



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ
ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»

**ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΝΑΝΟΕΠΙΣΤΗΜΗΣ
ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ**

**ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΠΥΡΗΝΙΚΗΣ ΚΑΙ
ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ**



Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών

«Φυσική και Τεχνολογικές Εφαρμογές»

**Ανάπτυξη γραφενίου και δομικός
χαρακτηρισμός σε μονοκρυσταλλικά
υποστρώματα μετάλλων**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του Κορδάτου Απόστολου

| | |
|---|--|
| Ερευνητικός Επιβλέπων: | Ακαδημαϊκός Επιβλέπων: |
| Αθανάσιος Δημουλάς Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» | Ιωάννης Ράπτης Τομέας Φυσικής, ΣΕΜΦΕ, Ε.Μ.Π. |

Αθήνα, Μάρτιος, 2015

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Μοριακής Επιταξίας και Χαρακτηρισμού Επιφανειών του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας (INN), ΕΚΕΦΕ-ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ. Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιστημονικό επιβλέποντα Δρ. Α. Δημουλά, Ερευνητή Α΄ για το ενδιαφέρον, τις ουσιαστικές παρατηρήσεις καθώς και για την εποικοδομητική συζήτηση καθ'όλη την διάρκεια της μεταπτυχιακής εργασίας. Ευχαριστώ επίσης τον Δρ. Ν. Κελαιδή για την άψογη συνεργασία, τις χρήσιμες συμβουλές, την επιστημονική καθοδήγηση και την πολύτιμη βοήθειά του σε όλα τα στάδια των ερευνητικών και πειραματικών δραστηριοτήτων. Μεγάλης σημασίας υπήρξε η βοήθεια που μου παρείχαν οι Υ.Δ. J.Marquez-Velasco και S.A.Giamini μέσω της εκτενούς συζήτησης και της ανάλυσης-επεξεργασίας αποτελεσμάτων στα πλαίσια των μετρήσεων RAMAN και STM. Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης τον Δρ. Π. Τσίπα, την Δρ. Ε. Ξενογιαννοπούλου, την Δρ. Δ. Τσούτσου και την Υ.Δ. Κ. Αρετούλη για τον ARPES-RHEED χαρακτηρισμό των δειγμάτων καθώς και για την άμεση, ενθουσιώδη ανταπόκρισή τους σε όλα τα επίπεδα της πειραματικής διαδικασίας. Τέλος, ευχαριστώ τον Ερευνητή Α΄ Δρ. Γ. Κόρδα (INN), τον Αν. Καθ. Ι. Ράπτη (Τομέας Φυσικής, ΣΕΜΦΕ-ΕΠΜ) καθώς και όποιον με τον τρόπο του συνέβαλλε στην επιτυχή ολοκλήρωση αυτής της μεταπτυχιακής εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το θέμα της παρούσης μεταπτυχιακής εργασίας είναι η ανάπτυξη γραφενίου σε μονοκρυσταλλικά υποστρώματα μετάλλων και ο δομικός του χαρακτηρισμός. Στόχος μας είναι να προσδιορίσουμε την επίδραση των εξωτερικών παραγόντων οι οποίοι καθορίζουν την ανάπτυξη του υλικού. Ως υποστρώματα χρησιμοποιήθηκαν μονοκρυσταλλικά υποστρώματα μετάλλων και ειδικότερα Rh(111) και Ir(111). Τα υποστρώματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν διότι το ανεπτυγμένο σε αυτά γραφένιο παρουσιάζει αρκετά καλό προσανατολισμό καθώς και μια γενικότερη δομική ομοιομορφία, γεγονός που μπορεί να ερμηνευθεί από τον καθοριστικό ρόλο του υποστρώματος στις διαδικασίες κατάλυσης.

Η ανάπτυξη του υλικού έγινε μέσω της χημικής εναπόθεσης ατμών (Chemical Vapor Deposition – CVD). Αποτελεί μια πειραματική μέθοδο ανάπτυξης υλικών με την μορφή λεπτού στρώματος και η διαδικασία της εναπόθεσης περιλαμβάνει χημικές αντιδράσεις λόγω της πυρόλυσης ενός πρόδρομου υλικού το οποίο βρίσκεται συνήθως σε αέρια μορφή. Στην περίπτωση του γραφενίου, ως πηγή άνθρακα χρησιμοποιούνται κάποιο αέριο υδρογονάνθρακα το οποίο συνυπάρχει σε ένα μίγμα αερίων και ενδεχομένως να περιέχει H_2 , N και Ar . Μέσω της συγκεκριμένης μεθόδου είναι δυνατόν να παρασκευαστεί γραφένιο μεγάλης έκτασης και σε πολλές περιπτώσεις μπορούμε να έχουμε πλήρη κάλυψη του υποστρώματος ανάπτυξης. Η πειραματική διαδικασία στο σύνολό της εξαρτάται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες (θερμοκρασία, πίεση, ρυθμός ροής του μίγματος αερίων στο σύστημα) καθώς και από την διαλυτότητα σε άνθρακα του εκάστοτε υποστρώματος σε σχέση με τη θερμοκρασία.

Ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων, έγινε με την χρήση ενός συνόλου πειραματικών μεθόδων μέσω των οποίων λάβαμε πληροφορίες σχετικά με τα δομικά χαρακτηριστικά του υλικού. Σε πρώτο στάδιο, χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία RAMAN με σκοπό να προσδιοριστεί η ποιότητά του, το ποσοστό κάλυψης του υποστρώματος, ο αριθμός των layers καθώς και ο τρόπος ανάπτυξής του. Στην συνέχεια ο προσανατολισμός, η κρυσταλλικότητα καθώς η τραχύτητα της επιφάνειας προσδιορίστηκε μέσω της μεθόδου RHEED εντός ενός θαλάμου MBE. Η ηλεκτρονική δομή του γραφενίου και συγκεκριμένα η δομή των ενεργειακών του ζωνών μελετήθηκε με την μέθοδο ARPES μέσω της οποίας, βρισκόμαστε σε θέση να παρατηρήσουμε και να καταγράψουμε την ενεργειακή σχέση διασποράς των ηλεκτρονίων στο υπο μελέτη υλικού. Τέλος, προχωρήσαμε στον χαρακτηρισμό του υλικού μέσω της μεθόδου STM (Scanning Tunneling Microscopy) με σκοπό την μελέτη της κρυσταλλογραφικής του δομής.

ABSTRACT

This master thesis focuses on the graphene growth on single-crystal Rh(111) and Ir(111) substrates by Chemical Vapor Deposition (CVD). CVD is an established method for large-area graphene growth on transition metal substrates which act as catalysts for the dehydrogenation of hydrocarbon precursors. The growth procedure depends on the process conditions (temperature, pressure, flow rate of the gas mixture in the system) and the metal catalyst itself (thickness, crystallinity, roughness, carbon solubility versus temperature, interaction with graphene etc.). Our main goal is to determine the effect of the various growth parameters on the structural and electronic properties of graphene. Single-crystalline Rh and Ir substrates were chosen as model systems since graphene exhibits fewer defects, excellent orientation, structural uniformity and interesting phenomena such as moire patterns.

The characterization of the samples was performed by a number of experimental methods. Raman spectroscopy was used in order to determine the graphene quality, coverage of the substrate, estimate number of layers and stacking order. Then the orientation, crystallinity and surface roughness was determined by the Reflection high-energy electron diffraction (RHEED) technique. The electronic structure of graphene was studied by Angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) in order to study the energy dispersion and the band structure of the material. Finally, Scanning Tunneling Microscopy (STM) was performed, in order to determine the crystallographic structure of graphene.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

| | |
|---|-----------|
| Κεφάλαιο 1 – Εισαγωγή..... | 1 |
| 1.1 Το άτομο του άνθρακα..... | 1 |
| 1.2 Αλλοτροπικές μορφές με βάση τον άνθρακα..... | 2 |
| 1.2.1 Φυσικά αλλότροπες μορφές του άνθρακα..... | 2 |
| 1.2.2 Τεχνητά αλλότροπες μορφές του άνθρακα..... | 4 |
| | |
| Κεφάλαιο 2 - Πειραματικές μέθοδοι ανάπτυξης και χαρακτηρισμού..... | 13 |
| 2.1 Ανάπτυξη γραφενίου με τη μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών (C.V.D.)..... | 13 |
| 2.2 Φασματοσκοπία RAMAN..... | 19 |
| 2.2.1 Εισαγωγή – Βασικές Έννοιες..... | 19 |
| 2.2.2 Πειραματική διάταξη..... | 20 |
| 2.2.3 Φασματοσκοπία Raman για το γραφένιο..... | 21 |
| 2.3 Angle Resolved Photoemission Spectroscopy (ARPES)..... | 25 |
| 2.4 Περίθλαση ανακλώμενων ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (RHEED)..... | 29 |
| 2.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σήραγγος (STM)..... | 31 |
| 2.5.1 Πειραματική διάταξη..... | 32 |
| 2.5.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σήραγγος για το γραφένιο..... | 35 |
| | |
| Κεφάλαιο 3 – Βιβλιογραφικά αποτελέσματα ανάπτυξης γραφενίου μέσω της χημικής εναπόθεσης ατμών..... | 38 |
| 3.1 Ανάπτυξη γραφενίου σε υποστρώματα Rh(111)..... | 38 |
| 3.2 Ανάπτυξη γραφενίου σε υποστρώματα Ir(111)..... | 46 |
| | |
| Κεφάλαιο 4 – Πειραματικά αποτελέσματα..... | 53 |
| 4.1 Ανάπτυξη γραφενίου σε υποστρώματα Rh(111)..... | 53 |
| 4.2 Ανάπτυξη γραφενίου σε υποστρώματα Ir(111)..... | 72 |

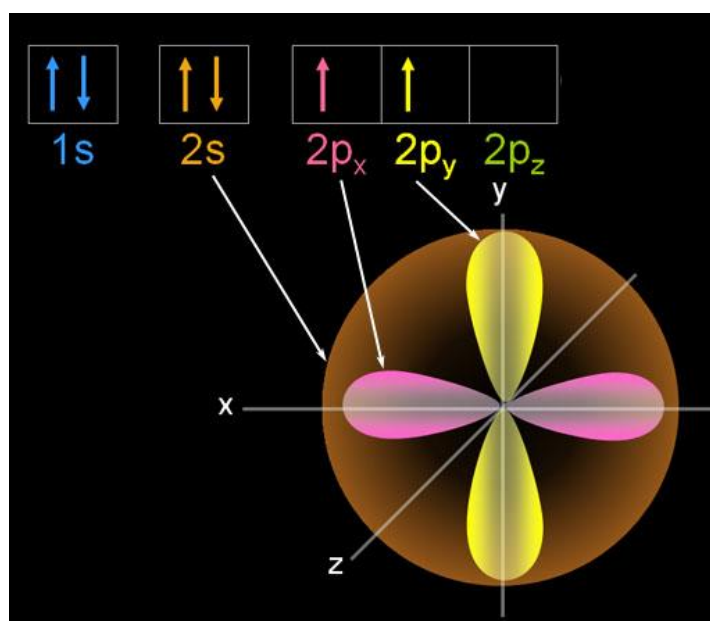
| | |
|---|-----------|
| Κεφάλαιο 5 – Συμπεράσματα-Προοπτικές-Μελλοντική εργασία..... | 85 |
| Βιβλιογραφία..... | 87 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Εισαγωγή

1.1 Το άτομο του άνθρακα

Ο άνθρακας C (Carbon) είναι το πρώτο χημικό στοιχείο της 14^{ης} ομάδας του περιοδικού πίνακα και έχει ατομικό αριθμό $Z=6$. Είναι μέσα στα τέσσερα αφθονότερα στοιχεία στον πλανήτη και ενώ ήταν ήδη γνωστός από την αρχαιότητα, προστέθηκε στον περιοδικό πίνακα μόλις το 1789 και η πρώτη χημική ανάλυση του έγινε μέσα στον 18^ο αιώνα. Ο άνθρακας χαρακτηρίζεται ως τετρασθενές στοιχείο (έχει δηλαδή τέσσερα ασύζευκτα ηλεκτρόνια στη στιβάδα σθένους) και συνήθως δρά σχηματίζοντας ομοιοπολικούς χημικούς δεσμούς με άλλα άτομα. Τα ισότοπά του είναι τα C^{12} , C^{13} και το ραδιενεργό C^{14} . Η ηλεκτρονική δομή του άνθρακα στην βασική του κατάσταση είναι $1s^2 2s^2 2p^2$. Στο $1s^2$ τροχιακό περιλαμβάνονται τα δύο πυρηνικά ηλεκτρόνια, τα οποία είναι ισχυρά συνδεδεμένα μεταξύ τους. Επίσης, 4 ασύζευκτα ηλεκτρόνια περιλαμβάνονται στα $2s^2$ και $2p^2$ τροχιακά, ασθενέστερα συνδεδεμένα. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του $2s$ χαμηλότερου επιπέδου και του $2p$ υψηλότερου επιπέδου είναι μικρή, με αποτέλεσμα οι ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις των τεσσάρων αυτών ηλεκτρονίων, να αλληλεπικαλύπτονται μεταξύ τους, οδηγώντας στο φαινόμενο του υβριδισμού. Ο υβριδισμός τύπου sp^x , όπου $x=1,2,3\dots$ αποτελείται από τον συνδυασμό ενός $2s$ ηλεκτρονίου και $x \cdot 2p$ ηλεκτρονίων. Συνεπώς, στον sp υβριδισμό σχηματίζεται μια μονοδιάστατη αλυσίδα, στον sp^2 μια δισδιάστατο επίπεδο και αντίστοιχα στον sp^3 μια τρισδιάστατη δομή. Στην παρακάτω εικόνα παρατηρούμε τα τροχιακά στα οποία κατανέμονται τα ηλεκτρόνια των εξωτερικών στιβάδων του άνθρακα.^{1 2}



Σχήμα 1-1 Η κατανομή των ηλεκτρονίων στις εξωτερικές στιβάδες του άνθρακα και ο σχηματισμός των αντίστοιχων τροχιακών

Το άτομο του άνθρακα μπορεί να σχηματίσει δεσμούς με άλλα άτομα μέσω αλυσίδων ή δακτυλίων. Ο κύριος τύπος ενώσεων που δημιουργούνται είναι ομοιοπολικής φύσης, δηλαδή αλυσίδες μεταξύ ατόμων άνθρακα, όπου κάθε υπομονάδα συνεισφέρει από ένα ηλεκτρόνιο. Επίσης, μια αντιπροσωπευτική κατηγορία ενώσεων είναι οι υδρογονάνθρακες, οι οποίες προκύπτουν από συνδυασμό ατόμων άνθρακα και υδρογόνου. Στην περίπτωση που το μόριο φέρει μόνο απλούς δεσμούς και κάθε άτομο συνδέεται με τέσσερα γειτονικά, ο υδρογονάνθρακας χαρακτηρίζεται ως κορεσμένος. Αντίστοιχα, ο ακόρεστος υδρογονάνθρακας χαρακτηρίζεται από διπλούς ή και τριπλούς δεσμούς στην δομή του.

1.2 Αλλότροπες μορφές με βάση τον άνθρακα

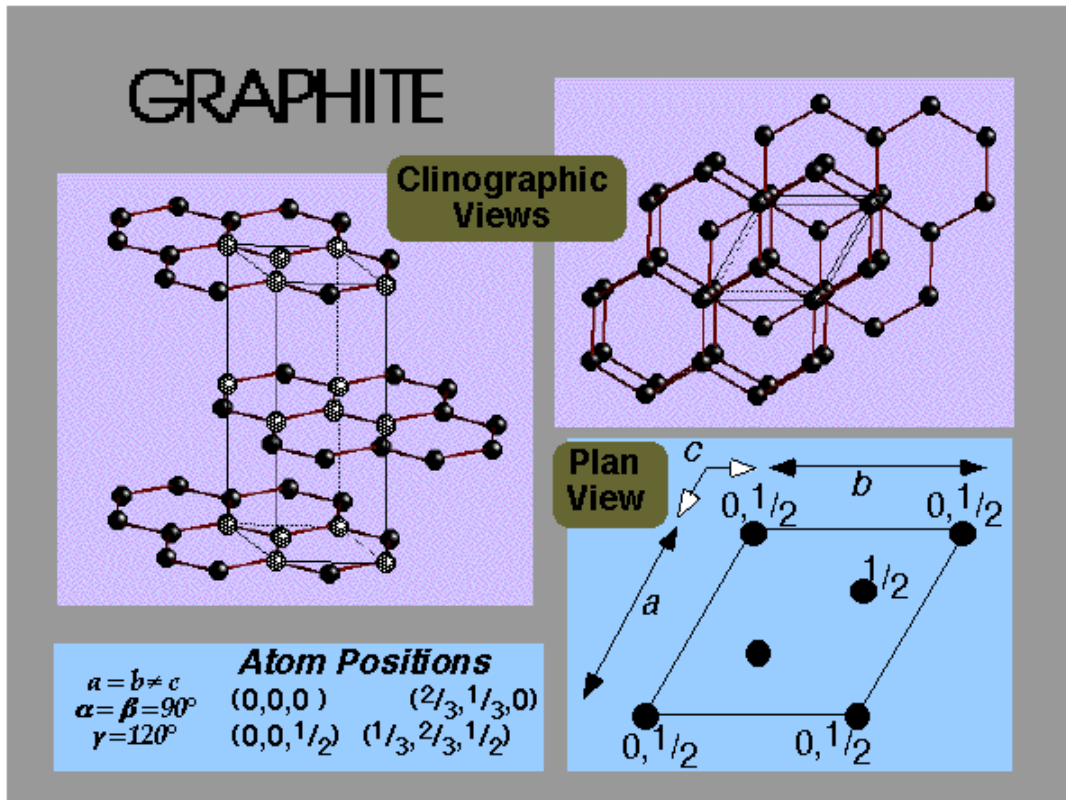
Τα αλλότροπα στοιχεία μπορούν να εντοπιστούν σε διάφορες φυσικές μορφές όταν τα άτομά τους συνδυάζονται με διαφορετικό τρόπο στην εκάστοτε περίπτωση. Η συμπεριφορά αυτή συχνά ερμηνεύεται μέσω της ενδεχόμενης διαφοροποίησης των φυσικών τους ιδιοτήτων. Τα παραπάνω ισχύουν και στην περίπτωση του άνθρακα, τα άτομα του οποίου μπορούν να δώσουν διαφορετικές δομές (με τα ανάλογα χαρακτηριστικά) σε εξάρτηση με τον τρόπο σύνδεσής τους. Οι αλλότροπες μορφές του άνθρακα μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες, οι οποίες είναι:

- Οι φυσικές, όπου περιλαμβάνεται ο γραφίτης, το διαμάντι και ο άμορφος άνθρακας
- Οι τεχνητές, όπου περιλαμβάνονται τα φουλερένια, οι νανοσωλήνες άνθρακα, οι ίνες άνθρακα και το γραφένιο

1.2.1 Φυσικά αλλότροπες μορφές του άνθρακα

Γραφίτης:

Αποτελεί την σταθερότερη μορφή του άνθρακα στη φύση και χαρακτηρίζεται από ένα είδος επίπεδης μορφολογίας. Είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού και η δομή του αποτελείται από ένα σύνολο επίπεδων στρώσεων ατόμων, εξαγωνικής συμμετρίας με την απόσταση δύο διαδοχικών ατόμων άνθρακα να είναι 1.421 \AA ενώ οι εσωτερικές αποστάσεις μεταξύ των ατόμων είναι 2.456 \AA . Οι επίπεδες διατάξεις ατόμων αποτελούν τα φύλλα του γραφενίου, τα οποία σχηματίζουν την τρισδιάστατη δομή του γραφίτη και η απόσταση μεταξύ δύο κρυσταλλογραφικών επιπέδων είναι 3.354 \AA . Ο γραφίτης χαρακτηρίζεται από sp^2 υβριδισμό ενώ η σύδεση μεταξύ των επιπέδων στρωμάτων διατηρείται σταθερή μέσω χημικών δεσμών Van der Waals. Στο σχήμα που ακολουθεί παρατηρούμε την διάταξη των ατόμων άνθρακα, η οποία οδηγεί στον σχηματισμό των στρωμάτων που αποτελούν το γραφίτη στον τρισδιάστατο χώρο.

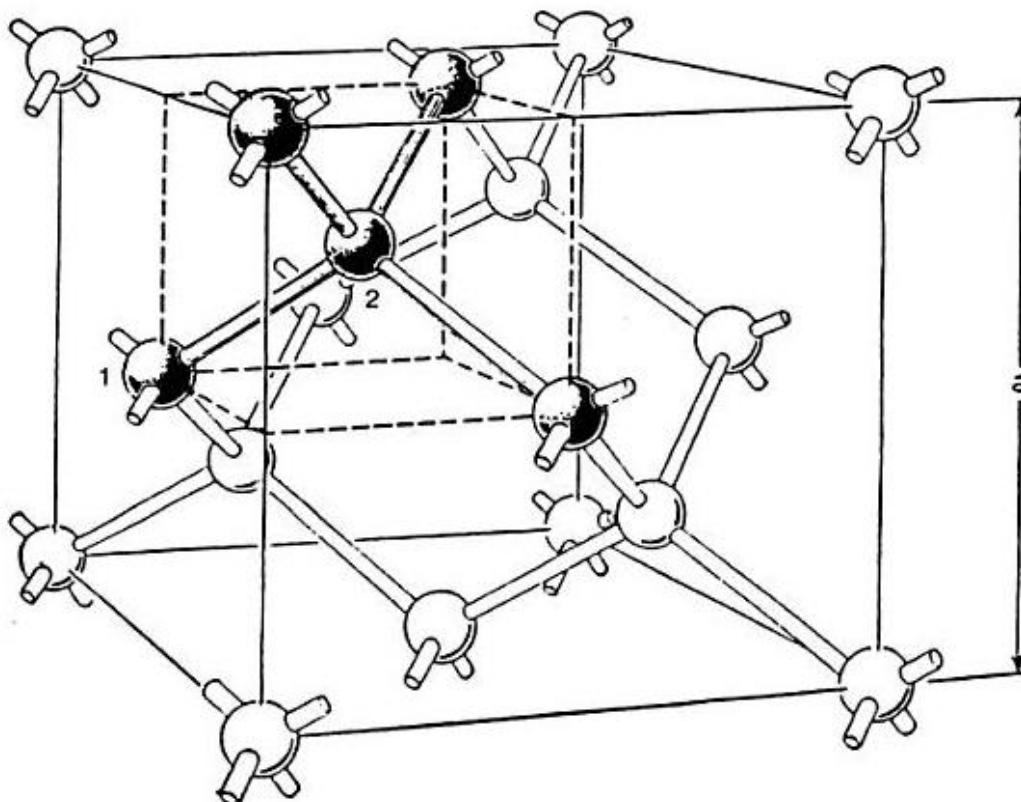


Σχήμα 1-2 Οι πλεγματικές αποστάσεις των ατόμων άνθρακα που οδηγούν στην διάταξη του γραφίτη στο χώρο

Τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα που αναπαριστούν τα στρώματα ατόμων άνθρακα και τελικώς οδηγούν στην σύνθεση του γραφίτη, μπορούν να οδηγήσουν σε διαφοροποιημένα δομικά χαρακτηριστικά ανάλογα με τον τρόπο της επιταξιακής τους διάταξης (η διαφοροποίηση υπάρχει και στην περίπτωση του γραφενίου³). Υπάρχει ο AB τρόπος διάταξης (AB-stacking order) ο οποίος οδηγεί στον τύπο κρυσταλλικότητας εξαγωνικής συμμετρίας καθώς και ο turbostratic τρόπος διάταξης, ο οποίος οδηγεί στον τύπο κρυσταλλικότητας ρομβοεδρικής συμμετρίας. Σε εξάρτηση με τον τύπο διάταξης, υπάρχει διαφορετικός τρόπος αλληλεπίδρασης της ζώνης σθένους με τη ζώνη αγωγιμότητας και γι' αυτό έχουμε διαφορετικούς τύπους αγωγιμότητας. Τα παραπάνω στηρίζονται στην ανάλυση της ηλεκτρονικής δομής του γραφενίου⁴, η οποία θα περιγραφεί στην συνέχεια.

Διαμάντι:

Το διαμάντι χαρακτηρίζεται ως μία αλλοτροπική «ανοικτή» δομή και ο κρύσταλλός του αποτελείται από ένα σύνολο ατόμων άνθρακα τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με απλό δεσμό, σε τετραεδρική διάταξη. Κάθε άτομο άνθρακα συνδέεται με τέσσερα γειτονικά του διαμέσου του κρυσταλλικού του πλέγματος⁵. Επιπλέον, χαρακτηρίζεται από τον sp^3 τύπο υβριδισμού και παρουσιάζει ένα σύνολο εξαιρετικών φυσικών ιδιοτήτων (στην φυσική του μορφή αποτελεί το σκληρότερο υλικό).



Σχήμα 1-3 Αναπαράσταση της δομικής διάταξης του διαμαντιού με πλεγματική σταθερά $a=0.357 \text{ nm}$

Άμορφος άνθρακας:

Η συγκεκριμένη δομή άνθρακα δεν επιδεικνύει κάποιο τύπο κρυσταλλικότητας και ως εκ τούτου διαφέρει αρκετά από τις προαναφερθείσες δομές. Στον άμορφο άνθρακα συναντάται τόσο ο sp^2 υβριδισμός, όσο και ο sp^3 . Συμπεραίνουμε ότι πρόκειται για ένα υλικό το οποίο συνδυάζει ορισμένες από τις ιδιότητες τόσο του διαμαντιού όσο και του γραφίτη.

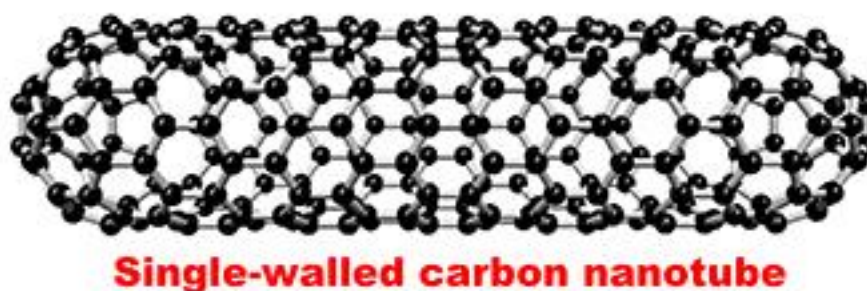
1.2.2 Τεχνητά αλλότροπες μορφές του άνθρακα

Φουλερένια:

Είναι μια ακόμη αλλότροπη μορφή του άνθρακα (C_{60}), η οποία αποτελείται από 60 άτομα σε σφαιρική διάταξη, συνδεδεμένα σε εξάγωνα ή πεντάγωνα. Παρουσιάζει σε μεγαλύτερο ποσοστό sp^2 υβριδισμό, καθώς και τύπο sp^3 που οφείλεται στις πενταγωνικές διατάξεις των ατόμων σε συνδυασμό με την επαγόμενη κυρτότητα της νανοδομής. Σχετικά με τον βαθμό απεντοπισμού του νέφους ηλεκτρονίων, είναι μικρότερος συγκριτικά με εκείνο του γραφενίου. Συνεπώς χαρακτηρίζεται από μικρότερες τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Τέλος, η διάμετρος του φουλερενίου C_{60} έχει υπολογιστεί στα 6.83 \AA .

Νανοσωλήνες άνθρακα:

Αποτελούν μια τεχνητή κυλινδρική νανοδομή του άνθρακα και χαρακτηρίζονται από εξαιρετικές ιδιότητες (όπως η υψηλή μηχανική αντοχή και η θερμική αγωγιμότητα). Επίσης επιδεικνύουν αγωγή ή ημιαγωγή συμπεριφορά η οποία εξαρτάται από τον τύπο της κρυσταλλικότητας τους. Εκτός των νανοσωλήνων μονού τοιχίου (single walled), έχουν παρασκευαστεί επίσης νανοσωλήνες διπλού και πολλαπλού τοιχίου.



Σχήμα 1-4 Σχηματική δομική αναπαράσταση για τις νανοδομές του φουλερενίου και του νανοσωλήνα άνθρακα μονού τοιχίου

Ίνες άνθρακα:

Οι ίνες άνθρακα είναι ένα υλικό με διάμετρο της τάξης των μm, και χαρακτηρίζονται από μια σειρά ιδιοτήτων όπως το υψηλό μέτρο ελαστικότητας και ανθεκτικότητα σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών. Μπορούν να κατανεμηθούν σε κατηγορίες σε εξάρτηση με το μέτρο ελαστικότητας και βρίσκουν συχνή εφαρμογή ως ενισχυτική φάση σε σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας.

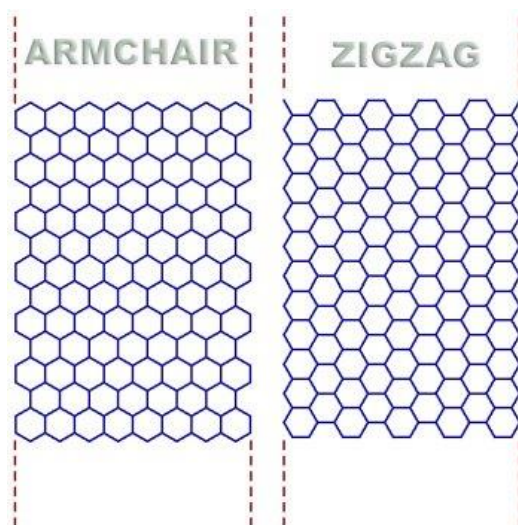
Γραφένιο:

Ανακαλύφθηκε από τους A.Geim και K.Novoselov το 2004⁶ στους οποίους απέφερε το βραβείο Nobel φυσικής το 2010. Το γραφένιο ανήκει στην κατηγορία των λεγόμενων δισδιάστατων (2D) υλικών και αποτελεί μια αλλότροπη μορφή του άνθρακα η οποία επιδεικνύει υψηλά επίπεδα κρυσταλλικότητας καθώς και πολύ

υψηλή κινητικότητα ελεύθερων φορτίων. Τα άτομα του άνθρακα που την αποτελούν, συνδέονται μέσω ομοιοπολικών χημικών δεσμών σχηματίζοντας δομές εξαγωνικής συμμετρίας.⁷ Ανάλογα με τον αριθμό των φύλλων (ή στρωμάτων) που αποτελούν το γραφένιο, υπάρχει το

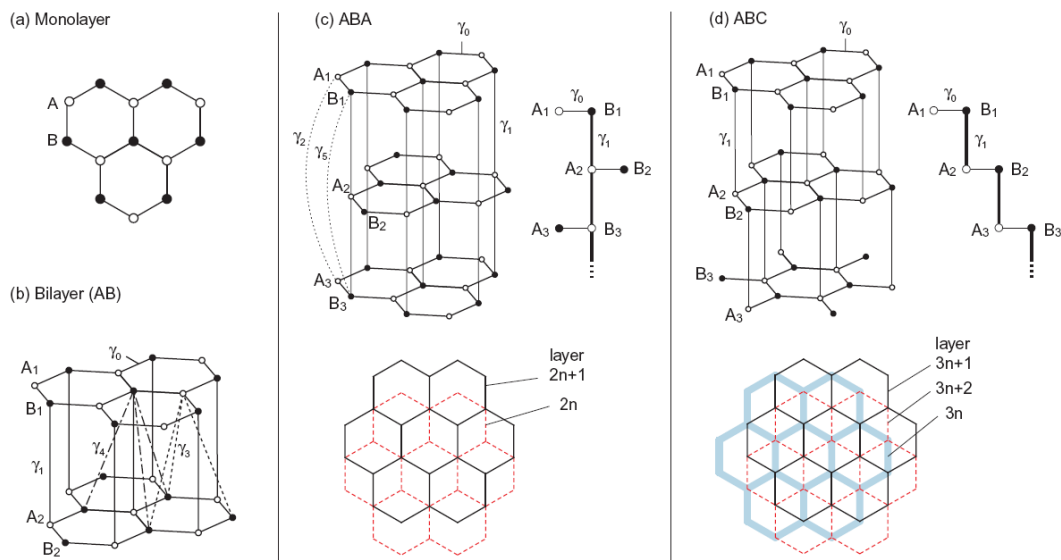
1. Μονοστρωματικό γραφένιο (monolayer ή singlelayer graphene)
2. Διστρωματικό γραφένιο (bilayer graphene)
3. Πολυστρωματικό γραφένιο (fewlayer graphene, έως 10 φύλλα)

Όταν έχουμε περισσότερα των 10 φύλλα γραφενίου, η ηλεκτρονική δομή μεταβάλλεται και πλέον το υλικό θεωρείται τρισδιάστατο και παραπέμπει στα δομικά χαρακτηριστικά του γραφίτη. Χαρακτηρίζεται ως ημιμέταλλο μηδενικού ενεργειακού χάσματος μέσω του οποίου τελικά μπορούν να προκύψουν οι υπόλοιπες γραφιτικές δομές που αναφέραμε παραπάνω. Στην συγκεκριμένη δομή, τα 2s ατομικά τροχιακά αλληλεπιδρούν με τα $2p_x$ και $2p_y$ με αποτέλεσμα τον σχηματισμό τριών sp^2 υβριδισμένων τροχιακών. Με αυτόν τον τρόπο δημιουργούνται τρεις σ-δεσμοί, με τα ηλεκτρόνια τοποθετημένα κατα μήκος του επιπέδου ενώ οι ομοιοπολικοί π-δεσμοί σχηματίζονται μέσω των $2p_z$ ηλεκτρονίων. Στους τύπους υβριδισμού και τον συνδυασμό τους, στηρίζονται οι ιδιαίτερες μηχανικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου. Για να έχουμε θερμοδυναμική ισορροπία, η οποία αρχικά δεν προβλεπόταν, λαμβάνουν χώρα διάφορες αναδιπλώσεις στο χώρο. Με την αύξηση του αριθμού των φύλλων, η ανάλυση της ηλεκτρονικής δομής γίνεται πολυπλοκότερη διότι λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης - κινητικότητας φορέων, οι ενεργειακές ζώνες (σε περιπτώσεις) αλληλεπικαλύπτονται. Έχουμε αναφέρει ότι στο γραφίτη, και κατ'επέκταση στο γραφένιο, τα άτομα του άνθρακα σχηματίζουν εξαγωνικά πλέγματα, εσωτερικής γωνίας 120° . Οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων μπορούν να προσανατολιστούν με δύο τρόπους όπως βλέπουμε στην ακόλουθη εικόνα. Ως προς την κάθετη διεύθυνση έχουμε τον τύπο armchair ενώ ως προς την οριζόντια διεύθυνση, έχουμε τον τύπο zigzag.



Σχήμα 1-5 Οι τύποι προσανατολισμού των δεσμών μεταξύ των ατόμων ως προς την κάθετη (armchair) και ως προς την οριζόντια διεύθυνση (zigzag)

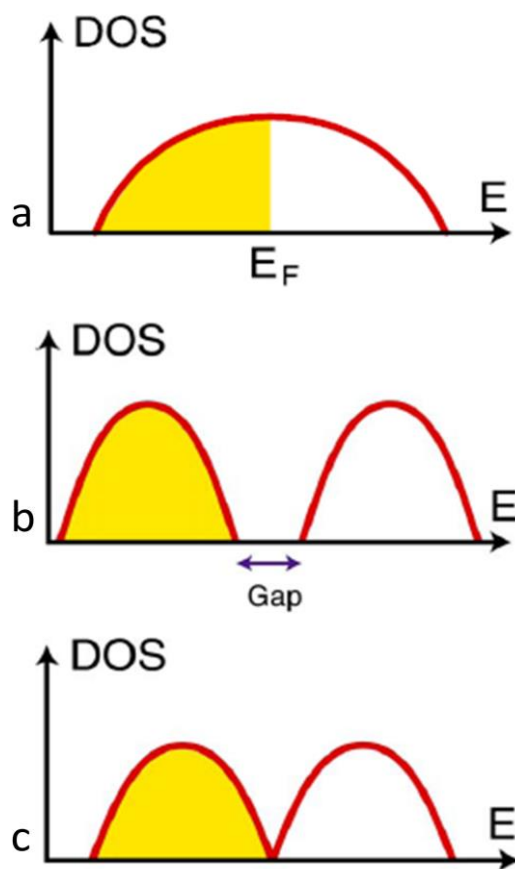
Η μονιαδιαία κυψελίδα ενός monolayer γραφενίου περιέχει δύο άτομα για τον τύπο ανάπτυξης AB. Με βάση τις καμπύλες διασποράς των φωνονίων στο γραφένιο, μπορούμε να εξάγουμε συμπεράσματα σχετικά με τα χαρακτηριστικά του εκάστοτε δείγματος. Κατ'αρχήν θα πρέπει να ορίσουμε τα σημεία υψηλής συμμετρίας στην πρώτη ζώνη Brillouin. Το κέντρο της ζώνης ορίζεται από το σημείο Γ , οι γωνίες ορίζονται από το σημείο K, ενώ το σημείο M ορίζει το μέσο των ακμών για την εξαγωνική δομή. Αξίζει να αναφέρουμε ότι δρούμε σε συνθήκες αντίστροφου χώρου, όπου η εξαγωνική συμμετρία παραμένει αμετάβλητη. Έχουμε αναφερθεί στις δομικές παραλλαγές του γραφίτη, οι οποίες μπορούν να περιγράψουν και τα χαρακτηριστικά του γραφενίου όπως βλέπουμε στο σχήμα που ακολουθεί στη συνέχεια.



Σχήμα 1-6 Οι πλεγματικές αναπραστώσεις των δομών (a) Μονοστρωματικού γραφενίου (b) AB-Stacking διστρωματικού γραφενίου (c) ABA-Stacking πολυστρωματικού γραφενίου (d) ABC-Stacking πολυστρωματικού γραφενίου

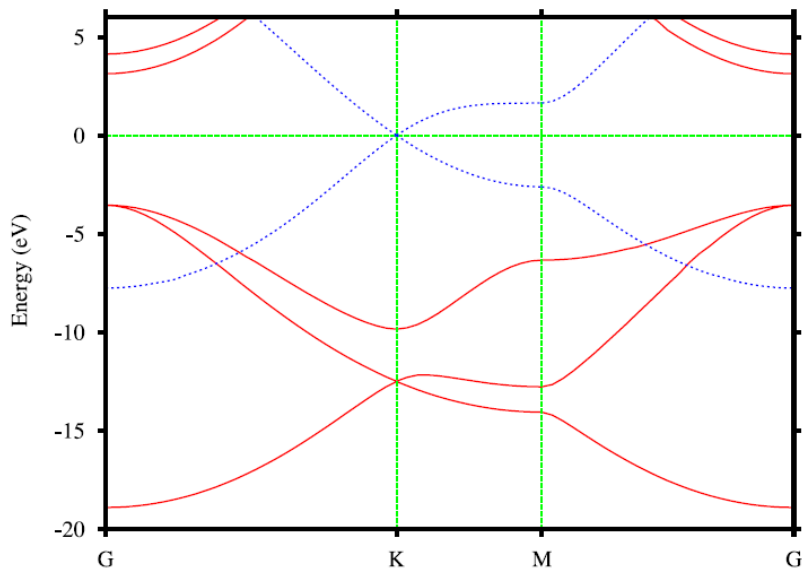
Ο τρόπος ανάπτυξης και ο αριθμός των στρωμάτων γραφενίου έχουν επίδραση στις φυσικές του ιδιότητες⁸. Η εξαγωνική (ή AA-Stacking) δομή όπου το κάθε στρώμα είναι επ'ακριβώς τοποθετημένο επάνω από το άλλο, είναι η απλούστερη περίπτωση κρυσταλλογραφικής δομής η οποία όμως είναι σχετικά ασταθής⁹. Ως πιο σταθερή δομή περιγράφεται εκείνη όπου τα στρώματα γραφενίου είναι κατά κάποιο τρόπο μετατοπισμένα κατά μήκος της Honeycomb δομής με τους δεσμούς άνθρακα να εκτείνονται σε τριγωνική διάταξη μεταξύ των κρυσταλλογραφικών επιπέδων. Με αυτόν τον τρόπο δημιουργούνται τρεις διαφορετικές θέσεις της εξαγωνικής δομής σε εξάρτηση πάντα με τον αριθμό των στρωμάτων γραφενίου. Στην περίπτωση για παράδειγμα του διστρωματικού (bilayer) γραφενίου, υπάρχει μόνο μια κρυσταλλογραφική δομή ενώ για τα τρία στρώματα (trilayer) υπάρχουν οι ABA (Bernal) και ABC (Ρομβοεδρική) διαφοροποιήσεις. Ως εκ τούτου μπορούμε να έχουμε 2^{N-2} υποπεριπτώσεις για γραφένιο λίγων στρωμάτων (FLG) όπου N ο αριθμός τους. Μια ακόμη περίπτωση που συναντάται συχνά η Turbostratic χαρακτηριστική

δομή^{10 11}. Η δομή αυτή είναι εκείνη η οποία πλησιάζει περισσότερο τον μονοκρυσταλλικού τύπου γραφίτη. Μην λαμβάνοντας υπ' όψιν τις συνήθεις ατέλειες των στερεών σωμάτων που εντοπίζονται στους κρυστάλλους (κενές θέσεις, αυτοπαρεμβολές, διαταραχές, διδυμίες επιπέδων)¹², η Turbostratic δομή είναι εκείνη που προσεγγίζει σε μεγάλο ποσοστό εκείνη του μονοκρυσταλλικού γραφίτη. Η κύρια διαφορά τους είναι ότι ακόμα και αν τα στρώματα είναι καλώς καθορισμένα, δεν βρίσκονται σε συμφωνία μεταξύ τους απο την οπτική των κρυσταλλογραφικών επιπέδων. Στην ιδανική περίπτωση, στο κέντρο κάθε εξαγώνου αντιστοιχεί ένα άτομο του παρακείμενου επιπέδου ενώ στην προκειμένη έχουμε ένα είδος μετατόπισης το οποίο επηρεάζει την συμμετρία. Ως αποτέλεσμα έχουμε την τοπική αύξηση της απόστασης μεταξύ των στρωμάτων στην τιμή των 3.45 Å με συνέπεια την μη ύπαρξη κρυσταλλικής περιοδικότητας σε όλη την έκταση του στερεού¹³. Η μετάβασεις μεταξύ των επιμέρους φάσεων σχετίζονται με την ηλεκτρονική δομή των βασικότερων στρωμάτων, η διασπορά των οποίων επηρεάζει την δομική σταθερότητα. Η ηλεκτρονική δομή του γραφενίου παρουσιάζει διαφορές τόσο απο τα μέταλλα όσο και απο τους ημιαγωγούς ως προς την πυκνότητα καταστάσεων. Όπως βλέπουμε στο σχήμα που ακολουθεί, ο σχηματισμός των ενεργειακών ζωνών στο γραφένιο, αποτελεί μια ιδιαίτερη κατάσταση (ημιμέταλλική) μεταξύ των άλλων δύο περιπτώσεων.

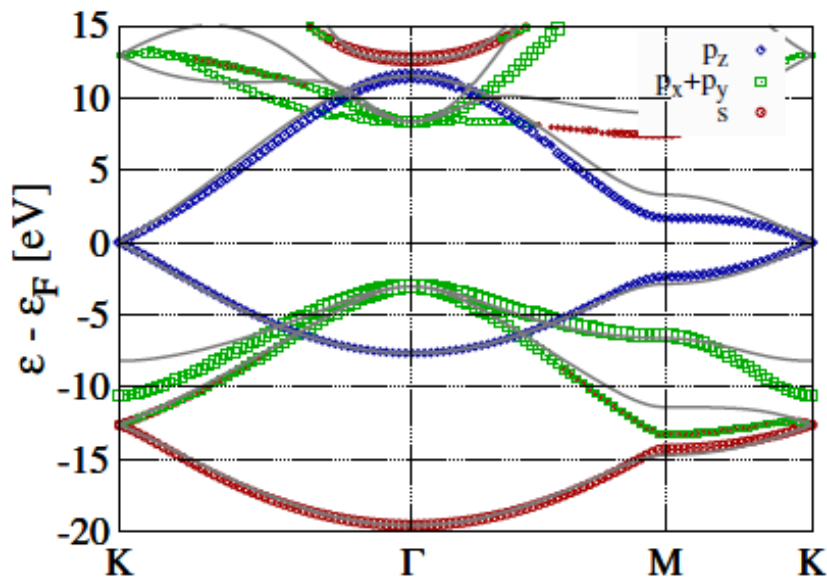


Σχήμα 1-7 Αναπαράσταση του σχηματισμού των ενεργειακών ζωνών στην περίπτωση (a) Μετάλλου (b) Ημιαγωγού (c) Γραφενίου – Ημιμέταλλου

Η πυκνότητα καταστάσεων (Density of States - DOS) για την περίπτωση της μονοστρωματικής κατάστασης, και ειδικότερα η ενεργειακή διασπορά που οδηγεί στον σχηματισμό των ενεργειακών ζωνών περιγράφοντας την ηλεκτρονική δομή του γραφενίου, προκύπτει με χρήση των αρχών της φυσικής στερεάς κατάστασης και συγκεκριμένα μέσω των αλληλεπιδράσεων πρώτων γειτόνων ή Tight Binding Approximation (TBA)¹⁴ καθώς και με την μέθοδο DFT (Density Functional Theory)¹⁵.



Σχήμα 1-8 Διάγραμμα των καμπύλων διασποράς μέσω DFT στις διευθύνσεις υψηλής συμμετρίας ΓΚ και ΓΜ. Διακρίνουμε τις π ενεργειακές ζώνες (διακεκομμένες μπλέ γραμμές) και τις σ ενεργειακές ζώνες (κόκκινες γραμμές) απο την σχέση ενέργειας $E(\text{eV})$ και κυματανύσματος



Σχήμα 1-9 Διάγραμμα των καμπύλων διασποράς μέσω TBA στις διευθύνσεις υψηλής συμμετρίας ΓΚ και ΓΜ σε πολύ καλή αντιστοιχία με την μέθοδο DFT

Έχουμε αναφέρει πως η μοναδιαία κυψελίδα για ένα στρώμα γραφενίου αποτελείται από δύο άτομα. Συμπεραίνουμε λοιπόν πως θα δημιουργούνται δύο κωνικές δομές, μία για κάθε ζώνη Brillouin όπου ουσιαστικά το επίπεδο της ζώνης σθένους έρχεται σε επαφή με το της ζώνης επίπεδο αγωγιμότητας. Λόγω συμμετρίας, γύρω από τις κωνικές τομές θα έχουμε μια γραμμική εξάρτηση μεταξύ ενέργειας E (eV) και κυματανύσματος, ενώ οι ενεργειακές ζώνες σχηματίζονται μέσω των κινήσεων των ηλεκτρονίων (κβαντικά άλματα ή hopping).

