

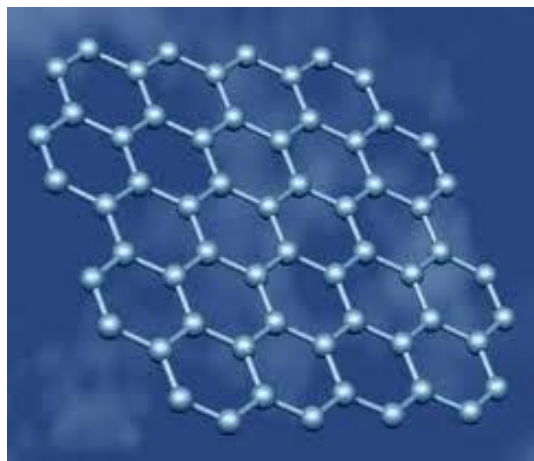


ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

**ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

**Χαρακτηρισμός Στρωμάτων Γραφενίου που
παρασκευάστηκαν μέσω Μικρομηχανικής Αποφλοίωσης
Γραφίτη**



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Φιλατζικιώτη Αναστασία - Σοφία

Επιβλέπων καθηγητής: **Τσουκαλάς Δημήτριος**

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, 2014



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

**ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

**Χαρακτηρισμός Στρωμάτων Γραφενίου που
παρασκευάστηκαν μέσω Μικρομηχανικής Αποφλοίωσης
Γραφίτη**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Φιλατζικιώτη Αναστασία - Σοφία

Παρουσιάστηκε δημόσια, εξετάστηκε και εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή

Ράπτης Ιωάννης – Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Τσουκαλάς Δημήτριος – Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Ζεργιώτη Ιωάννα – Αν. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Αθήνα, 2014

Copyright © Φιλατζικιώτη Αναστασία – Σοφία, 2014

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ' ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση ότι αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν στη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό ή άλλο σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Στους γονείς μου, Ιωάννη και Αρχοντούλα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας στη Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, θα ήθελα, αρχικά, να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Δημήτριο Τσουκαλά, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου τη συγκεκριμένη εργασία. Τον ευχαριστώ επίσης, για την καθοδήγηση και τις στοχευμένες παρατηρήσεις του κατά τη διάρκεια εκπόνησής της. Θα ήθελα εξίσου να ευχαριστήσω τον καθηγητή Ιωάννη Ράπτη, για την εξαιρετική συνεργασία, το ενδιαφέρον, την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και την προθυμία του όλο αυτό το διάστημα.

Δε θα μπορούσα να παραλείψω την πολύτιμη στήριξη και βοήθεια όλων των μελών της ερευνητικής ομάδας, οι οποίοι βρίσκονταν δίπλα μου καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων και της συγγραφής της εργασίας. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Λαρίου Ειρήνη και τους υποψήφιους Διδάκτορες: Παναγοπούλου Μαριάνθη, Σταθόπουλο Σπύρο και Μπούσουλα Παναγιώτη.

Θα ήθελα στη συνέχεια, να ευχαριστήσω θερμά τους γονείς μου, Γιάννη και Αρχοντούλα, για τη στήριξη, την κατανόηση και την ενθάρρυνση που μου έδειξαν καθ' όλη τη διάρκεια των φοιτητικών μου χρόνων.

Ιδιαίτερα σημαντική ήταν η ηθική στήριξη και κατανόηση των φίλων μου, και ιδιαίτερα του Χρήστου. Τέλος, ευχαριστώ τη φίλη μου Χαρά, η οποία τόσο από κοντά όσο και από μακριά, είναι στο πλευρό μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Βασικό αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η σύνθεση γραφενίου με τη μέθοδο της μικρομηχανικής αποφλοίωσης και ο χαρακτηρισμός του. Επιπλέον, μελετάται η συμπεριφορά γραφενίου ενός και δύο στρωμάτων σε χαμηλές θερμοκρασίες. Στη συνέχεια, σχηματίζεται μια διάταξη τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (FET) και παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος τάσης.

Η μικρομηχανική αποφλοίωση γίνεται διαχωρίζοντας τα γραφιτικά φύλλα με τη χρήση scotch tape. Το γραφένιο συντίθεται στην επιφάνεια καθαρού υποστρώματος 285 ή 300 nm SiO₂/Si .

Μετά τη σύνθεση του γραφενίου, ακολουθεί η χρήση οπτικού μικροσκοπίου για μία προσεγγιστική εικόνα του αριθμού των στρωμάτων του, και τέλος, ο χαρακτηρισμός του μέσω φασματοσκοπίας micro-Raman, όπου επιβεβαιώνεται το πάχος του δείγματος, αλλά και η ύπαρξη ή μη ατελειών.

Σειρά έχουν οι ηλεκτρικές μετρήσεις του δείγματος γραφενίου, και η καταγραφή της συμπεριφοράς του σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Τέλος, στην πίσω πλευρά του δισκιδίου έχει εναποτεθεί οξείδιο του πυριτίου (SiO₂), το οποίο αφαιρείται, και η πλευρά επιμεταλλώνεται ώστε να μελετηθεί το γραφένιο ως τρανζίστορ.

ABSTRACT

The main objective of this Diploma Thesis is the synthesis of graphene samples using micromechanical exfoliation and its characterization. Moreover, we examine the way that graphene -which consists of one and two layers- behaves under low temperatures. Additionally, a Graphene Field Effect Transistor is examined (GFET) and the characteristics of current are shown.

During the micromechanical exfoliation the removal of the graphitic layers is made by using scotch tape. The graphene sample is synthesized on a clean substrate SiO₂/Si of 285 or 300 nm oxide thickness.

After the synthesis, we check our sample for graphene, using an optical microscope. Finally, the number identification of the graphene layers and the existence of defects is obtained through micro-Raman spectroscopy.

Moreover, we study the electrical behavior of our samples, and we test them under low temperatures.

Finally, there was grown silicon oxide at the back of the substrate which is now removed, so this area is sputtered and follows the study of graphene as a field-effect transistor.

Περιεχόμενα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	VI
--------------------	-----------

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	VII
-----------------	------------

ABSTRACT	VIII
-----------------	-------------

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	XI
-------------------------------	-----------

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ	1
--------------------------------	----------

1.1 ΒΑΣΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ	1
---	----------

1.2 ΑΛΛΟΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ	3
--	----------

1.3 Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΓΡΑΦΙΤΗ - ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ	4
---	----------

1.3.1 Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΓΡΑΦΙΤΗ	4
--------------------------	---

1.3.2 ΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ	5
-------------------	---

1.3.2.1 Ηλεκτρονική Δομή	7
--------------------------	---

1.4 ΤΟ ΠΑΡΑΔΟΞΟ KLEIN (KLEIN PARADOX)	9
--	----------

1.5 ΚΒΑΝΤΙΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ HALL (QUANTUM HALL EFFECT)	10
--	-----------

1.6 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	11
--------------------------------	-----------

1.6.1 ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	12
----------------------------	----

1.6.2 ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	14
---------------------------	----

1.6.3 ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	14
--------------------------	----

1.6.4 ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	15
-------------------------	----

1.7 ΓΡΑΦΕΝΙΟ ΔΥΟ ΣΤΡΩΜΑΤΩΝ (BI-LAYER GRAPHENE)	15
---	-----------

1.8 ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΥΝΘΕΣΗΣ	17
-----------------------------	-----------

1.8.1 ΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΦΛΟΙΩΣΗ ΓΡΑΦΙΤΗ	18
---------------------------------	----

1.8.2 ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΟ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ (CHEMICAL VAPOR DEPOSITION, CVD)	18
--	----

1.8.3 ΜΙΚΡΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΠΟΦΛΟΙΩΣΗ	19
--------------------------------	----

1.8.4 ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΠΟΣΥΝΘΕΣΗ ΠΑΝΩ ΣΕ ΚΑΡΒΙΔΙΟ ΤΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ (SiC) ΚΑΙ ΑΛΛΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ	20
---	----

1.8.5 ΠΑΡΕΜΒΟΛΗ ΜΟΡΙΩΝ ΜΕ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΠΟΦΛΟΙΩΣΗ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΤΑ ΓΡΑΦΙΤΙΚΑ ΦΥΛΛΑ	20
---	----

2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ & ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	21
---	-----------

2.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	21
------------------------------	-----------

2.1.1 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ	21
---------------------------------	----

2.1.2 ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	22
---------------------------	----

2.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	24
--	-----------

2.2.1 ΟΠΤΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ	24
-----------------------------	----

2.2.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ MICRO - RAMAN	25
-----------------------------------	----

2.2.2.1 Πειραματική διάταξη	27
-----------------------------	----

2.2.2.2 Διασπορά φωνονίων στο γραφένιο	27
--	----

2.2.2.3	Χαρακτηριστικές κορυφές Raman του γραφενίου	29
2.2.2.4	Πειραματικά αποτελέσματα και μετρήσεις micro-Raman	31
3	<u>ΕΓΧΑΡΑΞΗ ΕΠΑΦΩΝ & ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΣΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ</u>	40
3.1	ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΛΙΘΟΓΡΑΦΙΑ	40
3.1.1	ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)	40
3.1.1.1	Θεωρητικό μέρος	40
3.1.1.2	Πειραματική διάταξη	42
3.1.2	ΕΞΑΧΝΩΣΗ ΜΕ ΔΕΣΜΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ (ELECTRON BEAM EVAPORATION)	43
3.2	ΕΓΧΑΡΑΞΗ ΕΠΑΦΩΝ ΣΤΟ ΦΙΛΜ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	44
3.3	ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ	46
3.3.1	ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ	46
3.3.2	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ	48
3.3.3	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	49
3.3.3.1	Χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης (I-V)	52
3.3.3.2	Θερμοκρασιακή μελέτη	53
3.3.3.3	Συμπεριφορά του γραφενίου ως τρανζίστορ FET (Graphene Field Effect Transistor)	56
4	<u>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ & ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ</u>	63
	<u>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ</u>	65

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 2-1: Οι κορυφές G και $2D$ για το γραφένιο τεσσάρων στρωμάτων (4LG)	31
Διάγραμμα 2-2: Οι κορυφές G και $2D$ για το γραφένιο τριών στρωμάτων (3LG)	32
Διάγραμμα 2-3: Οι κορυφές G και $2D$ για το διστρωματικό (BLG) γραφένιο	32
Διάγραμμα 2-4: Οι κορυφές G και $2D$ για το μονοστρωματικό (SLG) γραφένιο	33
Διάγραμμα 2-5: : Οι κορυφές G και $2D$ του φάσματος Raman για το SLG, BLG, 3LG και 4LG.....	34
Διάγραμμα 2-6: Οι κορυφές Οι κορυφές G και $2D$ του φάσματος Raman ενός δείγματος με ατέλειες	35
Διάγραμμα 2-7: Το φάσμα Raman της περιοχής A	36
Διάγραμμα 2-8: Το φάσμα Raman της περιοχής B	36
Διάγραμμα 2-9: Το φάσμα Raman της περιοχής D	37
Διάγραμμα 2-10: Το φάσμα Raman της περιοχής E.....	37
Διάγραμμα 2-11: Το φάσμα Raman της περιοχής Adark.....	38
Διάγραμμα 2-12: Το φάσμα Raman της περιοχής C.....	38
Διάγραμμα 3-1: Χαρακτηριστική καμπύλη I-V για το SLG στην περιοχή τάσεων [-0.5,0.5]V.....	52
Διάγραμμα 3-2: Χαρακτηριστική καμπύλη I-V για το BLG στην περιοχή τάσεων [-0.5,0.5]V.....	53
Διάγραμμα 3-3: Καμπύλη I-V για το BLG στο θερμοκρασιακό εύρος [80,340]K	54
Διάγραμμα 3-4: Περιοχή του Διάγραμμα 3-3 σε μεγέθυνση	54
Διάγραμμα 3-5: Η αντίσταση του BLG σε χαμηλές θερμοκρασίες	55
Διάγραμμα 3-6: Η αντίσταση του SLG σε χαμηλές θερμοκρασίες	56
Διάγραμμα 3-7: $I_{ds} - V_{ds}$ για αρνητικές V_{bg}	57
Διάγραμμα 3-8: Το Διάγραμμα 3-7 σε λογαριθμική κλίμακα	58
Διάγραμμα 3-9: $I_{ds} - V_{ds}$ για θετικές V_{bg}	58
Διάγραμμα 3-10: $I_{ds} - V_{ds}$ για αρνητικές V_{bg}	59
Διάγραμμα 3-11: Το Διάγραμμα 3-10 σε λογαριθμική κλίμακα	59
Διάγραμμα 3-12: Χαρακτηριστικές ρεύματος I_d σε συνάρτηση με το ηλεκτρικό πεδίο της πύλης.....	60
Διάγραμμα 3-13: Χαρακτηριστικές ρεύματος I_d σε συνάρτηση με το ηλεκτρικό πεδίο της πύλης με και χωρίς top-gate (45).....	61
Διάγραμμα 3-14: Χαρακτηριστικές ρεύματος-τάσης απαγωγού-πηγής για διάφορες τιμές τάσης της back-gate	62
Διάγραμμα 3-15: Χαρακτηριστικές ρεύματος-τάσης απαγωγού-πηγής για διάφορες τιμές τάσης της back-gate της βιβλιογραφίας (46)	62

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ

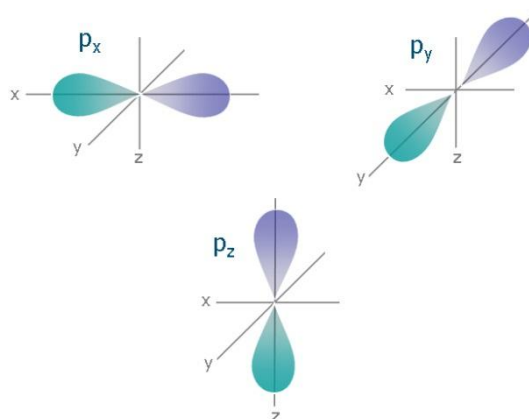
1.1 Βασικά Χαρακτηριστικά και Δομή του Άνθρακα

Ο άνθρακας αποτελεί ένα αμέταλλο χημικό στοιχείο της 14^{ης} ομάδας¹ του περιοδικού πίνακα, συμβολίζεται C (Carbon) και έχει ατομικό αριθμό 6 ($Z=6$). Η κίνηση των ηλεκτρονίων σε ένα άτομο περιγράφεται μαθηματικά από την εξίσωση Schrödinger, η λύση της οποίας είναι τα ατομικά τροχιακά, τα οποία διαφέρουν ανάλογα με την απόσταση των ηλεκτρονίων από τον πυρήνα. Κάθε τροχιακό χαρακτηρίζεται από τις τιμές των τριών κβαντικών αριθμών n , l , m , οι οποίοι αντιστοιχούν στην ενέργεια του ηλεκτρονίου, τη γωνιακή του στροφορμή και τη διεύθυνση του διανύσματος της στροφορμής, αντίστοιχα. Ο κύριος κβαντικός αριθμός n αναπαριστά τη σχετική συνολική ενέργεια κάθε τροχιάς, η οποία αυξάνεται ανάλογα με την απόσταση από τον πυρήνα. Τα σύνολα των τροχιακών με την ίδια τιμή του n αναφέρονται συνήθως ως ενεργειακοί φλοιοί. Το n παίρνει τιμές στο σύνολο $[1, +\infty)$ και προκύπτουν ενδεικτικά οι φλοιοί K ($n=1$), L ($n=2$), M ($n=3$), κ.λπ. Ο κβαντικός αριθμός της στροφορμής l παίρνει τιμές στο διάστημα $[0, n-1]$ και περιγράφει το σχήμα των ατομικών τροχιακών. Έτσι έχουμε τους υποφλοιούς s (*sharp*), p (*principal*), d (*diffuse*), f (*fundamental*) κ.λπ., για $l=0, 1, 2, 3$, αντίστοιχα. Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός m δείχνει τα διαθέσιμα ενεργειακά επίπεδα εντός ενός υποφλοιού. Για δεδομένη τιμή του l είναι ακέραιος και παίρνει τιμές από $-l$ μέχρι $+l$. Τα ηλεκτρόνια κατανέμονται στα ατομικά τροχιακά σύμφωνα με καθορισμένους κανόνες. Το s τροχιακό είναι σφαιρικό, δεν έχει κατευθυντικά χαρακτηριστικά και μπορεί να δεχθεί μέχρι δύο ηλεκτρόνια. Τα p , d , f «γεμίζουν» με 6, 10 και 14 ηλεκτρόνια αντίστοιχα, λαμβάνοντας υπόψη και το σπιν. Τα p τροχιακά σε ότι αφορά στον κατευθυντικό τους χαρακτήρα βρίσκονται σε τρεις κάθετους μεταξύ τους άξονες p_x , p_y και p_z (Εικόνα 1-1).

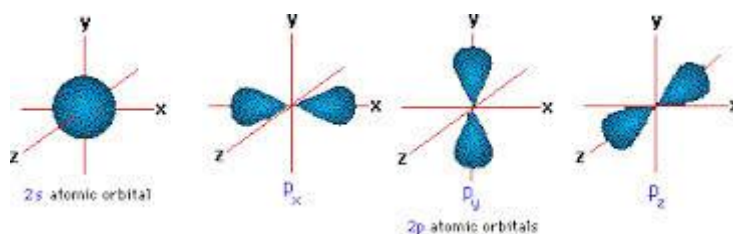
Στο άτομο του άνθρακα τα έξι ηλεκτρόνια κατανέμονται στα $1s^2 2s^2 2p^2$ ατομικά τροχιακά. Τα δύο ηλεκτρόνια της $1s^2$ ονομάζονται πυρηνικά ηλεκτρόνια και είναι ισχυρά συνδεδεμένα σε αντίθεση με τα υπόλοιπα τέσσερα, τα οποία κατανέμονται στα $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ τροχιακά (Εικόνα 1-2). Τα τελευταία ευθύνονται για το σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών στα ανθρακικά υλικά. Οι κυματοσυναρτήσεις των τεσσάρων αυτών ηλεκτρονίων μπορούν να συνδυαστούν μεταξύ τους με αποτέλεσμα τον υβριδισμό. Αυτό συμβαίνει διότι η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του υψηλότερου $2p$ και του χαμηλότερου $2s$

¹ Στον τομέα της Φυσικής Στερεάς Κατάστασης καλείται 4^η ομάδα καθώς όλα της τα στοιχεία (C, Si, Ge, Sn, Pb, Fl) έχουν τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους.

ενεργειακού επιπέδου στο άτομο του άνθρακα είναι μικρή συγκρινόμενη με την ενέργεια σύνδεσης των χημικών δεσμών. Έτσι, μεταβάλλεται η κατάληψη των 2s και 2p ατομικών τροχιακών και αυξάνεται η ενέργεια σύνδεσης των ανθρακικών ατόμων με τα γειτονικά τους άτομα. Ο συνδυασμός ενός 2s ηλεκτρονίου με $n=1,2,3$ ηλεκτρόνια της 2p καλείται sp^n υβριδισμός. Οι υβριδισμοί που μπορεί να συναντηθούν στον άνθρακα είναι οι sp , sp^2 και sp^3 (1) .



Εικόνα 1-1: Το p ατομικό τροχιακό στους τρεις άξονες (2)



Εικόνα 1-2: Τα ατομικά τροχιακά στη στοιβάδα σθένους του άνθρακα (3)

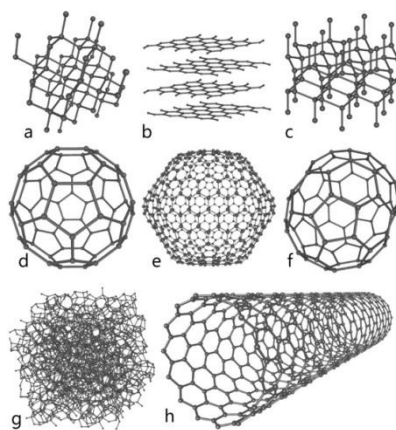
Ο άνθρακας σχηματίζει ομοιοπολικές ενώσεις με άλλα στοιχεία ή άτομα άνθρακα με τέσσερεις σ ή π δεσμούς. Ο σ δεσμός σχηματίζεται με “επικάλυψη” μεταξύ των ατομικών τροχιακών και αποτελεί τον ισχυρότερο τύπο ομοιοπολικού δεσμού εξ’ αιτίας της απευθείας επικάλυσης των τροχιακών. Ο π δεσμός είναι συνήθως ασθενέστερος του σ. Σε αυτόν το χημικό δεσμό επικαλύπτονται δύο λοβοί από το καθένα τροχιακό των δύο ατόμων που παίρνουν μέρος.

Ο άνθρακας έχει τρία φυσικά ισότοπα και αρκετές αλλοτροπικές μορφές.

1.2 Αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα

Τα αλλότροπα του άνθρακα παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον καθώς οι ιδιότητές τους έχουν τεράστια ποικιλία. Συγκεκριμένα,

- το διαμάντι είναι διάφανος κρύσταλλος, είναι σκληρό και κακός αγωγός του ηλεκτρισμού,
- ο γραφίτης έχει μαύρο χρώμα, είναι μαλακός και άγει το ηλεκτρικό ρεύμα,
- ο άμορφος άνθρακας (κάρβουνο) είναι στερεό του οποίου η σκληρότητα και το χρώμα διαφέρουν ανάλογα με την καθαρότητά του. Επιπλέον, είναι κακός αγωγός του ηλεκτρισμού,
- οι γαϊάνθρακες είναι οργανικά ορυκτά και απαντώνται σε διάφορες μορφές.
- η αιθάλη είναι τεχνητός άνθρακας και χρησιμοποιείται κυρίως στην παρασκευή μελάνης χρωμάτων,
- το κωκ (ή μεταλλουργικός άνθρακας) είναι αποτέλεσμα της ξηρής απόσταξης του λιθάνθρακα,
- οι ανθρακικές ίνες χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση της ανθεκτικότητας άλλων υλικών,
- τα φουλερένια, των οποίων το κάθε μόριο αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα ενωμένα σε μορφή σφαίρας,
- οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι μια αλλοτροπική νανοδομή του άνθρακα με κυλινδρική συμμετρία,
- το γραφένιο είναι δισδιάστατο υλικό που αποτελείται από άτομα άνθρακα τοποθετημένα σε διάταξη που μοιάζει με κυψέλη.

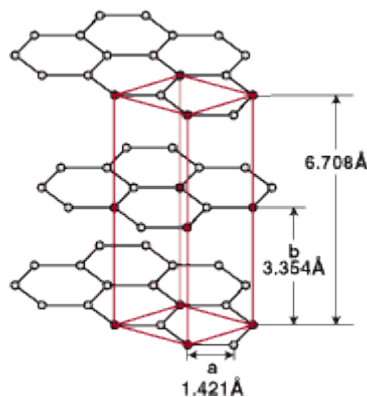


Εικόνα 1-3: Κρυσταλλική δομή: (a) διαμαντιού, (b) γραφίτη, (c) εξαγωνικού διαμαντιού, (d) του μορίου C_{60} , (e) του μορίου C_{540} , (f) του μορίου C_{70} , (g) άμορφου άνθρακα, (h) νανοσωλήνα άνθρακα (4)

1.3 Η δομή του Γραφίτη - Εισαγωγή στο Γραφένιο

1.3.1 Η δομή του Γραφίτη

Ο κρύσταλλος του γραφίτη έχει δομή που αποτελείται από πολλά επίπεδα (layers), σε καθένα από τα οποία τα άτομα του άνθρακα είναι κατανομημένα σε εξαγωνικό πλέγμα και ο κάθε άνθρακας απέχει 0.142nm από τους τρεις κοντινότερους γείτονές του. Οι χημικοί δεσμοί σε κάθε επίπεδο ανάμεσα στα ανθρακικά άτομα είναι ομοιοπολικοί, sp^2 υβριδισμού. Τα επίπεδα αυτά, που ονομάζονται στρώματα γραφενίου (graphene layers), είναι τοποθετημένα παράλληλα μεταξύ τους σε απόσταση 0.335nm, σχηματίζοντας έτσι την τρισδιάστατη κρυσταλλική δομή του γραφίτη (Εικόνα 1-4) (5). Η δομή του γραφίτη μπορεί να είναι είτε εξαγωνική², η οποία είναι και η συχνότερα απαντώμενη είτε ρομβοεδρική³, γεγονός που εξαρτάται από την επιστοίβαξη των στρωμάτων (Εικόνα 1-5).

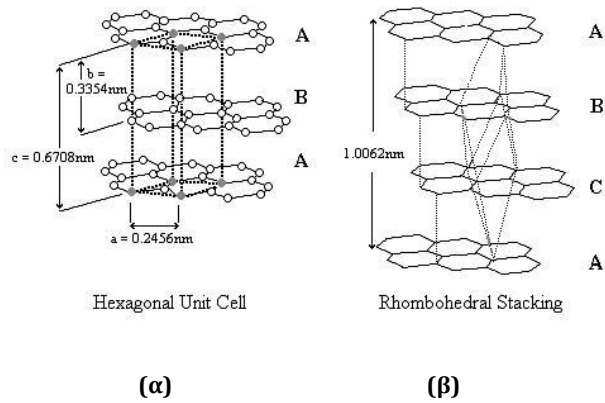


Εικόνα 1-4: Η κρυσταλλική δομή του γραφίτη (6)

Στην εξαγωνική δομή η ακολουθία των γραφενικών στρωμάτων είναι ABABAB και η μοναδιαία κυψελίδα περιέχει τέσσερα άτομα. Αντίστοιχα, η ρομβοεδρική προκύπτει με ακολουθία ABC-ABC επιπέδων και η μοναδιαία κυψελίδα έχει έξι άτομα άνθρακα.

² Το γεωμετρικό σχήμα του εξαγωνικού κρυσταλλικού πλέγματος είναι ορθό κανονικό εξαγωνικό πρίσμα, η δε κυψελίδα του είναι ορθό πρίσμα με βάση ρόμβο.

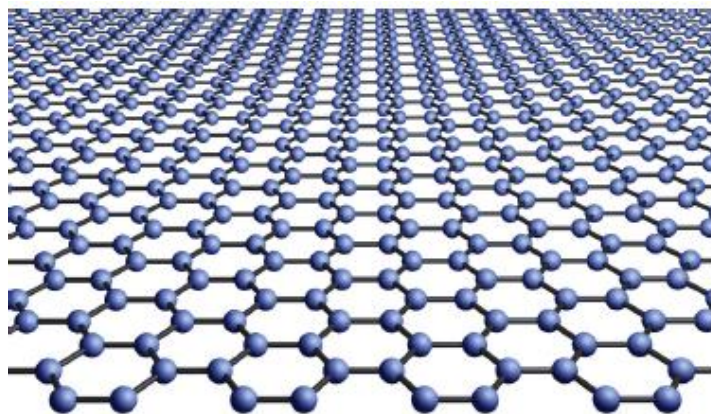
³ Το γεωμετρικό σχήμα της ρομβοεδρικής κυψελίδας είναι παραλληλεπίπεδο με όλες τις έδρες του ίσους ρόμβους.



