



Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών

Διατμηματικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών

“Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις”

ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΔΙΣΔΙΑΣΤΑΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕΣΩ ΤΕΧΝΙΚΗΣ LASER ΓΙΑ ΧΡΗΣΗ ΣΕ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Χελιώτης Ηλίας

A.M.: 09920027

Επιβλέπουσα: Ζεργιώτη Ιωάννα, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών

Τμήμα Φυσικής

Εργαστήριο Materials LASER Microprocessing

Αθήνα, 2022

Περίληψη

Η ταχύτατη ανάπτυξη της τεχνολογίας των μικροσυστημάτων, των αισθητήρων και των οπτικοηλεκτρονικών έχει δημιουργήσει προβλήματα, τα οποία οι κατά τα άλλα καινοτόμοι μέθοδοι κατασκευής τους, μέσω του Καθαρού Χώρου, δεν μπορούν να επιλύσουν. Η άμεση ανάγκη για μείωση του κόστους και του χρόνου κατασκευής των μικροδομών, καθιστούν αναγκαία την έρευνα για νέες μεθόδους παραγωγής. Επίσης, η ολοένα αυξανόμενη χρήση των έξυπνων συστημάτων με δυνατότητα αίσθησης, οδηγεί στην άμεση ζήτηση σύγχρονων υλικών με νέες ηλεκτρονικές ιδιότητες. Στα πλαίσια της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής εργασίας, σύμφωνα με τις παραπάνω ανάγκες, γίνεται μελέτη της μεταφοράς δισδιάστατων (2D) υλικών, μέσω μίας τεχνικής που κάνει χρήση συστημάτων LASER. Τα πλεονεκτήματα που φιλοδοξεί να επιφέρει η έρευνα που θα παρουσιαστεί, σχετίζονται με την ανάπτυξη μίας ταχύτατης διαδικασίας εναπόθεσης αέριων τμημάτων 2D υλικών και ετεροδομών αυτών. Παράλληλα επιτυγχάνεται σε μεγάλο βαθμό η μείωση των ενδιάμεσων σταδίων κατασκευής των μικροδομών, με άμεσο αντίκτυπο στην ταχύτητα παραγωγής τους.

Αναλυτικά, μέσω της τεχνικής LASER-Induced Forward Transfer θα πραγματοποιηθεί μεταφορά γραφενίου και hBN, ανεπτυγμένων με τη μέθοδο CVD (Chemical Vapor Deposition), επάνω σε υποστρώματα εύκαμπτα και μη. Εκτός από τις συνήθεις πειραματικές μεθόδους χαρακτηρισμού, τα αποτελέσματα που επιφέρει η δέσμη του LASER στα υλικά επιλέχθηκε να μελετηθούν από πρώτες αρχές, με χρήση κβαντομηχανικών υπολογισμών και προσομοιώσεων, μέσω της Θεωρίας Συναρτησιοειδούς Πυκνότητας (Density Functional Theory ή αλλιώς DFT), καθώς και με χρήση Μοριακής Δυναμικής (Molecular Dynamics). Επίσης, αναλυτική μελέτη πραγματοποιήθηκε για τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των εναποθεθειμένων υλικών επάνω στα υποστρώματά τους. Κάνοντας χρήση των εν λόγω αποτελεσμάτων, κατέστη δυνατή η ανάπτυξη μίας εφαρμογής αισθητήρα, τύπου χωρητικότητας, ικανό για αναγνώριση μηχανικών πιέσεων της τάξης των MPa. Από τα αποτελέσματα, αποδείχθηκε η αξία των καινοτόμων τεχνικών μεταφοράς υλικών με LASER και η δυναμική που εμφανίζουν στην ταχύτατη και ποιοτική ανάπτυξη ηλεκτρονικών διατάξεων.

Abstract

The rapid development of microsystems, sensors and optoelectronics has given rise to novel challenges, which the innovative process methods of Clean Room cannot solve. The requirement to reduce the cost and the fabrication time of microchips and microsystems imposes intense research towards novel paradigms of processing and device engineering methods. Additionally, the ever-increasing use of smart systems with sensing capabilities leads to the immediate demand for modern materials with new electronic and crystalline properties. In the context of this master's thesis, according to the above needs, the transfer of two-dimensional (2D) materials is investigated by employing a technique that makes use of LASER systems. The advantages that the research presented aspires to introduce are related to the development of a high-speed deposition process of whole parts of 2D materials and their heterostructures. At the same time, the number of the intermediate process stages of the microstructures is significantly reduced, with a direct impact on the process throughput and cost.

Specifically, through the LASER-Induced Forward Transfer technique, graphene and hBN, grown by the CVD (Chemical Vapor Deposition) method, will be transferred onto flexible and non-flexible substrates. In addition to the usual experimental methods of characterization, the effects of the LASER beam on materials were chosen to be studied from the first principles, using quantum mechanical calculations and simulations, through the Density Functional Theory (DFT), as well as using Molecular Dynamics. Furthermore, an analytical study was carried out for the electronic properties of the deposited materials on their substrates. Making use of these results, a capacitive sensor application has been demonstrated, capable of sensing mechanical pressures in the order of MPa. The results demonstrated the added value of the innovative LASER-induced material transfer techniques and the potential to advance the performance and the complexity of the next generation of microelectronic components and devices.