Από την θεωρία της σχετικότητας για ένα ακίνητο σωματίδιο μάζας m ισχύει η σχέση

$$E=mc^2$$

Και η κίνηση του σωματιδίου περιγράφεται από την σχετικιστική σχέση διασποράς

$$E = \sqrt{(mc^2)^2 + (cp)^2} \text{ με ταχύτητα } v = c \frac{cp}{\sqrt{(mc^2)^2 + (cp)^2}}$$

Στην περίπτωση λοιπόν όπου $m=0$, θα ισχύει $v=c$. Για τα σωματίδια εκείνα που ακολουθούν την μη σχετικιστική προσέγγιση, οδηγούμαστε στην ακόλουθη σχέση

$$E = \frac{p^2}{2m} \rightarrow i \cdot \hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi, \text{ Schrodinger}$$

Η αντίστοιχη περίπτωση για σχετικιστικά σωματίδια περιγράφεται μέσω της σχέσης

$$E^2 = c^2 p^2 + m^2 c^4 \rightarrow -\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = (-\hbar^2 c^2 \nabla^2 + m^2 c^4) \psi, \text{ Klein-Gordon}$$

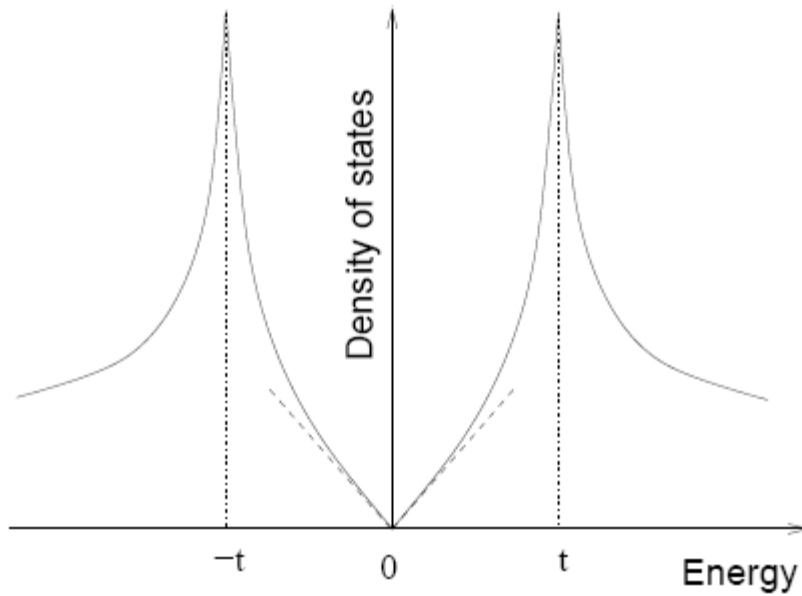
Οι χαμηλές ενεργειακά καταστάσεις στην ηλεκτρονική δομή του γραφενίου περιγράφονται μέσω της εξίσωσης Dirac, η οποία αναφέρεται σε σχετικιστικά σωματίδια με spin = $\frac{1}{2}$ (φερμιόνια) με μηδενική μάζα και ταχύτητα $c = v_F$ (η ταχύτητα Fermi $\sim c/300$).

$$i \cdot \hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[-i \cdot \hbar \left(\sigma_x \frac{\partial}{\partial x} + \sigma_y \frac{\partial}{\partial y} \right) + \sigma_z m \right] \psi \text{ με } \psi = \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix}, \text{ Dirac}$$

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

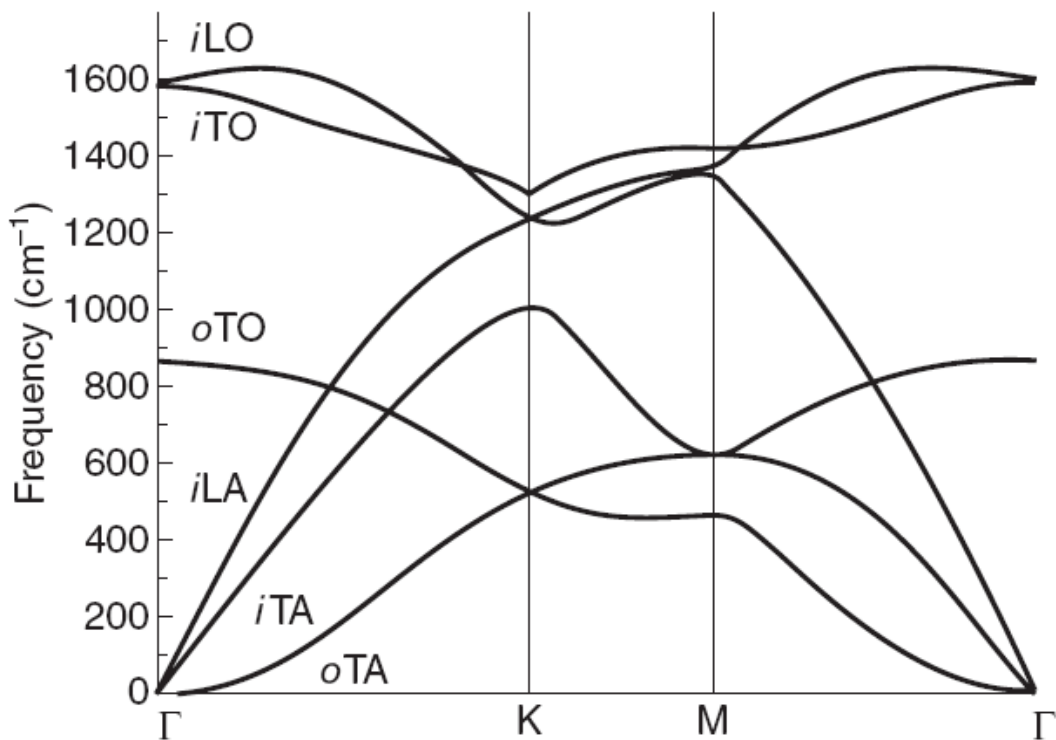
Ως ψ_A και ψ_B μπορούν να περιγραφούν δύο υποπλέγματα σε αλληλεπίδραση. Αναλύοντας λοιπόν την κρυσταλλική δομή του γραφενίου μέσω της προσέγγισης Dirac για τους φορείς φορτίου λαμβάνουμε ένα φάσμα παρόμοιο με εκείνο των φερμιονίων μηδενικής μάζας. Παρουσιάζεται δηλαδή μια γραμμική σχέση διασποράς στις χαμηλές ενέργειες όπου

$$E = \hbar k v_F$$



Σχήμα 1-10 Διάγραμμα των καμπύλων πυκνότητας καταστάσεων και ενέργειας γύρω από το σημείο Fermi όπου παρατηρείται σχετιστική συμπεριφορά

Σύμφωνα με το παρακάτω γράφημα, οι ταλαντώσεις των ατόμων του άνθρακα (ή οι τρόποι δόνησης των φωνονίων) στο γραφένιο ταξινομούνται ως εξής¹⁶.



Σχήμα 1-11 Η σχέση διασποράς των φωνονίων στο γραφένιο

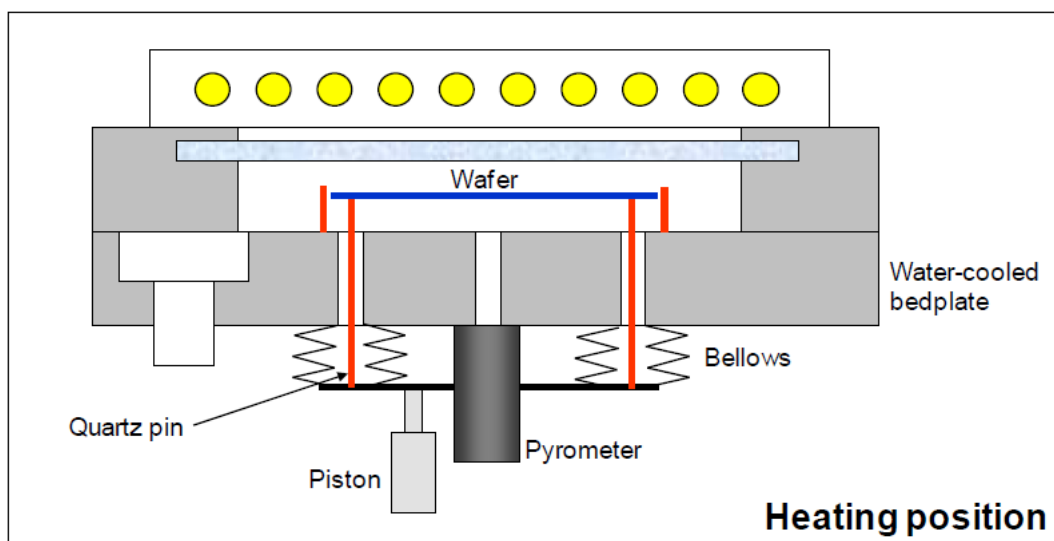
Η μοναδιαία κυψελίδα του γραφενίου περιέχει δύο άτομα. Συνεπώς, προκύπτουν συνολικά έξι κλάδοι φωνονίων διασποράς. Οι τρεις από αυτούς των οποίων η ενέργεια τείνει στο μηδέν στο κέντρο της πρώτης ζώνης Brillouin σημειώνονται ως ακουστικοί κλάδοι (acoustic branches) φωνονίων ενώ οι άλλοι τρεις των οποίων η ενέργεια είναι πεπερασμένη αναφέρονται ως οπτικοί κλάδοι (optic branches) φωνονίων. Τόσο για τους ακουστικούς όσο και για τους οπτικούς, δύο φωνόνια είναι εγκάρσια και ένα διάμηκες σε σχέση με την κατεύθυνση του κυματανύσματος, q .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Πειραματικές μέθοδοι ανάπτυξης και χαρακτηρισμού

2.1 Ανάπτυξη γραφενίου με τη μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών (C.V.D.)

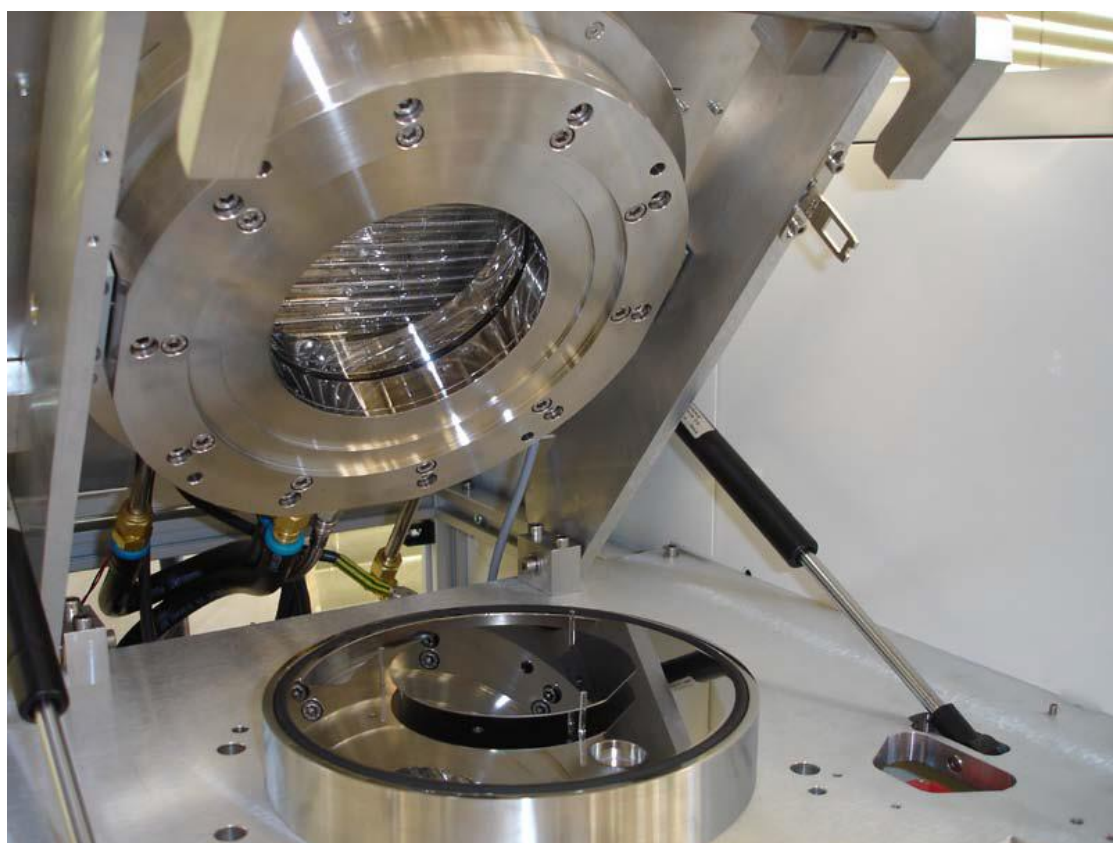
Η χημική εναπόθεση ατμών αποτελεί μια πειραματική μέθοδο ανάπτυξης υλικών με την μορφή λεπτού στρώματος (φιλμ). Το υλικό επανοτίθεται πάνω σε ένα συγκεκριμένο υπόστρωμα μέσω μιας διαδικασίας όπου λαμβάνουν χώρα χημικές αντιδράσεις λόγω πυρόλυσης ενός πρόδρομου υλικού. Τα πρόδρομα υλικά (precursors) που χρησιμοποιούνται στην απόθεση, βρίσκονται συνήθως σε αέρια μορφή. Η διαδικασία της εναπόθεσης, εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες όπως η θερμοκρασία, η πίεση και ο ρυθμός ροής του αερίου. Στην περίπτωση του γραφενίου, ως πηγή άνθρακα χρησιμοποιούνται αέρια υδρογονανθράκων όπως το μεθάνιο (CH_4) και το αιθυλαίνιο (C_2H_4). Η πηγή άνθρακα συνυπάρχει σε ένα μίγμα αερίων το οποίο ενδεχομένως να περιέχει H_2 , N και Ar . Τα πρόσθετα αέρια βελτιώνουν την πορεία της ανάπτυξης και η κατα περίπτωση αναλογία τους καθιστά την όλη διαδικασία, σε μεγάλο βαθμό ελεγχόμενη. Η πειραματική διαδικασία στο σύνολό της εξαρτάται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες όπως η θερμοκρασία, η πίεση καθώς και ο πυθμός ροής του μίγματος αερίων στο σύστημα. Επίσης ένας πολύ σημαντικός παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται υπ'όψιν, είναι η διαλυτότητα σε άνθρακα του εκάστοτε υποστρώματος σε σχέση με τη θερμοκρασία. Μέσω της συγκεκριμένης μεθόδου είναι δυνατόν να παρασκευαστεί γραφένιο μεγάλης έκτασης και σε πολλές περιπτώσεις μπορούμε να έχουμε μέχρι και πλήρη κάλυψη του υποστρώματος ανάπτυξης. Στην παρακάτω εικόνα¹⁷ βλέπουμε μια σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης που απαιτείται κατά την ανάπτυξη γραφενίου μέσω της χημικής εναπόθεσης ατμών.



Σχήμα 2-1 Αναπαράσταση του κεντρικού θαλάμου της πειραματικής διάταξης. Παρατηρούμε τον κλωβό θέρμανσης (susceptor) εντός του οποίου τοποθετείται το υπόστρωμα, ο οποίος στηρίζεται περιμετρικά μέσω ακίδων χαλαζία

Παρατηρούμε ότι το κατ'επιλογήν υπόστρωμα τοποθετείται στον κεντρικό θάλαμο ανάπτυξης εντός του οποίου μπορούμε να ρυθμίσουμε τις επιθυμητές συνθήκες περιβάλλοντος. Τα πρόδρομα αέρια ρέουν στο χώρο του θαλάμου σε προεπιλεγμένες ποσότητες για να λάβει χώρα η επίστρωση του υποστρώματος.

Η ανάπτυξη των δειγμάτων μας έγινε χρησιμοποιώντας την πειραματική διάταξη ανάπτυξης γραφενίου μέσω χημικής εναπόθεσης ατμών του ΙΕΥ/ΕΚΕΦΕ. Πρόκειται για ένα ANNEALSYS αντιδραστήρα, εφοδιασμένο με ειδικό εξωτερικό σύστημα ψύξης. Ο υδρόψυκτος θάλαμος ανάπτυξης εντός του οποίου λαμβάνει χώρα η εναπόθεση, περικλείεται από ένα τοίχωμα ανοξείδωτου ατσαλιού πάχους τεσσάρων ιντσών. Το κατ'επιλογήν μεταλλικό (στην περίπτωσή μας, μονοκρυσταλλικό) υπόστρωμα τοποθετείται εντός ενός κλωβού θέρμανσης (susceptor) κατασκευασμένου από γραφίτη, ο οποίος βρίσκεται σε συγκεκριμένο ύψος από το επίπεδο του θαλάμου, και η περιμετρική στήριξη του οποίου επιτυγχάνεται με την χρήση τριών ακίδων χαλαζία. Η θέρμανση του θαλάμου κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας λαμβάνει χώρα με τη χρήση μιας διάταξης 12 λαμπτήρων αλογόνου, η οποία διαχωρίζεται από τον κύριο χώρο του μέσω ενός ειδικού διαφανούς παραθύρου χαλαζία. Ο θάλαμος του συστήματός μας, μπορεί να φτάσει σε επίπεδα ισχύος έως 30 kW.

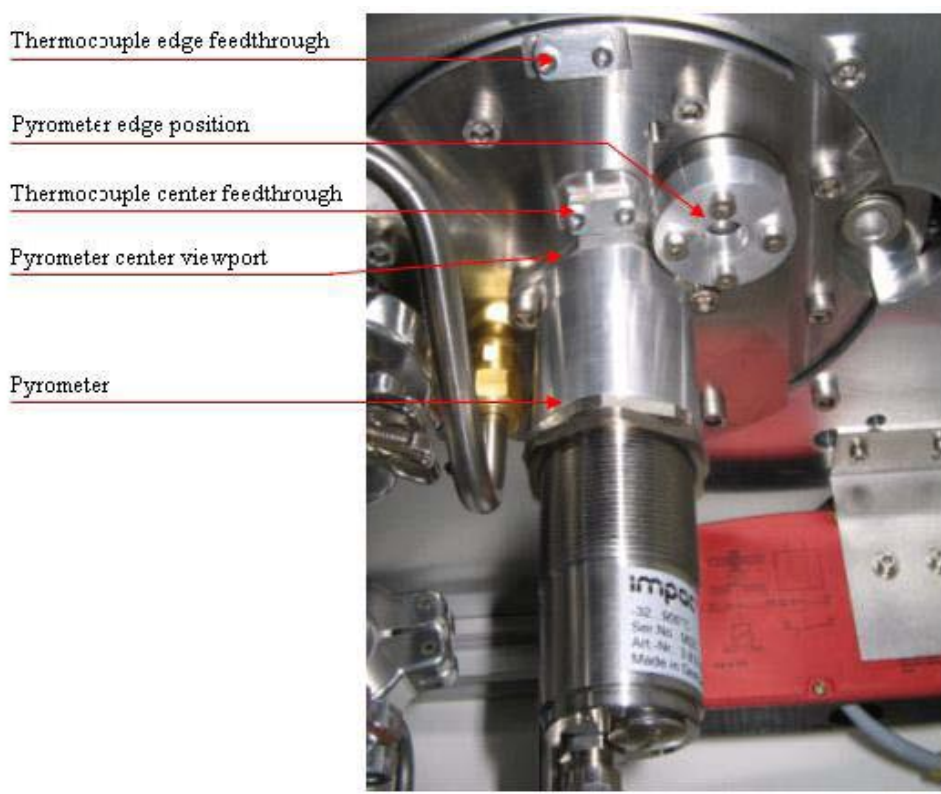


Σχήμα 2-2 Το εσωτερικό του ANNEALSYS θαλάμου όπου παρατηρούμε την διάταξη των λαμπτήρων αλογόνου, μέσω της οποίας επιτυγχάνεται η θέρμανση του susceptor και του υποστρώματος όπου γίνεται η εναπόθεση

Τα σημεία εισόδου των αερίων βρίσκονται στο μπροστινό σημείο και ακριβώς κάτω από το παράθυρο χαλαζία. Η κατανομή του εγχύομένου μίγματος αερίων χαρακτηρίζεται από την αποφυγή των ψυχρότερων περιοχών μέσω του στροβιλισμού του επί του υποστρώματος κατά την διάρκεια της διαδικασίας. Ο θάλαμος εκκενώνεται μέσω του μηχανισμού άντλησης των αερίων, τα σημεία εξόδου των οποίων βρίσκονται στο πίσω μέρος του συστήματος. Το εύρος πιέσεων που μπορούμε να έχουμε εκτείνεται στο εύρος των ατμοσφαιρικών συνθηκών έως τις συνθήκες υψηλού κενού (non UHV). Ο έλεγχος της θερμοκρασίας εναπόθεσης επιτυγχάνεται μέσω του ενσωματωμένου πυρομέτρου, η βαθμονόμηση (calibration) του οποίου γίνεται ανα τακτά χρονικά διαστήματα με τη χρήση του κατάλληλου θερμοζεύγους για την αποφυγή σφαλμάτων και αποκλίσεων. Στην διάθεσή μας έχουμε δύο πυρομέτρα τα οποία χρησιμοποιούνται ανάλογα με τις επιθυμητές συνθήκες της απόθεσης και της εναπόθεσης :

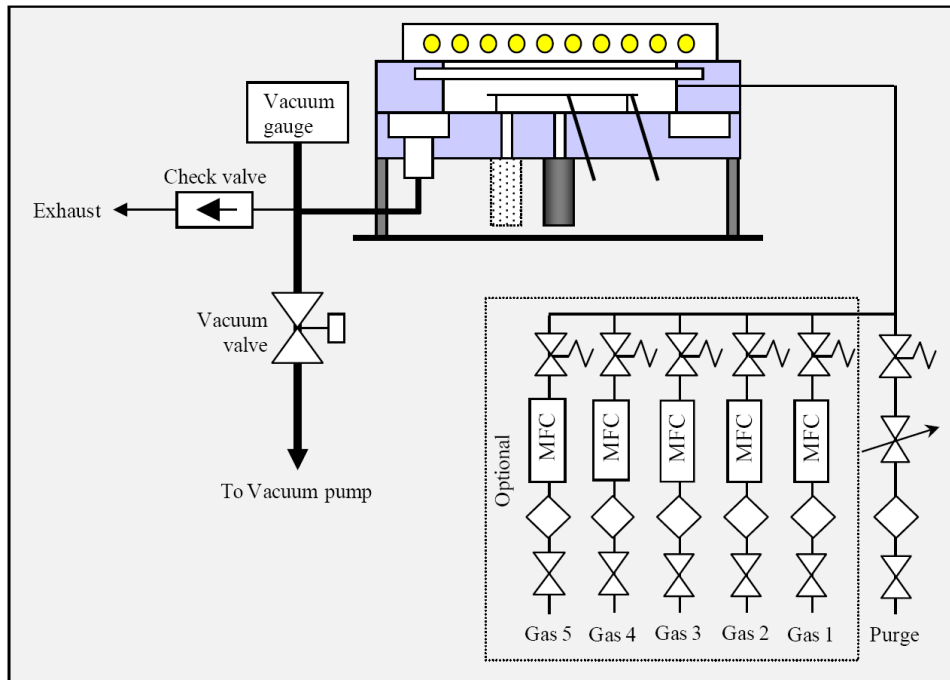
- Για πολύ υψηλές θερμοκρασίες με εύρος 400° C έως 1300° C
- Για σχετικά μικρότερες θερμοκρασίες με εύρος 150° C έως 1000° C

Στο σύστημά μας, η θερμοκρασία μπορεί να φτάσει σε επίπεδα της τάξης των 1500° C, ενώ τα αέρια που συνθέτουν το μίγμα απελευθερώνονται στον θάλαμο σε ελεγχόμενες ποσότητες της τάξης των sccm/min.

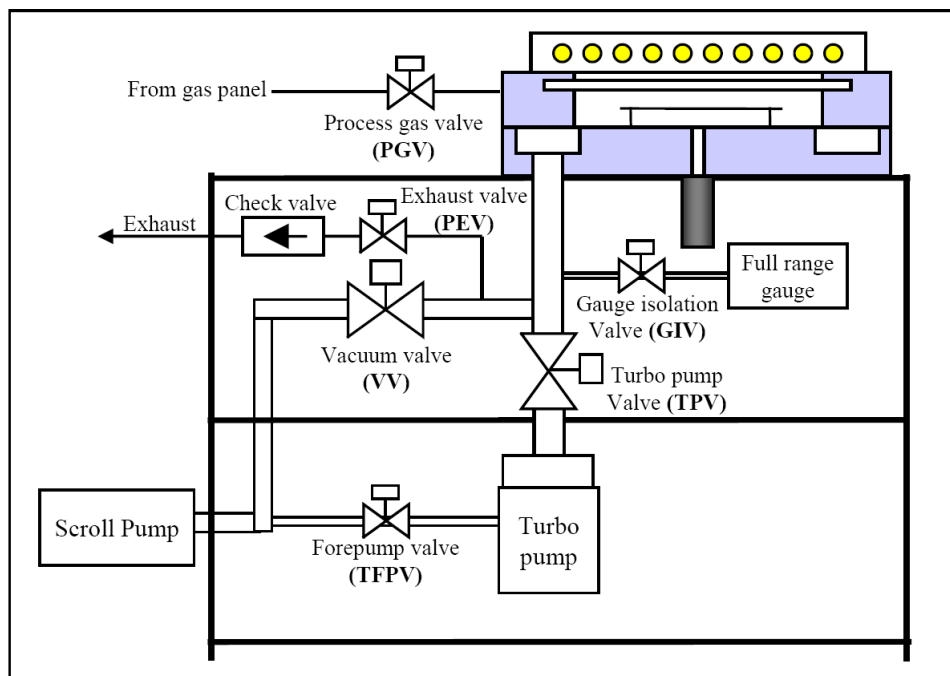


Σχήμα 2-3 Το σημείο του ANNEALSYS συστήματος όπου τοποθετούνται οι σένσορες για τον έλεγχο της θερμοκρασίας. Η βαθμονόμηση του πυρομέτρου γίνεται με την χρήση του κατάλληλου θερμοζεύγους

Ακολουθεί μια σχηματική αναπαράσταση των επιμέρους τμημάτων, σχετικά με την εισαγωγή των αερίων στον θάλαμο καθώς και με την ρύθμιση της πίεσης μέσω ενός συστήματος αντλιών.

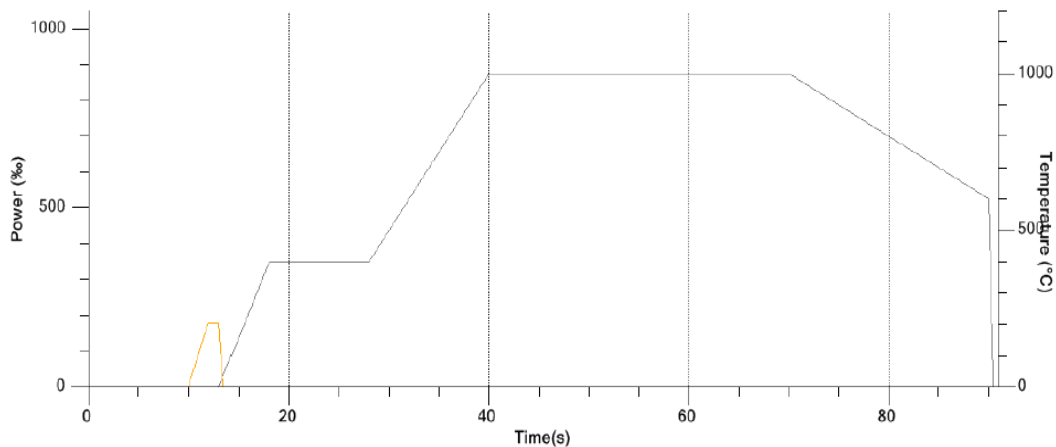


Σχήμα 2-4 Αναπαράσταση του συστήματος όπου έχουν σημειωθεί τα σημεία εισόδου των αερίων καθώς και ο μηχανισμός άντλησής τους



Σχήμα 2-5 Αναπαράσταση της διάταξης αντλιών για τον έλεγχο της πίεσης στο εσωτερικό του θαλάμου

Η όλη πειραματική διάταξη είναι συνδεδεμένη με το κατάλληλο λογισμικό μέσω του οποίου σχεδιάζεται η διαδικασία της εναπόθεσης του γραφενίου. Μπορούμε να αναπαραστήσουμε χρονικά μια τυπική διαδικασία εναπόθεσης μέσω C.V.D. με το ακόλουθο γράφημα¹⁸.



Σχήμα 2-6 Γραφική αναπαράσταση της εναπόθεσης σε συνάρτηση με το χρόνο, όπου ισχύς του συστήματος αντιπροσωπεύει τα επίπεδα θερμοκρασίας που έχουμε σε κάθε στάδιο της διαδικασίας

Τα βήματα που ακολουθούνται κατά την πειραματική διαδικασία μπορούν να περιγραφούν συνοπτικά ως εξής:

1. Θέρμανση του θαλάμου ανάπτυξης (Heat-up) : Εφόσον το υπόστρωμα που θα χρησιμοποιηθεί στην εναπόθεση τοποθετηθεί στον κλωβό θέρμανσης, ο θάλαμος κλειδώνει μέσω του λογισμικού. Στην συνέχεια ακολουθούν κάποιες ενέργειες για να ρυθμιστούν σωστά οι συνθήκες πίεσης (pump and fill). Σε αυτό το σημείο ξεκινά η αύξηση της θερμοκρασίας έως το σημείο αναφοράς του πυρομέτρου (setpoint), το οποίο εντοπίζεται περίπου στους 300°C για το σύστημά μας. Ακολουθεί η αύξηση της θερμοκρασίας έως το σημείο που έχουμε επιλέξει και με τον επιθυμητό ρυθμό (ramping up $^{\circ}\text{C} / \text{sec.}$)
2. Θερμική κατεργασία ανόπτησης (Annealing) : Για να λάβει χώρα η σωστή ανάπτυξη του γραφενίου, απαραίτητη προϋπόθεση είναι η απαλλαγμένη απο ακαθαρσίες και προσμίξεις, επιφάνεια του υποστρώματος. Ο καθαρισμός της επιφάνειας λοιπόν επιτυγχάνεται με ανόπτηση σε υψηλές συνήθως θερμοκρασίες ενώ παράλληλα ενδεχομένως να έχουμε ροή Ar ή/και H_2 . Η ροή των αερίων σε αυτό το σημείο, μπορεί να βελτιώσει αισθητά το συνολικό αποτέλεσμα της εναπόθεσης και να βελτιστοποιήσει την ποιότητα του υλικού.
3. Ανάπτυξη του γραφενίου (Growth) : Μετά την επιτυχημένη ανόπτηση του υποστρώματος, ακολουθεί η διαδικασία της ανάπτυξης του γραφενίου. Η θερμοκρασία και η πίεση της εναπόθεσης μπορούν να παραμείνουν σταθερές απο το προηγούμενο βήμα, η να μεταβληθούνόπως επιλέξουμε. Στο σημείο αυτό έχουμε την ροή του πρόδρομου αερίου (precursor) ως πηγή άνθρακα,

μέσω του οποίου θα λάβει χώρα η ανάπτυξη του γραφενίου. Επίσης, και σε αυτό το βήμα μπορούμε να έχουμε ροή Ar ή/και H₂, ταυτόχρονα με εκείνη του προδρόμου αερίου (C₂H₄ ή CH₄).

4. Ψύξη του θαλάμου ανάπτυξης (Cool down): Αποτελεί το τελευταίο στάδιο της διαδικασίας, αφού έχει ολοκληρωθεί εκείνο της ανάπτυξης. Μπορούμε όπως και στην περίπτωση του πρώτου βήματος, να επιλέξουμε τον επιθυμητό ρυθμό ψύξης έως το σημείο αναφοράς του πυρομέτρου. Με την ψύξη του θαλάμου ολοκληρώνεται η συνολική διαδικασία της εναπόθεσης του γραφενίου.

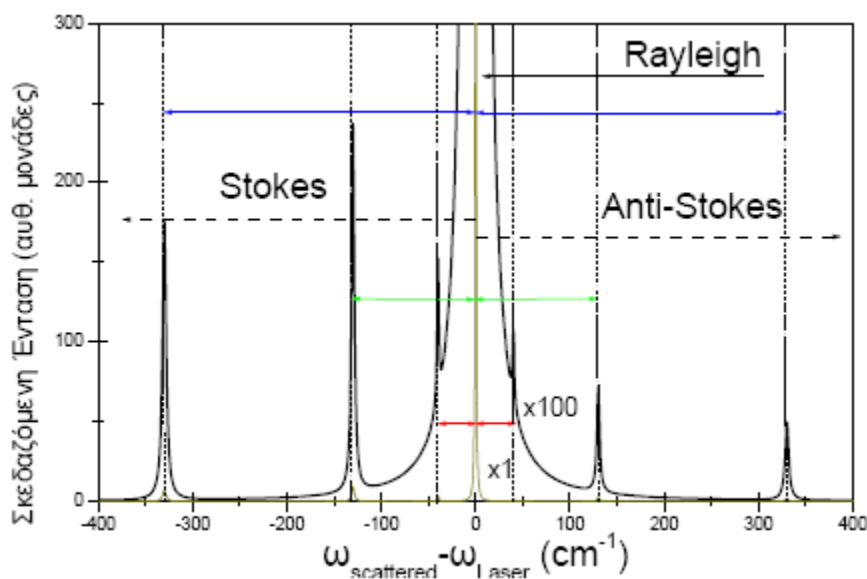
Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκαν μονοκρυσταλλικά υποστρώματα Rh(111) και Ir(111). Τα υποστρώματα αυτά χρησιμοποιούνται συχνά στην χημική εναπόθεση ατμών διότι το ανεπτυγμένο σε αυτά γραφένιο παρουσιάζει αρκετά καλό προσανατολισμό καθώς και μια γενικότερη δομική ομοιομορφία, γεγονός που μπορεί να ερμηνευθεί από τον καθοριστικό ρόλο του υποστρώματος στις διαδικασίες κατάλυσης. Όπως έχουμε αναφέρει, κατά την πειραματική διαδικασία θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η διαλυτότητα σε άνθρακα του υποστρώματος σε εξάρτηση με την θερμοκρασία εναπόθεσης. Στον παρακάτω πίνακα έχει καταγραφεί η διαλυτότητα σε ποσοστό ατόμων άνθρακα για ορισμένα μέταλλα σε θερμοκρασία 1000° C¹⁹. Παρατηρούμε πως από τα υποστρώματα που χρησιμοποιήσαμε, την μεγαλύτερη διαλυτότητα παρουσιάζει το Ir (1.35%) ακολουθούμενο από το Rh (0.89%).

| Μέταλλο | Διαλυτότητα σε άνθρακα (άτομα%) σε θερμοκρασία 1000° C |
|---------|--|
| Au | 0.01 |
| Ag | 0.01 |
| Cu | 0.04 |
| Rh | 0.89 |
| Ir | 1.35 |
| Ru | 1.56 |
| Pt | 1.76 |
| Ni | 2.03 |
| Co | 3.41 |
| Re | 4.39 |
| Pd | 5.98 |

2.2 Φασματοσκοπία RAMAN

2.2.1 Εισαγωγή – Βασικές Έννοιες

Η φασματοσκοπία Raman είναι μια μη καταστρεπτική πειραματική μέθοδος χαρακτηρισμού υλικών, η οποία στηρίζεται στο φαινόμενο της μη ελαστικής σκέδασης του φωτός. Όταν ένα σύστημα (στερεό, υγρό ή αέριο) ακτινοβολείται με μια μονοχρωματική δέσμη φωτός η οποία σκεδάζεται λόγω αυτού, λαμβάνουμε νέες φασματικές περιοχές σε συχνότητες που διαφέρουν από την προσπίπτουσα. Ένα ποσοστό της διεγείρουσας ακτινοβολίας ανακλάται στην επιφάνεια, ένα άλλο απορροφάται από το σύστημα ή το διαπερνά και τελικά ένα άλλο θα σκεδαστεί προς όλες τις κατευθύνσεις. Οι πλευρικές ζώνες σκέδασης μπορούν να ερμηνευθούν μέσω της αλληλεπίδρασης της μονοχρωματικής ακτινοβολίας με τις διεγέρσεις του υπομελέτη συστήματος. Οι διεγέρσεις αυτές μπορούν να είναι είτε μονοσωματιδιακές κινήσεις (π.χ, κινήσεις ηλεκτρονίων) είτε συλλογικές (πλεγματικές ταλαντώσεις ή ταλαντώσεις πλάσματος). Το φαινόμενο μπορεί να ερμηνευθεί τόσο κλασσικά, όσο και κβαντικά. Στην παρακάτω εικόνα βλέπουμε την τυπική μορφή ενός φάσματος Raman²⁰.



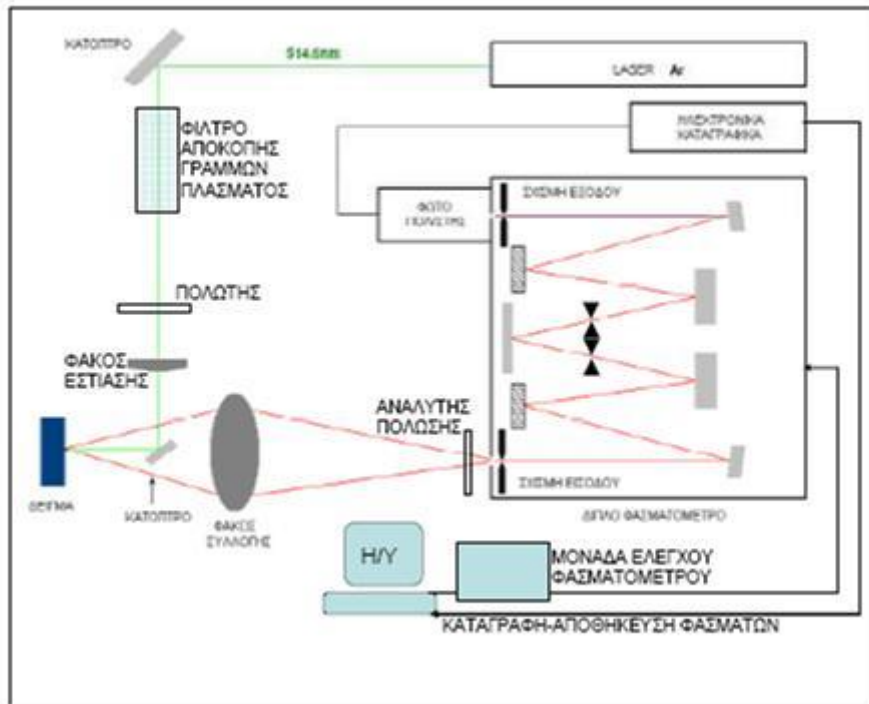
Σχήμα 2-6 Τυπικό φάσμα Raman με τις χαρακτηριστικές συχνότητες σκέδασης Rayleigh, Stokes και Anti-Stokes

Στο παραπάνω γράφημα βλέπουμε την ζώνη ελαστική σκέδασης Rayleigh (στην οποία το μεγαλύτερο ποσοστό φωτονίων σκεδάζεται ελαστικά), καθώς και τις πολύ ασθενέστερες πλευρικές ζώνες οι οποίες εμφανίζονται σε διαφορετικές συχνότητες και οι εντάσεις των οποίων διαφέρουν. Η συχνότητα της ελαστικής σκέδασης Rayleigh ταυτίζεται με την συχνότητα της διεγείρουσας-προσπίπτουσας ακτινοβολίας ω_{laser} . Οι πλευρικές ζώνες Stokes εμφανίζονται σε συχνότητες σκέδασης μικρότερες

της Rayleigh, δηλαδή ισχύει $\omega_{\text{scattered}} - \omega_{\text{laser}} < 0$. Αντίστοιχα σε συχνότητες για τις οποίες ισχύει $\omega_{\text{scattered}} - \omega_{\text{laser}} > 0$, ονομάζονται πλευρικές ζώνες Anti-Stokes.

2.2.2 Πειραματική διάταξη

Στην παρακάτω εικόνα, βλέπουμε την σχηματική αναπαράσταση μιας τυπικής διάταξης Raman όπου διακρίνονται τα επι μέρους τμήματα που την αποτελούν.



Σχήμα 2-7 Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης φασματοσκοπίας Raman

Η προσπίπτουσα δέσμη laser ανακλάται στο κάτοπτρο και αφού διέλθει από το φίλτρο αποκοπής πλάσματος (ή μονοχρωμάτορα) και τον πολωτή, εστιάζεται μέσω του φακού εστίασης. Η ακτίνα w_0 της δέσμης στο εστιακό επίπεδο του φακού σχετίζεται με την ακτίνα της αρχικής δέσμης w μέσω της ακόλουθης σχέσης:

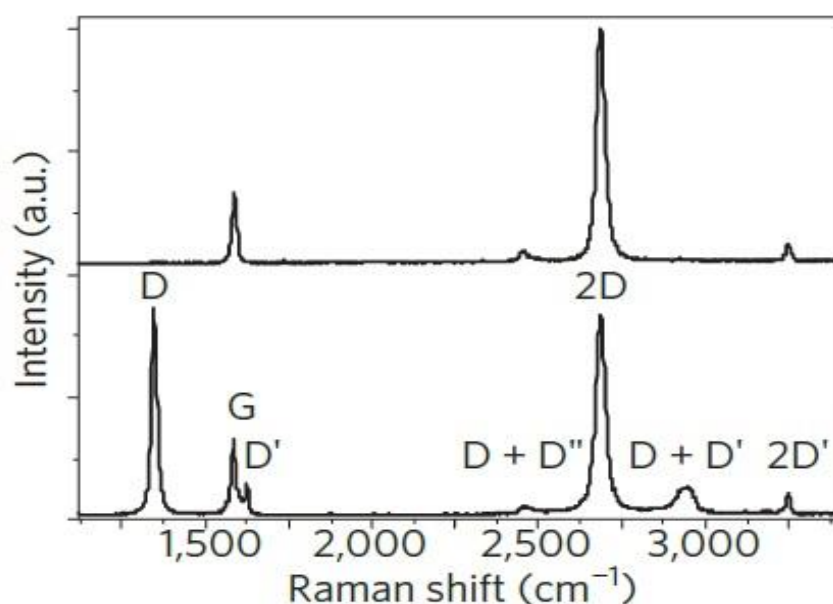
$$w_0 \approx \frac{\lambda f}{\pi w}$$

Όπου λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης και f η εστιακή απόσταση του φακού. Στην συνέχεια, η εστιασμένη δέσμη κατευθύνεται προς το δείγμα μέσω του κατόπτρου, η θέση του οποίου καθορίζει την τελική γωνία σκέδασης. Το υπο μελέτη σύστημα μπορεί να βρίσκεται είτε σε συνθήκες περιβάλλοντος είτε σε θάλαμο μεταβλητής θερμοκρασίας και πίεσης. Η σκεδαζόμενη δέσμη φωτός, συλλέγεται μέσω του φακού συλλογής και οδηγείται διαμέσου του αναλυτή πόλωσης, στην σχισμή εισόδου του φασματομέτρου. Τα χαρακτηριστικά των ζωνών σκέδασης (συχνότητα, εύρος, ένταση), προσδιορίζονται από την γενικότερη ανάλυση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας η οποία στηρίζεται στην περίθλαση από ανάκλαση.

Προκειμένου να έχουμε την μέγιστη απόδοση στο τελικό φάσμα, πολύ σημαντικός παράγοντας είναι η επιλογή του μήκους κύματος για την διεγείρουσα ακτινοβολία laser. Επίσης, μέσω του φασματομέτρου, μπορούμε να βελτιώσουμε την διακριτική ικανότητα ($\lambda/\Delta\lambda$) αλλά να αποκόψουμε το ανεπιθύμητο ποσοστό φωτός που ενδενομένως να εισέρχεται απο την σχισμή εισόδου.

2.2.3 Φασματοσκοπία Raman για το γραφένιο

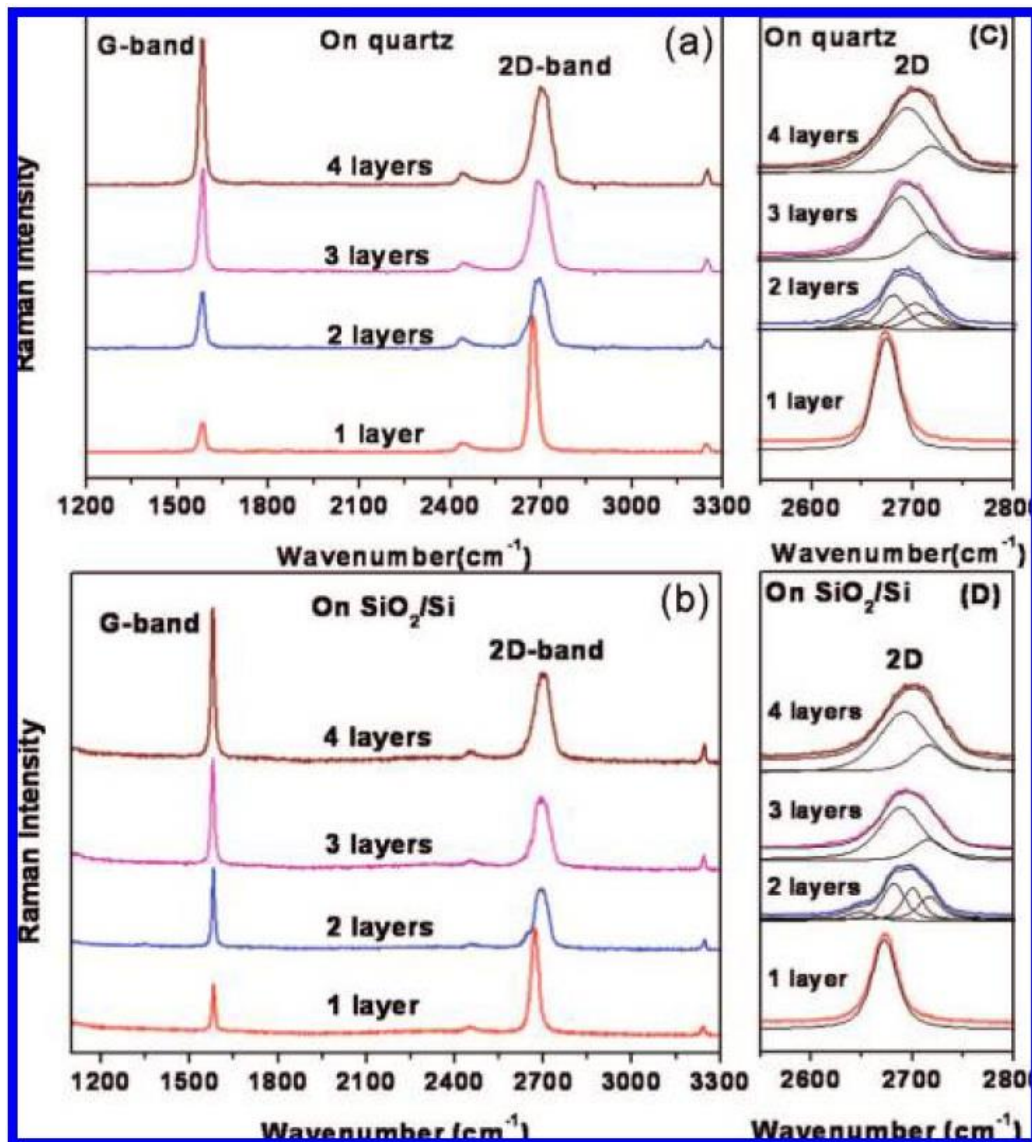
Ένα φάσμα Raman για το γραφένιο, μπορεί να προσφέρει πολλές πληροφορίες σχετικά με το δείγμα, όπως την ποιότητα, το ποσοστό κάλυψης, τον αριθμό των layers καθώς και τον τρόπο ανάπτυξής του. Στο παρακάτω γράφημα²¹ βλέπουμε τις χαρακτηριστικές κορυφές φάσματος που εμφανίζονται για ένα φύλλο γραφενίου.



Σχήμα 2-8 Οι χαρακτηριστικές κορυφές του φάσματος Raman που εμφανίζονται για την περίπτωση ενός στρώματος γραφενίου

Πρώτη χαρακτηριστική κορυφή του φάσματος είναι η G-peak, η οποία εμφανίζεται στο σημείο $\approx 1588 \text{ cm}^{-1}$ και αντιστοιχεί στον γραφίτη ή σε sp^2 άνθρακα. Η συγκεκριμένη κορυφή οφείλεται στους μήκος του δεσμού C-C το οποίο κατα την μεταβολή του λόγω εξωτερικών παραμέτρων (όπως π.χ. η αλληλεπίδραση με το υπόστρωμα ανάπτυξης ή η αλληλεπίδραση μεταξύ δύο γύλλων γραφενίου), οδηγεί στην απώλεια της εξαγωνικής hcp συμμετρίας. Σχετίζεται με τον εγκάρσια οπτικό κλάδο φωνονίων (TO) γύρω απο το σημείο υψηλής συμμετρίας K στην ζώνη Brillouin. Η ύπαρξη sp^2 ή άμορφου άνθρακα υποδεικνύει αποκλίσεις της επίπεδης συμμετρίας του γραφενίου. Η δεύτερη χαρακτηριστική κορυφή του φάσματος είναι η D-peak η οποία εμφανίζεται στο σημείο $\approx 1350 \text{ cm}^{-1}$ και οφείλεται στον διπλό συντονισμό μεταξύ δύο σημείων K απο τον ίδιο κώνο Dirac και παρατηρείται λόγω κάποιας ανωμαλίας ηλεκτρονικής φύσης (Kohn anomaly). Η D'-peak εμφανίζεται στο σημείο $\approx 1620 \text{ cm}^{-1}$ και αντιστοιχεί σε εγγενή διπλό συντονισμό ο οποίος παραπέμπει

στην παρουσία άκρων στο φύλλο γραφενίου. Η κορυφή 2D εμφανίζεται στο σημείο $\approx 2690 \text{ cm}^{-1}$ και μπορεί να είναι παρατηρήσιμη χωρίς την ύπαρξη κάποιας ανωμαλίας²² (σε αντιδιαστολή με την D-peak). Συνεπώς, σε ένα φύλλο γραφενίου υψηλής ποιότητας η D-peak δεν είναι ανιχνεύσιμη λόγω της απουσίας ατελειών, οι οποίες θα συνέβαλαν στην εμφάνιση και την καταγραφή της. Τέλος, η $D+D''$ ²³ εμφανίζεται στο σημείο $\approx 2450 \text{ cm}^{-1}$ και αποτελεί ένα συνδυασμό των κορυφών D και D'' . Στα διαγράμματα που ακολουθούν²⁴, παρατηρούμε την διαφοροποίηση των κορυφών G και 2D συναρτήσει του αριθμού των φύλλων γραφενίου, καθώς και της φύσης του υποστρώματος.