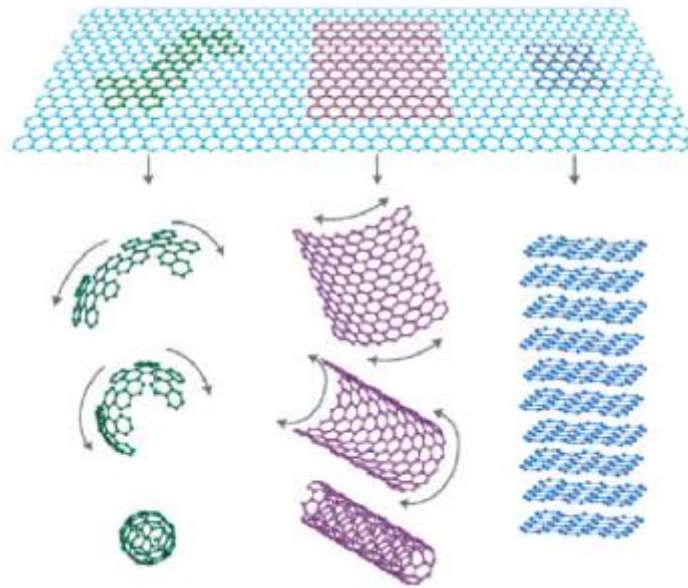
Εικόνα 1-5: (α) Εξαγωνική και (β) ρομβοεδρική δομή του γραφίτη (7)

1.3.2 Το γραφένιο

Το γραφένιο ανακαλύφθηκε το 2004 από τους A. Geim και K.Novoselov και η συλλογή του στο εργαστήριο έγινε με τη μέθοδο της μηχανικής αποφλοίωσης, η οποία βραβεύτηκε με το βραβείο Νόμπελ της Φυσικής το 2010. Βέβαια, οι προσπάθειες για την προσέγγισή του είχαν γίνει πολύ νωρίτερα, το 1854 από τον Brodie, ο οποίος δημιούργησε οξείδιο του γραφίτη με κατεργασία γραφίτη χρησιμοποιώντας μίγμα χλωρικού καλίου ($KClO_3$) και ατμούς νιτρικού οξέος (HNO_3) (8) (9). Το γραφένιο είναι ένας δισδιάστατος (2D) ατομικός κρύσταλλος, που αποτελείται από άτομα άνθρακα διατεταγμένα σε εξαγωνικό πλέγμα. Εικόνα 1-6: Η κρυσταλλική δομή του γραφενίου (Εικόνα 1-6), και αποτελεί τη μητρική δομή όλων των γραφιτικών μορφών. Συγκεκριμένα, αν “τυλιχθεί” σε σχήμα κυλίνδρου προκύπτουν οι μιας διάστασης (1D) νανοσωλήνες άνθρακα, ενώ σφαιρικό σχήμα έχουν τα μηδενικής διάστασης (0D) φουλερένια (10). (Εικόνα 1-7).



Εικόνα 1-6: Η κρυσταλλική δομή του γραφενίου (8)



Εικόνα 1-7: Το γραφένιο(2D) αποτελεί τη μητρική δομή για τις δομές των φουλερένιων(0D), των νανοσωλήνων άνθρακα(1D) και του γραφίτη(3D) (11)

Επιπλέον, ήταν ο πρώτος 2D ατομικός κρύσταλλος που έγινε γνωστός (8). Το γραφένιο δηλαδή, αντιπροσωπεύει μια νέα κατηγορία υλικών, τα οποία έχουν πάχος ενός ατόμου άνθρακα. Ο σχηματισμός των 2D κρυστάλλων δεν είναι αυθόρμητος. Είναι όμως τελείως σταθεροί όταν στοιβάζονται και συγκρατούνται με δυνάμεις van der Waals ως μέρος μιας τρισδιάστατης (3D) δομής, όπως για παράδειγμα συμβαίνει στο γραφίτη. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι δυνάμεις αυτές μεταξύ των γραφιτικών επιπέδων είναι συνήθως ασθενέστερες από τους ομοιοπολικούς δεσμούς του εσωτερικού του στρώματος, με αποτέλεσμα να διατηρείται η ακεραιότητα των 2D κρυστάλλων κατά τη μηχανική αποφλοιώση.

Σε ό,τι αφορά τη δομή του γραφενίου, ορίζεται ως ένα μονοατομικού πάχους επίπεδο φύλλο που αποτελείται από άτομα άνθρακα διατεταγμένα σε εξαγωνικό πλέγμα, όπως προαναφέρθηκε. Ο sp^2 υβριδισμός ανάμεσα σε ένα s και δύο p τροχιακά (τα p_x , p_y), οδηγεί σε επίπεδη δομή με σχηματισμό ενός σ -δεσμού ανάμεσα στα ανθρακικά άτομα, η μεταξύ απόσταση των οποίων είναι 1.42\AA . Οι δεσμοί αυτοί είναι ισχυροί ομοιοπολικοί και είναι υπεύθυνοι για την εξαιρετική μηχανική αντοχή του γραφενίου. Το p_z τροχιακό, του οποίου η κατεύθυνση είναι κάθετη στο επίπεδο του γραφενίου, αλληλεπιδρά με γειτονικά ανθρακικά άτομα σχηματίζοντας π δεσμούς (12).

Το πλέγμα του γραφενίου αποτελείται από δύο άτομα άνθρακα ανά μοναδιαία κυψελίδα. Τα πλεγματικά διανύσματα γράφονται ως εξής:

$$\vec{a}_1 = \frac{\alpha}{2}(3, \sqrt{3}) \quad \text{και} \quad \vec{a}_2 = \frac{\alpha}{2}(3, -\sqrt{3}),$$

όπου $\alpha \approx 1.42\text{\AA}$ η απόσταση μεταξύ δύο ανθρακικών ατόμων. Τα διανύσματα του αντίστροφου πλέγματος είναι:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3\alpha}(1, \sqrt{3}) \quad \text{και} \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3\alpha}(1, -\sqrt{3}).$$

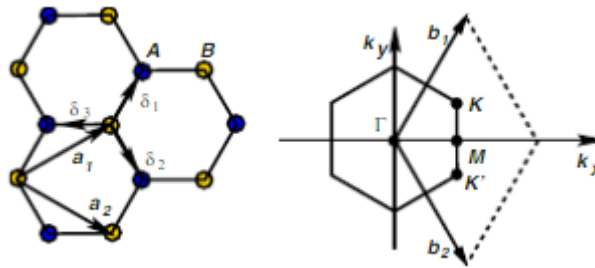
Ιδιαίτερης σημασίας για τη φυσική του γραφενίου είναι τα σημεία Dirac ή αλλιώς Graphinos (13)(K, K'), τα οποία βρίσκονται στις γωνίες της ζώνης Brillouin και είναι τα ακόλουθα:

$$\vec{K} = \left(\frac{2\pi}{3\alpha}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}\alpha}\right) \quad \text{και} \quad \vec{K}' = \left(\frac{2\pi}{3\alpha}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}\alpha}\right).$$

Οι τρεις κοντινότεροι γείτονες δίνονται από τα διανύσματα:

$$\vec{\delta}_1 = \frac{\alpha}{2}(1, \sqrt{3}) \quad , \quad \vec{\delta}_2 = \frac{\alpha}{2}(1, -\sqrt{3}) \quad , \quad \vec{\delta}_3 = -\alpha(1, 0) \quad . \quad (12)$$

Όλα τα παραπάνω διανύσματα και σημεία παρουσιάζονται στην εικόνα που ακολουθεί (Εικόνα 1-8).



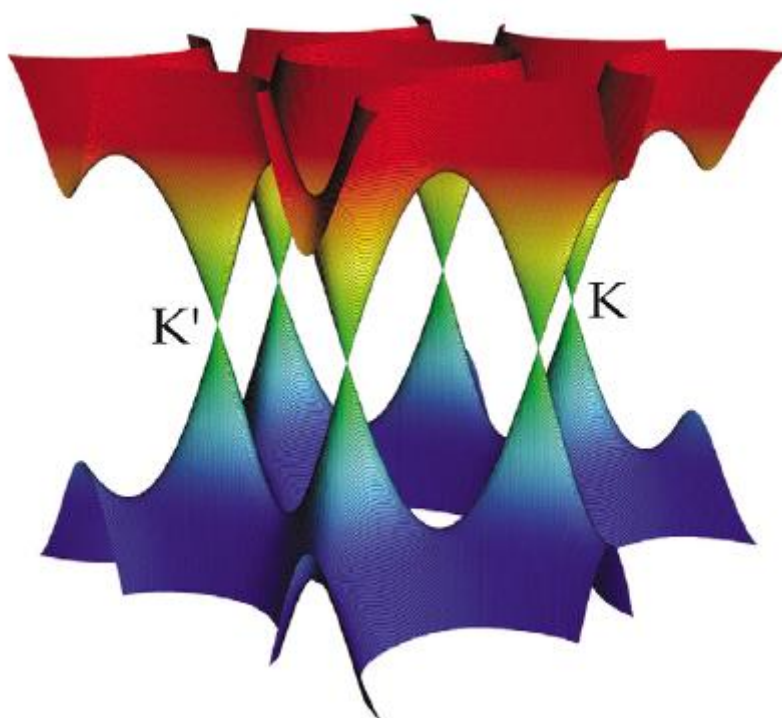
Εικόνα 1-8: Το εξαγωνικό πλέγμα και η Brillouin ζώνη του. *Αριστερά:* Το πλέγμα του γραφενίου. *Δεξιά:* Η αντίστοιχη ζώνη Brillouin (12)

1.3.2.1 Ηλεκτρονική Δομή

Η ηλεκτρονική δομή του γραφενίου προκύπτει από την προσέγγιση ισχυρού δεσμού εξ' αιτίας των αλληλεπιδράσεων των πρώτων γειτόνων. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η μοναδιαία κυψελίδα του περιέχει δύο άτομα, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται δύο "κωνικά σημεία" (K, K') στη ζώνη Brillouin, τα οποία είναι τα σημεία επαφής της ζώνης σθένους με τη ζώνη αγωγιμότητας (Εικόνα 1-9). Κάτι εξίσου σημαντικό που παρατηρείται στην Εικόνα 1-9 είναι η απουσία χάσματος ανάμεσα στις δύο ζώνες. Μιλάμε δηλαδή για έναν ημιαγωγό μηδενικού χάσματος.

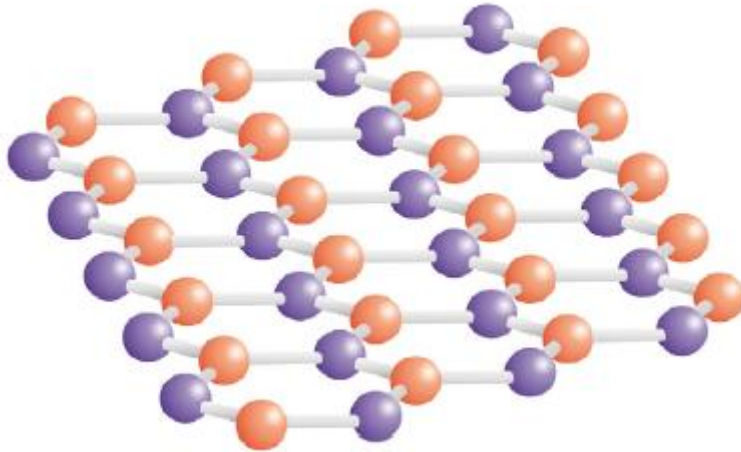
Κοντά στα σημεία K, K' , η ενέργεια των ηλεκτρονίων έχει γραμμική εξάρτηση από το κυματόνισμα, συμπεριφορά που προκύπτει από τη συμμετρία.

Το φάσμα του γραφενίου προσομοιάζεται με εκείνο του Dirac για άμαζα φερμιόνια. Η εξίσωση Dirac περιγράφει σχετικιστικά κβαντικά σωματίδια με spin $\frac{1}{2}$. Σε αυτά τα σωματίδια ανήκουν και τα ηλεκτρόνια. Αξίζει να σημειωθεί ότι το βασικό χαρακτηριστικό του φάσματος Dirac, όπως προκύπτει από τις βασικές αρχές της Κβαντικής Μηχανικής και της Θεωρίας της Σχετικότητας, είναι η ύπαρξη αντισωματιδίων. Η προσομοίωση αυτή των φορέων φορτίου του γραφενίου με το φάσμα Dirac προκύπτει από την κρυσταλλική του δομή, η οποία αποτελείται από δύο ισοδύναμα ανθρακικά υποπλέγματα A και B (Εικόνα 1-10).



Εικόνα 1-9: Η επαφή των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους στα σημεία K, K' (14)

Ως αποτέλεσμα, τα ψευδο-σωματίδια (quasi-particles) στο γραφένιο παρουσιάζουν μια γραμμική σχέση διασποράς, όπως εάν ήταν άμαζα σχετικιστικά σωματίδια. Η σχέση αυτή είναι η $E = \hbar k u_f$, όπου η ταχύτητα του φωτός c έχει αντικατασταθεί με την ταχύτητα Fermi $u_f = \frac{c}{300}$. Είναι αναμενόμενο, εξ' αιτίας της γραμμικότητας του φάσματος, τα σωματίδια του γραφενίου να συμπεριφέρονται διαφορετικά από εκείνα των συμβατικών μετάλλων και των ημιαγωγών, των οποίων το φάσμα περιγράφεται από μία παραβολική σχέση διασποράς (14).

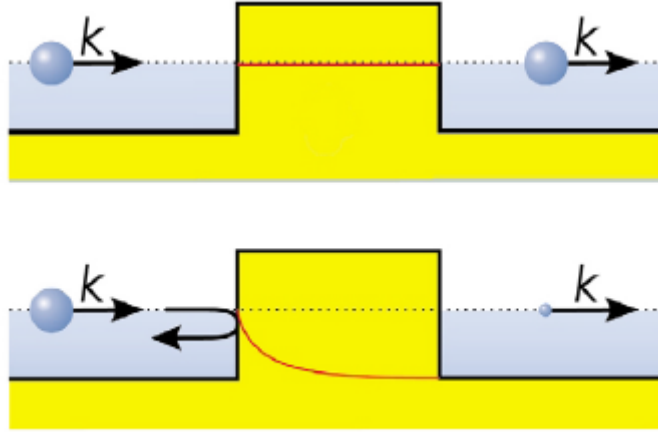


Εικόνα 1-10: Κρυσταλλική δομή του γραφενίου. Τα δύο διαφορετικά υποπλέγματα (A και B) σημειώνονται με διαφορετικά χρώματα (14)

1.4 Το παράδοξο Klein (Klein paradox)

Το παράδοξο Klein αναφέρεται σε μία σχετικιστική διαδικασία κατά την οποία ένα εισερχόμενο ηλεκτρόνιο διαπερνά το φράγμα δυναμικού, στην περίπτωση που το ύψος του V_0 ξεπερνά την ενέργεια ηρεμίας του ηλεκτρονίου mc^2 , όπου m είναι η μάζα του ηλεκτρονίου και c η ταχύτητα του φωτός (15). Στους ημιαγωγούς, όταν το φράγμα δυναμικού είναι μικρότερο από το χάσμα μεταξύ των ζωνών των ηλεκτρονίων και των οπών, η πιθανότητα διάδοσης μέσα από το φράγμα φθίνει καθώς αυξάνεται το μήκος και το πλάτος του. Στην περίπτωση του γραφενίου, η πιθανότητα μετάδοσης των ηλεκτρονίων ισούται πάντα με τη μονάδα, ανεξαρτήτως του ύψους και του πλάτους του φράγματος.

Στην Κβαντική Ηλεκτροδυναμική (Quantum ElectroDynamics) η παραπάνω συμπεριφορά συνδέεται με το παράδοξο Klein. Σε αυτήν την περίπτωση, η πιθανότητα μετάδοσης εξαρτάται σε ελάχιστο βαθμό από το ύψος του φράγματος, σε αντίθεση με το κλασικό, μη σχετικιστικό φαινόμενο σήραγγας. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι ένα αρκετά ισχυρό δυναμικό, το οποίο είναι αδιαπέραστο από τα ηλεκτρόνια, έλκει τα ποζιτρόνια, με αποτέλεσμα αυτά να εισέρχονται σε αυτό. Αυτά κατανέμονται ενεργειακά με βάση τα ηλεκτρόνια εκτός του δυναμικού. Έτσι, το παράδοξο Klein για τα ψευδο-σωματίδια (quasi-particles) του γραφενίου οδηγεί στη μετατροπή των ηλεκτρονίων σε οπές σε ένα φράγμα δυναμικού, με πιθανότητα ίση με τη μονάδα για φαινόμενο σήραγγας. Επομένως, είναι αδύνατος ο ταυτόχρονος εντοπισμός ή η ταυτόχρονη μέτρηση της ταχύτητας ηλεκτρονίων και οπών (14).



Εικόνα 1-11: *Επάνω:* Το πλάτος της κυματοσυνάρτησης των ψευδο-σωματιδίων στο γραφένιο είναι σταθερό. *Κάτω:* Εκθετική μείωση του πλάτους σε έναν κλασικό ημιαγωγό. (14)

Σημείωση: Το πλάτος στην παραπάνω εικόνα σημειώνεται με την κόκκινη γραμμή.

1.5 Κβαντικό φαινόμενο Hall (Quantum Hall Effect)

Στα δισδιάστατα συστήματα με σταθερό μαγνητικό πεδίο \vec{B} κάθετο στο επίπεδο του συστήματος, το ενεργειακό φάσμα είναι διακριτό (κβαντισμός Landau). Στην περίπτωση των άμαζων φερμιονίων Dirac το ενεργειακό φάσμα έχει την εξής μορφή:

$$E_{\nu\sigma} = \pm \sqrt{2|e|\hbar u_F^2 (\nu + 1/2 \pm 1/2)}$$

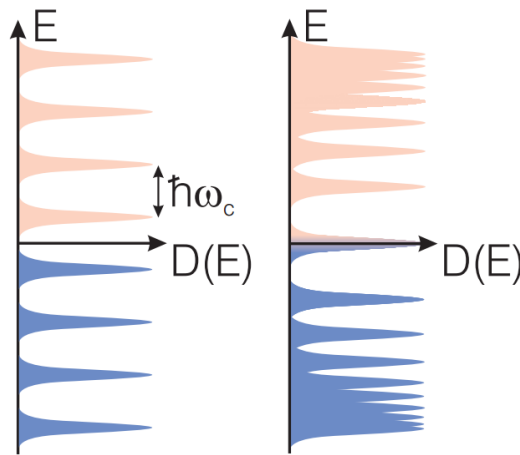
Εξίσωση 1-1

όπου u_F είναι η ταχύτητα του ηλεκτρονίου, $\nu = 0, 1, 2, \dots$ ο κβαντικός αριθμός και ο όρος $\pm 1/2$ συνδέεται με τη χειρικότητα (chirality). Επισημαίνεται ότι στη συνηθισμένη περίπτωση παραβολικής σχέσης διασποράς η αλληλουχία των επιπέδων Landau είναι $E = \hbar\omega_c(\nu + 1/2)$ με το ω_c να παριστάνει τη γωνιακή ταχύτητα του ηλεκτρονίου στο μαγνητικό πεδίο (συχνότητα κυκλότρου).

Μεταβάλλοντας την τιμή του μαγνητικού πεδίου σε δεδομένη συγκέντρωση ηλεκτρονίων, ή το αντίστροφο, η ενέργεια Fermi E_F μπορεί να ρυθμιστεί στα επίπεδα Landau. Κάτι τέτοιο αλλάζει δραστικά τις ιδιότητες των μετάλλων ή των ημιαγωγών, με αποτέλεσμα κάθε φορά να ταλαντώνονται διαφορετικές φυσικές ποσότητες ανάλογα με την τιμή του αντίστροφου μαγνητικού πεδίου. Μετρώντας την περίοδο των ταλαντώσεων αυτών λαμβάνονται πληροφορίες σχετικά με την περιοχή μέσα στην επιφάνεια Fermi. Για τα δισδιάστατα συστήματα, η περιοχή αυτή είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των φορέων φορτίου n . Για τα άμαζα

φερμιόνια Dirac, όπου υπάρχει γραμμική εξάρτηση της ενέργειας του ηλεκτρονίου από την ορμή του, η παραπάνω ποσότητα ισούται με \sqrt{n} .

Μια σημαντική ιδιαιτερότητα των επιπέδων Landau για τα άμαζα φερμιόνια Dirac είναι η ύπαρξη μηδενικών ενεργειακών καταστάσεων (για $\nu=0$ και πλην (-) στην Εξίσωση 1-1). Η κατάσταση αυτή διαφέρει αισθητά από τους συνήθεις ημιαγωγούς. Έχει αποδειχθεί από τις ομάδες του Manchester και του Columbia ότι η ύπαρξη μηδενικής ενέργειας επιπέδων Landau οδηγεί σε ανώμαλο κβαντικό φαινόμενο Hall (anomalous quantum Hall effect) με ημι-ακέραιο κβαντισμό της αγωγιμότητας Hall, αντί για το συνήθη ακέραιο κβαντισμό. Συνήθως, όλα τα επίπεδα Landau έχουν τον ίδιο εκφυλισμό (ίδια ηλεκτρονιακή κατάσταση σε δεδομένη ενέργεια). Στην περίπτωση των άμαζων ηλεκτρονίων Dirac, το μηδενικής ενέργειας επίπεδο Landau έχει υποδιπλάσιο εκφυλισμό από κάθε άλλο επίπεδο. Η ανακάλυψη αυτού του ανώμαλου κβαντικού φαινομένου Hall ήταν η αμεσότερη απόδειξη για τα φερμιόνια Dirac στο γραφένιο (14).



Εικόνα 1-12: Επίπεδα Landau για τα ηλεκτρόνια Schrodinger με τις δύο παραβολικές ζώνες να εφάπτονται στη μηδενική ενέργεια (αριστερά). Επίπεδα Landau των ηλεκτρονίων Dirac (δεξιά). (14)

1.6 Ιδιότητες γραφενίου

Οι εξαιρετικές ιδιότητες του γραφενίου ήταν εκείνες που προκάλεσαν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον των επιστημόνων της έρευνας και της τεχνολογίας. Αυτό δικαιολογείται καθώς όταν αναφερόμαστε στο γραφένιο μιλάμε για τον πρώτο δισδιάστατο(2D) κρύσταλλο που ανακαλύφθηκε. Αυτό είναι αξιοσημείωτο καθώς η ύπαρξη 2D κρυστάλλων έχει συχνά αμφισβητηθεί στο παρελθόν, συγκεκριμένα σύμφωνα με το θεώρημα Mermin-Wagner, η συμμετρία της δομής σπάει σε χαμηλή μη-μηδενική θερμοκρασία λόγω θερμοκρασιακών διακυμάνσεων (16). Επιπλέον, οι ιδιότητές του από θερμοδυναμικής πλευράς

είναι πολύ διαφορετικές από εκείνες των τρισδιάστατων υλικών, έχει χαρακτηριστικά όπως εξαιρετική λεπτότητα και αποτελεί το σκληρότερο μέχρι στιγμής υλικό. Στη συνέχεια εξετάζονται λεπτομερέστερα οι σημαντικότερες ιδιότητές του.

1.6.1 Ηλεκτρικές ιδιότητες

Μια από τις χρησιμότερες ιδιότητες του γραφενίου είναι το ότι είναι ημιαγωγός μηδενικού χάσματος, με φορείς φορτίου τόσο τις σπές όσο και τα ηλεκτρόνια, και έχει πολύ υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, στην πρώτη ζώνη Brillouin βρίσκονται τα σημεία Dirac (K, K') όπου η προσέγγιση ισχυρού δεσμού εξ' αιτίας των αλληλεπιδράσεων των κοντινότερων γειτόνων δίνει την προσέγγιση της σχέσης διασποράς των ηλεκτρονίων κοντά στα σημεία K, K' :

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}}$$

Εξίσωση 1-2

όπου $a = \sqrt{3}a_{cc}$ με το $a_{cc} = 0.142nm$ να είναι η απόσταση μεταξύ των ανθρακικών ατόμων, και το t να είναι το ολοκλήρωμα μεταφοράς (transfer integral), το οποίο αντιστοιχεί σε 2.8eV περίπου και παριστάνει την ενέργεια μεταπήδησης του κοντινότερου γείτονα σε διαφορετικά υποπλέγματα. Το αρνητικό (-) πρόσημο στην Εξίσωση 1-2 αναφέρεται στη ζώνη σθένους (π), η οποία είναι πλήρως κατειλημμένη στο γραφένιο, ενώ το θετικό (+) πρόσημο αναφέρεται στην άδεια ζώνη αγωγιμότητας (π^*). Αναπτύσσοντάς την κατά Taylor γύρω από τα σημεία K, K' , η διασπορά προκύπτει ως εξής:

$$E_{\pm}(\vec{q}) \approx \pm \hbar u_f |\vec{q}|$$

Εξίσωση 1-3

όπου το \vec{q} συμβολίζει την ορμή κοντά στο σημείο Dirac, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ με το h να είναι η

σταθερά του Planck, και $u_f = \frac{\sqrt{3}ta}{2} \approx 1 \times 10^6 ms^{-1}$ είναι η ταχύτητα Fermi. Οι ηλεκτρονιακές καταστάσεις κοντά στα σημεία Dirac προκύπτουν από το

συνδυασμό καταστάσεων διαφορετικών υποπλεγμάτων. Η Χαμιλτονιανή λοιπόν, κοντά στα σημεία K, K' μπορεί να εκφραστεί από την εξίσωση Dirac για άμαζα σωματίδια⁴:

$$H = \hbar u_f \begin{pmatrix} 0 & k_x - ik_y \\ k_x + ik_y & 0 \end{pmatrix} = \hbar u_f \vec{\sigma} \vec{k}$$

Εξίσωση 1-4

όπου το \vec{k} παριστάνει την ορμή των ψευδο-σωματιδίων (quasi-particles) στο γραφένιο και $\vec{\sigma}$ είναι ο δισδιάστατος πίνακας Pauli (17).

Η γραμμική σχέση διασποράς που περιεγράφηκε κάνει το γραφένιο να ξεχωρίζει, αλλά εξίσου μεγάλου ενδιαφέροντος είναι και το ότι οι κυματοσυναρτήσεις των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας περιγράφονται από τον ίδιο σπίνορα (spinor), επομένως οι καταστάσεις των ηλεκτρονίων και των οπών συνδέονται και εμφανίζουν ιδιότητες ανάλογες ως προς τη συμμετρία σύνδεσης των σωματιδίων και των αντισωματιδίων (antiparticles) της Κβαντικής Ηλεκτροδυναμικής (Quantum ElectroDynamics). Η παραπάνω σύνδεση συνεπάγεται το ότι τα ψευδο-σωματίδια στο γραφένιο ακολουθούν χειρική (chiral) συμμετρία (8).

