στο υπόστρωμα SiO_2/Si .

2.6.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ

Η εξακρίβωση του κυρίαρχου μηχανισμού αγωγιμότητας είναι σημαντική για την κατανόηση των χαρακτηριστικών ρεύματος – τάσης της δομής υπό μελέτη. Οι μηχανισμοί αυτοί μπορούν να ομαδοποιηθούν σε δύο κατηγορίες: μηχανισμοί που περιορίζονται από φράγματα δυναμικού (barrier – limited) και μηχανισμοί που περιορίζονται από τη δομή του υλικού (bulk – limited). Οι μηχανισμοί που περιορίζονται από φράγματα δυναμικού αναπτύσσονται στην εγγύτητα της διεπιφάνειας μεταξύ του υλικού και των επαφών (ηλεκτροδίων). Η μεταφορά φορτίου μέσα στο υλικό περιορίζει την αγωγιμότητα. Η εκπομπή Schottky και το φαινόμενο σήραγγας είναι τα πιο αντιπροσωπευτικά παραδείγματα αυτού του είδους του μηχανισμού αγωγιμότητας. Στην περίπτωση των μηχανισμών αγωγιμότητας που περιορίζονται από τη δομή του υλικού, οι φορείς δεν καταφέρνουν να βρεθούν από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο, λόγω των δυσκολιών στη μεταφορά φορτίου που επιβάλλει η δομή του υλικού. Η εκπομπή Frenkel – Poole και η ενδογενής αγωγιμότητα αποτελούν παραδείγματα αυτού του μηχανισμού. Οι πιθανοί μηχανισμοί αγωγιμότητας που ευθύνονται για τη ροή ρεύματος είναι οι ακόλουθοι:

- Σήραγγας Fowler – Nordheim και τροποποιημένη διέλευση Fowler – Nordheim (Fowler - Nordheim tunneling and modified F – N)
- Άμεσης σήραγγας (Direct tunneling – DT)
- Διέλευση σήραγγας μέσω παγίδων (Trap assisted tunneling – TAT)
- Αγωγιμότητα με άλματα φορτίου (Hopping conduction)
- Εκπομπή Poole – Frenkel (Poole – Frenkel emission – P – F)
- Αγωγιμότητα περιοριζόμενη από φορτία χώρου (Space charge limited current – SCLC)
- Εκπομπή Richardson – Schottky (Richardson – Schottky emission)

Ανάλογα με τις ιδιότητες του υλικού (ύψος ενεργειακού φράγματος, ενεργός μάζα ηλεκτρονίων και οπών, παγίδες, κ.ά.), ένας ή δύο μηχανισμοί κυριαρχούν εις βάρος των υπολοίπων για δεδομένη πόλωση [31] .

2.6.2.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΣΗΡΑΓΓΑΣ ΤΥΠΟΥ FOWLER-NORDHEIM

Είναι ένας κβαντικός μηχανισμός διείσδυσης φορέων με τη βοήθεια του ηλεκτρικού πεδίου, ο οποίος μελετήθηκε το 1928 από τους Fowler και Nordheim. Η διάβαση σήραγγας Fowler – Nordheim, είναι ένας από τους πιο βασικούς μηχανισμούς έγχυσης φορέων και είμαι ένας μηχανισμός επαγόμενος από ηλεκτρικό πεδίο. Εξαιτίας της ύπαρξης ισχυρού ηλεκτρικού

πεδίου, τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας του Si βλέπουν έναν τριγωνικό φραγμό δυναμικού ύψους 3.2 eV (Σχήμα 3.1). Το πλάτος του φραγμού εξαρτάται από το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο εντός του οξειδίου (E_{ox}). Αύξηση του ηλεκτρικού πεδίου (E_{ox}) δημιουργεί μείωση του πλάτους του τριγωνικού δυναμικού. Για ηλεκτρικά πεδία της τάξης των 10 MV / cm, το πλάτος του τριγωνικού φραγμού δυναμικού είναι ~ 3 nm, γεγονός το οποίο επιτρέπει τη μετακίνηση αρκετών ηλεκτρονίων. Η πυκνότητα ρεύματος (J) η οποία δημιουργείται από ένα τέτοιο πεδίο είναι της τάξης των 107 A / m². Οι Lenzlinger και Snow απέδειξαν ότι η πυκνότητα ρεύματος για το μηχανισμό σήραγγας του τύπου Fowler - Nordheim δίνεται από τη σχέση:

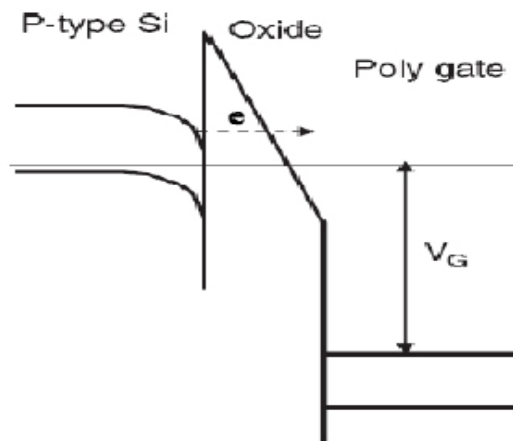
$$J = A \cdot E_{ox}^2 \cdot e^{-\frac{B}{E_{ox}}} \quad (\text{σχέση 2.9})$$

$$\text{Με: } A = \frac{q^3}{8\pi \cdot h} \cdot \frac{m_0}{m_{ox}} \cdot \frac{1}{\Phi_b} = 1.54 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{m_0}{m_{ox}} \cdot \frac{1}{\Phi_b} \left(\frac{A}{V^2} \right),$$

$$B = \frac{4 \cdot (2 \cdot m_{ox})^{1/2}}{3 \cdot q \cdot \hbar} \Phi_b^{3/2} = 68.3 \cdot \left(\frac{m_{ox}}{m_0} \right)^{1/2} \cdot \Phi_b^{3/2} \left(\frac{MV}{cm} \right)$$

Και $E_{ox} = \frac{V_{ox}}{d_{ox}}$

Με m_e συμβολίζουμε τη μάζα του ηλεκτρονίου, m_{ox} τη μάζα του ηλεκτρονίου εντός του οξειδίου, Φ_b το φραγμό δυναμικού στη διεπιφάνεια έγχυσης (για τη διεπιφάνεια Si/SiO₂ $\Phi_b = 3.2$ eV) και E_{ox} την ένταση ηλεκτρικού πεδίου εντός του οξειδίου. Η παράμετρος B υπολογίζεται με τη βοήθεια της γραφικής παράστασης $\ln(J/E^2)=f(1/E)$, η οποία πρέπει να είναι ευθεία γραμμή.



Εικόνα 2.27: Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών κατά την ανάπτυξη του μηχανισμού Fowler – Nordheim σε λεπτά οξείδια. Το ηλεκτρικό πεδίο των εγχυόμενων φορέων ισούται με τη μέση τιμή του πεδίου στο οξείδιο. Ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας του Si διαπερνούν μέσω του φαινομένου σήραγγας τον τριγωνικό φραγμό δυναμικού [31].

Ο μηχανισμός σήραγγας τύπου F - N είναι ένας μηχανισμός αγωγιμότητας εξαρτώμενος από το υλικό των ηλεκτροδίων τα οποία χρησιμοποιούνται και όχι ένας μηχανισμός όπου η

αγωγιμότητα επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά του οξειδίου. Μόλις τα ηλεκτρόνια έχουν διεισδύσει στο φραγμό ταξιδεύουν στη ζώνη αγωγιμότητας του οξειδίου με την υψηλή κορεσμένη ταχύτητα των 10^7 cm/s³. Αν χρησιμοποιηθούν διαφορετικά μέταλλα ως ηλεκτρόδια, ο φραγμός δυναμικού (Φ_0) θα είναι διαφορετικός. Επίσης η πυκνότητα ρεύματος εξαρτάται από την ενεργό μάζα των φορτίων, η οποία επίσης εξαρτάται από το υλικό των ηλεκτροδίων [24].

2.6.2.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΜΕΣΗΣ ΣΗΡΑΓΓΑΣ ΦΟΡΕΩΝ, ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΗΣ ΣΗΡΑΓΓΑΣ ΤΥΠΟΥ FLOWLER-NORDHEIM ΚΑΙ ΔΙΕΛΕΥΣΗ ΣΗΡΑΓΓΑΣ ΜΕΣΩ ΠΑΓΙΔΩΝ

Σε σύγχρονες διατάξεις (MNOS ή NMOS – like) είναι σύνηθες η χρήση στοιβάδων διηλεκτρικών, με αποτέλεσμα να κατασκευάζονται υπέρλεπτα οξειδία πάχους <3 nm. Αυτό έχει ως συνέπεια το ρεύμα έγχυσης μέσω του μηχανισμού σήραγγας να πραγματοποιείται είτε απευθείας (direct) από τη ζώνη αγωγιμότητας του πυριτίου στη ζώνη αγωγιμότητας του νιτριδίου διαμέσου του φράγματος δυναμικού του οξειδίου (τραπεζοειδής φραγμός), όπως παρουσιάζεται στην **εικόνα 2.28 α**), είτε μέσω του φράγματος δυναμικού του οξειδίου και του νιτριδίου (τροποποιημένη σήραγγα τύπου F – N τραπεζοειδής και τριγωνικός φραγμός), όπως παρουσιάζεται στην **εικόνα 2.28 β**) , είτε διέλευση σήραγγας μέσω παγίδων του στρώματος του νιτριδίου (**εικόνα: 2.29**). Η εκδήλωση των παραπάνω μηχανισμών εξαρτάται έντονα από τις τιμές του ηλεκτρικού πεδίου και το πάχος των οξειδίων. Τα ρεύματα DT και MF-N εκφράζονται στην εξίσωση:

$$J = C_{FN} \cdot E_{ox}^2 \cdot P_{ox} \cdot P_n \quad (\text{σχέση 2.10})$$

όπου

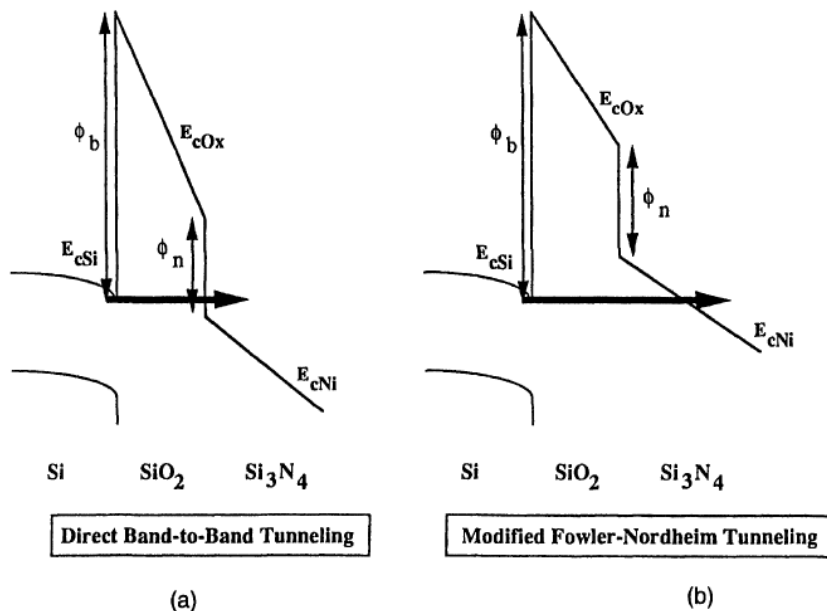
$$P_{ox} = e \frac{4 \cdot (2 \cdot q \cdot m_{ox})^{1/2} \cdot \Phi_b^{3/2} - (\Phi_b - E_{ox} \cdot t_{ox})^{3/2}}{3 \cdot h \cdot E_{ox}}$$

$$P_n = e \frac{4 \cdot (2 \cdot q \cdot m_n)^{1/2} \cdot (\Phi_b - \Phi_n - E_{ox} \cdot t_{ox})^{3/2}}{3 \cdot h \cdot E_n}$$

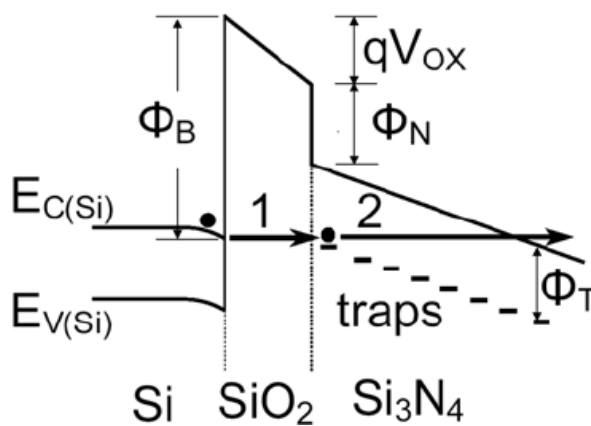
Και C_{FN} είναι σταθερά με παρόμοια ερμηνεία όπως το A στη εξίσωση , και P_{ox} , P_n είναι οι πιθανότητες διέλευσης μέσα από το οξείδιο και τους φορείς του νιτριδίου αντίστοιχα, όπου E_{ox} είναι η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου στο οξείδιο και E_n είναι η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου στο νιτρίδιο, m_{ox} και m_n είναι οι ενεργές μάζες στο οξείδιο και το νιτρίδιο αντίστοιχα και Φ_n είναι το φράγμα οξειδίου-νιτριδίου. Στην εξίσωση ένας αρνητικός όρος στη ρίζα πρέπει να αντικατασταθεί με 0. Αν $\Phi_b - E_{ox} \cdot t_{ox} < 0$ για παράδειγμα πολύ ισχυρό

ηλεκτρικό πεδίο, τότε έχουμε φαινόμενο σήραγγας τύπου F-N. Αν $\Phi_b - \Phi_n - E_{ox} \cdot t_{ox} < 0$ όμως $\Phi_b - E_{ox} \cdot t_{ox} > 0$, για παράδειγμα ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο, τότε έχουμε ευθεία διέλευση συμβαίνει μόνο από το φράγμα δυναμικού του οξειδίου και $P_n = 1$. Αν $\Phi_b - \Phi_n - E_{ox} \cdot t_{ox} > 0$, για παράδειγμα μέτριας έντασης ηλεκτρικό πεδίο, έχουμε τροποποιημένη διάβαση σήραγγας F-N. Τέλος, αν $\Phi_b - \Phi_n - \Phi_t - E_{ox} \cdot t_{ox} > 0$, δηλαδή ασθενή ηλεκτρικά πεδία, είναι δυνατή η διέλευση σήραγγας μέσω παγίδων στο νιτρίδιο.

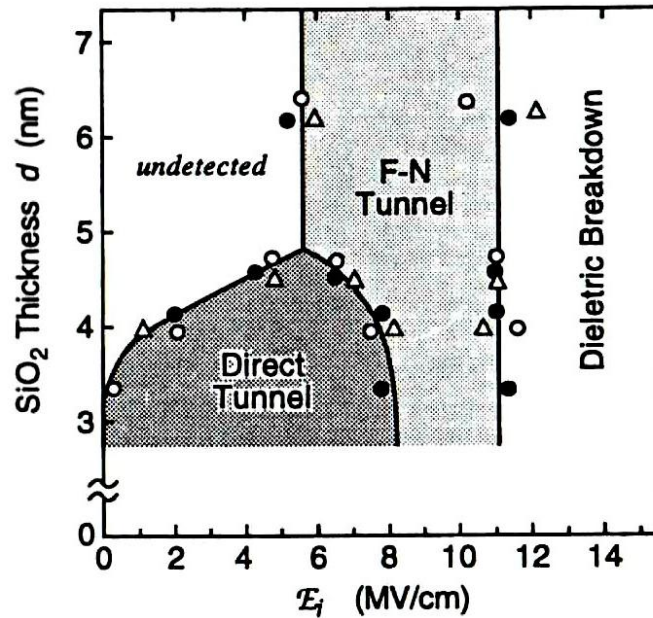
Στην απλούστερη περίπτωση μια διάταξης MOS με ένα διηλεκτρικό (SiO_2 για παράδειγμα) ο μηχανισμός άμεσης σήραγγας εκδηλώνεται σε μικρά ηλεκτρικά πεδία σε αντίθεση με τη διάβαση σήραγγας τύπου F - N που απαιτεί υψηλότερα ηλεκτρικά πεδία, σε εξάρτηση πάντα από το πάχος του οξειδίου, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα [24].



Εικόνα 2.28: α) Σχηματική αναπαράσταση απευθείας διέλευσης διαμέσου φραγμού δυναμικού (b) Σχηματική αναπαράσταση μηχανισμού τροποποιημένης σήραγγας Fowler - Nordheim διαμέσου διπλού φραγμού δυναμικού [31].



Εικόνα 2.29: Διέλευση σήραγγας μέσω παγίδων στο νιτρίδιο, σε δομή $Si / SiO_2 / Si_3N_4$ [31].



Εικόνα 2.30: Διάγραμμα των μηχανισμών αγωγιμότητας σε υπέρλεπτο υμένιο SiO_2 συναρτήσει του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου [31].