Ευχαριστίες

Έχοντας ολοκληρώσει τη μεταπτυχιακή μου εργασία, μου δίνεται η δυνατότητα να ευχαριστήσω όλους όσους συνεργάστηκαν μαζί μου και με συμβούλεψαν έως και την εκπόνησή της. Καταρχάς, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα. Ζεργιώτη Ιωάννα, Καθηγήτρια της Σχολής ΕΜΦΕ, του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, η οποία μου έδωσε τη δυνατότητα να εργαστώ στον τομέα της εφαρμοσμένης έρευνας. Οι συμβουλές και η καθοδήγησή της καθ' όλη τη διάρκεια της εργασίας ήταν πολύτιμες. Επιπρόσθετα, ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στον κ. Τσέτσερη Λεωνίδα, Καθηγητή της Σχολής ΕΜΦΕ, του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με θέματα υπολογιστικής φυσικής. Το ενδιαφέρον του και οι γνώσεις που μου μετέδωσε, συνέβαλαν καθοριστικά σε μεγάλο τμήμα της εργασίας.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την υποψήφια διδάκτωρ, Αδαμαντία Λογοθέτη, για τη συμβολή της και την καθοδήγηση που μου προσέφερε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Επίσης, θα ήθελα να αναφερθώ στο Δρ. Δημήτρη Καλτσά, ο οποίος μου προσέφερε πολλές από τις απαιτούμενες θεωρητικές και τεχνικές γνώσεις, ώστε να ασχοληθώ με τα υπολογιστικά θέματα που απασχόλησαν τη συγκεκριμένη εργασία. Επίσης, οφείλω να ευχαριστήσω το Φιλήμων Ζαχαράτο για τις συμβουλές, τη Χρύσα Χανδρινού και Κωνσταντίνο Ανδρίτσο για τη βοήθειά τους.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή, κ. Τσουκαλά Δημήτριο, για τις χρήσιμες συμβουλές που μου προσέφερε σε καίρια σημεία της ερευνητικής διαδικασίας, καθώς και το μεταδιδακτορικό ερευνητή Ευάγγελο Ασλανίδη για τις εναποθέσεις υμενίων.

Πίνακας Περιεχομένων

Κεφάλαιο 1: Τεχνικές κατασκευής μικροδομών	9
1.1 Εισαγωγή στην κατασκευή μικροδομών	9
1.2 Τεχνικές εκτύπωσης μικρο-δομών	10
1.3 Γενικές αρχές τεχνικών εκτύπωσης με LASER	12
1.3.1 Αλληλεπίδραση φωτός-ύλης	12
Αλληλεπίδραση δέσμης λέιζερ με την ύλη	12
Απορρόφηση ακτινοβολίας	13
Η εξίσωση διάχυσης της θερμότητας	14
Αλληλεπίδραση ύλης και χρονικά στενών παλμών λέιζερ.....	15
1.3.2 Τεχνικές εκτύπωσης μικρο-δομών με χρήση LASER.....	17
Τεχνική Laser-Induced Forward Transfer (LIFT)	17
Τεχνική Dynamic release layer LIFT	18
Τεχνική Laser-Induced Backward Transfer (LIBT)	20
Κεφάλαιο 2: Δισδιάστατα υλικά και η χρήση τους σε αισθητήρες αφής.....	21
2.1 Γραφένιο: Φυσικές ιδιότητες και διαδικασία σύνθεσης.....	22
Εισαγωγή στο γραφένιο και την κρυσταλλική του δομή	22
Στοιβάξη πολλών επιπέδων γραφενίου	24
Ευκινησία φορέων	25
Μέθοδοι σύνθεσης γραφενίου	25
2.2 hBN: Φυσικές ιδιότητες και διαδικασία σύνθεσης.....	28
Εισαγωγή στο εξαγωνικό νιτρίδιο του βορίου και την κρυσταλλική του δομή	28
Μεταφορά ηλεκτρονίων στις ετεροδομές του hBN	29
Τα ρεύματα διαρροής και η επίδραση των ατελειών του πλέγματος	31
Μέθοδοι σύνθεσης 2D-hBN	33
2.3 Βασικές αρχές των αισθητήρων αφής τύπου χωρητικότητας και η χρήση του γραφενίου	34
Πυκνωτές παραλλήλων πλακών	35
Βασικές αρχές αισθητήρων αφής τύπου πυκνωτή παραλλήλων πλακών.....	37
Το γραφένιο σε αισθητήρες αφής τύπου χωρητικότητας	38
Κεφάλαιο 3: Βασικές αρχές Θεωρίας Συναρτησιοειδούς Πυκνότητας και Μοριακής Δυναμικής από Πρώτες Αρχές	40
3.1 Χαμιλτονιανή στερεού σώματος	40
Χαμιλτονιανή στερεού	40
3.2 Θεωρία Συναρτησιοειδούς Πυκνότητας (DFT).....	44
Θεωρήματα Kohn-Hohenberg	44