Γενικά, το γραφένιο είναι ένας ημιαγωγός μηδενικού χάσματος, και οι φορείς φορτίου του μπορούν συνεχώς να ρυθμίζονται μεταξύ των οπών και των ηλεκτρονίων σε υψηλές συγκεντρώσεις της τάξης των 10^{13}cm^{-2} , ενώ η ευκινησία (mobility) τους μπορεί να αγγίξει τα $15000 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ σε θερμοκρασία δωματίου. Επιπροσθέτως, η θερμοκρασία επηρεάζει σε ελάχιστο βαθμό τη μετρούμενη ευκινησία, καθιστώντας ιδιαίτερα πιθανή την εμφάνιση ιδιαίτερα αυξημένης κινητικότητας στο γραφένιο σε συνθήκες δωματίου. Με την ελαχιστοποίηση των σκεδάσεων λόγω προσμίξεων, έχουν παρατηρηθεί ιδιαίτερα μεγάλες τιμές ευκινησίας, της τάξης των $200000 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ (17). Τα ηλεκτρόνια στο γραφένιο μπορούν να διανύουν υπο-μικρομετρικές (sub-micrometer) αποστάσεις χωρίς να σκεδάζονται· το φαινόμενο αυτό ονομάζεται βαλλιστική μεταφορά (ballistic transport). Βέβαια, η ποιότητα του γραφίτη και το υπόστρωμα που χρησιμοποιείται ελαχιστοποιεί τις παραπάνω παραμέτρους. Για παράδειγμα, με το διοξείδιο του πυριτίου ως υπόστρωμα, η ευκινησία μειώνεται περί τα $40000 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ (13).

⁴ Έχει ήδη επισημανθεί ότι το φάσμα του γραφενίου μπορεί να προσομοιαστεί με το φάσμα Dirac για άμαζα σωματίδια.

1.6.2 Μηχανικές ιδιότητες

Οι σ δεσμοί που ενώνουν τα ανθρακικά άτομα είναι οι ισχυρότεροι γνωστοί χημικοί δεσμοί, γεγονός που εξασφαλίζει την ανθεκτικότητα του υλικού αυτού. Επίσης, το μέτρο Young του κυμαίνεται από 0.5 έως 1.0 TPa για το χωρίς ατέλειες γραφένιο. Στον Πίνακα 1 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας Young για διάφορα υλικά. Η αντοχή του σε εφελκυσμό αντιστοιχεί στα 130 GPa και είναι μεγαλύτερη από κάθε άλλο υλικό. Μάλιστα, είναι περίπου διακόσιες φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη τιμή για το ατσάλι. Τα παραπάνω δίνουν στο γραφένιο τις ιδιότητες του σκληρού και άκαμπτου υλικού. Κάτι εξίσου αξιοσημείωτο είναι το ότι είναι ιδιαίτερα ελαφρύ· το ένα τετραγωνικό του μέτρο (m^2) ζυγίζει περίπου 0.77mgf. Αξίζει να αναφερθεί ότι ίδιο εμβαδό χαρτιού είναι περίπου χίλιες φορές πιο βαρύ. Τέλος, είναι ελαστικό. Δηλαδή, εάν ενταθεί έχει την ικανότητα να επανέρχεται στις αρχικές του διαστάσεις (13) (14) (17).

Υλικό	Μέτρο Young (GPa)
Διαμάντι	1200
Carbon Nanotube	1000+
Γραφένιο	1000
Όσμιο (Os)	550
Silicon Carbide	450

Πίνακας 1: Μέτρο ελαστικότητας Young για διάφορα υλικά (18)

1.6.3 Θερμικές Ιδιότητες

Ένα άλλο ενδιαφέρον χαρακτηριστικό που διακρίνει το γραφένιο είναι η εξαιρετικά υψηλή θερμική του αγωγιμότητα, η οποία οφείλεται στους ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς των ανθρακικών ατόμων. Η θερμική αγωγιμότητα για το γραφένιο χωρίς υπόστρωμα (απομονωμένο γραφένιο - suspended graphene) έχει μετρηθεί στα $5000Wm^{-1}K^{-1}$ σε θερμοκρασία δωματίου, είναι δηλαδή περίπου δύομισι φορές μεγαλύτερη από την τιμή για το διαμάντι, το οποίο κατέχει την υψηλότερη θέση ανάμεσα στα φυσικά υλικά. Βέβαια, στις εφαρμογές του το γραφένιο συναντάται πάνω σε υπόστρωμα. Σε αυτήν την περίπτωση, η θερμική του αγωγιμότητα έχει μετρηθεί στα $600Wm^{-1}K^{-1}$ σε θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία δωματίου (19). Στον Πίνακα 2 που ακολουθεί αναφέρονται οι τιμές της θερμικής αγωγιμότητας για διάφορα υλικά.

Υλικό	Θερμική αγωγιμότητα ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)
Γραφένιο	5000
Carbon Nanotube	3500
Diamond (natural)	2200
Χαλκός	401
Μόλυβδος	138

Πίνακας 2: Θερμική αγωγιμότητα διάφορων υλικών (20)

1.6.4 Οπτικές Ιδιότητες

Η αγωγιμότητα υψηλών συχνοτήτων για τα φερμιόνια Dirac του γραφενίου έχει υπολογιστεί ίση με $\frac{\pi e^2}{2h}$ από το υπέρυθρο μέχρι το ορατό φάσμα. Η οπτική μετάδοση (transmittance) είναι $T = (1 + \frac{1}{2\pi\alpha})^2$ και η ανάκλαση (reflectance) είναι

$R = \frac{1}{4\pi^2\alpha^2 T}$ για φως κανονικής συχνότητας. Στις σχέσεις που αναφέρθηκαν το

$\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc} = \frac{1}{137}$, e είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου, c η ταχύτητα του φωτός, και

h η σταθερά του Planck. Η αδιαφάνειά (opacity) του υπολογίζεται $(1-T) \approx \pi\alpha \approx 2.3\%$ (17). Μπορούμε να πούμε δηλαδή ότι το γραφένιο είναι σχεδόν διαφανές, όταν φυσικά αναφερόμαστε στο μονοατομικού πάχους υλικό (21). Η παραπάνω έκφραση των T, R με σταθερές που δεν συμπεριλαμβάνουν παραμέτρους του υλικού είναι αποτέλεσμα της δομής και των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του γραφενίου. Η διαφάνεια του γραφενίου ($\sim 97.7\%$) έχει παρατηρηθεί πειραματικά στο οπτικό φάσμα. Τέλος η απορρόφηση αυξάνεται κατά την αύξηση του αριθμού των φύλλων του γραφενίου.

Όλες οι ιδιότητες που αναφέρθηκαν καθιστούν το γραφένιο ξεχωριστό και του δίνουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί σε μια ευρεία γκάμα εφαρμογών.

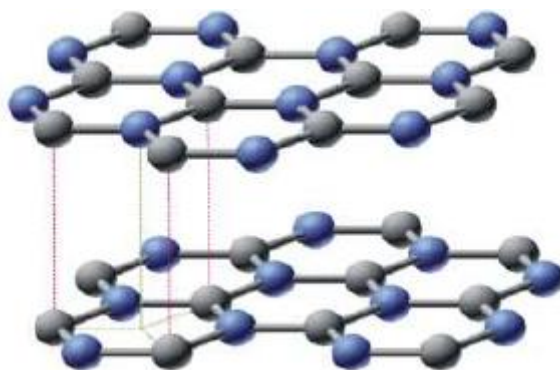
1.7 Γραφένιο δύο στρωμάτων (Bi-layer graphene)

Στο γραφένιο δύο στρωμάτων (BLG) δύο πλέγματα είναι τοποθετημένα παράλληλα, το ένα πάνω από το άλλο. Όμως, δεν έχουν όλα τα ανθρακικά άτομα αντιστοιχία με εκείνα του απέναντι πλέγματος. Στο BLG συχνότερη είναι η

διάταξη A-B ή Bernal, κατά την οποία μόνο τα μισά άτομα έχουν γείτονα στο άλλο στρώμα. Η παραπάνω διάταξη φαίνεται στην Εικόνα 1-13.

Για το BLG δεν ισχύουν οι ιδιότητες που αναφέρθηκαν νωρίτερα, είναι χαρακτηριστικές του μονοστρωματικού γραφενίου (SLG). Εδώ, τα άτομα που δεν αλληλοεπιδρούν με τα γειτονικά τους δημιουργούν, όπως συμβαίνει και με τα άτομα του μονοστρωματικού γραφενίου, χαμηλές ενεργειακές ζώνες με μηδενικές ενέργειες, αλλά παραβολικές.

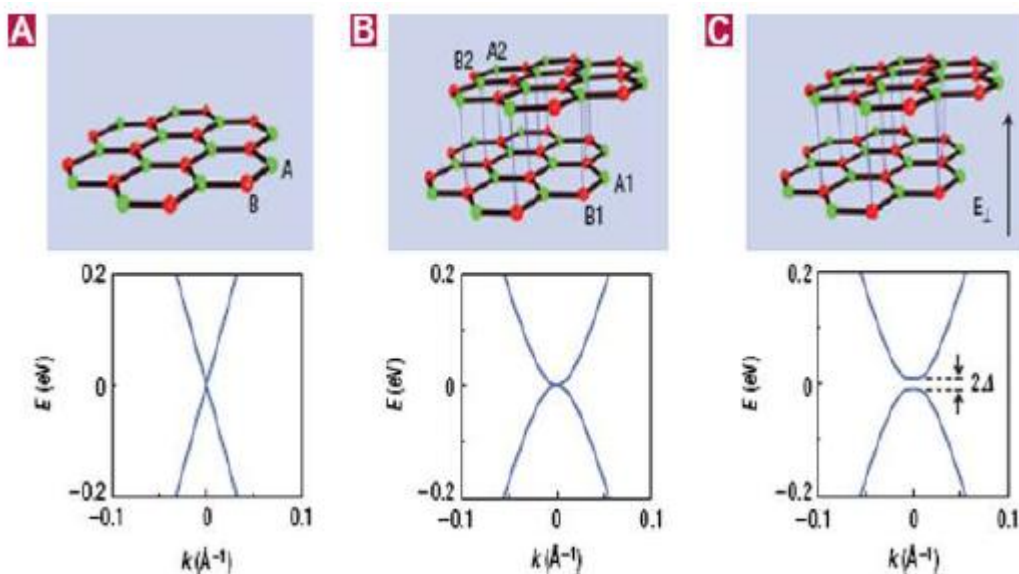
Τα στρώματα του BLG έχουν ανάλογη συμμετρία με το υπόπλεγμα του SLG και υπάρχει chiral συμμετρία μεταξύ των ηλεκτρονίων και των οπών. Στο SLG η συμμετρία αυτή "σπάει" εξαιρετικά δύσκολα, σε αντίθεση με το BLG όπου αυτό είναι εφικτό, καθώς με χημική νόθευση ή εφαρμογή πεδίου στο ένα στρώμα μπορεί να γίνει διάκριση, με αποτέλεσμα να ανοίγει ένα κενό στο φάσμα.



Εικόνα 1-13: Κρυσταλλική δομή γραφενίου δύο στρωμάτων (BLG)

Χαρακτηριστικό είναι το πείραμα όπου δημιουργήθηκε χάσμα 0.5eV , το οποίο ελέγχεται από το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Το γραφένιο δύο στρωμάτων είναι ένα σπάνιο υλικό στο οποίο είναι δυνατό να υφίσταται ο παραπάνω έλεγχος του ενεργειακού χάσματος (22) (8).

Στην Εικόνα 1-14 παρουσιάζονται τα ενεργειακά επίπεδα των SLG και BLG, καθώς και το ενεργειακό χάσμα που δημιουργείται μετά από την εφαρμογή κάθετου στο επίπεδο ηλεκτρικού πεδίου.



Εικόνα 1-14: (A) Ενεργειακές ζώνες στο SLG, (B) Ενεργειακές ζώνες στο BLG, (C) Δημιουργία ενεργειακού χάσματος στο BLG μετά από εφαρμογή κάθετου ηλεκτρικού πεδίου. (23)

1.8 Μέθοδοι Σύνθεσης

Το μονοστρωματικό (Single Layer Graphene) και το πολυστρωματικό (Few Layer) γραφένιο μπορούν να παραχθούν μέσω διάφορων μεθόδων, οι πιο συνηθισμένες εκ των οποίων είναι η χημική εναπόθεση ατμών, η γραφίτιοποίηση επιφάνειας και η επιταξιακή ανάπτυξη σε κρυστάλλους SiC, η χημική αποφλοίωση, και η αποφλοίωση σε υγρή φάση γραφίτη σε οργανικούς διαλύτες.

Στον Πίνακα 3 αναφέρονται ενδεικτικά κάποιες μέθοδοι σύνθεσης γραφενίου ενός και πολλών στρωμάτων. Στη συνέχεια γίνεται αναλυτικότερη αναφορά σε αυτές με σκοπό την καλύτερη κατανόηση των τεχνικών παρασκευής γραφενίου.

Single layer	Few layers
Μικρομηχανική αποφλοίωση γραφίτη	Χημική ελάττωση αποφλοιωμένου γραφίτικού οξειδίου (2-6 layers)
Χημική εναπόθεση ατμών σε μεταλλικά υποστρώματα	Θερμική αποφλοίωση γραφίτικού οξειδίου (2-7 layers)
Παρεμβολή μορίων ανάμεσα στα γραφίτικά φύλλα	Πυρόλυση αερολυμάτων (aerosol pyrolysis) (2-40 layers)
Ελάττωση του γραφίτικού οξειδίου του μονοστρωματικού γραφενίου	

Πίνακας 3: Ενδεικτικές μέθοδοι σύνθεσης μονοστρωματικού (single layer) και πολυστρωματικού (few layer) γραφενίου. (24)

1.8.1 Χημική αποφλοίωση γραφίτη

Η συγκεκριμένη μέθοδος στηρίζεται στη δημιουργία κολλοειδών αιωρημάτων οξειδίου του γραφενίου (Graphite Oxide) και έχει το πλεονέκτημα της παραγωγής μεγάλης κλίμακας γραφενίου. Στην τεχνική αυτή, έχουμε αρχικά κρυσταλλικό γραφίτη ο οποίος υποβάλλεται σε αντίδραση οξείδωσης παρουσία ανόργανων οξέων. Το πλέγμα του προϊόντος της αντίδρασης, το οξείδιο του γραφενίου δηλαδή, δεν έχει τοπικά συζυγιστική δομή στο διασδιάστατο πλέγμα, αλλά κάποιοι ακόρεστοι δεσμοί έχουν μετατραπεί σε κορεσμένους με την ταυτόχρονη παρουσία υδροξυλομάδων και εποξειδικών δακτυλίων. Επιπροσθέτως, το οξείδιο του γραφενίου είναι υδρόφιλο με αποτέλεσμα να μπορεί να διασπαστεί εύκολα σε υδατικά μέσα. Όμως, μέσω της χημικής οξείδωσης του γραφίτη, το προϊόν είναι μονωτής, και οι μηχανικές του ιδιότητες έχουν υποβαθμιστεί λόγω της δημιουργίας ατελειών. Στη συνέχεια, το υλικό υποβάλλεται σε αντίδραση αναγωγής με σκοπό τη μείωση των ατελειών. Έτσι, έχει παραχθεί γραφένιο με αυξημένες ηλεκτρικές ιδιότητες (25).

1.8.2 Χημική εναπόθεση ατμών υδρογονανθράκων σε μεταλλικό υπόστρωμα (Chemical Vapor Deposition, CVD)

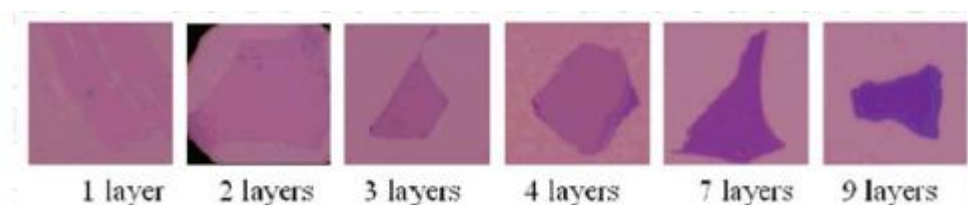
Η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερα δεδομένη και έχει ως αποτέλεσμα την παρασκευή γραφένιο ενός ή μερικών φύλλων. Επιπλέον, δίνει τη δυνατότητα παρασκευής γραφενίου μεγάλης έκτασης. Το πιο διαδεδομένο μεταλλικό υπόστρωμα που χρησιμοποιείται είναι αυτό του πολυκρυσταλλικού χαλκού πάχους ~30μm. Βασικό πλεονέκτημα του χαλκού είναι η εύκολη μεταφορά του γραφενίου που παράχθηκε σε άλλα υποστρώματα χωρίς την αλλοίωση των κρυσταλλικών του χαρακτηριστικών. Η διαδικασία ακολουθεί τα βήματα που ακολουθούν. Αρχικά, το υπόστρωμα χαλκού τοποθετείται σε σωλήνα Quartz μαζί με υδρογόνο σε θερμοκρασία 1000°C και πίεση 40mTorr (συνθήκες κενού). Στη συνέχεια, σταθεροποιείται το υπόστρωμα στη παραπάνω θερμοκρασία και προσθέτονται 35sccm (standard cubic centimeters per minute) μεθανίου CH₄ για μικρό χρονικό διάστημα σε συνολική πίεση 50mTorr. Η διάσπαση του μεθανίου δίνει άτομα άνθρακα που αλληλοεπιδρούν με το μεταλλικό υπόστρωμα και σχηματίζουν το γραφένιο. Ακολουθεί ψύξη και έτσι, στο φύλλο του χαλκού έχει εναποτεθεί γραφένιο, το οποίο μπορεί να μεταφερθεί σε άλλο υπόστρωμα (25).

1.8.3 Μικρομηχανική αποφλοίωση

Για την τεχνική αυτή βραβεύτηκαν το 2010 με Nobel Φυσικής οι Andre Geim και Konstantin Novoselov και πλέον ακολουθείται από πολλές ερευνητικές ομάδες για την απομόνωση του γραφενίου. Σύμφωνα με αυτή, τοποθετείται ένας κρύσταλλος γραφίτη σε κολλητικό φιλμ, οι συγκολλητικές επιφάνειες έρχονται σε επαφή και αποκολλώνται. Το αποτέλεσμα είναι ο διαχωρισμός των στρωμάτων του γραφίτη. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται αρκετές φορές έως ότου να έχει μείνει γραφίτης λίγων επιπέδων στην ταινία. Στη συνέχεια, το φιλμ επικολλάται σε καθαρό υπόστρωμα πυριτίου συγκεκριμένου πάχους, και μετά το πέρας λίγων λεπτών αφαιρείται προσεκτικά. Στο οπτικό μικροσκόπιο μπορούν να διακριθούν πλέον τα γραφιτικά φύλλα, των οποίων το πάχος εκτιμάται ανάλογα με το χρώμα τους. Στη συνέχεια της εργασίας αναλύεται ιδιαίτερα η συγκεκριμένη μέθοδος. Το πλεονέκτημά της είναι το εξαιρετικής ποιότητας γραφένιο που προκύπτει, αλλά υστερεί στο γεγονός ότι κανείς δεν εγγυάται ότι σε κάθε wafer με γραφένιο που θα δημιουργείται θα υπάρχει πάντα το επιθυμητό μονοστρωματικό υλικό.

Ακολουθεί ο χαρακτηρισμός του γραφενίου ο οποίος γίνεται με οπτική μικροσκοπία, με την τεχνική AFM (Atomic Force Microscopy), μέσω φασματοσκοπίας Raman, ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning electron microscope) και μέσω άλλων μεθόδων.

Το μονοστρωματικό γραφένιο γίνεται αντιληπτό μέσω της οπτικής μικροσκοπίας όταν στο υπόστρωμα πυριτίου (Si) αναπτυχθεί οξείδιο του πυριτίου (SiO₂) πάχους περίπου 285nm. Σε αυτήν την περίπτωση υπάρχει επαρκής οπτική αντίθεση μεταξύ του υποστρώματος και του γραφιτικού φύλλου. Αξίζει να αναφερθεί ότι μικρή μεταβολή στο πάχος του οξειδίου αποτελεί περιοριστικό παράγοντα του εντοπισμού του γραφενίου.



Εικόνα 1-15: Εικόνες από οπτικό μικροσκόπιο όπου διακρίνονται τα διάφορα πάχη του γραφενίου πάνω στην επιφάνεια του Si/SiO₂ (25)

1.8.4 Θερμική αποσύνθεση πάνω σε καρβίδιο του πυριτίου (SiC) και άλλες επιφάνειες

Με τη συγκεκριμένη τεχνική, επιτυγχάνεται η παραγωγή γραφίτη μέσω ανόπτωσης σε υπερυψηλό κενό της επιφάνειας του SiC. Όταν το SiC θερμανθεί σε υπερυψηλό κενό, άτομα πυριτίου εξαχνώνονται από την επιφάνειά του. Η απομάκρυνση αυτή επιτρέπει στα επιφανειακά ανθρακικά άτομα να αλληλοεπιδράσουν σχηματίζοντας φύλλα γραφενίου, το πάχος των οποίων εξαρτάται από το χρόνο ανόπτωσης και τη θερμοκρασία. Ο σχηματισμός λίγων γραφιτικών φύλλων απαιτεί συνήθως ανόπτωση μερικών λεπτών στους 1200°C.

Βασικό προτέρημα της μεθόδου αυτής είναι το ότι τα προϊόντα που λαμβάνονται δε χρειάζεται να μεταφερθούν σε άλλα υποστρώματα για να ενσωματωθούν σε διατάξεις (25).

1.8.5 Παρεμβολή μορίων με μηχανική αποφλοίωση ανάμεσα στα γραφιτικά φύλλα

Στη συγκεκριμένη μέθοδο εισάγονται μικρές ενώσεις ανάμεσα στα φύλλα του γραφίτη με πρόσδεση μορίων ή πολυμερών στην επιφάνεια των δομών, σχηματίζοντας σύμπλοκα παρεμβολής (Graphite Intercalated Compounds). Πρέπει να αναφερθεί ότι τα γραφιτικά επίπεδα παραμένουν αναλλοίωτα. Κατά την αλληλεπίδραση του γραφίτη με τις ενώσεις υπάρχει μεταφορά φορτίου. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα γενικά αυξάνεται, εκτός της περίπτωσης όπου οι χημικές ενώσεις προσδένονται ομοιοπολικά (π.χ. τα οξείδια), όπου η ηλεκτρική αγωγιμότητα μειώνεται. Το πρώτο τέτοιο σύμπλοκο παρουσιάστηκε το 1841 από τον Schafthautl κατά τη μελέτη τις συμπεριφοράς κρυσταλλικών νιφάδων γραφίτη σε διάλυμα θεικού οξέος, και ονομάζεται "επεκτάσιμος γραφίτης" (expandable graphite). Έχει αποδειχθεί ότι το θεικό οξύ είναι ο πιο αποτελεσματικός διαλύτης και με τη χρήση υπερήχων δημιουργεί τις ιδανικές συνθήκες για την λήψη "επεκτάσιμου γραφίτη" (22) (26).

2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ & ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Το παρόν κεφάλαιο ασχολείται με τις πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό του γραφενίου. Ειδικότερα, αναλύονται τα βήματα της μικρομηχανικής αποφλοίωσης του γραφίτη που ακολουθήθηκαν για την παρασκευή του γραφενίου και ο στη συνέχεια ο χαρακτηρισμός του με τη χρήση οπτικού μικροσκοπίου και φασματοσκοπίας Raman.

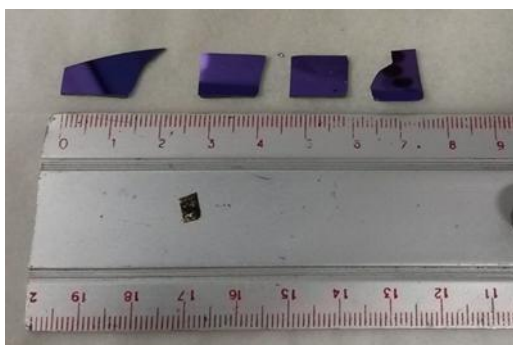
2.1 Σύνθεση γραφενίου

Όλα τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκπόνηση της εργασίας προετοιμάστηκαν με τη μέθοδο της μηχανικής αποφλοίωσης του γραφίτη. Η μέθοδος αυτή, όπως έχει προαναφερθεί, δεν είναι κατάλληλη για μαζική παραγωγή γραφενίου αλλά έχει το πλεονέκτημα της καθαρότητας του προϊόντος. Εξασφαλίστηκε λοιπόν γραφένιο ενός και δύο στρωμάτων αρκετά καλής ποιότητας. Δε γίνεται αναφορά στο πολυστρωματικό γραφένιο καθώς η παραγωγή του είναι τετριμμένη.

2.1.1 Προετοιμασία υποστρώματος

Η αρχική διαδικασία που ακολουθείται στο εργαστήριο πριν την παραγωγή του γραφενίου είναι η προετοιμασία του υποστρώματος. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν δισκία (wafer) πυριτίου τύπου p-Si και κρυσταλλογραφικής κατεύθυνσης (100), στα οποία έχει αναπτυχθεί οξείδιο του πυριτίου (SiO_2) πάχους 300nm. Η ανάπτυξη του οξειδίου λάμβανε χώρα στο Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος».

Στη συνέχεια, ακολουθεί η λέπτυνση του οξειδίου κατά 15nm καθώς έχει παρατηρηθεί ότι το γραφένιο είναι καλύτερα ορατό σε αυτό το πάχος. Αυτό επιτυγχάνεται με την εμβάπτιση του δισκίου σε διάλυμα υδροφθορικού οξέος (HF) 5% συγκέντρωσης για 1 λεπτό και 20 δευτερόλεπτα περίπου. Εδώ, πρέπει να σημειωθεί ότι στην πορεία του πειράματος έγινε αντιληπτό ότι η παρατήρηση του γραφενίου είναι εξίσου καλή και στα 300nm οξειδίου.