2.6.2.3 ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΜΕ ΑΛΜΑΤΑ ΦΟΡΤΙΟΥ ΚΑΙ ΕΚΠΟΜΠΗ POOLE-FRENKEL

Αρκετά καινούργια υλικά, υποψήφια ως διηλεκτρικά πύλης υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς, παρουσιάζουν παγίδες και συμπεριφορά παρόμοια με το Si_3N_4 , το οποίο έχει μελετηθεί εκτεταμένα τα τελευταία 50 χρόνια. Από τη στιγμή λοιπόν, που τα υμένια Si_3N_4 περιέχουν παγίδες, διακριτές στάθμες και μικρότερο ενεργειακό χάσμα από τα συμβατικά υμένια SiO_2 , οι μηχανισμοί αγωγιμότητάς τους είναι αρκετά διαφορετικοί. Μετρώντας τις χαρακτηριστικές ρεύματος – τάσης της δομής $Au - Si_3N_4 - Si$, με τα διάφορα πάχη νιτρίδιου να κυμαίνονται από 30 – 300 nm, ο Sze έδειξε ότι το ρεύμα εξαρτάται από τη δομή (bulk – controlled) παρά από τα ηλεκτρόδια (electrode – controlled). Η πυκνότητα του ρεύματος αγωγιμότητας στο υμένιο του νιτρίδιου είναι το άθροισμα τριών συνιστωσών, όλες ελεγχόμενες από το συμπαγές μέρος των υλικών της διάταξης, όπως προτάθηκε από τους Mead και Hill.

$$J = J_1 + J_2 + J_3 \quad (\text{σχέση 2.11})$$

όπου

$$J_1 = C_1 \cdot E_{ox} \cdot e^{-\frac{q}{kT}\Phi_1} \cdot e^{\frac{1}{kT} \cdot \sqrt{\frac{q^3}{\pi \cdot \epsilon_n}} \cdot \sqrt{E_{ox}}}, \text{ ρεύμα Poole-Frenkel}$$

$$J_2 = C_2 \cdot E_{ox}^2 \cdot e^{-\frac{E_2}{E_{ox}}}, \text{ ρεύμα τύπου Fowler-Nordheim,}$$

$$\text{και } J_3 = C_3 \cdot E_{ox} \cdot e^{-\frac{q \cdot \Phi_3}{kT}}, \text{ ρεύμα με άλματα φορτίου}$$

Στις παραπάνω εξισώσεις E_{ox} είναι το πεδίο στο οξειδίο, Φ_1 είναι το ενεργειακό φράγμα του νιτριδίου, Φ_q είναι το ενεργειακό φράγμα των διακριτών σταθμών νιτριδίου, ϵ_n η διηλεκτρική του σταθερά, k_B η σταθερά Boltzmann και T η απόλυτη θερμοκρασία.

Η πυκνότητα ρεύματος J_1 προέρχεται από τη θερμική διέγερση, ενισχυμένη από το ηλεκτρικό πεδίο, παγιδευμένων ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας. Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή ως εσωτερικό φαινόμενο Schottky ή φαινόμενο Poole – Frenkel. Η σταθερά αναλογίας C_1 είναι συνάρτηση της πυκνότητας των κέντρων παγίδευσης φορέων. Η εξακρίβωση της αγωγιμότητας P – F επιτυγχάνεται σχεδιάζοντας τη γραφική παράσταση $\ln(J/E) = f(E^{1/2})$, η οποία πρέπει να είναι ευθεία όπως υποδεικνύει η ακόλουθη εξίσωση:

$$\ln \frac{J}{E_{ox}} = \ln A + \frac{1}{kT} \cdot \sqrt{\frac{q^3}{\pi \cdot \epsilon_n}} \cdot \sqrt{E_{ox}}, \quad (\text{σχέση 2.12})$$

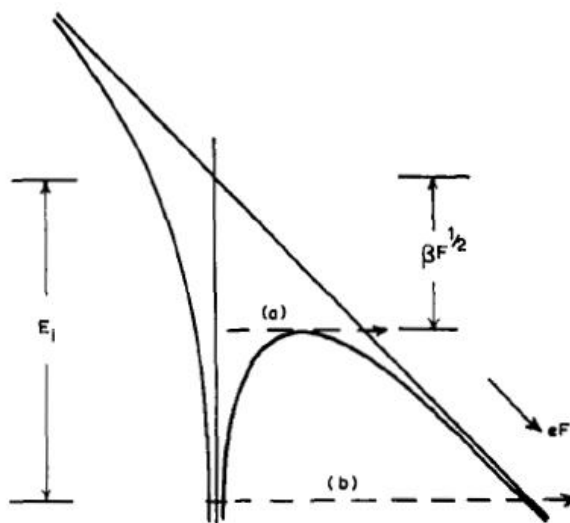
Με

$$\ln A = \ln C_1 - \frac{q}{k \cdot T} \cdot \Phi_1$$

Η πυκνότητα ρεύματος J_2 αποδίδεται στον ιονισμό που προκαλεί το πεδίο στα παγιδευμένα ηλεκτρόνια, από πιθανότατα ίδια κέντρα παγίδευσης όπως για την πυκνότητα ρεύματος J_1 , στη ζώνη αγωγιμότητας. Αυτή είναι μια διαδικασία σήραγγας, κατά κύριο λόγο ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία. Οι ποσότητες E_2 και C_2 είναι συνάρτηση της ενεργού μάζας του ηλεκτρονίου και του βάθους του δυναμικού παγίδευσης, που έχει τη μορφή πηγαδιού. Η πυκνότητα ρεύματος J_3 οφείλεται σε άλματα φορτίου θερμικά διεγερμένων ηλεκτρονίων από μία διακριτή στάθμη σε άλλη. Η διαδικασία αποφέρει μια ωμική χαρακτηριστική $I - V$, εκθετικά εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία, με ενέργεια ενεργοποίησης $q\Phi_3$.

Σε ισχυρά πεδία και υψηλές θερμοκρασίες, η πυκνότητα ρεύματος J_1 κυριαρχεί στην αγωγή ρεύματος και το ϵ_n το παίρνουμε από την κλίση του PF στην γραφική παράσταση $\ln(J/E)$ συναρτήσεως του $E^{1/2}$ και η τιμή του είναι $5.5 \pm 1.0 \epsilon_0$. Η τιμή αυτή είναι σημαντική: μόνο μια συνεπής διηλεκτρική σταθερά μπορεί να εξασφαλίσει ότι η αγωγή ρεύματος γίνεται μέσω του φαινομένου Schottky. Έχει διαπιστωθεί από τον O'Dwyer ότι

ένα γραμμικό γράφημα Schottky ($\ln J = f(V^{1/2})$) δεν συνεπάγεται απαραίτητα ότι έχουμε εκπομπή αυτού του τύπου. Κάτω από ισχυρά πεδία και χαμηλές θερμοκρασίες, η κυρίαρχη συνεισφορά πυκνότητας ρεύματος είναι η J_2 και η E_2 έχει βρεθεί ότι είναι $\sim 60 \text{ MV/cm}$. Σε λιγότερο ισχυρά πεδία και μέτριες θερμοκρασίες, κυριαρχεί η πυκνότητα ρεύματος J_3 με $q \cdot \Phi_3 \sim 0.1 \text{ eV}$ [56].



Εικόνα 2.31: Το φαινόμενο Poole – Frenkel. Η ενέργεια ιονισμού E_i μειώνεται από το εφαρμοζόμενο πεδίο F , στην κατεύθυνση του πεδίο κατά $\beta F^{1/2}$. Η εκπομπή ηλεκτρονίων δύναται να πραγματοποιηθεί είτε από το επάνω μέρος του ελαττωμένου σε ύψους φραγμού (a), είτε μέσω μετάβαση σήραγγας (b), παράγοντας τις πυκνότητες ρεύματος J_1 και J_2 αντιστοίχως.

2.6.2.4 ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΠΕΡΙΟΡΙΖΟΜΕΝΗ ΑΠΟ ΦΟΡΤΙΑ ΧΩΡΟΥ

Αυτός ο μηχανισμός αγωγιμότητας είναι ισχυρά περιοριζόμενος από τη συμπαγή δομή του υλικού και αφορά διηλεκτρικά με υψηλό βαθμό αταξίας στη δομή τους. Αγωγιμότητα περιοριζόμενη από φορτία χώρου παρουσιάζεται σε ένα υλικό όταν ο ρυθμός εκπομπής των φορτίων από το ηλεκτρόδιο είναι μεγαλύτερος από το ρυθμό διάδοσης του φορτίου στο υλικό. Τότε αναπτύσσεται στο εσωτερικό του υλικού μία περιοχή φορτίων χώρου εμποδίζοντας την περαιτέρω διάδοση του φορτίου. Σε χαμηλές τιμές εφαρμοζόμενης τάσης η χαρακτηριστική $I - V$ είναι γραμμική, ενώ καθώς η τάση αυξάνεται οι φορείς παγιδεύονται σε παγίδες του υλικού και η ένταση του ρεύματος αποκτά μια πολυωνυμική εξάρτηση από την εφαρμοζόμενη τάση. Αυτή η δυναμική εξάρτηση του ρεύματος (και κατά προέκταση της πυκνότητας ρεύματος) από την τάση συνοψίζεται στην παρακάτω αναλογία:

$$J \propto V^n$$

όπου το n εξαρτάται από την κατανομή των κέντρων παγίδευσης (χωρική και ενεργειακή) στο εσωτερικό του διηλεκτρικού. Υπάρχουν δύο απαιτήσεις που πρέπει να ικανοποιούνται για να παρατηρήσουμε φαινόμενα περιορισμού από φορτία χώρου σε μετρήσιμες τάξεις μεγέθους: (α) ένα τουλάχιστον από τα ηλεκτρόδια πρέπει να έχει καλή ωμική επαφή με το μονωτή ώστε να εξασφαλίζεται η αδιάλειπτη τροφοδοσία του μονωτή με πλεονάζοντα ηλεκτρόνια και (β) ο μονωτής πρέπει να είναι σχετικά ελεύθερος από ατέλειες που παγιδεύουν τους φορείς μειώνοντάς τους την ταχύτητα ολίσθησης και κατά συνέπεια την ένταση του αντίστοιχου ρεύματος [31].

2.6.2.5 ΕΚΠΟΜΠΗ RICHARDSON-SCHOTTKY

Η εκπομπή Schottky έχει κοινά γνωρίσματα με τη θερμοϊονική εκπομπή ηλεκτρονίων από ένα «ζεστό» μέταλλο στο κενό. Η θερμοϊονική εκπομπή περιγράφεται από την ακόλουθη ισότητα:

$$J = C_{RD} \cdot T^2 \cdot e^{-\frac{\Phi_M}{k \cdot T}} \quad (\text{σχέση 2.13})$$

όπου Φ_M είναι το έργο εξόδου του μετάλλου και C_{RD} η σταθερά Richardson. Για τη θερμοϊονική εκπομπή τα ηλεκτρόνια πρέπει να αποκτήσουν τουλάχιστον ενέργεια ίση με Φ_M , που είναι τυπικά 4 – 5 eV για τα συνηθισμένα μέταλλα. Τα ύψη των φραγμάτων δυναμικού Schottky (Φ_B), ωστόσο, είναι σημαντικά μικρότερα (στην περιοχή του 1 eV), επειδή τα ηλεκτρόνια χρειάζονται μόνο την ενέργεια για την πρόσβαση στην άδεια ζώνη αγωγιμότητας του διηλεκτρικού. Η τιμή του ύψους του φράγματος δυναμικού εξαρτάται από τις διεπιφάνειες μετάλλου/διηλεκτρικού και διηλεκτρικού/ημιαγωγού. Στην **εικόνα** συγκρίνονται οι δύο μηχανισμοί αγωγιμότητας. Η Richardson – Dushman: πυκνότητα ρεύματος για την εκπομπή Schottky παρέχεται από την εξίσωση :

$$J = A \cdot T^2 \cdot e^{-\frac{1}{k \cdot T} \sqrt{\frac{q^3 \cdot E_{ox}}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_{ox}}}} \quad (\text{σχέση 2.14})$$

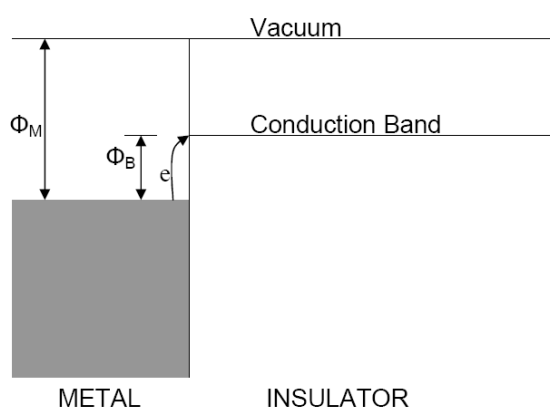
$$\text{Με } A = C_{RD} \cdot e^{-\frac{\Phi_M}{k \cdot T}}$$

Οι μεταβλητές T και E_{ox} είναι η θερμοκρασία και το πεδίο στο οξειδίο, αντιστοίχως, ενώ οι σταθερές k_B , q και ϵ_{ox} αναπαριστούν τη σταθερά Boltzmann, το ηλεκτρικό φορτίο και τη διηλεκτρική σταθερά, αντιστοίχως. Η γραφική παράσταση $\ln(J/T^2)$ συναρτήσεως του $E^{1/2}$ πρέπει να δώσει μια ευθεία με την τεταγμένη επί την αρχή να ισούται με $\ln(A)$. Ο

προεκθετικός όρος A μπορεί εν συνεχεία να χρησιμοποιηθεί για την εξαγωγή του ύψους φράγματος δυναμικού Schottky, Φ_B . Η σταθερά Richardson μπορεί να βρεθεί από τη σχέση:

$$C_{RD} = \frac{4 \cdot \pi \cdot q \cdot m_{ox} \cdot k^2}{h^3} \quad (\text{σχέση 2.15})$$

όπου m_{ox} είναι η ενεργός μάζα των φορέων. Για ελεύθερα ηλεκτρόνια προσεγγιστικά ισούται με $C_{RD} = 120 \text{ A cm}^{-2} \text{ K}^{-2}$ [31].



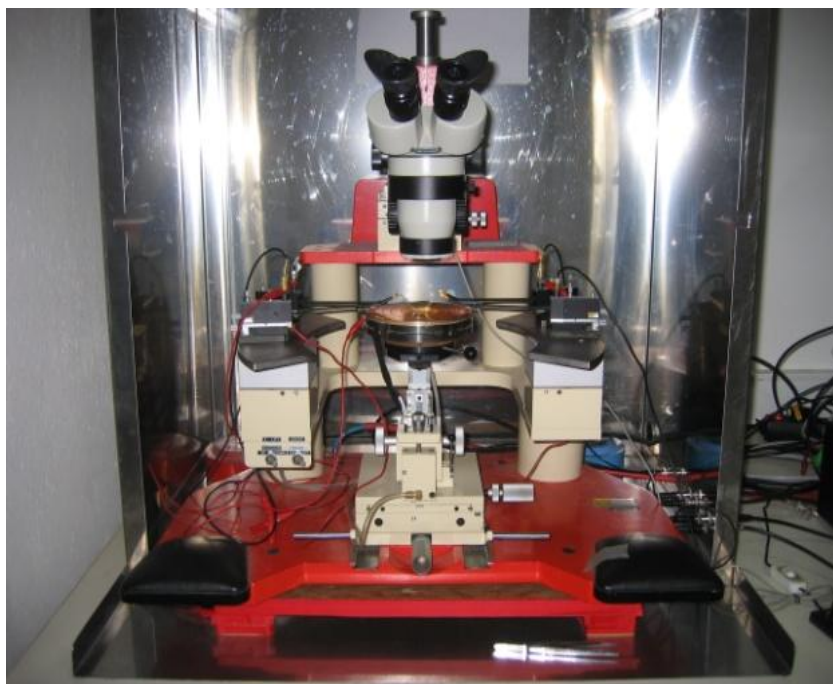
Εικόνα 2.32: Μηχανισμός αγωγιμότητας Schottky. Φ_B είναι το ύψος του φραγμού Schottky. Είναι αξιοσημείωτη η διαφορά ανάμεσα στο φράγμα Schottky και στο φράγμα που απαιτείται από τα ηλεκτρόνια να διαπεράσουν για θερμονική εκπομπή, Φ_M .

2.6.3 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο ηλεκτρικών μετρήσεων του Τομέα Φυσικής και χρησιμοποιήθηκαν τα εξής μετρικά όργανα: Όργανο 4140B pA meter/DC Voltage Source της Hewlett – Packard, το οποίο είναι πίκο-αμπερόμετρο, διαθέτει δυο προγραμματιζόμενες πηγές DC τάσης και χρησιμοποιείται για να μετρήσουμε τις στατικές χαρακτηριστικές I - V. Αυτό γίνεται επιλέγοντας την λειτουργία “staircase mode” η οποία αυξάνει την εφαρμοζόμενη τάση στη πύλη με σταθερό βήμα το οποίο επιλέγεται από το χρήστη μετρώντας στη συνέχεια την ένταση του ρεύματος (I) έπειτα από χρονική καθυστέρηση (καθορίζεται και αυτή από τον χρήστη). Η χρονική αυτή καθυστέρηση εξασφαλίζει την εξασθένηση του μεταβατικού χαρακτήρα του ρεύματος που προκαλεί η μεταβολή της τάσης.

Για τη λήψη των μετρήσεων, το δείγμα τοποθετείται σε μία μεταλλική βάση. Περιφερειακά της βάσης υπάρχουν μετακινούμενες ακίδες βολφραμίου με τρεις βαθμούς ελευθερίας, στην άλλη άκρη των οποίων συνδέονται τα όργανα μέτρησης. Η μεταλλική βάση στην οποία είναι

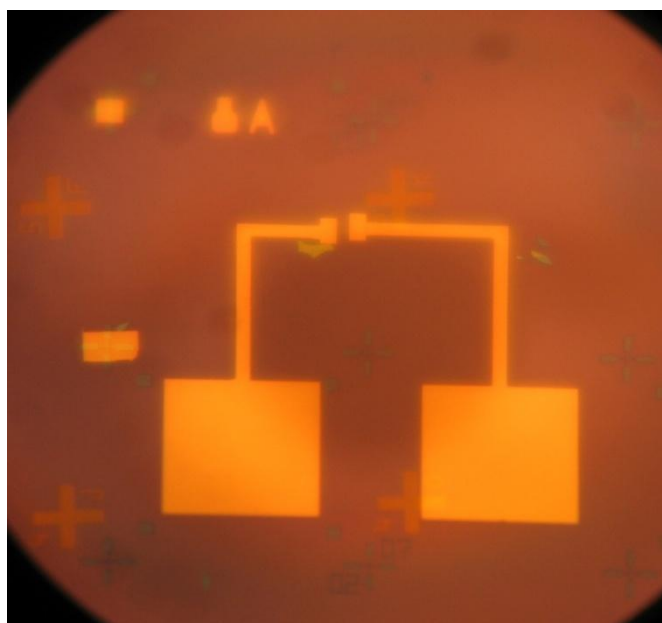
τοποθετημένο το δείγμα, συνδέεται και αυτή στα όργανα μέτρησης ώστε να αποτελέσει την επαφή του υποστρώματος. Στη διάταξη είναι προσαρτημένο οπτικό μικροσκόπιο, το ποίο διευκολύνει την τοποθέτηση των ακίδων. Η σύνδεση των ακίδων και της βάσης με τα όργανα μέτρησης γίνεται με ομοαξονικά καλώδια BNC (Bayonet Neill Concelman), με το κεντρικό σύρμα να συνδέεται με την ακίδα και το εξωτερικό να συνδέεται με το θάλαμο, ο οποίος γειώνεται. Το δείγμα συγκρατείται στη μεταλλική βάση με τη βοήθεια κενού, που αναπτύσσεται μέσω άντλησης από οπές που έχουν ανοιχθεί εκεί. Τα όργανα είναι συνδεδεμένα με ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσα από θύρα GPIB (General Purpose Interface Bus) και ελέγχονται μέσω του προγράμματος LabView™ 7.0 της National Instruments [31]. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με την μέθοδο των 2 επαφών (2 probe technique).