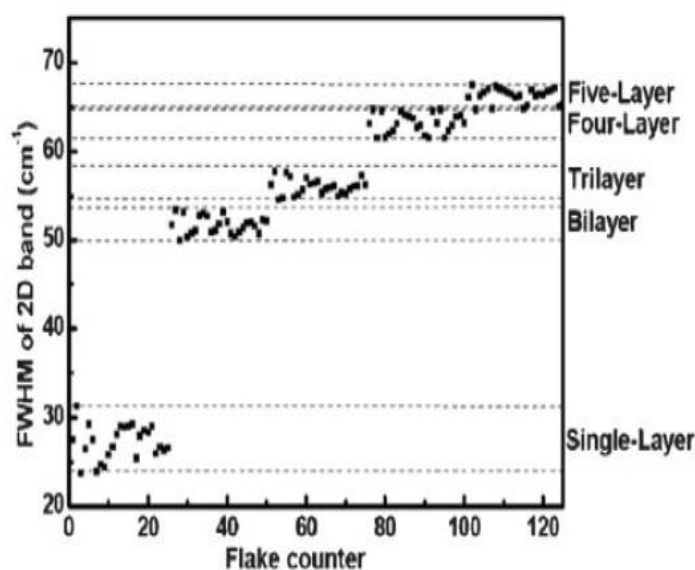
Σχήμα 2-9 Ο τρόπος διαφοροποίησης του φάσματος Raman γραφενίου σε συνάρτηση με τον αριθμό των στρωμάτων και σε σχέση με το υπόστρωμα που έχει χρησιμοποιηθεί κατά την εναπόθεση

Στην περίπτωση μας, τα παραπάνω γραφήματα αναφέρονται σε δείγματα AB-stacking γραφενίου ανεπτυγμένα σε Quartz (διαγράμματα a και c) και SiO_2/Si (διαγράμματα b και d). Απο την πρώτη εικόνα παρατηρούμε πως και οι δύο κορυφές

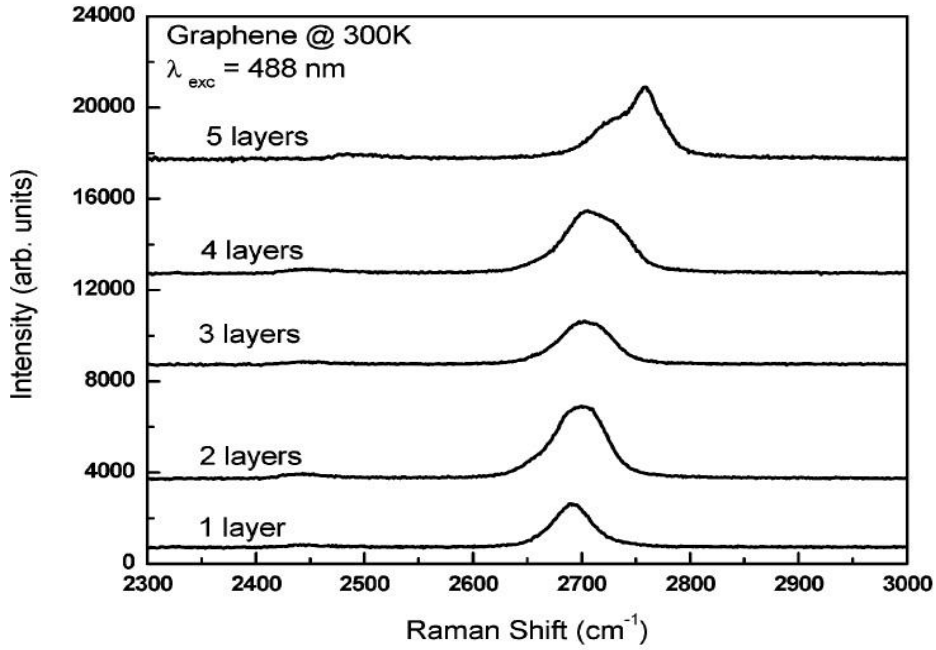
παρουσιάζουν διαφορές στα χαρακτηριστικά τους ανάλογα με τον αριθμό των φύλλων γραφενίου. Αξίζει να σημειώσουμε πως για την 2D κορυφή, υπάρχουν ανεπαίσθητες διαφορές μεταξύ των καταστάσεων για τρία και τέσσερα φύλλα όπως φαίνεται απο την τρίτη εικόνα. Κάτι ανάλογο περιγράφεται στο δεύτερο και στο τέταρτο γράφημα, τα οποία όμως παρουσιάζουν εμφανείς διαφορές σε σύγκριση με το προαναφερθέν ζεύγος διαγραμμάτων. Συμπεραίνουμε πως τα βασικά χαρακτηριστικά των κορυφών όπως η ένταση, το εύρος και το σημείο εντοπισμού είναι δυνατόν να διαφέρουν εξ' αιτίας του υποστρώματος, πάνω στο οποίο έχει αναπτυχθεί το γραφένιο. Η ανάλυση των κορυφών έγκειται κυρίως στα ακόλουθα χαρακτηριστικά μεγέθη :

- $I_{\text{peak}} = \text{Περιοχή} / \text{FWHM}$
- $I_{2D} / I_G = \text{Αριθμός layer γραφενίου}$
- $I_D / I_G = \text{Μέση πυκνότητα ατελειών (defects)}$

Για ένα καλής ποιότητας δείγμα, η D κορυφή θα πρέπει να εμφανίζει την ελάχιστη δυνατή ένταση. Σημαντικές πληροφορίες μπορούμε να λάβουμε επίσης απο το εύρος στο μέσον της 2D κορυφής (full width at half maximum - FWHM). Με την κατάλληλη ανάλυση της κορυφής, είμαστε σε θέση να συμπεράνουμε εαν πρόκειται για AB-stacking ή turbostatic δομή καθώς και να εκτιμήσουμε τον αριθμό των layers γραφενίου που έχουν αναπτυχθεί στο υπόστρωμα. Στα γραφήματα που ακολουθούν²⁵, παρατηρούμε κάποιες προσεγγιστικές τιμές τόσο για την ένταση όσο και για το FWHM της 2D κορυφής που μπορούν να μας οδηγήσουν στα ανάλογα συμπεράσματα. Αξίζει να αναφέρουμε πως ακόμα και αν το υπόστρωμα ή η ενέργεια της ακτινοβολίας μεταβάλλουν την ένταση, το σημείο εμφάνισης και την μορφή της 2D κορυφής, είμαστε ακόμη σε θέση να αντλήσουμε πληροφορίες σχετικά με ένα AB-stacking δείγμα²⁶.

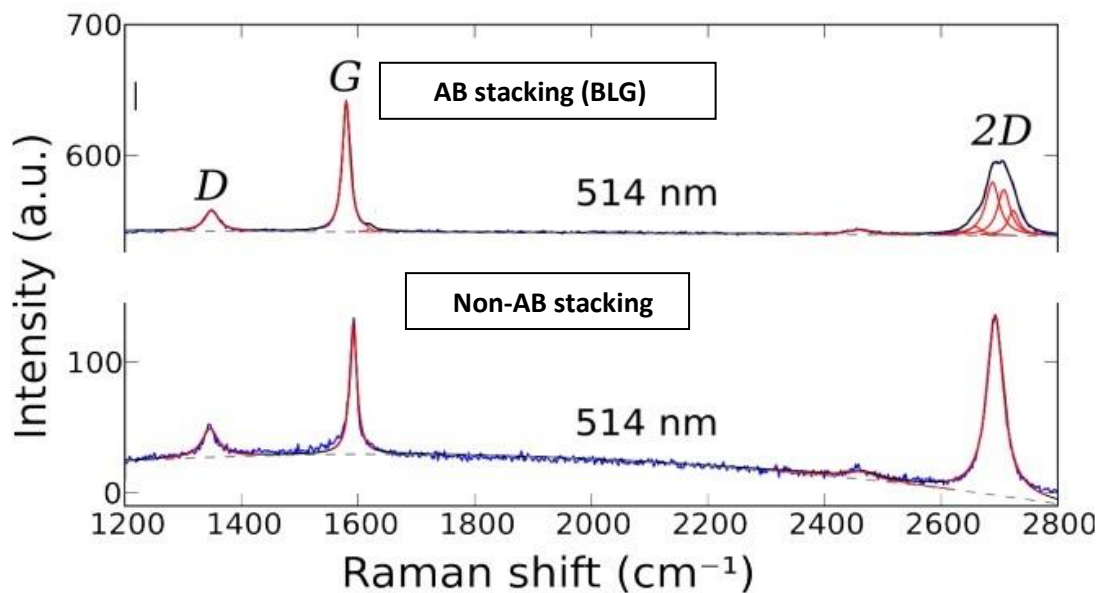


Σχήμα 2-10 Σύμφωνα με την τιμή του εύρους στο μέσον της 2D κορυφής λαμβάνουμε πληροφορίες σχετικά με τον αριθμό των στρωμάτων



Σχήμα 2-11 Η μεταβολή στην ένταση, το σημείο εμφάνισης και την μορφή της 2D κορυφής σε εξάρτηση με τον αριθμό στρωμάτων γραφενίου

Κατα την μελέτη μέσω φασματοσκοπίας Raman ενός δείγματος το οποίο δεν είναι AB-stacking τύπου, η 2D κορυφή μπορεί να αναλυθεί μόνο με μία Lorentzian ή με άλλα λόγια η ανάλυση με μια και δύο Lorentzians δεν θα παρουσιάζει εμφανείς διαφορές²⁷.



Σχήμα 2-12 Η ανάλυση της 2D κορυφής με δύο Lorentzians υποδεικνύει την ανάπτυξη AB-Stacking γραφενίου

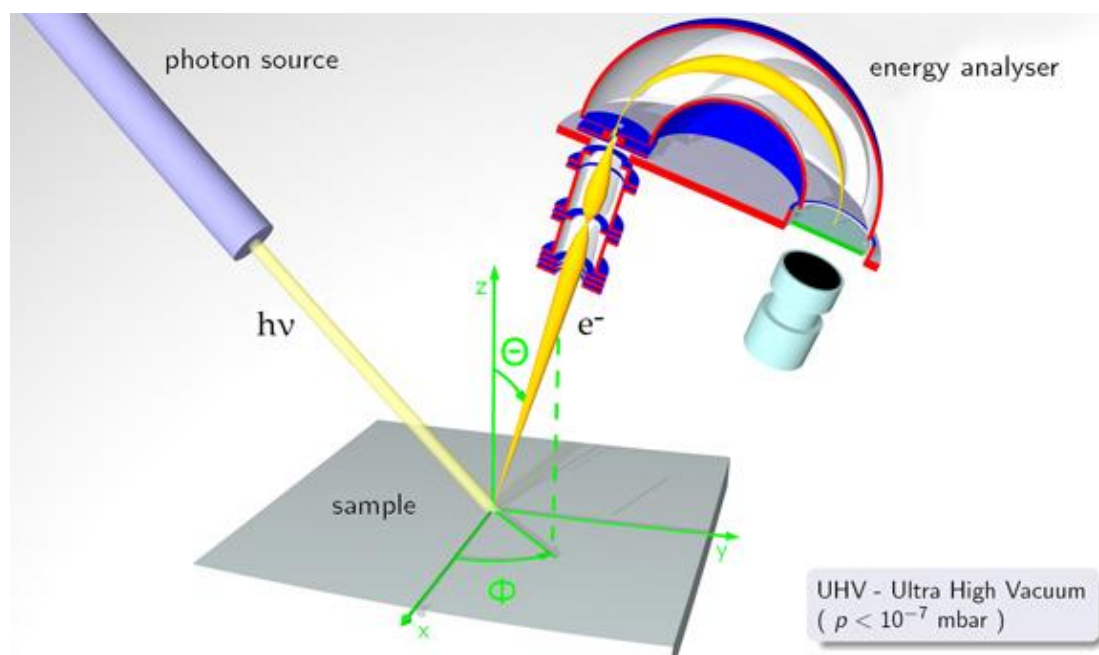
2.3 Angle Resolved Photoemission Spectroscopy (ARPES)

Μέσω της μεθόδου ARPES, βρισκόμαστε σε θέση να παρατηρήσουμε και να καταγράψουμε την ενεργειακή σχέση διασποράς των ηλεκτρονίων στο υπο μελέτη στερεό σώμα. Αποτελεί μια άμεση πειραματική τεχνική για την μελέτη της πυκνότητας των μονοσωματιδιακών ηλεκτρονικών διεγέρσεων στον ανάστροφο χώρο. Μπορούμε να λάβουμε πληροφορίες σχετικά με την κατεύθυνση, την ταχύτητα και το ποσοστό σκέδασης των ηλεκτρονίων σθένους και να τις συσχετίσουμε με την διασπορά των ενεργειακών ζωνών καθώς και το επίπεδο Fermi. Απο την αρχή διατήρησης της ενέργειας έχουμε:

$$E = \hbar \cdot \omega - E_{\text{κιν}} - \Phi$$

όπου E η ενέργεια δέσμησης του ηλεκτρονίου

Η διαδικασία που λαμβάνει χώρα στην συγκεκριμένη φασματοσκοπική τεχνική, μπορεί να αναπαρασταθεί με το ακόλουθο σχήμα.



Σχήμα 2-13 Σχηματική αναπαράσταση της πειραματική διάταξης που χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό υλικών μέσω της μεθόδου ARPES

Κατ'αρχήν, η επιφάνεια του υλικού βομβαρδίζεται με φωτόνια ενέργειας της τάξης των (20-100 eV). Στην συνέχεια τα ηλεκτρόνια που εξέρχονται λόγω των κρούσεων, ανιχνεύονται απο τον ενεργειακό αναλυτή. Μέσω του συγκεκριμένου τμήματος της διάταξης, υπολογίζεται η τιμή της κινητικής τους ενέργειας με χρήση της σχέσης :

$$E_B = \hbar \cdot \nu - E_{\text{KIN}} - \Phi$$

Όπου, το έργο εξόδου Φ για το συγκεκριμένο υλικό, θα πρέπει να είναι μεγαλύτερο απο την ενέργεια διέγερσης $\hbar \cdot \nu$. Γνωρίζοντας την γωνία που σχηματίζει η επιφάνεια με τον αναλυτή και πραγματοποιώντας μετρήσεις για ένα σύνολο γωνιών, μπορούμε

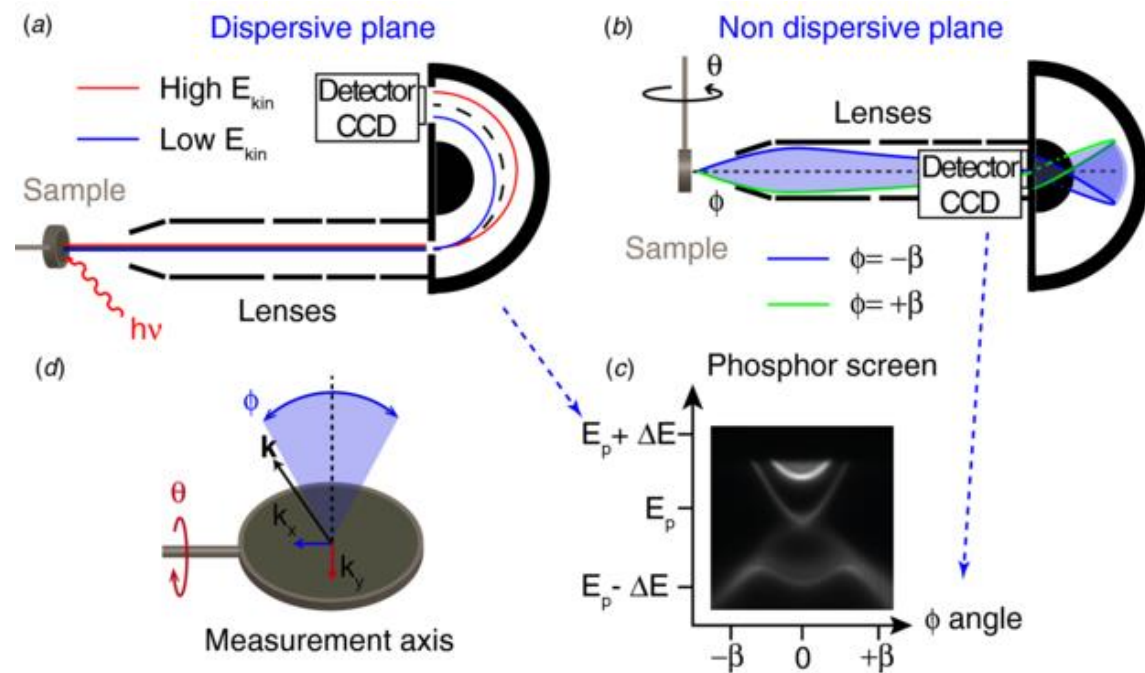
να εξάγουμε την σχέση διασποράς των ηλεκτρονίων στο στερεό. Το παράλληλο κυματόνυσμα του φωτοηλεκτρονίου υπολογίζεται μέσω της σχέσης

$$|k_{\parallel}| = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m E_K} \sin\theta$$

Τα ηλεκτρόνια διαπερνούν τους ηλεκτρομαγνητικούς φακούς του αναλυτή και οδηγούνται στο σημείο εισόδου. Ωστόσο απαιτείται συγκεκριμένη κινητική ενέργεια για να φτάσουν στο σημείο εξόδου και να καταγραφούν από τον ανιχνευτή. Η τιμή της ενέργειας καθορίζεται από την σχέση

$$E_{\text{pass}} = \frac{e \cdot \Delta V}{\frac{R_1}{R_2} - \frac{R_2}{R_1}}$$

Όπου R_1 και R_2 οι ακτίνες των ομόκεντρων δακτυλίων που ορίζουν τον ημισφαιρικό αναλυτή και βρίσκονται σε σταθερή διαφορά δυναμικού για τον έλεγχο της διέλευσης ηλεκτρονίων με την επιθυμητή κινητική ενέργεια. Στο ακόλουθο σχήμα²⁸ για παράδειγμα σημειώνονται ως High E_{kin} και Low E_{kin} .



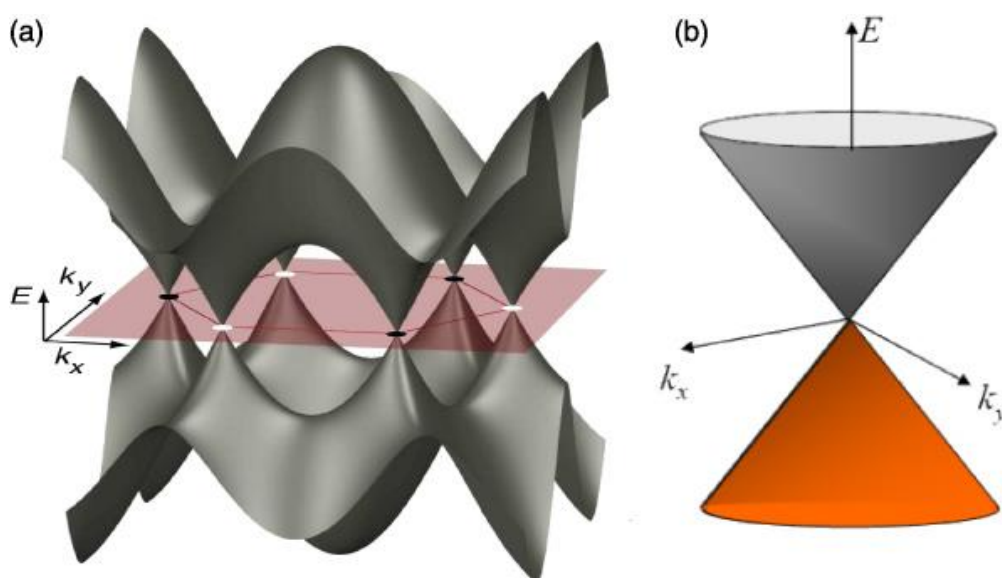
Σχήμα 2-14 Σχηματική αναπαράσταση για την περιγραφή του ημισφαιρικού αναλυτή και της διαδικασίας για τον χαρακτηρισμό μέσω ARPES (a) Η διατομή του αναλυτή με τις τροχιές υψηλής και χαμηλής κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων σε συνθήκες διασποράς (b) Η αντίστοιχη περιγραφή του αναλυτή σε απουσία διασποράς και σε γωνίες $\phi = \pm\beta$ (c) Το φάσμα του ανιχνευτή όπως αποτυπώνεται στην οθόνη CCD της διάταξης (d) Η τελική μορφή των αποτελεσμάτων χαρακτηρισμού με την ενεργειακή διαφορά σε αντιστοιχία με την γωνία πρόσπτωσης

Στην συνέχεια, μπορούμε να περιγράψουμε την διακριτική ικανότητα της διάταξης ως εξής :

$$\Delta E_{\alpha} = E_{\text{pass}} \left(\frac{2 \cdot w}{R_1 + R_2} + \frac{\alpha^2}{2} \right)$$

Όπου w , το πλάτος της σχισμής εισόδου και α , η γωνία εισόδου της δέσμης. Η γωνία εισόδου καθορίζεται από την διάταξη των ηλεκτρομαγνητικών φακών του αναλυτή. Με την μεταβολή του δυναμικού επιβράδυνσης των ηλεκτρομαγνητικών φακών, επιλέγουμε την καταγραφή ηλεκτρονίων συγκεκριμένης κινητικής ενέργειας. Η παραπάνω διαδικασία εξαρτάται από την τιμή που λαμβάνει η ενέργεια E_{pass} . Η τελική απεικόνιση των καταγεγραμμένων πληροφοριών γίνεται μέσω μιας κάμερας CCD (Charged Coupled Device) με την οποία είναι εξοπλισμένο το σύστημά μας. Τα ανιχνεύσιμα ηλεκτρόνια αφού διέλθουν από τον ανιχνευτή, προσπίπτουν σε μία φθορίζουσα οθόνη. Στην συνέχεια, το σήμα που εκπέμπεται μέσω της οθόνης, καταγράφεται από την κάμερα CCD. Συμπεραίνουμε ότι στην συγκεκριμένη μέθοδο, τα πειραματικά αποτελέσματα περιγράφουν την κινητική ενέργεια των προσπίπτοντων ηλεκτρονίων για ένα προκαθορισμένο εύρος ενεργειών. Αυτό σημαίνει ότι τελικά λαμβάνουμε πληροφορίες για ένα σύνολο σημείων, τα οποία συνθέτουν ένα τμήμα του αντίστροφου χώρου.

Στην περίπτωση του γραφενίου, η μέθοδος ARPES χρησιμοποιείται με σκοπό την μελέτη της ηλεκτρονικής του δομής. Λαμβάνοντας πληροφορίες για την ενεργειακή διασπορά των ηλεκτρονίων είναι δυνατή η απεικόνιση των ενεργειακών ζωνών του γραφενίου οι οποίες σχηματίζουν τον χαρακτηριστικό κώνο Dirac του οποίου η τριδιάστατη αναπαράσταση φαίνεται στο παρακάτω σχήμα²⁹.



Σχήμα 2-14 Ο σχηματισμός των ενεργειακών ζωνών στο γραφένιο (a) Τριδιάστατη απεικόνιση ενέργειας και κυματανύσματος (b) Λεπτομέρεια σε χαμηλές ενέργειες ενός εκ των έξι σημείων K με την αναπαράσταση του κώνου Dirac

Για την κατανόηση ενός φάσματος ARPES, θα πρέπει κατ'αρχήν να λάβουμε υπ'όψιν τις χαρακτηριστικές διευθύνσεις υψηλής συμμετρίας. Όπως έχουμε αναφέρει, στις συνθήκες του ανάστροφου χώρου, η εξαγωνική δομή παραμένει αμετάβλητη. Χρησιμοποιώντας δηλαδή, τα διανύσματα των πλεγματικών σταθερών (δείκτες Miller) \vec{a}_1 , \vec{a}_2 και \vec{a}_3 για ένα κρύσταλλο, ορίζουμε αντιστοίχως τα διανύσματα του ανάστροφου χώρου ως εξής:

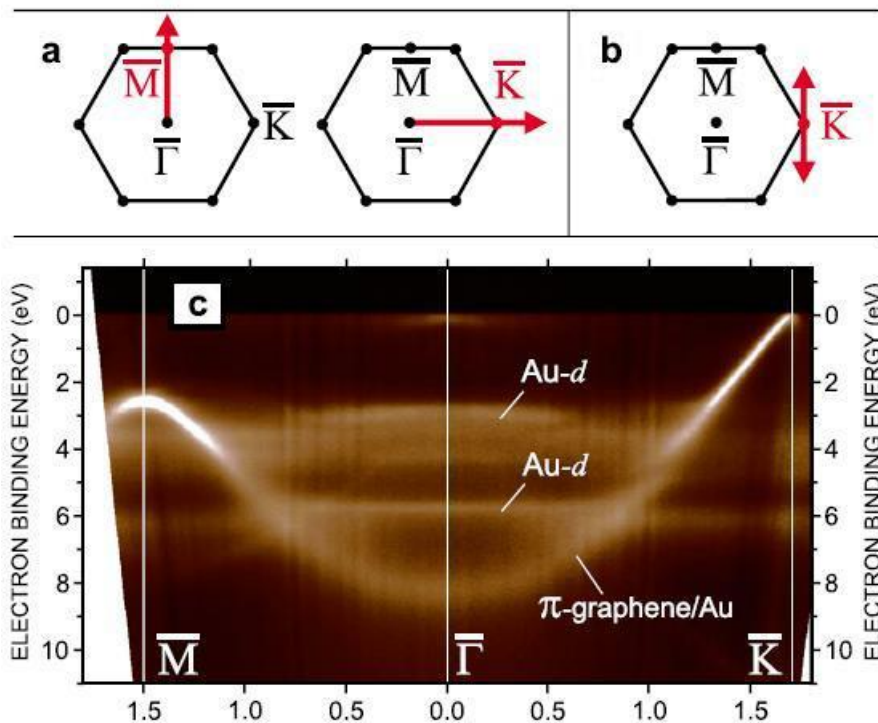
$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}{\alpha_1(\alpha_2 \times \alpha_3)} \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}{\alpha_1(\alpha_2 \times \alpha_3)} \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}{\alpha_1(\alpha_2 \times \alpha_3)}$$

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

Επομένως, ο ανάστροφος χώρος θα περιγράφεται από ένα πλέγμα Bravais με διανύσματα θέσης

$$\vec{G} = m_1\vec{b}_1 + m_2\vec{b}_2 + m_3\vec{b}_3$$

Εφ'όσον λοιπόν προσδιορίσουμε τα διανύσματα θέσης που θα μας δώσουν την υπο μελέτη κυψελίδα, ορίζουμε τις διευθύνσεις υψηλής συμμετρίας. Για μία εξαγωνική δομή, έχουμε τις διευθύνσεις ΓK και ΓM . Το σημείο Γ βρίσκεται στο κέντρο του εξαγώνου, το σημείο K βρίσκεται σε κάθε μια από τις έξι γωνίες ενώ το σημείο M στο μέσον κάθε μίας από τις έξι ακμές όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί.

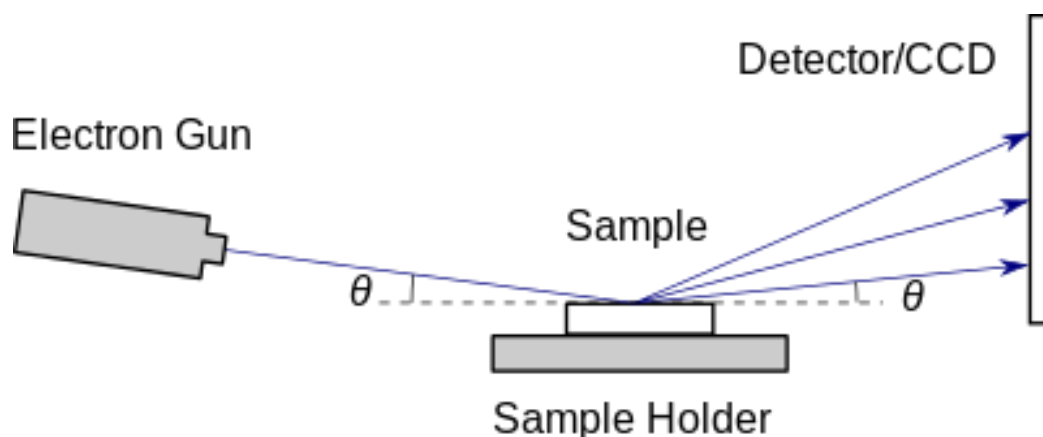


Σχήμα 2-14 (a)-(b) Οι διευθύνσεις υψηλής συμμετρίας ΓK και ΓM για μία εξαγωνική δομή στον ανάστροφο χώρο (c) Ο σχηματισμός της ενεργειακής ζώνης η οποία εκτείνεται κατά μήκος των διευθύνσεων υψηλής συμμετρίας ΓK και ΓM

Παραθέτουμε επίσης για λόγους κατανόησης την εικόνα (c)³⁰, όπου βλέπουμε τον σχηματισμό της ενεργειακής ζώνης η οποία αποτελείται από την υπέθεση της ενεργειακής διασποράς κατά μήκος της διεύθυνσης υψηλής συμμετρίας ΓΚ και κατά μήκος της διεύθυνσης υψηλής συμμετρίας ΓΜ. Στον κάθετο άξονα έχουμε την ενέργεια σύνδεσης ηλεκτρονίων $E(\text{eV})$ και στον οριζόντιο έχουμε το κυματόνισμα $k_x(\text{\AA})$. Λαμβάνουμε δηλαδή κατά την πειραματική διαδικασία ένα σύνολο μετρήσεων για κάθε διαφορετική γωνία σε κάθε διεύθυνση υψηλής συμμετρίας. Σχετικά με την ερμηνεία ενός φάσματος ARPES, στο σημείο $E = 0.0 \text{ eV}$, βρίσκεται το επίπεδο Fermi όπου σχηματίζεται το ενεργειακό διάκενο μεταξύ της ζώνης σθένους (π -band) και της ζώνης αγωγιμότητας (π^* - band).

2.3 Περίθλαση ανακλώμενων ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (RHEED)

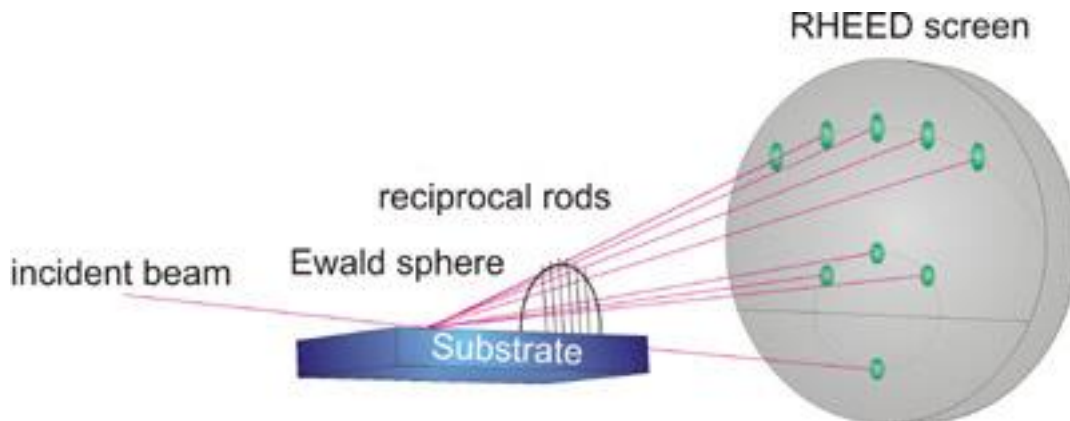
Η περίθλαση ανακλώμενων ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (RHEED), αποτελεί μια αναλυτική τεχνική με εφαρμογή σε in-situ / real-time παρατήρηση και μελέτη επιφανειών. Λόγω της μεγάλης ευαισθησίας που παρουσιάζει, μπορούμε να παρατηρήσουμε τον τρόπο ανάπτυξης ενός υλικού, κατά την διάρκεια της εναπόθεσης. Μπορούμε επίσης να λάβουμε πληροφορίες σχετικά με την κρυσταλλικότητα καθώς και με την τραχύτητα της επιφάνειας. Η πειραματική διάταξη βρίσκεται εντός ενός θαλάμου MBE και περιλαμβάνει ένα κανόνι ηλεκτρονίων, το σημείο τοποθέτησης του δείγματος καθώς και μια φθορίζουσα οθόνη για την απεικόνιση των αποτελεσμάτων. Στην παρακάτω εικόνα βλέπουμε τα μέρη της μιας τυπικής διάταξης RHEED.



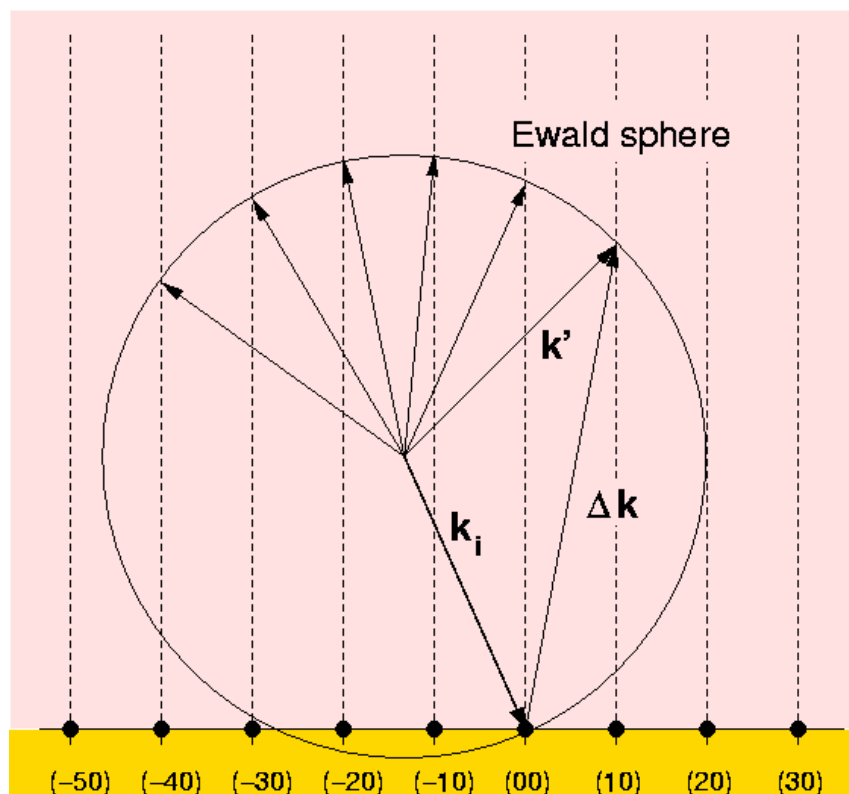
Σχήμα 2-15 Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης φασματοσκοπίας RHEED. Το κανόνι ηλεκτρονίων βομβαρδίζει την επιφάνεια του δείγματος υπο γνωστή γωνία και το σύνολο των ανακλάσεων απεικονίζεται στην οθόνη CCD.

Η δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (της τάξης των 10-100 eV) που εξέρχεται από το κανόνι, προσπίπτει στην επιφάνεια του δείγματος με συγκεκριμένη γωνία (της τάξης των $1^\circ - 5^\circ$). Το γεγονός αυτό αποτελεί καίρια συνθήκη διότι τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με τα πρώτα ατομικά στρώματα του υλικού, λαμβάνοντας ως αποτέλεσμα ένα φάσμα περίθλασης το οποίο απεικονίζεται στην φθορίζουσα οθόνη της διάταξης. Η μορφή του εκάστοτε φάσματος, προκύπτει από την τομή του

αντίστροφου πλέγματος για την επιφάνεια, με την σφαίρα Ewald. Η ακτίνα της σφαίρας Ewald ισούται με το κυματόνισμα των ηλεκτρονίων $k = 2\pi / \lambda$, και μέσω της προαναφερθείσας τομής καθορίζονται τα κυματόνισμα που παρουσιάζουν ενισχυτική συμβολή. Μια πιθανή ανομοιομορφία της επιφανείας, θα παρατηρηθεί φασματικά από την ύπαρξη περισσότερων κροσσών παρά ράβδων που δεν ανήκουν στην σφαίρα Ewald, κάτι το οποίο οφείλεται στην διέλευση των ηλεκτρονίων από το δείγμα. Σχετικά με το ποσοστό κρυσταλλικότητας, μπορούμε να εξάγουμε συμπεράσματα από την διαδοχική εμφάνιση κροσσών και δακτυλίων ενώ η απουσία δακτυλίων υποδεικνύει την ύπαρξη άμορφης τάξης.



Σχήμα 2-16 Εναλλακτική απεικόνιση της διάταξης όπου παρεμβάλλεται η σφαίρα Ewald διαμορφώνοντας το τελικό αποτέλεσμα



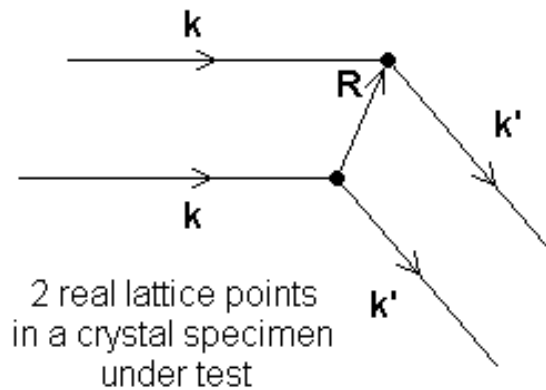
Σχήμα 2-17 Η σφαίρα Ewald και η ερμηνεία των σκεδάσεων σε εξάρτηση με το κυματόνισμα

Απο την πλευρά της κινηματικής προσέγγισης, για να έχουμε ενισχυτική συμβολή μεταξύ δύο ηλεκτρονίων τα οποία σκεδάζονται ελαστικά απο δύο σημεία τα οποία απέχουν απόσταση \vec{R} μεταξύ τους, θα ισχύει:

$$R\cos\theta + R\cos\theta' = \vec{R} \cdot \hat{n} - \vec{R} \cdot \hat{n}' = m \cdot \lambda$$

$$\vec{R}(\vec{k} - \vec{k}') = 2 \cdot \pi \cdot m$$

Η παραπάνω σχέση είναι γνωστή ως συνθήκη Laue. Προκειμένου να έχουμε ενισχυτική συμβολή, η διαφορά των κυματανυσμάτων μεταξύ προσπίπτουσας και σκεδαζόμενης δέσμης θα πρέπει να ισούται με ένα διάνυσμα αντίστροφου πλέγματος.



Σχήμα 2-18 Η περίπτωση της ενισχυτικής συμβολής σύμφωνα με την συνθήκη Laue όπου φαίνεται η διαφορά των κυματανυσμάτων μεταξύ προσπίπτουσας και σκεδαζόμενης δέσμης

Ο αντίστροφος χώρος για μια επιφάνεια, περιγράφεται μέσω ενός πλέγματος στις δύο διαστάσεις, στα σημεία του οποίου έχουμε την παρουσία ράβδων στην κάθετη συνιστώσα. Συνεπώς τα κυματανύσματα που αντιστοιχούν στα σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια που ικανοποιούν την συνθήκη Laue, προκύπτουν απο την τομή της σφαίρας Ewald με τις προαναφερθείσες ράβδους του αντίστροφου χώρου. Συνοψίζοντας, στην περίπτωση του γραφενίου η μέθοδος RHEED μπορεί να δώσει χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τον προσανατολισμό και την ανάπτυξη της επιφάνειας. Με βάση τα σημεία εμφάνισης των κροσών, ταυτοποιείται η πλεγματική σταθερά του εκάστοτε υλικού, γεγονός που μας επιτρέπει να διακρίνουμε εάν έχουμε κάποια πρόσθετη συνεισφορά (για παράδειγμα λόγω του υποστρώματος).

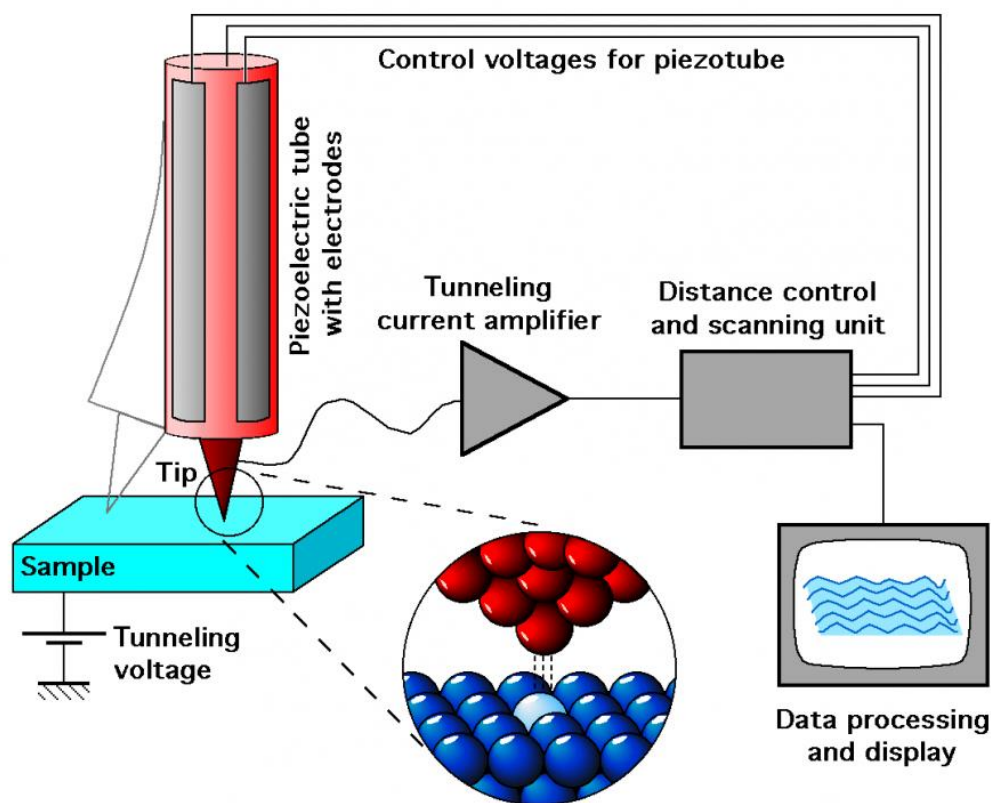
2.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σήραγγος (S.T.M.)

Η πρόδρομη πειραματική μέθοδος της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σήραγγος ήταν ο τοπογραφητής, μια συσκευή η οποία ανακαλύφθηκε στις αρχές της δεκαετίας του 1970. Στην συγκεκριμένη τεχνική γινόταν χρήση της εκπομπής πεδίου για την σάρωση της επιφάνειας. Όπως και στο σύγχρονο S.T.M., ο τοπογραφητής αποτελούταν απο μια αιχμηρή μεταλλική ακίδα τοποθετημένη σε μια βάση απο πιεζοηλεκτρικό υλικό. Μέσω του πιεζοκρυστάλλου ήταν δυνατή η ανίχνευση της

κάθε αλληλεπίδρασης μεταξύ ακίδας και επιφάνειας. Επίσης, η μεταξύ τους απόσταση κατά την διάρκεια της σάρωσης καθορίζεται με τη βοήθεια ενός ηλεκτρονικού συστήματος ανάδρασης. Το σύστημα χαρακτηρίζεται από αναλυτική ικανότητα της τάξης των 3 nm στην κάθετη διεύθυνση και των 400 nm στην οριζόντια. Στις αρχές της δεκαετίας του 1980 ξεκίνησε η διερεύνηση της πιθανότητας ενδεχόμενης χρήσης του φαινομένου σήραγγος των ηλεκτρονίων στην σάρωση επιφανειών από τους Gerd Binnig και Heinrich Rohrer (εργαστήρια IBM της Ζυρίχης) και η οποία οδήγησε στην απονομή του βραβείου Nobel φυσικής το 1986³¹.

2.5.1 Πειραματική διάταξη

Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνεται μια σχηματική αναπαράσταση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης. Αρχικά, η άκρη της ακίδας βολφραμίου προσεγγίζει με ακρίβεια την επιφάνεια του αγώγιμου δείγματος σε αποστάσεις ατομικής ακτίνας της τάξης του νανομέτρου. Συνεπώς στην συνέχεια λαμβάνει χώρα μια ροή ηλεκτρονίων από την επιφάνεια προς την ακίδα και αντιστρόφως με αναμενόμενο αποτέλεσμα την παραγωγή μιας μικρής ποσότητας ρεύματος, η ένταση του οποίου επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την απόσταση της ακίδας με την αγώγιμη επιφάνεια. Το ρεύμα σήραγγος προκύπτει εφαρμόζοντας σε πρώτο στάδιο μια τάση πόλωσης (της τάξης περίπου ~1mV έως 2V).



Σχήμα 2-19 Σχηματική αναπαράσταση μιας τυπικής πειραματικής διάταξης για την μέθοδο χαρακτηρισμού S.T.M.

Προκειμένου η ένταση του ρεύματος να διατηρείται σταθερή, η ακίδα σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος μετακινούμενη προς οποιαδήποτε κατεύθυνση στον οριζόντιο και στον κάθετο άξονα. Μέσω αυτής της διαδικασίας, η ακίδα έρχεται σε σχεδόν επαπτομενική απόσταση με τα άτομα της επιφάνειας του δείγματος. Η κάθε κίνηση ελέγχεται μέσω ενός εξωτερικού υπολογιστικού συστήματος το οποίο είναι συνδεδεμένο με την πειραματική διάταξη. Αναπαριστώντας υπερθετικά όλους τους τύπους κίνησης της ακίδας λαμβάνουμε την τοπογραφία της επιφάνειας του αγωγίμου δείγματος. Τα αποτελέσματά μας μπορούν να περιγραφούν με την μορφή υψομετρικών διαφορών μεταξύ των επιμέρους περιοχών σε ατομικό επίπεδο. Επίσης η γενικότερη μορφή της σάρωσης εξαρτάται από τον τύπο της πόλωσης (ορθή ή ανάστροφη) αλλά είναι ανεξάρτητη από την ένταση του εφαρμοζόμενου ρεύματος^[Ref]. Αξίζει να αναφερθεί ότι ο χαρακτηρισμός επιφανειών μέσω S.T.M. μπορεί να πραγματοποιηθεί σε διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας ενώ δεν είναι απαραίτητη κάποια ιδιαίτερη προετοιμασία του υπο μελέτη δείγματος. Στην περίπτωση του γραφενίου, το δείγμα θα πρέπει να είναι απαλλαγμένο από την περίσσεια O₂ και C η οποία προκαλείται από την επαφή του δείγματος με την ατμόσφαιρα. Για το λόγο αυτό, το δείγμα υπόκειται σε μια ασθενή θερμική ανόπτηση με σκοπό την απομάκρυνση των ακαθαρσιών με ταυτόχρονη αποφυγή των δομικών αλλαγών της επιφάνειας του δείγματος. Η ομαλότητα της επιφάνειας καθώς και η ποιότητα της ακίδας αποτελούν καθοριστικούς παράγοντες στην πειραματική διαδικασία της συγκεκριμένης τεχνικής. Σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου αποτελεί η δυνατότητα της *in situ* (άμεσης) παρατήρησης της επιφάνειας ούτως ώστε να είναι εύκολος ο επαναπροσδιορισμός των συνθηκών ανάλυσης με σκοπό την βελτιστοποίηση των πειραματικών αποτελεσμάτων. Η *in situ* παρατήρηση μπορεί επίσης να προσφέρει πρόσθετες πληροφορίες πέραν του απλού δομικού χαρακτηρισμού όπως η κινητική της ανάπτυξης και οι πιθανοί τύποι προσανατολισμού των επιμέρους περιοχών. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σήραγγος μπορεί να χρησιμοποιηθεί με δύο τρόπους

- Σάρωση της υπο μελέτη επιφάνειας σε συνθήκες σταθερού ύψους ακίδας-δείγματος
- Σάρωση της υπο μελέτη επιφάνειας σε συνθήκες σταθερού ρεύματος σήραγγος

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η βασική αρχή λειτουργίας της συγκεκριμένης μεθόδου χαρακτηρισμού είναι το κβαντικό φαινόμενο της σήραγγος. Σύμφωνα με τις αρχές της κλασικής μηχανικής, η συνολική ενέργεια ενός σωματίου (ή ηλεκτρονίου στην περίπτωσή μας περιγράφεται ως εξής

$$K = \frac{1}{2} m v^2, \text{ η κινητική ενέργεια του συστήματος}$$

$p = m v$, η ορμή

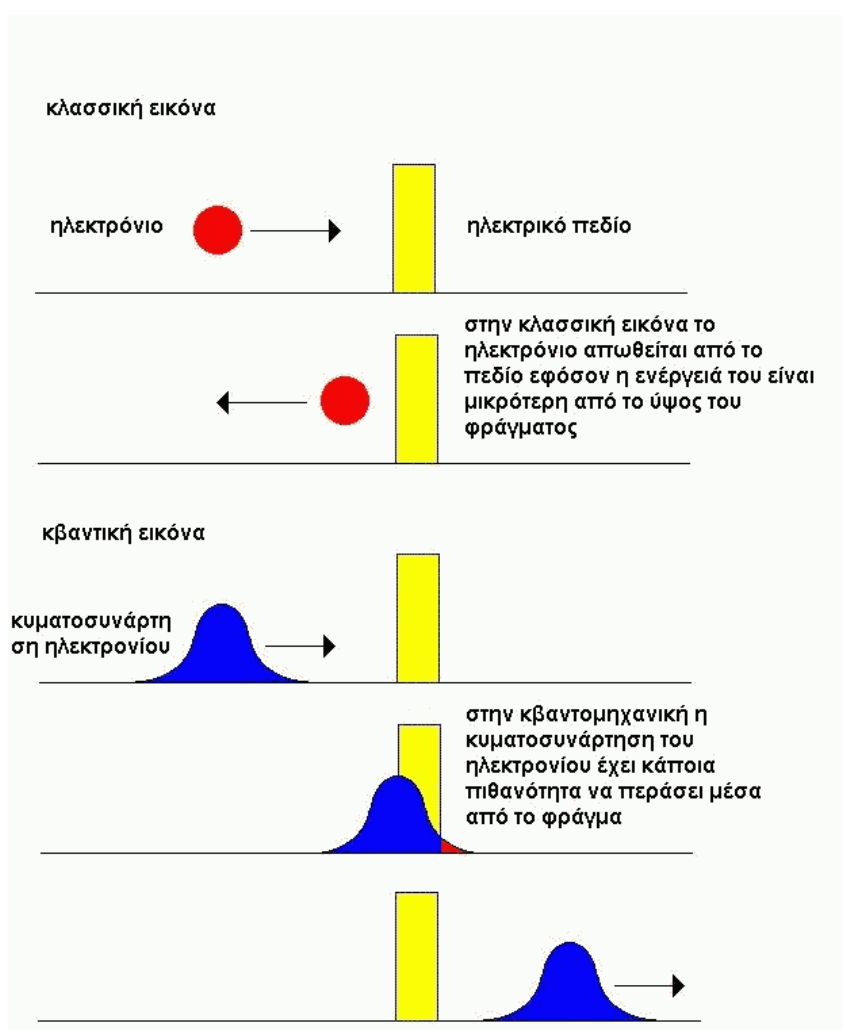
Επομένως

$$E = \frac{p^2}{m} + U$$

Στην περίπτωση όπου $E < U$, το ηλεκτρόνιο δεν μπορεί να εντοπιστεί στην συγκεκριμένη περιοχή διότι η εξίσωση δεν έχει λύση και επομένως ορίζεται ένα αδιαπέραστο φράγμα δυναμικού. Κβαντομηχανικά, το ίδιο φαινόμενο μπορεί να περιγραφεί μέσω της χρονικά ανεξάρτητης εξίσωσης του Schrödinger.