Εικόνα 2-1: Τα wafer πυριτίου που χρησιμοποιούνται

Το επόμενο βήμα είναι η κοπή του wafer στις επιθυμητές διαστάσεις (περίπου 2cm x 2cm) και ο καθαρισμός του. Ο καθαρισμός είναι ιδιαίτερα σημαντικός για την απορρόφηση του γραφενίου από το υπόστρωμα Si/SiO₂. Αρχικά, βυθίζεται το δείγμα σε διάλυμα ακετόνης (C₃H₆O) και εφαρμόζεται λουτρό υπερήχων για 3 λεπτά περίπου. Ακολουθεί η βύθιση σε διάλυμα προπανόλης (C₃H₇OH) και λουτρό υπερήχων για ίδιο χρονικό διάστημα. Οι παραπάνω χρόνοι προέκυψαν μετά από δοκιμές, έτσι ώστε και ο καθαρισμός να είναι επαρκής αλλά και να μην καθίσταται χρονοβόρα η διαδικασία. Τα δισκίδια (Εικόνα 2-1: Τα wafer πυριτίου που χρησιμοποιούνται Εικόνα 2-1) στεγνώνονται με άζωτο, και αφού έχει επιτευχθεί η απομάκρυνση σωματιδίων σκόνης ή υπολειμμάτων από την κοπή, μπορούμε να προχωρήσουμε στην εναπόθεση του γραφενίου.

2.1.2 Εναπόθεση γραφενίου

Η διαδικασία που επιλέχθηκε για την εναπόθεση του γραφενίου είναι η μηχανική αποφλοίωση του γραφίτη, η οποία όπως έχει αναφερθεί βραβεύτηκε με Νόμπελ το 2010. Τα πειράματα έλαβαν χώρα στον καθαρό χώρο (clean room) του Τομέα Φυσικής στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ). Τα βήματα που ακολουθήθηκαν αναλύονται στη συνέχεια. Σε πρώτη φάση επιλέγεται ο τύπος γραφίτη που θα χρησιμοποιηθεί, ο οποίος στην περίπτωσή μας είναι φυσικά φύλλα γραφίτη (graphenium flakes NGS) τριών μηκών (10-20mm, 20-25mm, 25-30mm) και πάχους από 1 έως 3 mm. Το μήκος των γραφιτικών φύλλων φαίνεται να έχει άμεση σύνδεση με την ποσότητα μονοστρωματικού και διστρωματικού γραφενίου που προκύπτει. Στατιστικά, προκύπτει το συμπέρασμα ότι μονοστρωματικό γραφένιο εμφανίζεται σε ποσοστό 75% χρησιμοποιώντας τα φύλλα μήκους 25-30 mm. Το ίδιο παρατηρήθηκε και για το διστρωματικό γραφένιο σε ποσοστό 66,7%. Για την εξαγωγή του αναφερθέντος συμπεράσματος λήφθηκαν υπόψη μόνο τα δείγματα με γραφένιο μήκους μεγαλύτερο των 5μm. Αφού επιλεγεί λοιπόν ο γραφίτης που θα χρησιμοποιηθεί,

τοποθετείται επάνω σε μια κολλητική ταινία. Στο πείραμά μας η ταινία αυτή είναι blue tape ειδική για φύλαξη και προστασία δισκιδίων. Έγιναν δοκιμές και με διαφορετικούς τύπους ταινιών όπως το κοινό scotch tape αλλά τα υπολείμματα κόλλας δεν επέτρεπαν την παρατήρηση του γραφενίου. Μετά την τοποθέτηση του γραφίτη στο κολλητικό φιλμ (Εικόνα 2-2), οι συγκολλητικές επιφάνειες έρχονται σε επαφή και κατά την αποκόλλησή τους ο γραφίτης αρχίζει να διαχωρίζεται. Αυτό επαναλαμβάνεται αρκετές φορές και έτσι επιτυγχάνεται προοδευτικά ο διαχωρισμός των γραφιτικών επιπέδων. Η διαδικασία σταματά όταν ο γραφίτης χάσει τη λάμψη του, ένδειξη της ύπαρξης γραφίτη με πολύ λίγα γραφιτικά επίπεδα. Στη συνέχεια, το μέρος αυτό του συγκολλητικού φιλμ επικολλάται σε καθαρή επιφάνεια υποστρώματος οξειδίου του πυριτίου συγκεκριμένου πάχους (Εικόνα 2-3). Με μια πλαστική λαβίδα πιέζουμε προσεκτικά την επιφάνεια του δισκιδίου για να αφαιρεθεί ο αέρας που μπορεί να έχει εγκλωβιστεί ανάμεσα στην ταινία και το δισκίδιο, και το αφήνουμε για περίπου 10 λεπτά. Τέλος, η κολλητική ταινία αφαιρείται προσεκτικά και το δισκίδιο εξετάζεται στο μικροσκόπιο.



Εικόνα 2-2: Ο γραφίτης έχει τοποθετηθεί στην κολλητική ταινία



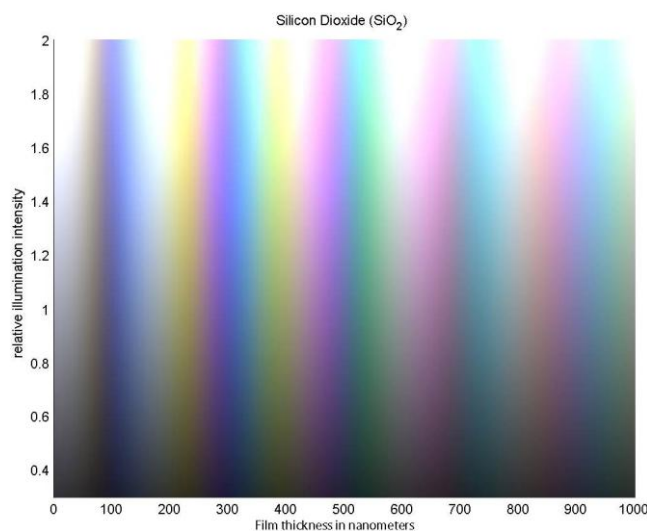
Εικόνα 2-3: Επικόλληση της κολλητικής ταινίας με το γραφίτη επάνω σε καθαρή επιφάνεια υποστρώματος

2.2 Χαρακτηρισμός του γραφενίου

Ο χαρακτηρισμός του γραφενίου που έχει εναποτεθεί στο wafer πυριτίου με την διαδικασία που περιεγράφηκε γίνεται σε πρώτη φάση μέσω οπτικού μικροσκοπίου, και στη συνέχεια με φασματοσκοπία Raman.

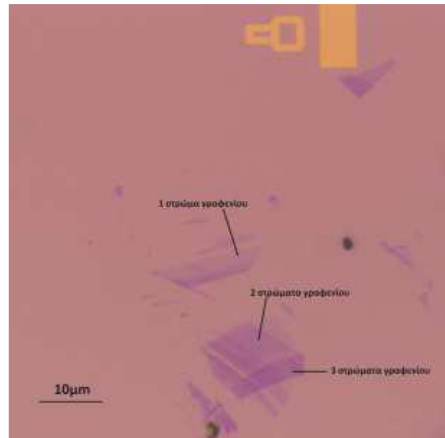
2.2.1 Οπτικός χαρακτηρισμός

Στο οπτικό μικροσκόπιο, δημιουργείται ένα πραγματικό, αντεστραμμένο είδωλο του δείγματος. Στην αρχή, αυτό που μας ενδιαφέρει να παρατηρήσουμε είναι αν υπάρχει γραφένιο, και στη συνέχεια ασχολούμαστε με το πάχος και το μέγεθός του. Το γραφένιο είναι ορατό στο οπτικό μικροσκόπιο εξ' αιτίας του πάχους του SiO_2 , καθώς διακρίνεται μόνο σε συγκεκριμένα πάχη οξειδίου. Όπως έχει αναφερθεί, το υλικό μας είναι διαφανές και απορροφά περίπου το 2.3% του προσπίπτοντος φωτός, για ένα ευρύ φάσμα μηκών κύματος, και η απορρόφηση αυτή αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση των στρωμάτων του γραφενίου.



Εικόνα 2-4: Το χρώμα του wafer ανάλογα με το πάχος (σε nm) του SiO_2 (27)

Σύμφωνα με την Εικόνα 2-4, στα 285nm πάχος οξειδίου, το wafer έχει ένα σχεδόν ροζ χρώμα και στα 300nm είναι ελάχιστα πιο σκούρο. Σε αυτά τα πάχη οξειδίου, το μονοστρωματικό γραφένιο εμφανίζεται ως μια ελαφρά σκιά, η οποία με την αύξηση του αριθμού των στρωμάτων γίνεται σκούρο μωβ, πράσινη και κίτρινη, όταν μιλάμε για γραφίτη.



Εικόνα 2-5: Το γραφένιο ανάλογα με το πάχος του στο οπτικό μικροσκόπιο (28)

Στα πειράματά μας όμως, για να αποφανθούμε με βεβαιότητα αν ένα φαινομενικά λεπτό στρώμα γραφενίου είναι πράγματι μονοστρωματικό μελετήθηκε φασματοσκοπικά το πάχος και η ποιότητα του γραφενίου. Αυτό έγινε μέσω φασματοσκοπίας Raman, η οποία αναλύεται στη συνέχεια.

2.2.2 Φασματοσκοπία micro - Raman

Η φασματοσκοπία Raman βασίζεται στην ανελαστική σκέδαση του μονοχρωματικού φωτός συνηθέστερα από μία πηγή laser. Με τον όρο *ανελαστική σκέδαση* εκφράζεται το γεγονός ότι η συχνότητα των σκεδαζόμενων φωτονίων είναι διαφορετική από τη συχνότητα των φωτονίων με τα οποία ακτινοβολείται το δείγμα. Αυτή η διαφοροποίηση της συχνότητας ονομάζεται φαινόμενο Raman (Raman effect). Τα φωτόνια του laser απορροφώνται από το δείγμα και στη συνέχεια επανεκπέμπονται. Η φασματοσκοπική αυτή τεχνική μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη στερεών, υγρών και αέριων δειγμάτων.

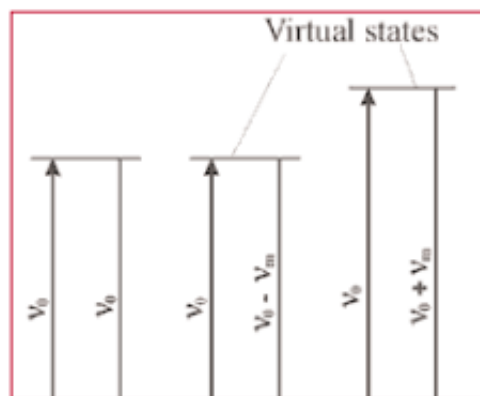
Το φαινόμενο Raman περιγράφεται ως αποτέλεσμα της πόλωσης εξ' αιτίας του ηλεκτρικού πεδίου της μονοχρωματικής ακτινοβολίας διέγερσης, σε ένα υλικό σύστημα του οποίου η πολωσιμότητα είναι περιοδική συνάρτηση του χρόνου. Αυτό οφείλεται σε εσωτερικούς βαθμούς ελευθερίας, συχνά σε κανονικούς τρόπους ταλάντωσης για τα μοριακά συστήματα, και σε πλεγματικές ταλαντώσεις φωνονίων για τα κρυσταλλικά συστήματα. Το ακτινοβολούμενο πεδίο είναι ανάλογο του τετραγώνου της χρονικά μεταβαλλόμενης πόλωσης \vec{P} :

$$\vec{P} = \tilde{\alpha} \vec{E},$$

με \tilde{a} την πολωσιμότητα και $\vec{E} = \vec{E}_0 \sin(\omega t)$ το ηλεκτρικό πεδίο της εισερχόμενης (i) διεγείρουσας ακτινοβολίας. (29)

Η πηγή μονοχρωματικού φωτός laser συχνότητας ν_0 διεγείρει τα μόρια μετατρέποντάς τα σε ταλαντούμενα δίπολα. Τέτοια δίπολα εκπέμπουν φως σε τρεις διαφορετικές συχνότητες:

- Ένα μόριο με μη-ενεργούς τρόπους Raman απορροφά ένα φωτόνιο με συχνότητα ν_0 . Το διεγερμένο μόριο επιστρέφει στη βασική του κατάσταση και εκπέμπει φως της ίδιας συχνότητας ν_0 σαν μια πηγή διέγερσης. Αυτός ο τρόπος αλληλεπίδρασης ονομάζεται ελαστική σκέδαση *Rayleigh*.
- Ένα φωτόνιο συχνότητας ν_0 απορροφάται από ένα ενεργό μόριο Raman το οποίο τη στιγμή της αλληλεπίδρασης βρίσκεται στη βασική του κατάσταση. Ένα ποσό της ενέργειας του φωτονίου μεταφέρεται στον ενεργό τρόπο Raman με συχνότητα ν_m , και η συχνότητα του σκεδαζόμενου φωτός μειώνεται σε $\nu_0 - \nu_m$. Αυτή η συχνότητα Raman καλείται *Stokes*.
- Ένα φωτόνιο συχνότητας ν_0 απορροφάται από ένα ενεργό μόριο Raman το οποίο τη στιγμή της αλληλεπίδρασης βρίσκεται σε διεγερμένη κατάσταση. Η επιπλέον ενέργεια του διεγερμένου ενεργού τρόπου Raman ελευθερώνεται, το μόριο επανέρχεται στη βασική του κατάσταση και η συχνότητα του σκεδαζόμενου φωτός αυξάνεται σε $\nu_0 + \nu_m$. Αυτή η συχνότητα Raman ονομάζεται *Anti-Stokes*. (30)



Εικόνα 2-6: Διαφορά συχνοτήτων για την ελαστική (Rayleigh) και της μη-ελαστική (Stokes, Anti-Stokes) σκέδαση Raman (30)

2.2.2.1 Πειραματική διάταξη

Ένα σύστημα φασματοσκοπίας micro-Raman αποτελείται από τα εξής βασικά στοιχεία:

- πηγή διέγερσης (laser)
- σύστημα ακτινοβόλησης και οπτικό σύστημα συλλογής φωτός
- αναλυτής μήκους κύματος (φίλτρο ή φασματόμετρο)
- ανιχνευτής (συστοιχία φωτοдиодων, CCD ή φωτοπολλαπλασιαστής) (30)
- οπτικό μικροσκόπιο

Στη διάταξη του εργαστηρίου micro-Raman του Τομέα Φυσικής ΕΜΠ, στα πλαίσια των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε οπτικό μικροσκόπιο μεγέθυνσης έως 100x, ανιχνευτής CCD που ψύχεται με υγρό άζωτο και πηγή laser ιόντων Αργού που εκπέμπει σε μήκος κύματος 514.5 nm, ενώ η ισχύς του laser ρυθμίζεται στα 0.2mW. Κατά τη διάρκεια μίας μέτρησης, η ακτίνα laser οδηγείται σε πρώτη φάση στο φίλτρο αποκοπής γραμμών πλάσματος όπου απαλλάσσεται από τις παρασιτικές συνιστώσες. Στη συνέχεια, και ενώ το δείγμα έχει τοποθετηθεί στη διάταξη, ο φακός του μικροσκοπίου εστιάζει στο δείγμα, συλλέγεται το σκεδαζόμενο φως, εστιάζεται στη σχισμή εισόδου του φασματόμετρου, αναλύεται κατά συχνότητες και εστιάζεται σε μια διάταξη ενός CCD αισθητήρα. Το σήμα που έχει ληφθεί καταγράφεται με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή, μέσω του οποίου γίνεται και ο έλεγχος του φασματόμετρου. (22)

Για να ερμηνεύσουμε όμως το φάσμα Raman του γραφενίου, είναι απαραίτητη η κατανόηση του φαινομένου διασποράς των φωνονίων στο υλικό μας.

2.2.2.2 Διασπορά φωνονίων στο γραφένιο

Η μοναδιαία κυψελίδα του γραφενίου, όπως έχει προαναφερθεί, αποτελείται από δύο άτομα άνθρακα, Α και Β. Έτσι, υπάρχουν έξι ζώνες διασποράς φωνονίων, εκ των οποίων οι τρεις είναι ακουστικές (Α) και οι άλλες τρεις οπτικές (Ο). Για έναν ακουστικό (Α) και έναν οπτικό κλάδο (Ο) οι ατομικές δονήσεις είναι κάθετες στο επίπεδο του γραφενίου, και αντιστοιχούν στους εκτός του επιπέδου τρόπους ταλάντωσης (o). Για τους άλλους δύο οπτικούς και ακουστικούς κλάδους, οι δονήσεις είναι παράλληλες στο επίπεδο του γραφενίου (i). Οι κατευθύνσεις των δονήσεων καθορίζονται σύμφωνα με την κατεύθυνση των κοντινότερων ατόμων άνθρακα-άνθρακα, με αποτέλεσμα οι τρόποι ταλάντωσης των φωνονίων να θεωρούνται διαμήκεις (L) ή εγκάρσιοι (T) ανάλογα με το εάν οι ταλαντώσεις είναι παράλληλες ή κάθετες στις κατευθύνσεις των Α-Β ανθράκων. Οι διευθύνσεις ΓΜ και ΓΚ που φαίνονται στην Εικόνα 2-7 αποτελούν τις διευθύνσεις υψηλής

συμμετρίας. Κατά μήκος αυτών λοιπόν, εμφανίζονται οι έξι καμπύλες διασποράς των φωνονίων που αντιστοιχούν στους LO, iTO, oTO, LA, iTA και oTA τρόπους ταλάντωσης.

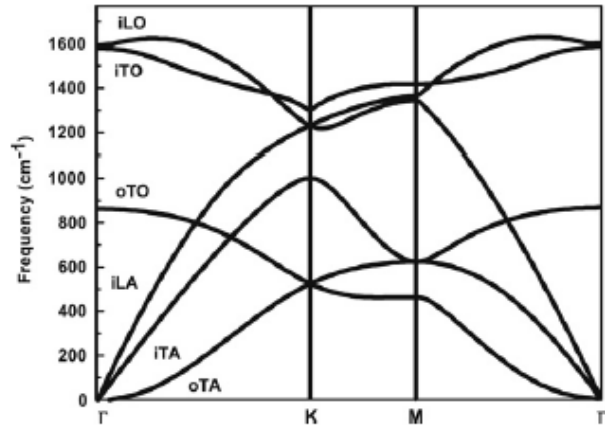
Κοντά στο κέντρο της ζώνης (σημείο Γ), οι iTO και LO οπτικοί κλάδοι που είναι παράλληλοι στο επίπεδο, αντιστοιχούν στις ταλαντώσεις του υποπλέγματος A έναντι του B και οι τρόποι αυτοί εκφυλίζονται στο σημείο Γ. Σύμφωνα με τη Θεωρία Ομάδων, στο εκφυλισμένο κέντρο ζώνης, οι LO και iTO αντιστοιχούν στη δισδιάστατη E_{2g} αναπαράσταση, και είναι ενεργοί τρόποι Raman. Ο εκφυλισμός αυτών των φωνονίων εξαφανίζεται στα σημεία του εσωτερικού της πρώτης ζώνης Brillouin του γραφενίου.

Οι τρόποι ταλάντωσης των φωνονίων στην περιοχή γύρω από το σημείο K χρίζουν ιδιαίτερης προσοχής καθώς οι D και G' bands σχετίζονται με αυτούς. Στο σημείο K, το φωνόνιο που έρχεται από τον κλάδο iTO είναι μη εκφυλισμένο και ανήκει στην A_1' μη αναγωγίμη αναπαράσταση του συνόλου σημείων D_{3h} . Οι LO και LA κλάδοι φωνονίων συναντώνται στο σημείο K αναπτύσσοντας ένα διπλά εκφυλισμένο φωνόνιο με συμμετρία E' .

Επιπλέον, είναι απαραίτητη η θεώρηση μιας επανακανονικοποίησης των ενεργειών των φωνονίων για να περιγραφεί σωστά η διασπορά των LO και LA κλάδων κοντά στα σημεία K και Γ. Η επανακανονικοποίηση αυτή πρέπει να σχετίζεται με τη διαδικασία κατά την οποία ένα φωνόνιο δημιουργεί ένα ζεύγος ηλεκτρονίου - οπής. Αυτή η σύζευξη ηλεκτρονίου - φωνονίου αναδύει το φαινόμενο της ανωμαλίας Kohn (Kohn anomaly), το οποίο ευθύνεται για το *softening* συγκεκριμένων φωνονίων στα σημεία Γ και K.

Στον τρισδιάστατο γραφίτη, υπάρχει μια διασπορά φωνονίων κατά μήκος της κάθετης στο επίπεδο διεύθυνσης. Επιπρόσθετα, στο γραφένιο λίγων στρωμάτων (FLG), το πλήθος των επιπέδων γραφενίου είναι πεπερασμένο και αρκετοί κλάδοι φωνονίων χωρίζονται με διακριτά κυματικά διανύσματα στη διεύθυνση αυτή. Στην περίπτωση του γραφενίου δύο στρωμάτων (BLG), οι κλάδοι φωνονίων του μονοστρωματικού γραφενίου (SLG) χωρίζονται σε δύο επιμέρους, που αντιστοιχούν στις παράλληλες (συμμετρικές) και μη παράλληλες (αντισυμμετρικές) στο επίπεδο ταλαντώσεις των ατόμων στα δύο στρώματα.

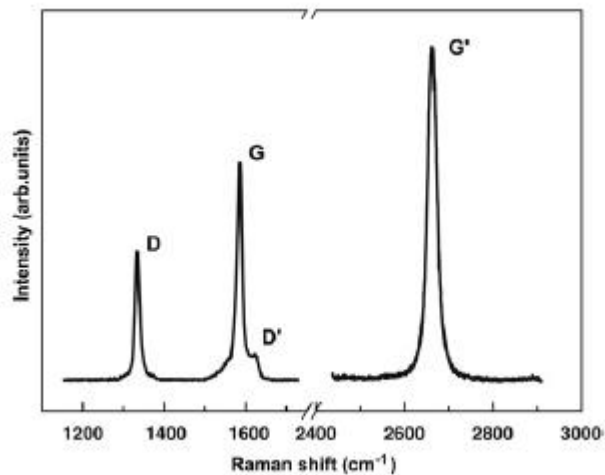
(31)



Εικόνα 2-7: Διασπορά φωνονίων στο γραφένιο (31)

2.2.2.3 Χαρακτηριστικές κορυφές Raman του γραφενίου

Οι χαρακτηριστικές κορυφές που εντοπίζονται στο φάσμα Raman του γραφενίου είναι η G band που εμφανίζεται στα 1582cm^{-1} εξ' αιτίας του γραφίτη και η G' στα 2700cm^{-1} . Εάν το παρατηρούμενο δείγμα είναι παραμορφωμένο ή έχει ατέλειες στα άκρα του ανθρακικού του πλέγματος εμφανίζεται η κορυφή D σε συχνότητα 1350cm^{-1} , όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2-8. (31)



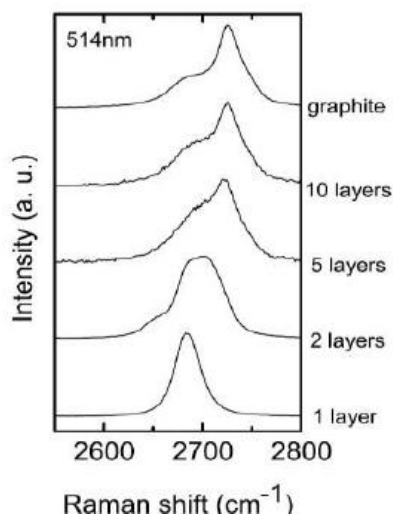
Εικόνα 2-8: Οι χαρακτηριστικές κορυφές του φάσματος Raman ενός φύλλου γραφενίου (31)

Πιο συγκεκριμένα, η G band εμφανίζεται στα 1582cm^{-1} , είναι κοινή για όλα τα sp^2 ανθρακικά υλικά και οφείλεται στο δεσμό C-C. Όταν λοιπόν στο γραφένιο το μήκος του δεσμού αυτού μεταβάλλεται λόγω της εφαρμοζόμενης τάσης από την

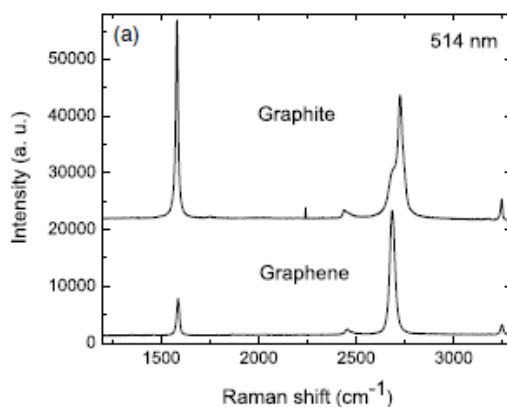
αλληλεπίδραση με το υπόστρωμα ή με τα άλλα φύλλα του γραφενίου, η εξαγωνική συμμετρία καταστρέφεται. Έτσι, η κορυφή αυτή είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στην παρουσία παραμορφώσεων και τάσεων στα ανθρακικά αυτά υλικά και υποδεικνύει οποιαδήποτε απόκλιση από την επίπεδη γεωμετρία του υλικού μας.