Εικόνα 2.33: Φωτογραφία του θαλάμου ηλεκτρικών μετρήσεων στο εργαστήριο του Τομέα Φυσικής ΕΜΠ

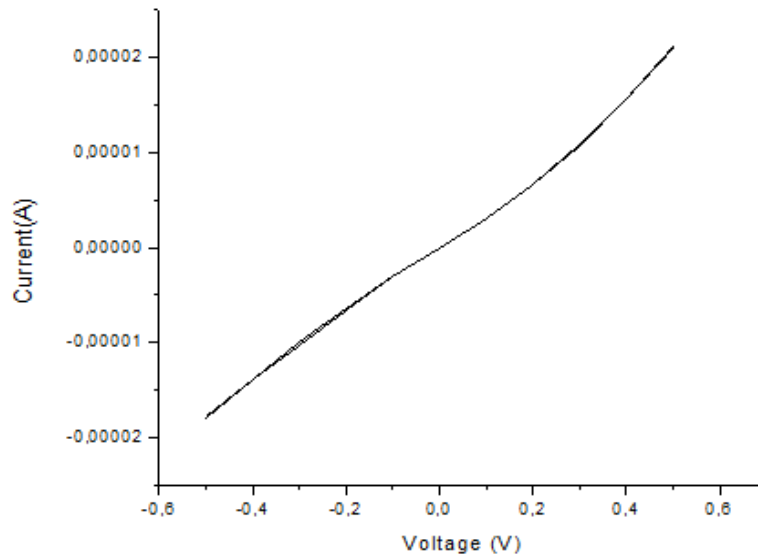
Προκειμένου να πραγματοποιήσουμε ηλεκτρικές μετρήσεις στα δείγματα μας, έπρεπε να πληρούν κάποιες προϋποθέσεις. Θα πρέπει να είναι δείγματα μονοστρωματικού γραφενίου κατάλληλης επιφάνειας ($>5\mu\text{m}^2$) και η θέση τους στο δείγμα να επιτρέπει την κατασκευή των επαφών (λόγο του τρόπου σύνθεσης που επιλέξαμε η θέση του γραφενίου πάνω στο SiO_2/Si είναι τυχαία). Έπειτα από διαδικασία επιλογής λοιπόν, κατάλληλα για να μετρηθούν ηλεκτρικά κρίθηκαν 5 δείγματα. Τα δείγματα αυτά επιστρώθηκαν με ρητίνη, ακολούθησε

ηλεκτρονική λιθογραφία και τοποθετήθηκαν στον θάλαμο εξάχνωσης e-gun του συστήματος κενού, όπου πραγματοποιήθηκε η εναπόθεση τιτανίου 40nm. Έπειτα εμβαπτίστηκαν σε ακετόνη και τοποθετήθηκαν σε υπέρηχους προκειμένου να αφαιρεθεί η ρητίνη και το περιττό τιτάνιο (lift off). Η πρώτη αυτή λιθογραφία πραγματοποιήθηκε στο SEM και είχε στόχο την τοποθέτηση κάποιων σταυρών αναφοράς τιτανίου, με βάση τους οποίους προσανατολίστηκαν στη συνέχεια οι ακροδέκτες των επαφών που εφάπτονται στο γραφένιο. Ακολούθησε δεύτερη ηλεκτρονική λιθογραφία και επιμετάλλωση με e-gun evaporation για την δημιουργία επαφών. Αρχικά εναποτέθηκε τιτάνιο 4-5nm προκειμένου να εξασφαλιστεί η πρόσφυση του χρυσού στο υπόστρωμα και στη συνέχεια εναποτέθηκε ο χρυσός πάχους ~40 nm. Τέλος, ένα δεύτερο lift off αφαιρεί πάλι τη ρητίνη και τα περιττά μέταλλα που εναποτέθηκαν. Παρακάτω βλέπουμε μια ενδεικτική εικόνα οπτικού μικροσκοπίου του αποτελέσματος της διαδικασίας.



Εικόνα 2.34 : Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου δείγματος μονοστρωματικού γραφενίου πάνω στο οποίο τοποθετήθηκαν οι σταυροί αναφοράς τιτανίου και οι επαφές

Τοποθετώντας τις δύο ακίδες πάνω στις επαφές, πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις για τη λήψη των χαρακτηριστικών καμπυλών ρεύματος-τάσης. Στην **εικόνα 2.35** παρουσιάζεται η χαρακτηριστική καμπύλη I-V ενός δείγματος μονοστρωματικού γραφενίου. Όπως βλέπουμε, η περιοχή της μέτρησης εντοπίζεται στο εύρος τάσεων μεταξύ -0.5 και 0.5 V.



Εικόνα 2.35: Χαρακτηριστική καμπύλη I-V δείγματος μονοστρωματικού γραφενίου στην περιοχή τάσεων από -0.5 έως 0.5 V

Η συμπεριφορά είναι σχεδόν γραμμική (ωμική συμπεριφορά) και δεν παρατηρούμε υστέρηση μεταξύ της ανόδου και της καθόδου. Ο υπολογισμός της αγωγιμότητας έγινε με τη χρήση της **σχέσης 2.8**, στην οποία αρχικά υπολογίστηκε η ειδική αντίσταση (η αντίστροφη ποσότητα της κλίσης) και στη συνέχεια αντικαθιστώντας και τις υπόλοιπες παραμέτρους στη σχέση υπολογίστηκε η αγωγιμότητα.

| Δείγμα | Αντίσταση R (1/κλίση)(kΩ) | $s=l*w$ | $\rho=s*R/w$ (Ohm*cm) | $\sigma=1/\rho$ (S/cm) |
|---------|---------------------------|---------|-----------------------|------------------------|
| 5C | 140 | 4,8E-09 | 0,269 | 3,72 |
| 7D | 26,3 | 2,0E-09 | 0,044 | 22,8 |
| 8A | 32,5 | 8,0E-09 | 0,236 | 4,23 |
| 15A | 33,4 | 8,0E-09 | 0,243 | 4,11 |
| bilayer | 6060,0 | 4,0E-11 | 0,049 | 20,6 |

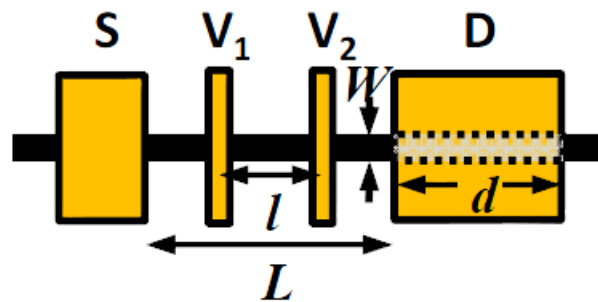
Πίνακας 2.1: τιμές αντίστασης, ειδικής αντίστασης και αγωγιμότητας των δειγμάτων

Παραπάνω έχουν υπολογιστεί οι τιμές αντίστασης και αγωγιμότητας για τα 4 δείγματα μονοστρωματικού γραφενίου και για ένα δείγμα γραφενίου δυο στρωμάτων. Στο γραφένιο δυο στρωμάτων όπως είναι αναμενόμενο η αντίσταση αυξάνεται. Η μέση τιμή της αντίστασης που υπολογιστική για τα δείγματα μονοστρωματικού γραφενίου είναι $\sim 30\text{k}\Omega$, λαμβάνοντας υπόψη τα τρία δείγματα που τα αποτελέσματα εμφανίζουν ίδια τάξη μεγέθους. Η τιμή αυτή συγκρινόμενη με τιμές της βιβλιογραφίας για την μέθοδο των δύο επαφών είναι της ίδιας τάξης μεγέθους [57]. Χρησιμοποιώντας γεωμετρία τεσσάρων επαφών, η τιμή αυτή της

αντίστασης μειώνεται σημαντικά στα $\sim 2 \text{ k}\Omega$ [57]. Επιπλέον, παρέχεται η δυνατότητα απομόνωσης της μετρούμενης αντίστασης στο κανάλι του γραφενίου από την αντίσταση επαφής μεταξύ γραφενίου και ηλεκτροδίων (contact resistance) [63]. Μετρώντας την αγωγιμότητα σε ένα φύλλο γραφενίου, οι ιδιότητες των επαφών παίζουν εξίσου σημαντικό ρόλο όσο η ηλεκτρονική δομή του ίδιου του γραφενίου που μελετάμε. Η μεταφορά φορτίου μεταξύ ενός μετάλλου και ενός φύλλου γραφενίου εισάγει βήματα δυναμικού των οποίων το σχήμα μπορεί να διαφέρει αρκετά από ένα συνηθισμένο φράγμα Schottky λόγω της ημιμεταλλικής και δισδιάστατης φύσης του γραφενίου. Υπάρχουν εκτεταμένες μελέτες στη βιβλιογραφία που αναφέρονται στην μεγάλη συνεισφορά της αντίστασης επαφής στην συνολική αντίσταση του μετρούμενου δείγματος [64],[27]. Μάλιστα, χρησιμοποιούνται διάφοροι τρόποι για τον υπολογισμό της, με πιο διαδεδομένο το μοντέλο μετάδοσης γραμμής (Transmission Line Model TLM). Στο μοντέλο αυτό η αντίσταση επαφής R_c δίνεται από τη σχέση:

$$R_c = \frac{1}{2} (R_{\text{total}} - R_{\text{ch}} \frac{L}{l}) \quad (\text{σχέση 2.16})$$

Όπου R_{total} η συνολική αντίσταση μεταξύ πηγής και απαγωγού, R_{ch} η αντίσταση του καναλιού μεταξύ των δύο επαφών τάσης, L το μήκος μεταξύ της πηγής και του απαγωγού και l το μήκος μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων τάσης για μία γεωμετρία ηλεκτροδίων όπως απεικονίζεται στην εικόνα [32].



Εικόνα 2.36: σχέδιο συσκευής τεσσάρων ηλεκτροδίων σε κανάλι γραφενίου [32]

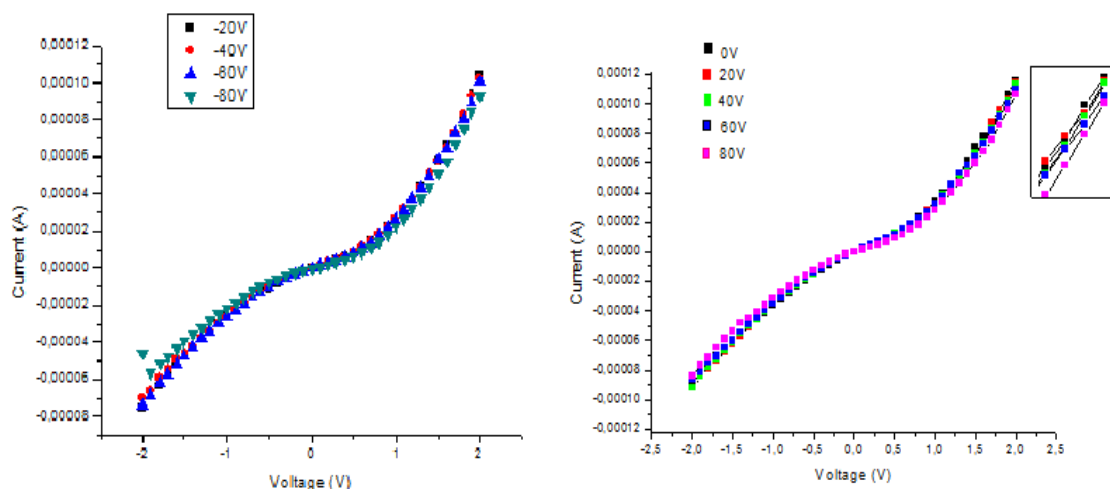
Τιμές αντίστασης επαφής R_c που έχουν καταγραφεί στη βιβλιογραφία κυμαίνονται από $0.83 \text{ k}\Omega$ έως $4.2 \text{ k}\Omega$ και θα λέγαμε ότι ο κυριότερος παράγοντας που επηρεάζει την τιμή της αντίστασης αυτής είναι η διαδικασία κατασκευής των επαφών [27].

Επιπλέον αντιστάσεις εισάγονται από διάφορους μηχανισμούς σκέδασης που λαμβάνουν χώρα. Συγκεκριμένα, σημαντική μείωση της κινητικότητας των φορέων του γραφενίου εισάγεται από σκέδαση φορέων με φορτισμένες ατέλειες (impurities) όπου είτε έχουν απορροφηθεί από την επιφάνεια του γραφενίου είτε παγιδεύτηκαν στην διεπιφάνεια μεταξύ

γραφηνίου και υποστρώματος. Μικρότερη αλλά υπαρκτή, είναι η επίδραση της ανελαστικής σκέδασης επιφανειακών φωνονίων (Surface Polar Phonons SPP) και μικρού εύρους σκεδάσεις από ατέλειες. Τυπικές τιμές αντίστασης που οφείλεται σε σκεδάσεις στη διεπιφάνεια SiO₂, είναι 30-400Ω σε θερμοκρασία περιβάλλοντος [34].

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, συμπεραίνουμε ότι η τιμή της αντίστασης που αποτυπώνεται και στην αγωγιμότητα που υπολογίστηκε, είναι λογική για μέτρηση δύο επαφών, καθώς εισάγονται μεγαλύτερες αντιστάσεις από ότι στην περίπτωση της γεωμετρίας τεσσάρων επαφών.

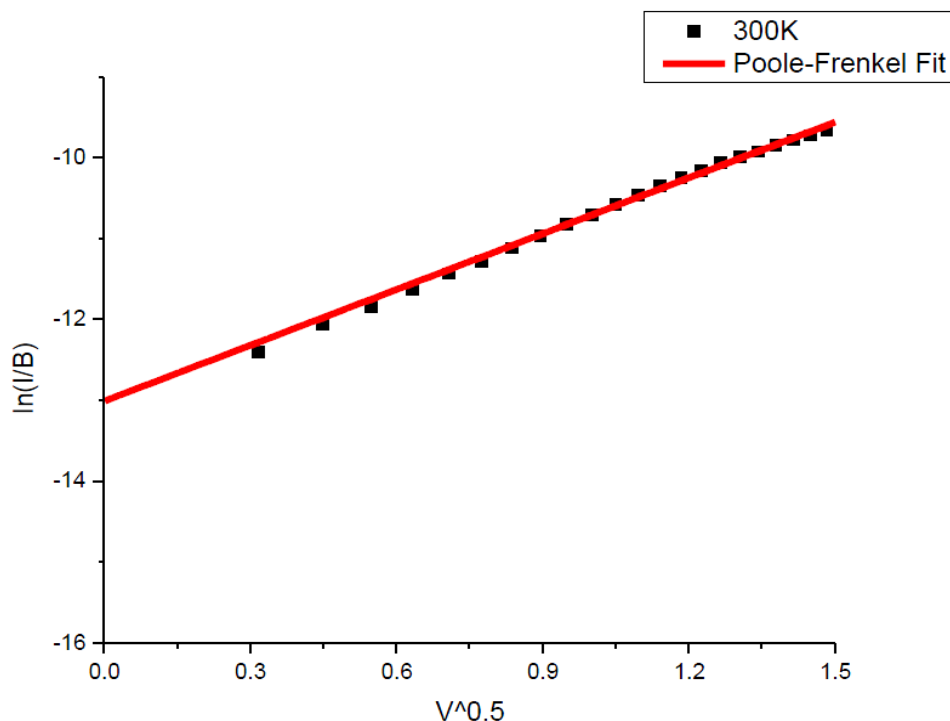
Στη συνέχεια επιχειρήσαμε να αφαιρέσουμε το οξείδιο από το κάτω μέρος του υποστρώματος και προχωρήσαμε σε επιμετάλλωση του υποστρώματος πυριτίου στην προσπάθεια μας να δημιουργήσουμε μια διάταξη FET (Field effect transistor). Επαναλάβαμε τις μετρήσεις, εφαρμόζοντας παράλληλα τάση στο υπόστρωμα ±20V, ±40V, ±60V και ±80V χωρίς όμως να διαπιστώσουμε κάποια αισθητή διαφορά. Η βασική ιδέα του FET είναι ότι ελέγχοντας την τάση στην πύλη θα μπορούσαμε να ελέγξουμε και το ρεύμα μεταξύ πύλης και απαγωγού, πράγμα που δεν παρατηρήθηκε στα δείγματά μας. Το γεγονός αυτό ίσως οφείλεται στη μη αποτελεσματική αφαίρεση του οξειδίου του υποστρώματος. Επιπλέον, αν η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων ήταν μεγαλύτερη (στην περιπτώσή μας ήταν ~1μm), ενδεχομένως να παρατηρούσαμε μια πιο αισθητή διαφοροποίηση μεταξύ των διαφόρων τάσεων που εφαρμόσαμε στο υπόστρωμα [47].



Εικόνα 2.37: διαγράμματα I-V για διάφορες τιμές τάσεων που εφαρμόσαμε στο υπόστρωμα. Αριστερά: αρνητικές τάσεις, Δεξιά: θετικές τάσεις.