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} [E(z) - U(z)] \Psi(z)$$

η οποία έχει λύση και στις δύο περιπτώσεις. Έχουμε λάβει ως σημείο αναφοράς τον κάθετο στο επίπεδο $[xy]$ άξονα z , στην περίπτωση μας, η ροή των ηλεκτρονίων απο και προς την ακίδα θα παρατηρείται στην αζιμουθιακή συμμετρία.



Σχήμα 2-20 Συγκριτική απεικόνιση μεταξύ κλασσικής και κβαντικής συμπεριφοράς ηλεκτρονίου σε συνθήκες ηλεκτρικού πεδίου.

Παρατηρώντας το παραπάνω σχήμα, συμπεραίνουμε πως υπάρχει η πιθανότητα το σωματίο είτε να ανακλαστεί είτε να διέλθει διαμέσου του φράγματος. Λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι το άθροισμα της πιθανότητας ανάκλασης (R) και της πιθανότητας διέλευσης (T) θα πρέπει να ισούται με τη μονάδα, δηλαδή $P(R) + P(T) = 1$, θα μπορούσαμε να καταλήξουμε σε μια προσεγγιστική σχέση για τον συντελεστή διέλευσης.

$$T = e^{-2KL}$$

όπου

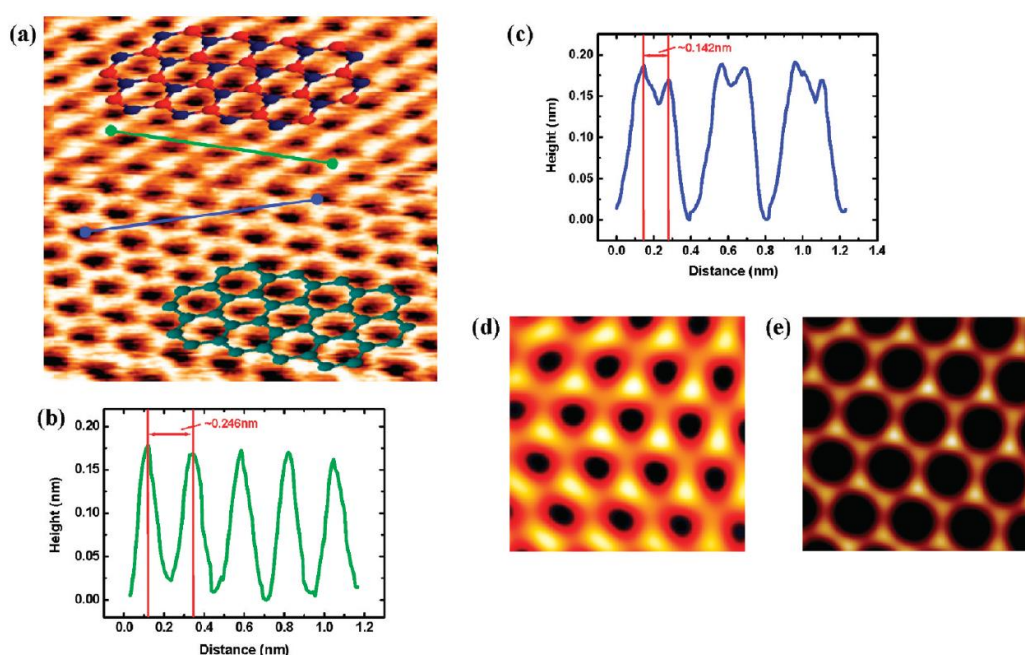
$$K = \frac{\sqrt{2m(U-E)}}{\hbar}$$

Τα παραπάνω ισχύουν για $T \ll 1$, όταν έχουμε δηλαδή ένα πολύ ψηλό ή ένα πολύ ευρύ φράγμα δυναμικού. Η πιθανότητα εντοπισμού του σωματίου σε μια απαγορευμένη κατά την κλασική μηχανική περιοχή, θα δίνεται από το τετράγωνο της κυματοσυνάρτησης, η οποία είναι μη μηδενική. Ωστόσο, η πιθανότητα διέλευσης του σωματίου από το φράγμα δυναμικού, είναι ομοίως μη μηδενική αλλά θα μειώνεται εκθετικά και σε αναλογία με την απόσταση σύμφωνα με τον συντελεστή διέλευσης. Συμπεραίνουμε λοιπόν, πως η ηλεκτρονική μικροσκοπία σήραγγος βασίζεται στην μη μηδενική πιθανότητα εξόδου των ηλεκτρονίων από την επιφάνεια του υλικού, να εντοπιστούν δηλαδή σε μια περιοχή που θα θεωρούνταν απαγορευμένη. Ορίζεται λοιπόν ως ρεύμα εξόδου Φ μιας μεταλλικής επιφάνειας ως η ελάχιστη απαιτούμενη ενέργεια που χρειάζεται προκειμένου να είναι δυνατή η απομάκρυνση του ηλεκτρονίου από το μέταλλο.

2.5.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σήραγγος για το γραφένιο

Ένας πολύ σημαντικός παράγοντας για μια τεχνική μικροσκοπίας όπως το S.T.M. είναι η διακριτική ικανότητα που μπορούμε να έχουμε κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Έχουμε αναφέρει πως μπορούμε να παρατηρήσουμε επιφάνειες σε ατομικό επίπεδο, συνεπώς μπορούμε να φτάσουμε σε τιμές ανάλυσης στα πλαίσια της νανοκλίμακας. Επίσης, υπάρχουν διαφορές στα διακριτικά χαρακτηριστικά ανάλογα με το εάν είμαστε στην κάθετη ή στην οριζόντια διεύθυνση. Αυτό συμβαίνει διότι, στον κάθετο άξονα και λόγω του συντελεστή διέλευσης, το ρεύμα σήραγγος που δημιουργείται, παρουσιάζει εκθετική εξάρτηση με την απόσταση ακίδας και επιφάνειας. Γι' αυτό το λόγο η συγκεκριμένη πειραματική μέθοδος χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη ευαισθησία στον κάθετο άξονα σε σύγκριση με τον οριζόντιο. Στην περίπτωση του γραφενίου, ο χαρακτηρισμός μέσω S.T.M. μας οδηγεί σε ορισμένα ενδιαφέροντα φαινόμενα. Για παράδειγμα, δεν είναι εύκολο να λάβουμε μια ξεκάθαρη εικόνα της χαρακτηριστικής εξαγωνικής δομής (Honeycomb) σε ατομικό επίπεδο. Αυτό συμβαίνει διότι υπάρχει ένα είδος ηλεκτρονικής αλληλεπίδρασης μεταξύ του επιφανειακού στρώματος (το οποίο έρχεται πρώτο σε επαφή με την ακίδα) με εκείνα τα οποία βρίσκονται σε χαμηλότερα επίπεδα. Ως εκ τούτου, μια τυπική απεικόνιση του ενός στρώματος σε ατομικό επίπεδο θα

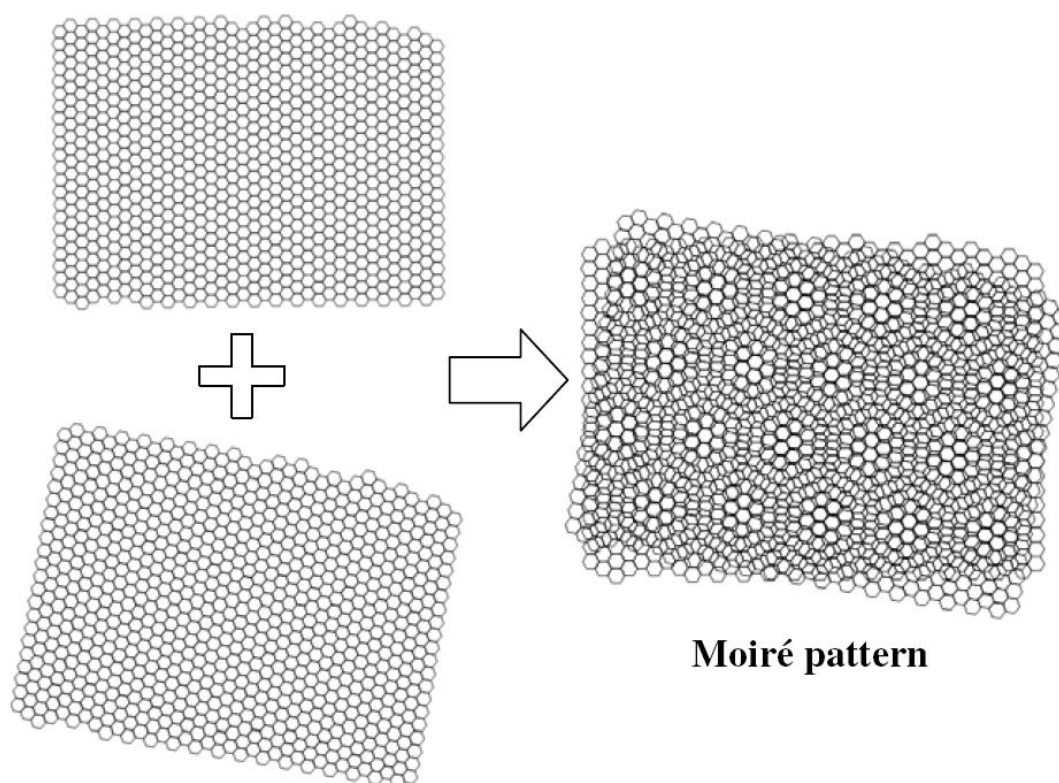
αναπαρίσταται σαν ένα τριγωνικό πλέγμα με εξαγωνική συμμετρία διαμόρφωσης. Επίσης, θα έχουμε μια περιοδικότητα της τάξης ~ 0.246 nm συγκριτικά τη γενικότερη περίπτωση των γειτονικών ατόμων άνθρακα όπου η περιοδικότητα είναι της τάξης ~ 0.142 nm. Παρ'όλα αυτά υπάρχουν αναφορές σχετικά με την παρατήρηση της Honeycomb δομής γεγονός το οποίο συνήθως βασίζεται είτε σε κάποια τροποποίηση της ακίδας είτε στην ελαφρά μετατόπιση του ανώτερου στρώματος γραφενίου. Προκύπτει λοιπόν μια ερμηνευτική σύγχυση η οποία οφείλεται στο ότι η μετάβαση από την μία δομή στην άλλη είναι αρκετά απότομη κατά την σάρωση και ειδικότερα όταν αλλάζει η περιοχή που έρχεται σε επαφή με την ακίδα. Τα παραπάνω απεικονίζονται στο σχήμα 2.21-(a).



Σχήμα 2.21 (a) Απεικόνιση της συνύπαρξης τριγωνικής και εξαγωνικής δομής σε ατομική κλίμακα (b) Γράφημα απόστασης- ύψους της τριγωνικής δομής όπου φαίνεται η απόσταση μεταξύ ατόμων (c) Γράφημα απόστασης- ύψους της εξαγωνικής δομής (d),(e) Αντίστοιχη αναπαράσταση των παραπάνω περιπτώσεων προσομοιωμένες με υπολογιστικές μεθόδους της πυκνότητας καταστάσεων (D.O.S.)

Οι ανάλογες μελέτες συνάδουν μέχρι στιγμής στο γεγονός ότι το γραφένιο ανεπτυγμένο σε μονωτικό υλικό, παρουσιάζει Honeycomb δομή για το μονοστρωματικό (monolayer) και αντίστοιχα τριγωνική δομή για το διστρωματικό (bilayer). Στην περίπτωση της ανάπτυξης σε αγωγίμο (ή μεταλλικό) υλικό, παρατηρείται μια πολυπλοκότητα σχετικά με τις εσωτερικές αλληλεπιδράσεις οι οποίες εντέλει προσδιορίζουν τις συνθήκες σε ατομική κλίμακα για την σύνθεση του γραφενίου. Παρ'όλα αυτά το ερώτημα έγκειται στον καθορισμό του σημαντικότερου παράγοντα που οδηγεί στην αυθόρμητη μετάβαση μεταξύ των περιπτώσεων ανάπτυξης. Σε μεγαλύτερης κλίμακας σάρωση της επιφάνειας, τόσο για τον γραφίτη³² όσο και για το γραφενίο³³, έχει παρατηρηθεί ο σχηματισμός των Moire

χαρακτηριστικών δομών. Ο συγκεκριμένος όρος έχει προταθεί διότι μέσω αυτού μπορεί να περιγραφεί η επιταξιακή ανάπτυξη των υπερδομών σε πλαίσιο περιοδικότητας. Τα Moire patterns έχουν αναλυθεί εκτενώς^{34 35} και αποτελούν δομικά μοντέλα τα οποία στην περίπτωση μας προκύπτουν όταν υπάρχει μια μικρή γωνία στρέψης μεταξύ του πρώτου και δεύτερου στρώματος γραφενίου και η οποία οφείλεται στην γενικότερη διαδικασία της ανάπτυξης. Όταν για παράδειγμα, δύο στρώματα (μιας πλεγματικής σταθεράς συναφούς τάξης) εμφανίζουν κάποιο είδος στρέψης μεταξύ τους, τότε δημιουργείται μια «υπερπεριοδική» δομή ανάπτυξης, η συμμετρία της οποίας είναι ακριβώς η ίδια με εκείνη της αρχικής διστρωματικής περίπτωσης. Εάν δηλαδή η αρχική συμμετρία είναι εξαγωνική, το ίδιο θα συμβαίνει και στην υπερπεριοδική περίπτωση. Αυτού του είδους η δομή ανάπτυξης είναι γνωστή ως υπερπλέγμα (superlattice). Συμπεραίνουμε πως η περιοδικότητα του υπερπλέγματος, εξαρτάται από την αρχική γωνία στρέψης και η οποία οδηγεί στην Moire απεικόνιση όπως βλέπουμε στο ακόλουθο σχήμα³⁶.



Σχήμα 2.22 Σχηματική αναπαράσταση ενός Moire pattern. Τα δύο στρώματα εξαγωνικής συμμετρίας στο αριστερό μέρος του σχήματος είναι αρχικά στραμμένα κατά γωνία $\varphi=10^\circ$. Όταν τοποθετηθούν μαζί (ή αλληλεπικαλυφθούν) σχηματίζεται μια νέα εξαγωνική δομή διαφορετική πλεγματικής σταθεράς εκτενέστερης περιοδικότητας και όμοιας συμμετρίας

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΑΤΜΩΝ

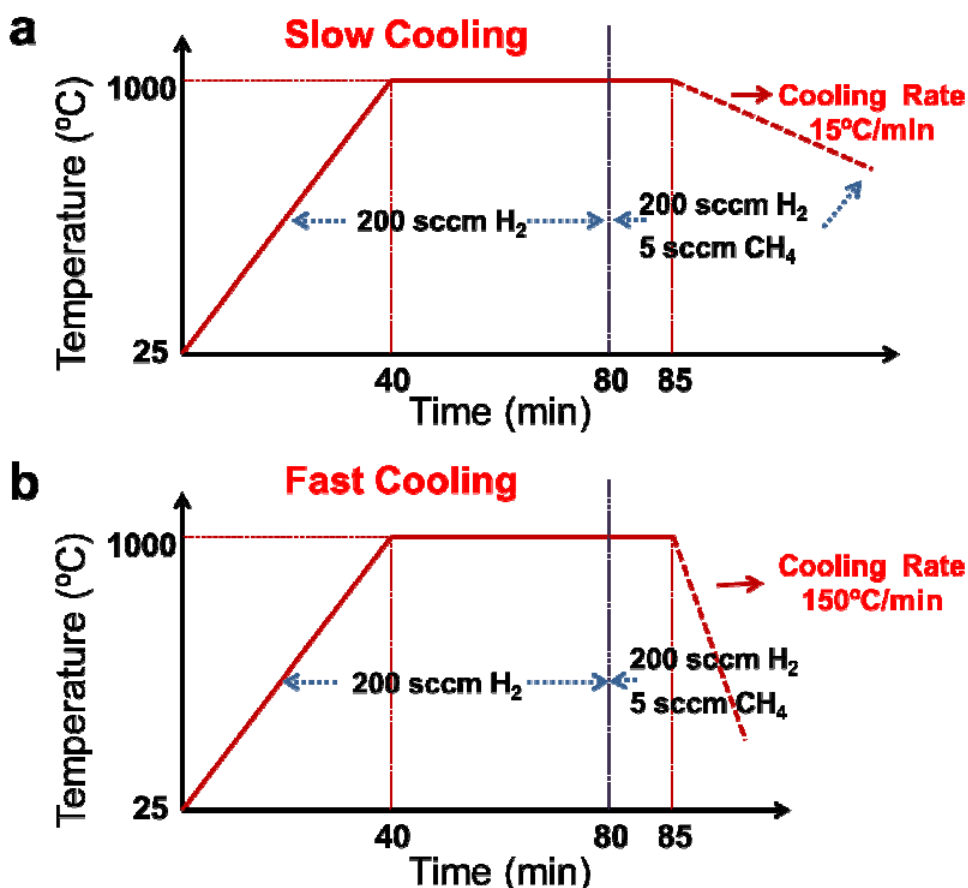
Το γραφένιο έχει παρουσιάσει ενδιαφέρουσες προοπτικές για την μελλοντική χρήση του σε ηλεκτρονικές διατάξεις λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων του. Η πρώτη του επίσημη εμφάνιση συνέβη μέσω αποφλοιώσης γραφίτη από τους Geim και Novoselov το 2004 και από τότε έχει συγκεντρώσει ένα σημαντικό μέρος της σύγχρονης έρευνας^{37 38 39 40}. Ωστόσο, η μέθοδος που οδηγεί στην σύνθεση υψηλής ποιότητας γραφενίου και ο προσδιορισμός του καθοριστικότερου παράγοντα της διαδικασίας ανάπτυξης του, αποτελούν σημαντικά θέματα που μέχρι στιγμής δεν έχουν αποσαφηνιστεί πλήρως^{41 42}. Τα μέταλλα μετάβασης της ομάδας VIII B θεωρούνται ως τα καταλληλότερα σαν υποστρώματα στην ανάπτυξη γραφενίου λόγω της ικανότητάς τους να συνεισφέρουν στις διαδικασίες κατάλυσης των υδρογονανθράκων σε άτομα άνθρακα⁴³. Επίσης, η μονοκρυσταλλική κατάσταση των μετάλλων αυτών μπορεί να συνεισφέρει στην μεγάλης κλίμακας ανάπτυξη μονοκρυσταλλικού γραφενίου, το οποίο ενδεχομένως να είναι συγκρίσιμης κρυσταλλικής δομής. Σχετικά με την επιλογή των μονοκρυσταλλικών μετάλλων μετάβασης για τον ρόλο του υποστρώματος, υπάρχουν αρκετές αναφορές. Με πρώτη εκείνη της χρήσης Ir(111)⁴⁴ το 2006, αναφέρουμε ενδεικτικά πως ακολούθησαν πειράματα ανάπτυξης γραφενίου σε Pt(111)⁴⁵, Pd(111)⁴⁶, Ni(111)⁴⁷ και Cu(111)⁴⁸, ενώ υπάρχουν πολύ πιο πρόσφατες αναφορές για την χρήση του Rh(111).

3.1 Ανάπτυξη γραφενίου σε υποστρώματα Rh(111)

Όταν το μέταλλο μετάβασης που χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα είναι μονοκρυσταλλικό, το γραφένιο εμφανίζει Moiré δομές⁴⁹ η μορφή των οποίων εξαρτάται από την διαφορά των επιμέρους πλεγματικών τους σταθερών. Το σύστημα γραφενίου-Rh(111) αναφέρεται ως μια ενδιάμεση κατάσταση αναντιστοιχίας μεταξύ εκείνων του γραφενίου-Ir(111) και γραφενίου-Ru(0001).⁵⁰ Σημαντικός επίσης είναι και ο παράγοντας της αλληλεπίδρασης γραφενίου και υποστρώματος στο εκάστοτε σύστημα. Η μορφολογία του υλικού σχετίζεται επίσης του τύπου υβριδισμού των ατομικών τροχιακών και στην περίπτωση του Rh(111), το οποίο έχει 5d τροχιακά είναι κυματοειδής. Οι περισσότερες μελέτες του συγκεκριμένου συστήματος αναφέρουν ότι η ανάπτυξη του γραφενίου έλαβε χώρα σε θάλαμο μοριακής ανάπτυξης υπό συνθήκες πίεσης υπερ-υψηλού κενού (Ultra High Vacuum-UHV)^{51 52} ενώ σε δύο οι οποίες και είναι του ενδιαφέροντός μας, αναφέρονται συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης⁵³. Επίσης οι μέθοδοι χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν περιλαμβάνουν φασματοσκοπία Raman, S.T.M., T.E.M. και S.E.M.

Η πρώτη ανάπτυξη γραφενίου μέσω C.V.D. σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης δημοσιεύθηκε το 2012⁵⁴. Εκτός από τον προσδιορισμό της γενικότερης μορφολογίας, τον αριθμό φύλλων και την προτιμητέα τάξη ανάπτυξής του, ερευνήθηκε η πιθανότητα ελέγχου του πάχους του γραφενίου τροποποιώντας κατάλληλα της παραμέτρους ανάπτυξης και ιδιαίτερος την διαδικασία της ψύξης έως την

θερμοκρασία δωματίου. Η παρασκευή των δειγμάτων περιελάμβανε αρχικά την θερμική ανόπτηση του υποστρώματος στους 1000° C για 45 min. με ταυτόχρονη ροή 200 sccm H₂ και περαιτέρω παραμονή στην ίδια θερμοκρασία για 40 min. προκειμένου να απομακρυνθούν οι ακαθαρσίες της επιφάνειας. Η διαδικασία της ανάπτυξης έλαβε χώρα μέσω της ροής CH₄ και H₂ σε αντίστοιχες sccm αναλογίες 5/700 και 5/200. Χρησιμοποιήθηκαν επίσης δύο διαφορετικοί ρυθμοί ψύξης των δειγμάτων απο την θερμοκρασία ανάπτυξης. Ακολουθεί η γραφική αναπαράσταση των παραπάνω στο ακόλουθο σχήμα.

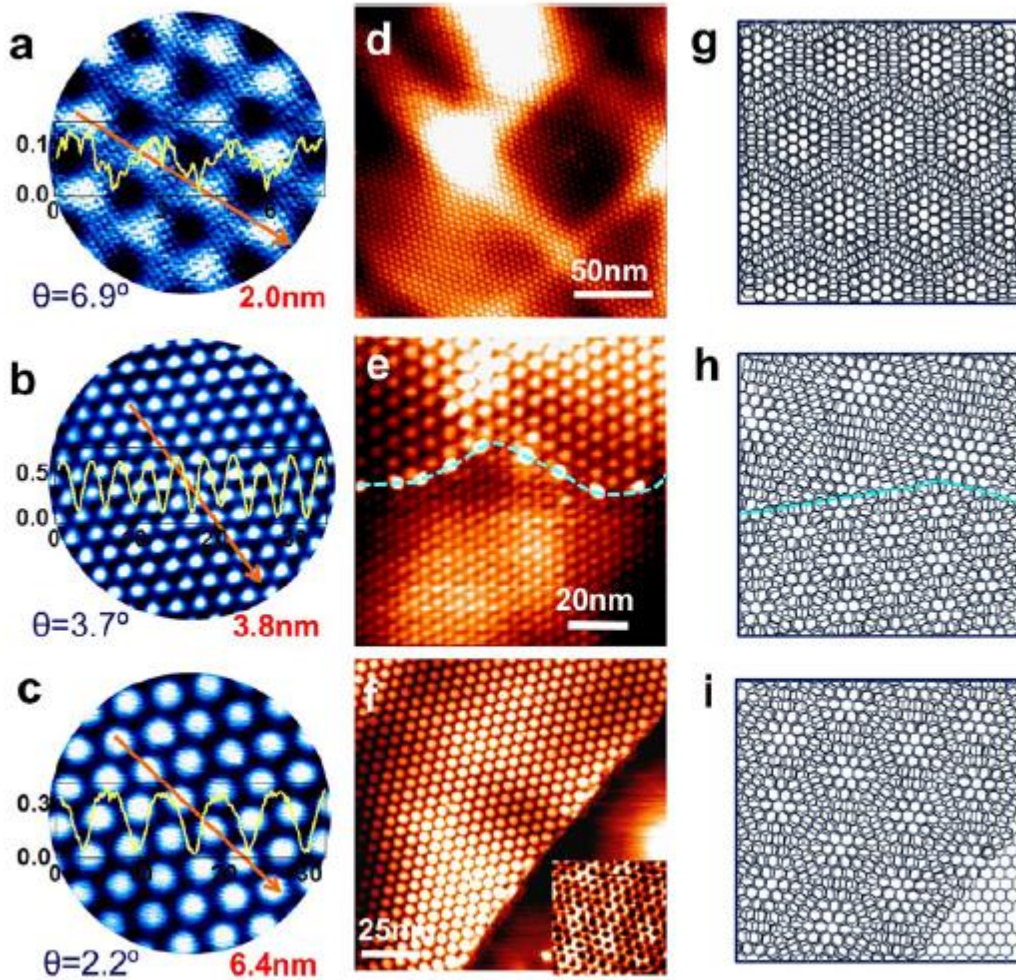


Σχήμα 3-1 Θερμοκρασία ανάπτυξης και αναλογίες αερίων (a) Αργός ρυθμός ψύξης
(b) Γρήγορος ρυθμός ψύξης

Οι Moire δομές του γραφενίου μελετήθηκαν κατα τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων μέσω S.T.M. Λαμβάνοντας υπ' όψιν τα πειραματικά αποτελέσματα, χρησιμοποιήθηκε η ακόλουθη εξίσωση με σκοπό τον υπολογισμό της γωνίας περιστροφής (θ) μεταξύ δύο γειτονικών στρωμάτων.

$$D = d / [2 \sin (\theta / 2)]$$

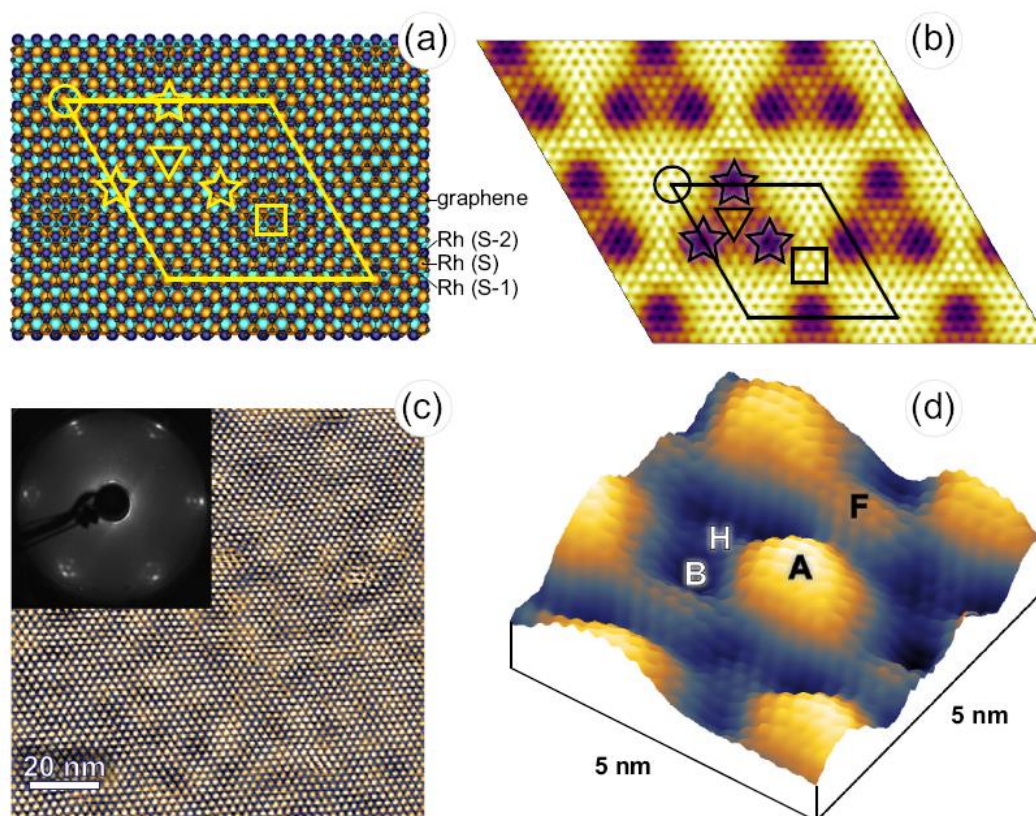
Όπου d η πλεγματική σταθερά του γραφενίου (0.246 nm). Σύμφωνα με την παραπάνω σχέση, η σχεικές γωνίες περιστροφής υπολογίζονται στις 6.9°, 3.7° και 2.2° σε αντιστοιχία με τις περιόδους 2.0 nm, 3.8 nm και 6.4 nm των Moire δομών. Αξίζει να σημειωθεί ότι το μέγεθος μιας περιοχής μονοκρυσταλλικού γραφενίου με μια ομοιόμορφη Moire δομή υπολογίζεται ~ 800 nm όπως φαίνεται στην εικόνα 3-2(d).



Σχήμα 3-2 (a-c) Εικόνες STM για στραμένες περιοχές γραφενίου διαφόρων Moire δομών (d) Μεγάλης ανάλυσης εικόνα STM για μια μόνο Moire δομή (e) Δύο περιοχές γραφενίου με διαφορετικό προσανατολισμό (f) Τμήμα γραφενίου που έχει καλυφθεί από ένα μεγαλύτερο στρώμα (g-i) Σχηματική αναπαράσταση των εικόνων (d-f)

Μέσω της μεγάλης ανάλυσης STM, μπορούμε επίσης να ελέγξουμε τον τρόπο σύνδεσης μεταξύ διαφορετικών περιοχών γραφενίου. Για παράδειγμα στην εικόνα 3-2 (e) δύο περιοχές διαφορετικού προσανατολισμού έχουν ενωθεί σε ένα ομοιόμορφο στρώμα. Σχετικά με τις λεπτές γραμμές-πτυχώσεις (wrinkles) που εμφανίζονται, συνήθως σχηματίζουν εξαγωγικές και τετράγωνα δομές. Είναι πιθανόν, η εμφάνισή τους να οφείλεται στην παρουσία εσωτερικών τάσεων κατά την διάρκεια της ψύξης, λόγω της διαφοράς των συντελεστών θερμικής διαστολής μεταξύ του γραφενίου ($-1.25 \times 10^{-6}/\text{K}$ στους 20°C και $1.25 \times 10^{-6}/\text{K}$ στους 1000°C) και του υποστρώματος Rh (αλλάζει από $7.86 \times 10^{-6}/\text{K}$ σε $13.65 \times 10^{-6}/\text{K}$ στην ίδια θερμοκρασία). Επίσης, σημαντικό ρόλο ενδέχεται να έχει η βιομηχανική κατασκευή του υποστρώματος και οι τυχόν διακυμάνσεις της επιφάνειάς του. Ο μηχανισμός που οδηγεί στον σχηματισμό αυτών των πτυχώσεων μπορεί επίσης να αναλυθεί περαιτέρω μέσω της μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων (Atomic Force Microscopy – A.F.M.), η οποία αποτελεί μια πειραματική μέθοδο μελέτης επιφανειών σε ατομικό επίπεδο. Συγκεκριμένες μελέτες^[Ref.] έχουν να επιδείξουν αποτελέσματα προερχόμενα από συνδυασμούς των παραπάνω μεθόδων χαρακτηρισμού συμπεριλαμβάνοντας και θεωρητικές-υπολογιστικές μεθόδους ανάλυσης όπως μεταξύ άλλων η Density

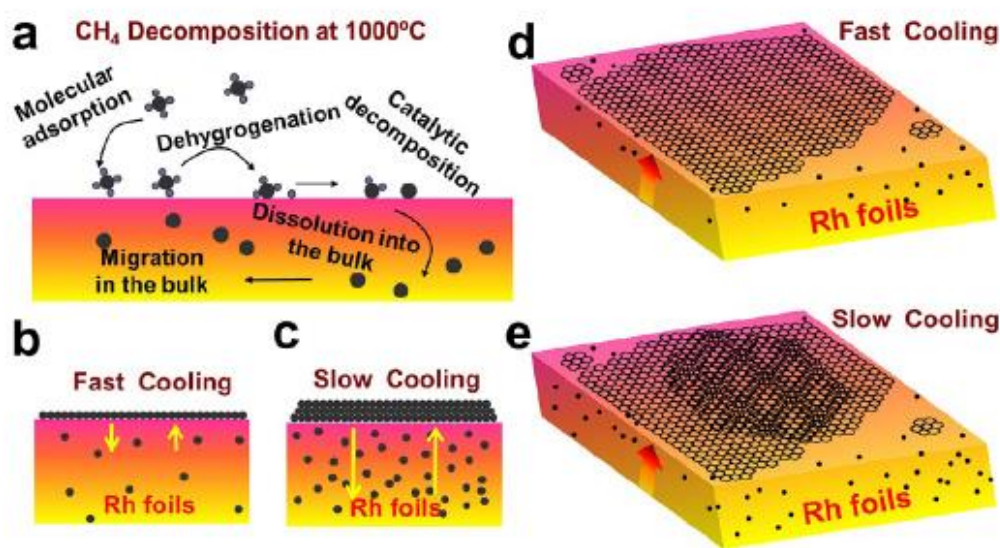
Functional Theory (D.F.T.). Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζονται πληροφορίες σχετικά με την κατανόηση και την ερμηνεία του φαινομένου της ανάπτυξης στο υπο μελέτη σύστημα⁵⁵. Αν και στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας δεν περιλαμβάνεται μια τέτοιου είδους υπολογιστική ανάλυση, παραθέτουμε τα συγκεκριμένα αποτελέσματα υπο την μορφή της συμπληρωματικής βιβλιογραφίας.



Σχήμα 3-3 (a) Αναπαράσταση της κρυσταλλογραφικής δομής (b) Αντίστοιχη υπολογιστικά εικόνα STM (c) Πειραματική εικόνα STM [$I_T = 1 \text{ nA}$, $V_T = +1 \text{ V}$] μεγάλης περιοχής του γραφενίου (d) Αντίστοιχη 3D δομική, και μικρότερων διαστάσεων απεικόνιση [$I_T = 10 \text{ nA}$, $V_T = -0.55 \text{ V}$] με σημειωμένα τα σημεία της προσρόφησης των ατόμων του άνθρακα στο εσωτερικό του υποστρώματος

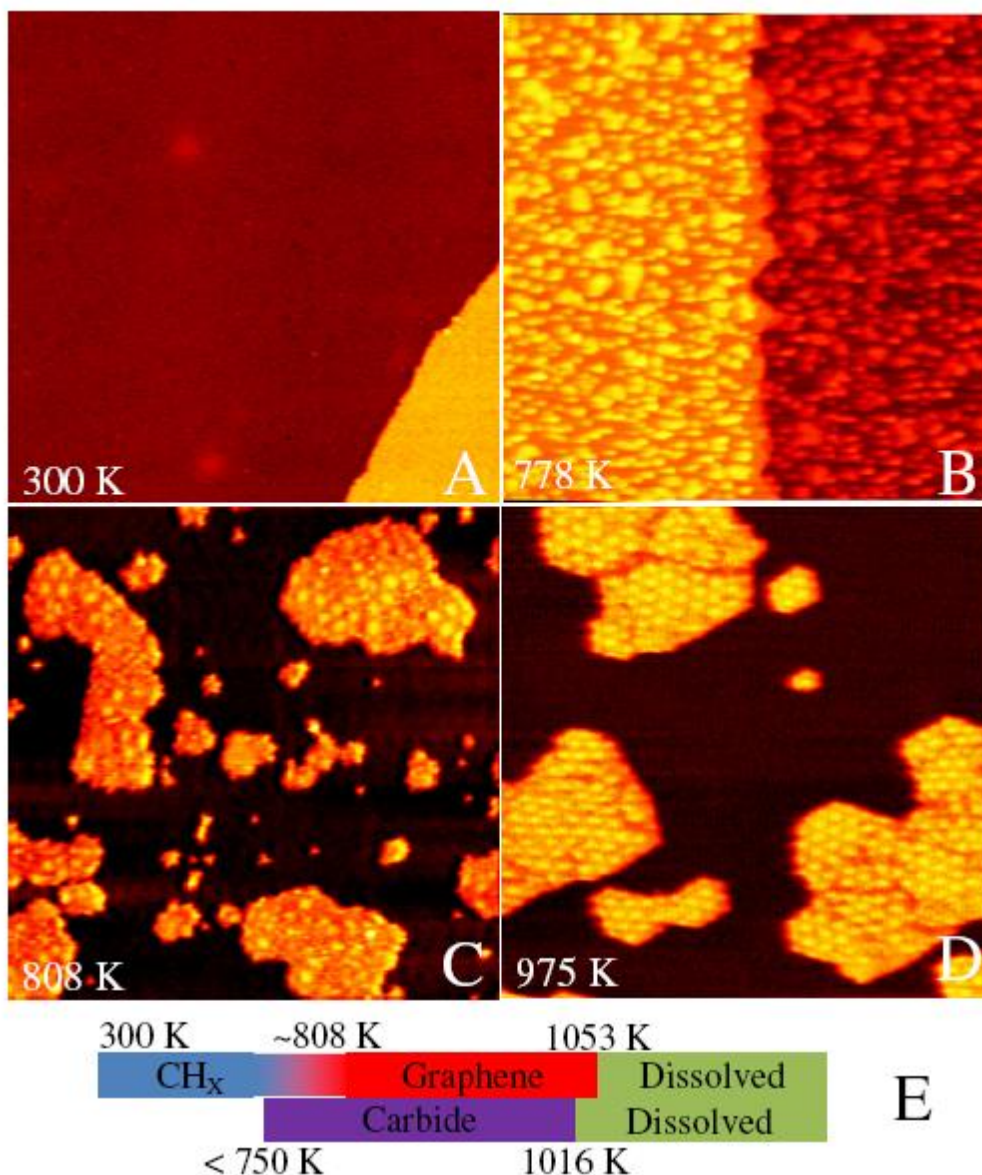
Βασιζόμενοι στην σχετικά υψηλή διαλυτότητα του ροδίου σε άνθρακα συμπεραίνουμε ότι τα χαρακτηριστικά του γραφενίου (αριθμός στρωμάτων, ποιότητα, προτιμητέα ανάπτυξη) θα διαφέρουν ανάλογα με τον ρυθμό ψύξης από την θερμοκρασία της εναπόθεσης στην θερμοκρασία δωματίου. Σε θερμοκρασίες της τάξεως $\sim 1000^\circ \text{ C}$, έχουμε αποσύνθεση των υδρογονανθράκων λόγω της καταλυτικής δραστηριότητας του υποστρώματος και ως εκ τούτου τα άτομα άνθρακα εισέρχονται σταδιακά στον εσωτερικό χώρο του υλικού. Επιλέγοντας έναν αργό ρυθμό ψύξης, η διαδικασία της ανάπτυξης θα χαρακτηρίζεται από την συνύπαρξη της αποσύνθεσης του άνθρακα, καθώς και της διάλυσής του στο υπόστρωμα. Συνεπώς σε μια μεγάλη χρονικά διαδικασία ψύξης, τα άτομα του άνθρακα έχουν αρκετό χρόνο για να συγκεντρωθούν στην επιφάνεια του μετάλλου και τελικά να λάβει χώρα η ανάπτυξη του γραφενίου. Αντιθέτως, όταν αναφερόμαστε σε συγκριτικά πιο γρήγορους ρυθμούς ψύξης από την θερμοκρασία ανάπτυξης, μόνο ένα μικρό ποσοστό ατόμων

συγκεντρώνεται στην επιφάνεια και ως πιθανότερο αποτέλεσμα θεωρούμε πως θα είναι ο σχηματισμός μονοστρωματικού γραφενίου (SLG).



Σχήμα 3-4 (a) Αποσύνθεση μεθανίου (CH_4) σε θερμοκρασία 1000°C ακολουθούμενη από την διάλυση ατόμων άνθρακα στο εσωτερικό του υποστρώματος (b-e) Διαδικασία αποδέσμευσης του άνθρακα στην επιφάνεια για γρήγορους και αργούς ρυθμούς ψύξης καταλήγοντας στην ανάπτυξη μονοστρωματικού και πολυστρωματικού γραφενίου αντίστοιχα

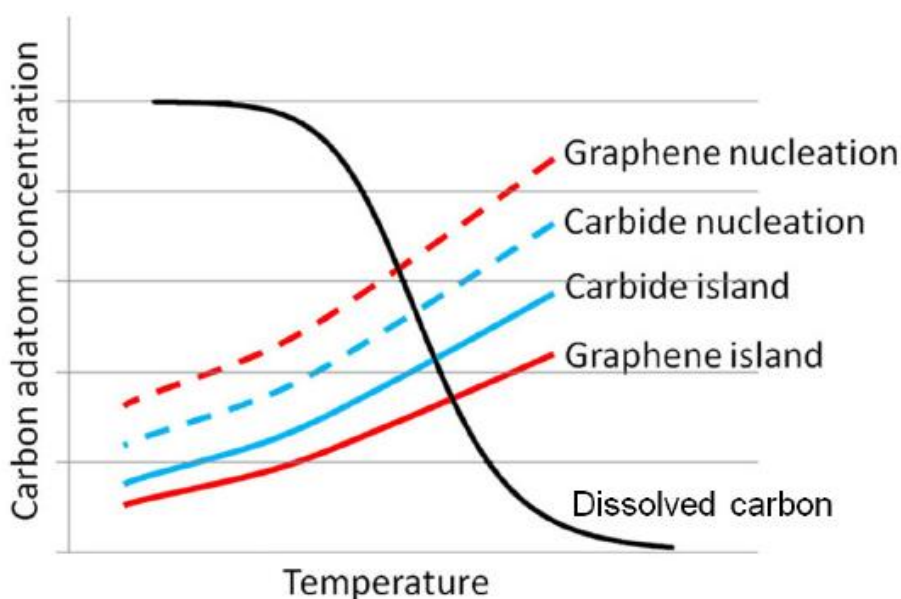
Στην βιβλιογραφία, υπάρχουν αναφορές σχετικά με την μελέτη του σταδίου της ανάπτυξης σε in-situ συνθήκες μέσω STM. Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατόν να παρατηρήσουμε άμεσα τις εσωτερικές διαδικασίες που οδηγούν στον σχηματισμό γραφενίου και να εξετάσουμε την εξάρτησή τους με τις περιβαλλοντικές πειραματικές συνθήκες. Αν και για να επιτευχθεί ένα τέτοιου είδους σύνολο μετρήσεων χρειάζονται συνθήκες υπερυψηλού κενού (UHV), θα παραθέσουμε ορισμένα αποτελέσματα προς γενικότερη κατανόηση της ανάπτυξης που οδηγεί στο τελικό υλικό. Συμπεραίνουμε λοιπόν, πως οι συνθήκες πίεσης είναι προκαθορισμένες και μπορούν να φτάσουν σε τιμές της τάξης $\sim 4 \times 10^{-11}$ mbar με μικρές αποκλίσεις. Απαραίτητη προϋπόθεση επίσης είναι, το να μπορεί να σαρωθεί εύκολα και γρήγορα η επιφάνεια του δείγματος και ταυτόχρονα να ελέγχεται με ακρίβεια η θερμοκρασία της εναπόθεσης. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατόν να γίνουν αντιληπτές οι αντιδράσεις που οδηγούν στην δημιουργία εστιών πυρήνωσης και στην συνέχεια στον μηχανισμό της ανάπτυξης. Λαμβάνοντας λοιπόν υπ'όψιν το ότι πρέπει να αναλύσουμε την διαδικασία στο σύνολό της, είναι θεμιτό να ξεκινήσουμε την ταυτόχρονη εναπόθεση και σάρωση από την θερμοκρασία δωματίου. Στην περίπτωση που περιγράφουμε, χρησιμοποιήθηκε αιθυλένιο (C_2H_4) ως το πρόδρομο αέριο. Το πρώτο στάδιο λοιπόν, περιλαμβάνει την παρατήρηση του μονοκρυσταλλικού υποστρώματος και με μια ελαφρά θέρμανση του θαλάμου τον σχηματισμό νιφάδων (clusters), οι οποίες δεν έχουν κάποιο συγκεκριμένο προτιμητέο προσανατολισμό. Σε αναλογία με την αύξουσα θερμοκρασία, έχουμε και την σταδιακή αύξηση του μεγέθους των νιφάδων. Παρ'όλο ότι μπορεί να παρατηρηθεί άμεσα η κίνηση και η συνένωση τους, οι αποκλίσεις (drifting) με την μεταβολή της θερμοκρασίας, καθιστά περίπλοκη την ερμηνεία και τον τελικό καθορισμό του σημαντικότερου μηχανισμού ανάπτυξης⁵⁶.



Σχήμα 3-5 Πειραματικά αποτελέσματα STM (85 nm x 85 nm) κατά τη διάρκεια συνεχούς θέρμανσης από τους 300 K έως ~1000 K μετά από την εναπόθεση C₂H₄ σε θερμοκρασία δωματίου. (A) Η επιφάνεια του Rh(111) αμέσως μετά την έκθεσή του σε αιθυλένιο υπό συνθήκες θερμοκρασίας δωματίου και πίεσης $\sim 3 \times 10^{-5}$ mbar (B) Στην θερμοκρασία των 778 K, έχουμε τον σχηματισμό άναρχων νιφάδων αλλά δεν παρατηρείται η χαρακτηριστική Moire δομή (C) Ξεκινώντας από την εναπόθεση αιθυλενίου σε πιέσεις $\sim 4 \times 10^{-7}$ mbar σε θερμοκρασία δωματίου, σε αυτήν την εικόνα παρατηρείται η Moire δομή στην χαμηλότερη θερμοκρασία που μπορεί να υπάρξει (D) Στους 975 K, οι προϋπάρχουσες νιφάδες ενώνονται σε μεγαλύτερα τμήματα με παρόμοιο προσανατολισμό (E) Σχεδιάγραμμα των θερμοκρασιακών πλαισίων για τον σχηματισμό και την αποσύνθεση γραφενίου και καρβιδίου στην επιφάνεια. Οι πειραματικές συνθήκες για τον STM χαρακτηρισμό ήταν $I_t = 0.05$ nA και $V_b = 0.05, 1.16, 1.43, -1.84$ V αντίστοιχα για κάθε εικόνα

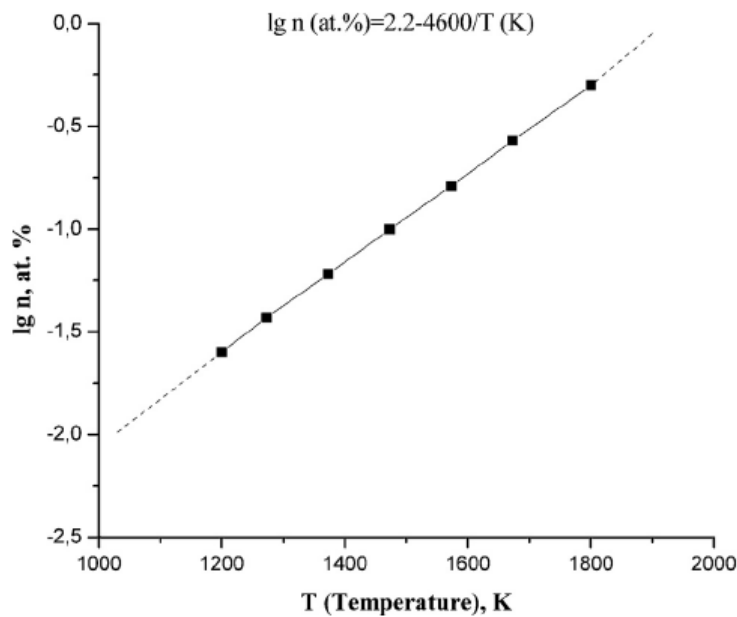
Όπως βλέπουμε στο παραπάνω σχήμα και συγκεκριμένα στην εικόνα (B) οι δομές που έχουν σχηματιστεί ενδεομένως να είναι νιφάδες ατόμων άνθρακα (CH_x). Σρ

θερμοκρασίες της τάξης ~ 870 K, ορισμένες απο τις πιο ανεπτυγμένες δομές, εμφανίζουν μια εξαγωνική συμμετρία ανάπτυξης και ως εκ τούτου μπορούν να αντιμετωπιστούν ως Moire δομή. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι σε αυτό το επίπεδο θερμοκρασιών, έχουμε τον σχηματισμό γραφενίου με αρκετά μεγάλες περιοχές οι οποίες προέκυψαν απο μικρότερες εστίες πυρήνωσης, πολύ μικρού μεγέθους έτσι ώστε να μπορούν να αντιμετωπιστούν ως Moire δομή. Μόνο οι περιοχές οι οποίες είχαν αναπτυχθεί περισσότερο (σε σχέση με την πλεγματική περίοδο της Moire δομής) μέσω κάποιας εσωτερικής διαδικασίας, μπορούσαν να γίνουν ορατές μέσω STM. Επίσης η προαναφερθείσα διαδικασία «ωρίμανσης» θα πρέπει να λαμβάνει χώρα υπο σχετικά αργούς ρυθμούς διότι απαιτείται μια γενικότερη αναδιάταξη ενός μεγάλου ποσοστού ατόμων άνθρακα στον χώρο. Ο συνδυασμός της αργής ωρίμανσης με την γρήγορη αύξηση της θερμοκρασίας έως τους 870 K (με βήμα ~ 0.2 K/sec) οδηγεί στο ότι ο σχηματισμός των περιοχών γραφενίου είχε ξεκινήσει σε χαμηλότερα επίπεδα θερμοκρασιών. Πράγματι, παρατηρώντας την εικόνα (C), βλέπουμε πως ο σχηματισμός είχε ξεκινήσει σε θερμοκρασία ~ 808 K (με βήμα ~ 0.05 K/sec). Είναι επίσης γνωστό πως στο συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών (700-800 K), έχουμε πλήρη αποσύνθεση του αιθυλενίου, το οποίο χρησιμοποιείται στην περίπτωση μας ως πρόδρομο αέριο. Έως την θερμοκρασία των 969 K, οι νησίδες του γραφενίου φαίνονται να μεγαλώνουν και να είναι πιο συμπαγείς. Επιπλέον, σε αυτό το στάδιο παρατηρείται μια πρώτη υποτυπώδης εμφάνιση της χαρακτηριστικής εξαγωνικής δομής στην εικόνα (D). Κατα τη διάρκεια της παραπάνω διαδικασίας μειώθηκε η διαφορά των γωνιών προσανατολισμού για τις διάφορες περιοχές, κάτι το οποίο οδηγεί στο συμπέρασμα της ύπαρξης ορισμένων ευνοϊκότερων ενεργειακά κατευθύνσεων ανάπτυξης, οι οποίες επεκτείνονται εις βάρος των ασθενέστερων. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να επιτευχθεί μια σχετική ομοιογένεια του υλικού. Θα πρέπει να τονίσουμε πως σε κάθε περίπτωση, η επίδραση του υποστρώματος Rh(111) στον προτιμητέο προσανατολισμό του γραφενίου είναι καθοριστική. Η όλη διαδικασία περιγράφεται σχηματικά σε συνάρτηση με τα επίπεδα θερμοκρασίας στην εικόνα (E), η οποία θα μπορούσε να συσχετιστεί και με το σχήμα που ακολουθεί στην συνέχεια.