Εξισώσεις Kohn-Sham	45
Αυτοσυνεπείς λύσεις	46
Local Density Approximation	47
Generalized Gradient Approximation	47
3.3 Βάση επιπέδων κυμάτων	48
3.4 Ενέργεια κατωφλίου	49
3.5 Αλληλεπιδράσεις van der Waals	50
3.6 Ψευδοδυναμικά	51
3.7 Ηλεκτρονιακή Πυκνότητα Καταστάσεων	52
3.8 Ab Initio Molecular Dynamics	53
Κεφάλαιο 4: Πειραματική διάταξη και χαρακτηρισμός μέσω φασματοσκοπίας RAMAN	56
4.1 Πειραματική διάταξη LIFT	56
Διάταξη πειραμάτων LIFT στερεάς κατάστασης	56
Πηγή LASER.....	58
Οπτικά συστήματα	58
4.2 Χαρακτηρισμός μέσω φασματοσκοπίας RAMAN.....	59
Φασματοσκοπία RAMAN γραφενίου	60
Φασματοσκοπία RAMAN hBN	62
Κεφάλαιο 5: Μεταφορά δισδιάστατων υλικών και κατασκευή αισθητήρων αφής.....	64
5.1 Μεταφορά της ετεροδομής Graphene/hBN με την τεχνική LIFT.....	64
5.1.1 Δομή υποστρώματος δότη.....	64
5.1.2 Επιλογή συνθηκών εκτύπωσης.....	66
5.1.3 Ψηφιακή εκτύπωση μεγάλης επιφάνειας ετεροδομής Graphene/hBN	68
Εκτύπωση ετεροδομής Graphene/hBN σε υπόστρωμα SiO ₂ /Si	68
Εκτύπωση πολυεπίπεδης ετεροδομής Graphene/hBN σε υπόστρωμα SiO ₂ /Si	70
5.1.4 Οπτική αντίθεση Graphene και ετεροδομής Graphene/hBN.....	73
5.2 Κατασκευή αισθητήρων αφής γραφενίου	75
5.2.1 Διάταξη αισθητήρα αφής τύπου πυκνωτή παραλλήλων πλακών	76
5.2.2 Εκτύπωση Graphene/hBN σε διατάξεις αισθητήρων αφής.....	82
5.2.3 Κατασκευή πυκνωτών γραφενίου χωρίς hBN.....	85
5.3 Χαρακτηρισμός δομών και αισθητήρων	87
5.3.1 Χαρακτηρισμός αποτελεσμάτων μέσω φασματοσκοπίας RAMAN	87
5.3.2 Μέτρηση sheet resistance σε εκτυπωμένο γραφένιο με LIFT.....	88
5.3.3 Ηλεκτρικές μετρήσεις χαρακτηρισμού του πυκνωτή γραφενίου	90
5.3.4 Ηλεκτρικές μετρήσεις χωρητικότητας για αίσθηση στην πίεση	95
Κεφάλαιο 6: Υπολογισμοί με χρήση της Θεωρίας Συναρτησιοειδούς Πυκνότητας.....	99

6.1	Κβαντική χωρητικότητα μέσω μεθοδολογίας DOS	99
	Υπολογιστική Μέθοδος.....	100
	Αποτελέσματα κβαντικής χωρητικότητας.....	101
6.2	Μελέτη φορτισμένων υλικών.....	103
	Μεθοδολογία υπολογισμού ενέργειας φορτισμένων δισδιάστατων υλικών	103
	Υπολογισμοί ενέργειας φορτισμένων δισδιάστατων υλικών και τα όρια αλλαγής της φάσης τους.....	105
6.3	Υπολογισμός κβαντικής χωρητικότητας μέσω θεωρίας φορτισμένων σωμάτων .	112
Κεφάλαιο 7: Προσομοιώσεις AIMD για την εκτύπωση δισδιάστατων υλικών με την τεχνική LIFT		
		116
7.1	Μεθοδολογία	116
7.2	Μεταφορά γραφενίου από υπόστρωμα Ni	117
	Γραφένιο σε υπόστρωμα Ni	117
	Αποκόλληση γραφενίου από υπόστρωμα Ni.....	118
	Προσκόλληση γραφενίου σε υπόστρωμα SiO ₂	121
7.3	Μεταφορά hBN από υπόστρωμα SiO ₂	123
	Monolayer και bilayer hBN σε υπόστρωμα SiO ₂	123
	Αποκόλληση monolayer και bilayer hBN από υπόστρωμα SiO ₂	124
	Προσκόλληση monolayer και bilayer hBN από υπόστρωμα SiO ₂	127
7.4	Μεταφορά graphene/hBN από υπόστρωμα Ni.....	128
	Ετεροδομή graphene/hBN σε υπόστρωμα Ni.....	128
	Αποκόλληση ετεροδομής graphene/hBN από υπόστρωμα Ni	129
	Προσκόλληση ετεροδομής graphene/hBN σε υπόστρωμα SiO ₂	131
7.5	Ηλεκτρονικές ιδιότητες εναποτεθειμένων υλικών	132
	Γραφένιο και γραφένιο/hBN σε υπόστρωμα SiO ₂	132
	Μεταβολή ηλεκτρονικών ιδιοτήτων μέσω εφαρμογής πίεσης.....	134
Συμπεράσματα.....		140
Παράρτημα.....		142
Βιβλιογραφία.....		146

Κεφάλαιο 1: Τεχνικές κατασκευής μικροδομών

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο θα γίνει μία ανασκόπηση των βασικών τεχνικών άμεσης εκτύπωσης μικροδομών ή όπως συχνά συναντώνται στη βιβλιογραφία «Direct-Writing Microfabrication Techniques». Επίσης, θα εξηγηθούν βασικές έννοιες της φυσικής, σχετικές με την αλληλεπίδραση της δέσμης του λέιζερ με την ακτινοβολούμενη ύλη. Ιδιαίτερη έμφαση θα δοθεί στην τεχνική Laser-Induced Forward Transfer (LIFT), η οποία είναι και εκείνη που χρησιμοποιείται στο πειραματικό σκέλος της εν λόγω μεταπτυχιακής εργασίας. Το κεφάλαιο που ακολουθεί χωρίζεται σε τρία διαφορετικά τμήματα. Στο πρώτο θα γίνει μία συνοπτική περιγραφή της κατασκευής μικροδομών και νανοδομών (micro-fabrication, nano-fabrication). Ακολούθως, θα γίνει μία σύντομη παρουσίαση των δυνατοτήτων κάποιων τεχνικών άμεσης εκτύπωσης. Τέλος, θα γίνει η εισαγωγή των βασικών αρχών φωτοφυσικής, θερμοδυναμικής και άλλων απαραίτητων εννοιών, οι οποίες κρίνονται αναγκαίες για την κατανόηση των θεμάτων που παρουσιάζονται στο πειραματικό τμήμα της συγκεκριμένης εργασίας.