Προσπαθώντας να ερμηνεύσουμε κάποια μη γραμμικά χαρακτηριστικά που συναντήσαμε στα διαγράμματα I-V για τις διάφορες τιμές τάσεων στο υπόστρωμα, προσπαθήσαμε να

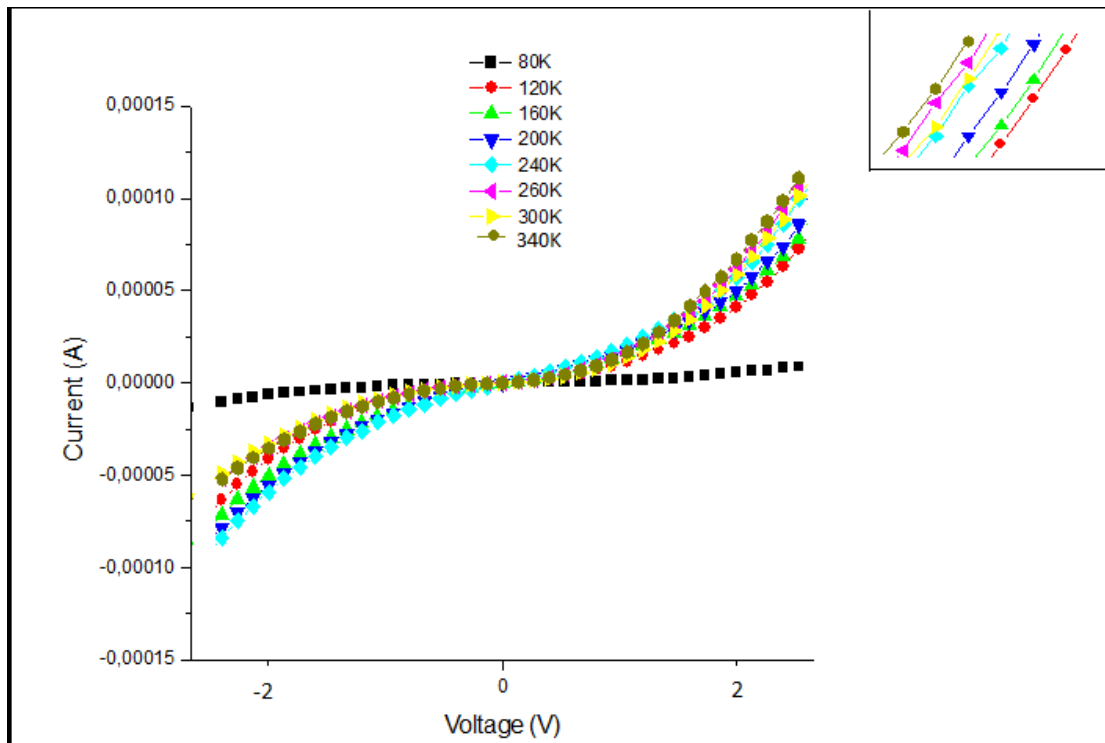
προσομοιώσουμε (fit) τα πειραματικά αποτελέσματα με διάφορους μηχανισμούς αγωγιμότητας. Σε θερμοκρασία δωματίου, ο μηχανισμός αγωγιμότητας που προσομοιάζει καλύτερα τα δείγματά μας είναι ο μηχανισμός Poole-Frenkel, όπως φαίνεται καθαρά στην εικόνα :



Εικόνα 2.38: προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων με τον μηχανισμό Poole-Frenkel όπου παρατηρούμε ταύτιση.

Το φαινόμενο Poole-Frenkel περιγράφει την αύξηση του ρυθμού θερμικής εκπομπής των φορέων παρουσία εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, λόγω της μείωσης στο ύψος του φράγματος δυναμικού που σχετίζεται με το δυναμικό Coulomb (των φορτισμένων ατελειών) και παρατηρείται όταν η αγωγιμότητα περιορίζεται από τις διαστάσεις του υλικού [15].

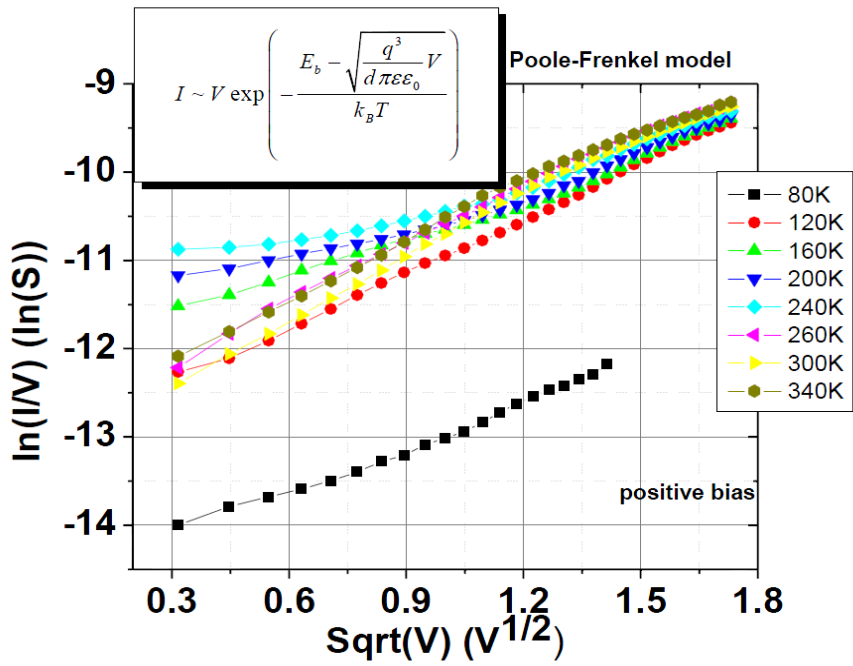
Προκειμένου να ενισχύσουμε τα συμπεράσματά μας σχετικά με τον μηχανισμό αγωγιμότητας, πραγματοποιήσαμε μια μελέτη της εξάρτησης του ρεύματος από τη θερμοκρασία. Το εύρος θερμοκρασιών που μετρήθηκαν ήταν από 80K έως 340K με βήμα 40K σε κατάλληλα διαμορφωμένη διάταξη. Η διάταξη είναι παρόμοια με εκείνη των απλών μετρήσεων με τη διαφορά ότι όλος ο θάλαμος που τοποθετείται το δείγμα βρίσκεται σε κενό και η θερμοκρασία του ρυθμίζεται τροποποιώντας κατάλληλα μια ροή υγρού αζώτου η οποία είναι υπεύθυνη για την μείωση της που αγγίζει τιμές 80K. Παράλληλα η βάση όπου τοποθετούμε το δείγμα θερμαίνεται με ρύθμιση στην ισχύ προκειμένου να διευκολύνουμε την επαναφορά του δείγματος σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος.



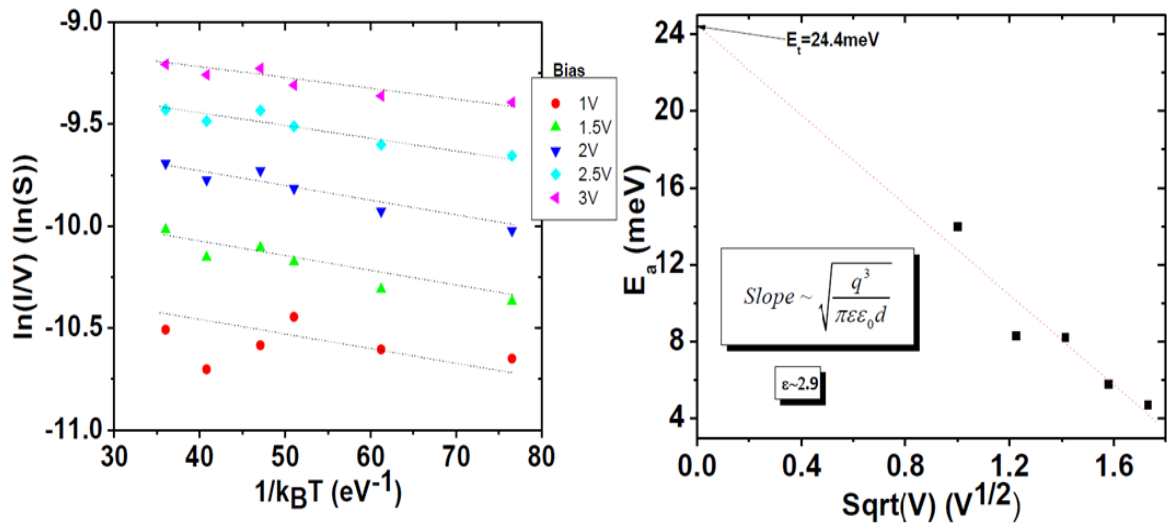
Εικόνα 2.39: διάγραμμα I-V δείγματος μονοστρωματικού γραφενίου για θερμοκρασίες από 80K έως 340K με βήμα 40K

Στο διάγραμμα παρατηρούμε αύξηση του ρεύματος με την αύξηση της θερμοκρασίας. Κατά συνέπεια, η εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία είναι ανάλογη. Η αύξηση της αγωγιμότητας με τη θερμοκρασία υποδεικνύει ότι ισχύει κάποιος μηχανισμός αγωγιμότητας που διεγείρεται θερμικά στην περιοχή θερμοκρασιών που μελετάμε. Στη βιβλιογραφία έχει καταγραφεί επίσης αύξηση της αγωγιμότητας με τη θερμοκρασία από τους Nezich et al. σε πείραμά τους που αφορά σε δείγματα γραφενίου που κατασκευάστηκε με τη μέθοδο CVD [34]. Από την άλλη, οι Xia et al. σε δημοσίευσή τους αναφέρουν αύξηση του ρεύματος με μείωση της θερμοκρασίας. Στην περίπτωση τους, η μέθοδος σύνθεσης του γραφενίου είναι η μηχανική αποφλοιώση του γραφίτη και τη συμπεριφορά αυτή, την αποδίδουν στην ενίσχυση της κινητικότητας των φορέων σε χαμηλές θερμοκρασίες και κυρίως στη μείωση της αντίστασης επαφής σε χαμηλές θερμοκρασίες, από όπου εισάγεται η μεγαλύτερη αντίσταση [53].

Στη συνέχεια προσαρμόσαμε τον μηχανισμό Poole-Frenkel σε όλο το εύρος θερμοκρασιών που μετρήθηκε προκειμένου να δούμε αν και στις υπόλοιπες θερμοκρασίες ισχύει ο ίδιος μηχανισμός. Επιπλέον πραγματοποιήθηκε μια πρώτη επεξεργασία των δεδομένων, από την οποία προκύπτει η ενέργεια ενεργοποίησης για διάφορες τιμές τάσεων και καταγράφονται στον **πίνακα 2.2**.



Εικόνα 2.40: προσαρμογή του μηχανισμού Poole-Frenkel για όλο το εύρος θερμοκρασιών



Εικόνα 2.41: αριστερά βλέπουμε γράφημα $\ln(I/V) - 1/k_B T$ για τις θερμοκρασίες 120K έως 260K για διάφορες τιμές τάσης. Από την κλίση των ευθειών προκύπτει η ενέργεια ενεργοποίησης, δεξιά: Γράφημα $E_a - \text{Sqrt}(V)$ από την κλίση του οποίου προκύπτει η ενέργεια επίπεδου μηδενικού σημείου (zero point level energy E_i)

| ΤΑΣΗ (V) | E (meV) |
|-------------|---------|
| 3 | 5.8 |
| 2.5 | 6.7 |
| 2.0 | 8.6 |
| 1.5 | 8.7 |
| 1.0 | 13 |
| 0.0 | 24.4 |

Πίνακας 2.2: τιμές ενέργειας ενεργοποίησης για διάφορες τιμές τάσεων όπως προκύπτουν από την κλίση των ευθειών της εικόνας 2.41

Όπως βλέπουμε στην **εικόνα 2.40** και οι υπόλοιπες θερμοκρασίες, προσαρμόζονται καλά στον μηχανισμό Poole-Frenkel. Η τάξη της ενέργειας ενεργοποίησης –μερικά meV- δείχνει ότι ρηχές παγίδες περιλαμβάνονται στο γραφένιο. Παρόμοιες τιμές έχουν καταγράψει οι Lombert et al. οι οποίοι παρατήρησαν τον μηχανισμό Poole-Frenkel στην περίπτωση των νανοσωλήνων άνθρακα [20]. Τέλος να αναφέρουμε ότι τα αποτελέσματα αφορούν σε πολύ μικρό αριθμό δειγμάτων, συνεπώς τα συμπεράσματα αυτά είναι πρώιμα. Απαιτείται συστηματικότερη διερεύνηση σχετικά με τους μηχανισμούς αγωγιμότητας στο μονοστρωματικό γραφένιο, ιδανικά με τη μέθοδο των τεσσάρων επαφών μέτρησης, εφόσον η επιφάνεια του γραφενίου το επιτρέπει.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ G-SERS (Graphene mediated Surface Enhanced Raman Scattering)

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το φαινόμενο της επιφανειακής ενίσχυσης της σκέδασης Raman (Surface Enhanced Raman Scattering-SERS) παρατηρήθηκε πρώτη φορά το 1974 σε οργανικά μόρια που βρίσκονται σε επαφή με κατάλληλα δομημένες οργανικές επιφάνειες και συγκεκριμένα μεταλλικά νανοσωματίδια [9]. Σύμφωνα με το φαινόμενο αυτό, παρατηρείται ενίσχυση του σήματος Raman από οργανικά μόρια, όταν τα μόρια αυτά προσδένονται σε μεταλλικά νανοσωματίδια (κυρίως ευγενή μέταλλα όπως Au, Ag κ.α.). Ακολούθησε εκτεταμένη ερευνητική δραστηριότητα, καθώς ενδιαφέρει εκτός από τον τομέα της φυσικής (μελέτη πλασματικών ιδιοτήτων τυχαίων και περιοδικών νανοδομών) και τη βιομηχανία. Συγκεκριμένα, εκμεταλλευόμενοι το φαινόμενο SERS, έχουμε την δυνατότητα να ανιχνεύουμε αποτελεσματικά χημικές ουσίες σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Βρίσκει λοιπόν εφαρμογή σε διάφορα είδη αισθητήρων που ενδιαφέρουν τομείς όπως η χημεία, η βιοχημεία και η βιοϊατρική έρευνα. Επιπλέον, βιολογικά υλικά που ήταν απρόσιτα στην φασματοσκοπία Raman λόγω του ότι δεν είναι επιφανειακά ευαίσθητη τεχνική, πλέον μπορούν να μελετηθούν σε συνθήκες περιβάλλοντος με μεγάλη ευαισθησία και επιφανειακή επιλεκτικότητα [39].

Στη συνέχεια της εργασίας, θα δούμε πως μελετήθηκε πειραματικά το φαινόμενο της επιφανειακής ενίσχυσης σκέδασης Raman (SERS), με την εισαγωγή του γραφενίου ως ενεργό υπόστρωμα (G-SERS). Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήσαμε δείγματα γραφενίου, που έχουμε αναπτύξει πάνω σε SiO₂/ Si, όπου με την εναπόθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων και τη χρήση της ενεργού ουσίας R6G, μετατράπηκαν σε ενεργά υποστρώματα G-SERS. Προτού όμως αναφερθούμε αναλυτικά στην πειραματική μελέτη του φαινομένου στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, είναι απαραίτητο να επισημάνουμε κάποιες βασικές θεωρητικές έννοιες που αφορούν στους μηχανισμούς που αναπτύσσονται, ώστε να γίνει πλήρως κατανοητή η διαδικασία που ακολουθήθηκε και τα αποτελέσματα στα οποία οδηγηθήκαμε.

3.2 ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

Τα μεταλλικά νανοσωματίδια παρουσιάζουν ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες ιδιότητες που διαφοροποιούνται από εκείνες των μετάλλων, καθώς στη νανοκλίμακα , κάνουν την

εμφάνιση τους και κβαντικά φαινόμενα. Οι ιδιότητες των νανοσωματιδίων εξαρτώνται από το μέγεθος, τη φύση και τη δομή τους και αποτελούν αντικείμενο μελέτης της νανοτεχνολογίας. Νανοσωματίδια παράγονται με διάφορες τεχνικές που μπορεί να είναι μηχανικές (ball milling ή planetary grinding), να παράγονται μέσω κολλοειδών διαλυμάτων, με φωτοαποδόμηση (laser ablation), με εξάτμιση πλάσματος (plasma vaporization), ιοντοβολή- PVD (sputtering) κ.α. [39].

Τα νανοσωματίδια που χρησιμοποιούνται για τη μελέτη του φαινομένου SERS είναι κυρίως ευγενών μετάλλων, όπως ο χρυσός, το ασήμι και η πλατίνα, λόγω της αλληλεπίδρασης τους με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία.

3.3 ΠΛΑΣΜΟΝΙΑ

Τα βασικά χαρακτηριστικά των μεταλλικών νανοσωματιδίων είναι ο μεταλλικός τους χαρακτήρας και οι νανομετρικές τους διαστάσεις. Στην κλίμακα αυτή, είναι ιδιαίτερα σημαντικός ο ρόλος των επιφανειακών ατόμων, τα οποία αποτελούνται από ένα νέφος ηλεκτρονίων που περιβάλλουν θετικά ιόντα και αποτελούν μια κατάσταση γνωστή ως πλάσμα. Αν αυτό το πλάσμα ιόντων και ελεύθερων ηλεκτρονίων, διεγερθεί από ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, αρχίζει να εκτελεί μια ταλάντωση. Μεταλλικά νανοσωματίδια όπως ο χρυσός και ο άργυρος έχουν ελεύθερα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας τα οποία κινούνται ανάμεσα στα θετικά ιόντα και έτσι εξασφαλίζουν την συνολική ουδετερότητα. Αλληλεπιδρώντας λοιπόν τα μεταλλικά νανοσωματίδια με την ορατή ακτινοβολία, δημιουργούν μια συλλογή ταλαντώσεων των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας που ονομάζεται πλασμόνιο [39]. Σε συγκεκριμένα μήκη κύματος φωτός, οι πλασμονικές ταλαντώσεις οδηγούνται σε συντονισμό με το ταλαντευόμενο ηλεκτρικό πεδίο, απορροφούν έντονα το προσπίπτον φως (ή το σκεδάζουν) και δημιουργούν ένα πολύ ενισχυμένο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο κοντά στο σωματίδιο. Η μέγιστη απορρόφηση φωτός από πλασμόνια εξαρτάται από παραμέτρους όπως το μέγεθος, το σχήμα και το διηλεκτρικό περιβάλλον των νανοσωματιδίων [3].

3.4 ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ SERS

Η εξήγηση του φαινομένου SERS αποδίδεται στους πλασμονικούς συντονισμούς. Δύο κύριες παράμετροι που επηρεάζουν το πείραμα SERS είναι το μόριο του ανιχνευτή (probe) όπου συνήθως είναι μια οργανική ουσία και η μεταλλική δομή που αποτελεί το υπόστρωμα

Raman (Raman substrate) στο οποίο τα μόρια του ανιχνευτή προσροφώνται. Καλά υποστρώματα θεωρούνται αυτά που προκαλούν ισχυρό συντονισμό πλασμονίων.