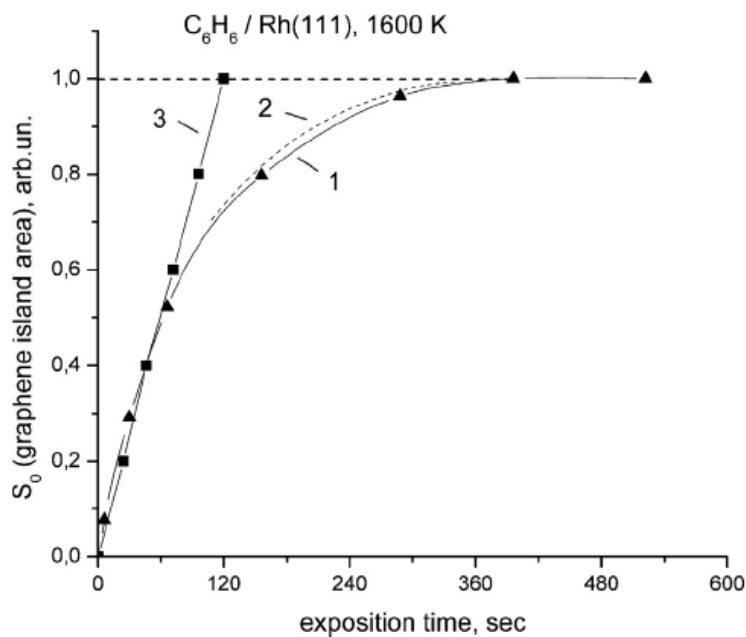


Σχήμα 3-6 Οι πιθανές περιπτώσεις σχηματισμού γραφενίου ή καρβιδίου σε συνάρτηση με την θερμοκρασία εναπόθεσης

Αξίζει επίσης να αναφερθούμε σε μια πρόσφατη μελέτη⁵⁷ στα πλαίσια της οποίας περιέχεται μια απόπειρα προσδιορισμού της διαλυτότητας του Rh(111) σε άνθρακα συναρτήσει της θερμοκρασίας και συγκεκριμένα σε συνθήκες αύξησής της. Η πειραματική διαδικασία έλαβε χώρα σε θάλαμο υπερυψηλού κενού και σε πιέσεις μικρότερες του 1×10^{-9} Torr. Επίσης σαν πρόδρομο αέριο χρησιμοποιήθηκε βενζίνη (C_6H_6) υπο την μορφή μοριακών δεσμών. Στο σχήμα που ακολουθεί βλέπουμε την εξάρτηση της διαλυτότητας σε άνθρακα με την θερμοκρασία στο εύρος 1000-2000 K. Επιπλέον, στην συγκεκριμένη μελέτη περιλαμβάνεται και η εξάρτηση της κάλυψης του υποστρώματος σε συνάρτηση με τον χρόνο έκθεσής του στο πρόδρομο αέριο στην θερμοκρασία των 1600 K.



Σχήμα 3-7 Το όριο της διαλυτότητας σε άνθρακα του Rh(111) συναρτήσει της θερμοκρασίας



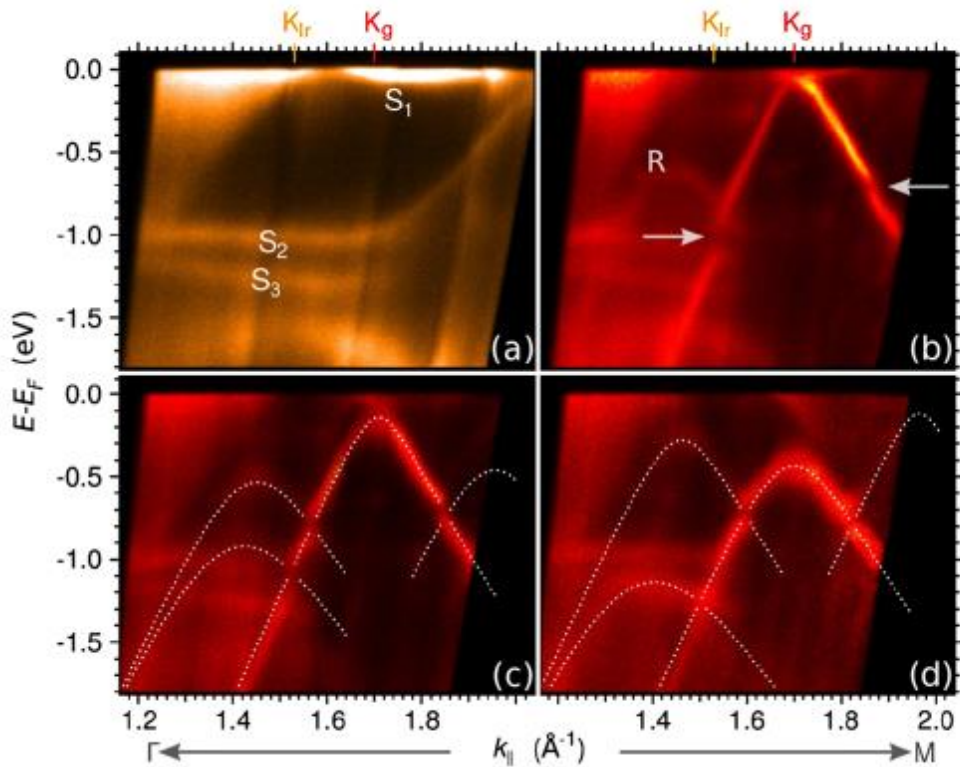
Σχήμα 3-8 Περιοχές του υποστρώματος καλυμμένες απο γραφένιο συναρτήσει της χρονικής έκθεσης στο πρόδρομο αέριο σε σταθερή θερμοκρασία

3.2 Ανάπτυξη γραφενίου σε υποστρώματα Ir(111)

Έχουμε αναφέρει πως το 2006 έλαβε χώρα η πρώτη διαδικασία ανάπτυξης γραφενίου σε υπόστρωμα Ir(111) μέσω της χημικής εναπόθεσης ατμών. Στην πλειοψηφία τους, οι ανάλογες μελέτες αναφέρονται και σε αυτήν την περίπτωση σε συνθήκες υπερυψηλού κενού (UHVCVD)^{58 59 60 61 62}. Παρ'όλα αυτά, η ανάπτυξη γραφενίου στο συγκεκριμένο υπόστρωμα έχει διερευνηθεί σε μεγαλύτερο βαθμό μέσω ενός συνόλου πειραματικών μεθόδων χαρακτηρισμού. Ως εκ τούτου, έχουν μελετηθεί τα δομικά του χαρακτηριστικά καθώς και η ηλεκτρονική του δομή. Οι π και π^* ενεργειακές ζώνες του απομονωμένου γραφενίου είναι κωνικής μορφής καθώς πλησιάζουμε προς το επίπεδο Fermi όπου και σχηματίζεται το άκρο του κώνου Dirac. Η σχετική ανάλυση μέσω της προσέγγισης Dirac για φερμιόνια μηδενικής μάζας οδηγεί στην παρατήρηση νέων φαινομένων όπως το κβαντικό φαινόμενο Hall ή το παράδοξο του Klein γεγονός που προσδίδει στο γραφένιο εξαιρετικές ηλεκτρικές ιδιότητες όπως η υψηλή κινητικότητα των φορέων φορτίου και η δυνατότητα διαχείρισης της αγωγιμότητας υπο την επίδραση εξωτερικού πεδίου ή μέσω doping.

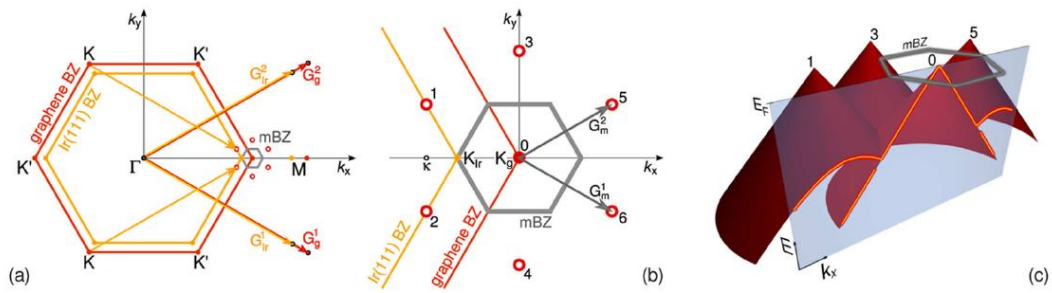
Οι περισσότερες από τις ήδη υπάρχουσες αναφορές σχετικά με την ηλεκτρονική δομή του γραφενίου είχαν να κάνουν με την ανάπτυξή του σε SiC. Παρ'όλα αυτά, το ενδιαφέρον της ερευνητικής δραστηριότητας στην περίπτωση της χρήσης των μετάλλων μετάβασης ως υποστρώματα, έχει αυξηθεί λόγω της υψηλής ποιότητας του ανεπτυγμένου σε αυτά γραφενίου. Η ηλεκτρονική αλληλεπίδραση του γραφενίου με το μεταλλικό υπόστρωμα αποτελεί μια σημαντική παράμετρο διότι όπως έχει προταθεί, ο τύπος της ασθενούς αλληλεπίδρασης έχει ως αποτέλεσμα μια επιθυμητή επαφή υψηλής κινητικότητας φορέων. Οι ιδιότητες του γραφενίου σχετικά με την μεταφορά φορτίου, έχουν μελετηθεί στις περιπτώσεις της ανάπτυξής του σε υποστρώματα Ni(111) και Ru(0001). Οι π ενεργειακές ζώνες του γραφενίου σε Ni(111) παρουσιάζουν έντονο υβριδισμό, κάτι το οποίο συναντάται και στην περίπτωση του Ru(0001) όπως υποδεικνύεται από την μικρή απόσταση δεμού του πρώτου στρώματος καθώς και από την απουσία των χαρακτηριστικών ιδιοτήτων όπως οι ταλαντώσεις πλέγματος και η ηλεκτρονική του δομή. Στην περίπτωση που έχουμε αναντιστοιχία των πλεγματικών σταθερών μεταξύ γραφενίου και υποστρώματος, η σταθερότητα του υλικού οδηγεί στον σχηματισμό συγκεκριμένων δομών μεγάλης περιοδικότητας. Οι δομές αυτές παρουσιάζουν ενδιαφέρον διότι μέσω αυτών είναι δυνατός ο έλεγχος της ταχύτητας διάδοσης και της πυκνότητας των φορέων φορτίου στο γραφένιο, γεγονός που πρακτικά θα μπορούσε να οδηγήσει στην κατασκευή νέων ηλεκτρονικών επαφών.

Η ηλεκτρονική δομή του γραφενίου ανεπτυγμένο σε Ir(111) έχει διερευνηθεί μέσω της πειραματικής μεθόδου ARPES^{63 64}. Στο ακόλουθο σχήμα, βλέπουμε τα πειραματικά αποτελέσματα από τον χαρακτηρισμό του συγκεκριμένου συστήματος⁶⁵. Η διαδικασία ανάπτυξης και χαρακτηρισμού έλαβε χώρα υπο συνθήκες υπερυψηλού κενού (UHV) με πιέσεις της τάξης των 10^{-8} Pa.



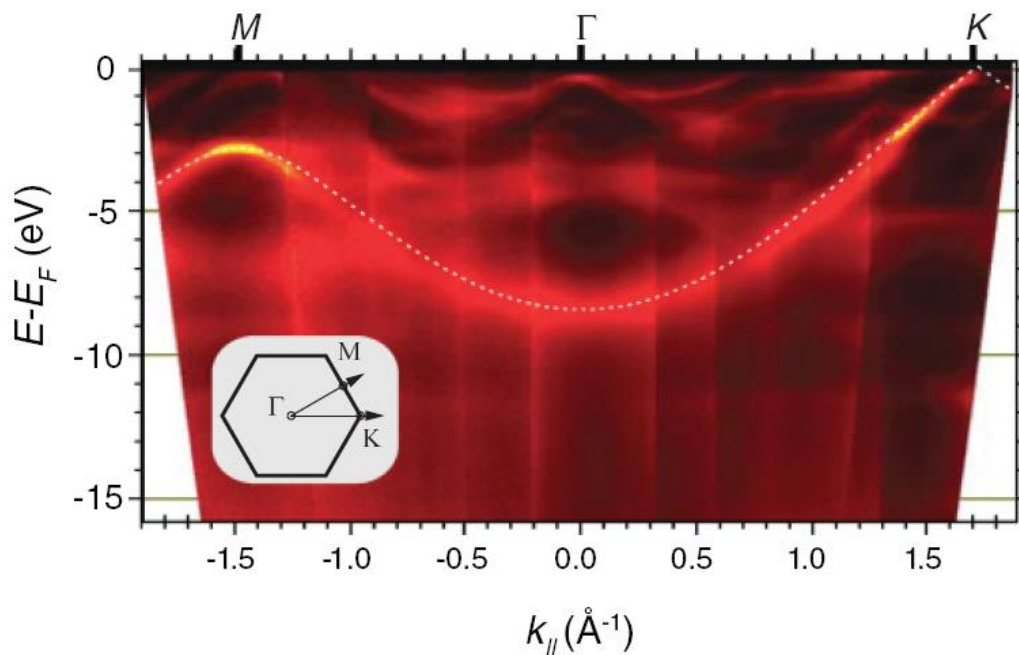
Σχήμα 3-9 (a) Φάσμα ARPES για το καθαρό ιρίδιο, όπου έχουν σημειωθεί τα σημεία K_{ir} και K_g και τα $S_{1,2,3}$ αντιστοιχούν σε περιοχές της επιφάνειας. (b) Φάσμα ARPES για γραφένιο ανεπτυγμένο σε ιρίδιο όπου με τα οριζόντια βέλη έχουν σημειωθεί κάποιου είδους minigaps (μικρά διάκενα). Επίσης έχει σημειωθεί μια πρόσθετη (Replica -R) ενεργειακή ψευδοσυνεισφορά (c)-(d) Παρόμοιου τύπου φάσματα για ένα εύρος διαφορετικών γωνιών. Οι διακεκομμένες γραμμές έχουν υπολογιστεί μέσω ισχυρής αλληλεπίδρασης κοντινών γειτόνων (Tight Binding Approximation)

Λόγω της αντιστοιχίας-ευθυγράμμισης των πλεγματικών σταθερών μεταξύ γραφενίου και ιριδίου, παρατηρείται μια παρόμοια αντιστοιχία και μεταξύ των ζωνών Brillouin. Στην εικόνα 3-9 (a), εκτιμάται ότι περιλαμβάνεται μια συγκεκριμένη περιοχή όπου αναμένεται ο επικείμενος σχηματισμός του κώνου Dirac. Παρατηρείται επίσης ότι η περιοχή αυτή συμπίπτει με ένα ενεργειακό χάσμα το οποίο εντοπίζεται στην ηλεκτρονική δομή του ιριδίου. Οι τρεις περιοχές ασθενούς ενεργειακής διασποράς που έχουν σημειωθεί αντιστοιχούν στο επίπεδο Fermi (S_1) και γύρω από το σημείο εντοπισμού του minigap. Στην εικόνα 3-9 (b), βλέπουμε το σύνολο των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών του γραφενίου όπως ο κώνος Dirac, η πιθανή παρουσία προσμίξεων, οι πρόσθετες ενεργειακές ζώνες καθώς και το «άνοιγμα» των μικροδιάκενων. Η π ενεργειακή ζώνη είναι εμφανής με γραμμική διασπορά στο σημείο K_g . Η μορφή της είναι σχετικά απότομη και το εύρος στο μέσον της κορυφής εντοπίζεται περίπου στο σημείο που αντιστοιχεί σε 0.15 eV και 0.035 \AA^{-1} .



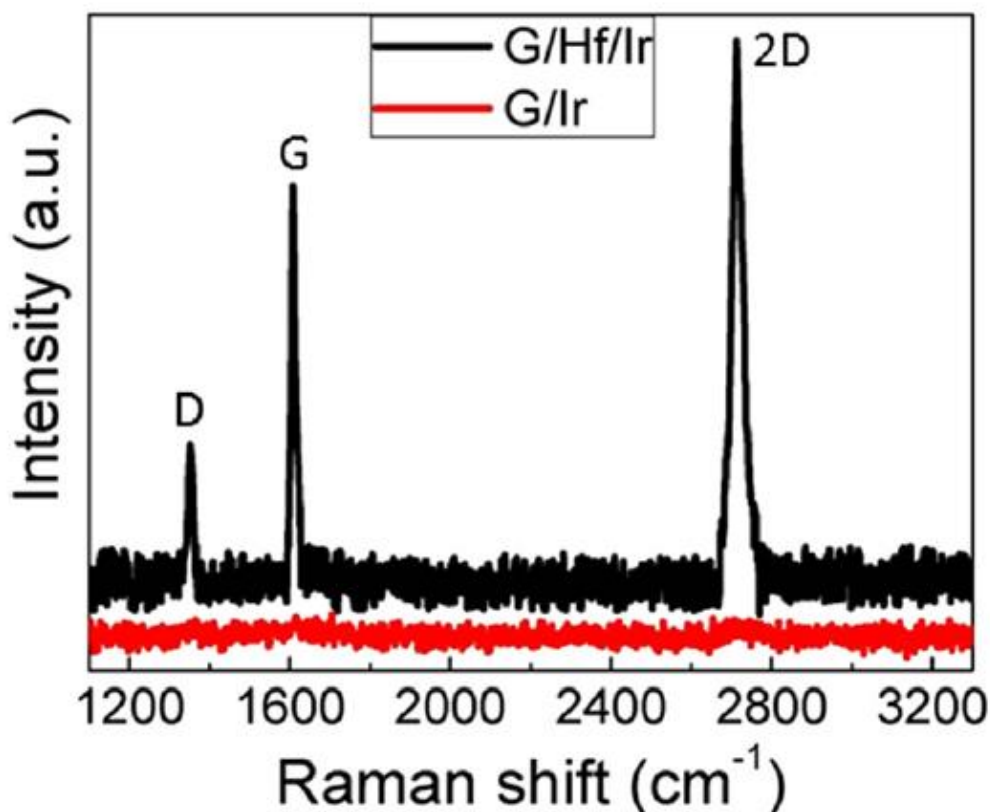
Σχήμα 3-10 (a) Αναπαράσταση της ζώνης Brillouin του συστήματος με την mini-BZ γύρω από το σημείο K του γραφενίου (b) Η mini-BZ λεπτομερώς με την σημείωση του κώνου Dirac στο κέντρο του εξαγώνου (c) Τρισδιάστατη άποψη κατά μήκος των διευθύνσεων υψηλής συμμετρίας Γ-K-M

Στο παραπάνω σχήμα βλέπουμε αναλυτικά την μορφή των πειραματικών αποτελεσμάτων σχετικά με την ηλεκτρονική δομή του συστήματος. Παρατηρούμε στην εικόνα 3-10 (a) την αναντιστοιχία πλέγματος μεταξύ του γραφενίου και του υποστρώματος Ir(111). Οι απομονωμένες τελείες αναπαριστούν τις κορυφές των κώνων Dirac σε συμφωνία με τα διανύσματα του ανάστροφου χώρου G_m . Η λεπτομέρεια της mini-BZ γύρω από το σημείο K του γραφενίου φαίνεται στην εικόνα 3-10 (b) με τις τελείες 1-6 να αντιστοιχούν στους θεωρητικά υπάρχοντες κώνους εκτός του εξαγώνου. Από την εικόνα 3-10 (c) λαμβάνουμε την τρισδιάστατη τομή του εξαγώνου κατά μήκος της διεύθυνσης υψηλής συμμετρίας ΓΜ. Ο κεντρικός κώνος αντιστοιχεί στην mini-BZ ενώ το κάθετο επίπεδο αντιστοιχεί στις ενεργειακές ζώνες της εικόνας Σχήμα 3-9 (b) που προηγήθηκε. Ακολουθεί η συνολική ενεργειακή διασπορά της ζώνης σθένους για τις δύο διευθύνσεις υψηλής συμμετρίας ΓΚ και ΓΜ.



Σχήμα 3-11 Η ενεργειακή διασπορά της ζώνης σθένους στις διευθύνσεις ΓΚ και ΓΜ

Εκτός απο την μελέτη της ηλεκτρονικής δομής μέσω ARPES, υπάρχουν αναφορές σχετικά με την μελέτη του συγκεκριμένου συστήματος μεσω διαφορετικών μεθόδων χαρακτηρισμού. Συγκεκριμένα, για ένα μονοστρωματικό γραφένιο ή monolayer, η πειραματική τεχνική της φασματοσκοπίας Raman δίνει ένα φάσμα με τις χαρακτηριστικές κορυφές να είναι ιδιαίτερα δυσδιάκριτες γεγονός που οφείλεται στην αναλογία σήματος-θορύβου⁶⁶.

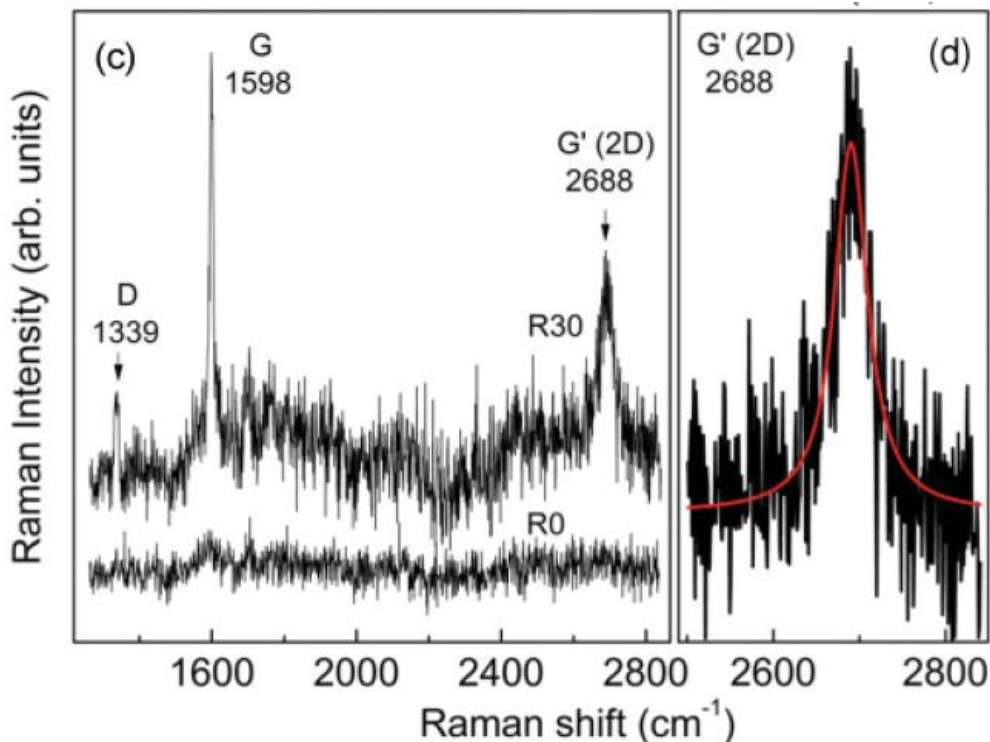


Σχήμα 3-12 Φάσματα Raman για το σύστημα γραφενίου σε Ir(111) πριν και μετά την εναπόθεση Hf.

Παραθέτουμε το παραπάνω φάσμα για λόγους κατανόησης. Σε πρώτο στάδιο το ανεπτυγμένο γραφένιο αντιστοιχεί σε ένα θορυβώδες σήμα απο το οποίο δεν μπορούμε να εξάγουμε συμπεράσματα σχετικά με την ποιότητά του ή τον αριθμό των στρωμάτων όπως έχουμε ήδη αναφέρει σε άλλες περιπτώσεις. Το συγκεκριμένο φάσμα μπορεί ωστόσο να δώσει πληροφορίες για τον ρόλο του υποστρώματος και τον τρόπο που αυτό επιδρά στις ιδιότητες του υλικού. Συμπεραίνουμε λοιπόν, πως η π ζώνη του γραφενίου αλληλεπιδρά με την 5d στοιβάδα του ιριδίου και γι'αυτό δεν λαμβάνουμε κάποιο ξεχωριστό σήμα. Σε αντιδιαστολή, μετά την εναπόθεση Hf παρατηρείται ξεκάθαρα η γνωστή μορφή του φάσματος, η οποία περιλαμβάνει τις χαρακτηριστικές κορυφές G, 2D και D. Τα παραπάνω θα μπορούσαν να ερμηνευθούν με την πιθανότητα, τα άτομα του Hf να αποσυνδέουν φαινομενικά το γραφένιο απο το μεταλλικό υπόστρωμα, και ως εκ τούτου να επαναφέρονται οι εγγενείς δομικές και ηλεκτρονικές ιδιότητές του. Επίσης, παρατηρείται η D κορυφή του φάσματος, κάτι το οποίο δεν συμβαίνει στην περίπτωση για παράδειγμα που το Hf αντικατασταθεί απο Si⁶⁷. Η κάλυψη του υποστρώματος στην περίπτωση του συστήματος Ir/Hf δεν είναι

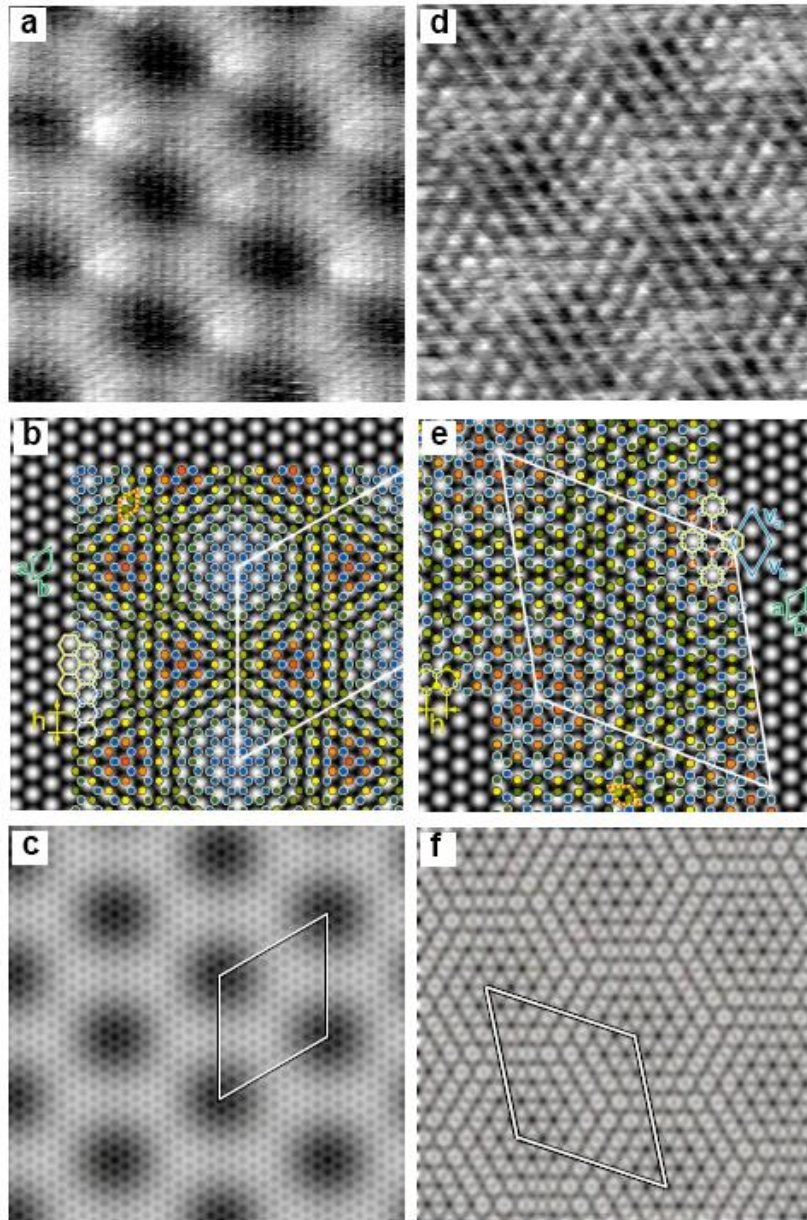
πλήρης. Υπάρχουν συνεπώς απομονωμένες περιοχές γραφενίου, διασκορπισμένες στην επιφάνεια του υποστρώματος. Πιθανολογείται λοιπόν πως τα άκρα των περιοχών αυτών θα είναι υπεύθυνα για την εμφάνιση της D κορυφής στο φάσμα, η οποία υποδεικνύει την ύπαρξη ατελειών στην επιφάνεια γεγονός το οποίο να επιδέχεται περαιτέρω ερμηνείας και αποσαφήνισης. Η μελέτη της κρυσταλλογραφικής δομής της επιφάνειας σε ατομικό επίπεδο είναι καθοριστική για την κατανόηση της σχέσης μεταξύ ηλεκτρονικής και γεωμετρικής συμπεριφοράς. Όπως έχει αναφερθεί, το γραφένιο εμφανίζει χαρακτηριστικές Moire δομές οι οποίες οφείλονται στην αναντιστοιχία πλέγματος με το υπόστρωμα ανάπτυξης και μπορούν να προκαλέσουν σημαντικές μεταβολές στην ηλεκτρονική του δομή. Ο προσδιορισμός της επιφανειακής ανάπτυξης μέσω πειραματικών μεθόδων χαρακτηρισμού είναι αρκετά περίπλοκη γεγονός που οφείλεται αφ' ενός στην μεγάλο μεγέθους Moire μοναδιαία κυψελίδα και αφ' ετέρου στις προκύπτουσες μεταβολές της τοπικής πυκνότητας καταστάσεων στο πλαίσιο των χημικών αντιδράσεων. Οι παραπάνω διαδικασίες έχουν μέχρι στιγμής διερευνηθεί σε περιπτώσεις ανάπτυξης γραφενίου σε μονοκρυσταλλικά υποστρώματα μετάλλων. Σε περιπτώσεις όπου έχουμε σχετικά ασθενή σύνδεση μεταξύ υλικού και υποστρώματος, ο πειραματικός χαρακτηρισμός είναι συγκριτικά δυσκολότερος. Κατα την μελέτη του συστήματος μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σήραγγος για παράδειγμα, η απεικόνιση της Moire δομής αντιστρέφεται σε συνάρτηση με το δυναμικό πόλωσης και την αλληλεπίδραση μεταξύ δείγματος-ακίδας. Ειδικότερα, η τελευταία παράμετρος ενδεχομένως να επηρεάζει σε αισθητό βαθμό την διαδικασία του χαρακτηρισμού. Υπάρχουν αναφορές σχετικά με την άρση του γραφενίου από το υπόστρωμα λόγω Van Der Waals δυνάμεων που πιθανόν να οφείλονται στην αγωγιμότητα της επαφής δείγματος-ακίδας, που όπως έχουμε αναφέρει οφείλεται στο έργο εξόδου Φ (eV) του υπο μελέτη υλικού.

Έχει παρατηρηθεί επίσης πως σε σύγκριση με τον προσανατολισμό του υποστρώματος, ορισμένες περιοχές γραφενίου διαφοροποιούνται και παρουσιάζουν περισσότερες από μια προτιμητέες διευθύνσεις ανάπτυξης. Η παραπάνω διαδικασία έχει σαν αποτέλεσμα μια στρέψη των περιοχών αυτών ως προς τον προσανατολισμό τους σε σχέση με το υπόστρωμα. Πιο συγκεκριμένα, έχουν εντοπιστεί τρεις διαφορετικές περιπτώσεις στρέψεως σε γωνίες 14° , 18.5° και 30° . Είναι επίσης δυνατόν, οι στραμμένες περιοχές να συνυπάρχουν με εκείνες των οποίων ο προσανατολισμός ταυτίζεται με εκείνον του μετάλλου που χρησιμοποιείται στην εναπόθεση, έχουμε δηλαδή μηδενική στρέψη (0° ή R0). Οι τέσσερις αυτές περιπτώσεις περιγράφονται στην βιβλιογραφία ως Moire δομές οι οποίες μπορούν να ταξινομηθούν με την χρήση ορισμένων γεωμετρικών κανόνων που αφορούν σε περιοδικές ή ημιπεριοδικές δομικές καταστάσεις. Ως εκ τούτου, έχουμε μια γενικότερη μεταβολή στις ιδιότητες του ανεπτυγμένου υλικού. Στο σχήμα που ακολουθεί, παρατηρούμε πως υπάρχουν εμφανείς διαφορές στην σκέδαση Raman όταν πρόκειται για περιοχές διαφορετικού προσανατολισμού. Στην εικόνα ? παρουσιάζονται τα φάσματα Raman για monolayer γραφενίου και για τις περιπτώσεις δύο διαφορετικών γωνιών στρέψεως⁶⁸. Η G κορυφή για την περίπτωση των 30° (ή R30) εντοπίζεται στο σημείο 1598 cm^{-1} με το εύρος στο μέσον της (FWHM) να είναι περίπου 13 cm^{-1} . Επίσης, η D κορυφή εντοπίζεται στο σημείο 1339 cm^{-1} , με ένταση περίπου στο 25% εκείνης που αντιστοιχεί στην G κορυφή, κάτι το οποίο υποδεικνύει την σχετικά καλή (αλλά όχι τέλεια) ποιότητα του γραφενίου. Στην εικόνα ?, βλέπουμε την λεπτομέρεια της 2D κορυφής η οποία έχει αναλυθεί με μία Lorentzian και με $\text{FWHM} \sim 45 \text{ cm}^{-1}$.



Σχήμα 3-13 Φάσματα σκέδασης Raman για μονοστρωματικό γραφένιο ανεπτυγμένο σε Ir(111). Συγκριτικά αποτελέσματα για την περίπτωση στρέψεως 30° σε σχέση με τον προσανατολισμό του υποστρώματος. Ανάλυση της 2D κορυφής με μία Lorentzian

Σε ατομικό επίπεδο, τα δομικά χαρακτηριστικά των περιοχών γραφενίου με διαφορετικό προσανατολισμό έχουν μελετηθεί μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σήραγγος⁶⁹. Ακολουθεί ένα σύνολο εικόνων στο σχήμα 3-14, όπου παρουσιάζονται τα κύρια χαρακτηριστικά των περιοχών με προσανατολισμό μηδενικής στρέψεως και στρέψεως 30° σε σχέση με το υπόστρωμα. Στην πρώτη περίπτωση εντοπίζεται μια μικρής τάξης αυλάκωση περιοδικότητας 2.4 \AA (με σφάλμα $\sim 0.04 \text{ \AA}$) η οποία αντιστοιχεί στην εξαγωνική δομή. Σημειώνουμε πως η μεγάλης τάξης περιοδικότητα αντιστοιχεί σε απόσταση περίπου δέκα εξαγώνων με σφάλμα $\sim 0.3 \text{ \AA}$. Στην μεγάλης τάξης περιοδικότητα των Moire δομών, σχηματίζεται ένα εξάγωνο το οποίο έχει σχεδόν τον ίδιο προσανατολισμό με την εξαγωνική δομή του γραφενίου. Επίσης, η μεγάλης κλίμακας αυλάκωση εμφανίζει ευρεία και ανεπαίσθητα ελάχιστα της τάξης των 0.04 \AA . Παρατηρούμε λοιπόν τα πειραματικά αποτελέσματα μέσω STM στις εικόνες 3-14 (a)-(d) ενώ το ζεύγος εικόνων 3-14(b)-(e) αποτελεί μια αντίστοιχη σχηματική αναπαράσταση. Με πράσινο χρώμα έχει σημειωθεί η μοναδιαία κυψελίδα του υποστρώματος Ir(111) και με διακεκομμένο κόκκινο-κίτρινο η εξαγωνική δομή του άνθρακα (Honeycomb). Το μπλέ χρώμα αντιστοιχεί σε ένα άλλου είδους πλέγμα το οποίο έχει προκύψει από προσεγγιστική ανάλυση, και τέλος με λευκό χρώμα έχει σημειωθεί η Moire δομή. Στο τρίτο ζεύγος εικόνων 3-14 (c)-(f) παρουσιάζεται η σχηματική ανάλυση των δύο περιπτώσεων μέσω επεξεργασίας. Το φαινομενικό ύψος των ατόμων του γραφενίου υποδεικνύεται από τα σημεία με την μεγαλύτερη φωτεινότητα, τα οποία σχηματίζουν το εξαγωνικό Honeycomb πλέγμα όπως αναφέρθηκε. Η περίπτωση της μηδενικής στρέψεως, έχει περιγραφεί σαν Moire δομή στην βιβλιογραφία⁷⁰ όταν οι διευθύνσεις του πλέγματος γραφενίου και εκείνες του μονοκρυσταλλικού υποστρώματος είναι ευθυγραμμισμένες.



Σχήμα 3-14 Εικόνες STM [8 nm x 8 nm] (a) Περιοχή μηδενικής στρέψεως σε πειραματικές συνθήκες $V_s = 0.3$ V και $I_t = 50$ nA (d) Περιοχή στρέψεως 30° σε πειραματικές συνθήκες $V_s = 0.2$ V και $I_t = 50$ nA
 Σχηματική αναπαράσταση [48 Å x 48Å] για το Ir(111) και το στρώμα γραφενίου σε στρέψη (b) Μηδενική (e) 30° σε σχέση με το υπόστρωμα
 Προσεγγιστική επεξεργασία των παραπάνω [8 nm x 8 nm] (c) & (f) όπου τα άτομα του γραφενίου αντιστοιχούν στις φωτεινότερες περιοχές, Το γραφένιο παρουσιάζεται με τη μορφή μιας εξαγωνικής δομής

Η ανάλυση σε ατομικό επίπεδο των περιοχών με στρέψη 30° παρουσιάζει μια περιπλοκότητα καθώς το γραφένιο σχηματίζει ένα δυσανάλογο επίστρωμα το οποίο προσεγγίζει την περιοδική δομή που βλέπουμε στην εικόνα 3-14(e). Η μοναδιαία κυψελίδα που προκύπτει από την σταθερά πλέγματος του γραφενίου (με κόκκινο και κίτρινο χρώμα), εμφανίζει μια στρέψη της τάξης 29.55° σε σχέση με την μοναδιαία κυψελίδα του υποστρώματος (πράσινος ρόμβος).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

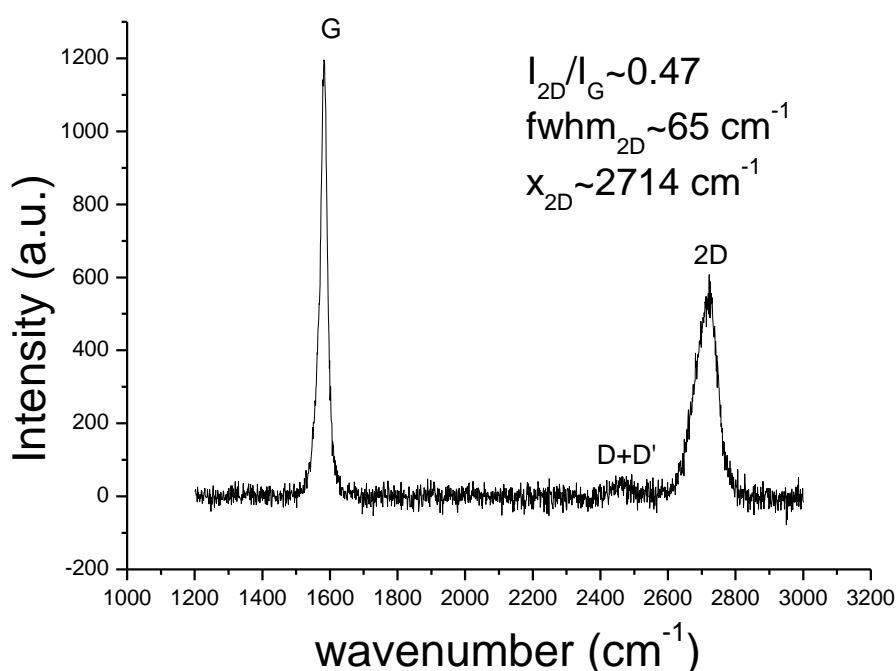
4.1 Ανάπτυξη γραφενίου σε υποστρώματα Rh(111)

Το Ρόδιο (Rh), αποτελεί ένα χημικό στοιχείο το οποίο εντάσσεται στην κατηγορία των ευγενών μετάλλων μετάβασης. Βρίσκεται στην ένατη ομάδα του περιοδικού πίνακα με ατομικό αριθμό $Z=45$ και χαρακτηρίζεται από κυβική κρυσταλλική δομή (FCC – Χωροκεντρωμένου τύπου). Η ηλεκτρονική του δομή είναι $[Kr] 4d^85s^1$ και η πλεγματική του σταθερά είναι $a=2.687 \text{ \AA}$. Παρουσιάζει παραμαγνητική συμπεριφορά καθώς και μεγάλη θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Για να έχουμε ένα καλό προσανατολισμό κατά την ανάπτυξη του γραφενίου χρησιμοποιήσαμε μονοκρυσταλλικά υποστρώματα Ροδίου Rh(111). Πολύ σημαντικός παράγοντας είναι το σημείο τήξης του (1964° C), γεγονός το οποίο μας επέτρεψε να φτάσουμε σε υψηλές θερμοκρασίες κατά την εναπόθεση. Αναπτύξαμε μία ποσότητα δειγμάτων γραφενίου σε Rh(111), μεταβάλλοντας κατά προτίμηση τις περιβαλλοντικές συνθήκες με σκοπό να παρατηρήσουμε την εξάρτησή τους με την ποιότητα και τα γενικότερα χαρακτηριστικά του υλικού. Στον πίνακα που ακολουθεί, έχουν καταγραφεί οι συνθήκες για ορισμένα δείγματα που παρασκευάστηκαν μέσω της χημικής εναπόθεσης ατμών.

| Δείγμα | Μείγμα Αερίων | | | T(° C) | t(min) | Ρυθμός Ψύξης (°C/min) |
|--------|------------------------|-----------|-----------------------|--------|--------|-----------------------|
| | CH ₄ (sccm) | Ar (sccm) | H ₂ (sccm) | | | |
| 1 | 12 | 100 | 100 | 975 | 12 | P.D. |
| 2 | 5 | 100 | 100 | 900 | 10 | 3 |
| 3 | 12 | 200 | 100 | 1000 | 10 | 60 |
| 4 | 8 | 100 | 100 | 1000 | 10 | 1 |
| 5 | 6 | 100 | 50 | 1000 | 10 | 0.5 |
| 6 | 5 | 0 | 100 | 1000 | 15 | 3 |

Το ανεπτυγμένο γραφένιο χαρακτηρίστηκε σε πρώτο στάδιο με φασματοσκοπία Raman. Όπως έχουμε αναφέρει, μέσω της συγκεκριμένης μεθόδου καθώς και από την ανάλυση των αποτελεσμάτων, μπορούμε να εξάγουμε συμπεράσματα σχετικά με τον δομικό χαρακτηρισμό του υλικού. Εφ'όσον μέσα από τις επαναλαμβανόμενες διαδικασίες εναπόθεσης καταφέραμε να έχουμε σχεδόν πλήρη κάλυψη του υποστρώματος από καλής ποιότητας γραφένιο, ακολούθησε ένας πλήρης κύκλος χαρακτηρισμού συμπεριλαμβάνοντας και άλλες πειραματικές μεθόδους. Το δείγμα το οποίο επιλέχθηκε ήταν το τρίτο του πίνακα. και παρασκευάστηκε σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης. Λόγω της παρελθοντικής χρήσης του εν λόγω υποστρώματος σε άλλες διαδικασίες εναπόθεσης, κρίθηκε απαραίτητη η διαδικασία της θερμικής ανόπτησης για τον καθαρισμό του. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν δύο κύκλοι ανόπτησης σε θερμοκρασία 900° C . Με τον τρόπο αυτό αναστρέφεται η οξείδωση της επιφάνειας του υποστρώματος και απομακρύνονται οι ακαθαρσίες από το περιβάλλον

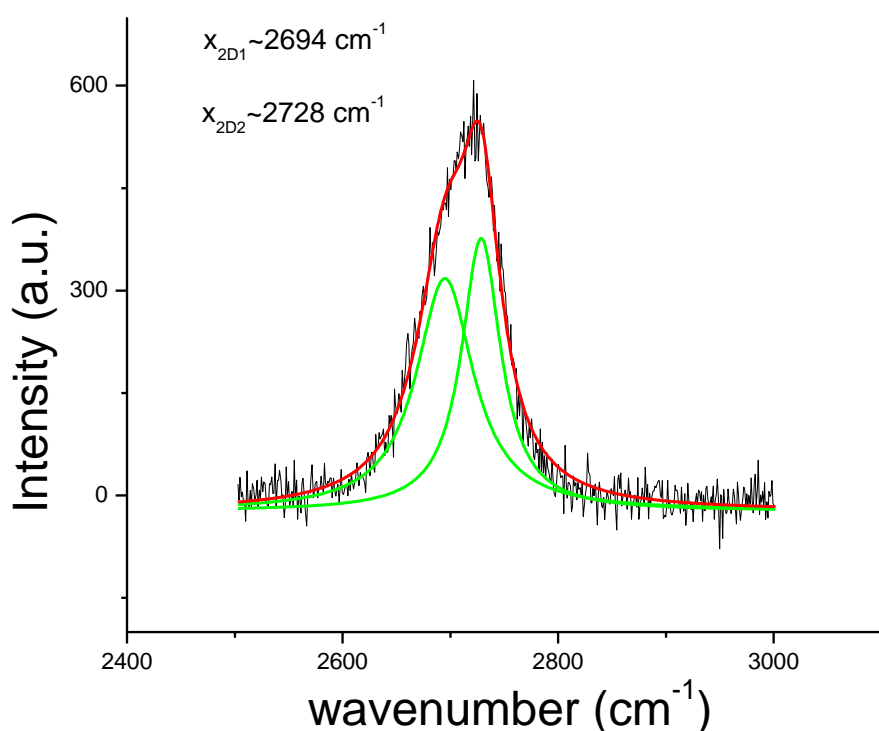
και το υλικό της προηγούμενης εναπόθεσης. Επίσης, με τον κατάλληλο χειρισμό κατά την ψύξη, προκαλούμε την διάχυση προς το εξωτερικό της επιφάνειας του άνθρακα που πιθανόν είχε εγκλωβιστεί στο υπόστρωμα λόγω της διαλυτότητας, όπως αναφέρθηκε. Στην συνέχεια ακολούθησε το στάδιο της ανάπτυξης του γραφενίου κατά την διάρκεια του οποίου, το υπόστρωμα έχει σημαντικό ρόλο στην διαδικασία της κατάλυσης. Έλαβε χώρα στην υψηλή θερμοκρασία των 1000° C. Σχετικά με την ροή των πρόδρομων αερίων, το μείγμα περιελάμβανε 12 sccm/min μεθάνιο (CH₄), 100 sccm/min υδρογόνο (H₂) καθώς και 200 sccm/min αργό (Ar). Ο χρόνος της εναπόθεσης ήταν 10 mins. Λόγω της διαλυτότητας του υποστρώματος σε άνθρακα (~0,89% άτομα άνθρακα στην θερμοκρασία των 1000° C) προτιμήσαμε ένα σχετικά γρήγορο ρυθμό ψύξης, της τάξης των 60° C ανα λεπτό ως την θερμοκρασία δωματίου. Ο χαρακτηρισμός του γραφενίου ξεκίνησε όπως έχουμε αναφέρει με φασματοσκοπία Raman, με σκοπό να λάβουμε πληροφορίες σχετικά με την ποιότητα και τον αριθμό των layers. Οι επαναλαμβανόμενες μετρήσεις σε πολλά και διαφορετικά σημεία της επιφάνειας του δείγματος υποδεικνύουν την σχεδόν πλήρη κάλυψη του υποστρώματος. Από το πλήθος μετρήσεων προσομοιώσαμε τα αποτελέσματά μας και λάβαμε μια σειρά γραφημάτων.