1.1 Εισαγωγή στην κατασκευή μικροδομών

Η τεχνολογική επανάσταση που παρατηρείται τις τελευταίες δεκαετίες δεν θα ήταν η ίδια αν η έρευνα για τεχνικές παραγωγής μικροσυστημάτων και νανοδομών δεν κέντριζε τόσο μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον. Η εξέλιξη των τεχνικών κατασκευής αισθητήρων και μικροηλεκτρονικών, καθώς και η συνεχής έρευνα στα νανοηλεκτρονικά, έχει βοηθήσει τη βιομηχανία να αυτοματοποιήσει, να επιταχύνει και να μειώσει το κόστος της παραγωγικής διαδικασίας των σύγχρονων ηλεκτρονικών συστημάτων. Η βιομηχανία των μικροηλεκτρονικών δε θα μπορούσε να καλύπτει τόσο μεγάλη μερίδα των καθημερινών αναγκών αν δεν υπήρχαν οι τεχνικές που ανήκουν στον τομέα της «μίκρο-απεικόνισης» ή αλλιώς όπως συναντώνται στη βιβλιογραφία «micropatterning», οι οποίες έχουν καίρια συνεισφορά στην ευρείας κλίμακας παραγωγή διατάξεων όπως τα MOSFET, τα FINFET, τους αισθητήρες κ.ά. Τα τελευταία χρόνια υπάρχει η τάση της χρήσης του micropatterning σε διατάξεις όλο και μικρότερου εμβαδού, σε εύκαμπτα υποστρώματα και σε χαμηλού κόστους υλικά ¹.

Δύο είναι οι βασικές γραμμές που ακολουθούνται από τις διαδεδομένες τεχνικές για την κατασκευή μικρο- και νανο- δομών, αλλά και μικρο- και νανο- συστημάτων. Η πρώτη είναι γνωστή ως «τεχνική μεταφοράς μοτίβου» ή αλλιώς «pattern-transfer technique» ². Στην εν λόγω κατηγορία συναντάμε τη χαρακτηριστική διαδικασία, όπου η διάταξη που θέλουμε να δημιουργήσουμε σχεδιάζεται σε πρώτη φάση σε ένα υπόστρωμα. Ουσιαστικά, κατά τη

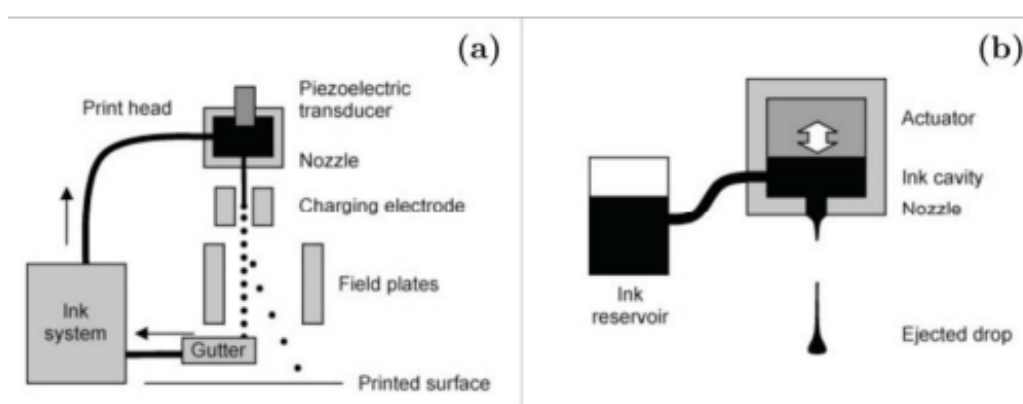
διαδικασία αυτή, το πρότυπο της υπό κατασκευή διάταξης δημιουργείται απευθείας εντός του υποστρώματος ως μία τρύπα, με τη συγκεκριμένη δομή συνήθως να καλείται «μάσκα». Η φωτολιθογραφία και η δημιουργία επαφών στην μικροκλίμακα είναι δύο πολύ χαρακτηριστικά παραδείγματα. Τα υλικά από τα οποία αποτελείται η διάταξη διέρχονται εντός των οπών της μάσκας, με δυνατότητα να δημιουργήσουν κατασκευές με ακρίβεια μικρομέτρων έως και νανομέτρων. Η συγκεκριμένη τεχνική μπορεί να εφαρμοστεί σε μεγάλης κλίμακας βιομηχανία, καθώς και σε παράλληλη παραγωγή πανομοιότυπων μονάδων. Όσον αφορά στο πεδίο της λιθογραφίας, η εντυπωσιακά υψηλή διακριτική της ικανότητα οφείλεται στη χρήση φωτεινών πηγών μεγάλης ενέργειας υπεριώδους ακτινοβολίας (extreme ultraviolet) ³. Παρά τη μεγάλη αποδοχή από τις βιομηχανικές μονάδες, η παραπάνω τεχνική διαθέτει πολλά ενδιάμεσα στάδια, τα οποία αυξάνουν το κόστος και καθυστερούν την παραγωγική διαδικασία. Έτσι, λοιπόν, ολοένα και πιο έντονο ενδιαφέρον αποκτούν οι τεχνικές που χαρακτηρίζονται ως «τεχνικές άμεσης εκτύπωσης» ή αλλιώς «direct-writing techniques» (DW), κατά τις οποίες βασική αρχή της διαδικασίας είναι η άμεση μεταφορά του υλικού στο υπόστρωμα χωρίς τη χρήση κάποιας μάσκας. Μία σειριακή μεταφορά υλικών μπορεί να δημιουργήσει μία διάταξη με τεχνικές φαινομενικά απλούστερες, όπως είναι η εκτύπωση. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, τα βήματα της διαδικασίας είναι λιγότερα, καθώς δε χρειάζεται να απομακρυνθεί η μάσκα, το οποίο ως γεγονός έχει αντίκτυπο και στη μείωση των υλικών που χρησιμοποιούνται.