Στη βιβλιογραφία περιγράφονται δύο μηχανισμοί ενίσχυσης: ο ηλεκτρομαγνητικός και ο χημικός. Η πόλωση που επάγεται από το ηλεκτρικό πεδίο μονοχρωματικής ακτινοβολίας διέγερσης δίνεται από τη σχέση:

$$\vec{P} = \tilde{\alpha}_0 \vec{E}_0 \sin(\omega_i t) + \frac{\beta \vec{E}_0 s}{2} \{ \cos[(\omega_i - \omega_{01})t] + \cos[(\omega_i + \omega_{01})t] \} \quad (\text{σχέση 3.1})$$

Όπου ο πρώτος όρος με συχνότητα ω_i είναι αυτός που χαρακτηρίζεται ως ελαστική σκέδαση (Rayleigh), ενώ οι δύο επόμενοι όροι περιγράφουν τις συνιστώσες Stokes ($\omega_i - \omega_{01}$) και Antistokes ($\omega_i + \omega_{01}$) αντίστοιχα, της μη-ελαστικής σκέδασης Raman. Αν λάβουμε υπόψη μας τον όρο που αφορά τη μη-ελαστική σκέδαση Raman

$$\vec{P} = \frac{\beta \vec{E}_0 s}{2} [\cos \omega_i - \omega_{01} t - \cos \omega_i + \omega_{01} t]$$

Είναι φανερό ότι η ενίσχυση της σκεδαζόμενης έντασης επηρεάζεται από δυο παραμέτρους: το πλάτος \vec{E}_0 του τοπικού ηλεκτρικού πεδίου στην περιοχή του σκεδαζόμενου μορίου και το πλάτος διέγερσης, δηλαδή την παράγωγο πολωσιμότητας $\tilde{\alpha}$ του σκεδαζόμενου μορίου, ως προς την κανονική μεταβλητή της ενεργού κατά Raman διέγερσης:

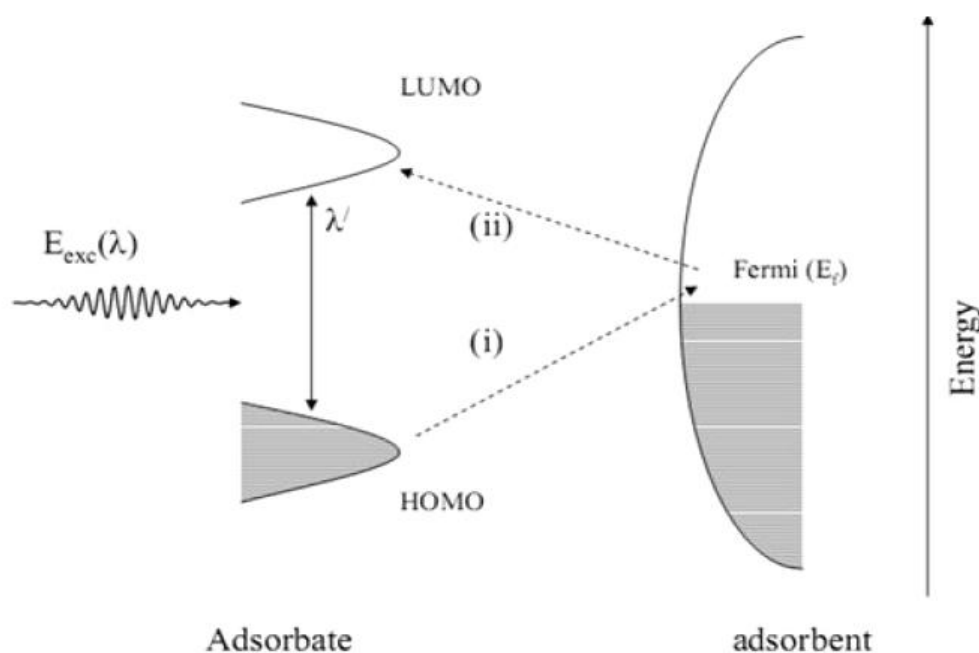
$$\beta = \left[\frac{\partial \tilde{\alpha}}{\partial Q_1} \Big|_{Q=0} Q_{01} \right] \quad (\text{σχέση 3.2})$$

Όπου Q δονητική συντεταγμένη που περιγράφει τη δόνηση ενός μορίου.

Η παρουσία μεταλλικών νανοδομών, σύμφωνα με τις επικρατέστερες αντιλήψεις επηρεάζει και τους δυο παράγοντες. Κατά τον ηλεκτρομαγνητικό μηχανισμό -ο οποίος είναι ο επικρατέστερος- όταν προσπίπτει ακτινοβολία στις μεταλλικές νανοδομές, τότε διεγείρονται τα επιφανειακά πλασμόνια με αποτέλεσμα να αυξάνει κατά πολλές τάξεις μεγέθους η ένταση του τοπικού ηλεκτρικού πεδίου ($\sim 10^{10}$ - 10^{18}). Αυτή η αύξηση του τοπικού πεδίου οφείλεται στο ότι οι μεταλλικές νανοδομές, λόγω της ταλάντωσης των πλασμονίων, καθίστανται νανοσκοπικές κεραίες ακτινοβολίας, όπου έχουν προσδεθεί τα σκεδαζόμενα μόρια.

Ο χημικός μηχανισμός, παρουσιάζει μεν ενδιαφέρον από φυσικής άποψης προσφέρει όμως μειωμένη ενίσχυση στη σκεδαζόμενη ένταση (μια με δυο τάξεις μεγέθους). Ο χημικός μηχανισμός επηρεάζει την παράγωγο της πολωσιμότητας και σχετίζεται με την δυνατότητα ανταλλαγής φορτίου ανάμεσα στις ηλεκτρονιακές καταστάσεις του μορίου και στη στάθμη Fermi της επιφάνειας στην οποία προσδένεται το μόριο. Το μόριο που προσδένεται στην επιφάνεια, αλληλεπιδρά με τα νανοσωματίδια με αποτέλεσμα τη μεταφορά φορτίου από το

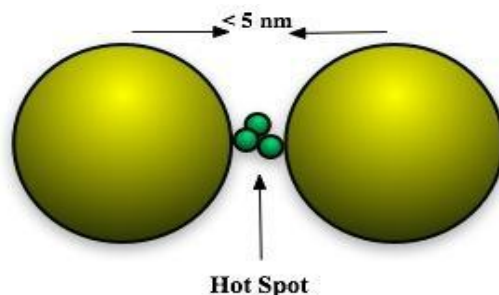
μόριο στις κενές στάθμες της μεταλλικής επιφάνειας ή αντίστροφα από κατειλημμένα ενεργειακά επίπεδα της επιφάνειας προς το μόριο [39,37].



Εικόνα 3.1: Διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων σύζευξης μορίου και συστήματος που προσδένεται. Το υψηλότερο κατειλημμένο (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital) και το χαμηλότερο μη κατειλημμένο (LUMO, Lowest Occupied Molecular Orbital) μοριακά τροχιακά του μορίου διευρύνονται σε καταστάσεις συντονισμού λόγω της αλληλεπίδρασης με την μεταλλική επιφάνεια. Με τα βέλη (i, ii) φαίνεται η πιθανή μεταφορά φορτίου. Το βέλος με τις διπλές άκρες δείχνει την ενδεχόμενη διαδικασία συντονισμού Raman και σχετίζεται με τις μοριακές καταστάσεις [39].

3.5 ΘΕΡΜΕΣ ΚΥΛΙΔΕΣ (HOT SPOTS)

Οι «θερμές κηλίδες» είναι περιοχές ισχυρού τοπικού ηλεκτρικού πεδίου που προκαλούν αυτές τις τεράστιες ενισχύσεις που παρατηρούνται στο SERS. Εντοπίζονται σε πολύ συγκεκριμένες θέσεις: στις επαφές ή τα κενά μεταξύ δύο ή περισσότερων νανοσωματιδίων που βρίσκονται πολύ κοντά μεταξύ τους και εμφανίζονται λόγω της γειτνίασης των «φορτίων ειδώλων» τα οποία επάγονται ως αποτέλεσμα των πλασματικών ταλαντώσεων που διεγείρει η προσπίπτουσα ακτινοβολία. Αυτά τα ηλεκτρομαγνητικά πεδία οδηγούν σε τεράστια ενίσχυση του σήματος Raman (παράγοντες ενίσχυσης από 10^4 έως 10^{14}), επιτρέποντας την ανίχνευση και ταυτοποίηση ακόμη και μεμονωμένων μορίων που διαφορετικά θα ήταν αδύνατο να ανιχνευθούν σε συνθήκες περιβάλλοντος [3].



Εικόνα 3.2: Μόρια οργανικής ουσίας παγιδευμένα μεταξύ νανοσωματιδίων που δημιουργούν ένα hot spot [39]

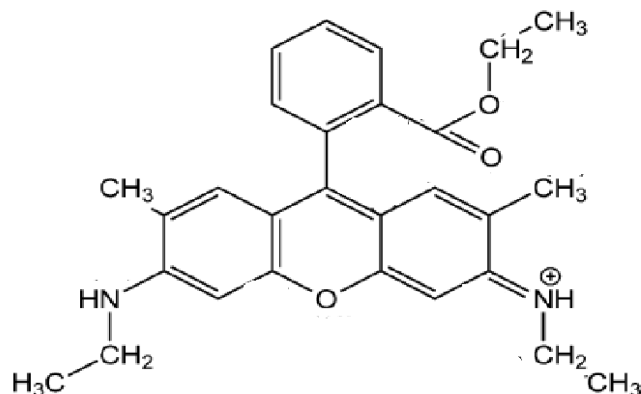
Το φαινόμενο αυτό είναι επίσης γνωστό ως συζευγμένος πλασματικός συντονισμός (Coupled Plasmon Resonance) και η κατανόηση των φυσικών ιδιοτήτων του βρίσκεται στο επίκεντρο για πιθανές μελλοντικές εφαρμογές των SERS [39].

3.6 ΡΟΔΑΜΙΝΗ

Η ροδαμίνη 6G (R6G) είναι οργανική βαφή (dye) της οικογένειας των ξανθινών, ουσία που χρησιμοποιείται εκτενώς ως μέσο για συντονισμό laser με δυνατότητα ρύθμισης σε ένα εύρος μήκων κύματος. Η επιστημονική της ονομασία είναι xanthylum, 9-[2-(ethoxycarbonyl)phenyl]-3,6-bis (ethylamino)- 2, 7-dimethyl-, chloride, εκπέμπει στην κόκκινη περιοχή του ορατού φάσματος και χρησιμοποιείται σαν αισθητήρας, ως μη γραμμικό οπτικό υλικό και σαν φωτοευαισθητοποιητής.

Η ροδαμίνη έχει μοριακό τύπο $C_{28}H_{13}N_2O_3Cl$ και μοριακό βάρος 479,02g/mol. Τη συναντάμε συχνά μέσα σε διάλυμα όπου το Cl συνδέεται ιοντικά με ένα από τα N και αποσπάται από το υπόλοιπο μόριο.

Το μόριο της ροδαμίνης παρουσιάζει διάφορους τρόπους δονήσεων, λόγω των ομάδων που περιέχει. Κάποιοι από αυτούς αποτελούν ενεργούς κατά Raman τρόπους, που αντιστοιχούν σε συγκεκριμένες κορυφές στο φάσμα Raman της ροδαμίνης. Λόγο της δομής του μορίου που φαίνεται και στην εικόνα, υπάρχουν πολλά ελεύθερα άκρα στα οποία μπορεί να προσδεθεί με μεταλλικά νανοσωματίδια ώστε να ενεργοποιηθεί κάποιος από τους δυο μηχανισμούς SERS.



Εικόνα 3.3: Χημική δομή της ροδαμίνης

Στο πείραμά μας, χρησιμοποιούμε τη ροδαμίνη ως ενεργό μόριο (probe). Μελετούμε τις κορυφές της, στα 612 cm^{-1} και 775 cm^{-1} , οι οποίες πιθανότατα οφείλονται σε δονήσεις του ξανθενίου και φαινολίου οι οποίες χαρακτηρίζονται από συμμετρικότητα και δίνουν έντονη ενίσχυση σε συνθήκες SERS [39].

3.7 ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΩΣ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ SERS (G-SERS)

Το γραφένιο έχει συνεχή ηλεκτρονικά ενεργειακά επίπεδα ξεκινώντας από το σημείο Dirac και αυτό το καθιστά δέκτη οποιασδήποτε ενέργειας διέγερσης. Η χρήση του γραφενίου για εξασθένιση ηλεκτρονικών και δονητικών διεγέρσεων, είναι ένας τομέας που τελευταία προσελκύει το ενδιαφέρον της έρευνας [51]. Όπως αναφέραμε και προηγουμένως, για την παρατήρηση του φαινομένου SERS είναι υπεύθυνοι δυο μηχανισμοί: ο H/M μηχανισμός όπου βασίζεται στην ενίσχυση του τοπικού ηλεκτρομαγνητικού πεδίου λόγω του πλάσμονικού συντονισμού, με ενίσχυση προσεγγιστικά ανάλογη με το $|E|^4$, και ο χημικός μηχανισμός, που βασίζεται στην μεταφορά φορτίου μεταξύ μορίων και υποστρώματος και στη χημική αλληλεπίδραση μορίου-μετάλλου.

Η ενίσχυση SERS που προκύπτει από το γραφένιο θα λέγαμε ότι οφείλεται στο χημικό μηχανισμό. Όταν μόρια μιας οργανικής ουσίας (στην περίπτωσή μας R6G) εναποτίθενται στο γραφένιο, τοποθετούνται παράλληλα στην επιφάνεια του γραφενίου λόγω της π-π διάταξης. Η διαμόρφωση αυτή καθιστά πολύ μικρή την απόσταση μεταξύ των μορίων και του γραφενίου, διευκολύνοντας κατά πολύ την άμεση μεταφορά φορτίου μεταξύ τους. Παλαιότερες μελέτες έχουν δείξει ότι μεταφορά φορτίου μπορεί να πραγματοποιηθεί μεταξύ γραφενίου και συγκεκριμένων μορίων. Η μεταφορά φορτίου θεωρείται μικρής εμβέλειας φαινόμενο που

συμβαίνει σε μοριακή κλίμακα έτσι ώστε η κυματοσυνάρτηση του μορίου και του μετάλλου να επικαλύπτονται. Πρόσφατη πειραματική μελέτη, δείχνει ότι η ενίσχυση στο γραφένιο προέρχεται κυρίως από το πρώτο στρώμα των μορίων ανιχνευτών (probe) και όχι τόσο από τα επακόλουθα στρώματα και η ενίσχυση Raman εξαρτάται από τη μοριακή διαμόρφωση που είναι σε επαφή με το γραφένιο. Το αποτέλεσμα αυτό μας δείχνει ότι η ενίσχυση λοιπόν, εξαρτάται πολύ και από την απόσταση μεταξύ των μορίων και του γραφενίου.

Παλαιότερες μελέτες έχουν δείξει ότι ο χημικός μηχανισμός κυριεύεται από την ενεργειακή διαφορά μεταξύ του επιπέδου Fermi του μετάλλου και της κατάστασης LUMO του μορίου. Αυτό δείχνει ότι μόρια τα οποία δείχνουν σημαντική σταθεροποίηση των χασμάτων HOMO-LUMO είναι πιθανό να έχουν ισχυρές χημικές ενισχύσεις. Εξαιτίας των ισχυρών π-π αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ενεργών (probe) μορίων και του υποστρώματος γραφενίου, θα περιμέναμε έναν ισχυρό χημικό μηχανισμό στο σύστημα του γραφενίου. Αυτό επιβεβαιώνεται και από πολλές μελέτες που παρατηρούν σημαντικές αλληλεπιδράσεις π-π μεταξύ ενός πλήθους μορίων και γραφενίου.

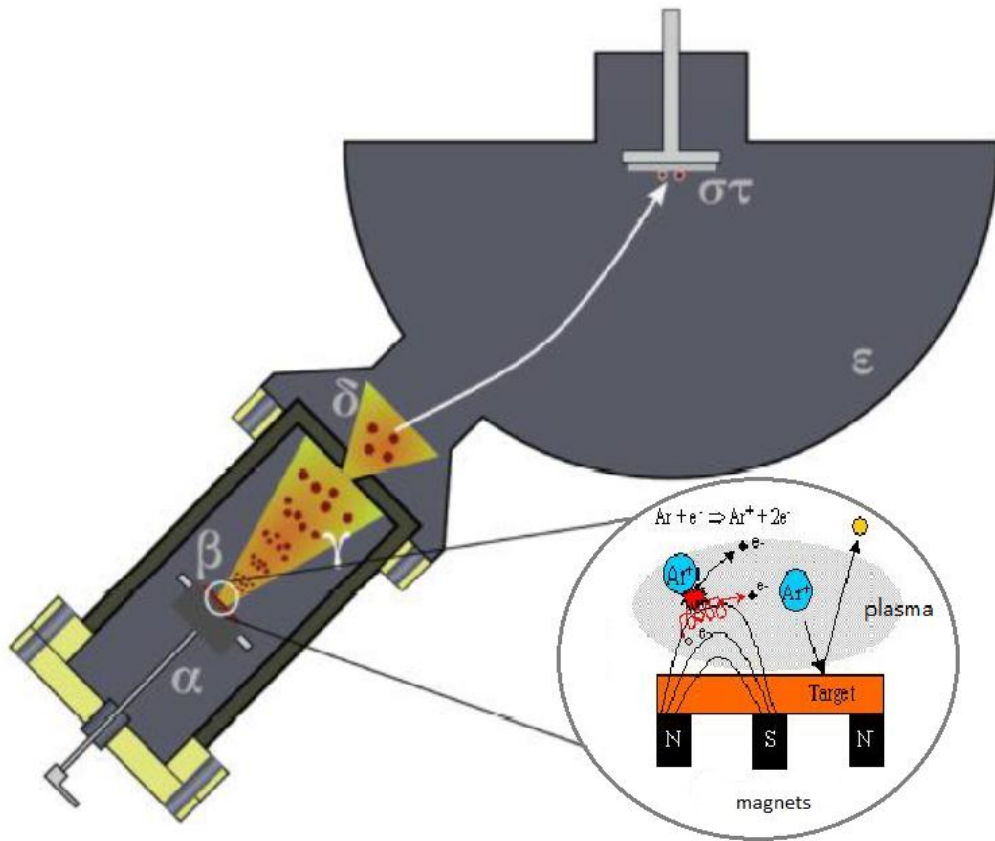
Ωστόσο, ο ηλεκτρομαγνητικός μηχανισμός είναι κοινώς αποδεχτό ότι αποτελεί τον κύριο μηχανισμό ενεργοποίησης SERS στις μεταλλικές νανοδομές. Το τοπικό ηλεκτρικό πεδίο κοντά στην νανοδομή ενισχύεται κατά πολλές τάξεις μεγέθους από τις πλασμαονικές ταλαντώσεις, που παράγουν ενίσχυση εντοπισμένη στην επιφάνεια του μετάλλου. Ο χημικός μηχανισμός συνεισφέρει ελάχιστα συγκριτικά με τον ηλεκτρομαγνητικό όσον αφορά στα μεταλλικά υποστρώματα. Στο τέλος, οι δυο μηχανισμοί ενίσχυσης συνδυάζονται και δίνουν την συνολική ενίσχυση SERS [19].