Η *G' band* ή *2D band* είναι χαρακτηριστική για όλες τις αλλότροπες μορφές άνθρακα με sp^2 υβριδισμό και εμφανίζεται στο εύρος $2500-2800\text{cm}^{-1}$. Η κορυφή αυτή σε συνδυασμό με την *G* αποτελούν τις κορυφές αναγνώρισης του γραφενίου μέσω της φασματοσκοπίας Raman. Επιπλέον, η κορυφή αυτή βοηθά στη διάκριση του αριθμού των φύλλων γραφενίου. (Εικόνα 2-9)

Άλλη μία χαρακτηριστική κορυφή στο φάσμα Raman είναι η *D band* η οποία βοηθά στην ποσοτικοποίηση των ατελειών στα ανθρακικά συστήματα μέσω του υπολογισμού το λόγου των κορυφών D, G του φάσματος (I_D/I_G). (32)



Εικόνα 2-9: Η *G' band* του γραφενίου ανάλογα με τον αριθμό των φύλλων του (33)



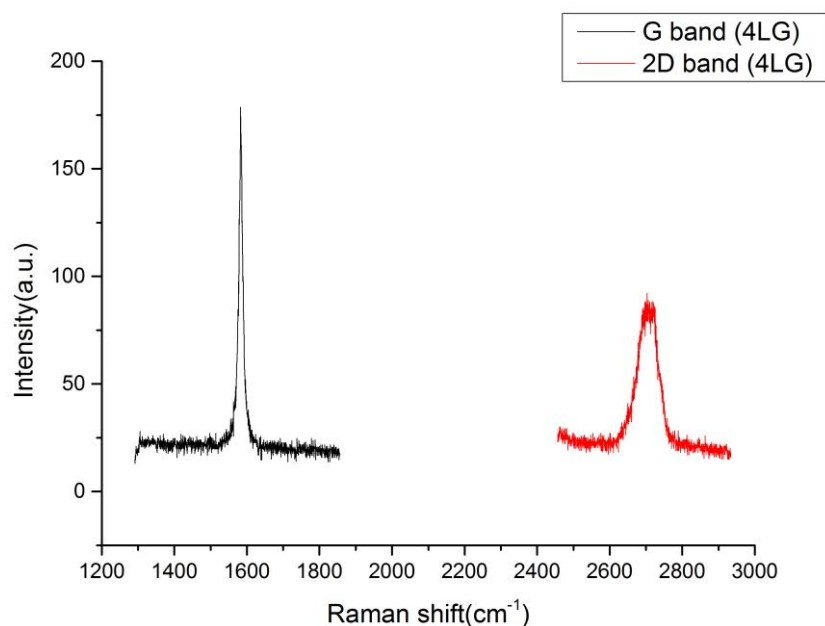
Εικόνα 2-10: Το φάσμα του γραφίτη και του γραφενίου με Raman φασματοσκοπία (33)

2.2.2.4 Πειραματικά αποτελέσματα και μετρήσεις micro-Raman

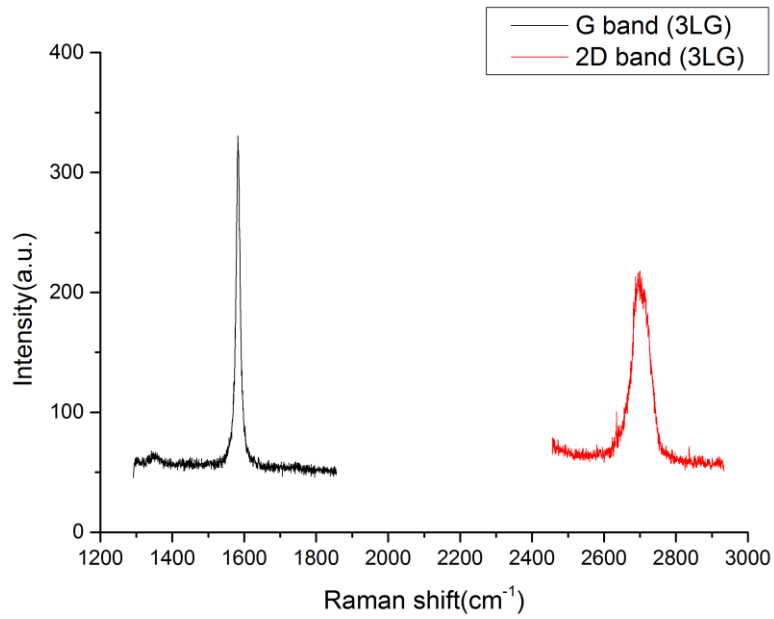
Οι μετρήσεις micro-Raman έγιναν με τη χρήση ενός laser ιόντων Αργού μήκους κύματος 514.5nm και ισχύος 0.2mW, όπως έχει ήδη αναφερθεί στην αρχή του κεφαλαίου. Για το χαρακτηρισμό του γραφενίου είναι απαραίτητη η ανίχνευση των *D* και *2D bands*. Έτσι, αρχικά ρυθμίζεται το κέντρο του μονοχρωμάτορα στα 1580cm^{-1} και στα 2700cm^{-1} ανάλογα με την κορυφή που θα μελετηθεί.

Όσον αφορά στο γραφένιο, καταγράφηκαν φάσματα ενός, δύο αλλά και περισσότερων στρωμάτων. Αξιοσημείωτοι είναι οι λόγοι των κορυφών *G* και *2D* (I_G/I_{2D}) που παρατηρήθηκαν.

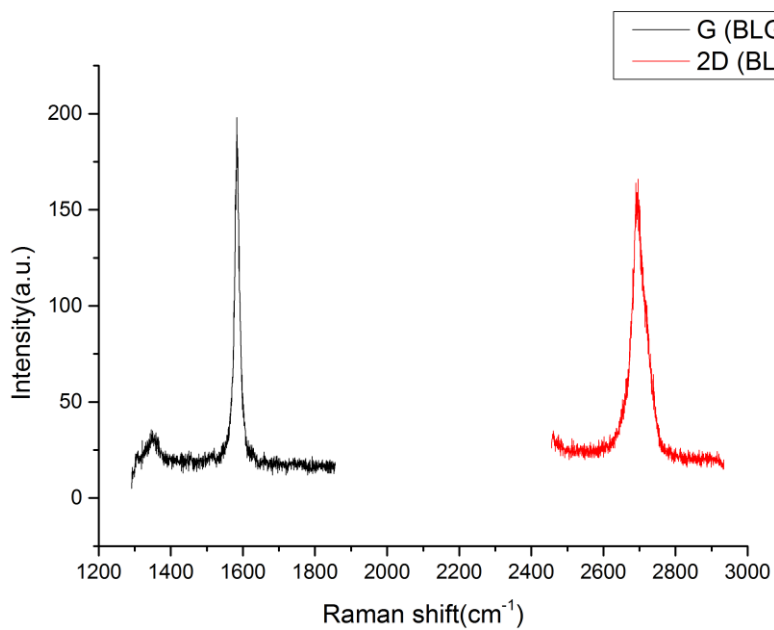
Ειδικότερα, μετρήθηκαν τα φάσματα γραφενίου τεσσάρων (4LG), τριών (3LG), δύο (BLG) και ενός (SLG) στρωμάτων και παρουσιάζονται στα διαγράμματα που ακολουθούν (Διάγραμμα 2-1, Διάγραμμα 2-2, Διάγραμμα 2-3, Διάγραμμα 2-4). Ο λόγος των εντάσεων των κορυφών I_G/I_{2D} βρέθηκε για το 4LG ~ 1.98 , για το 3LG ~ 1.53 , για το BLG ~ 1.22 και για τέλος, για το SLG ~ 0.29 .



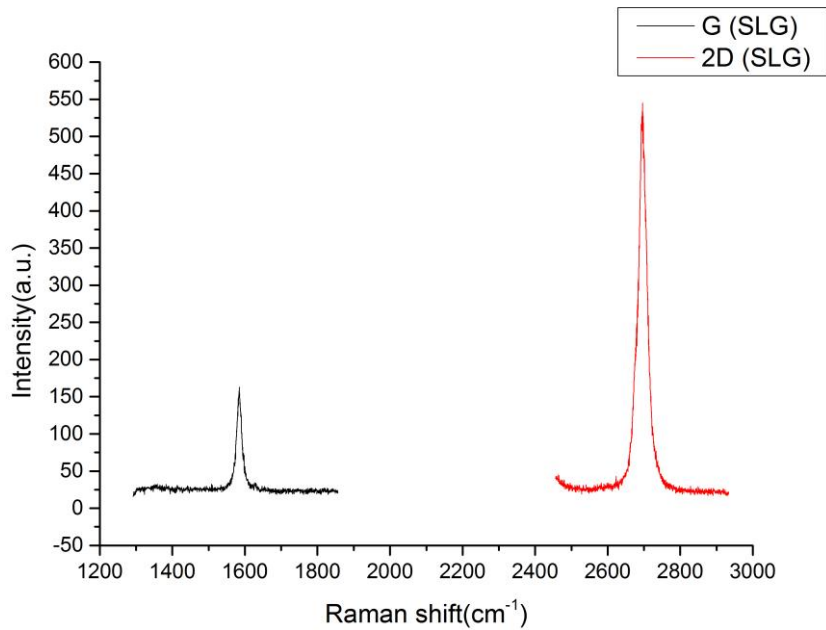
Διάγραμμα 2-1: Οι κορυφές *G* και *2D* για το γραφένιο τεσσάρων στρωμάτων (4LG)



Διάγραμμα 2-2: Οι κορυφές G και 2D για το γραφένιο τριών στρωμάτων (3LG)

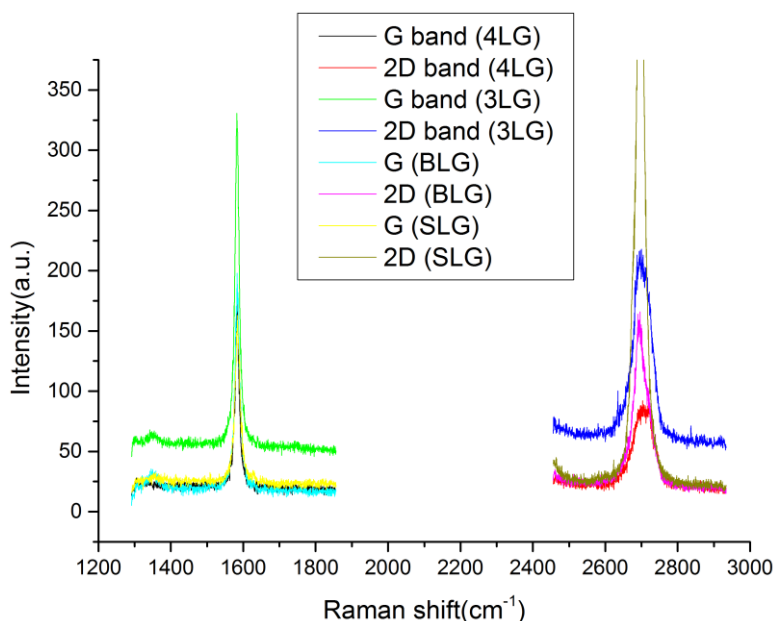


Διάγραμμα 2-3: Οι κορυφές G και 2D για το διστρωματικό (BLG) γραφένιο



Διάγραμμα 2-4: Οι κορυφές G και 2D για το μονοστρωματικό (SLG) γραφένιο

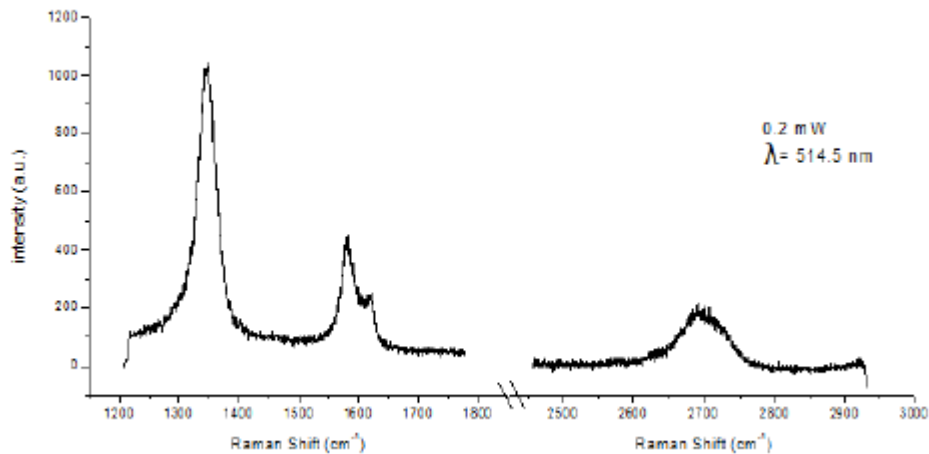
Συγκρίνοντας τη μορφή των παραπάνω καμπυλών, εύκολα παρατηρείται η όξυνση της κορυφής της καμπύλης της *2D band* κατά τη μείωση του αριθμού των στρωμάτων γραφενίου. Αξιοσημείωτη είναι και η έντασή της στο SLG, η οποία είναι πολύ μεγαλύτερη από εκείνες των BLG, 3LG και 4LG. Επίσης, έντονη είναι η διαφορά στο λόγο των εντάσεων των κορυφών. Διαγραμματικά αυτό φαίνεται στην αύξηση του χάσματος μεταξύ των δύο κορυφών καθώς μειώνεται ο αριθμός των στρωμάτων. Στο Διάγραμμα 2-5 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα παραπάνω φάσματα για καλύτερη σύγκριση.



Διάγραμμα 2-5: : Οι κορυφές *G* και *2D* του φάσματος Raman για το SLG, BLG, 3LG και 4LG.

Εξετάζοντας διάφορες περιοχές των δειγμάτων διαπιστώθηκε ότι ενώ οι εικόνες τους στο οπτικό μικροσκόπιο διέφεραν χρωματικά, τα φάσματα ήταν παρόμοια. Τα φάσματα διαφοροποιούνται πιο έντονα στο γραφένιο που αποτελείται από λιγότερα από πέντε στρώματα. Επιπλέον, οι ιδιότητες του πολυστρωματικού γραφενίου θεωρούνται όμοιες με εκείνες του γραφίτη. Τέλος, η *D band* στα 1340cm^{-1} δεν είναι έντονη στα παραπάνω δείγματα, γεγονός που μεταφράζεται σε μη ύπαρξη ατελειών στο γραφένιο.

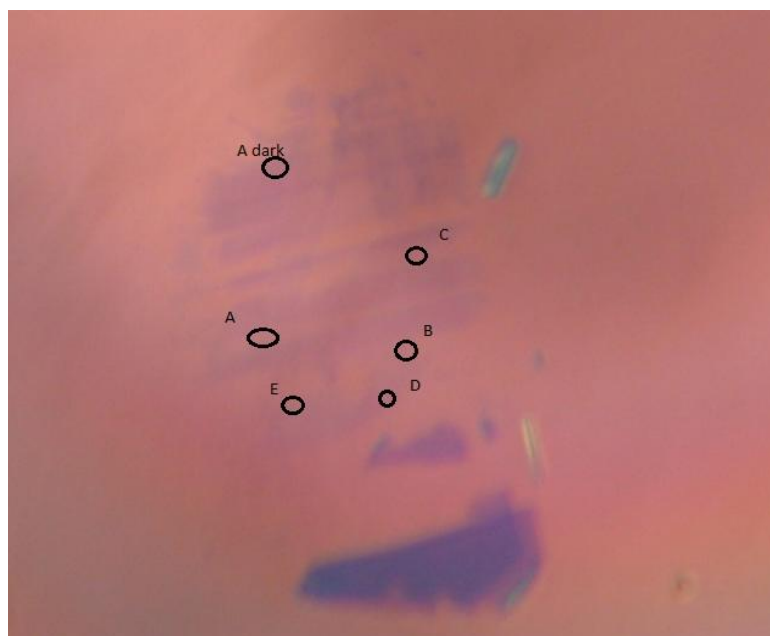
Ενδεικτικά παρουσιάζεται το φάσμα ενός δείγματος με ατέλειες στο Διάγραμμα 2-6. Παρατηρείται λοιπόν έντονη η *D band* στα 1346cm^{-1} , με ένταση που ξεπερνά τις *G*, *2D bands*. Επίσης, εμφανίζεται η *D' band* με τη μορφή «ώμου» της *G band* περίπου στα 1620cm^{-1} . Οι κορυφές *D*, *D'* είναι αποτέλεσμα της σκέδασης Raman διπλού συντονισμού και ενεργοποιείται από την ύπαρξη ατελειών στο γραφένιο (34) (35).



Διάγραμμα 2-6: Οι κορυφές G και 2D του φάσματος Raman ενός δείγματος με ατέλειες

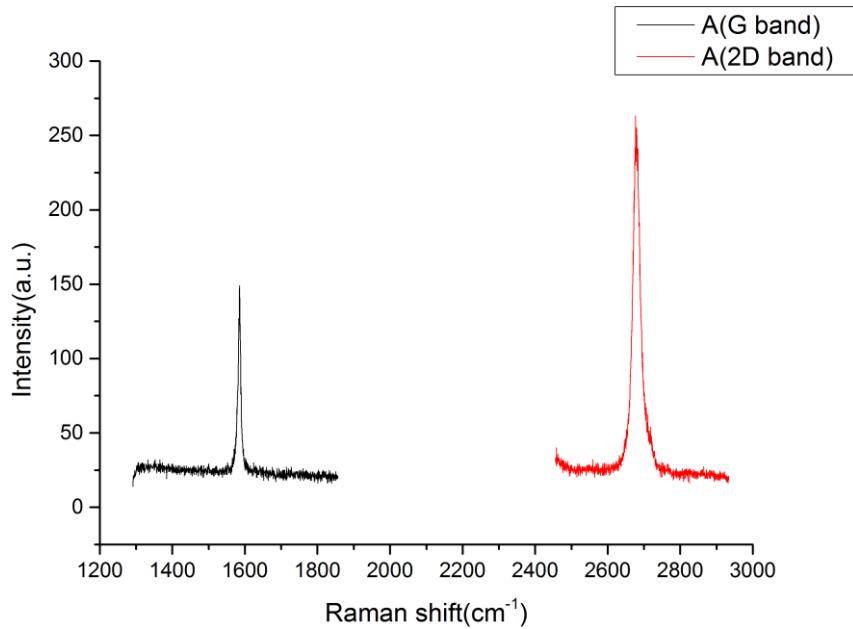
Οι ατέλειες μπορεί να οφείλονται σε οποιοδήποτε από τα βήματα καθαρισμού του wafer πυριτίου.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται ένα δείγμα που μελετήθηκε διεξοδικά. Το αρχικό wafer έχει πάχος SiO₂ 300nm και για την παρασκευή του γραφενίου χρησιμοποιήθηκαν τα μεγάλα (25-30mm) flakes γραφίτη.

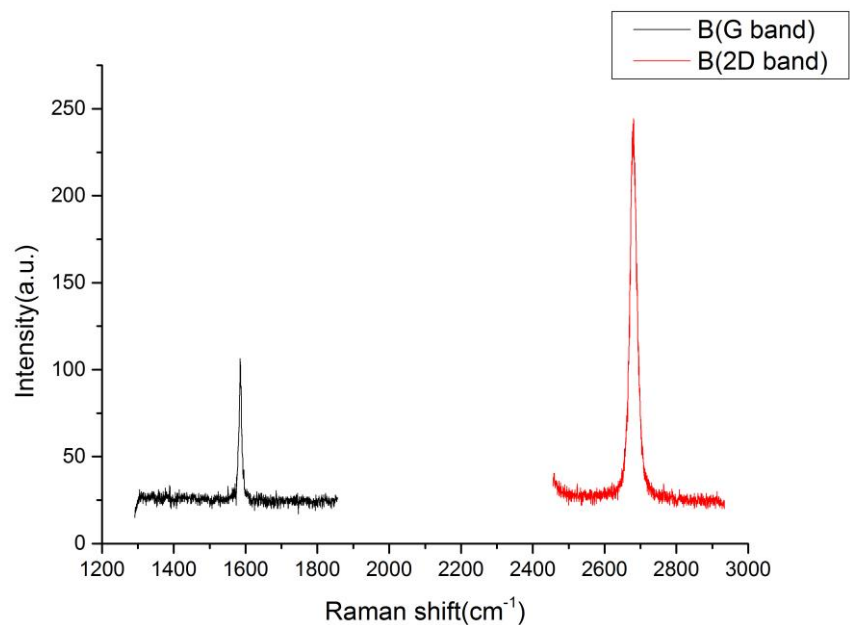


Εικόνα 2-11: Δείγμα γραφενίου με περιοχές διαφορετικών αριθμών φύλλων

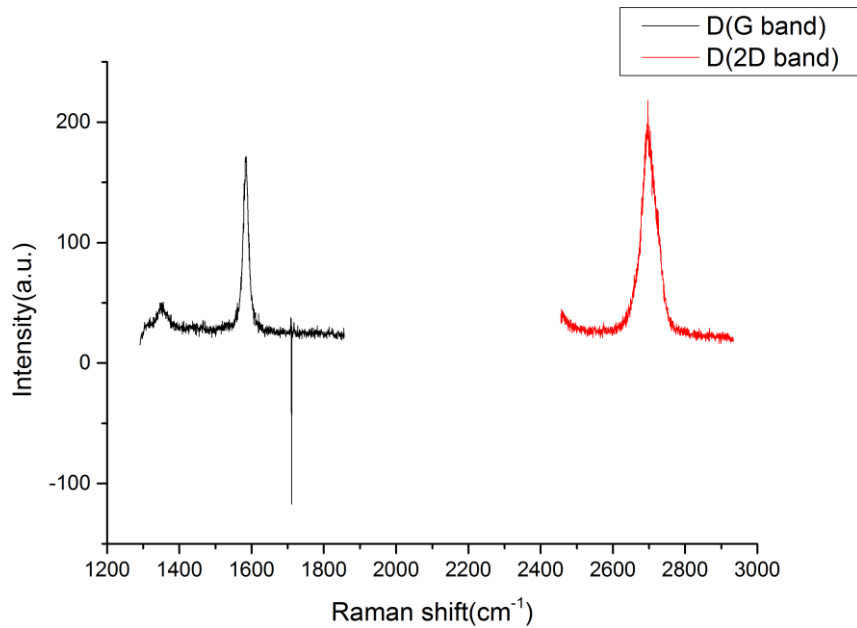
Το φιλμ γραφενίου που προέκυψε αποτελείται από περιοχές διάφορων παχών. Συγκεκριμένα, μέσω της φασματοσκοπίας Raman οι περιοχές A, B, D και E χαρακτηρίστηκαν ως SLG ενώ οι περιοχές Adark και C χαρακτηρίστηκαν ως BLG (Εικόνα 2-11).



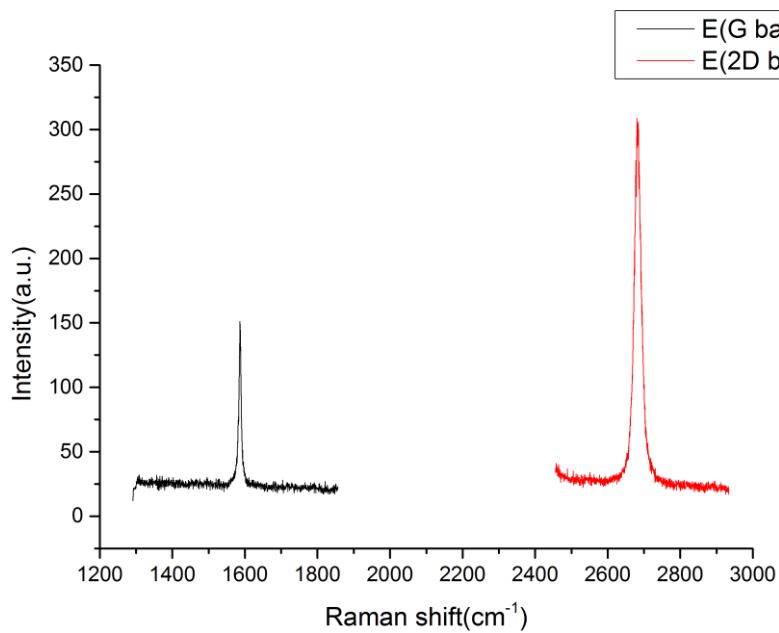
Διάγραμμα 2-7: Το φάσμα Raman της περιοχής A



Διάγραμμα 2-8: Το φάσμα Raman της περιοχής B



Διάγραμμα 2-9: Το φάσμα Raman της περιοχής D

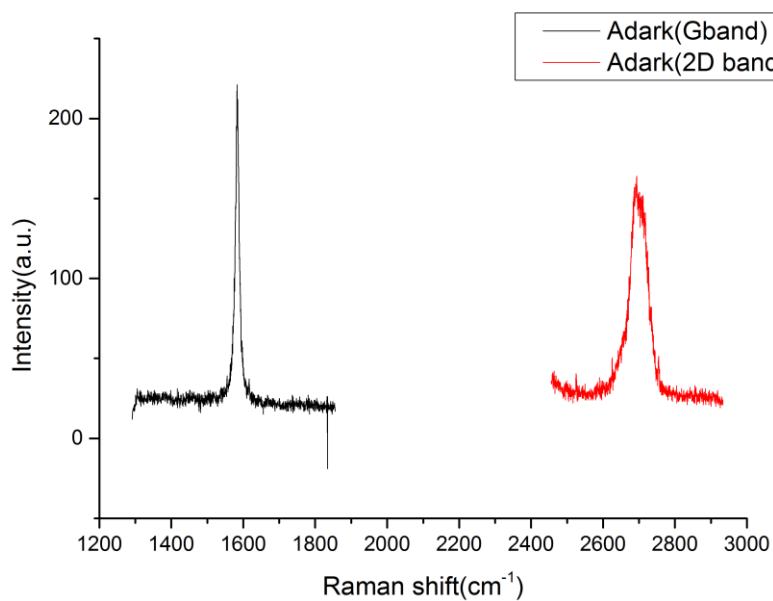


Διάγραμμα 2-10: Το φάσμα Raman της περιοχής E

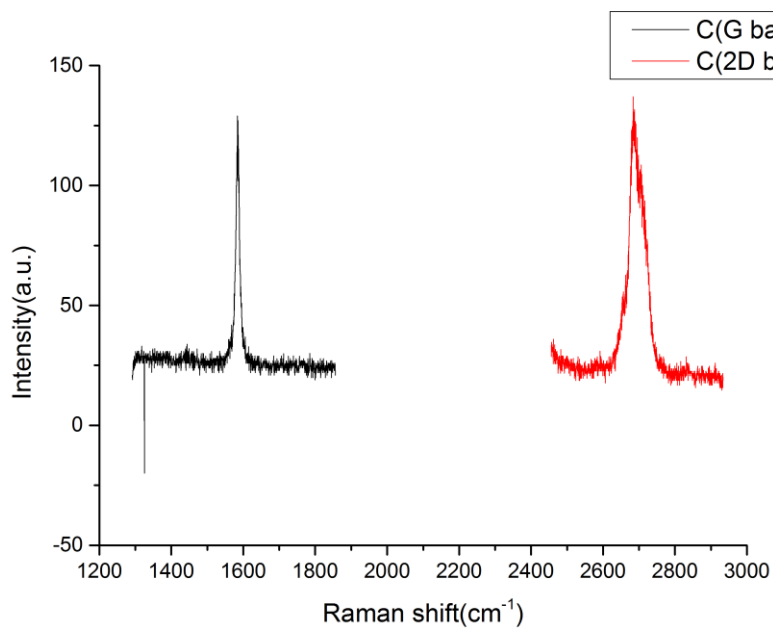
Όλα τα παραπάνω διαγράμματα (Διάγραμμα 2-7, Διάγραμμα 2-8, Διάγραμμα 2-9, Διάγραμμα 2-10) αντιστοιχούν σε περιοχές με SLG. Οι λόγοι των εντάσεων των κορυφών I_G/I_{2D} υπολογίστηκαν ~ 0.56 , 0.44 , 0.87 και 0.46 για τις A, B, D και E αντίστοιχα. Η παρατήρηση αυτή μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι δε μπορούν να τεθούν αυστηρά όρια στο λόγο I_G/I_{2D} για τον απόλυτο χαρακτηρισμό των φιλμ σε σχέση με τον αριθμό των φύλλων που τα αποτελούν. Το τελικό συμπέρασμα του

χαρακτηρισμού προκύπτει από το συνδυασμό της εικόνας του οπτικού μικροσκοπίου με τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Raman.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα φάσματα Raman για τα BLG του συγκεκριμένου δείγματος.



Διάγραμμα 2-11: Το φάσμα Raman της περιοχής Adark



Διάγραμμα 2-12: Το φάσμα Raman της περιοχής C

Στα παραπάνω διαγράμματα (Διάγραμμα 2-11, Διάγραμμα 2-12) ο λόγος I_G/I_{2D} υπολογίστηκε ~ 1.42 και 0.97 για τις περιοχές Adark και C. Η απουσία σαφών ορίων του λόγου των κορυφών είναι εμφανής και στην περίπτωση του BLG.