1.2 Τεχνικές εκτύπωσης μικρο-δομών

Οι τεχνικές άμεσης εκτύπωσης ή αλλιώς Direct-writing techniques (DW) εμφανίζουν μεγάλη ποικιλία και ανάλογα με τη φύση του υλικού που εκτυπώνεται μπορούμε να επιλέξουμε την καταλληλότερη. Σε αυτές συμπεριλαμβάνονται μέθοδοι εκτύπωσης όπως το ink-jet printing, διάφορες τεχνικές εκτύπωσης με χρήση λέιζερ κ.ά. Στη συγκεκριμένη μεταπτυχιακή εργασία θα γίνει χρήση της τεχνικής Laser-Induced Forward Transfer, η οποία ανήκει στις τεχνικές εκτύπωσης με χρήση συστημάτων λέιζερ.

Η τεχνική άμεσης εκτύπωσης που έχει βρει τη μεγαλύτερη εφαρμογή είναι η «εκτύπωση με έγχυση μελάνης» ή αλλιώς ink-jet printing ⁴. Κατά τη συγκεκριμένη διαδικασία, η μεταφορά της μελάνης γίνεται ασκώντας δύναμη σε αυτή και περνώντας τη μέσα από ένα μικρό ακροφύσιο. Υπάρχουν δύο τεχνολογίες εκτύπωσης μελάνης με δημιουργία πίδακα (ink-jet printing).⁵ Η πρώτη αφορά στη μεταφορά μελάνης με συνεχή τρόπο και συναντάται ως «continuous ink-jet» (CIJ) και η δεύτερη αφορά στη μεταφορά της μελάνης με τρόπο διακοπόμενο και συναντάται στη βιβλιογραφία ως «drop on demand» (DOD). Όπως μπορούμε να διακρίνουμε και στην Εικόνα 1.2.1 η τεχνική CIJ για να εκτυπώσει τον πίδακα μελάνης κάνει χρήση ενός πιεζοηλεκτρικού κρυστάλλου και έπειτα ενός ακροφυσίου. Όταν το

μελάνι διέρχεται από το ακροφύσιο διαχωρίζεται σε μικρότερες σταγόνες εξαιτίας φαινομένων επιφανειακής τάσης (Plateau-Rayleigh instability) ⁶. Έπειτα, οι σταγόνες διέρχονται από ένα ηλεκτρικό πεδίο «ελέγχου» (σταθερό ηλεκτρικό πεδίο), το οποίο τις εκτρέπει ανάλογα με την τιμή του φορτίου που τους έχει εισαχθεί σε προηγούμενο στάδιο. Προφανώς, οι αφόρτιστες σταγόνες δε θα εκτραπούν και θα συλλεχθούν σε μία υδροροή (gutter) έτσι ώστε να ανακυκλωθούν. Οι φορτισμένες σταγόνες θα φτάσουν στο υπόστρωμα που θέλουμε να κάνουμε την εκτύπωση και θα διαμορφώνουν μία δομή σχηματισμένη από διαδοχικώς μεταφερόμενα τμήματα (pixels) ⁷. Η ιδιαίτερη σημασία της συγκεκριμένης τεχνική έγκειται στο γεγονός πως το μέγεθος της σταγόνας είναι μόλις δύο φορές μεγαλύτερο από το μέγεθος του ακροφυσίου, προσφέροντας αρκετά υψηλή διακριτική ικανότητα και μία πληθώρα από εφαρμογές ⁷.



Εικόνα 1.2.1: Σχηματική απεικόνιση (a) continuous ink-jet printing, (b) drop-on-demand printing ⁵.

Όπως αναφέρθηκε όμως, υπάρχει και η τεχνική DOD, η οποία διαφοροποιείται σημαντικά από την CIJ στην ευχρηστία, το κόστος και τη δυνατότητα που προσφέρει για διάφορες εφαρμογές. Στη συγκεκριμένη μέθοδο η μελάνη βρίσκεται εντός ενός δοχείου, ενώ ο χειριστής μπορεί να καθορίσει πότε θα εξέρχεται από αυτό, σε ελεγχόμενη ποσότητα και σε ορισμένη χρονική στιγμή, μέσω μεταβολής της πίεσης. Γενικά χρησιμοποιούνται δύο βασικές μέθοδοι για τη μεταβολή της πίεσης εντός του δοχείου. Η πρώτη μέθοδος κάνει χρήση μίας αντίστασης, η οποία θερμαίνεται όταν μέσω αυτής διέρχεται ηλεκτρικό ρεύμα. Έτσι, λόγω της θέρμανσης του δοχείου μπορούμε να αλλάξουμε την πίεση του μελανιού και να το ωθήσουμε προς το ακροφύσιο. Η δεύτερη μέθοδος, που χρησιμοποιείται αρκετά συχνά, κάνει χρήση μίας πιεζοηλεκτρικής συσκευής, η οποία δημιουργεί πίεση στην επιφάνεια του μελανιού με συνέπεια να το σπρώχνει εκτός του δοχείου. Αν και η μέση διάμετρος των σταγόνων με τη συγκεκριμένη τεχνική είναι λίγο μικρότερη από $100 \mu\text{m}$ ⁴, σε συνθήκες εργαστηρίου έχουν δημιουργηθεί σταγόνες μεγέθους μικρότερου από $5 \mu\text{m}$ ⁸.