Επομένως, εισάγοντας το γραφένιο σαν υπόστρωμα, αναφερόμαστε πλέον σε ένα νέο είδος SERS, που ονομάζονται G-SERS (graphene mediated SERS). Εκτός από το ότι συνδυάζουν τους δυο μηχανισμούς ενίσχυσης, τα G-SERS παρέχουν και άλλα πλεονεκτήματα έναντι των κοινών SERS. Λόγο της επίπεδης διδιάστατης δομής του γραφενίου, παίρνουμε ένα πιο καθαρό σήμα Raman απαλλαγμένο από φαινόμενα φθορισμού της οργανικής ουσίας και φωταύγειας των μεταλλικών νανοδομών πετυχαίνοντας μείωση του θορύβου (αυξάνεται το κλάσμα Signal/Noise). Επιπλέον, εξασφαλίζεται μεγαλύτερη σταθερότητα σε πιθανή αλλοίωση που προέρχεται από την ακτινοβολία (photocarbonization - photobleaching) και είναι βιοσυμβατό υλικό, κατάλληλο για βιολογικές εφαρμογές. Καταλληλότερα ενεργά μόρια για ανίχνευση είναι εκείνα με σταθερούς π-π δεσμούς [55].

3.8 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

Για το συγκεκριμένο πείραμα χρησιμοποιήθηκε σύστημα ιοντοβολής με μαγνήτες (DC magnetron sputtering source) της εταιρίας Mantis Deposition LTV για την εναπόθεση των νανοσωματιδίων. Η τεχνική χαρακτηρίζεται ως PVD (Physical Vapor Deposition) και η μέθοδος ονομάζεται συσσωμάτωση μέσω αδρανούς αερίου (Inert Gas Aggregation).

Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου βασίζεται στον βομβαρδισμό του υλικού που θέλουμε να εναποθέσουμε με ιόντα αργού. Το σύστημα εναπόθεσης αποτελείται από δυο θαλάμους που συνδέονται μέσω ενός ανοίγματος. Στον θάλαμο εναπόθεσης τοποθετούμε το υπόστρωμα στο οποίο θα εναποτεθούν τα νανοσωματίδια και στον άλλο θάλαμο τοποθετούμε το υλικό προς εναπόθεση (στόχος). Εκεί βρίσκεται και μια DC magnetron πηγή που χρησιμοποιείται για την παραγωγή των νανοσωματιδίων. Η πίεση στο θάλαμο της εκκένωσης πλάσματος είναι της τάξης του 1.3×10^{-6} Torr, κατά την έναρξη της διαδικασίας, και φτάνει μέχρι 1.7×10^{-3} Torr, κατά την διάρκεια της εναπόθεσης. Το κενό εξασφαλίζεται με τον συνδυασμό μιας μηχανικής αντλίας περιστροφής και μιας στροβιλομοριακής αντλίας. Όταν λοιπόν επιτευχθεί αρκετά χαμηλή πίεση στο θάλαμο, εισάγεται με ελεγχόμενη ροή το Αργό (ή άλλο αδρανές αέριο). Στη συνέχεια, εφαρμόζουμε αρνητική τάση στο στόχο και λόγω της διαφοράς δυναμικού στο θάλαμο αυτό το αέριο που έχει γεμίσει το θάλαμο παράγει πλάσμα υψηλής ενέργειας και προσκρούει πάνω στο στόχο [37]. Λόγω της διαφοράς δυναμικού, ηλεκτρόνια φεύγουν από τις εξωτερικές στάθμες των μορίων του Αργού, αφήνοντας θετικά ιόντα, τα οποία προσελκύονται από την αρνητική τάση του στόχου και προσκρούουν πάνω του με ταχύτητα με αποτέλεσμα, να αποκολληθούν σωματίδια από το στόχο. Οι μαγνήτες τώρα που βρίσκονται στο θάλαμο του στόχου, παράγουν μαγνητικά πεδία υψηλής ενέργειας τα οποία παγιδεύουν τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στο θάλαμο της πηγής, αναγκάζοντας τα να συγκρουστούν με ιόντα Αργού τα οποία με τη σειρά τους ξαναπροσκρούουν στο στόχο. Με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται ο ρυθμός εναπόθεσης και η πιθανότητα ιονισμού του αερίου. Λόγω της υψηλής πίεσης στο θάλαμο του στόχου, τα αποκολλώμενα άτομα βρίσκονται σε μια ζώνη συμπίκνωσης και έχοντας αρκετά χαμηλή κινητική ενέργεια, ενώνονται το ένα με το άλλο (συσσωματώνονται), με αποτέλεσμα να αυξάνεται το μέγεθος τους. Τα σχηματισμένα νανοσωματίδια τελικά ωθούνται στο θάλαμο εναπόθεσης όπου υπάρχει χαμηλότερη πίεση και εκεί εναποθέτονται με ήπιο τρόπο στο υπόστρωμα [39].

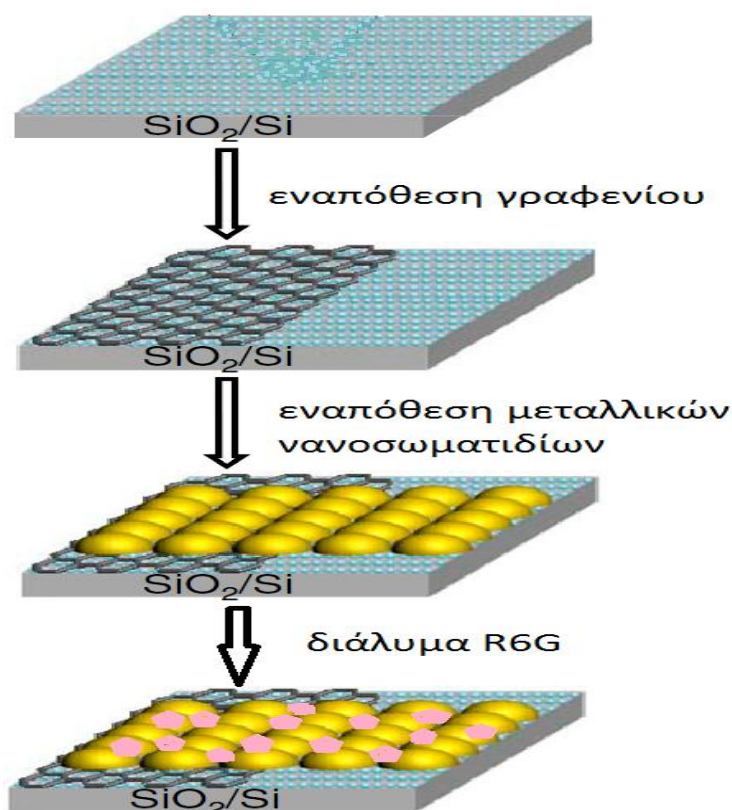


Εικόνα 3.4: Σχηματική αναπαράσταση συστήματος magnetron sputtering σε τομή. Αποτελείται από α) Βραχίονα ρύθμισης θέσης του στόχου, β) στόχος με τη διάταξη magnetron, γ) ζώνη συμπίκνωσης νανοσωματιδίων, δ) διάφραγμα εξόδου, ε) θάλαμος εναπόθεσης, στ) υπόστρωμα [31],[61]

Αφού εναποτέθηκαν τα νανοσωματίδια με την διαδικασία που περιγράφηκε οι φασματοσκοπικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο φασματόμετρο Micro-Raman, η λειτουργία του οποίου έχει περιγραφεί στην ενότητα 2.5.1. Για τη συγκεκριμένη σειρά μετρήσεων, η ισχύς της δέσμης του λέιζερ ήταν ~0.05 mW , το μήκος κύματος ήταν 514.5 nm, ο φακός που χρησιμοποιήθηκε ήταν X100 και το spot του λέιζερ 1μm.

3.9 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Η ανάπτυξη των δειγμάτων έγινε με την ίδια διαδικασία που περιγράφηκε στο κεφάλαιο 2. Σε καθαρό υπόστρωμα SiO_2/Si εναποτέθηκε γραφένιο με την μέθοδο της μηχανικής αποφλοιώσης γραφίτη. Η επιφάνεια του SiO_2/Si λοιπόν, αποτελείται από καθαρά τμήματα και από νησίδες γραφενίου σε διάφορα πάχη. Αφού το εμβαπτίσουμε σε προπανόλη για καθαρισμό, ακολούθως εναποθέτουμε μεταλλικά νανοσωματίδια μεγέθους 5-8 nm, με τη μέθοδο που περιγράψαμε στην **ενότητα 3.8**. Στο τελευταίο στάδιο, το εμβαπτίζουμε στο υλικό που επιλέξαμε ως ενεργό μόριο (probe), δηλαδή διάλυμα ροδαμίνης R6G σε μεθανόλη με συγκέντρωση της τάξης του 10^{-4} mol/L, για χρονικό διάστημα $t=10$ min. Έπειτα, αφήνουμε μερικά λεπτά το δείγμα σε συνθήκες περιβάλλοντος προκειμένου να εξατμιστεί φυσικά ο διαλύτης. Με αυτό τον τρόπο ολοκληρώνουμε την κατασκευή της δομής που θα μελετήσουμε στο φασματόμετρο micro-Raman.



Εικόνα 3.5: Κατασκευαστικά στάδια της δομής G-SERS που μελετήθηκε. Παρατηρούμε ότι το γραφένιο δεν έχει αναπτυχθεί σε όλη την επιφάνεια του SiO_2/Si . Μετρήσεις θα πραγματοποιηθούν και τις δυο περιοχές.

Αρχικά μελετήθηκαν δομές νανοσωματιδίων πλατίνας και στη συνέχεια αργύρου τα οποία έχει παρατηρηθεί ότι εξασφαλίζουν την μέγιστη ενίσχυση SERS.

3.10 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

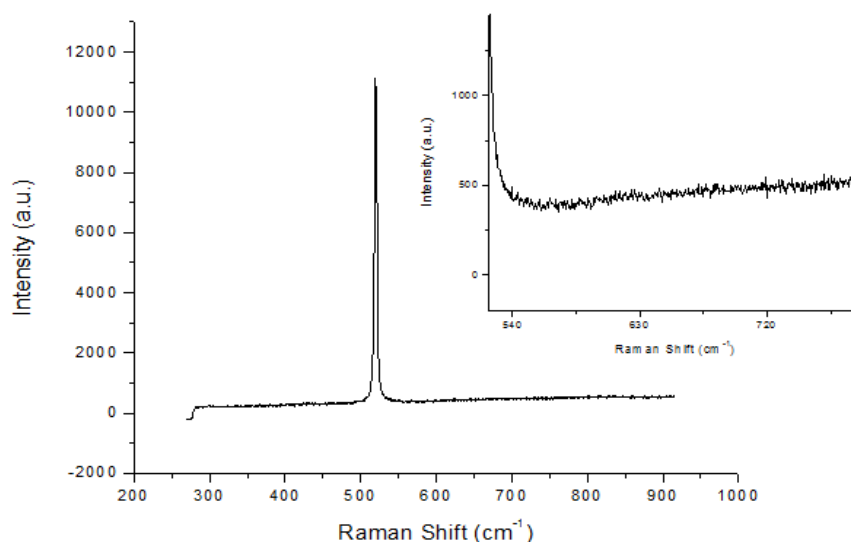
Το φαινόμενο SERS έχει μελετηθεί εκτενώς με στόχο να βελτιστοποιηθούν οι παράμετροι που εξασφαλίζουν τη μέγιστη δυνατή ενίσχυση. Πιο συγκεκριμένα, φαίνεται ότι παράγοντες όπως ο χρόνος εναπόθεσης των σωματιδίων, η τραχύτητα της επιφάνειας του δείγματος, η πόλωση, η διάρκεια έκθεσης του δείγματος στην ακτινοβολία του λέιζερ, η συγκέντρωση του αναλύτη (R6G) και ο χρόνος παραμονής του δείγματος στο διάλυμα παίζουν καθοριστικό ρόλο στην ενίσχυση που πετυχαίνουμε [37],[39]. Στην παρούσα εργασία, προσθέτουμε το υπόστρωμα γραφενίου σχηματίζοντας τη δομή G-SERS που περιγράψαμε στη ενότητα 3.9. Λαμβάνοντας ως δεδομένα τις βέλτιστες συνθήκες μέτρησης από την μελέτη των απλών SERS, μας ενδιαφέρει σε αυτή τη φάση να μελετήσουμε την αλληλεπίδραση του γραφενίου με τα διάφορα είδη νανοσωματιδίων και πως αυτό επηρεάζει την ενίσχυση που λαμβάνουμε. Ο χρυσός και το ασήμι είναι τα πιο δημοφιλή μέταλλα στον τομέα της ηλεκτρομαγνητικής ενίσχυσης, με τον μιν χρυσό να είναι πιο σταθερός (δεν οξειδώνεται σε συνθήκες περιβάλλοντος) και το δε ασήμι να επιτυγχάνεται μεγαλύτερη ενίσχυση [55]. Επιπλέον, θέλουμε να διαπιστώσουμε αν όντως παρουσία γραφενίου πετυχαίνουμε μεγαλύτερη ενίσχυση σε σχέση με τις απλές δομές SERS και κατά πόσο επηρεάζεται τελικά η ενίσχυση από την παρουσία γραφενίου με περισσότερα του ενός στρώματα. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σαρώνοντας ένα μεγάλο μέρος της περιοχής που μας ενδιαφέρει μετακινώντας το δείγμα με βήμα της τάξης του 0,5μm έτσι ώστε να έχουμε τη δυνατότητα να μελετήσουμε την εξάρτηση της έντασης SERS από την θέση που μετράμε. Επειδή τα νανοσωματίδια έχουν εναποτεθεί με τυχαίο τρόπο, μας ενδιαφέρει να δούμε αν αυτό επηρεάζει την ένταση που λαμβάνουμε σε δυο πολύ κοντινές μεταξύ τους περιοχές.

3.10.1 G-SERS ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΠΛΑΤΙΝΑΣ (Pt NPs)

Το γραφένιο αλληλεπιδρά διαφορετικά με τα διάφορα είδη νανοσωματιδίων, αν και λίγα γνωρίζουμε σχετικά με τη φύση των αλληλεπιδράσεων αυτών. Οι K.S. Subrahmanyam et al. σε δημοσίευσή τους [46], αναφέρουν ότι η ενέργεια αλληλεπίδρασης είναι αντιστρόφως ανάλογη της απόστασης μεταξύ γραφενίου και νανοσωματιδίων, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι αλληλεπιδράσεις αυτές οφείλονται κυρίως στις δυνάμεις Coulomb που αναπτύσσονται. Επιπλέον, διαπιστώνουν ότι κατά τις αλληλεπιδράσεις αυτές, εντονότερη

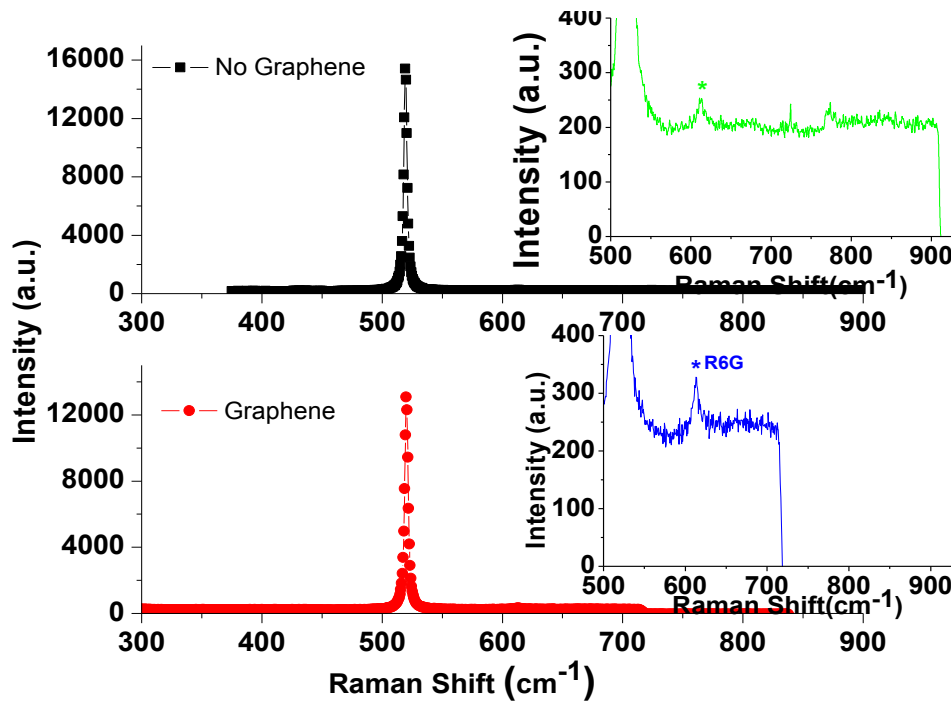
μεταφορά φορτίου παρατηρείται στο παλλάδιο (Pd) και λιγότερο έντονη στον χρυσό (Au). Στην παρούσα εργασία μελετάμε την αλληλεπίδραση δυο ευγενών μετάλλων, της πλατίνας και του αργύρου με το γραφένιο και πως αυτή επηρεάζει την ενίσχυση SERS που παρατηρείται στο φάσμα της ροδαμίνης.

Αρχικά να αναφέρουμε ότι εμβαπτίζοντας σε ροδαμίνη δείγμα SiO_2/Si (χωρίς μεταλλικά νανοσωματίδια) και έπειτα μετρώντας το φάσμα, οι κορυφές 612 cm^{-1} και 771 cm^{-1} δεν μπορούν να διακριθούν γεγονός που επιβεβαιώνει ότι οι οργανικές ουσίες δεν μπορούν εύκολα να μελετηθούν με τη φασματοσκοπία Raman.