Με ασφάλεια μπορεί κανείς να πει ότι ένας πολύ χαμηλός λόγος αντιστοιχεί σε SLG. Από εκεί και έπειτα, ο αριθμός αυτός μπορεί να κυμανθεί περίπου έως το 0.6 για το SLG. Το εύρος ($0.6, 1.3$) μπορεί να χαρακτηρίσει το BLG και η αύξηση του αριθμού αυτού σημαίνει και την ανάλογη αύξηση του αριθμού των φύλλων του γραφενίου.

Ο χρόνος μέτρησης του κάθε φάσματος Raman ήταν 180min με σάρωση της περιοχής δύο φορές. Η επεξεργασία των δεδομένων που λήφθηκαν έγινε με τη χρήση του λογισμικού OriginLab.

3 ΕΓΧΑΡΑΞΗ ΕΠΑΦΩΝ & ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΣΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ

Σε αυτό το κεφάλαιο δίνεται βάρος στη διαδικασία που ακολουθήθηκε για την εγχάραξη επαφών στα δείγματα γραφενίου, με απώτερο στόχο τις ηλεκτρικές μετρήσεις φιλμ γραφενίου ενός και δύο στρωμάτων, αλλά και τη διερεύνηση για τη λειτουργία του ως τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (**Graphene Field Effect Transistor**). Αρχικά λοιπόν, θα μελετηθεί η τεχνική της ηλεκτρονικής λιθογραφίας και του e-gun για την κατανόηση των διεργασιών που θα ακολουθήσουν.

3.1 Ηλεκτρονική λιθογραφία

3.1.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM⁵)

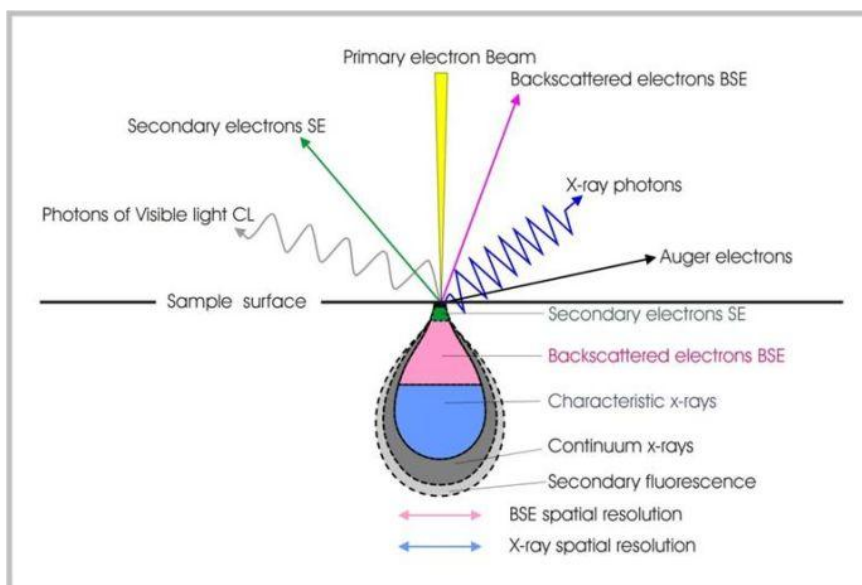
3.1.1.1 Θεωρητικό μέρος

Σε πρώτη φάση, απαιτείται μια σύντομη αναφορά στο SEM που αποτελεί πλέον μία από τις πιο σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής διάφορων δειγμάτων. Λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο με τη διαφορά ότι αντί για φως, χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Τα ηλεκτρόνια, που από την Κβαντομηχανική γνωρίζουμε ότι έχουν σωματιδιακή αλλά και κυματική φύση, μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια. Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά, δίνοντας πληροφορίες για τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Η λογική του SEM βασίζεται στα δευτερογενή (secondary) και στα οπισθοσκεδαζόμενα (back-scattered) ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από τα άτομα των στοιχείων αυτών.

Η βασική αρχή λειτουργίας του περιλαμβάνει την ακτινοβολία του δείγματος με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Η διείσδυση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από τις ακόλουθες παραμέτρους: πόσα ηλεκτρόνια αποτελούν τη δέσμη (emission current), διάμετρος της δέσμης (spot size), ταχύτητα-ενέργεια των ηλεκτρονίων (accelerating voltage), και είδος του δείγματος. Οι αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στο δείγμα και στα ηλεκτρόνια της δέσμης περιλαμβάνουν *φόρτιση* του δείγματος, συσσώρευση δηλαδή ηλεκτρονίων στο

⁵ Scanning Electron Microscope

δείγμα (για την αποφυγή αυτής, το δείγμα πρέπει να είναι αγωγίμο και γειωμένο), ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων, μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων, και θέρμανση του δείγματος.



Εικόνα 3-1: Αλληλεπίδραση δέσμης-δείγματος (36)

Τα ηλεκτρόνια της δέσμης όταν φτάσουν στην επιφάνεια του υλικού, διεισδύουν σε αυτή, ταξιδεύουν προς τυχαίες κατευθύνσεις μέσα στο δείγμα και συγκρούονται με τα άτομά του. Η κρούση με τον πυρήνα του ατόμου είναι *ελαστική*, με αποτέλεσμα να σκεδάζονται σε τυχαία κατεύθυνση χωρίς σημαντικές ενεργειακές απώλειες. Τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται προς τα πίσω, με γωνία 180° αναφέρονται ως *οπισθοσκεδαζόμενα*, έχουν μεγάλη ενέργεια και εκπέμπονται από μεγάλο βάθος του δείγματος. Το ποσοστό των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται με αυτόν τον τρόπο εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό του ατόμου του δείγματος. Σημειώνεται ότι τα βαρύτερα στοιχεία φαίνονται λαμπρότερα από τα ελαφρύτερα. Η ανίχνευση αυτών των ηλεκτρονίων γίνεται μέσω ενός ημιαγωγού στερεάς κατάστασης (solid state semiconductor) ο οποίος είναι προσαρμοσμένος στην έξοδο της κολώνας.

Κατά τη σύγκρουση των ηλεκτρονίων της δέσμης με τα ηλεκτρόνια του ατόμου, κάποια από τα χαλαρά συγκρατούμενα φεύγουν από το άτομο. Αυτά αναφέρονται ως *δευτερογενή*. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χαμηλής ενέργειας και εκπέμπονται κοντά στην επιφάνεια του δείγματος. Παράγονται είτε κατά την είσοδο της δέσμης στην επιφάνεια του δείγματος είτε κατά την έξοδο της οπισθοσκεδαζόμενης δέσμης από το δείγμα. Η συλλογή τους γίνεται με τη

βοήθεια ενός πλέγματος θετικού δυναμικού που βρίσκεται μπροστά από τον ανιχνευτή.

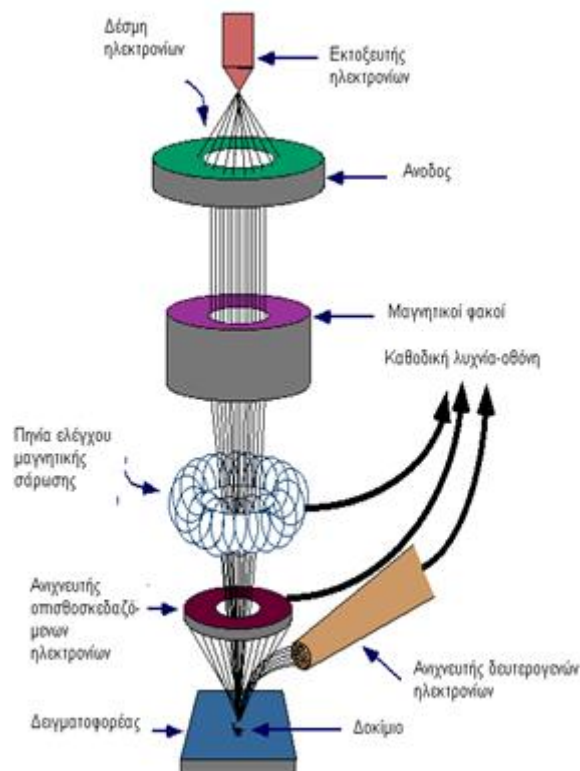
Όταν ένα ηλεκτρόνιο εγκαταλείπει μία εσωτερική στοιβάδα, ένα άλλο υψηλότερης ενέργεια καλύπτει το «κενό» που δημιουργήθηκε, εκπέμποντας τη διαφορά ενέργειας ως ακτίνες X. Η ενέργεια αυτών των ακτινών είναι χαρακτηριστική της μετάπτωσης, άρα και του ατόμου. Ο ανιχνευτής των ακτινών X είναι ένας κρύσταλλος πυριτίου (με Λίθιο), που αλλάζει την αντίστασή του ανάλογα με την απορρόφηση της ενέργειας. Επίσης, όλοι οι ανιχνευτές παρουσιάζουν θερμική απώλεια ρεύματος και γι' αυτό είναι απαραίτητη η ψύξη τους με υγρό άζωτο.

Τέλος, όταν οι εκπεμπόμενες από το δείγμα ακτίνες X, διώξουν ηλεκτρόνια άλλης στοιβάδας κατά την έξοδό τους από το δείγμα, παράγονται *ηλεκτρόνια Auger*. Οι παραπάνω αλληλεπιδράσεις της δέσμης με την επιφάνεια του υλικού φαίνονται στην Εικόνα 3-1.

3.1.1.2 Πειραματική διάταξη

Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο SEM είναι το σύστημα παραγωγής της ηλεκτρονιακής δέσμης, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών, και το σύστημα κενού. Η πειραματική διάταξη φαίνεται σχηματικά στην Εικόνα 3-2.

Συγκεκριμένα, τα ηλεκτρόνια παράγονται από ένα νήμα βολφραμίου που λειτουργεί σαν κάθοδος. Το νήμα διαρρέεται από ρεύμα και καθώς αυτό αυξάνεται εκπέμπονται ηλεκτρόνια κατευθυνόμενα προς την άνοδο στην οποία εφαρμόζεται δυναμικό (accelerating voltage). Εκείνη με τη σειρά της επιταχύνει και κατευθύνει τα ηλεκτρόνια. Καθώς το ρεύμα αυξάνεται, αγγίζει μία τιμή όπου πλέον δεν εκπέμπονται ηλεκτρόνια. Αν το ρεύμα αυξηθεί επιπλέον, έχουμε υπερθέρμανση και εξάχνωση του βολφραμίου. Το νήμα δηλαδή έχει καεί. Ο αριθμός ηλεκτρονίων στη δέσμη ορίζεται ως ρεύμα εκπομπής (emission current). Αρχικά, σε ότι αφορά στο σύστημα παραγωγής της δέσμης, τα επιταχυνόμενα ηλεκτρόνια περνούν μέσα από έναν ηλεκτρομαγνητικό φακό συμπύκνωσης (condenser lens) που τα μετατρέπει σε δέσμη και διαφορετικοί φακοί ελέγχουν την εστίασή της στην επιφάνεια του δείγματος. Το σύστημα πληροφοριών στη συνέχεια, περιλαμβάνει τους διάφορους ανιχνευτές που δέχονται τα σήματα που παράγονται από την αλληλεπίδραση της δέσμης με το δείγμα. Τέλος, η στήλη πρέπει να βρίσκεται υπό κενό για να αποφευχθούν οι συγκρούσεις των ηλεκτρονίων με τα μόρια του αέρα και να είναι δυνατή η παραγωγή και η σταθεροποίηση της δέσμης των ηλεκτρονίων. (37) (38)

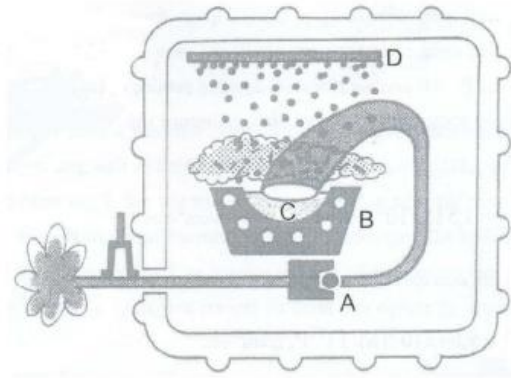


Εικόνα 3-2: Πειραματική διάταξη SEM (38)

3.1.2 Εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων (Electron beam evaporation)

Η πειραματική διάταξη περιλαμβάνει τέσσερις θήκες (rockets) από μολυβδένιο στις οποίες τοποθετούνται τα υλικά που θα υποστούν εξάχνωση και θα εναποτεθούν στο δείγμα. Τα rockets αυτά είναι πολωμένα και έλκουν τα ηλεκτρόνια. Μια δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται από ένα νήμα βολφραμίου και οδηγείται στο στόχο. Η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων μετατρέπεται σε θερμική μετά την πρόσκρουση στην επιφάνεια του στόχου, και δημιουργείται τοπικά μια μικρή «λίμνη» αναβράζοντος υλικού που εξατμίζεται. Οι ατμοί αυτοί συμπυκνώνονται και σχηματίζεται το λεπτό υμένιο. (39)

Στην περίπτωση μας, όπου στην ίδια εναπόθεση επιστρώνουμε το δείγμα με τιτάνιο και χρυσό, αρχικά γίνεται η εξάχνωση του τιτανίου πολώνοντας το rocket του με 2kV και στη συνέχεια το ίδιο συμβαίνει και στο rocket του χρυσού. Είναι απαραίτητο οι επιστρώσεις να γίνουν στην ίδια εναπόθεση καθώς το τιτάνιο οξειδώνεται γρήγορα στην ατμόσφαιρα.



Εικόνα 3-3: Εξάτμιση με δέσμη ηλεκτρονίων, όπου A το πυροβόλο ηλεκτρονίων, B το rocket, C ο στόχος, D το υπόστρωμα όπου συμπυκνώνονται οι ατμοί και σχηματίζεται το λεπτό υμένιο (39)

3.2 Εγχάραξη επαφών στο φιλμ γραφενίου

Για την εγχάραξη επαφών και κατά συνέπεια, για τις ηλεκτρικές μετρήσεις επιλέχθηκαν αρκετά δείγματα που πληρούσαν την προϋπόθεση να έχουν επιφάνεια μεγαλύτερη των $5\mu\text{m}^2$ αλλά και να έχουν γραφένιο ενός ή δύο στρωμάτων. Στη συνέχεια, ακολουθεί επίστρωση του κάθε δείγματος με στερεά ρητίνη (PMMA) συγκέντρωσης 5% (ο διαλύτης της είναι ο PGMEA⁶), η οποία στις 4000 στροφές του spin coater δίνει πάχος περίπου 200nm και bake για περίπου 2hrs για τη στερεοποίηση της ρητίνης. Στο επόμενο βήμα, πραγματοποιείται ηλεκτρονική λιθογραφία στο μικροσκόπιο σάρωσης και το δείγμα τοποθετείται στο θάλαμο εξάχνωσης e-gun του συστήματος κενού για να γίνει εναπόθεση σταυρών αναφοράς. Στην ίδια εναπόθεση λοιπόν, γίνεται επίστρωση με Ti (5-6nm) και Au (~25nm). Η χρήση του Au γίνεται για την επίτευξη βέλτιστης αντίθεσης (contrast) στο SEM, καθώς το στοιχείο αυτό είναι βαρύτερο από το Ti. Επιπρόσθετα, είναι αδύνατο να τοποθετηθεί κατευθείαν ο Au στο δείγμα μας καθώς δεν έχει καλή πρόσφυση στο SiO_2 . Έτσι, δημιουργείται ένα ενδιάμεσο στρώμα από Ti (ή Cr). Οι σταυροί αυτοί χρησιμεύουν στον προσανατολισμό των ακροδεκτών των επαφών που θα γίνουν αργότερα. Έπειτα, το δείγμα εμβαπτίζεται για περίπου 45sec στο developer αναλογίας Ισοπροπανόλη:Νερό 7:3 για την εμφάνιση της εκτεθειμένης ρητίνης (lift off). Ακολουθεί βύθιση σε διάλυμα ακετόνης και σε λουτρό υπερήχων για περίπου 15min με σκοπό την αφαίρεση της ρητίνης και του περιττού τιτανίου. Σειρά έχει η δεύτερη λιθογραφία. Στο δείγμα που πλέον έχει σταυρούς αναφοράς, επιστρώνεται ρητίνη (PMMA) συγκέντρωσης 3%, η οποία στις 2000 στροφές του spin coater αποκτά πάχος περίπου 100nm. Ακολουθεί bake για 2hrs, δεύτερη λιθογραφία στο

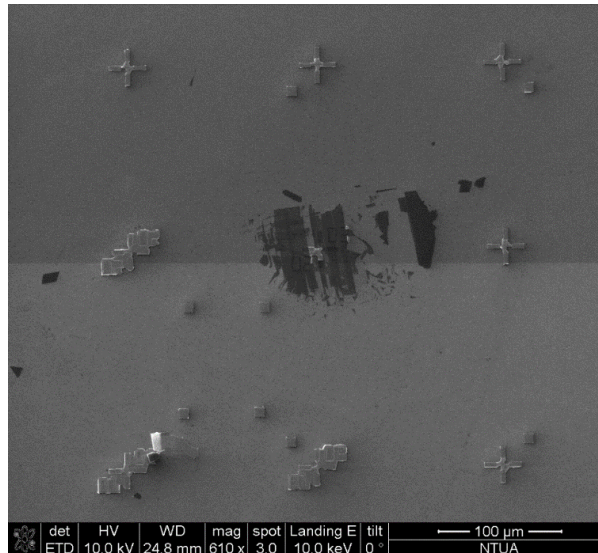
⁶ PGMEA=Propylene Glycol Methyl Ether Acetate

SEM και επιμετάλλωση με e-gun evaporation για τη δημιουργία των επαφών χρυσού(Au). Τέλος, ένα δεύτερο lift off αφαιρεί τη ρητίνη και τα περιττά μέταλλα.



Εικόνα 3-4: Ο spin coater του καθαρού χώρου του Τομέα Φυσικής

Στα δείγματά μας αναπτύχθηκαν γεωμετρίες δύο και τεσσάρων επαφών, οι οποίες φαίνονται ενδεικτικά στις Εικόνα 3-10 και **Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.** Ανάμεσα στους ακροδέκτες των επαφών, οι οποίες σημειώνονται με κίτρινο χρώμα βρίσκεται το γραφένιο. Οι γαλάζιοι σταυροί είναι οι σταυροί αναφοράς.



Εικόνα 3-5: Εικόνα από το SEM του δείγματος της Εικόνα 2-11

3.3 Ηλεκτρικές μετρήσεις

Στην αρχή του υποκεφαλαίου αυτού αναφέρονται εν συντομία οι χαρακτηριστικότεροι μηχανισμοί αγωγιμότητας για την καλύτερη κατανόηση της μεταφοράς φορτίου στα υλικά. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τις ηλεκτρικές μετρήσεις τέλος, τα αποτελέσματα που προέκυψαν.

3.3.1 Μηχανισμοί αγωγιμότητας

Οι μηχανισμοί αγωγιμότητας βοηθούν στην κατανόηση των χαρακτηριστικών ρεύματος-τάσης ($I-V$) της δομής που μελετάται, και κατηγοριοποιούνται ως εξής: εκείνοι που περιορίζονται από φράγματα δυναμικού (barrier-limited) και εκείνοι που περιορίζονται από τη δομή του υλικού (bulk-limited). Αυτοί που ανήκουν στην πρώτη κατηγορία αναπτύσσονται στη διεπιφάνεια μεταξύ του υλικού και των επαφών. Δύο αντιπροσωπευτικά παραδείγματα είναι η εκπομπή Shottky και το φαινόμενο σήραγγας. Στην περίπτωση των μηχανισμών αγωγιμότητας που περιορίζονται από τη δομή του υλικού, οι φορείς δεν καταφέρνουν τα «ταξιδέψουν» από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο, λόγω των δυσκολιών στη μεταφορά φορτίου εξ' αιτίας της δομής του υλικού. Δύο χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν η εκπομπή Frenkel-Poole και η ενδογενής αγωγιμότητα (40). Αναφορικά λοιπόν, οι πιθανοί μηχανισμοί αγωγιμότητας παρουσιάζονται κάτωθι:

- *Ο μηχανισμός σήραγγας Fowler-Nordheim και η τροποποιημένη διέλευση Fowler-Nordheim (Fowler-Nordheim tunneling and modified F-N).*
 Είναι ένας κβαντικός μηχανισμός διείσδυσης φορέων με τη βοήθεια του ηλεκτρικού πεδίου. Εξ' αιτίας του ηλεκτρικού πεδίου, τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας του Si βλέπουν ένα τριγωνικό φράγμα δυναμικού ύψους 3.2 eV, του οποίου το πλάτος εξαρτάται από το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο εντός του οξειδίου. Αύξηση του ηλεκτρικού αυτού πεδίου δημιουργεί μείωση του πλάτους του δυναμικού. Για ηλεκτρικά πεδία πλάτους $\sim 10\text{MV/cm}$, το πλάτος του δυναμικού είναι $\sim 3\text{nm}$ και η μετακίνηση των ηλεκτρονίων είναι επιτρεπτή. Σε αυτήν την περίπτωση μηχανισμού λοιπόν, η αγωγιμότητα επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά του οξειδίου (41).
- *Ο μηχανισμός άμεσης σήραγγας (Direct tunneling DT)*
 Στην απλή περίπτωση μιας διάταξης MOS με ένα διηλεκτρικό, ο μηχανισμός αυτός εκδηλώνεται σε μικρά ηλεκτρικά πεδία σε αντίθεση με τη διάβαση σήραγγας F-N που απαιτεί υψηλότερα ηλεκτρικά πεδία. Στις σύγχρονες διατάξεις MOS που γίνεται χρήση υπέρλεπτων οξειδίων ($\sim 3\text{nm}$), το ρεύμα έγχυσης μέσω του μηχανισμού αυτού πραγματοποιείται είτε απευθείας (direct) από τη ζώνη αγωγιμότητας του πυριτίου στη ζώνη αγωγιμότητας του νιτριδίου μέσω του φράγματος δυναμικού του οξειδίου (τραπεζοειδής φραγμός), είτε μέσω του φράγματος δυναμικού του οξειδίου και του νιτριδίου (τραπεζοειδής και τριγωνικός φραγμός), είτε μέσω διέλευσης σήραγγας μέσω παγίδων του στρώματος του νιτριδίου (41).
- *Αγωγιμότητα με άλματα φορτίου και εκπομπή Poole – Frenkel*
 Τα ηλεκτρόνια, σε γενικές γραμμές είναι «παγιδευμένα» στο άτομο και δεν έχουν τη δυνατότητα κίνησης στον κρύσταλλο. Όμως, τυχαίες θερμικές διακυμάνσεις μπορούν να τα βγάλουν από αυτές τις θέσεις και να τα μεταφέρουν στη ζώνη αγωγιμότητας. Πλέον, το ηλεκτρόνιο μπορεί να κινηθεί μέσα στον κρύσταλλο, για ένα χρονικό διάστημα, πριν να «κάτσει» σε μία κατάσταση ξανά. Το φαινόμενο Poole-Frenkel περιγράφει το πώς σε ένα μεγάλο ηλεκτρικό πεδίο, το ηλεκτρόνιο δε χρειάζεται τόσο μεγάλο ποσό θερμικής ενέργειας για να μεταβεί στη ζώνη αγωγιμότητας. Αυτό συμβαίνει καθώς μέρος της απαιτούμενης ενέργειας προκύπτει από την ώθηση εκ' αιτίας του ηλεκτρικού πεδίου (35).
- *Αγωγιμότητα περιοριζόμενη από φορτία χώρου*

Ο μηχανισμός αυτός περιορίζεται από τη συμπαγή δομή του υλικού και αφορά σε διηλεκτρικά υψηλής δομικής αταξίας. Το φαινόμενο αυτό παρουσιάζεται 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 διείσδυση του φορτίου (40).

- *Εκπομπή Richardson – Shottky*

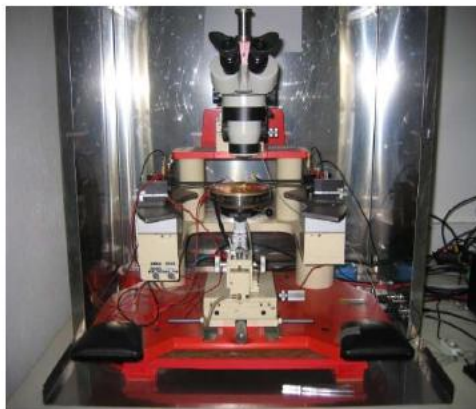
Η εκπομπή Shottky έχει κοινά χαρακτηριστικά με τη θερμοϊονική εκπομπή ηλεκτρονίων από ένα θερμό μέταλλο στο κενό. Για τη θερμοϊονική εκπομπή, τα ηλεκτρόνια πρέπει να αποκτήσουν ενέργεια τουλάχιστον ίση με 4-5eV (για τα τυπικά μέταλλα). Όμως, τα ύψη των φραγμάτων δυναμικού Shottky είναι σημαντικά μικρότερα, επειδή τα ηλεκτρόνια χρειάζονται μόνο την ενέργεια για την είσοδό τους στη άδεια ζώνη αγωγιμότητας του διηλεκτρικού. Η τιμή του ύψους αυτού εξαρτάται από τις διεπιφάνειες μετάλλου/διηλεκτρικού και διηλεκτρικού/ημιαγωγού (40).

3.3.2 Πειραματική διάταξη

Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων γραφενίου πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο του Τομέα Φυσικής του ΕΜΠ και χρησιμοποιήθηκε ένα όργανο 4140B pA meter/DC Voltage Source της Hewlett-Packard. Το παραπάνω είναι ένα πικοαμπερόμετρο, διαθέτει δύο προγραμματιζόμενες πηγές DC τάσης και χρησιμοποιείται για τη μέτρηση των στατικών χαρακτηριστικών I-V. Επιλέγεται η λειτουργία “staircase mode” που αυξάνει την εφαρμοζόμενη τάση στην πύλη με σταθερό βήμα, το οποίο θέτει ο χρήστης. Στη συνέχεια, μετράται η ένταση του ρεύματος (I) έπειτα από χρονική καθυστέρηση που καθορίζεται και αυτή από το χρήστη. Η χρονική καθυστέρηση εξασφαλίζει την εξασθένιση του μεταβατικού χαρακτήρα του ρεύματος που προκαλεί η μεταβολή της τάσης.