Μέχρι εδώ έχουν αναλυθεί δύο από τις βασικότερες τεχνικές DW, οι οποίες αφορούν εκτύπωση πίδακα μελάνης. Εκτός από τις μεθόδους αυτές, μεγάλη εφαρμογή στις νέες τεχνολογίες

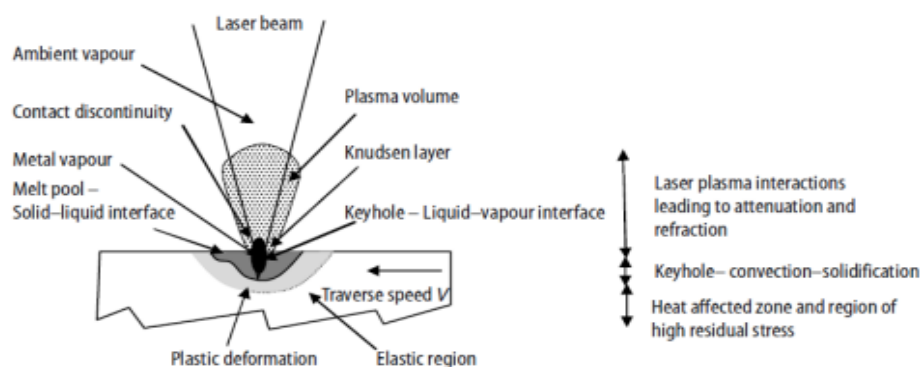
βρίσκουν και οι τεχνικές εκτύπωσης με χρήση λέιζερ. Στη συνέχεια της εργασίας θα γίνει αναλυτική παρουσίαση της τεχνικής Laser-Induced Forward Transfer, καθώς θα χρησιμοποιηθεί για τη μεταφορά δισδιάστατων υλικών και για τη δημιουργία αισθητήρων. Εκτός από τη συγκεκριμένη τεχνική η χρήση των λέιζερ γίνεται και από άλλες μεθόδους εκτύπωσης, οι οποίες διαρκώς βελτιώνονται μέσω της συστηματικής έρευνας.

1.3 Γενικές αρχές τεχνικών εκτύπωσης με LASER

1.3.1 Αλληλεπίδραση φωτός-ύλης

Αλληλεπίδραση δέσμης λέιζερ με την ύλη

Μερικοί από τους βασικούς λόγους που καθιστούν τα λέιζερ ιδανικά για χρήση στην κατεργασία υλικών είναι η κατευθυντικότητα, η ρύθμιση της ενέργειας που φτάνει στο στόχο, ο έλεγχος της επαναληψιμότητας που ακτινοβολείται το υλικό. Με τη σωστή ρύθμιση των παραμέτρων του λέιζερ και την κατάλληλη επιλογή των φυσικών του χαρακτηριστικών, μπορεί η κατεργασία του υλικού να γίνει ελεγχόμενα ⁹. Τα φαινόμενα που εμφανίζονται κατά την αλληλεπίδραση της δέσμης με την ύλη ποικίλουν. Η κατάσταση του υλικού μπορεί να τροποποιηθεί και πολύ πιθανόν να υποστεί αλλαγές των ιδιοτήτων του ανάλογα με τους μηχανισμούς των φυσικών αλληλεπιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την ακτινοβολήση. Η αλληλεπίδραση ίσως να οδηγήσει σε μία trapped electronic κατάσταση ή ακόμα και σε καταστροφή ή τροποποίηση κάποιων δεσμών της ύλης με συνέπεια τη δημιουργία ατελειών ¹⁰. Μια δέσμη λέιζερ υψηλής έντασης μπορεί να προκαλέσει θέρμανση, τήξη, βρασμό και ακόμη και ιονισμό στο υλικό με συνέπεια την απομάκρυνση ατόμων από τον ακτινοβολούμενο στόχο¹⁰. Στην Εικόνα 1.3.1 φαίνεται μέρος των συγκεκριμένων φυσικών αλληλεπιδράσεων της ύλης με το λέιζερ.



Εικόνα 1.3.1: Φυσικές αλληλεπιδράσεις της δέσμης του λέιζερ με το υλικό ¹⁰.

Απορρόφηση ακτινοβολίας

Όταν η ακτινοβολία μίας πηγής λέιζερ συναντά την επιφάνεια ενός υλικού, ένα μέρος της τη διαπερνά και ένα άλλο ανακλάται.¹⁰ Η διάδοση του φωτός του λέιζερ εντός του ακτινοβολούμενου στόχου μπορεί να εξηγηθεί από το νόμο των Beer-Lambert, ο οποίος περιγράφεται από την εξίσωση 1.3.1¹¹:

$$I = (1 - R)I_0 e^{-az} \quad (1.3.1)$$

όπου I είναι η ένταση της ακτινοβολίας σε κάθε σημείο της πορείας της, ενώ I_0 είναι η αρχική της ένταση. Ο συντελεστής a είναι η σταθερά απορρόφησης του υλικού, ο οποίος έχει εξάρτηση από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και μονάδα μέτρησης m^{-1} . Το R ορίζεται ως ανακλαστικότητα του υλικού στο συγκεκριμένο μήκος κύματος και z είναι το πάχος του.