Σχήμα 4-1 Γράφημα Raman για γραφένιο AB-Stacking δομής σε Rh(111)

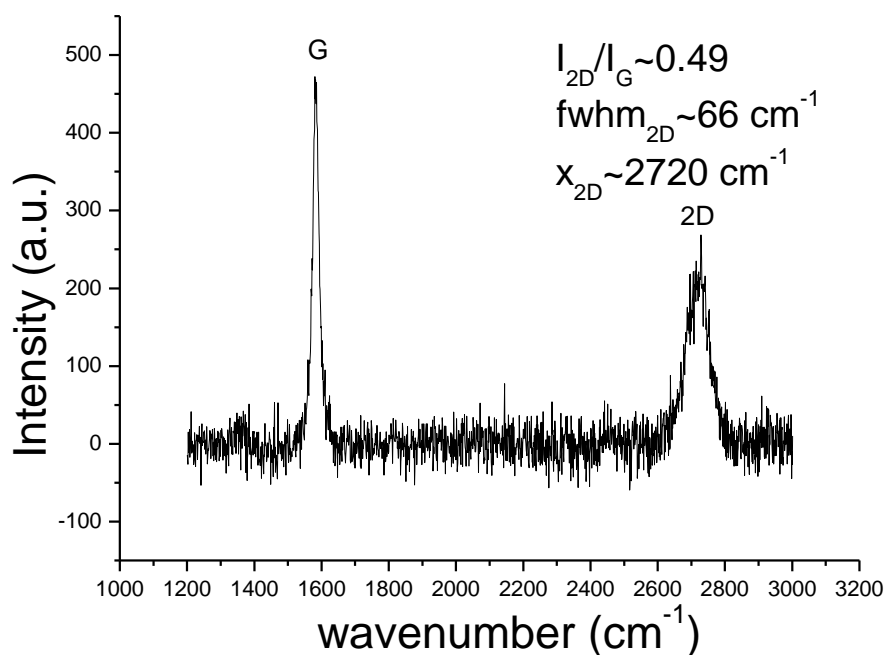
Παρατηρώντας το παραπάνω γράφημα, μπορούμε κατ'αρχήν να εκτιμήσουμε πως το δείγμα μας είναι καλής ποιότητας και χωρίς ατέλειες (Defects) κάτι το οποίο προκύπτει από την απουσία της D κορυφής (η οποία υπο διαφορετικές συνθήκες θα εμφανιζόταν στα αριστερά της G κορυφής). Λαμβάνοντας υπ'όψιν τον λόγο I_{2D}/I_G (~0.47) και σε συνδυασμό με το εύρος στο μέσον της 2D κορυφής (FWHM~65 cm⁻¹), συμπεραίνουμε πως πρόκειται για γραφένιο λίγων στρωμάτων (Multilayer Graphene

– MLG). Απο βιβλιογραφικές αναφορές σε παρόμοια συστήματα, θεωρούμε πως έχουμε τουλάχιστον 4-5 στρώματα γραφένιου AB-Stacking δομής. Στο γράφημα που ακολουθεί παρουσιάζεται η 2D κορυφή του φάσματος, η οποία μέσω της ανάλυσης με δύο Λορεντζιανές οδηγείται σε ένα ζεύγος δύο νέων κορυφών 2D₁-2D₂ οι οποίες εντοπίζονται στα σημεία $X_{2D_1} \sim 2694 \text{ cm}^{-1}$ και $X_{2D_2} \sim 2728 \text{ cm}^{-1}$.



Σχήμα 4-2 Ανάλυση της 2D κορυφής με δύο Λορεντζιανές για AB-Stacking γραφένιο λίγων στρωμάτων

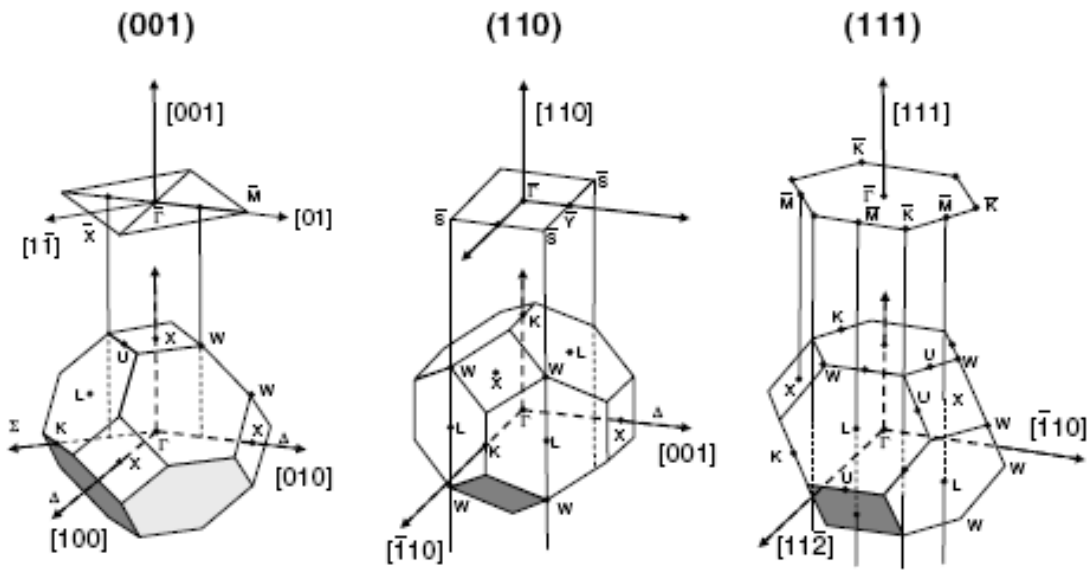
Το παρακάτω γράφημα αναπαριστά τις πειραματικές μας μετρήσεις απο ένα άλλο σημείο της επιφάνειας του δείγματος. Η απουσία ατελειών επιβεβαιώνεται και σε αυτήν την περίπτωση όπως και παραπάνω. Σε αυτήν την περίπτωση η 2D κορυφή δεν ήταν δυνατον να αναλυθεί με δύο Λορεντζιανές ή μπορούμε να πούμε πως το νέο ζεύγος των αναμενόμενων κορυφών δεν παρουσίαζε διαφορές στην ένταση και επομένως συμπίπτουν. Στο συγκεκριμένο σημείο της επιφάνειας, έχει αναπτυχθεί non-AB/turbostatic γραφένιο. Λόγω του ελαφρώς μεγαλύτερου ποσοστού των μετρήσεων που αντιστοιχούν την συγκεκριμένη δομή ανάπτυξης, συμπεραίνουμε πως η AB-Stacking δομή εμφανίζεται σε λιγότερα σημεία της επιφάνειας. Ανεξαρτήτου δομής και τρόπου ανάπτυξης, το γραφένιο δεν παρουσιάζει ατέλειες.



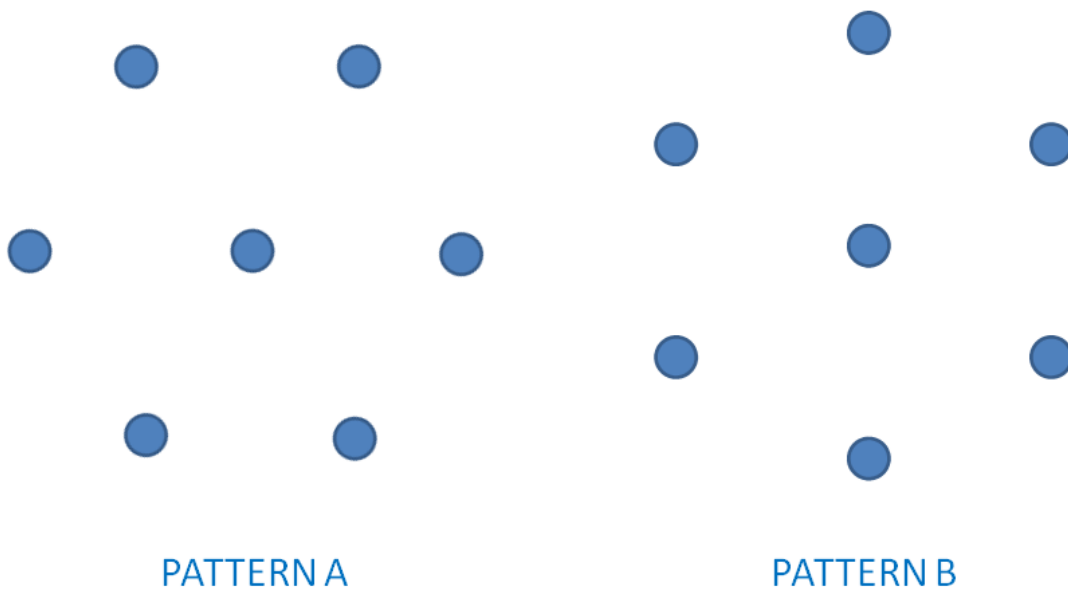
Σχήμα 4-3 Γράφημα Raman για γραφένιο Turbostratic δομής σε Rh(111)

Ο προσανατολισμός του γραφενίου σε σχέση με το υπόστρωμα ελέγχθηκε μέσω της πειραματικής μεθόδου RHEED. Όπως έχουμε αναφέρει, τα αποτελέσματα που λαμβάνουμε μέσω αυτής της τεχνικής είναι στον αντίστροφο χώρο. Για την ερμηνεία των εικόνων, θα πρέπει να λάβουμε υπ'όψιν τον σχηματισμό της πρώτης ζώνης Brillouin και τις διευθύνσεις υψηλής συμμετρίας για την κυβική κρυσταλλική δομή (FCC – Χωροκεντρωμένου τύπου). Όπως παρατηρούμε στο παρακάτω σχήμα, στον ανάστροφο χώρο η πρώτη ζώνη Brillouin για την FCC κρυσταλλική συμμετρία στην διεύθυνση (111), σχηματίζει ένα εξάγωνο. Συμπεραίνουμε λοιπόν, πως στην μέθοδο της περίθλασης ανακλώμενων ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (RHEED), το σήμα που αποτυπώνεται στην οθόνη της διάταξης έχει εξέλθει διαμέσου μιας εκ των διευθύνσεων υψηλής συμμετρίας ΓΚ ή ΓΜ όπως έχουν αναφερθεί.

Για λόγους ευκολίας, η διεύθυνση $[11\bar{2}]$ ορίζεται ως Pattern B και αντίστοιχα η $[\bar{1}10]$ ως Pattern A. Οι κροσοί (steaks) των τελικών αποτελεσμάτων τοποθετούνται σε διαφορετική θέση ανάλογα την περίπτωση, δίνοντας με αυτόν τον τρόπο πληροφορίες για τον προτιμητέο προσανατολισμό του υλικού σε σχέση με το υπόστρωμα. Μέσω των εικόνων RHEED, μπορούμε να δούμε την αντιστοιχία των πλεγματικών σταθερών για το γραφένιο και το υπόστρωμα και να συμπεράνουμε την ευθυγράμμιση στις διευθύνσεις υψηλής συμμετρίας.



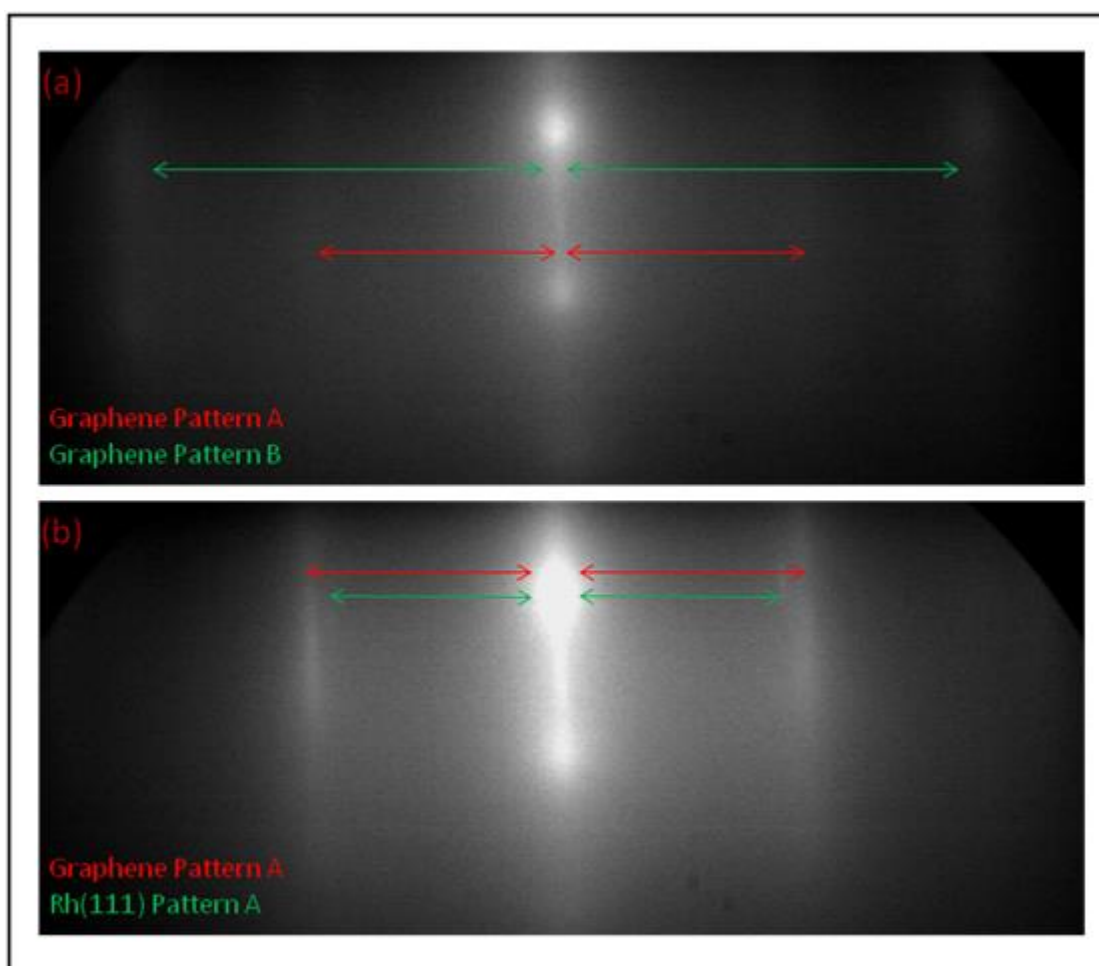
Σχήμα 4-4 Σχηματική αναπαράσταση της πρώτης ζώνης Brillouin για την FCC κρυσταλλική συμμετρία στην διεύθυνση (111). Οι διευθύνσεις $[11\bar{2}]$ και $[\bar{1}10]$ χρησιμεύουν στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων που προκύπτουν μέσω του RHEED χαρακτηρισμού της επιφάνειας



Σχήμα 4-5 Σχηματική αναπαράσταση των διευθύνσεων που χρησιμοποιούνται στην ερμηνεία των RHEED αποτελεσμάτων $[\bar{1}10]$ -Pattern A και $[11\bar{2}]$ -Pattern B

Το δείγμα αρχικά εισήλθε στον θάλαμο υπερυψηλού κενού (MBE-UHV) όπου υπέστη θερμική ανόπτηση στους 450 E και για χρονική διάρκεια 5 min. Το στάδιο της ανόπτησης λαμβάνει χώρα πριν την έναρξη του χαρακτηρισμού για να απομακρυνθούν ο ανεπιθύμητος άνθρακας και οξυγόνο που ενδεχεται να επηρεάσουν την διακριτική ικανότητα και γενικότερη ευαισθησία της πειραματικής διάταξης.

Στο ακόλουθο σχήμα παρατηρούμε ορισμένα ενδεικτικά αποτελέσματα που προέκυψαν απο τον RHEED χαρακτηρισμό. Πιστοποιήθηκε η αντιστοιχία των κροσσών και για τις δύο εικόνες. Συγκεκριμένα και για την εικόνα 4-6(a), ανιχνεύονται και οι δύο διευθύνσεις του γραφενίου στην ίδια μέτρηση. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει πως το υλικό που έχει αναπτυχθεί, δεν αποτελείται απο μια ενιαία περιοχή και για αυτό το λόγο η διαφορά στον προσανατολισμό εμφανίζεται μέσω των δύο διευθύνσεων οι οποίες έχουν διαφορά 30° μεταξύ τους όπως είδαμε στα σχήματα 4-4 και 4-5 για την αναπαράσταση της πρώτης ζώνης Brillouin για την FCC κρυσταλλική συμμετρία στην διεύθυνση (111).



Σχήμα 4-6 Εικόνες RHEED για multilayer γραφενίου σε υπόστρωμα Rh(111) ως προς τις διευθύνσεις (a) $[11\bar{2}]$ και (b) $[\bar{1}10]$

Στην αντίστοιχη εικόνα 4-6(b) για την διεύθυνση υψηλής συμμετρίας $[\bar{1}10]$, οι αποστάσεις των κροσσών αντιστοιχούν τόσο στο ανεπτυγμένο γραφένιο όσο και στο μονοκρυσταλλικό υπόστρωμα Rh(111). Επειδή βρισκόμαστε σε συνθήκες αντίστροφου χώρου, οι πλεγματικές αποστάσεις του υποστρώματος εντοπίζονται σε μικρότερες αποστάσεις σε σχέση με εκείνες του γραφενίου. Στην συγκεκριμένη εικόνα ωστόσο δεν ανιχνεύουμε κάποιο μη αναμενόμενο σήμα και μπορούμε να πούμε πως το γραφένιο είναι καλώς προσανατολισμένο με το υπόστρωμα.

Η ηλεκτρονική δομή του γραφενίου και συγκεκριμένα η δομή των ενεργειακών του ζωνών μελετήθηκε με την μέθοδο ARPES σε θερμοκρασία δωματίου. Χρησιμοποιήθηκε ένας σφαιρικός αναλυτής SPECS 100 mm εξοπλισμένος με μια κάμερα 2D CCD. Για την ηλεκτρονιακή διέγερση χρησιμοποιήθηκε μία δέσμη (Ηλίου- Ιωδίου) He-I με ενέργεια φωτονίων ~ 21.22 eV. Για την εκάστοτε αζιμουθιακή γωνία ϕ του δείγματος, η πολική γωνία θ μεταβαλλόταν μεταξύ 0° και 76° με βήμα της τάξης 1° και γωνία παρατήρησης 29.5° .

Χρησιμοποιήσαμε τις παρακάτω σχέσεις για τον υπολογισμό των \bar{K}_{Rh} και \bar{K}_{Gr} :

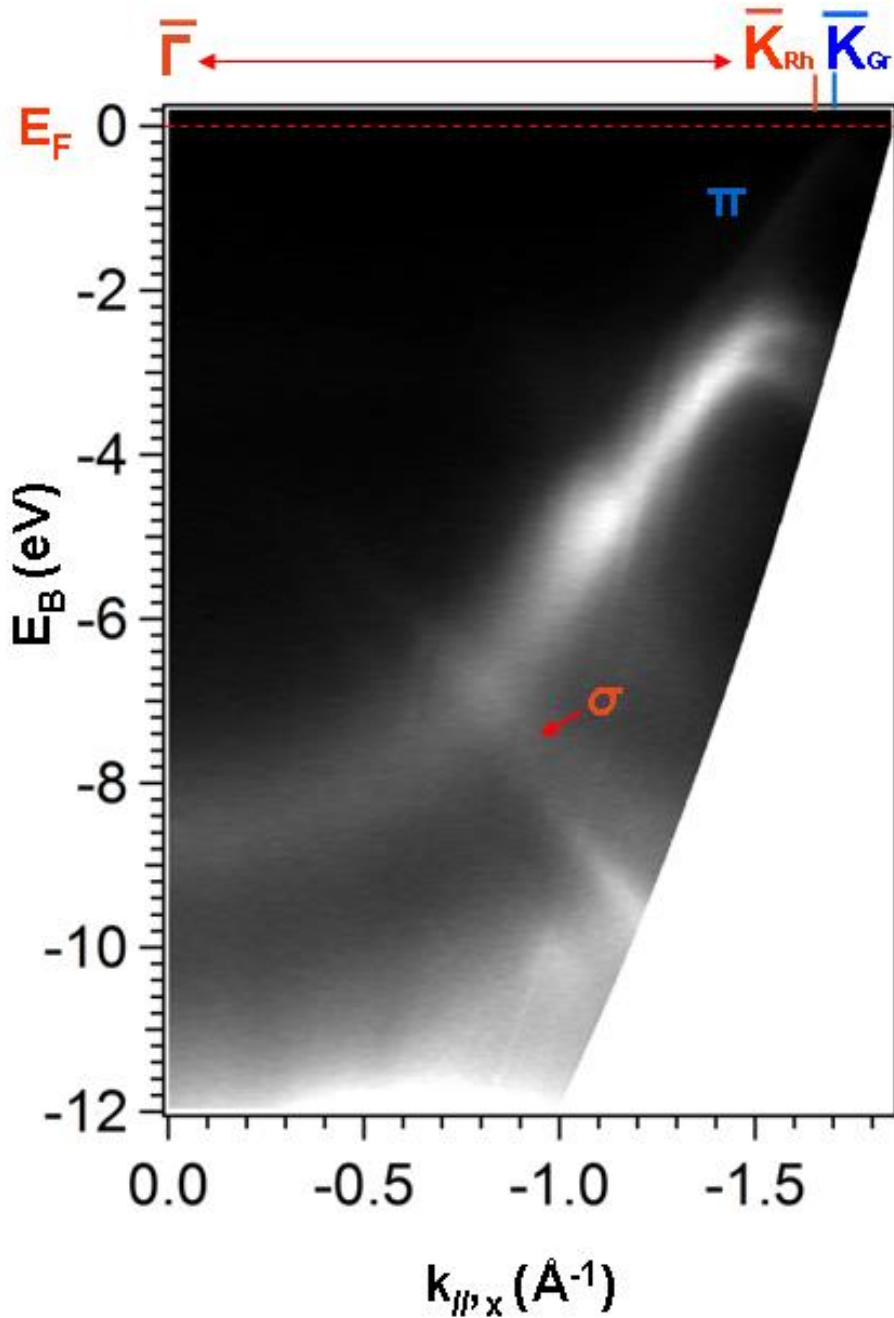
- $\Gamma K_{Gr} = \frac{4\pi}{3a_0} = 1.7027 \text{ \AA}^{-1}$, όπου $a_0 = 2.46 \text{ \AA}$ η πλεγματική σταθερά του γραφενίου
- $\Gamma K_{Rh(111)} = \frac{4\pi}{3a_0} = 1.56 \text{ \AA}^{-1}$, όπου $a_0 = 2.687 \text{ \AA}$ η πλεγματική σταθερά του Rh(111)

Με παρόμοιο τρόπο υπολογίζουμε αντίστοιχα και τα ΓM_{Gr} και $\Gamma M_{Rh(111)}$ ως εξής :

- $\Gamma M_{Gr} = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a_0} = 1.4746 \text{ \AA}^{-1}$
- $\Gamma M_{Rh(111)} = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a_0} = 1.35 \text{ \AA}^{-1}$

Στο παρακάτω φάσμα απεικονίζεται η δομή της ζώνης σθένους για το σύστημά μας κατα μήκος της ΓΚ κατεύθυνσης της ζώνης Brillouin. Διακρίνουμε τις χαρακτηριστικές ζώνες (π και σ), με την σ ζώνη να παρουσιάζει διασπορά απο την τιμή των 4 eV η οποία εκτείνεται προς τα κάτω μέχρι κατα μήκος της ΓΚ διεύθυνσης. Η π ζώνη αντίστοιχα εμφανίζει διασπορά απο την τιμή των 8.5 eV με κατεύθυνση προς τα πάνω έως το επίπεδο Fermi στην τιμή των 1.7027 \AA^{-1} όπου και σχηματίζεται ο κώνος Dirac στο σημείο K_{Gr} .

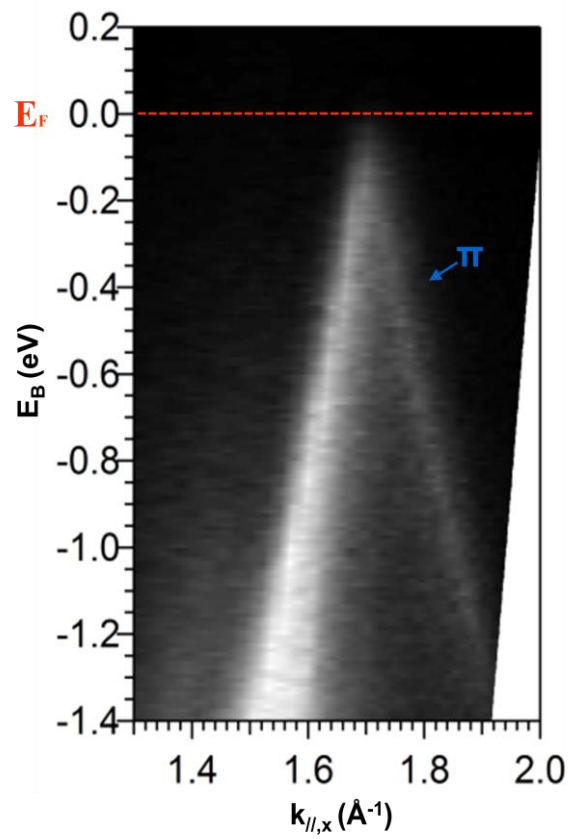
Στο σχήμα που ακολουθεί, παρατηρούμε πως ενώ ο κώνος Dirac εκτείνεται ως το σημείο K_{Gr} , στο φάσμα μας έχει ανιχνευθεί η ενεργειακή διασπορά του γραφενίου κυρίως ως προς την διεύθυνση υψηλής συμμετρίας ΓΜ. Η παρουσία των δύο συνεισφορών οφείλεται στην ύπαρξη περιοχών με δύο διαφορετικούς προσανατολισμούς που οδηγούν στον σχηματισμό δύο κλάδων.



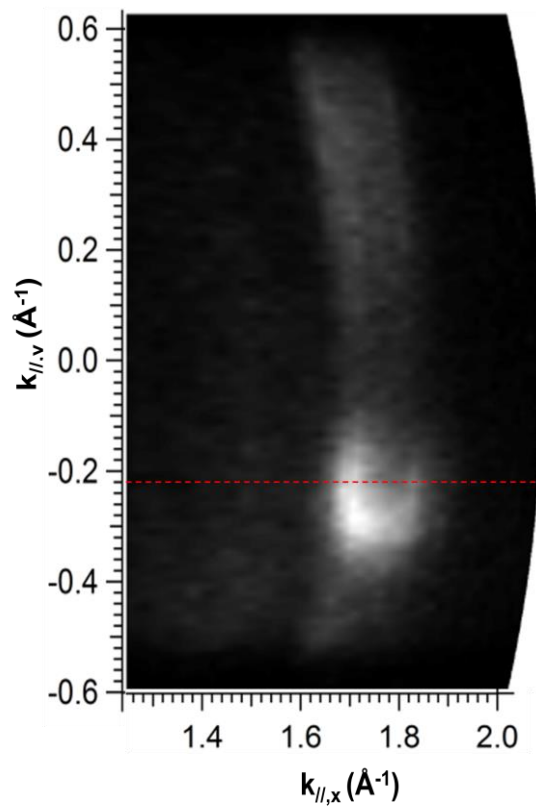
Σχήμα 4-7 Φάσμα ARPES ενεργειακής διασποράς για γραφένιο σε Rh(111)

Στο σχήμα 4-8 παρατηρούμε λεπτομερώς την αναλυτική ενεργειακή διασπορά του συστήματος Gr/Rh(111), γύρω από το σημείο K_{Gr} . Η συνεισφορά που οφείλεται στην παρουσία περιοχών γραφενίου διαφορετικού προσανατολισμού, παρ'ότι δεν είναι πολύ ισχυρή, είναι καθαρά εμφανής στο σχήμα 4-9, όπου βλέπουμε την κάτοψη του κώνου Dirac. Παρατηρούμε ότι σε διαφορετικές θέσεις κάθετων γωνιών εμφανίζεται ένας τύπος θορύβου σε σχήμα τόξου.

Ο ARPES χαρακτηρισμός βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα RHEED που παρουσιάστηκαν, επιβεβαιώνοντας την ύπαρξη περιοχών με δύο διαφορετικούς προσανατολισμούς σε σχέση με το υπόστρωμα.



Σχήμα 4-8 Φάσμα ARPES της E_B (eV) συναρτήσει του $k_{//y}$ (\AA^{-1})

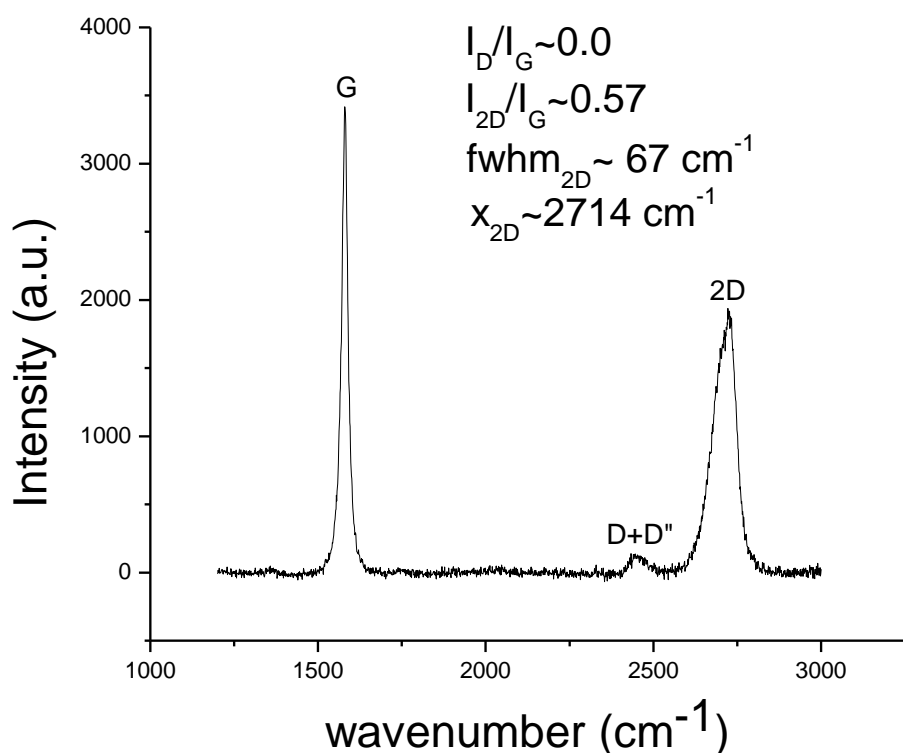


Σχήμα 4-9 Φάσμα ARPES για την κάτοψη του κώνου Dirac

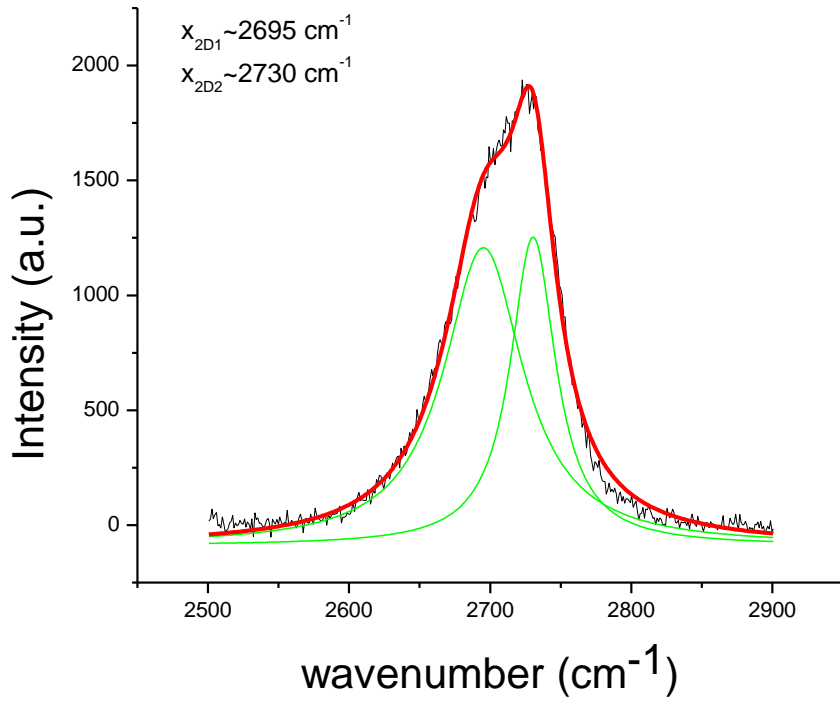
Με σκοπό την εκτενέστερη μελέτη της ανάπτυξης γραφενίου σε μονοκρυσταλλικό Rh(111), προχωρήσαμε στον χαρακτηρισμό και του τελευταίου δείγματος που αναπτύχθηκε (no. 6). Όπως φαίνεται στον πίνακα, χρησιμοποιήθηκε λιγότερη ποσότητα μεθανίου ($\text{CH}_4=5$ s.c.c.m.), καθώς και χαμηλότερος ρυθμός ψύξης από την θερμοκρασία εναπόθεσης στην θερμοκρασία δωματίου ($3^\circ/\text{sec.}$).

Παρατηρήσαμε ότι με την επαναλαμβανόμενη χρήση συγκεκριμένου υποστρώματος σε διαδικασίες εναπόθεσης, ένα ποσοστό άνθρακα εγκλωβίζεται στο εσωτερικό του (λόγω της υψηλής διαλυτότητας), με αποτέλεσμα την συγκέντρωση περισσότερου υλικού σε σχέση με το αναμενόμενο. Εντούτοις, ο περαιτέρω χαρακτηρισμός έδωσε ενδιαφέροντα αποτελέσματα εν συγκρίσει με τις προηγούμενες μετρήσεις.

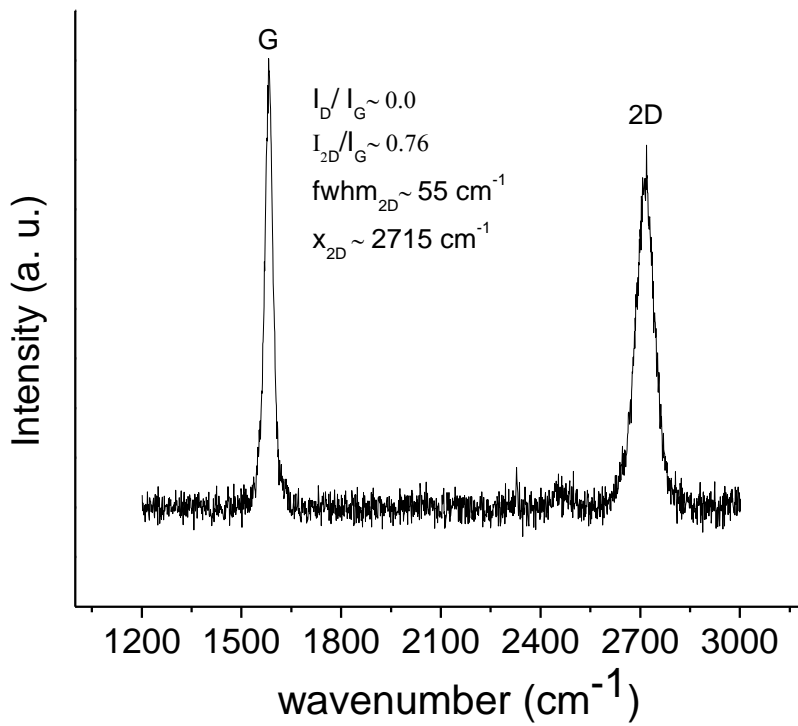
Τα φάσματα Raman, ήταν παρόμοια με την περίπτωση του προηγούμενου δείγματος και έδειχναν ένα multilayer δείγμα χωρίς ατέλειες. Στο μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας υπάρχει AB-Stacking ανάπτυξη ενώ σε ορισμένες μετρήσεις λάβαμε φάσματα που αντιστοιχούν σε non-AB/twisted ή Turbostratic γραφένιο. Ακολουθούν κάποια αντιπροσωπευτικά φάσματα για την κάθε περίπτωση.



Σχήμα 4-10 Γράφημα Raman για γραφένιο (Multilayer) AB-Stacking δομής σε Rh(111)

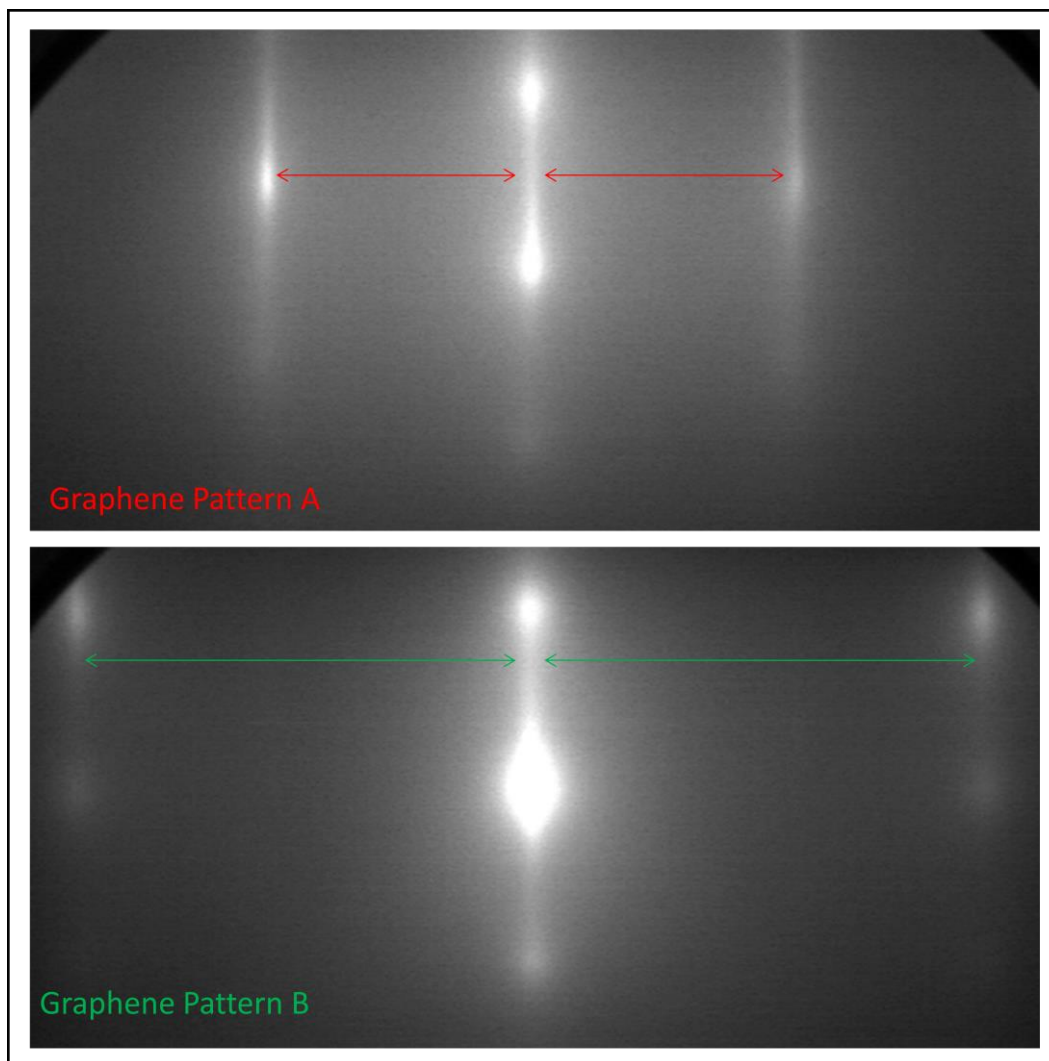


Σχήμα 4-11 Ανάλυση της 2D κορυφής με δύο Λορεντζιανές για το σχήμα 4-10



Σχήμα 4-12 Γράφημα Raman για γραφένιο Turbostratic δομής σε Rh(111)

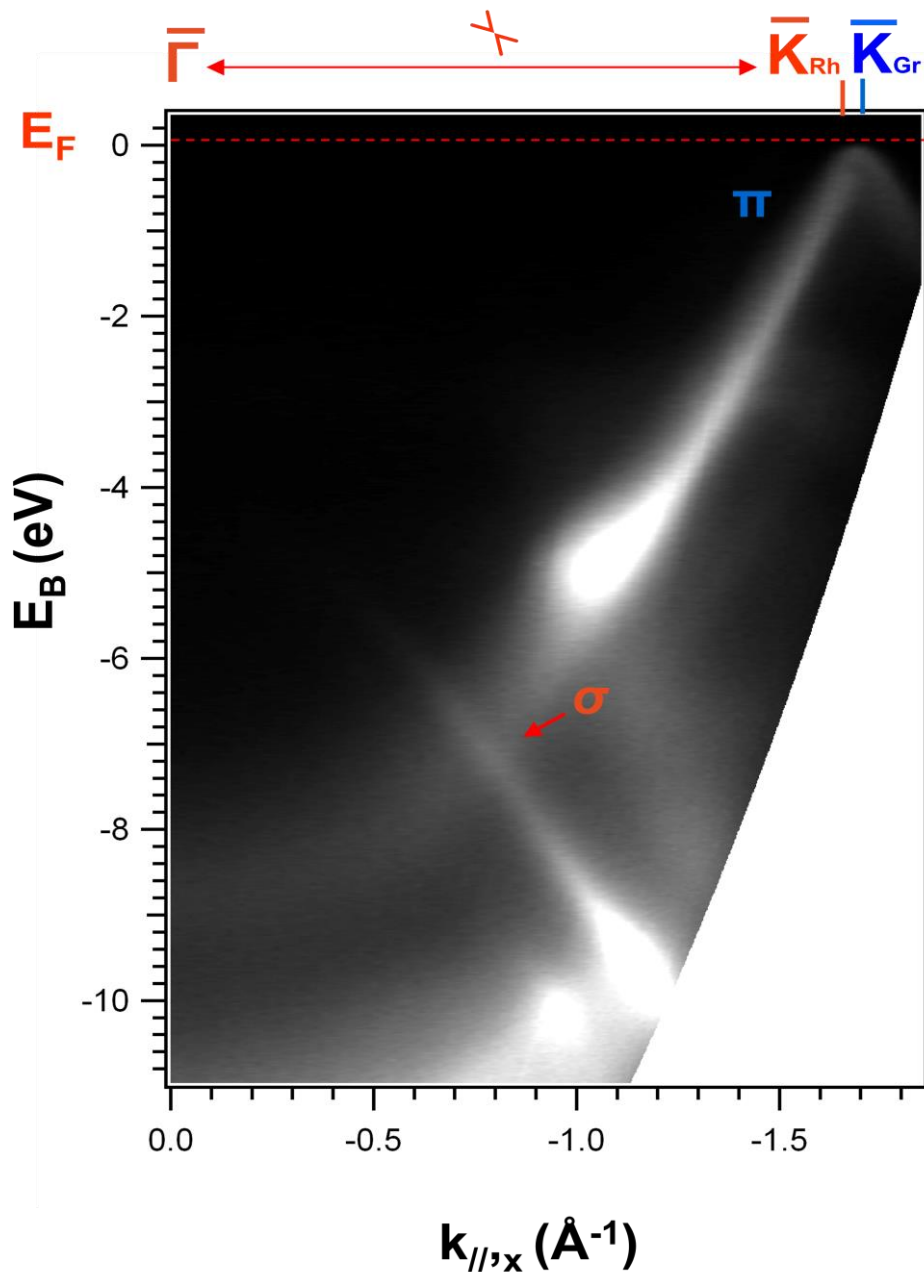
Το υπο μελέτη δείγμα εισήλθε αρχικά στον θάλαμο M.B.E. όπου έλαβε χώρα μια ακόμα διαδικασία ανόπτησης σε θερμοκρασία 400 E και για διάρκεια 10 λεπτών. Με αυτόν τον τρόπο απομακρύνθηκε η όποια πρόσμιξη υπήρχε στην επιφάνεια που ενδεχομένως να προήλθε απο την επαφή με την ατμόσφαιρα. Τα πειραματικά αποτελέσματα του RHEED χαρακτηρισμού (Σχήμα 4-13), δείχνουν πως το συγκεκριμένο δείγμα παρουσιάζει ένα πολύ καλύτερο προσανατολισμό του γραφενίου σε σχέση με το μονοκρυσταλλικό υπόστρωμα. Η ΓΚ διεύθυνση του γραφενίου είναι ευθυγραμμισμένη με την ΓΚ διεύθυνση του Rh(111), γεγονός που επιβεβαιώνει την πολύ καλή επιταξιακή ανάπτυξη.



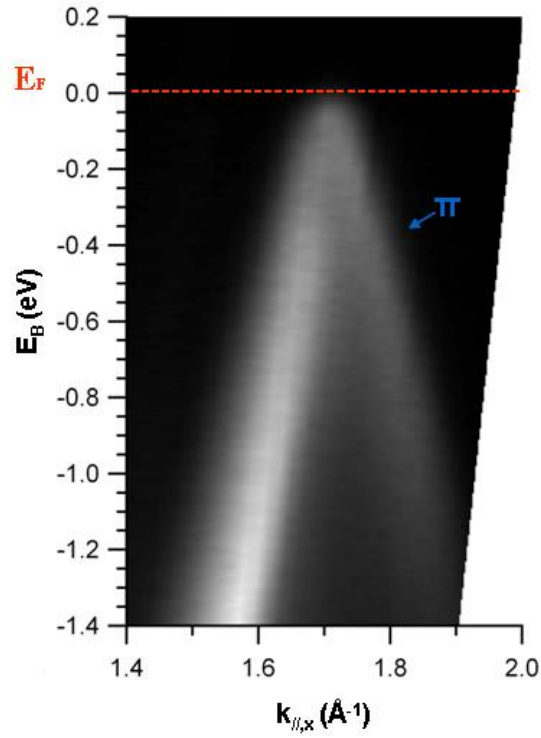
Σχήμα 4-13 Εικόνες Rheed για multilayer γραφενίου σε υπόστρωμα Rh(111) ως προς τις διευθύνσεις $[11\bar{2}]$ και $[\bar{1}10]$

Το συγκεκριμένο δείγμα επιδεικνύει ένα πολύ καλύτερο προσανατολισμό γεγονός που επιβεβαιώνεται και απο την μορφή των ψηλών και λεπτών κροσών περίθλασης. Παρατηρούμε την παρουσία ορισμένων πιο έντονων σημείων (spots) και στις δύο διευθύνσεις υψηλής συμμετρίας. Τα σημεία αυτά υποδεικνύουν ελαφρώς

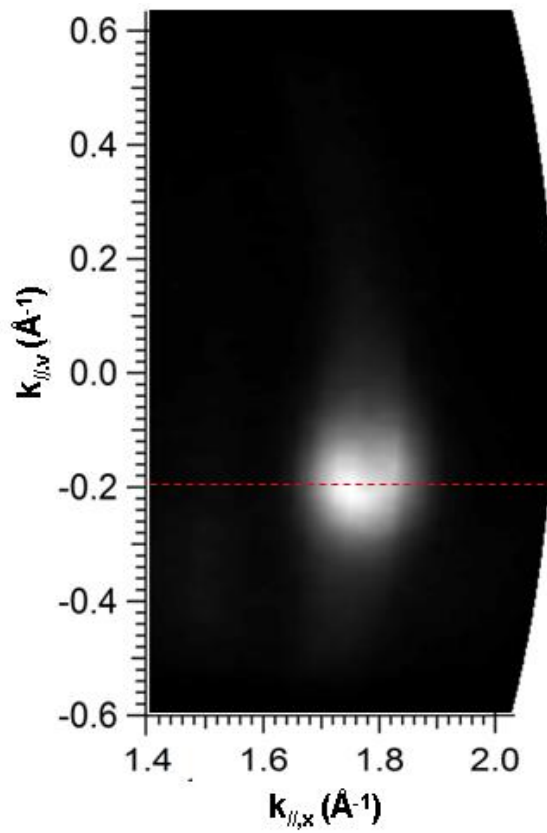
ανομοιογενή τοπογραφία του δείγματός μας, πρόκειται δηλαδή μια multilevel-stepped επιφάνεια.^{71 72 73} Στο παρακάτω φάσμα απεικονίζεται η δομή της ζώνης σθένους για το σύστημά μας κατα μήκος της ΓΚ διεύθυνσης της ζώνης Brillouin για το υπόστρωμα. Οι χαρακτηριστικές ζώνες (π και σ), εκτείνονται με τον ίδιο τρόπο με την π ζώνη να εμφανίζει διασπορά με κατεύθυνση προς τα πάνω έως το επίπεδο Fermi στην τιμή των 1.7027 \AA^{-1} όπου και σχηματίζεται ο κώνος Dirac στο σημείο K_{Gr} . Ο κώνος Dirac είναι πολύ πιο ευδιάκριτος σε σχέση με εκείνον του δείγματος που προηγήθηκε. Επίσης σε αυτήν την περίπτωση εμφανίζεται ως ισχυρότερη η συνεισφορά ως προς την διεύθυνση υψηλής συμμετρίας ΓΚ.



Σχήμα 4-14 Φάσμα A.R.P.E.S ενεργειακής διασποράς για γραφένιο σε Rh(111) όπου έχουμε τον σχηματισμό του κώνου Dirac στο επίπεδο Fermi



Σχήμα 4-15 Φάσμα ARPES E_B (eV) / $k_{//y}$ (\AA^{-1}) όπου φαίνεται η αναλυτική ενεργειακή διασπορά του συστήματος γύρω από το σημείο K_G .