Εικόνα 3.6: Φάσμα ροδαμίνης πάνω σε SiO_2/Si . Δεξιά, μεγέθυνση της περιοχής 540 cm^{-1} - 720 cm^{-1} . Η μόνη κορυφή που διακρίνεται είναι αυτή του πυριτίου στα 521 cm^{-1} .

Έχοντας το παραπάνω σαν αναφορά, μελετήσαμε δείγματα στα οποία έχουν εναποτεθεί νανοσωματίδια πλατίνας και σε κάποιες περιοχές του δείγματος νησίδες γραφενίου κάτω από τα νανοσωματίδια. Στην εικόνα 3.7 παρατηρούμε την διαφορά στην ενίσχυση που προκύπτει με το συνδυασμό γραφενίου και νανοσωματιδίων πλατίνας σε σχέση με την απουσία του γραφενίου.



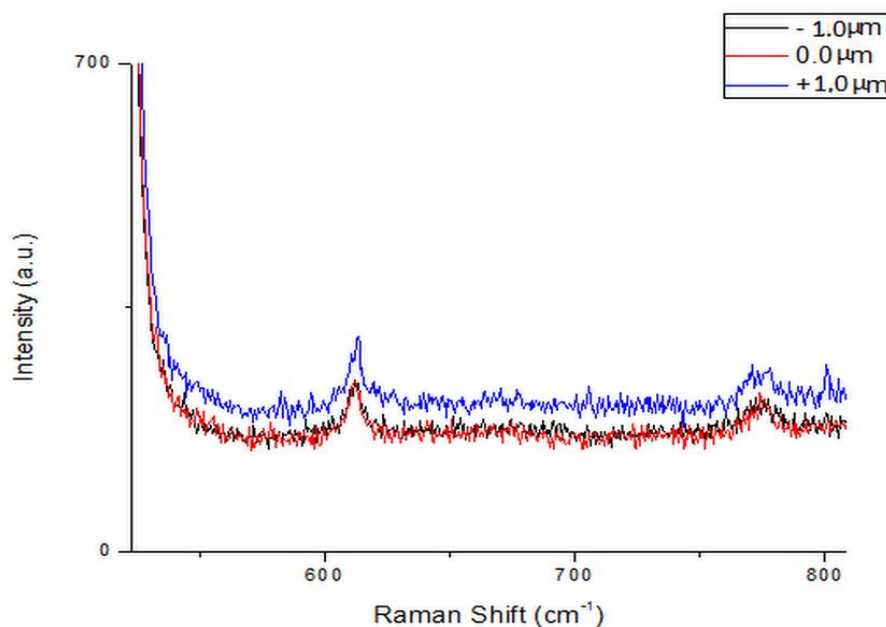
Εικόνα 3.7: Φάσματα Raman φαινομένου G-SERS. Μαύρο χρώμα: χωρίς την παρουσία γραφενίου (υπόστρωμα SiO₂/ Si), κόκκινο χρώμα: με την παρουσία γραφενίου. Δεξιά βλέπουμε το φάσμα σε μεγέθυνση στην περιοχή κοντά στα 612 cm⁻¹ που είναι η κορυφή της ροδαμίνης. Μπορούμε να διακρίνουμε την οριακή ενίσχυση της κορυφής παρουσία μονοστρωματικού γραφενίου.

Κατ' αρχήν, παρατηρούμε ότι παρουσία μόνο των νανοσωματιδίων πλατίνας η κορυφές 612 cm⁻¹ και 771 cm⁻¹ της ροδαμίνης έχουν ενισχυθεί με απόλυτη ένταση 42 a.u. και 39a.u. αντίστοιχα σε σχέση με την εικόνα που αυτές οι κορυφές παρουσιάζουν μηδενική απόλυτη ένταση. Οι μεγάλοι αυτοί παράγοντες ενίσχυσης αποδίδονται κατά κύριο λόγο στον ηλεκτρομαγνητικό μηχανισμό ενίσχυσης. Επειδή το μέγεθος των νανοσωματιδίων (~4-8nm) είναι κατά πολύ μικρότερο από το μήκος κύματος διέγερσης του λέιζερ, τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας των νανοσωματιδίων πλατίνας ταλαντώνονται συλλογικά. Οι συλλογικές αυτές ταλαντώσεις καλούνται εντοπισμένα επιφανειακά πλασμόνια (Localized Surface Plasmons, LSPs). Στο φαινόμενο της ενίσχυσης πιθανότατα συνεισφέρει και ο χημικός μηχανισμός καθώς υπάρχει μεταφορά φορτίου μεταξύ νανοσωματιδίων και ροδαμίνης [39].

Παρουσία μονοστρωματικού γραφενίου, η ένταση της κορυφής της ροδαμίνης στα 612 cm⁻¹ έχει σχεδόν διπλασιαστεί σε σχέση με την παρουσία μόνο των νανοσωματιδίων (I(G-SERS)/I(SERS) = 1,9). Η ενίσχυση αυτή δεν χαρακτηρίζεται ιδιαίτερα σημαντική οπότε θα την αποδίδαμε στο χημικό μηχανισμό. Τα νανοσωματίδια πλατίνας οργώνονται με διαφορετικό τρόπο στην επιφάνεια του γραφενίου από ότι στο SiO₂/Si, η επιφάνεια του γραφενίου είναι πιο λεία και σταθερή, γεγονός που συντελεί στη διαφοροποίηση της

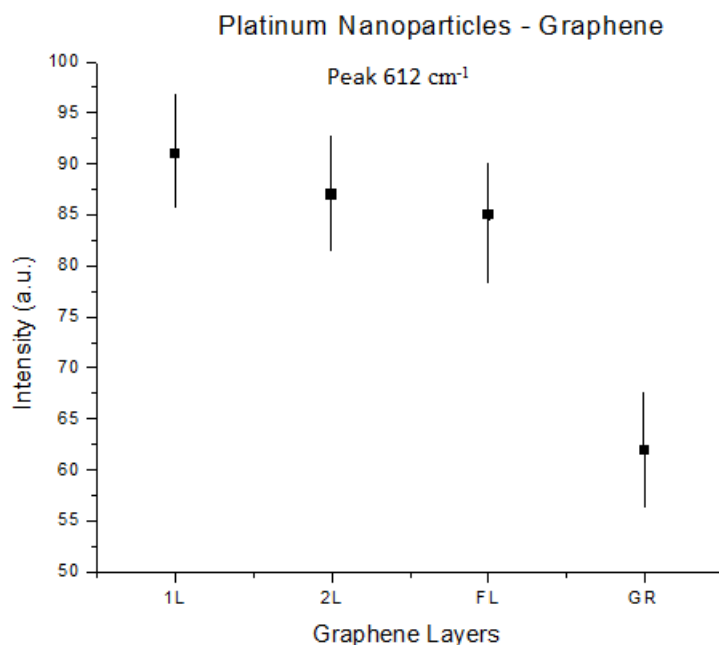
οργάνωσης των νανοδοματιδίων. Επιπλέον λόγω της διαμόρφωσης της η δομή αυτή, καθιστά πολύ μικρή την απόσταση μεταξύ των μορίων και του γραφενίου, διευκολύνοντας κατά πολύ την άμεση μεταφορά φορτίου μεταξύ τους. Ο μηχανισμός αυτός δρώντας αθροιστικά με τον ηλεκτρομαγνητικό μηχανισμό που διεγείρεται από τα νανοδοματίδια, οδηγεί σε αυτή την αισθητή ενίσχυση της κορυφής παρουσία του γραφενίου.

Σαρώνοντας τώρα περιοχή μονοστρωματικού γραφενίου, με βήμα 0.5 μm , παρατηρούμε ότι η ένταση των κορυφών παραμένει σταθερή. Το μέγεθος των νανοδοματιδίων 5-8 nm και η τυχαία κατανομή τους στο δείγμα θα λέγαμε ότι δικαιολογούν τη σταθερότητα αυτή. Από την άλλη, το μέγεθος των νησίδων μονοστρωματικού γραφενίου, δεν επέτρεπε σάρωση σε μεγάλη περιοχή. Επομένως, παρατηρήσαμε μεν μια σταθερότητα στην ένταση των κορυφών συναρτήσει της θέσης, απαιτείται δε περαιτέρω διερεύνηση, καθώς ενδέχεται το εύρος σάρωσης να μην είναι αντιπροσωπευτικό. Προηγούμενες μελέτες που αφορούν σε περιοδικές δομές SERS, αναφέρουν μια σαφή περιοδικότητα της έντασης των κορυφών της ροδαμίνης ως συνάρτηση της θέσης, η οποία μάλιστα εξαρτάται από την περιοδικότητα των δομών νανοδοματιδίων στην επιφάνεια του δείγματος και ως εκ τούτου από την συγκέντρωσή τους στο δείγμα [39].



Εικόνα 3.8: Ενδεικτικό φάσμα Raman που προκύπτει από σάρωση περιοχής μονοστρωματικού γραφενίου μήκους 2 μm .

Στη συνέχεια, μελετήσαμε την επίδραση των στρωμάτων γραφενίου στην ενίσχυση που λαμβάνουμε. Για το γραφένιο δύο στρωμάτων, δεν παρουσιάστηκε αισθητή μείωση στην ενίσχυση, όπως και στα τρία στρώματα. Όσο πλησιάζαμε προς το γραφίτη σε πάχος όμως, μειωνόταν αισθητά η ενίσχυση. Παρόλα αυτά, στον γραφίτη η ενίσχυση που παρατηρήθηκε ήταν και πάλι μεγαλύτερη, από εκείνη που λαμβάνουμε μόνο από τα νανοδομημένα.



Εικόνα 3.9: Διάγραμμα έντασης Raman συναρτήσει των στρωμάτων γραφενίου, από ένα στρώμα μέχρι το γραφίτη.

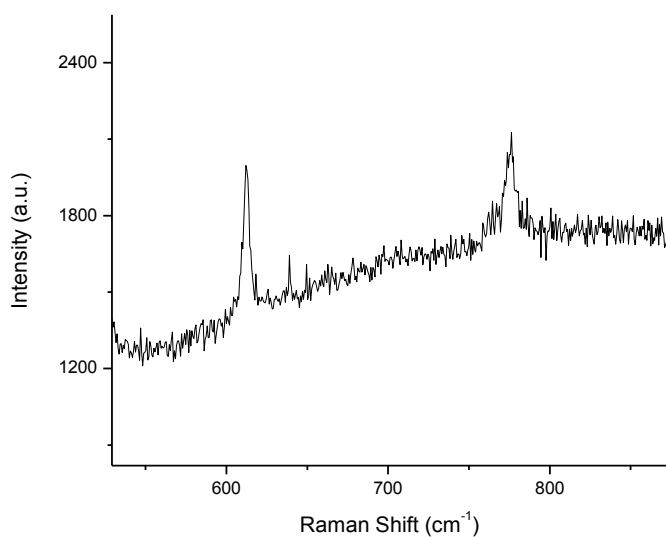
Σχετικά με την εξάρτηση της ενίσχυσης από τον αριθμό των στρωμάτων γραφενίου, οι Xi Ling et al. σε δημοσίευση τους [55], καταλήγουν επίσης στο συμπέρασμα ότι το μονοστρωματικό γραφένιο εξασφαλίζει την μέγιστη ενίσχυση και ότι πράγματι μειώνεται η ένταση όσο το πάχος αυξάνεται. Αναφέρουν σαν πιθανή εξήγηση τη διαφορά στο επιφανειακό δυναμικό που εισάγεται από το υπόστρωμα. Το φαινόμενο της p ενίσχυσης (doping) από το υπόστρωμα SiO₂/ Si, ίσως επηρεάζει τον χημικό μηχανισμό και άρα την ενίσχυση που παρατηρείται, απαιτείται όμως περαιτέρω έρευνα για ασφαλή συμπεράσματα.

Οι W. Xu et al. [55], έχουν ήδη μελετήσει το φαινόμενο G-SERS, ακολουθώντας διαφορετική διαδικασία. Αρχικά εναπόθεσαν στο SiO₂/ Si μόρια ροδαμίνης με θερμική εξάχνωση κενού (vacuum thermal evaporation) πάνω στα οποία εναποτέθηκε το γραφένιο με τη μέθοδο της μηχανικής αποφλοίωσης και τέλος πάνω από αυτή τη δομή, εναποτέθηκαν νανοδομημένα χρυσού ή αργύρου πάλι με θερμική εξάχνωση κενού. Η ενίσχυση που έλαβαν και από τα δύο είδη νανοδομημάτων είναι βελτιωμένη σε σχέση με την απουσία γραφενίου

και επίσης παρατηρούν καθαρότερο σήμα, με απουσία θορύβου που εισάγεται από φωταύγεια υποβάθρου και φθορισμό. Οι Jung et al. [21], διαπίστωσαν επίσης ότι η ευαισθησία στο σήμα Raman για απορροφούμενα και παρένθετα σωματίδια μειώνεται, όσο αυξάνεται το πάχος του γραφενίου και χαρακτηρίζουν τον γραφίτη σαν ένα ακατάλληλο υπόστρωμα. Τα μέχρι στιγμής αποτελέσματα θα μπορούσαμε να πούμε ότι έρχονται σε συμφωνία με τις διαπιστώσεις της βιβλιογραφίας, αν και σε μας, η μείωση του θορύβου δεν έγινε αισθητή, ίσως επειδή δε μελετήσαμε το φάσμα σε μεγάλο εύρος και επικεντρωθήκαμε στις κορυφές που μας ενδιαφέρουν.

3.10.2 G-SERS ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΑΡΓΥΡΟΥ (Ag NPs)

Τα νανοςωματίδια αργύρου χρησιμοποιούνται σε διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές όπως η κατάλυση, η οπτική, η ηλεκτρονική, η ιατρική κ.α. λόγω των εξαρτώμενων από το μέγεθος οπτικών, ηλεκτρικών και μαγνητικών ιδιοτήτων τους. Τα νανοςωματίδια αργύρου παρουσιάζουν την μεγαλύτερη ενίσχυση ανάμεσα στα μεταλλικά συστήματα που χρησιμοποιούνται για την μελέτη του φαινομένου SERS, ωστόσο η ενίσχυση αλλοιώνεται με την πάροδο του χρόνου λόγω της οξειδωσης [55]. Έχουν μελετηθεί από πολλές ερευνητικές ομάδες και τελευταία ενδιαφέρει πολύ η αλληλεπίδρασή τους με το γραφένιο. Οι C.Lui et al. [26], αναφέρουν την ισχυρή αλληλεπίδραση γραφενίου και νανοςωματιδίων αργύρου στην ανίχνευση και ταυτοποίηση μορίων αδενίνης μέσω των SERS, ενώ άλλες ερευνητικές ομάδες συνδυάζουν επίσης το γραφένιο με τα νανοςωματίδια αργύρου για την ανίχνευση άλλων ενεργών μορίων. Εμείς ακολουθώντας την ίδια διαδικασία με την προηγούμενη ενότητα, πραγματοποιήσαμε μετρήσεις σε δομές νανοςωματιδίων αργύρου με μονοστρωματικό γραφένιο.



Εικόνα 3.10: Φάσμα Raman δομής νανοσωματιδίων αργύρου και μονοστρωματικού γραφενίου

Έχουμε ενδείξεις ότι η τάξη μεγέθους της ενίσχυσης που πετυχαίνουμε με τη χρήση νανοσωματιδίων αργύρου είναι πολύ μεγαλύτερη από εκείνη της πλατίνας. Αυτό το συμπέρασμα ενισχύεται από τις μελέτες που αναφέρουν ότι τα νανοσωματίδια αργύρου παρουσιάζουν τις εντονότερες πλασματικές ταλαντώσεις και επομένως μεγαλύτερη ενίσχυση ανάμεσα στα μεταλλικά συστήματα που χρησιμοποιούνται για την μελέτη του φαινομένου SERS. Ωστόσο τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας στον τομέα αυτό, δεν παρουσίασαν επαναληψιμότητα επομένως δε μπορούν να θεωρηθούν έγκυρα. Πιθανή αιτία των προβλημάτων μέτρησης που αντιμετωπίσαμε είναι η μη αποτελεσματική εναπόθεση των νανοσωματιδίων λόγω πιθανής οξείδωσης του στόχου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

4.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία, συνθέσαμε γραφένιο με τη μέθοδο της μηχανικής αποφλοιώσης του γραφίτη. Με χρήση κολλητικής ταινίας, ο γραφίτης διαχωρίστηκε σε λεπτότερα στρώματα τα οποία μεταφέρθηκαν στην επιφάνεια ενός δισκίου SiO_2/Si πάχους ~ 285 nm. Στην προσπάθεια μας να βελτιώσουμε το ποσοστό μονοστρωματικού γραφενίου που παίρνουμε με τη μέθοδο αυτή, δοκιμάσαμε να χρησιμοποιήσουμε διαφορετικά είδη γραφίτη, μεταβάλλαμε το πάχος του οξειδίου προκειμένου να πετύχουμε την βέλτιστη αντίθεση στο οπτικό μικροσκόπιο, εφαρμόσαμε πλάσμα οξυγόνου προκειμένου να μεταβάλλουμε την απορροφητικότητα της επιφάνειας του SiO_2/Si και πειραματιστήκαμε με τον τρόπο καθαρισμού των δειγμάτων. Τα συμπεράσματά που καταλήξαμε σχετικά με την διαδικασία είναι τα εξής:

- Το βέλτιστο πάχος οξειδίου προκειμένου να πετύχουμε τη μέγιστη αντίθεση στο οπτικό μικροσκόπιο είναι ~ 280 nm
- Το μεγαλύτερο ποσοστό δειγμάτων μονοστρωματικού γραφενίου κατάλληλων διαστάσεων (της τάξης του $\sim 15\%$) λήφθηκε χρησιμοποιώντας graphene flakes μήκους 25-30 mm, τα οποία εξασφαλίζουν μια μέση επιφάνεια μονοστρωματικού γραφενίου $10 \mu\text{m}^2$.
- Ένας καλός αριθμός επαναλήψεων στη διαδικασία διαχωρισμού των φύλλων γραφίτη είναι 5 έως 10 φορές, καθώς με λιγότερες επαναλήψεις δεν μπορούμε να πετύχουμε το επιθυμητό πάχος γραφενίου, ενώ οι περισσότερες επαναλήψεις οδηγούν σε μικρότερα κομμάτια και περισσότερα υπολείμματα της κολλητικής ταινίας.