Όσον αφορά στο συντελεστή απορρόφησης ισχύει η ακόλουθη σχέση¹¹:

$$\alpha(\lambda) = \frac{A(\lambda)}{l} \quad (1.3.2)$$

όπου $A(\lambda)$ είναι η απορροφητικότητα, l η διαδρομή που έχει διανύσει η ακτινοβολία στο υλικό και λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας της πηγής. Είναι γνωστό πως η απόδοση της απορρόφησης του φωτός από ένα υλικό μέσο, σε κάποιο μήκος κύματος λ , εξαρτάται από την απορροφητικότητα $A(\lambda)$ και τη διαπερατότητα $T(\lambda)$ ¹¹:

$$A(\lambda) = \log \frac{I_0}{I_\lambda} = -\log T(\lambda) \quad (1.3.3)$$

$$T(\lambda) = \frac{I_\lambda}{I_0} \quad (1.3.4)$$

Για τη συγκεκριμένη μεταπτυχιακή εργασία, ιδιαίτερη σημασία έχει ο τρόπος με τον οποίον μπορεί να επιτευχθεί η απομάκρυνση ενός ατόμου από την επιφάνεια μετάλλου με τη χρήση ακτινοβολίας λέιζερ. Για να λάβει χώρα το συγκεκριμένο γεγονός απαιτείται να προσφέρουμε τόση φωτεινή ενέργεια ώστε να υπερνικήσουμε τη δεσμική ενέργεια του ατόμου (binding energy)¹². Όταν ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα προσπίπτει σε ένα μικρό και φορτισμένο σώμα μπορεί να προκαλέσει την ισχυρή δόνησή του^{11,13}. Εξετάζοντας την περίπτωση του ηλεκτρονίου που αλληλεπιδρά με ένα φωτόνιο, η διαδικασία της δόνησης έπεται εκείνης της απορρόφησης της ενέργειας. Καθώς, λοιπόν, αυτό δονείται, είτε θα επανεκπέμψει ένα φωτόνιο, είτε θα περιοριστεί από τα φωνόνια του πλέγματος και η ενέργειά του θα απορροφηθεί από τα τελευταία¹³. Στη δεύτερη περίπτωση τα ηλεκτρόνια θα προκαλέσουν τη δόνηση του πλέγματος, η οποία θα διαδοθεί εντός της δομής. Η συγκεκριμένη δόνηση της δομής περιγράφεται από το «Νόμο Ροής Θερμότητας του Fourier», που θα εξηγηθεί πιο αναλυτικά στην επόμενη υποενότητα^{14,15}. Με επαρκή προσφορά φωτεινής ενέργειας μπορούμε να οδηγήσουμε το πλέγμα σε τόσο ισχυρή δόνηση, όπου οι μοριακοί δεσμοί «τεντώνονται» με

τέτοιο τρόπο, ώστε η αντοχή του υλικού να μειώνεται σημαντικά και η κατάσταση να προσομοιάζει την τήξη^{10,15}.

Ένα σημαντικό μέγεθος για τον προσδιορισμό της ικανότητας ενός υλικού να απορροφήσει ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος είναι το οπτικό βάθος απορρόφησης του φωτός στο εκάστοτε υλικό (δ). Το συγκεκριμένο μέγεθος ορίζεται ως η απόσταση που πρέπει να διανύσει, εντός του υλικού, η ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος, ώστε η έντασή της να φτάσει στο $1/e$ της αρχικής τιμής της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στην επιφάνεια¹⁶. Πιο συγκεκριμένα λοιπόν, παρατηρώντας και τη σχέση 1.3.1 μπορούμε να καταλήξουμε στην εξίσωση για το οπτικό βάθος απορρόφησης¹⁷:

$$\delta = \frac{1}{\alpha} \quad (1.3.5)$$

Αυτό που χρειάζεται να γίνει κατανοητό όταν αναφερόμαστε στο οπτικό βάθος απορρόφησης, είναι πως η τιμή του είναι τόσο μικρή που μοιάζει αμελητέα σε υλικά με μεγάλες διαστάσεις και μεγάλη πάχη. Όταν όμως, το πάχος του υλικού είναι της τάξης των δεκάδων ή εκατοντάδων νανομέτρων, η τιμή του βάθους απορρόφησης γίνεται σημαντική και επηρεάζει τη συμπεριφορά της αλληλεπίδρασης του φωτός με την ύλη. Σαν παράδειγμα μπορεί να αναφερθεί πως για ακτινοβολία μήκους κύματος 355 nm, η τιμή του δ για το χαλκό είναι περίπου 15 nm, ενώ για το αλουμίνιο περίπου 10 nm¹⁷.