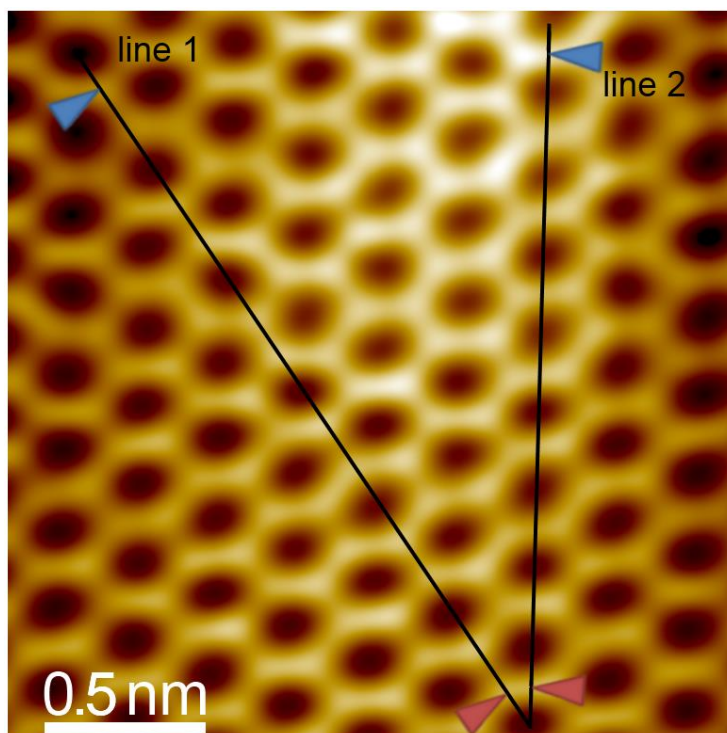


Σχήμα 4-16 Η κάτοψη του κώνου Dirac όπου παρατηρούμε ότι σε διαφορετικές θέσεις κάθετων γωνιών δεν εμφανίζεται θορύβος.

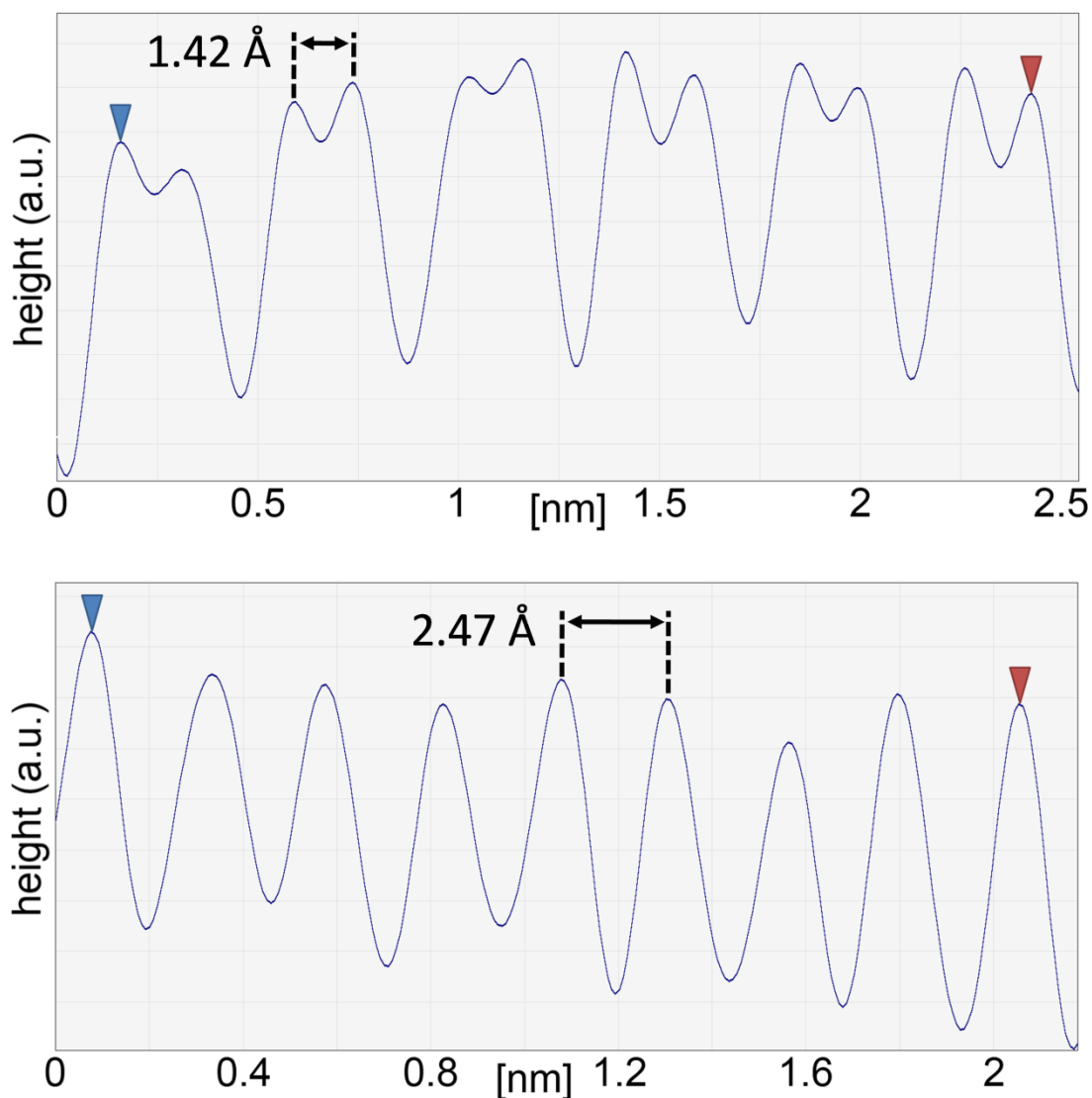
Παρατηρούμε επίσης πως η ενεργειακή διασπορά που οδηγεί στον σχηματισμό του κώνου Dirac είναι ελαφρώς παραβολική ειδικά μετά το K_{Gr} . Υποδεικνύεται πως στο μεγαλύτερο ποσοστό του, το γραφένιο παρουσιάζει AB-stacking ανάπτυξη⁷⁴, καθώς και η ύπαρξη εσωτερικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των στρωμάτων. Στο ακόλουθο φάσμα παρατηρούμε την αναλυτική ενεργειακή διασπορά του συστήματος γύρω από το σημείο K_{Gr} . Στην συνέχεια και εφ'όσον λάβαμε πληροφορίες για την ηλεκτρονική δομή του γραφενίου, προχωρήσαμε στον χαρακτηρισμό του υλικού μέσω της μεθόδου S.T.M. (Scanning Tunneling Microscopy) με σκοπό την μελέτη της κρυσταλλογραφικής του δομής. Τα πειραματικά μας αποτελέσματα ελήφθησαν από μια σειρά μετρήσεων σε διάφορα σημεία της επιφάνειας του υλικού. Σχετικά με την ανάπτυξη του γραφενίου, τα στοιχεία δείχνουν ότι :

- Έχουμε μια πολύ καλή επιφάνεια και οι πειραματικές μας μετρήσεις παρουσιάζουν μικρή αναλογία σήματος/θορύβου
- Επίσης, επιβεβαιώνεται ότι έχουμε σχεδόν πλήρη κάλυψη του υποστρώματος με γραφένιο καλής ποιότητας, γεγονός που συνάδει με τον χαρακτηρισμό της φασματοσκοπίας Raman.
- Το εκτιμώμενο μήκος δεσμού (1.42 \AA) καθώς και η πειραματική σταθερά πλέγματος (2.465 \AA) βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με τις αντίστοιχες θεωρητικές τιμές .

Τα παραπάνω προκύπτουν αναλύοντας τις εικόνες S.T.M. που ακολουθούν στην συνέχεια.



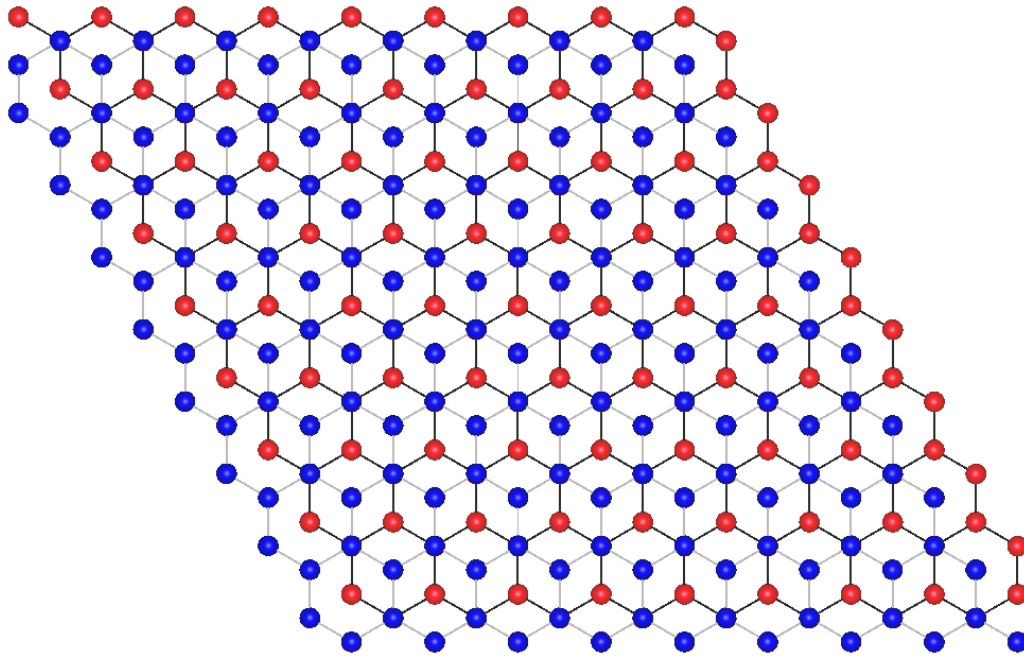
Σχήμα 4-17 Υψηλής ανάλυσης πειραματική εικόνα S.T.M. [$2.00 \times 2.00 \text{ nm}$] όπου παρατηρείται η κρυσταλλογραφική δομή της επιφάνειας σε ατομική κλίμακα



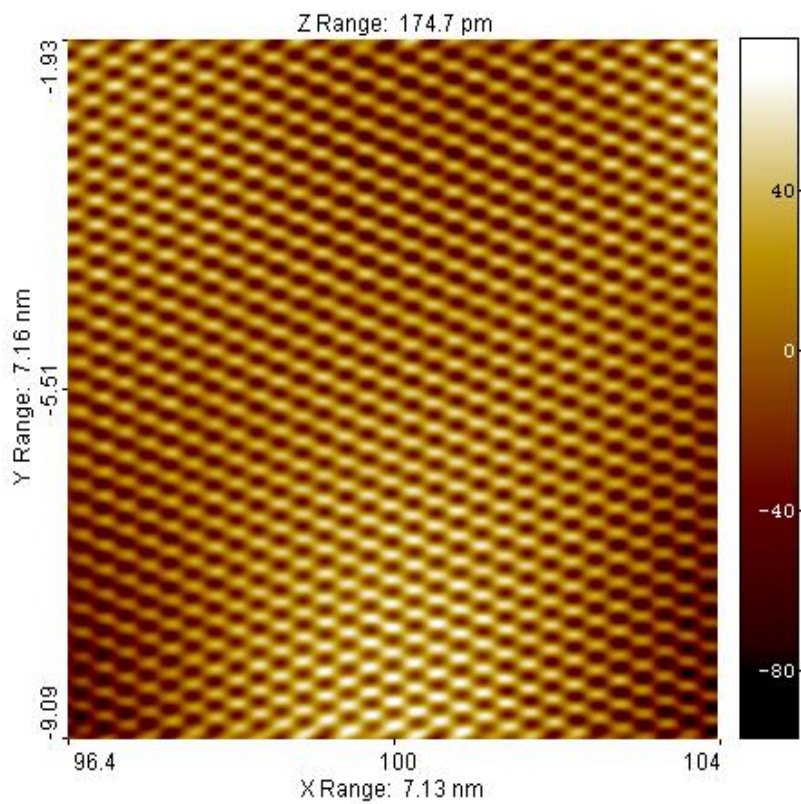
Σχήμα 4-18 Τα line scans του προηγούμενου σχήματος όπου υπολογίζεται πειραματικά το μήκος δεσμού και η σταθερά πλέγματος

Οι πειραματικές μας μετρήσεις ελήφθησαν σε συνθήκες $I=1.80$ nA και $V=300$ mV, ενώ ανάλυση των αποτελεσμάτων έγινε μέσω του υπολογιστικού πακέτου SPIP™, το οποίο χρησιμοποιείται εκτενώς στην επεξεργασία δεδομένων αυτού του τύπου. Ο μετασχηματισμός Fourier μας βοηθά να απομακρύνουμε τον ανεπιθύμητο θόρυβο που μπορεί να εμφανιστεί σε σημεία. Στην περίπτωση μας δεν είχαμε κάποια δραστηκή αλλαγή διότι το σήμα μας ήταν πολύ καλό εξ'αρχής. Παρ'όλα αυτά χρησιμοποιήσαμε ορισμένα φίλτρα για να έχουμε μια καλύτερη ομοιομορφία. Στην πλειονοψηφία των αποτελεσμάτων μας, έχουμε AB-Stacking γραφένιο σε συμφωνία με τις προηγούμενες μεθόδους χαρακτηρισμού. Εντούτοις, συναντάται επίσης η Twisted/Turbostratic ανάπτυξη και μάλιστα στην ίδια περιοχή σάρωσης. Αυτή η «αυθόρμητου» τύπου μετάβαση συναντάται σε προηγούμενες μελέτες⁷⁵, όπως έχουμε αναφέρει. Εφ'όσον το ανώτερο στρώμα γραφενίου και η ακίδα έχουν ένα είδος

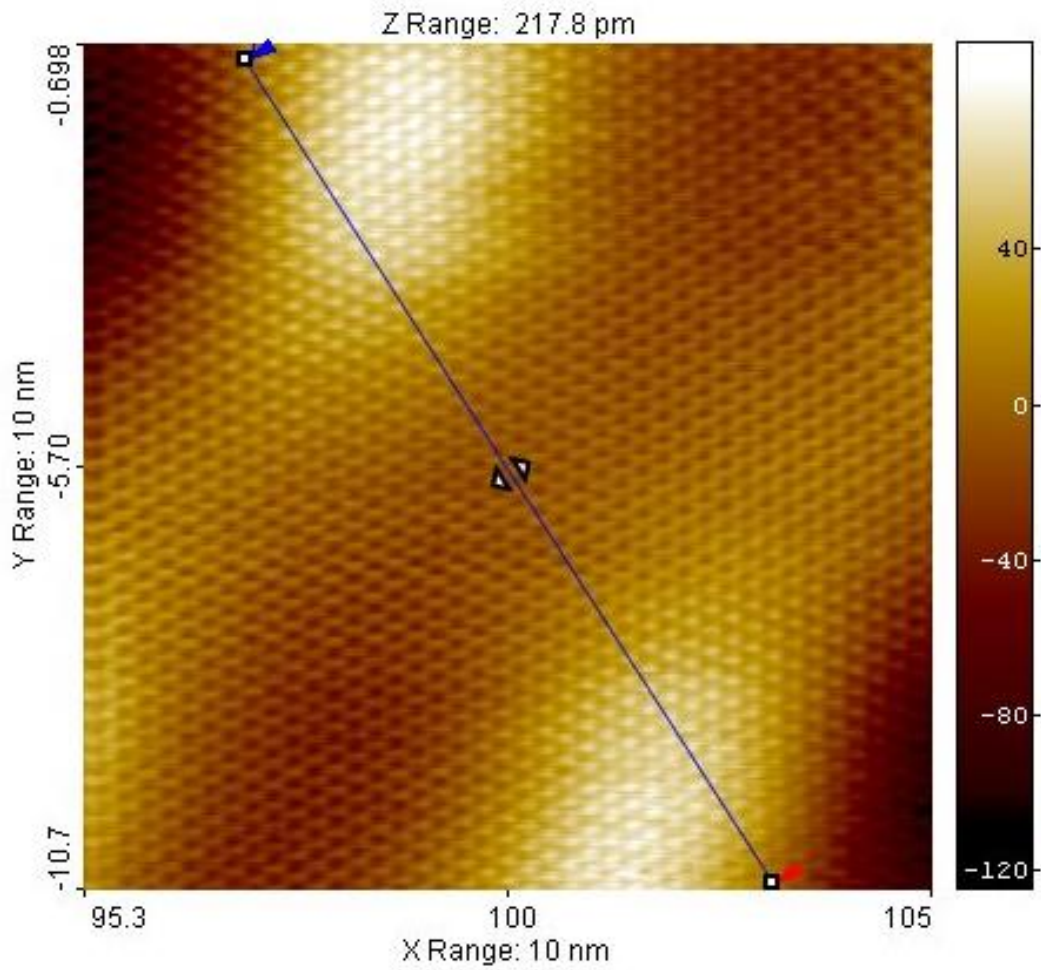
επαφής (παρ'όλο ότι βρίσκονται σε απόσταση) λόγω του έργου εξόδου, η μετάβαση μεταξύ μεταξύ των δύο δομών θα οφείλεται στην ελαφρά μετατόπιση του.



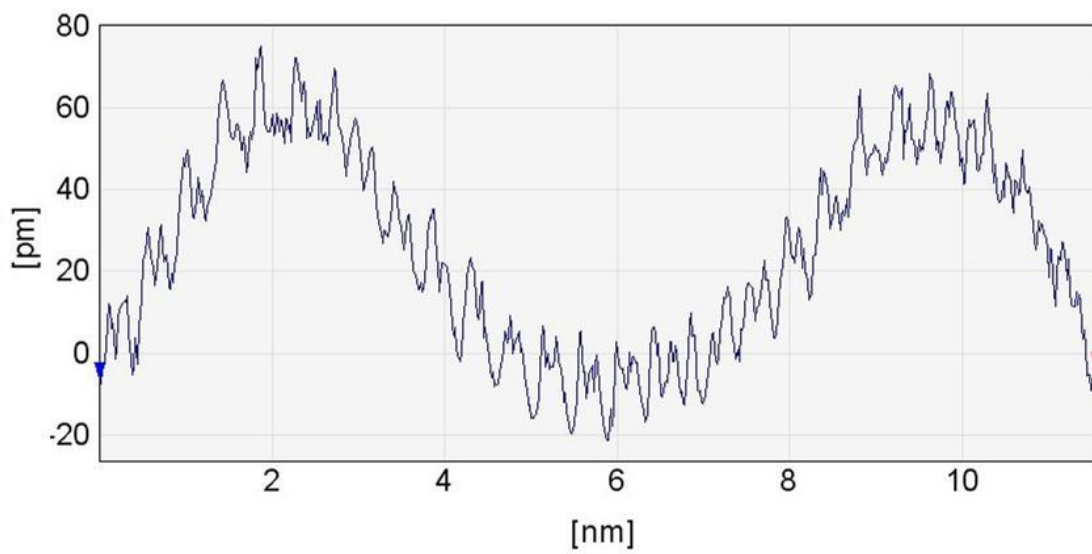
Σχήμα 4-19 Αναπαράσταση του ιδανικού AB-Stacking τρόπου ανάπτυξης για δύο layers γραφενίου



Σχήμα 4-20 Πειραματική εικόνα STM [7.13 x 7.13 nm] και ο αντίστοιχος μετασχηματισμός Fourier



Σχήμα 4-21 Υψηλής ανάλυσης πειραματική εικόνα S.T.M. [10 x 10 nm] όπου παρατηρείται η μετάβαση της AB-Stacking ανάπτυξης σε non-AB/twisted γραφένιο



Σχήμα 4-22 Η αντίστοιχη προσέγγιση της εικόνας S.T.M. [10 x 10 nm]

Επίσης, οι εσωτερικές αλληλεπιδράσεις όταν έχουμε ανάπτυξη σε αγώγιμο (ή μεταλλικό) υλικό, μεταξύ υποστρώματος και γραφενίου ή μεταξύ των στρωμάτων καθεαυτών, μπορούν να επηρεάσουν το σήμα κατά την σάρωση της επιφάνειας. Από το σχήμα 4-21 καθώς και από το αντίστοιχο line scan (σχήμα 4.22), παρατηρείται η κυματοειδής κατάσταση του γραφενίου που αναφέρεται ως corrugation.

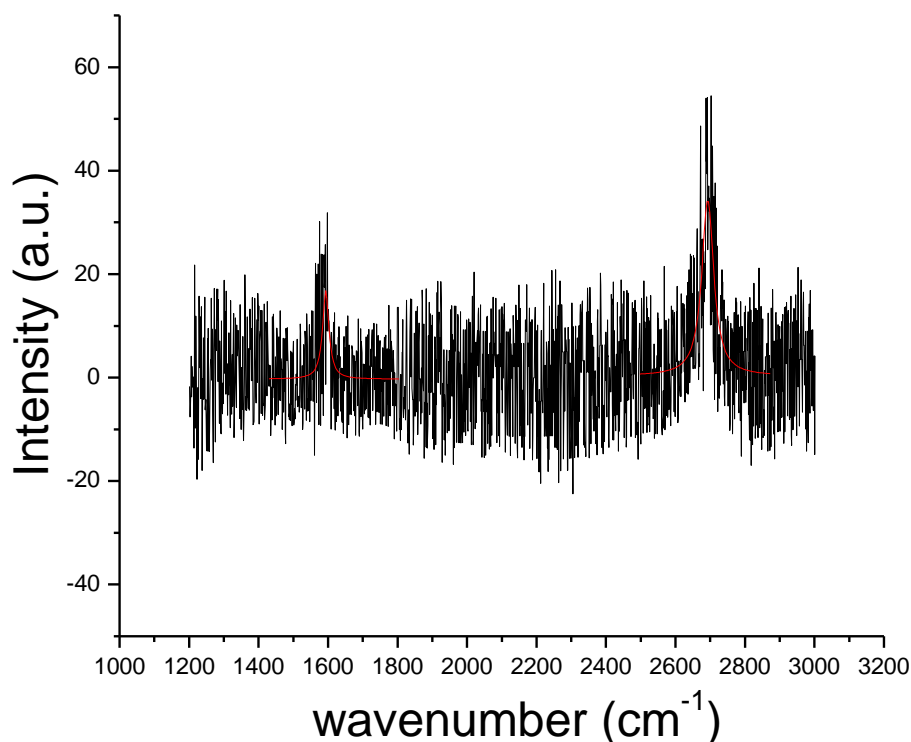
4.2 Ανάπτυξη γραφενίου σε υποστρώματα Ir(111)

Το Ιρίδιο (Ir) είναι επίσης ένα χημικό στοιχείο που εντάσσεται στην κατηγορία των μετάλλων μετάβασης. Βρίσκεται στην ένατη ομάδα του περιοδικού πίνακα με ατομικό αριθμό $Z=77$ και χαρακτηρίζεται, όπως και το ρόδιο από κυβική κρυσταλλική δομή (FCC – Χωροκεντρωμένου τύπου). Η ηλεκτρονική του δομή είναι $[\text{Xe}]64f^{14}5d^76s^2$ και η πλεγματική του σταθερά είναι 2.72 \AA . Παρουσιάζει παραμαγνητική συμπεριφορά καθώς και μεγάλη θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Κατά την ανάπτυξη του γραφενίου χρησιμοποιήσαμε μονοκρυσταλλικά υποστρώματα Ιριδίου Ir(111). Το σημείο τήξης του είναι περίπου (2446° C), και γενικότερα προτιμήσαμε να κινηθούμε σε υψηλότερες θερμοκρασίες κατά την εναπόθεση. Η διαδικασία της θερμικής ανόπτησης κρίθηκε και σε αυτήν την περίπτωση απαραίτητη για να απομακρυνθούν οι ακαθαρσίες και οι προσμίξεις της επιφάνειας λόγω της επαφής της με την ατμόσφαιρα. Το συγκεκριμένο στάδιο περιελάμβανε δύο κύκλους ανόπτησης διάρκειας δέκα λεπτών στην θερμοκρασία των 1000° , με ταυτόχρονη ροή Ar (500 sccm στους δύο κύλους) και H_2 (100 sccm μόνο στον δεύτερο κύκλο). Η ροή του H_2 συνεισφέρει στην απομάκρυνση του άνθρακα μέσω της ένωσής τους υπο την μορφή υδρατμών. Και σε αυτήν την περίπτωση, με τον κατάλληλο χειρισμό κατά την ψύξη, προκαλούμε την διάχυση του άνθρακα προς το εξωτερικό της επιφάνειας που πιθανόν είχε εγκλωβιστεί στο υπόστρωμα λόγω της διαλυτότητας. Στον πίνακα που ακολουθεί, έχουν καταγραφεί οι συνθήκες για ορισμένα δείγματα που παρασκευάστηκαν μέσω της χημικής εναπόθεσης ατμών σε υποστρώματα Ir(111).

| Δείγμα | Μείγμα Αερίων | | | | T($^\circ \text{ C}$) | t(min) | Ρυθμός Ψύξης ($^\circ \text{ C}/\text{min}$) |
|--------|---------------|------------------------|-----------|---------------------|-------------------------|--------|--|
| | CH_4 | C_2H_4 | Ar (sccm) | H_2 (sccm) | | | |
| 1 | 7 | - | 100 | 100 | 1000 | 10 | 1 |
| 2 | - | 10 | 100 | 100 | 1100 | 6 | 3 |
| 3 | - | 18 | 100 | 100 | 1100 | 15 | 3 |
| 4 | - | 10 | 100 | 50 | 1100 | 12 | 5 |
| 5 | 15 | - | 1000 | 12 | 1100 | 12 | 0.16-1 |
| 6 | 20 | - | 100 | 5 | 1100 | 12 | 0.16 |
| 7 | 30 | - | 200 | 0 | 1000 | 12 | 3 |
| 8 | 35 | - | 200 | 0 | 1200 | 5 | P.D. |

Όπως βλέπουμε, σε κάποιες από διαδικασίες της εναπόθεσης, χρησιμοποιήθηκε αιθυλένιο ως πρόδρομο αέριο. Παρ'όλη την εκτενή χρήση του στην βιβλιογραφία, στην περίπτωσή μας, τα καλύτερα αποτελέσματα είχαν να κάνουν με δείγματα τα οποία παρασκευάστηκαν με μεθάνιο. Όπως έχουμε αναφέρει, όλα τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν σε πρώτο στάδιο με φασματοσκοπία Raman. Χρησιμοποιώντας τις πληροφορίες που αντλούσαμε σχετικά με την δομική ανάπτυξη των δειγμάτων (ποιότητα-κάλυψη-layers), μεταβάλαμε τις συνθήκες εναπόθεσης ούτως ώστε να βελτιωθεί η ποιότητα του γραφενίου και να έχουμε την βέλτιστη κάλυψη του υποστρώματος. Επίσης, σκοπός μας ήταν να μειώσουμε τον αριθμό των στρωμάτων

σε όσο το δυνατόν λιγότερα. Το δείγμα που εν τέλει επιλέχθηκε για να περάσει απο τον πλήρη κύκλο πειραματικού χαρακτηρισμού ήταν το τελευταίο του πίνακα (N° 8). Η ανάπτυξη του συγκεκριμένου δείγματος έλαβε χώρα σε συνθήκες χαμηλής πίεσης $\sim 5 \times 10^{-2}$ Torr και στην υψηλή θερμοκρασία των 1200°C . Σχετικά με την ροή των πρόδρομων αερίων, το μείγμα περιελάμβανε 35 sccm/min μεθάνιο (CH_4), 200 sccm/min αργό (Ar) και μηδενική ποσότητα υδρογόνου (H_2). Η απουσία H_2 κρίθηκε επιθυμητή διότι ενδεχομένως να γινόταν etching του γραφενίου ή να μην υπήρχε αρκετός άνθρακας για τον σχηματισμό του. Ένα άλλο σημείο διαφοροποίησης συγκριτικά με την ανάπτυξη σε Rh(111), ήταν η επιλογή ενός πολύ γρηγορότερου ρυθμού ψύξης. Παρά την μεγάλη τιμή της διαλυτότητας του υποστρώματος σε άνθρακα ($\sim 1.35\%$ άτομα άνθρακα στην θερμοκρασία των 1000°C), ο γρήγορος ρυθμός ψύξης οδήγησε στην ελάχιστη συγκέντρωση άνθρακα στην επιφάνεια και επομένως η οποία αντιστοιχεί σε λιγότερα στρώματα γραφενίου. Ως τελικό αποτέλεσμα είχαμε μονοστρωματικό γραφένιο (monolayer - single layer graphene) σε συνδυασμό με πλήρη κάλυψη του υποστρώματος Ir(111). Ο χαρακτηρισμός του συγκεκριμένου δείγματος με φασματοσκοπία Raman, εμφάνισε μεγάλες διαφορές σε σχέση με το ότι είχαμε δει μέχρι στιγμής. Παραθέτουμε στην συνέχεια ένα φάσμα όπου φαίνεται η επίδραση της μεγάλης αναλογίας σήματος-θορύβου.



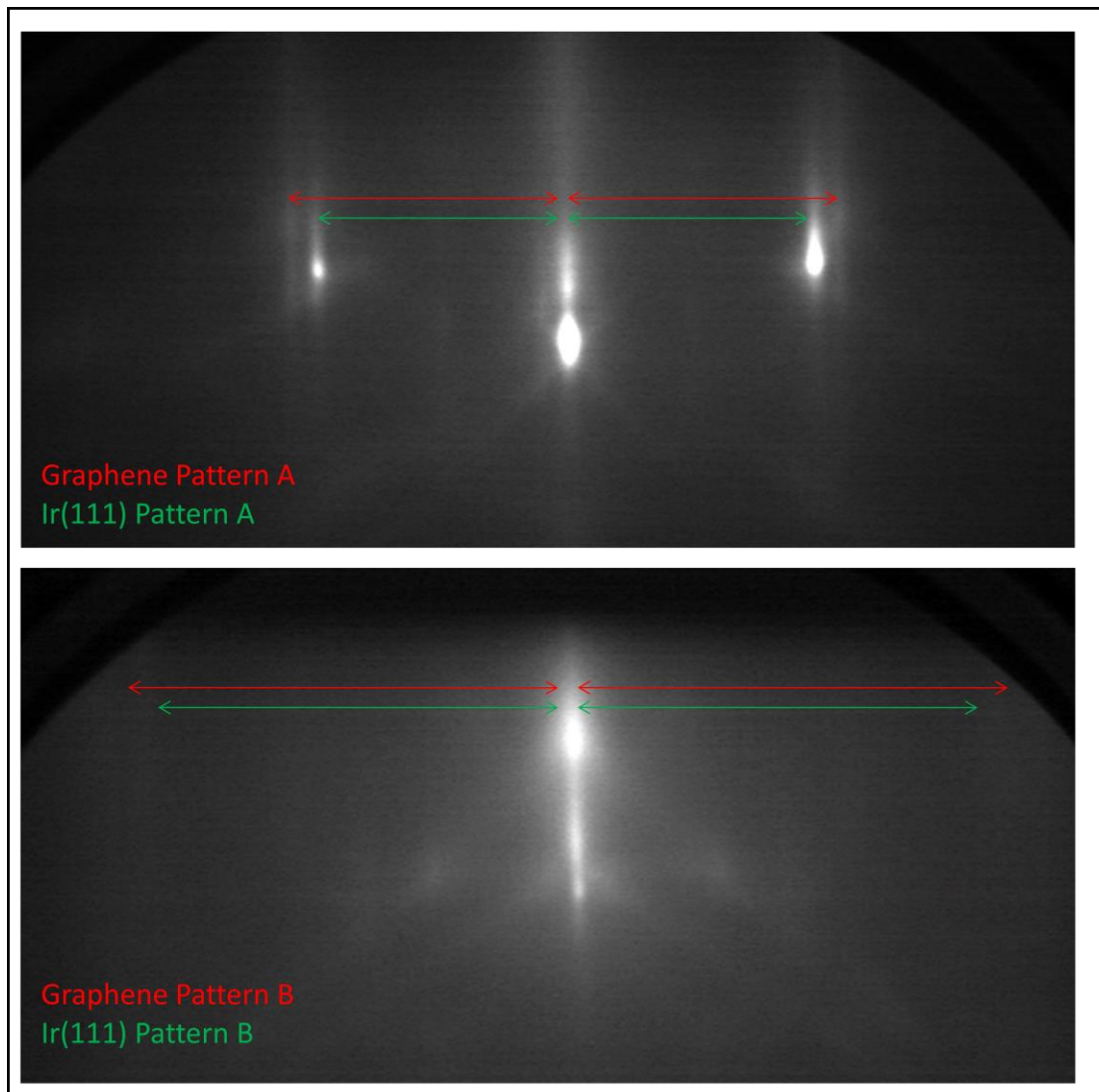
Σχήμα 4-23 Φάσμα RAMAN για μονοστρωματικό γραφένιο (single layer graphene) ανεπτυγμένο σε υπόστρωμα Ir(111)

Τα φάσματα που λάβαμε είχαν πολύ μεγάλο ποσοστό θορύβου λόγω της ισχυρής αλληλεπίδρασης μεταξύ γραφενίου και υποστρώματος, με συνέπεια να χάνεται το σήμα της μέτρησης και ως εκ τούτου να μην μπορούν να αναλυθούν περαιτέρω. Όπως παρατηρούμε, τα σημεία εμφάνισης των χαρακτηριστικών κορυφών δεν ήταν δυνατόν να προσδιοριστούν επ'ακριβώς και ειδικότερα η G κορυφή είναι σχεδόν χαμένη στο θορυβώδες σήμα. Παρ'όλα αυτά, τα αποτελέσματά μας βρίσκονται σε συμφωνία με τις βιβλιογραφικές αναφορές όπου υποστηρίζεται ότι το μονοστρωματικό γραφένιο ανεπτυγμένο σε Ir(111) μέσω της χημικής εναπόθεσης ατμών (όπως και στο Ni(111)), δεν δίνει την γνωστή μορφή φάσματος Raman.

Παρα την υψηλή αναλογία σήματος/θορύβου, λόγω της οποίας δεν μπορούμε να εξάγουμε κάποιο συγκεκριμένο συμπέρασμα, παρατηρούμε την ύπαρξη της 2D κορυφής στην σχεδόν αναμενόμενη τιμή του κυματανύσματος και συγκεκριμένα στο σημείο $x=2693$. Το εύρος στο μέσον της κορυφής εκτιμάται περίπου $FWHM \sim 43 \text{ cm}^{-1}$ και ο λόγος $I_{2D}/I_G \sim 1.998$. Ωστόσο, είναι γεγονός πως δεν λαμβάνουμε κάποια βέβαιη πληροφορία σχετικά με τα δομικά χαρακτηριστικά του δείγματος.

Και σε αυτήν την περίπτωση, το δείγμα στην συνέχεια εισήλθε στον θάλαμο M.B.E. του εργαστηρίου για τον περαιτέρω χαρακτηρισμό. Αρχικά, έλαβε χώρα μια ακόμα διαδικασία ανόπτησης σε θερμοκρασία 400 E και για διάρκεια 10 λεπτών. Ο προσανατολισμός του υλικού σε σχέση με το υπόστρωμα ελέγχθηκε μέσω της πειραματικής μεθόδου RHEED. Παρατηρούμε κατ'αρχήν πως τα αποτελέσματά μας παρουσιάζουν διαφορές σε σχέση με εκείνα της ανάπτυξης γραφενίου σε Rh(111). Στην προκειμένη περίπτωση, ανιχνεύεται τόσο η ύπαρξη του γραφενίου όσο και του μονοκρυσταλλικού υποστρώματος και στις δύο διευθύνσεις υψηλής συμμετρίας ΓΚ και ΓΜ οι οποίες όπως έχει αναφερθεί, αντιστοιχούν στις διευθύνσεις $[11\bar{2}]$ και $[\bar{1}10]$ αντίστοιχα.

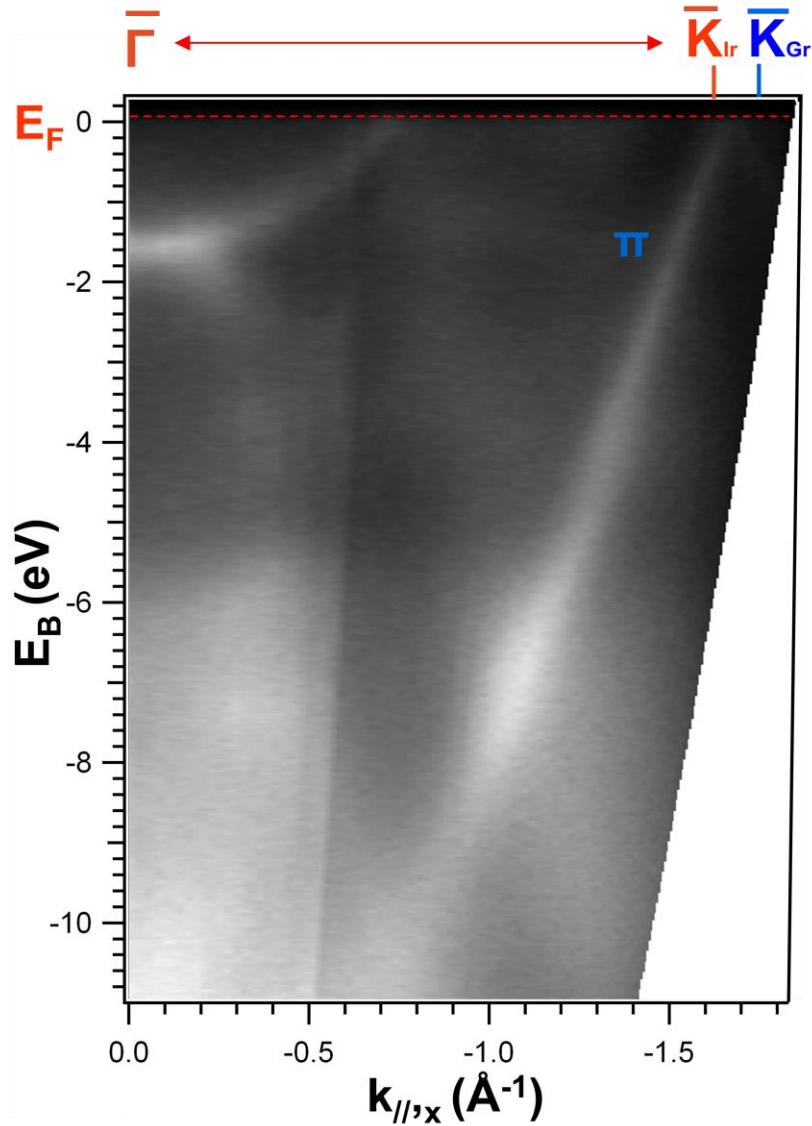
Υπενθυμίζουμε πως στον ανάστροφο χώρο η πρώτη ζώνη Brillouin για την FCC κρυσταλλική συμμετρία στην διεύθυνση (111), σχηματίζει ένα εξάγωνο. Οι διευθύνσεις Οι κροσοί (streaks) των τελικών αποτελεσμάτων τοποθετούνται σε διαφορετική θέση σε κάθε περίπτωση δίνοντας με αυτόν τον τρόπο πληροφορίες για τον προτιμητέο προσανατολισμό του υλικού σε σχέση με το υπόστρωμα. Για το σύστημα του γραφενίου ανεπτυγμένο σε υποστρώματα Ir(111), έχουν αναφερθεί τρεις περιπτώσεις στρέψεως (14° , 18.5° και 30°) εκτός από την μηδενική. Το δείγμα μας, είχε να επιδείξει μια πολύ καλή ευθυγράμμιση σε σχέση με το υπόστρωμα και από την ανάλυση των κροσών RHEED, παρατηρούμε ότι εμπίπτει στην περίπτωση μηδενικής στρέψεως. Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα αντιπροσωπευτικά πειραματικά μας αποτελέσματα στις διευθύνσεις υψηλής συμμετρίας ΓΚ και ΓΜ.



Σχήμα 4-24 Εικόνες RHEED στην διεύθυνση υψηλής συμμετρίας ΓΚ και ΓΜ, για μονοστρωματικό γραφένιο ανεπτυγμένο σε υπόστρωμα Ir(111). Σχηματική αντιστοιχία των κροσών του υλικού και του υποστρώματος στον αντίστροφο χώρο.

Στο παραπάνω σχήμα, εκτός από τις εικόνα RHEED όπου φαίνονται οι κροσοί του συστήματός μας, παραθέτουμε και την σχηματική αντιστοιχία των αποστάσεων γραφενίου και ιριδίου. Λόγω συνθηκών ανάστροφου χώρου οι αποστάσεις που αντιστοιχούν στην πλεγματική σταθερά του γραφενίου είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες για μονοκρυσταλλικό υπόστρωμα.

Συμπεραίνουμε ότι το μονοστρωματικό γραφένιο είναι αρκετά ευθυγραμμισμένο σε σχέση με το υπόστρωμα. Αφού λοιπόν λάβαμε τις απαραίτητες πληροφορίες σχετικά με τον προτιμητέο προσανατολισμό του, στην συνέχεια ακολούθησε ο χαρακτηρισμός μέσω της πειραματικής μεθόδου ARPES με σκοπό να μελετηθεί η ηλεκτρονική του δομή. Η καλή επιταξιακή ανάπτυξη υποδεικνύεται και από την ευθυγράμμιση της ΓΚ διεύθυνσης του γραφενίου με την ΓΚ διεύθυνση του υποστρώματος.

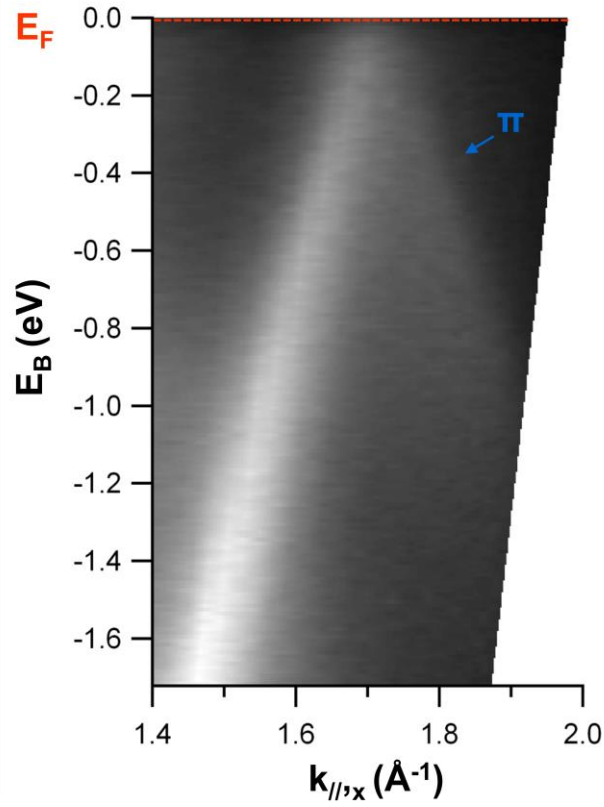


Σχήμα 4-25 Φάσμα ARPES της ενεργειακής διασποράς για μονοστρωματικό γραφένιο σε υπόστρωμα Ir(111)

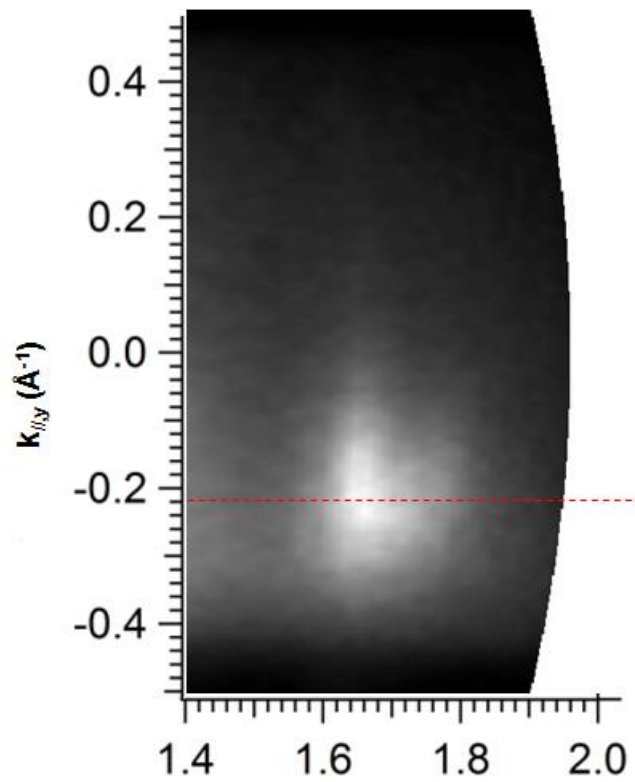
Και σε αυτήν την περίπτωση, χρησιμοποιούμε τις παρακάτω σχέσεις για τον υπολογισμό των \bar{K}_{Rh} και \bar{K}_{Gr} :

- $\Gamma K_{Gr} = \frac{4\pi}{3a_0} = 1.7027 \text{ \AA}^{-1}$, όπου $a_0 = 2.46 \text{ \AA}$ η πλεγματική σταθερά του γραφενίου
- $\Gamma K_{Ir(111)} = \frac{4\pi}{3a_0} = 1.5392 \text{ \AA}^{-1}$, όπου $a_0 = 2.72 \text{ \AA}$ η πλεγματική σταθερά του Ir(111)

Στο παρακάτω φάσμα παρατηρούμε λεπτομερώς την αναλυτική ενεργειακή διασπορά του συστήματος Gr/Ir(111), γύρω από το σημείο K_{Gr} όπου και σχηματίζεται ο κώνος Dirac.



Σχήμα 4-26 Φάσμα ARPES της E_B (eV) συναρτήσει του $k_{\parallel/y}$ (\AA^{-1}) για μονοστρωματικό γραφένιο ανεπτυγμένο σε Ir(111)

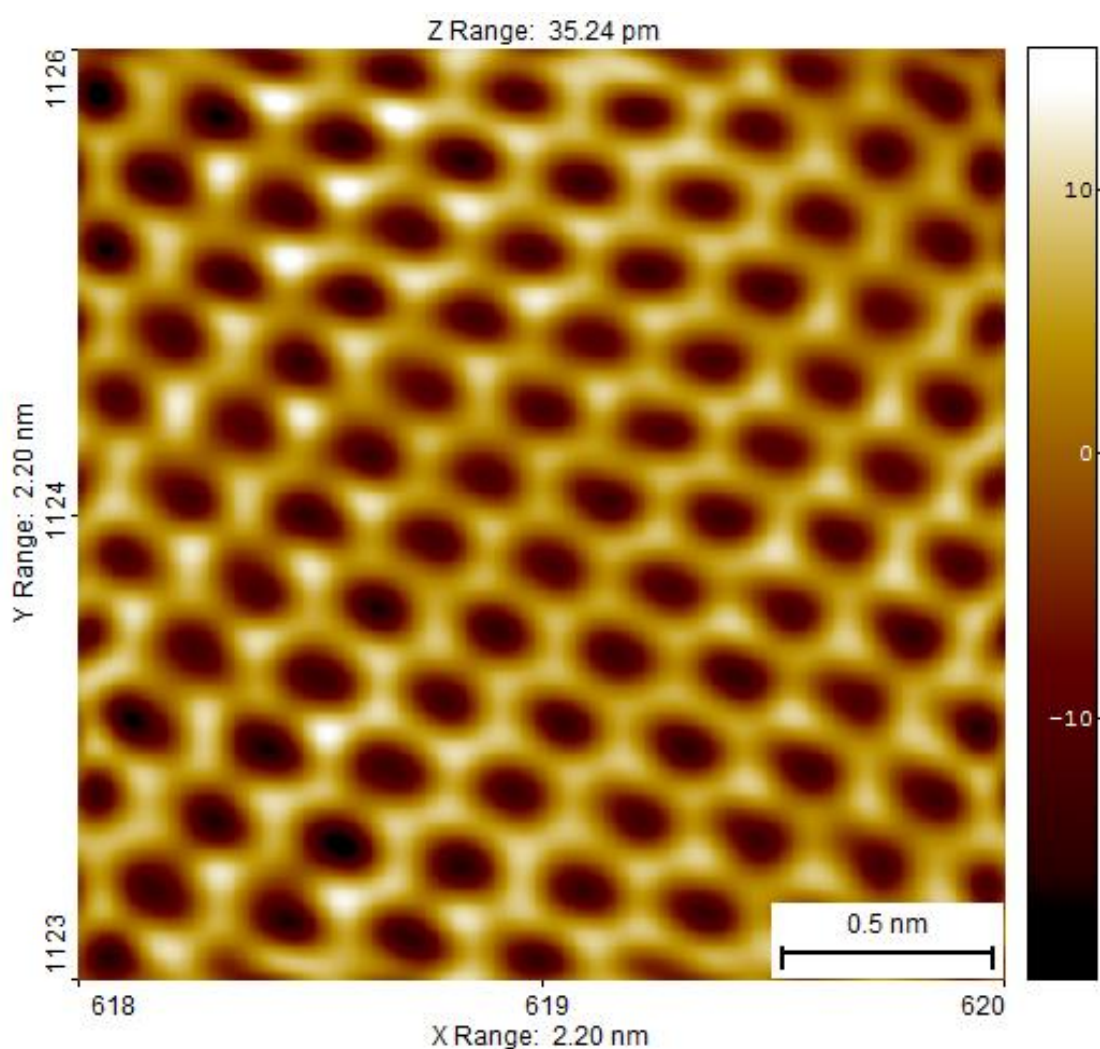


Σχήμα 4-27 Φάσμα ARPES για την κάτοψη του κώνου Dirac

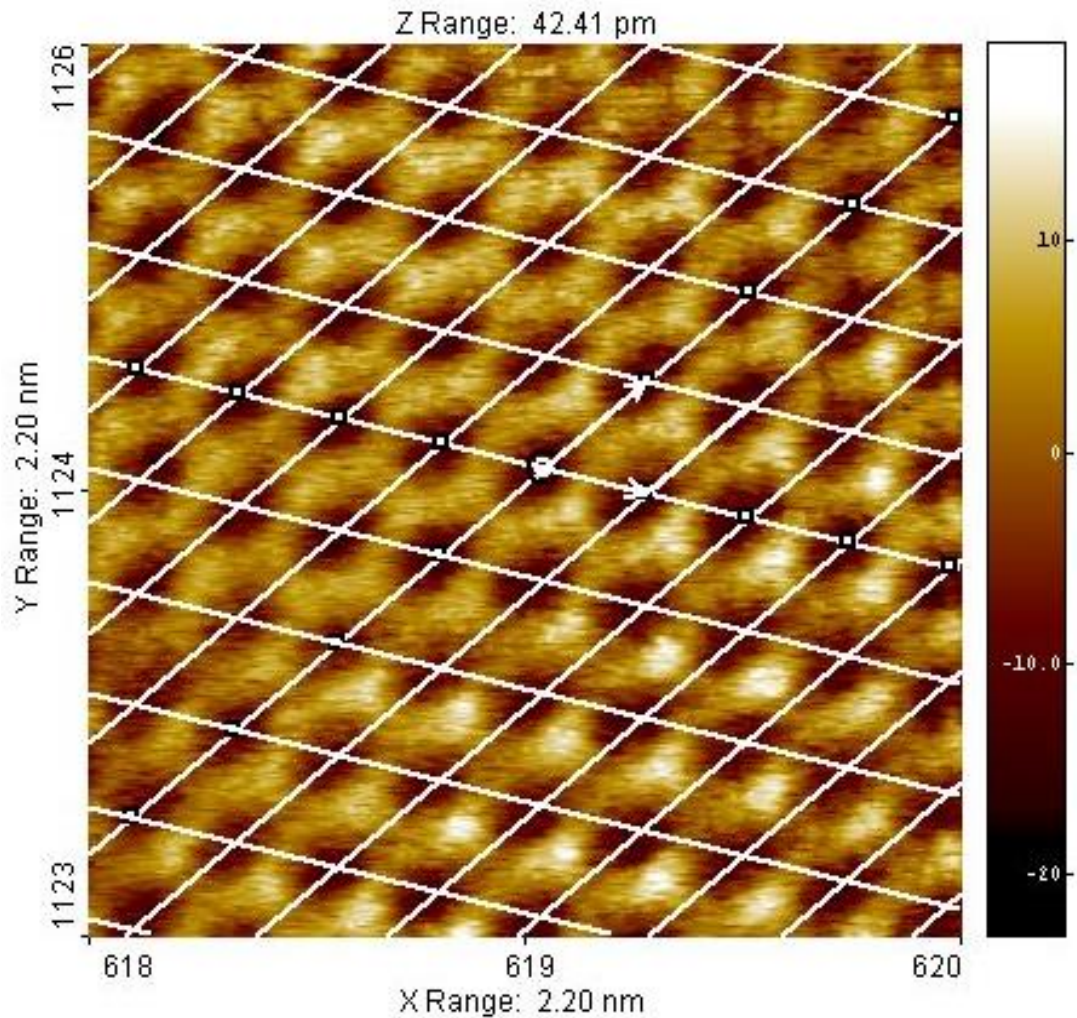
Στην συνέχεια προχωρήσαμε στον χαρακτηρισμό του γραφενίου μέσω της μεθόδου S.T.M. (Scanning Tunneling Microscopy) με σκοπό την μελέτη της κρυσταλλογραφικής του δομής. Τα πειραματικά μας αποτελέσματα ελήφθησαν απο μια σειρά μετρήσεων σε διάφορα σημεία της επιφάνειας του υλικού. Σχετικά με την ανάπτυξη του γραφενίου, τα στοιχεία δείχνουν οτι :

- Έχουμε ένα πολύ καλό σήμα κατα την σάρωση της επιφάνειας.
- Επίσης, επιβεβαιώνεται οτι έχουμε σχεδόν πλήρη κάλυψη του υποστρώματος με μονοστρωματικό γραφένιο καλής ποιότητας. Παρατηρούμε τον σχηματισμό της χαρακτηριστικής εξαγωνικής δομής (Honeycomb lattice).