Ακολούθησε οπτικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων με οπτικό μικροσκόπιο, όπου παρατηρήσαμε ότι το μονοστρωματικό γραφένιο είναι δυσδιάκριτο και εμφανίζεται σαν μια ελαφριά σκιά στην ρόζ επιφάνεια του SiO_2/Si . Χρησιμοποιήσαμε AFM προκειμένου να μελετήσουμε τη μορφολογία και να επιβεβαιώσουμε ότι το πάχος του μονοστρωματικού γραφενίου είναι ~ 0.2 nm. Τον ακριβή αριθμό των στρωμάτων γραφενίου στα δείγματα μας, τον επιβεβαιώσαμε μέσω της φασματοσκοπίας micro-Raman, η οποία εκτός από ποσοτικές πληροφορίες μας παρείχε και ποιοτικές, καθώς ανιχνεύει ενδεχόμενες ατέλειες στο δείγμα. Τέλος, μελετήθηκε η ηλεκτρική συμπεριφορά των δειγμάτων μας όπου η μέση αντίσταση που

υπολογίστηκε ήταν τις τάξης των $\sim 30\text{k}\Omega$, η αγωγιμότητα $\sim 4\text{ S/cm}$ και ο κυρίαρχος μηχανισμός αγωγιμότητας ήταν ο μηχανισμός Poole Frenkel.

Τα δείγματα που κατασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν, εφαρμόστηκαν στην συνέχεια σε συνδυασμό με μεταλλικά νανοσωματίδια σαν υπόστρωμα, στην μελέτη των SERS. Στην επιφάνεια των δειγμάτων γραφενίου, εναποτέθηκαν νανοσωματίδια πλατίνας και πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις micro-Raman προκειμένου να μελετήσουμε την ενίσχυση που εξασφαλίζει η δομή αυτή στις κορυφές του φάσματος μιας ενεργής ουσίας, της ροδαμίνης (R6G). Στη βιβλιογραφία προτείνεται επίσης το γραφένιο σαν υπόστρωμα, στις περιπτώσεις που έχουμε να κάνουμε με ισχυρή φωταύγεια υποβάθρου, στα δικά μας δείγματα ωστόσο δεν παρατηρήσαμε κάποια αισθητή διαφορά. Τα συμπεράσματα που καταλήξαμε ήταν τα εξής:

- Διαπιστώσαμε ότι το γραφένιο είναι κατάλληλο υπόστρωμα SERS για να εντοπίζουμε μόρια της ροδαμίνης σε συγκεντρώσεις της τάξης του $\sim 10^{-4}\text{ mol/L}$.
- Η ενίσχυση που επιτυγχάνεται με τον συνδυασμό μονοσωματικού γραφενίου και νανοσωματιδίων πλατίνας είναι διπλάσια της ενίσχυσης που εξασφαλίζεται απουσία του γραφενίου.
- Με την αύξηση των στρωμάτων γραφενίου σαν υπόστρωμα, η ενίσχυση μειώνεται, ωστόσο ακόμα και στον γραφίτη παραμένει βελτιωμένη σε σχέση με το υπόστρωμα SiO_2/Si .
- Σε εναπόθεση νανοσωματιδίων αργύρου αντί πλατίνας, όπου αναμενόταν εντονότερο φαινόμενο SERS, δεν καταφέραμε να έχουμε επαναληψιμότητα στα αποτελέσματα μας, επομένως απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση.

Η εφαρμογή του γραφενίου στο φαινόμενο SERS μπορεί να προσφέρει εκτός από ουσιαστικότερη μελέτη και κατανόηση των ιδιοτήτων του γραφενίου και των μηχανισμών SERS, και έναν τρόπο να βελτιώσουμε την ευαισθησία των SERS μεταλλικών σωματιδίων καθώς, δεν αλλοιώνει την ηλεκτρομαγνητική ενίσχυση που προέρχεται από τα νανοσωματίδια αντίθετα προσφέρει επιπρόσθετη ενίσχυση που οφείλεται σε ισχυρότερη αλληλεπίδραση κατά τον χημικό μηχανισμό.

4.2 ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Οι προκλήσεις που προκύπτουν από τη μελέτη του γραφενίου είναι ανεξάντλητες και δημιουργούν συνεχώς νέα πεδία έρευνας που είναι αδύνατο να απαριθμήσει κανείς, πόσο μάλλον στα πλαίσια μιας εργασίας.

Ο προσανατολισμός της έρευνας που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, ήταν κυρίως στη βελτιστοποίηση της μεθόδου σύνθεσης του γραφενίου, στο χαρακτηρισμό του και την εφαρμογή του υλικού αυτού σαν υπόστρωμα στη μελέτη του φαινομένου SERS. Το ποσοστό μονοστρωματικού γραφενίου που παίρνουμε δεν θεωρείται ικανοποιητικό, οπότε κρίνεται σκόπιμο να συνεχιστεί η προσπάθεια βελτίωσης του, δοκιμάζοντας σχολαστικότερο καθαρισμό των δειγμάτων πριν την εναπόθεση ή κάποια παραλλαγή της συγκεκριμένης μεθόδου. Τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων επίσης επιδέχονται βελτίωσης με τη χρήση τεσσάρων αντί δύο επαφών εφόσον το μέγεθος του γραφενίου το επιτρέψει. Επίσης, δεν μπορέσαμε να επιτύχουμε λειτουργία τρανζίστορ στα δείγματά μας, πράγμα που θα μπορούσε να επιτευχθεί με p νόθευση του υποστρώματος SiO_2/Si . Τέλος, θα ήταν σκόπιμο να συνεχιστεί η έρευνα στον τομέα των G-SERS, μελετώντας εκτενώς την αλληλεπίδραση αργύρου και γραφενίου. Θα είχε ενδιαφέρον εκτός από την τυχαία κατανομή των νανοσωματιδίων στο δείγμα να εξεταστεί και η χρήση οργανωμένων δομών, που στα κοινά SERS έχουν οδηγήσει σε καλύτερη απόδοση [39]. Το γραφένιο επιπλέον, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για ανίχνευση μέσω της φασματοσκοπίας *micro-Raman* και άλλων βιολογικών ουσιών πέραν της ροδαμίνης, θέτοντας τα θεμέλια για την ευρύτερη χρήση του στον τομέα των αισθητήρων.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] M. J. Allen, V. C. Tung, and R.B. Kaner, *Honeycomb Carbon: A Review of Graphene*, *Chem. Rev.*, **110**, 132–145 (2010)
- [2] E.Y. Andrei, G. Li and X. Du, *Electronic properties of graphene: a perspective from scanning tunneling microscopy and magnetotransport*, *Rep. Prog. Phys.* **75** 056501 (47pp) (2012)
- [3] K.Arya and R.Zeyher, *Theory of Surface Enhanced Raman Scattering*, Springer-Verlag, NY (1984)
- [4] P. Avouris, *Graphene: Electronic and Photonic Properties and devices*, *Nano Lett.*, **10**, 4285–4294 (2010)
- [5] M.Baclayron, W.Roos, G.Wuite, G.J.L Wuite., “*Sampling Protein form and Function with the Atomic Force Microscopy*”, *Molecular cellular proteomics*, **9** 1678-1688. (2010)
- [6] P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, A. K. Geim, *Making graphene visible*, arXiv:07050259v2 (2007)
- [7] M. Bruna and S. Borini, *Optical constants of graphene layers in the visible range*, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 031901 (2009)
- [8] J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, A. M. van der Zande, J. M., H. G. Parpia Craighead and McEuen P L *Impermeable atomic membranes from graphene sheets*, *Nano Lett.* **8** 2458 (2008)
- [9] R.K. Chang, T.E. Furtak, *Surface Enhanced Raman Scattering*, Plenum Press: NY (1982)
- [10] J.-H. Chen, C. Jang, M. Ishigami, S. Xiao, E. D. Williams, and M. S. Fuhrer, *Diffusive Charge Transport in Graphene on SiO₂*, Department of Physics, University of Central Florida
- [11] M. S. Dresselhaus,, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, and R. Saito *Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy*, *Nano Lett.*, **10**, 751–758 (2010)
- [12] A.Eckmann, A. Felten, A. Mishchenko, L. Britnell, R. Krupke, K. S. Novoselov and C. Casiraghi, *Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy*, *Nano Lett.* **12**, 3925–3930 (2012)
- [13] A. C. Ferrari,,J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, *Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers*, *PhysRL* **97**, 187401 (2007)
- [14] R. H. Fowler and L. Nordheim, “*Electron emission intense field*”, *Proc. Roy. Soc. London*, Vol. A119, p. 173, (1928)

- [15] S. D. Ganichev, E. Ziemann, and W. Prettl, I. N. Yassievich, A. A. Istratov and E. R. Weber, *Distinction between the Poole-Frenkel and tunneling models of electric-field-stimulated carrier emission from deep levels in semiconductors*, Physical Review B Vol 61, No 15 (2000)
- [16] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *The Rise of Graphene*, Review, Nature Materials, vol 6, 183-191, (2007)
- [17] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold, and L. Wirtz, *Spatially Resolved Raman Spectroscopy of Single- and Few-Layer Graphene*, Nano Lett., Vol. 7, No. 2, (2007)
- [18] J. Gong, *Graphene-Synthesis, characterization, properties and applications*, Intech, Croatia (2011)
- [19] Q. Hao, B. Wang, J. A. Bossard, B. Kiraly, Y. Zeng, I-K. Chiang, L. Jensen, D. H. Werner, and T. J. Huang, *Surface-Enhanced Raman Scattering Study on Graphene-Coated Metallic Nanostructure Substrates*, dx.doi.org/10.1021/jp209821g | J. Phys. Chem (2012)
- [20] S. Jombert, K. S. Coleman, D. Wood, M. C. Petty, and D. A. Zeze, *Poole–Frenkel conduction in single wall carbon nanotube composite films built up by electrostatic layer-by-layer deposition*, Journal of Applied Physics 104, 094503 (2008)
- [21] N. Jung, Andrew, C. Crowther, N. Kim, P. Kim and L. Brus, *Raman Enhancement on Graphene: Adsorbed and Intercalated Molecular Species*, acsnano, VOL. 4, NO. 11, 7005–7013, (2010)
- [22] M. Katsnelson, *Graphene: Carbon in two dimensions*, Materials Today, volume 10, number 1-2, (2007)
- [23] O. Leenaerts, H. Peelaers, A. D. Hernández-Nieves, B. Partoens, and F. M. Peeters, *First-principles investigation of graphene fluoride and graphane*, Physical reviews B 82, 195436 (2010) (activation energy)
- [24] M. Lenzlinger and E. H. Snow, “Fowler - Nordheim tunneling in thermally grown SiO₂”, Appl. Phys., Vol. 40, p. 278, (1969)
- [25] X. Ling, L. Xie, Y. Fang, H. Xu, H. Zhang, J. Kong, M. S. Dresselhaus, J. Zhang, and Z. Liu, *Can Graphene be used as a Substrate for Raman Enhancement?*, DOI: 10.1021/nl903414x, Nano Lett. (2010)
- [26] C. Y. Liu, K.-C. Liang, W. Chen, C. Tu, C. Liu, and Y. Tzeng, *Plasmonic coupling of silver nanoparticles covered by hydrogen-terminated graphene for surface-enhanced Raman spectroscopy*, Optics Express 17092 / Vol. 19, No. 18, (2011)
- [27] W. Liu, J. Wei, X. Sun, and H. Yu, *Review A Study on Graphene—Metal Contact*, Crystals, 3, 257-274, (2013)

- [28] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Raman spectroscopy in graphene*, Physics Reports 473 51_87 (2009)
- [29] N D Mermin and H Wagner, *Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic Heisenberg modes*, Phys. Rev. Lett. **17** 1133 (1966)
- [30] F. Molitor, *Electronic properties of graphene nanostructures*, Diss.ETH No. 19153 (2010)
- [31] Π.Μπούσουλας, *Ανάπτυξη, χαρακτηρισμός και επίδραση ακτινοβολίας σε μη-πτητικές μνήμες μεταλλικών και ημιαγώγιμων νανοκρυστάλλων*, Μεταπτυχιακή Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, (2012)
- [32] K. Nagashio, T. Nishimura, K. Kita and A. Toriumi, *Contact resistivity and current flow path at metal/graphene contact*, Department of Materials Engineering, The University of Tokyo (2010)
- [33] P. Nemes-Incze, Z. Osvath, K. Kamara, L.P. Biro, *Anomalies in thickness measurements of graphene and few layer graphite crystals by tapping mode atomic force microscopy*, Carbon 4 61435 –1442, (2008)
- [34] D. Nezich¹, A. Reina and J. Kong, *Electrical characterization of graphene synthesized by chemical vapor deposition using Ni substrate*, Nanotechnology 23 015701, (2012)
- [35] K. S. Novoselov, *Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland*, Reviews of modern physic, Vol 83, (2011)
- [36] M. Palumbo¹, K. U. Lee, B. T. Ahn, A. Suri, K. S. Coleman, D. Zeze, D. Wood, C. Pearson and M C Petty, *Electrical investigations of layer-by-layer films of carbon nanotubes*, Journal of Appl. Phys. 39 (2006) (i-v metriseeis)
- [37] Ν.Παντίσκος, *Υπόστρωμα SERS νανοσωματιδίων αργύρου - Φαινόμενα γήρανσης, χρόνου εναπόθεσης, θερμικής ανόπτωσης*, Μεταπτυχιακή Εργασία, ΣΕΜΦΕ ΕΜΠ, (2011)
- [38] Σ. Παπαζογλου, *Διεργασίες laser στο γραφένιο*, Μεταπτυχιακή Εργασία, ΣΕΜΦΕ ΕΜΠ(2013)
- [39] Μ.Παναγοπούλου, *Ανάπτυξη υποστρωμάτων SERS μέσω αυτό-οργάνωσης νανοσωματιδίων αργύρου σε περιοδικές δομές*, Μεταπτυχιακή Εργασία, ΣΕΜΦΕ ΕΜΠ,(2011)
- [40] C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam, and A. Govindaraj, *Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial*, Angew. Chem. Int. Ed., 48, 7752 – 7777 (2009)
- [41] Σ.Σαραντοπούλου, *Υπολογιστική μελέτη του γραφενίου από πρώτες αρχές*, μεταπτυχιακή εργασία ΣΕΜΦΕ, ΕΜΠ (2012)
- [42] Χ. Σαργέντης, *Ανάπτυξη, χαρακτηρισμός και μελέτη μεταλλικών νανοκρυστάλλων στη διεπιφάνεια SiO₂ / HfO₂ με εφαρμογή σε δομές στοιχείων μνήμης*, Διδακτορική Διατριβή, ΣΗΜΜΥ – ΕΜΠ, (2007)

- [43] F. Schedin, E. Lidorikis, A. Lombardo, V. G. Kravets, A. K. Geim, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov and A. C. Ferrari, *Surface Enhanced Raman Spectroscopy of Graphene*, (2010)
- [44] G W Semenoff , *Condensed matter simulation of a three-dimensional anomaly*, *Phys. Rev. Lett.* **53** 2449(1984)
- [45] P. Seneor , B. Dlubak , M.-B. Martin , A. Anane , H. Jaffres , and A. Fert , *Spintronics with graphene*, *Mrs Bulletin*, Vol 37 (2012)
- [46] K.S. Subrahmanyam, Arun K. Manna, Swapan K. Pati *, C.N.R. Rao *A study of graphene decorated with metal nanoparticles* *Chemical Physics Letters* 497 70–75 (2010)
- [47] K. Tahy, T. Fang, P. Zhao, A. Konar, C. Lian, H. (G.) Xing, M. Kelly and D. Jena, *Graphene Transistors*, University of Notre Dame, USA
- [48] M. Young, *Οπτική και λέιζερ*, Πανεπιστημιακές εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα (2008)
- [49] A. Venugopal, J. Chan, X. Li, C. W. Magnuson, W. P. Kirk, L. Colombo, R. S. Ruoff, and E. M. Vogel, *Effective mobility of single-layer graphene transistors as a function of channel dimensions*, *J. Appl. Phys.* 109, 104511 (2011)
- [50] P R Wallace , *The band theory of graphite* , *Phys. Rev.* 71 622 (1947)
- [51] Y. Wang, Z. Ni, H. Hu, Y. Hao, C. P. Wong, T. Yu, J. TL Thong and Z. Xiang Shen, *Gold on graphene as a substrate for SERS study*
- [52] H. Watanabe, N. Hayazawa, Y. Inouye and S. Kawata, *DFT Vibrational Calculations of Rhodamine 6G Absorbed on Silver: Analysis of Tip-Enhanced Raman*, *J. Phys. Chem. B.* Vol 109, No 11 (2005)
- [53] F. Xia, V. Perebeinos, Y. Lin, Y. Wu and P. Avouris, *The origins and limits of metal-graphene junction resistance*, *Nature Nanotechnology* Vol 6 , (2011)
- [54] F. Xia, D. B. Farmer, Y. Lin, and P. Avouris, *Graphene, Field-Effect Transistors with High On/Off Current Ratio and Large Transport Band Gap at Room Temperature*, *Nano Lett.* 10, 715-718 ,(2010)
- [55] W. Xu, X. Ling, J. Xiao, M. S. Dresselhaus, J. Kong, H. Xu, Z. Liu, and J. Zhang, *Surface enhanced Raman spectroscopy on a flat graphene surface*, *pnas*, vol. 109 , no. 24 , 9281–9286 (2012)
- [56] *Poole - Frenkel conduction in amorphous solids*, *Philosophical Magazine*, Hill, Robert M., 23:181, 59 – 86, (1971)
- [57] Sam Vaziri, *Fabrication and Characterization of Graphene Field Effect Transistors*, Master Thesis, Royal Institute of Technology (KTH) (2011)
- [58] <http://www.chemistry.ccsu.edu/glagovich/teaching/311/content/bond/bondhybrid.html>

[59] http://www.cleanroom.byu.edu/color_chart.parts/sio2_chart.jpg

[60] <http://www.materials.uoc.gr/el/undergrad/courses/ETY482/notes/manufacturing.pdf>

[61] <http://lrmmps.utbm.fr/index.php?!lang=en&pge=30>

[62] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, S. Seal, *Graphene based materials: Past, present and future*, Elsevier, Progress in Materials Science 56 1178–1271 (2011)

[63] V.E.Dorgan, *Mobility and saturation velocity in graphene on silicon oxide*, Master Thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign, (2010)