Το δείγμα τοποθετείται σε μία μεταλλική βάση γύρω από την οποία υπάρχουν μετακινούμενες ακίδες βολφραμίου τριών βαθμών ελευθερίας. Στις άκρες αυτών συνδέονται τα μετρητικά όργανα. Η μεταλλική βάση είναι επίσης συνδεδεμένη και αποτελεί την επαφή του υποστρώματος. Η τοποθέτηση των ακίδων επάνω στην επιφάνεια του δείγματος γίνεται ευκολότερη με το οπτικό μικροσκόπιο που είναι προσαρτημένο στη διάταξη. 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 μα συνδέεται με το θάλαμο, ο οποίος είναι γειωμένος. 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. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο των δύο επαφών. (40)



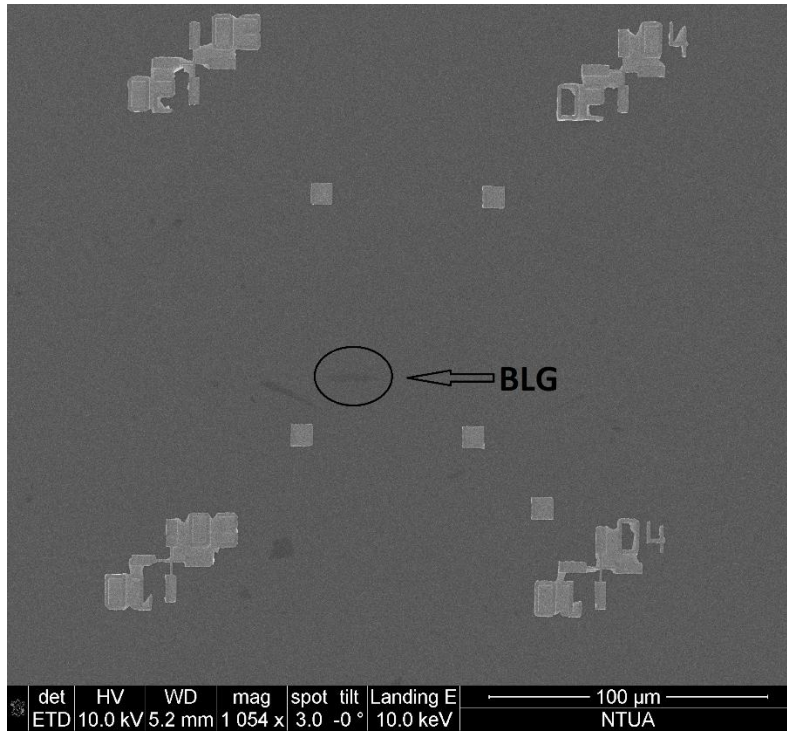
Εικόνα 3-6: Ο θάλαμος των ηλεκτρικών μετρήσεων του Τομέα Φυσικής

3.3.3 Πειραματικά αποτελέσματα

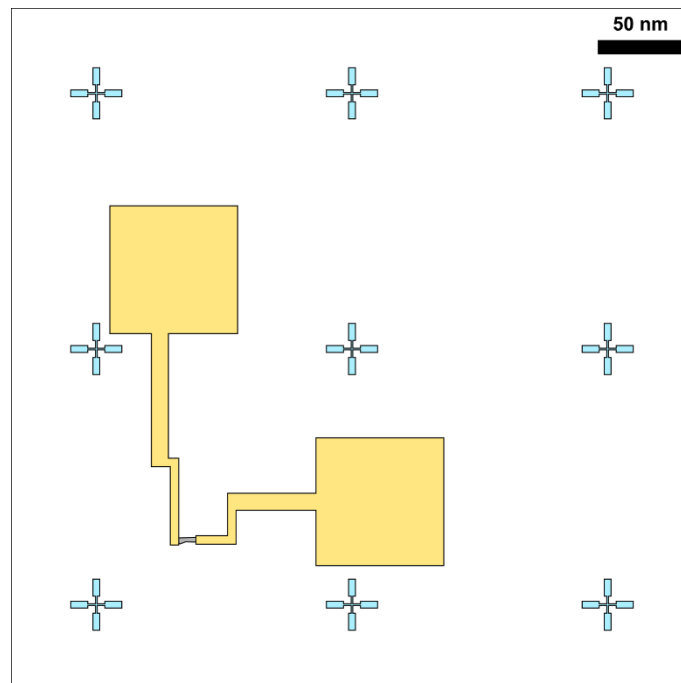
Τέσσερα δείγματα γραφενίου μετρήθηκαν ηλεκτρικά. Τα υπόλοιπα κρίθηκαν ακατάλληλα για κάποιον από τους κάτωθι λόγους: λόγω μεγέθους ($<5\mu\text{m}^2$) ή το γραφένιο βρισκόταν σε σημείο που δυσκόλευε την ανάπτυξη των επαφών ή η κατασκευή επαφών ήταν ανεπιτυχής.

Στο δείγμα 6 αναπτύχθηκε ένα ζεύγος επαφών σε περιοχή διστρωματικού γραφενίου και μία τετράδα επαφών σε περιοχή μονοστρωματικού γραφενίου. Οι εικόνες από το SEM και τα σχέδια των επαφών για το γραφένιο ενός και δύο στρωμάτων φαίνονται στις επόμενες σελίδες.

Για τις περιοχές του συγκεκριμένου δείγματος έγινε χάραξη των χαρακτηριστικών ρεύματος-τάσης (I-V) καμπυλών, υπολογισμός των ειδικών αντιστάσεων R, θερμοκρασιακή μελέτη σε χαμηλές θερμοκρασίες, και τέλος ελέγχθηκε η λειτουργία των φιλμ ως τρανζίστορ.



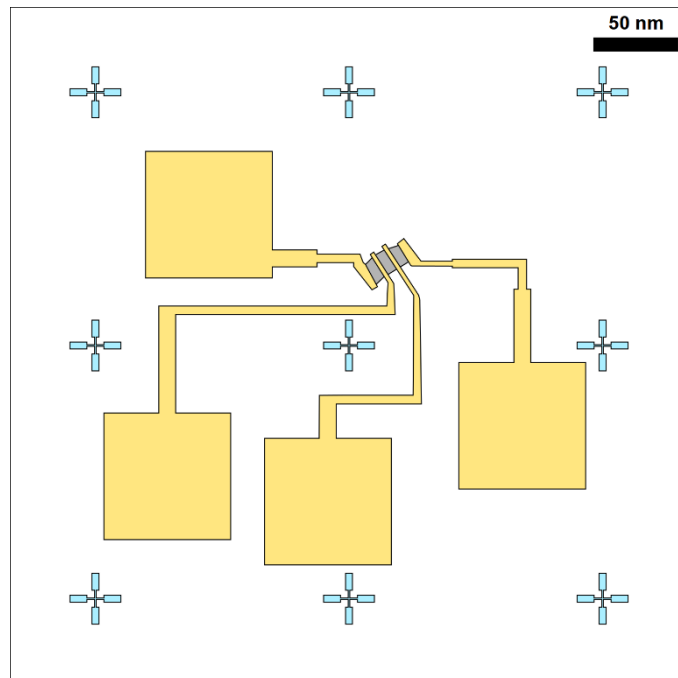
Εικόνα 3-7: Εικόνα SEM του bilayer του δείγματος 6



Εικόνα 3-8: Σχέδιο γεωμετρίας δύο επαφών για το bilayer του δείγματος 6



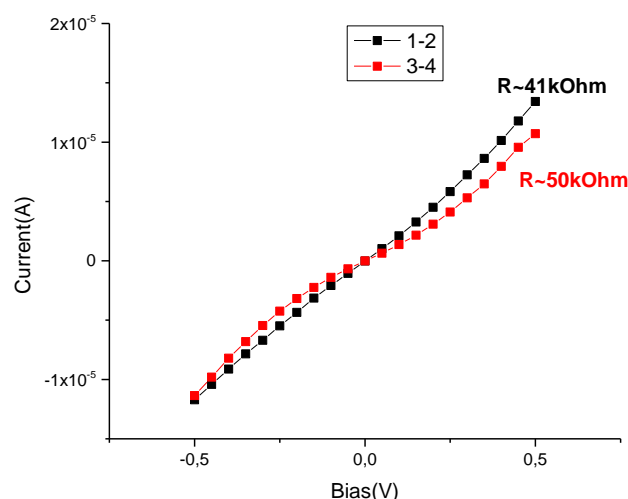
Εικόνα 3-9: Εικόνα SEM του monolayer του δείγματος 6



Εικόνα 3-10: Σχέδιο γεωμετρίας τεσσάρων επαφών για το monolayer του δείγματος 6

3.3.3.1 Χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης (I-V)

Στο Διάγραμμα 3-1 φαίνονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες I-V του μονοστρωματικού γραφενίου, όπως αυτές μετρήθηκαν ανά δύο ζεύγη -τυχαία επιλεγμένα- των τεσσάρων επαφών στο εύρος τάσεων [-0.5,0.5]V.

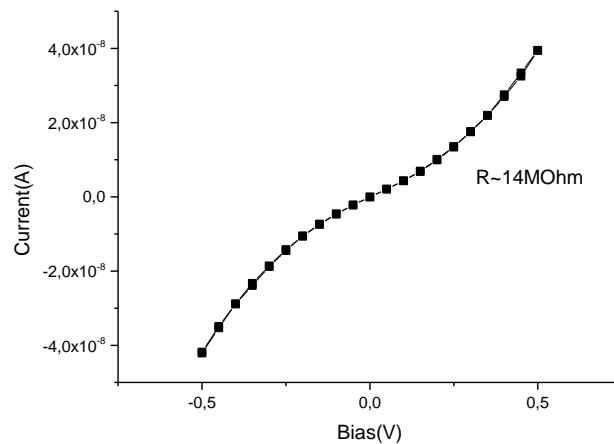


Διάγραμμα 3-1: Χαρακτηριστική καμπύλη I-V για το SLG στην περιοχή τάσεων [-0.5,0.5]V

Το προφίλ των δύο καμπυλών είναι σχεδόν γραμμικό, μπορούμε δηλαδή να πούμε ότι παρουσιάζεται ωμική συμπεριφορά. Αυτό είναι αναμενόμενο γιατί το γραφένιο είναι ένα υψηλά αγωγίμο υλικό, και επομένως οι φορείς έχουν υψηλή κινητικότητα μέσα σε αυτό. Στις δύο παραπάνω περιπτώσεις υπολογίστηκε η αντίσταση μέσω της αντίστροφης ποσότητας της κλίσης, και βρέθηκε, για το ζεύγος (1-2) των επαφών $R_{1-2} \sim 41\text{k}\Omega$ και για το ζεύγος (3-4), $R_{3-4} \sim 50\text{k}\Omega$. Αυτή η τάξη μεγέθους των αντιστάσεων έρχεται σε απόλυτη συμφωνία με αντίστοιχη της βιβλιογραφίας (42). Αναφέρεται επίσης ότι εάν χρησιμοποιηθεί γεωμετρία τεσσάρων επαφών, η τιμή της αντίστασης μειώνεται περίπου στα $2\text{k}\Omega$ (42).

Αντίστοιχα, στην περίπτωση του γραφενίου δύο στρωμάτων, η χαρακτηριστική καμπύλη φαίνεται στο Διάγραμμα 3-2. Παρατηρείται και πάλι ωμική συμπεριφορά και η αντίσταση προκύπτει από το αντίστροφο της κλίσης $R_{BLG} \sim 14\text{M}\Omega$.

Συμπεραίνεται δηλαδή ότι οι αντιστάσεις στην περίπτωση των SLG και BLG διαφέρουν τρεις τάξεις μεγέθους.



Διάγραμμα 3-2: Χαρακτηριστική καμπύλη I-V για το BLG στην περιοχή τάσεων [-0.5,0.5]V

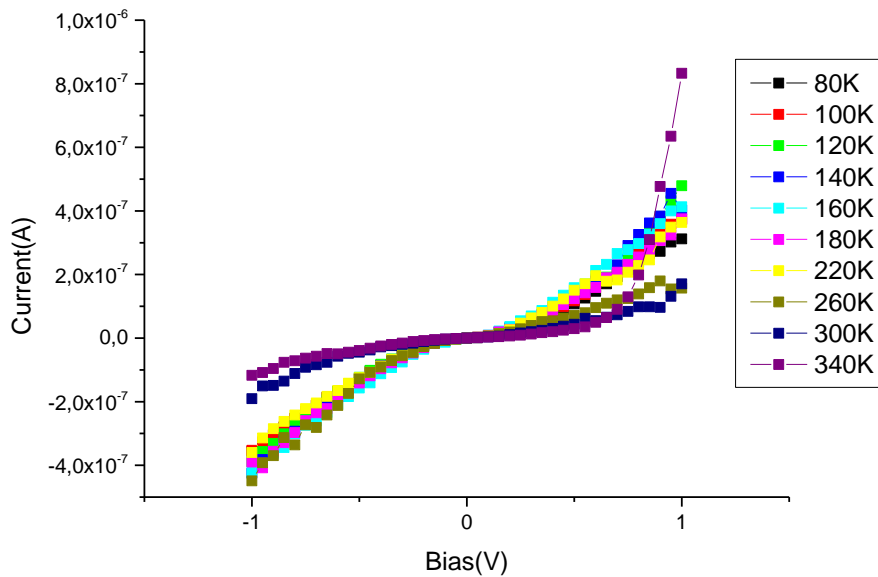
Στις τιμές των αντιστάσεων που υπολογίστηκαν παραπάνω συμπεριλαμβάνεται τόσο η αντίσταση στο κανάλι του γραφενίου όσο και η αντίσταση επαφής μεταξύ επαφών και γραφενίου (contact resistance). Κατά τη λήψη των μετρήσεων για την τιμή της αντίστασης σε ένα φύλλο γραφενίου, παίζει ρόλο τόσο η ηλεκτρονική του δομή όσο και οι ιδιότητες των επαφών. Επιπλέον, αντιστάσεις εισάγονται από διάφορους μηχανισμούς σκέδασης. Ειδικότερα, η σκέδαση φορέων με φορτισμένες ατέλειες που είτε έχουν απορροφηθεί από την επιφάνεια του γραφενίου είτε έχουν παγιδευτεί στη διεπιφάνεια μεταξύ γραφενίου και υποστρώματος, προκαλεί σημαντική μείωση της κινητικότητας των φορέων του. Τέλος, δε μπορεί να παραλειφθούν οι μικρού μήκους σκεδάσεις από ατέλειες και η επίδραση της ανελαστικής σκέδασης επιφανειακών φωνονίων (Surface Polar Phonons). Ενδεικτικά, τιμές αντίστασης λόγω σκεδάσεων στην επιφάνεια του οξειδίου είναι 30-400Ω σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (43).

3.3.3.2 Θερμοκρασιακή μελέτη

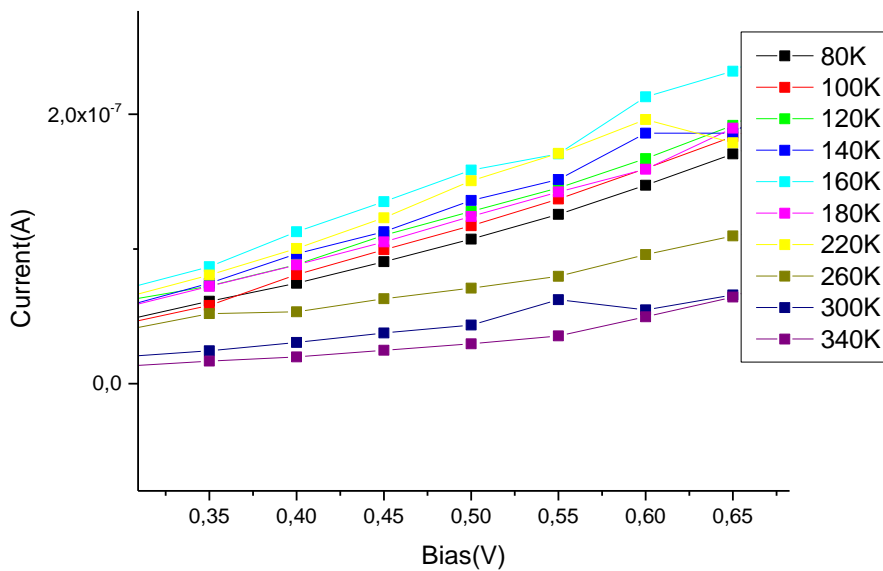
Στη συνέχεια, μελετώνται οι συμπεριφορές του ρεύματος και της αντίστασης σε ένα εύρος χαμηλών θερμοκρασιών στην περίπτωση του SLG και του BLG.

Αρχικά, εξετάζεται το BLG. Στα Διάγραμμα 3-3 και Διάγραμμα 3-4, παρουσιάζεται η καμπύλη I-V στο εύρος τάσεων από -1 έως 1V σε χαμηλές θερμοκρασίες [80,340]K. Αναμένεται να παρατηρηθεί αύξηση του ρεύματος κατά την αύξηση της θερμοκρασίας, γεγονός που δικαιολογείται με το ότι η αύξηση της θερμοκρασίας ενεργοποιεί κάποιο μηχανισμό αγωγιμότητας, οι φορείς δηλαδή αποκτούν μεγαλύτερη κινητικότητα, και συνεπώς έχουμε υψηλότερο ρεύμα και

χαμηλότερη αντίσταση. Στη βιβλιογραφία (44) ενδεικτικά καταγράφεται το αντίστοιχο φαινόμενο σε πείραμα δείγματος γραφενίου που έχει αναπτυχθεί με τη μέθοδο CVD.



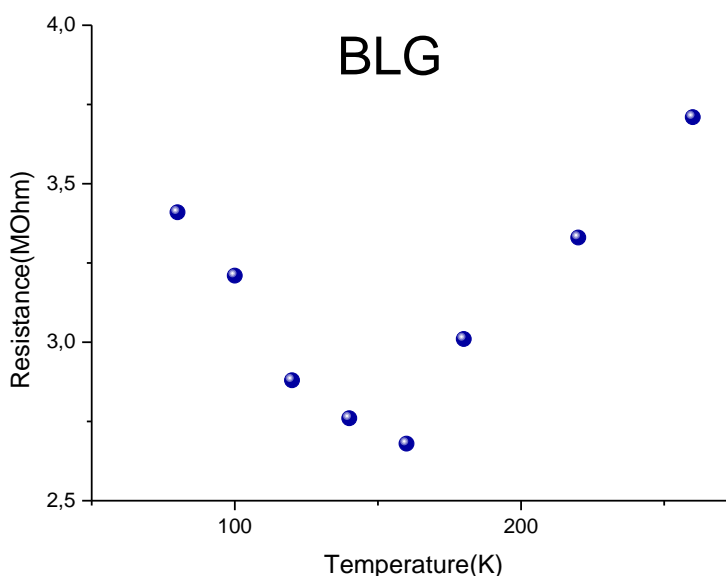
Διάγραμμα 3-3: Καμπύλη I-V για το BLG στο θερμοκρασιακό εύρος [80,340]K



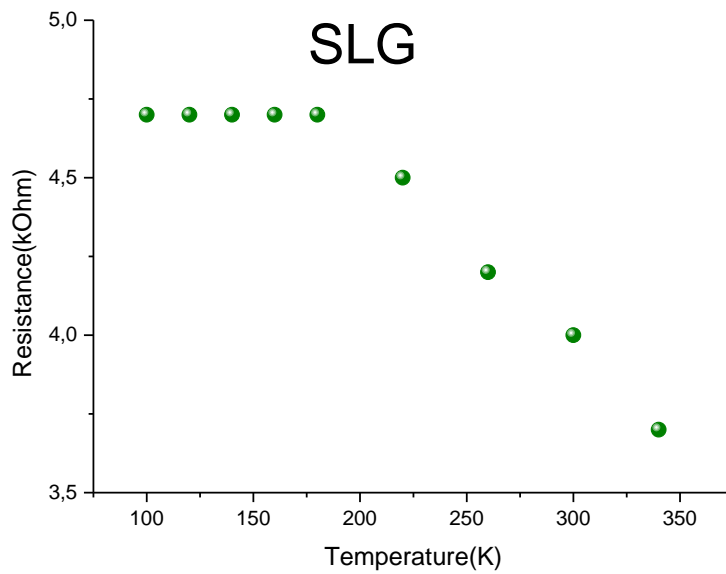
Διάγραμμα 3-4: Περιοχή του Διάγραμμα 3-3 σε μεγέθυνση

Στο πείραμά μας λοιπόν, καταγράψαμε την παραπάνω συμπεριφορά στο θερμοκρασιακό εύρος [80,160]K. Στις υπόλοιπες μετρήσεις παρατηρείται πτώση του ρεύματος (αύξηση της αντίστασης), που πιθανότατα οφείλεται σε καταστροφή του υλικού μας. Ακολουθεί το Διάγραμμα 3-5 όπου παρουσιάζεται η αντίσταση των παραπάνω μετρήσεων, όπως υπολογίστηκε. Οι δύο τελευταίες μετρήσεις, δηλαδή για 300 και 340K δεν έχουν συμπεριληφθεί στο διάγραμμα, καθώς η αντίσταση πλέον έχει γίνει $\sim 7\text{M}\Omega$ και $\sim 13\text{M}\Omega$ αντίστοιχα.

Όσον αφορά στην αντίσταση του SLG σε χαμηλές θερμοκρασίες, η συμπεριφορά της φαίνεται στο Διάγραμμα 3-6. Εδώ, από τη θερμοκρασία των 200K περίπου και έπειτα, παρατηρείται η αναμενόμενη μείωση της αντίστασης του γραφενίου.



Διάγραμμα 3-5: Η αντίσταση του BLG σε χαμηλές θερμοκρασίες

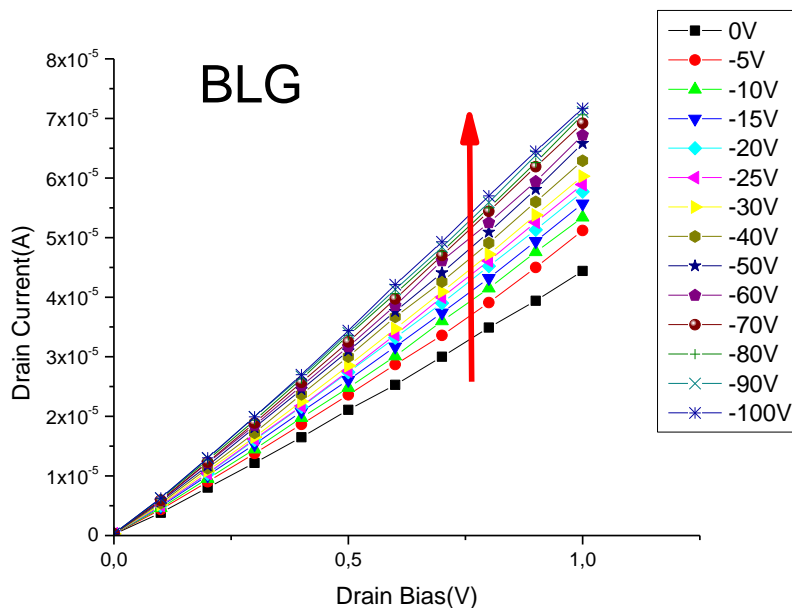


Διάγραμμα 3-6: Η αντίσταση του SLG σε χαμηλές θερμοκρασίες

3.3.3.3 Συμπεριφορά του γραφενίου ως τρανζίστορ FET (Graphene Field Effect Transistor)

Για τη δημιουργία της διάταξης FET, αφαιρέθηκε το οξείδιο -με τη χρήση διαλύματος HF 5%- από το κάτω μέρος του υποστρώματος και στη συνέχεια επιμεταλλώθηκε.

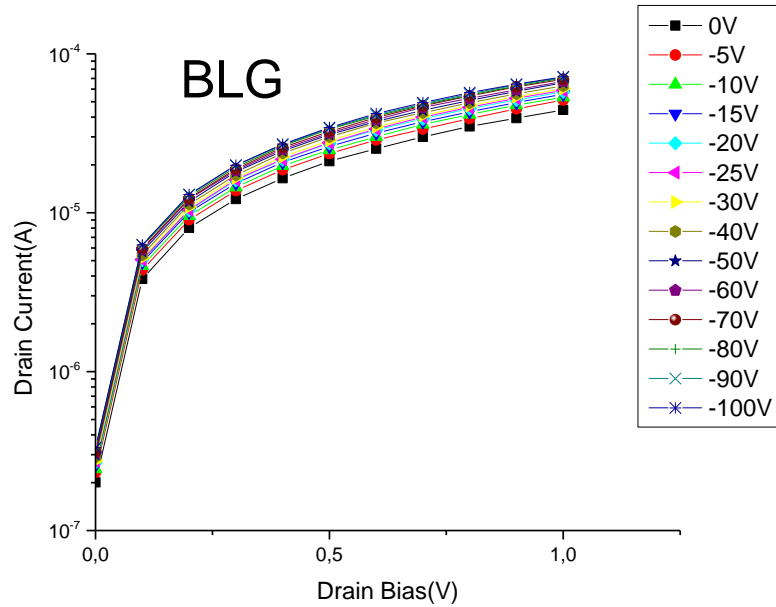
Στα Διάγραμμα 3-7 και Διάγραμμα 3-9 φαίνεται η συμπεριφορά του ρεύματος απαγωγού-πηγής (drain-source) I_{ds} συναρτήσει της τάσης V_{ds} για αρνητικές και θετικές τάσεις V_{bg} της πίσω πύλης (Back-gate Bias), αντίστοιχα.



Διάγραμμα 3-7: $I_{ds} - V_{ds}$ για αρνητικές V_{bg}

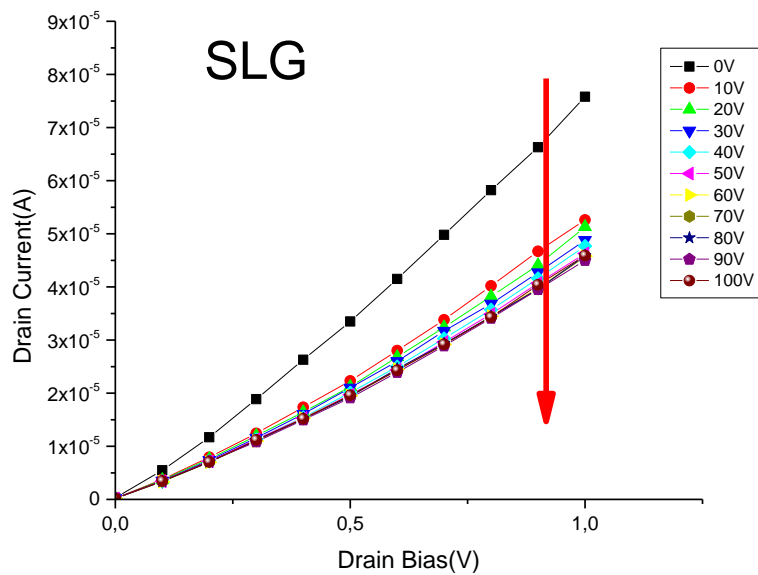
Στα διαγράμματα αυτά λοιπόν, παρατηρείται η αύξηση του ρεύματος I_{ds} κατά την εφαρμογή αρνητικών τάσεων στην back-gate. Αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς οι οπές των p-type υποστρώματος συμβάλλουν στην αγωγιμότητα.