Τα παραπάνω προκύπτουν απο τις εικόνες S.T.M. που ακολουθούν στην συνέχεια.



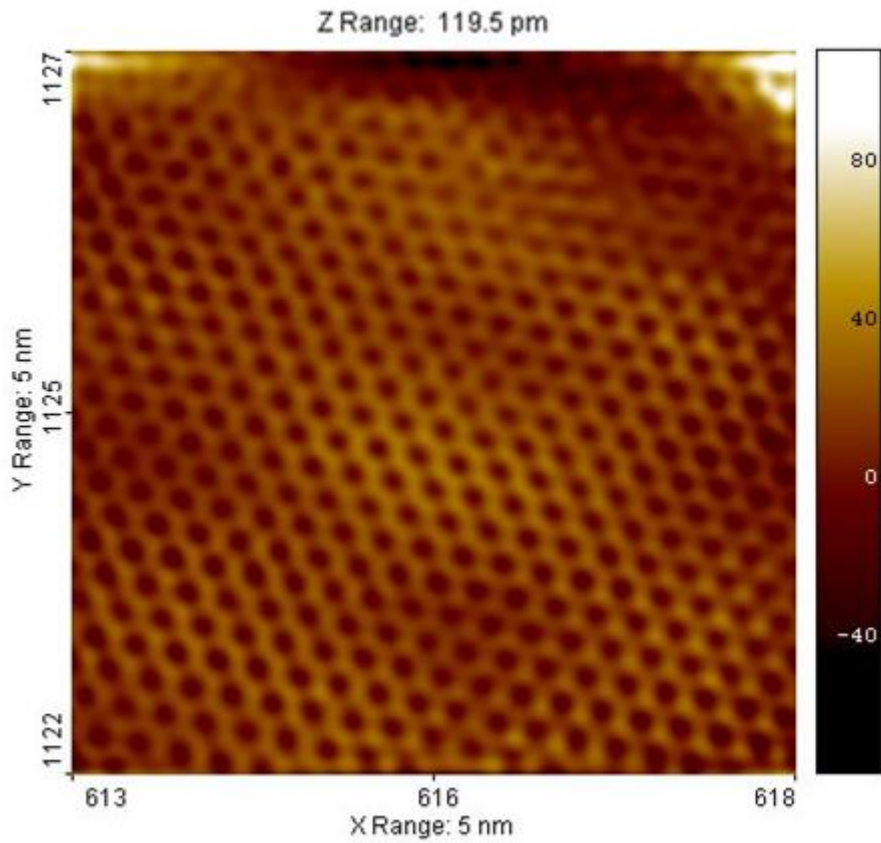
Σχήμα 4-28 Υψηλής ανάλυσης πειραματική εικόνα S.T.M. [2.20 x 2.20 nm] για το σύστημα γραφενίου ανεπτυγμένο σε Ir(111), όπου παρατηρείται η κρυσταλλογραφική δομή της επιφάνειας σε ατομική κλίμακα



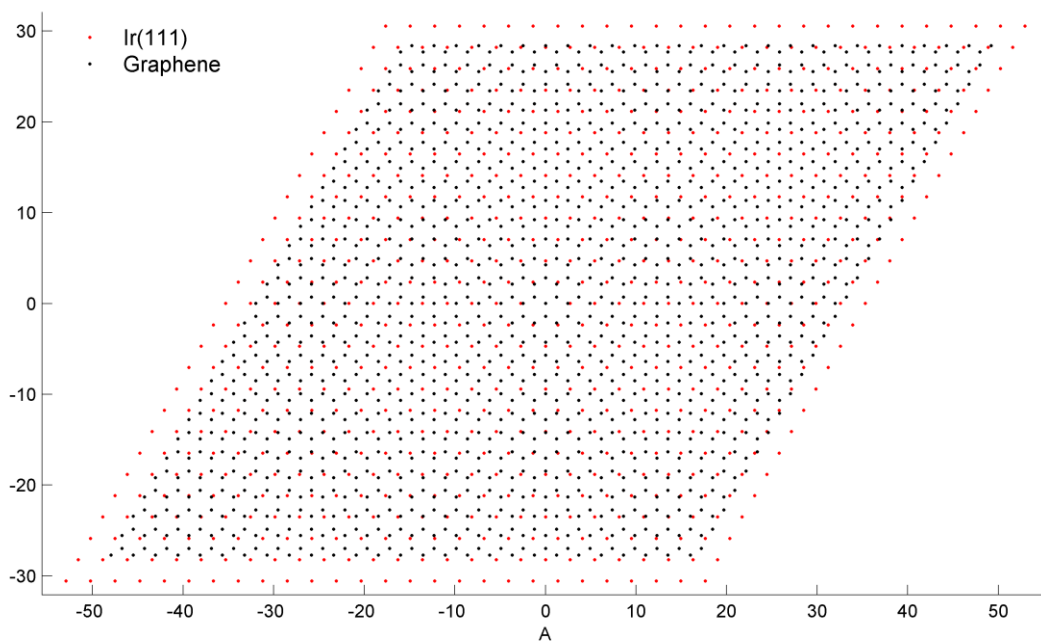
Σχήμα 4-29 Ο σχηματισμός του πλέγματος βάσης το οποίο εκτείνεται σε όλη την περιοχή της επιφάνειας σάρωσης

Στα σχήματα που προηγήθηκαν, παρουσιάζουμε την απεικόνιση της επιφάνειας του γραφενίου όπου διακρίνονται τα δομικά του χαρακτηριστικά και ο τρόπος ανάπτυξης. Η πειραματική τιμή της σταθεράς πλέγματος υπολογίζεται κατά μέσο όρο ($a \sim 2.5 \text{ \AA}$), πολύ κοντά σε αυτήν της θεωρητικής. Και σε αυτήν την περίπτωση οι εικόνες των πειραματικών μας μετρήσεων επεξεργάστηκαν μέσω του προγράμματος SPIP™.

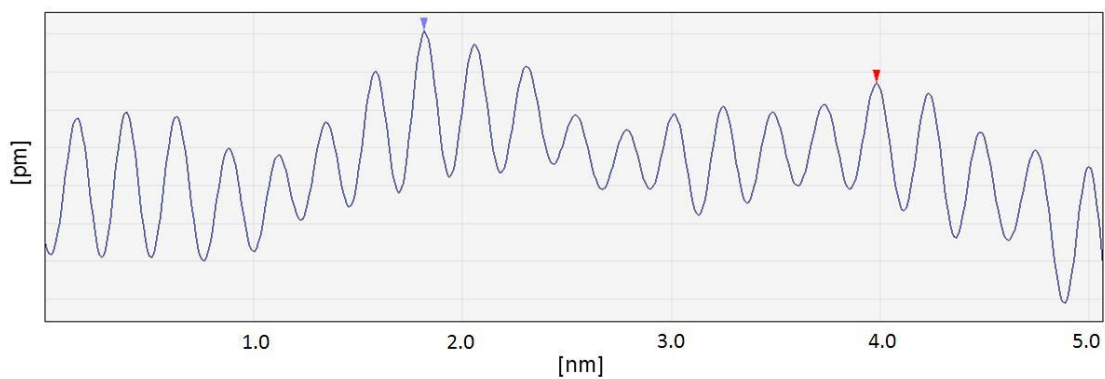
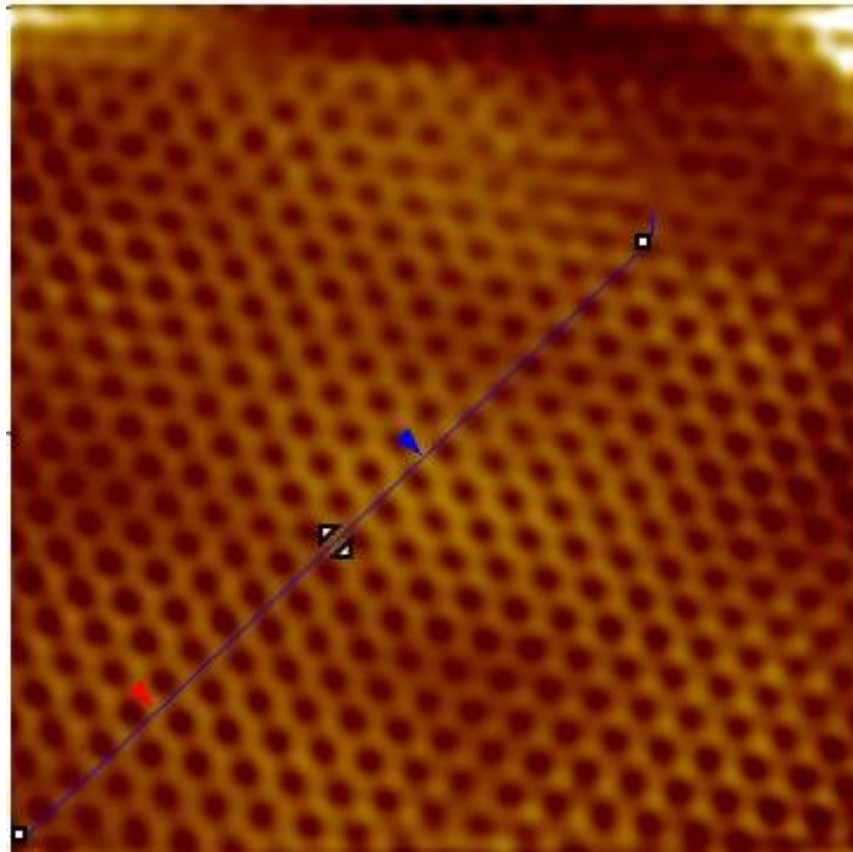
Το γραφένιο παρουσιάζει Honeycomb τρόπο ανάπτυξης σύμφωνα με το σχήμα 4-28, όπου διακρίνεται η ο σχηματισμός της τριγωνικής δομής στο εσωτερικό του κάθε εξαγώνου. Το πλέγμα που αναπαριστά την δομή μας είναι συμμετρικά περιοδικό σε όλη την έκταση της επιφάνειας σάρωσης όπως βλέπουμε στο αντίστοιχο σχήμα.



Σχήμα 4-30 Πειραματική εικόνα S.T.M. [5 x 5 nm] μεγαλύτερου επιφανειακού τμήματος για το σύστημα γραφενίου ανεπτυγμένο σε Ir(111)



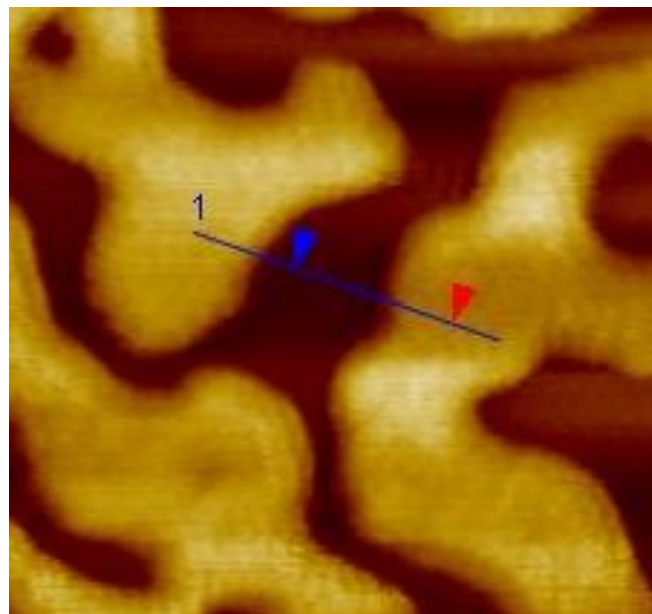
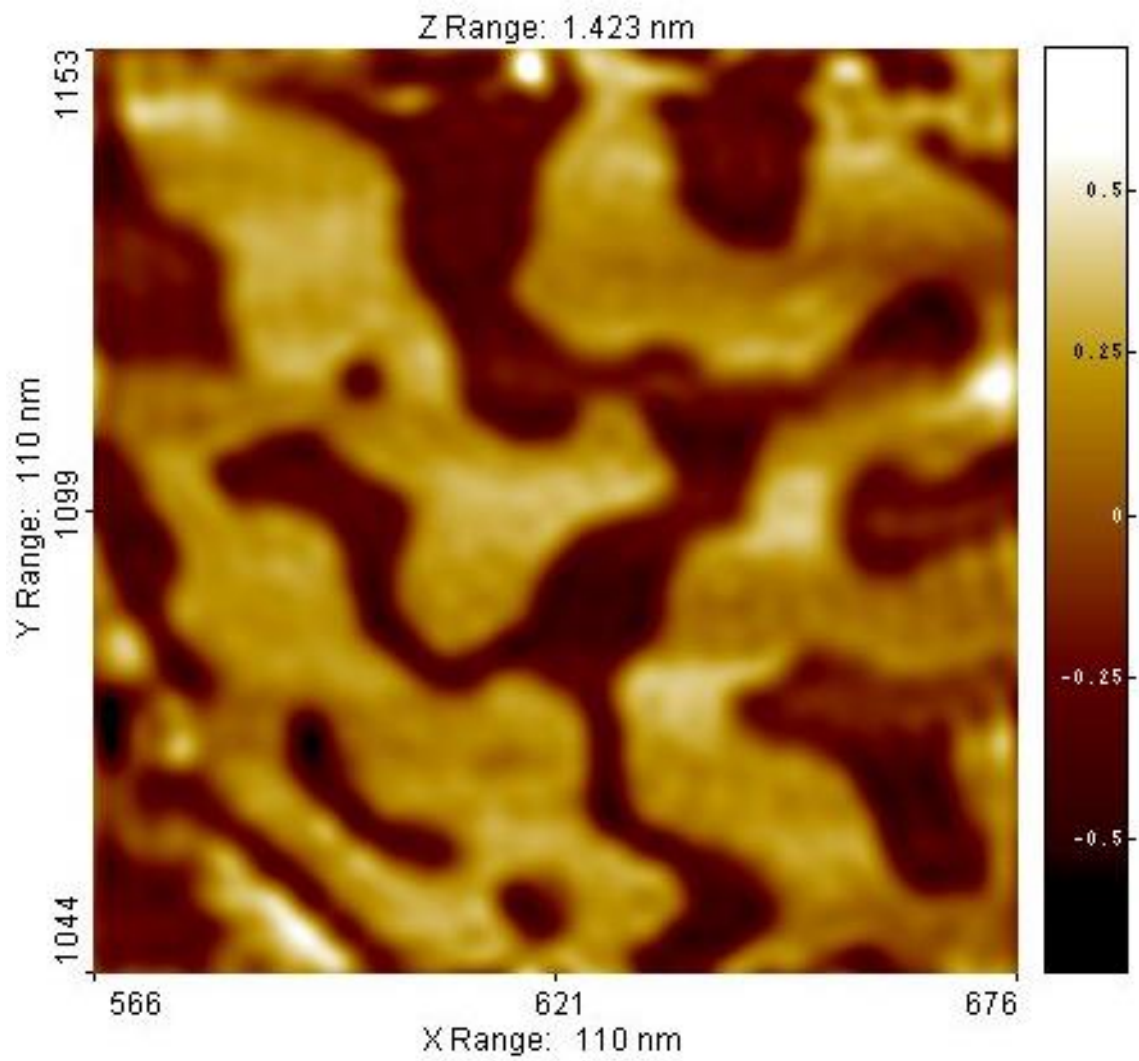
Σχήμα 4-31 Σχηματική αναπαράσταση της Moire δομής για MLG σε Ir(111)



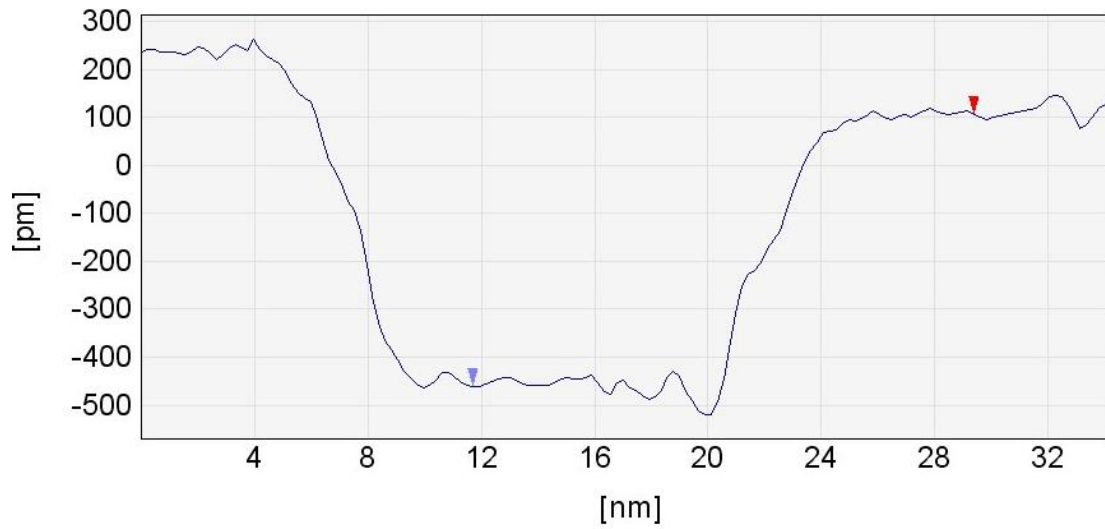
Σχήμα 4-32 Ενδεικτικό line-scan της εικόνας STM [5 nm x 5nm]

Στο σχήμα 4-30 έχουμε την απεικόνιση Moire δομής. Υπάρχει μια ελαφρά απόκλιση η οποία και προκύπτει απο το “Drifting” του σήματος κατα τη διάρκεια της μέτρησης.

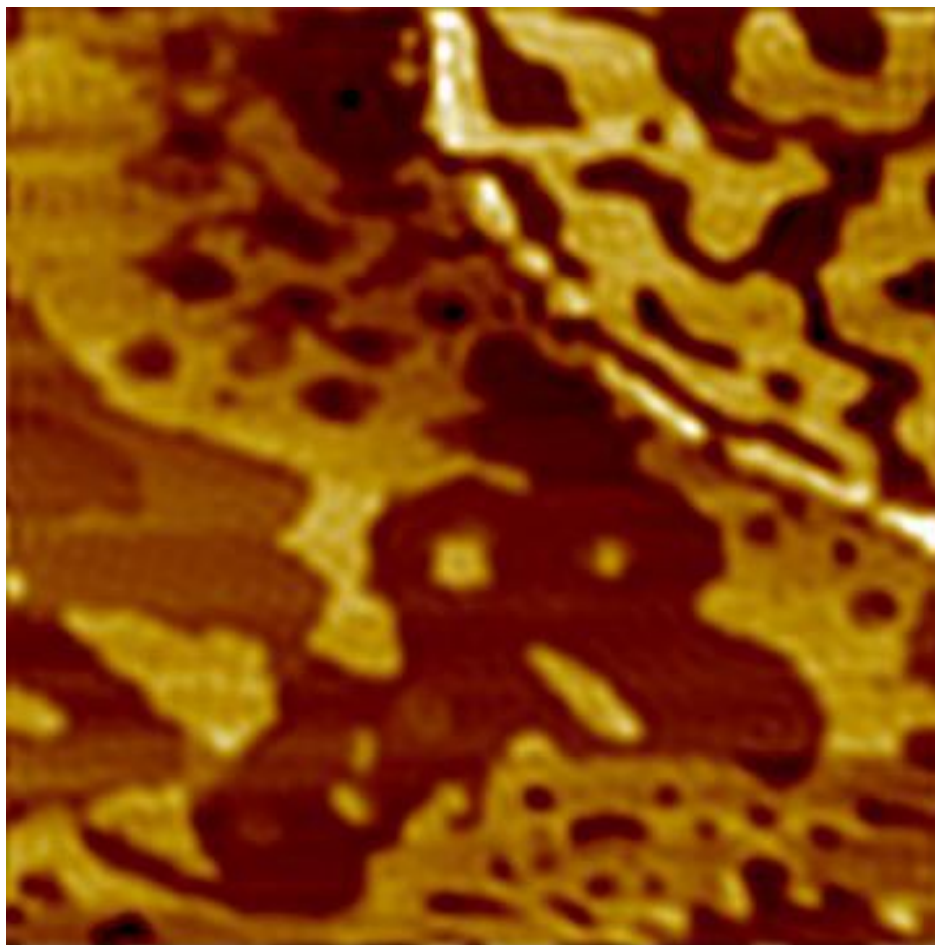
Στην συνέχεια, παρουσιάζονται ορισμένα πειραματικά αποτελέσματα STM με την μορφή εικόνων μεγαλύτερων διαστάσεων. Εκτιμούμε οτι οι ανιχνεύσιμες περιοχές που εμφανίζονται υπο την μορφή «όρων» και «κοιλιάδων», προκύπτουν απο την γενικότερη ανομοιομορφία της επιφάνειας του μονοκρυσταλλικού υποστρώματος που χρησιμοποιήθηκε στην εναπόθεση. Παρατηρώντας το σημείο που επιλέχθηκε για να μελετηθεί η τοπογραφία της επιφάνειας καθώς και το line scan του σχήματος 2.33, η διαφορά μεταξύ ελάχιστου και μέγιστου υπολογίζεται περίπου στα 5.5 Å, δηλαδή περίπου δύο ατομικά στρώματα ιριδίου.



Σχήμα 4-33 Πειραματική εικόνα S.T.M. [110 x 110 nm] του δείγματος όπου παρατηρείται η ύπαρξη ανομοιομορφίας της επιφάνειας. Επίσης, το σημείο που επιλέχθηκε για να μελετηθεί η τοπογραφία



Σχήμα 4-34 Το αντίστοιχο line scan για την πειραματική εικόνα S.T.M. [110 x 110 nm] του δείγματος και συγκεκριμένα το σημείο που επιλέχθηκε για να μελετηθεί η τοπογραφία



Σχήμα 4-35 Πειραματική εικόνα S.T.M. για μεγαλύτερο τμήμα της επιφάνειας του συστήματος γραφενίου σε Ir(111)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Συμπεράσματα- Προοπτικές- Μελλοντική εργασία

Αναπτύξαμε μια σειρά δειγμάτων γραφενίου μέσω της μεθόδου CVD σε μονοκρυσταλλικά υποστρώματα Ir(111) και Rh(111). Ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων μας έδωσε πληροφορίες σχετικά με τον τρόπο ανάπτυξης και πως αυτός εξαρτάται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες της εναπόθεσης (θερμοκρασία, ροή αερίων, ρυθμός ψύξης). Μελετήθηκε η ηλεκτρονική δομή του γραφενίου καθώς και η επιταξιακή του ανάπτυξη. Τα συμπεράσματά μας συνοψίζονται ως εξής :

1. Καθοριστικής σημασίας είναι η επιλογή του κατάλληλου υποστρώματος που θα χρησιμοποιηθεί στην εναπόθεση. Τα μονοκρυσταλλικά υποστρώματα ενδείκνυνται για έναν καλύτερο προσανατολισμό. Επίσης θα πρέπει να λάμβάνεται υπ'όψιν η διαλυτότητα του υποστρώματος σε άνθρακα όταν η ανάπτυξη λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης, μια συντηρητική ροή πρόδρομου αερίου μπορεί να οδηγήσει στα επιθυμητά αποτελέσματα διατηρώντας την συγκέντρωση του άνθρακα σε ελεγχόμενα επίπεδα.
2. Η μέθοδος της χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) μπορεί να προσφέρει πλήρη κάλυψη της επιφάνειας με καλής ποιότητας γραφένιο. Επίσης το μεθάνιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ικανοποιητικό βαθμό ως πρόδρομο αέριο δίνοντας εξίσου ικανοποιητικά αποτελέσματα με το μεθάνιο. Η παράλληλη ροή N και H₂ καθιστά την διαδικασία ελεγχόμενη επηρεάζοντας σε μεγάλο βαθμό της τελική μορφή του υλικού και τον αριθμό των στρωμάτων.
3. Λιγότερη ποσότητα μεθανίου σε συνδυασμό με ένα σχετικά αργό ρυθμό ψύξης οδηγούν σε ομοιόμορφη κάλυψη του υποστρώματος συγκεκριμένου προσανατολισμού και κρυσταλλικότητας (σύστημα Gr/Rh(111)). Επίσης με αυτόν τον τρόπο ελαχιστοποιείται η ποσότητα άνθρακα που εγκλωβίζεται στο εσωτερικό του μετάλλου λόγω των υψηλών θερμοκρασιών εναπόθεσης. Ο γρήγορος ρυθμός ψύξης συνίσταται για την παρασκευή γραφενίου ενός στρώματος (σύστημα Gr/Ir(111)).
4. Σε ορισμένες περιπτώσεις δεν μπορούμε να λάβουμε ακριβείς πληροφορίες για το δείγμα μέσω της φασματοσκοπίας Raman. Ειδικότερα για την περίπτωση του Ir(111), όσο λιγότερα τα στρώματα γραφενίου, τόσο μεγαλύτερη η αναλογία σήματος/θορύβου. Το γεγονός αυτό ερμηνεύεται κυρίως λόγω της αλληλεπίδρασης μεταξύ του υλικού και του υποστρώματος.
5. Παρατηρώντας την κρυσταλλογραφική δομή του γραφενίου μέσω STM, επιβεβαιώνεται σε ορισμένες περιπτώσεις η αυθόρμητη μετάβαση από AB-Stacking σε non-AB/twisted/Turbostratic ανάπτυξη. Επίσης, η αλληλεπίδραση μεταξύ της ακίδας και της υπο μελέτη επιφάνειας μπορεί να οδηγήσει σε μια ελαφρά μετατόπιση του πάνω στρώματος του υλικού μεταβάλλοντας το σήμα που λαμβάνουμε.

Για τις ανάγκες της εργασίας χρησιμοποιήθηκαν bulk υποστρώματα. Ο λόγος για αυτή την επιλογή είναι η «τμηματοποίηση» (dewetting) του μετάλλου σε υψηλές θερμοκρασίες, όταν αυτό χρησιμοποιείται υπο την μορφή λεπτού υμενίου. Στην περίπτωση αυτή, το υπόστρωμα χάνει την δομική του ομοιομορφία και ως εκ τούτου την καταλληλότητά της χρήσης του σε διαδικασίες εναπόθεσης. Ως μελλοντική εργασία θα μπορούσε να χαρακτηριστεί η αποφυγή της διαδικασίας του dewetting η οποία θα μας επιτρέψει να χρησιμοποιήσουμε λεπτά υμένια Ir(111) και Rh(111) για την ανάπτυξη γραφενίου μέσω CVD. Καθοριστικής σημασίας είναι η επιλογή της επιφάνειας στην οποία θα εναποτεθεί το λεπτό υμένιο του μετάλλου ούτως ώστε να εκμεταλλευτούμε την μεταξύ τους αλληλεπίδραση. Επίσης η μέθοδος ανάπτυξης (ιοντοβολή-sputtering ή επιταξιακή ανάπτυξη με μοριακές δέσμες) και το τελικό πάχος του υμενίου μπορούν να επηρεάσουν την μετέπειτα συμπεριφορά του υποστρώματος κατά την χρήση του σε διαδικασίες ανάπτυξης με την τεχνική CVD. Εφ'όσον αποφευχθεί το dewetting και η ανάπτυξη του γραφενίου θα είναι επιτυχής, το επόμενο βήμα αποτελεί η μεταφορά (transfer) του υλικού σε κάποια άλλη επιφάνεια με σκοπό την περαιτέρω μελέτη των ιδιοτήτων του.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

-
- ¹ Jean-Noël FUCHS Mark Oliver GOERBIG “Introduction to the Physical Properties of Graphene” Lecture Notes 2008
- ² E. L. Wolf “Graphene A New Paradigm in Condensed Matter and Device Physics” Oxford University Press is a department of the University of Oxford. (2014)
- ³ Mikito Koshino Stacking-dependent optical absorption in multilayer graphene New Journal of Physics 15 (2013) 015010 (17pp) doi:10.1088/1367-2630/15/1/015010
- ⁴ C. L. LU, C. P. CHANG, Y. C. HUANG, J. H. HO, C. C. HWANG, and M. F. LIN Electronic Properties of AA- and ABC-Stacked Few-Layer Graphites Journal of the Physical Society of Japan Vol. 76, No. 2, February, 2007, 024701 DOI:[10.1143/JPSJ.76.024701](https://doi.org/10.1143/JPSJ.76.024701)
- ⁵ WILLIAM SHOCKLEY “Electrons and Holes in Semiconductors” (Van Nostrand, Princeton, 1950)
- ⁶ Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. Science 2004, 306, 666–669.
- ⁷ A. K. Geim “Graphene: Status and Prospects” Science 324, 1530 (2009) DOI:10.1126/science.1158877
- ⁸ Kin Fai Mak, Jie Shan, and Tony F. Heinz “Electronic Structure of Few-Layer Graphene: Experimental Demonstration of Strong Dependence on Stacking Sequence” PHYSICAL REVIEW LETTERS, PRL 104, 176404 (2010) DOI: [10.1103/PhysRevLett.104.176404](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.176404)
- ⁹ J. C. Charlier, J. P. Michenaud, and X. Gonze, Phys. Rev. B **46**, 4531-4539 (1992)
- ¹⁰ GAO Zhong-min, JIN Hong-zheng, LI Xiang-shan, HUA Zhong “Phase Transformation Mechanism of Graphite-Turbostratic Graphite in the Course of Mechanical Grinding” CHEM. RES. CHINESE U. 2003, 19(2) ,216 218
- ¹¹ Daniel R. Lenskia) and Michael S. Fuhrer “Raman and optical characterization of multilayer turbostratic grapheme grown via chemical vapor deposition” JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 110, 013720 (2011)
- ¹² William D. Callister Jr. “Material Science and Engineering, An Introduction” Fifth Edition, Jan. 1999
- ¹³ Wes Hoffman “Material Science of Carbon” Air Force Research Laboratory (AFMC), AFRL/PRSM,10 E. Saturn Blvd., Edwards AFB,CA,93524-7680 SEP 2004
- ¹⁴ Sergej Konschuh, Martin Gmitra, and Jaroslav Fabian “Tight-binding theory of the spin-orbit coupling in graphene” Phys. Rev. B 82, 245412 (2010)

-
- ¹⁵ D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein “Hydrogen on graphene: Electronic structure, total energy, structural distortions, and magnetism from first-principles calculations” *Phys Rev B* **77**, 035427 (2008)
- ¹⁶ Viera skakalova and Alan Kaiser “Graphene: Properties, preparation, characterization and devices” Woodhead Publishing in electronic and optical materials 2014
- ¹⁷ Annealsys AS-One Rapid Thermal Processor user’s manual Version 1.8.3
- ¹⁸ Annealsys AS-One Rapid Thermal Processor user’s software manual Version 3.4.2
- ¹⁹ Arjun Dahal and Matthias Batzill “Graphene–nickel interfaces: a review” *Nanoscale*, 2014, 6, 2548 DOI: 10.1039/c3nr05279f
- ²⁰ Εργαστηριακός οδηγός φασματοσκοπίας Raman : Αναπλ. Καθηγητής Ι. Ράπτης, Τομέας Φυσικής, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών Και Φυσικών Επιστημών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (2010)
- ²¹ C. Ferrari et al, *Nature Nanotechnology*, vol 8, April 2013
- ²² L. G. Cançado, A. Reina, J. Kong, and M. S. Dresselhaus “Geometrical approach for the study of the 2D band in the raman spectrum of monolayer graphene bilayer graphene and bulk graphite” *PHYSICAL REVIEW B* **77**, 245408 2008 DOI: [10.1103/PhysRevB.77.245408](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.245408)
- ²³ Patrick May, Michele Lazzeri, Pedro Venezuela, Felix Herzig, Gordon Callsen, Juan S. Reparaz, Axel Hoffmann, Francesco Mauri, and Janina Maultzsch “Signature of the two-dimensional phonon dispersion in graphene probed by double-resonant Raman scattering” *PHYSICAL REVIEW B* **87**, 075402 (2013) DOI: 10.1103/PhysRevB.87.075402
- ²⁴ Ying ying Wang et al., *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 10637–10640
- ²⁵ Yufeng Hao et al., *small* 2010, 6, No. 2, 195–200
- ²⁶ I. Calizo et al., *Nano Lett.*, Vol. 7, No. 9, 2007
- ²⁷ Daniel R. Lenski et al, *J. Appl. Phys.* 110, 013720 (2011)
- ²⁸ Marco Bianchi, Richard C. Hatch, Dandan Guan, Tilo Planke, Jianli Mi, Bo Brummerstedt Iversen, and Philip Hofmann “The electronic structure of clean and adsorbate-covered Bi₂Se₃:an angle-resolved photoemission study” *Semicond. Sci. Technol.* 2012 IOP Publishing Ltd doi:10.1088/0268-1242/27/12/124001
- ²⁹ Eva Y. Andrei, Guohong Li and Xu Du “Electronic properties of graphene: a perspective from scanning tunneling microscopy and magneto-transport” *Rep. Prog. Phys.* 75 056501 (2012) doi:10.1088/0034-4885/75/5/056501

-
- ³⁰ D. Marchenko, A. Varykhalov, A. Rybkin, A.M. Shikin, and O. Rader “Atmospheric stability and doping protection of noble-metal intercalated graphene on Ni(111)” *APPLIED PHYSICS LETTERS* 98, I 22 I 11 (20 I I)
- ³¹ Binnig, G. Rohrer, *H. Rev. Mod. Phys.* 1987, 59, 615
- ³² Adina Luican, Guohong Li and Eva Y. Andrei “Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of graphene layers on graphite” Department of Physics and Astronomy, Rutgers University, Piscataway, New Jersey 08854, USA (2009)
- ³³ François Varchon, Pierre Mallet, Laurence Magaud, and Jean-Yves Veillen “Rotational disorder in few-layer graphene films on 6H-SiC(000-1): A scanning tunneling microscopy study” *PHYSICAL REVIEW B* 77, 165415 2008
- ³⁴ Isaac Amidror The Theory of the Moire Phenomenon Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne Lab. Systemes Peripheriques 1015 Lausanne Switzerland 1999
- ³⁵ Lei Meng, Rongting Wu, Lizhi Zhang, Linfei Li, Shixuan Du, Yeliang Wang and H-J Gao “Multi-oriented moiré superstructures of graphene on Ir(111): experimental observations and theoretical models *J. Phys.: Condens. Matter* 24 (2012) stacks.iop.org/JPhysCM/24/314214
- ³⁶ Wing-Tat Pong and Colm Durkan “A review and outlook for an anomaly of scanning tunnelling microscopy (STM): superlattices on graphite” *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 (2005) R329–R355 INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING stacks.iop.org/JPhysD/38/R329
- ³⁷ Matthias Batzill “The surface science of graphene: Metal interfaces, CVD synthesis, nanoribbons, chemical modifications, and defects” *Surface Science Reports* 67 (2012) 83–115 doi:10.1016/j.surfrep.2011.12.001
- ³⁸ Cecilia Mattevi, Hokwon Kim and Manish Chhowalla, “A review of chemical vapour deposition of graphene on copper” *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 3324–3334
- ³⁹ Choon-Ming Seah, Siang-Piao Chai, Abdul Rahman Mohamed “Mechanisms of graphene growth by chemical vapour deposition on transition metals” Elsevier Ltd. *CARBON* 70 (2014) 1–21
- ⁴⁰ Marcella Giovanni, Hwee Ling Poh, Adriano Ambrosi, Guanxia Zhao, Zdenek Sofer, Filip Sanek, Bahareh Khezri, Richard D. Webster and Martin Pumera “Noble metal (Pd, Ru, Rh, Pt, Au, Ag) doped graphene hybrids for Electrocatalysis” *Nanoscale*, 2012, 4, 5002 DOI: 10.1039/c2nr31077e
- ⁴¹ Samuel Grandthyll, Stefan Gsell, Michael Weinl, Matthias Schreck, Stefan Hufner and Frank Muller “Epitaxial growth of graphene on transition metal surfaces: chemical vapor deposition versus liquid phase deposition” *J. Phys.: Condens. Matter* 24 (2012) 314204 (15pp) doi:10.1088/0953-8984/24/31/314204

-
- ⁴² E Loginova, N C Bartelt, P J Feibelman and K F McCarty “Factors influencing graphene growth on metal surfaces” *New Journal of Physics* 11 (2009) 063046 (20pp) doi:10.1088/1367-2630/11/6/063046
- ⁴³ Choon-Ming Seah, Siang-Piao Chai, Abdul Rahman Mohamed “Mechanisms of graphene growth by chemical vapour deposition on transition metals” 2013 Elsevier *CARBON* 70 1 –21 <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.12.073>
- ⁴⁴ A. T. N’Diaye, S. Bleikamp, P. J. Feibelman, T. Michely, *Phys. Rev. Lett.* 2006, 97, 215501
- ⁴⁵ P. Sutter , J. T. Sadowski , E. Sutter , *Phys. Rev. B* 2009 , 80 , 245411
- ⁴⁶ S. Y. Kwon, C. V. Ciobanu, V. Petrova, V. B. Shenoy, J. Bareno, V. Gambin, I. Petrov, S. Kodambaka, *Nano Lett.* 2009 , 9 , 3985
- ⁴⁷ Rafik Addou, Arjun Dahal, Peter Sutter and Matthias Batzill “Monolayer graphene growth on Ni(111) by low temperature chemical vapor deposition” *Appl. Phys. Lett.* 100, 021601 (2012); <http://dx.doi.org/10.1063/1.3675481>
- ⁴⁸ J. Marquez Velasco, N. Kelaidis, E. Xenogiannopoulou, Y. S. Raptis, D. Tsoutsou, P. Tsipas, Th. Speliotis, G. Pilatos, V. Likodimos, P. Falaras and A. Dimoulas “Electronic band structure imaging of three layer twisted graphene on single crystal Cu(111)” *Appl. Phys. Lett.* 103, 213108 (2013); <http://dx.doi.org/10.1063/1.4832477>
- ⁴⁹ M. Flores, E. Cisternas, J. D. Correa, and P. Vargas “Moire Patterns on STM images of graphite from surface and subsurface rotated layer” PACS numbers: 68.37.Ef, 71.15.Mb, 73.22.Pr
- ⁵⁰ Karin Gotterbarm, Wei Zhao, Oliver Hofert, Christoph Gleichweit, Christian Papp and Hans-Peter Steinruck “Growth and oxidation of graphene on Rh(111)” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15, 19625--19631 19625
- ⁵¹ Muriel Sicot, Philipp Leicht, Andreas Zusan, Samuel Bouvron, Ole Zander, Martin Weser, Yuriy S. Dedkov, Karsten Horn, and Mikhail Fonin “Size-Selected Epitaxial Nanoislands Underneath Graphene Moiré on Rh(111)” *ACS NANO VOL. 6 NO.1* 151–158, 2012
- ⁵² Karin Gotterbarm, Wei Zhao, Oliver Hofert, Christoph Gleichweit, Christian Papp and Hans-Peter Steinruck “Growth and oxidation of graphene on Rh(111)” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15, 19625--19631 19625
- ⁵³ Mengxi Liu , Yabo Gao , Yanfeng Zhang , Yu Zhang , Donglin Ma , Qingqing Ji , Teng Gao , Yubin Chen and Zhongfan Liu “Single and Polycrystalline Graphene on Rh(111) Following Different Growth Mechanisms” *small* 2013, DOI: 10.1002/smll.201202962
- ⁵⁴ Mengxi Liu , Yanfeng Zhang , Yubin Chen , Yabo Gao , Teng Gao , Donglin Ma , Qingqing Ji , Yu Zhang, Cong Li , and Zhongfan Liu “Thinning Segregated Graphene

Layers on High Carbon Solubility Substrates of Rhodium Foils by Tuning the Quenching Process” ACS Nano, 2012, 6 (12), pp 10581–10589 DOI: 10.1021/nn3047154

⁵⁵ E. N. Voloshina, Yu. S. Dedkov, S. Torbrügge, A. Thissen, and M. Fonin “Graphene on Rh(111): Scanning tunneling and atomic force microscopies studies” Appl. Phys. Lett. 100, 241606 (2012); doi: 10.1063/1.4729549

⁵⁶ G C Dong, D W van Baarle, M J Rost and J W M Frenken “Graphene formation on metal surfaces investigated by in-situ scanning tunneling microscopy” New Journal of Physics 14 (2012) 053033

⁵⁷ E.V. Rut’kov, N.R. Gall “Solubility limit of carbon in Rh measured by graphene growth on the surface” Applied Surface Science 314 (2014) 1087–1092 <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.201> 0169-4332/© 2014 Elsevier B.V.

⁵⁸ H. Hattab, A. T. N’Diaye, D. Wall, G. Jnawali, J. Coraux “Growth temperature dependent graphene alignment on Ir (111)” Appl. Phys. Lett. 98, 141903 (2011); doi: 10.1063/1.3548546

⁵⁹ Johann Coraux, Alpha T N’Diaye, Martin Engler, Carsten Busse, Dirk Wall, Niemma Buckanie, Frank-J Meyer zu Heringdorf, Raoul van Gastel, Bene Poelsema and Thomas Michely “Growth of graphene on Ir(111)” *New Journal of Physics* 11 (2009) 023006 (22pp) doi:10.1088/1367-2630/11/2/023006

⁶⁰ Alpha T N’Diaye¹, Johann Coraux, Tim N Plasa, Carsten Busse and Thomas Michely “Structure of epitaxial graphene on Ir(111)” *New Journal of Physics* 10 (2008) 043033 (16pp) doi:10.1088/1367-2630/10/4/043033

⁶¹ H. Hattab, A. T. N’Diaye, D. Wall, G. Jnawali, J. Coraux, C. Busse, R. van Gastel, B. Poelsema, T. Michely, F.-J. Meyer zu Heringdorf, and M. Horn-von Hoegen “Growth temperature dependent graphene alignment on Ir(111)” APPLIED PHYSICS LETTERS 98, 141903 2011 doi:10.1063/1.3548546 UHV

⁶² Patrick Zeller , Sebastian Dänhardt , Stefan Gsell , Matthias Schreck , Joost Wintterlin “Scalable synthesis of graphene on single crystal Ir(111) films” Surface Science 606 (2012) 1475–1480

⁶³ Marko Kralj, Ivo Pletikosic, Marin Petrovic, Petar Pervan, Milorad Milun, Alpha T. N’Diaye, Carsten Busse, Thomas Michely, Jun Fujii, and Ivana Vobornik “Graphene on Ir(111) characterized by angle-resolved photoemission” PHYSICAL REVIEW B **84**, 075427 (2011) DOI: 10.1103/PhysRevB.84.075427

⁶⁴ K. Schulte, N.A. Vinogradov, M.L. Ng, N. Martensson, A.B. Preobrajenski “Bandgap formation in graphene on Ir(1 1 1) through oxidation” Applied Surface Science 267 (2013) 74– 76 <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.122>

⁶⁵ I. Pletikovic, M. Kralj, P. Pervan, R. Brako, J. Coraux, A. T. N'Diaye, C. Busse, and T. Michely “Dirac Cones and Minigaps for Graphene on Ir(111)” PRL 102, 056808 (2009) DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.056808

⁶⁶ Linfei Li, Yeliang Wang, Lei Meng, Rong-ting Wu, and H.J. Gao “Hafnium intercalation between epitaxial graphene and Ir (111) substrate” Appl. Phys. Lett. 102, 093106 (2013); doi: 10.1063/1.4793427

⁶⁷ L. Meng, R. T. Wu, H. T. Zhou, G. Li, Y. Zhang, L. F. Li, Y. L. Wang, and H. J. Gao, *Appl. Phys. Lett.* 100, 083101 (2012)

⁶⁸ Elena Starodub, Aaron Bostwick, Luca Moreschini, Shu Nie, Farid El Gabaly, Kevin F. McCarty, and Eli Rotenberg “In-plane orientation effects on the electronic structure, stability, and Raman scattering of monolayer graphene on Ir(111)” PHYSICAL REVIEW B **83**, 125428 (2011) DOI: 10.1103/PhysRevB.83.125428

⁶⁹ Elena Loginova, Shu Nie, Konrad Thürmer, Norman C. Bartelt, and Kevin F. McCarty “Defects of graphene on Ir(111): Rotational domains and ridges” PHYSICAL REVIEW B **80**, 085430 2009 DOI: 10.1103/PhysRevB.80.085430

⁷⁰ A. T. NDiaye, S. Bleikamp, P. J. Feibelman, and T. Michely, Physical Review Letters 97, 215501 (2006)

⁷¹ Shuji Hasengawa “REFLECTION HIGH-ENERGY ELECTRON DIFFRACTION” Characterization of Materials, edited by Elton N. Kaufmann Copyright 2012 John Wiley & Sons Inc.

⁷² Z. H. Zhang, S. Hasegawa, and S. Ino “RHEED intensity oscillation during epitaxial growth of Ag on Si(111) surfaces at low temperature” PHYSICAL REVIEW B VOLUME 55, NUMBER 15 15 APRIL 1997-I

⁷³ Shuji Hasengawa, Hiroshi Daimon and Shozo Ino “A study of absorption and desorption processes of Ag on Si(111) surface by means of RHEED-TRAXS” Surface Science 186(1987) 138-162 North-Holland Amsterdam

⁷⁴ A Tejada, A Taleb-Ibrahimi, W de Heer, C Berger and E H Conrad “Electronic structure of epitaxial graphene grown on the C-face of SiC and its relation to the structure” New Journal of Physics 14 (2012) 125007 (17pp) doi:10.1088/1367-2630/14/12/125007

⁷⁵ Hong Seng Wong, Colm Durkan,, and Natarajan Chandrasekhar “Tailoring the Local Interaction between Graphene Layers in Graphite at the Atomic Scale and Above Using Scanning Tunneling Microscopy” ACS Nano VOL. 3 ▪ NO. 11 ▪ 3455–3462 ▪ 2009