Επιπλέον, παρατηρώντας τα Διάγραμμα 3-5 και Διάγραμμα 3-7, σημειώνεται ότι στο πρώτο, η αντίσταση του BLG είναι της τάξης των MΩ. Από την άλλη, στο δεύτερο διάγραμμα, η αντίσταση (για $V_{bg}=0V$) προκύπτει στην τάξη μεγέθους των kΩ. Λαμβάνοντας υπόψη ότι σε πρώτη φάση έγιναν οι θερμοκρασιακές μετρήσεις και σε δεύτερη φάση ακολούθησαν οι μετρήσεις για το transistor, μπορούμε να υποθέσουμε ότι ύστερα από διαδοχικές μετρήσεις του διστρωματικού φιλμ γραφενίου, εκείνο σιγά σιγά καταστρέφεται, με αποτέλεσμα να λεπταίνουν τα στρώματά του, και να επέρχεται μείωση της αντίστασής του.

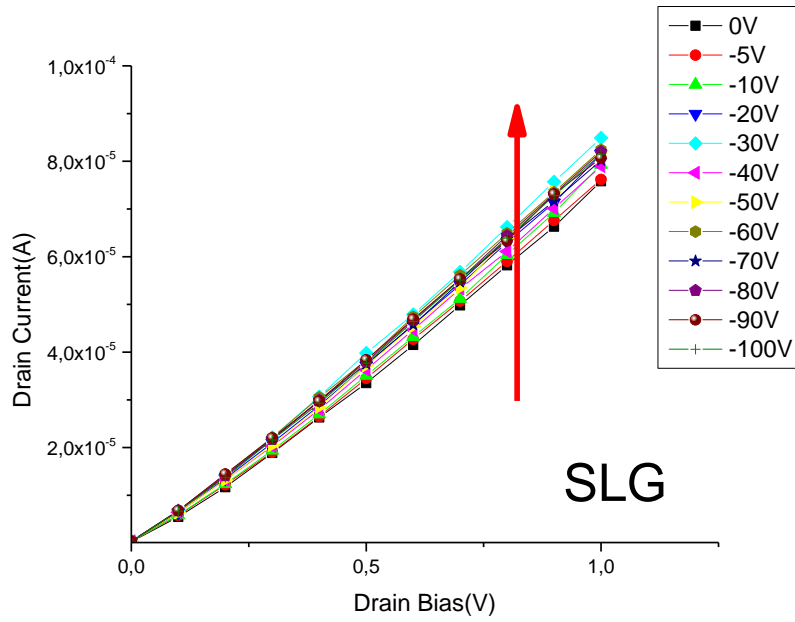


Διάγραμμα 3-8: Το Διάγραμμα 3-7 σε λογαριθμική κλίμακα

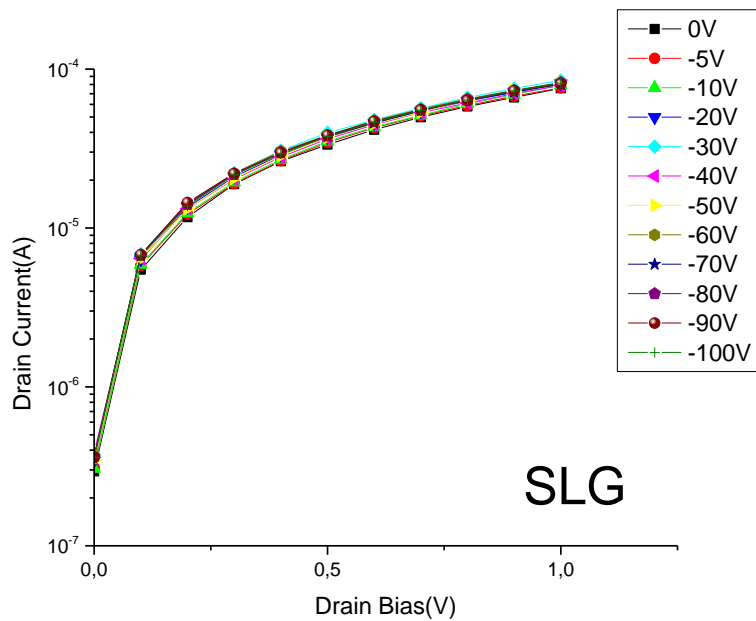
Αντιστοίχως, στα Διάγραμμα 3-9, Διάγραμμα 3-10 και Διάγραμμα 3-11, παρουσιάζεται η ανάλογη συμπεριφορά του γραφενίου ενός στρώματος (SLG) κατά την εφαρμογή θετικών και αρνητικών τάσεων στην back-gate του.



Διάγραμμα 3-9: $I_{ds} - V_{ds}$ για θετικές V_{bg}



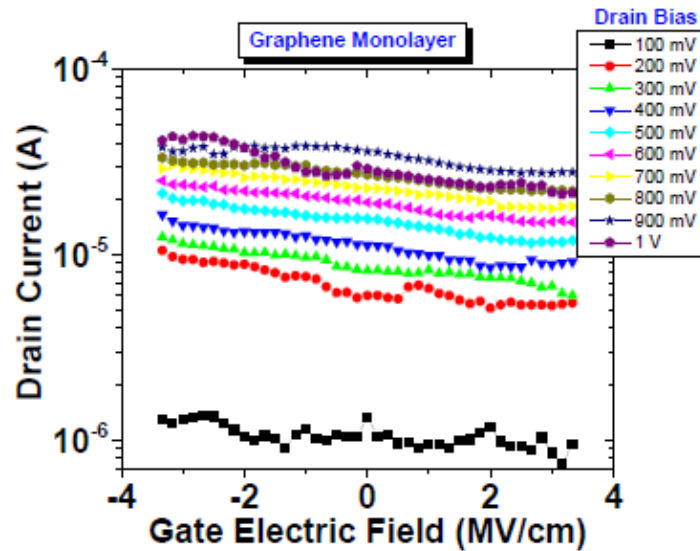
Διάγραμμα 3-10: $I_{ds} - V_{ds}$ για αρνητικές V_{bg}



Διάγραμμα 3-11: Το Διάγραμμα 3-10 σε λογαριθμική κλίμακα

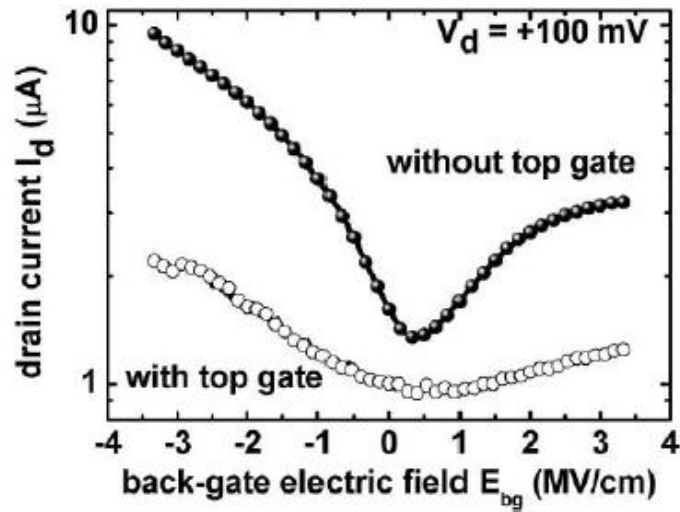
Στα Διάγραμμα 3-12 και Διάγραμμα 3-13 που ακολουθούν φαίνονται οι χαρακτηριστικές του ρεύματος του απαγωγού σε σχέση με το ηλεκτρικό πεδίο της πύλης. Το Διάγραμμα 3-13 της βιβλιογραφίας (45) αναφέρεται στην περίπτωση όπου έχει εφαρμοστεί τάση πηγής-απαγωγού 100mV, και το πεδίο

της back-gate κυμαίνεται στο διάστημα -3.5 έως 3.5 MV/cm, ενώ μετράται το ρεύμα του απαγωγού στο γραφένιο.



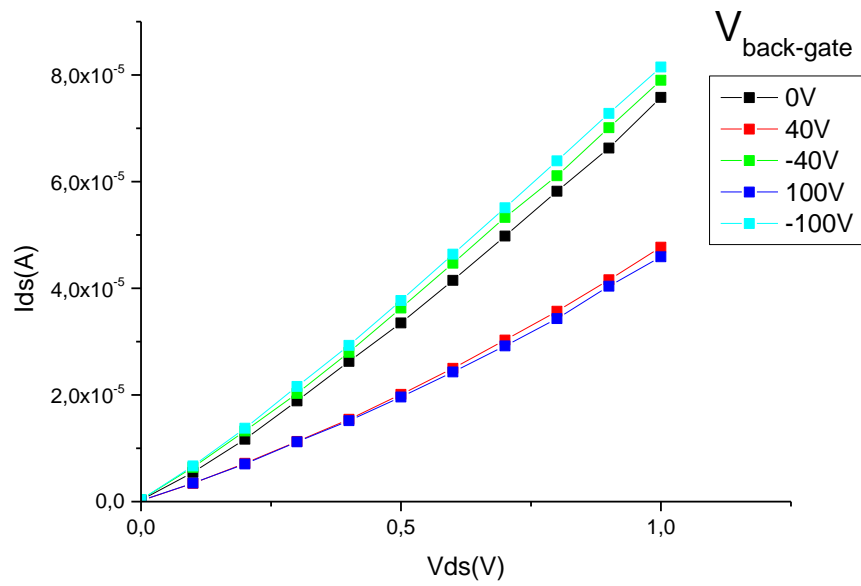
Διάγραμμα 3-12: Χαρακτηριστικές ρεύματος I_d σε συνάρτηση με το ηλεκτρικό πεδίο της πύλης

Παρατηρείται λοιπόν, έντονη μείωση του ρεύματος μέχρι περίπου τα 0.5 MV/cm και στη συνέχεια αύξηση με την τιμή του να φτάνει περίπου στο μισό της αρχικής. Στο δικό μας διάγραμμα αντίστοιχα, δεν εμφανίζεται τόσο έντονο το φαινόμενο αυτό. Όμως, καθώς πλησιάζουμε τις θετικές τάσεις μετρώνται μικρότερα ρεύματα. Το προφίλ των δύο καμπυλών δηλαδή, δεν είναι πανομοιότυπο, γεγονός που σημαίνει ότι η διαδικασία πρέπει να βελτιστοποιηθεί, αλλά η συμπεριφορά του ρεύματος στο πείραμά μας ταιριάζει με εκείνη της βιβλιογραφίας.

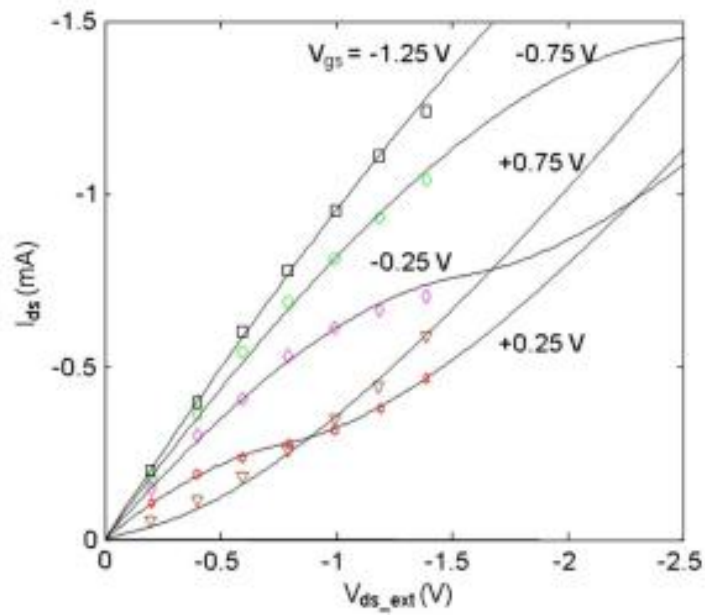


Διάγραμμα 3-13: Χαρακτηριστικές ρεύματος I_d σε συνάρτηση με το ηλεκτρικό πεδίο της πύλης με και χωρίς top-gate (45)

Το Διάγραμμα 3-15 που ακολουθεί δείχνει το προφίλ του ρεύματος drain-source σε συνάρτηση με την αντίστοιχη τάση, καθώς εφαρμόζονται διάφορες τιμές αρνητικών και θετικών τάσεων στην back-gate. Αυτό που παρατηρείται είναι ότι σε μικρότερες τάσεις της πύλης αντιστοιχούν μεγαλύτερα ρεύματα. Σημειώνεται ότι στο διάγραμμα αυτό, το scatter αντιστοιχεί στα πειραματικά αποτελέσματα, ενώ οι solid lines στα θεωρητικά. Σε αντιστοιχία, το Διάγραμμα 3-14 παρουσιάζει τα αποτελέσματα του δικού μας πειράματος. Παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά του ρεύματος για θετικές και αρνητικές τάσεις πύλης. Οι τιμές των ρευμάτων στις δύο περιπτώσεις διαφέρουν κατά δύο τάξεις μεγέθους, και συνεπώς δικαιολογείται το γεγονός της μη-ταύτισης του διαγράμματος του πειράματός μας και του αντίστοιχου βιβλιογραφικού.



Διάγραμμα 3-14: Χαρακτηριστικές ρεύματος-τάσης απαγωγού-πηγής για διάφορες τιμές τάσης της back-gate



Διάγραμμα 3-15: Χαρακτηριστικές ρεύματος-τάσης απαγωγού-πηγής για διάφορες τιμές τάσης της back-gate της βιβλιογραφίας (46)

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ & ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, έγινε σύνθεση του γραφενίου με τη μέθοδο της μηχανικής αποφλοιώσης του γραφίτη. Η ανάπτυξη του γραφενίου έγινε στην επιφάνεια δισκιδίων SiO_2/Si με πάχος οξειδίου ~ 285 και 300nm . Προκειμένου να επιτευχθεί μεγαλύτερος αριθμός δειγμάτων μονοστρωματικού γραφενίου, μεγαλύτερη επιφάνεια μονοστρωματικού γραφενίου, αλλά και καλύτερη πρόσφυση αυτού στο υπόστρωμα, έλαβαν χώρα διάφορα πειράματα σχετικά με τον τρόπο καθαρισμού του wafer πριν την εναπόθεση του γραφενίου, δοκιμάστηκαν τρόποι, όπως η δημιουργία σκόνης γραφίτη και στη συνέχεια επικόλλησή του στο scotch tape, αντί για την επικόλληση του flake γραφίτη. Συνοπτικά, τα συμπεράσματα στα οποία οδήγησαν οι εργαστηριακές δοκιμές είναι τα εξής:

- Το βέλτιστο πάχος οξειδίου είναι $\sim 300\text{nm}$, καθώς σε αυτές τις περιπτώσεις παρατηρήθηκε μεγαλύτερο ποσοστό μονοστρωματικού γραφενίου. Πιθανότατα, κατά τη λέπτυνση του οξειδίου από 300 σε 285nm με διάλυμα HF, να δημιουργούνται τραχύτητες στην επιφάνειά του και το γραφένιο να μην έχει καλή πρόσφυση.
- Μεγαλύτερο ποσοστό δειγμάτων μονοστρωματικού γραφενίου επιτεύχθηκε με τη χρήση των μεγάλων ($25\text{-}30\text{mm}$) γραφιτικών flakes. Το ίδιο συμπέρασμα λήφθηκε και για την ανάπτυξη διστρωματικού γραφενίου.
- Ο κατάλληλος χρόνος αναμονής ανάμεσα στην επικόλληση της ταινίας με το γραφίτη στο υπόστρωμα, και της αποκόλλησής της κρίθηκε περίπου 10 λεπτά. Σε χαμηλότερους χρόνους αναμονής, η ποιότητα του γραφενίου αλλά και οι πιθανότητες να αναπτυχθεί αυτό, ήταν πολύ χαμηλότερες.
- Η μικρομηχανική αποφλοιώση του γραφίτη δεν κρίνεται κατάλληλη για την ανάπτυξη μεγάλων επιφανειών γραφενίου.
- Ο οπτικός χαρακτηρισμός δίνει μια εκτίμηση για τον αριθμό των φύλλων γραφενίου και ο φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός Raman, δίνει μια ακριβέστερη εικόνα τόσο για το πάχος του γραφενίου, όσο και για την ύπαρξη ατελειών σε αυτό.
- Κατά τη θερμοκρασιακή μελέτη των δειγμάτων SLG και BLG, παρατηρήθηκε αύξηση του ρεύματος κατά την αύξηση της θερμοκρασίας, κάτι που ήταν αναμενόμενο. Όμως, από τη θερμοκρασία των 200K περίπου και έπειτα, το δείγμα εμφανίζει την αντίστροφη συμπεριφορά, το οποίο αποδόθηκε σε καταστροφή του γραφενίου.
- Τέλος, κατά τη μελέτη του ως GFET, προέκυψε ότι και στις δύο περιπτώσεις πάχους γραφενίου (SLG, BLG), το ρεύμα αυξάνεται κατά την

εφαρμογή αρνητικών τάσεων στην back-gate, γεγονός που δικαιολογείται από το p-τύπο νόθευσης του υποστρώματος.

Σχετικά με τα παραπάνω, η περαιτέρω μελέτη στην περιοχή των χαμηλών αλλά και των υψηλών θερμοκρασιών είναι απαραίτητη. Καλύτερες μετρήσεις όσον αφορά στις θερμοκρασίες αλλά και στο GFET, είναι δυνατό να λαμβάνονται με τη σημαντική λεπτύνση του οξειδίου (~90nm). Βέβαια, σε αυτήν την περίπτωση, ο χαρακτηρισμός του γραφενίου μέσω οπτικού μικροσκοπίου καθίσταται δυσκολότερος. Τέλος, η δοκιμή διαφορετικών τρόπων κατασκευής των επαφών, ενδεχομένως να έφερνε καλύτερα αποτελέσματα σε ό,τι αφορά το GFET αλλά και τη γενικότερη λήψη μετρήσεων ρεύματος – τάσης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Saito, R, Dresselhaus, G.Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press.
2. Nottingham Trent University. [Ηλεκτρονικό]
http://www.ntu.ac.uk/cels/molecular_geometry/orbitals/P_Orbitals/index.html.
3. [Ηλεκτρονικό]
<http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/intro3.htm>.
4. Computer Information Systems. *Payap University*. [Ηλεκτρονικό]
<http://cis.payap.ac.th/?p=3666>.
5. Rand, Brian. *Graphite: Structure, properties and manufacture*. University of Pretoria, 2009.
6. *About Graphite*. Nippon Graphite Industries, ltd. [Ηλεκτρονικό] 2000.
<http://www.n-kokuen.com/e/whatis/>.
7. *Carbon*. Ashleigh Fletcher. [Ηλεκτρονικό] 2008.
<http://personal.strath.ac.uk/ashleigh.fletcher/carbon.htm>.
8. Novoselov, K. S. Nobel Lecture: *Graphene: Materials in the Flatland*. *Reviews of Modern Physics*. 2011, Τόμ. 83.
9. Brodie. *On the Atomic Weight of Graphite*. Proceedings of the Royal Society of London. 1854, Τόμ. 10.
10. Yogesh Kumar, Dr Vinod Shokeen. *Graphene: A new beginning for semiconductor devices beyond silicon*. IOSR Journal of Electronics and Communication Engineering. 2014, Τόμ. 9, 1.
11. C.N.R.Rao, A.K.Sood, K.S.Subrahmanyam, A.Govindaraj. *Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial*. Nanomaterials. 2009.
12. A. Castro Neto, F. Guinea, N. Peres, K. Novoselov, A. Geim. *The electronic properties of graphene*. *Reviews of Modern Physics*. 2009, 81.
13. Graphenea. *Graphene Properties*. [Ηλεκτρονικό]
http://www.graphenea.com/pages/graphene-properties#.VCgicvl_uUQ.
14. Katsnelson, M. I. *Graphene: carbon in two dimensions*. Nijmegen, The Netherlands : Institute for Molecules and Materials, Radboud University.

15. M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, A. K. Geim. ***Chiral tunneling and the Klein paradox in graphene***. Nature Physics. 2006, Τόμ. 2.
16. Jean Noel Fuchs, Mark Oliver Goerbig. ***Introduction to the Physical Properties of Graphene***. Laboratoire de Physique des Solides. [Ηλεκτρονικό] 2008. https://www.lps.u-psud.fr/IMG/pdf_CoursGraphene2008.pdf.
17. Yanwu Zhu, Shanthi Murali, Weiwei Cai, Xuesong Li, Ji Won Suk, Jeffrey R. Potts, Rodney S. Ruoff. ***Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications***. Wiley Online Library . [Ηλεκτρονικό] 29 June 2010. [<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201001068/pdf>].
18. ***Modulus of Elasticity - Young Modulus for some common Materials***. The Engineering ToolBox. [Ηλεκτρονικό] http://www.engineeringtoolbox.com/young-modulus-d_417.html.
19. ***Electronic properties of graphene: a perspective from scanning tunneling microscopy and magnetotransport***. Eva Y Andrei, Guohong Li, Xu Du. Reports on Progress in Physics, 2012, Τόμ. 75.
20. ***Thermal Conductivity of some common Materials and Gases***. The Engineering ToolBox. [Ηλεκτρονικό] http://www.engineeringtoolbox.com/thermal-conductivity-d_429.html.
21. Tsang, Michael. ***Graphene - Optical Properties for monolayers***. UC Berkley, 2013.
22. Ειρήνη, Λαρίου. ***Μεταπτυχιακή εργασία: Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Μελέτη του Γραφενίου σαν Υπόστρωμα SERS***. Αθήνα : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2013.
23. Virendra Singh, Daeha Joung, Lei Zhai, Soumen Das, Saiful I. Khondaker, Sudipta Seal. ***Graphene based materials: Past, present and future***. El Sevier. 2011, Τόμ. 56, 8.
24. C. N. R. Rao, Urmimala Maitra, H. S. S. Ramakrishna Matte. ***Synthesis, Characterization, and Selected Properties of Graphene***. Wiley. [Ηλεκτρονικό] http://www.wiley-vch.de/books/sample/3527332588_c01.pdf.
25. Λάμπρος, Σερεμέτης. ***Μελέτη της αλληλεπίδρασης Γραφενίου/Πολυμερικού Υποστρώματος μέσω Φασματοσκοπίας Raman***. Πάτρα : Πανεπιστήμιο Πατρών, Σχολή Θετικών Επιστημών, 2013.
26. Παπάζογλου, Σίμος. ***Διεργασίες laser στο γραφένιο***. Αθήνα : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2013.

27. BRIGHAM YOUNG UNIVERSITY.
http://www.cleanroom.byu.edu/color_chart.phtml. [Ηλεκτρονικό]
https://www.google.gr/search?q=sio2+film+thickness+color&espv=2&biw=1366&bih=643&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ei=iwddVlu5J9Lbaqv-gPAE&ved=0CAYQ_AUoAQ#facrc=_&imgdii=_&imgsrc=RvT3uLuH9K_ZM%253A%3BQE1LPDm8CoY5SM%3Bhttp%253A%252F%252Fwww.cleanroom.byu.edu%252F.
28. Λαρίου, Ειρήνη. *Μεταπτυχιακή Εργασία: "Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη του γραφενίου σαν υπόστρωμα SERS"*. Αθήνα : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2013.
29. Μαριάνθη, Παναγοπούλου. *Ανάπτυξη Υποστρωμάτων SERS μέσω Αυτο-οργάνωσης Νανοσωματιδίων Αργύρου σε Περιοδικές Δομές*. Αθήνα : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2011.
30. Princeton Instruments. *Raman Spectroscopy*. [Ηλεκτρονικό]
http://content.piacton.com/Uploads/Princeton/Documents/Library/UpdatedLibrary/Raman_Spectroscopy_Basics.pdf.
31. L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. *Raman spectroscopy in graphene*. ELSEVIER. 2009.
32. Mildred S. Dresselhaus, Ado Jorio, Mario Hoffmann, Gene Dresselhaus, Riichiro Saito. *Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy*. Nanoletters. 2010, 10.
33. C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novislov, S. Roth, A.K. Geim. *Raman Spectroscopy of Graphene and Graphene Layers*. Physical Review Letters. 2006, 97.
34. W. Xu, X. Ling, J. Xiao, M.S. Dresselhaus, J. Kong, H. Xu, Z. Liu, J. Zhang. *Surface enhanced Raman spectroscopy on a flat graphene surface*. PNAS. 2012, Τόμ. 109, 24.
35. Hill, Robert M. *Poole - Frenkel conduction in amorphous solids*. Philosophical Magazine. 1971, 23.
36. *Scanning Electron Microscopy*. University of Glasgow. [Ηλεκτρονικό]
<http://www.gla.ac.uk/schools/ges/research/researchfacilities/isaac/services/scanningelectronmicroscopy/>.
37. Σταθόπουλος, Σπυρίδων. *Χρήση ηλεκτρονικής λιθογραφίας για επιλεκτική τοποθέτηση νανοσωματιδίων*. Αθήνα : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2011.

38. Μ. Κουή, Θ. Λυμπεροπούλου. **Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων Χ**. Αθήνα : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
39. **Τεχνικές για την εναπόθεση λεπτών υμενίων**. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
40. Μπούσουλας, Παναγιώτης. **Ανάπτυξη, χαρακτηρισμός και επίδραση ακτινοβολίας σε μη-πτητικές μνήμες, μεταλλικών και ημιαγωγικών νανοκρυστάλλων**. Αθήνα : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2012.
41. M. Lenzlinger, E. H. Snow. **Fowler - Nordheim tunneling in thermally grown**. Applied Physics. 1969, Τόμ. 40.
42. Vaziri, Sam. **Fabrication and Characterization of Graphene Field Effect Transistors**. KTH, 2011.
43. D. Nezich¹, A. Reina, J. Kong. **Electrical characterization of graphene synthesized**. Nanotechnology. 2012.
44. **Electrical characterization of graphene synthesized**. Nanotechnology. 2012.
45. C.Lemme, Max. **A Graphene Field-Effect Device**. IEEE Electron Device Letters. 2007, Τόμ. 28, 4.
46. David Jimenez, Oana Moldovan. **Explicit Drain-Current Model of Graphene Field-Effect Transistors Targeting Analog and Radio-Frequency Applications**. IEEE Transactions on Electron Devices. 2011, Τόμ. 58, 11.
47. P.R.Wallace. **The band theory of graphite**. Physical Review. 1947, Τόμ. 71, 9.
48. Fengnian Xia, Vasili Perebeinos, Yu-ming Lin, Yanqing Wu, Phaedon Avouris. **The origins and limits of metal-graphene junction resistance**. Nature Nanotechnology. 2011.