Η εξίσωση διάχυσης της θερμότητας

Η κατανομή της θερμοκρασίας που οφείλεται στην απορρόφηση της ακτινοβολίας μιας πηγής λέιζερ από αέρια, υγρά ή στερεά μπορεί να υπολογιστεί με βάση την εξίσωση διάχυσης της θερμότητας¹⁸. Στις πιο γενικές περιπτώσεις η θερμοκρασία είναι μία συνάρτηση της θέσης και του χρόνου ($T=T(x,t)$). Θεωρώντας σταθερές τις παραμέτρους του λέιζερ, η κατανομή της θερμοκρασίας εντός του υλικού σε πρώτη φάση εξαρτάται από την οπτική απορρόφηση εντός της ακτινοβολούμενης περιοχής, από τη διάχυση της θερμότητας εκτός της συγκεκριμένης ζώνης, την κρυσταλλικότητα, τις καταστάσεις βρασμού και εξαχνωσης, την ενθαλπία χημικής αντίδρασης (ενδόθερμη και εξώθερμη) κ.ά.¹⁹ Αν θεωρήσουμε πως δεν έχουμε θερμική ακτινοβολία ή μεταφορά θερμότητας με επαφή, τότε η εξίσωση διάχυσης της θερμότητας, για σταθερές παραμέτρους της πηγής του λέιζερ, μπορεί να γραφτεί ως εξής^{9,18}:

$$\rho(T)c_p(T) \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} - \nabla[\kappa T(x,t)] + \rho(T)c_p(T)v_s \nabla T(x,t) = Q(x,t) \quad (1.3.6)$$

Στη σχέση (1.3.6) ο όρος $\rho(T)$ αντιστοιχεί στην πυκνότητα της μάζας και ο όρος $c_p(T)$ στην ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση. Το v_s είναι η ταχύτητα του υποστρώματος που οφείλεται στην πηγή της θερμότητας, $Q(x,t)$ είναι η θερμότητα σε συνάρτηση με τη θέση και το χρόνο.

Τέλος, T είναι η θερμοκρασία, η οποία έχει και εκείνη εξάρτηση από τη θέση εντός του υλικού και από το χρόνο ακτινοβολήσης. Εάν το υπόστρωμα είναι ομοιόμορφο και ιστροπικό, τότε οι θερμικές του ιδιότητες χαρακτηρίζονται από μία σταθερή θερμική αγωγιμότητα κ και από έναν σταθερό συντελεστή θερμικής διάχυσης D , που συνδέονται μέσω της σχέσης ⁹:

$$D = \frac{\kappa}{\rho c_p} \quad (1.3.7)$$

Εάν υποθέσουμε πως η φωτεινή ενέργεια απορροφάται και μετατρέπεται πλήρως σε θερμότητα εντός του ακτινοβολούμενου υλικού, τότε ο όρος της πηγής μπορεί να γραφτεί ως ⁹:

$$Q(\mathbf{x}, t) = -\nabla \langle S \rangle + U(\mathbf{x}, t) \quad (1.3.8)$$

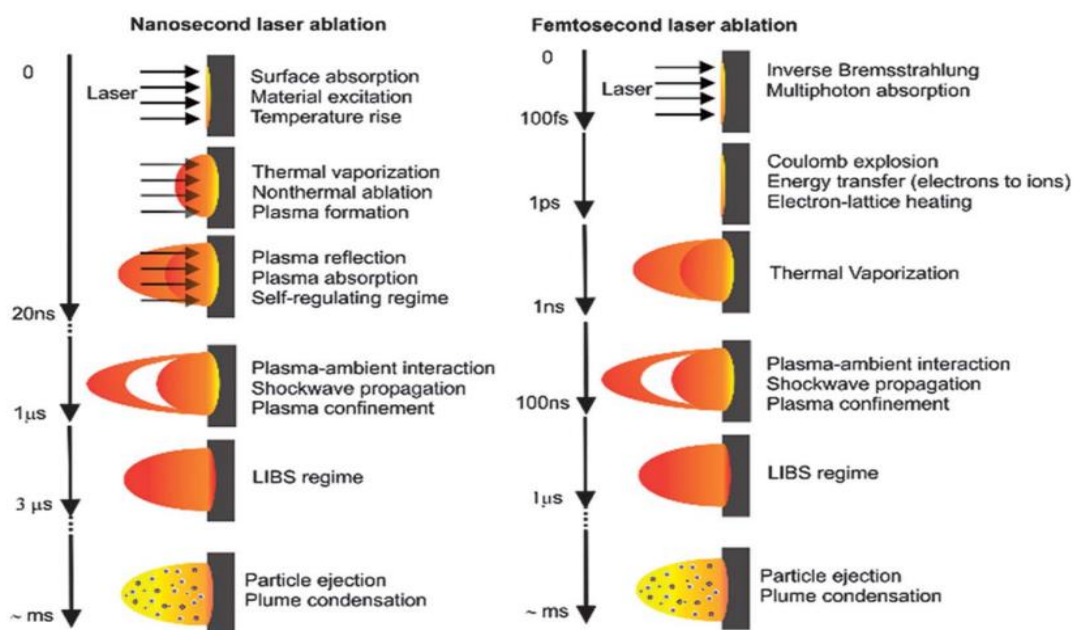
Ο όρος $U(\mathbf{x}, t)$ περιγράφει την επιπρόσθετη ενέργεια που απαιτείται για να παρατηρηθούν αλλαγές φάσης ή χημικές αντιδράσεις. Το $\langle S \rangle$ είναι η μέση τιμή της ισχύος ανά μονάδα εμβαδού που μεταφέρεται από το ηλεκτρομαγνητικό κύμα και ονομάζεται ένταση ²⁰:

$$I = \langle S \rangle = \frac{1}{2} c \epsilon_0 E_0^2 \quad (1.3.9)$$

Αλληλεπίδραση ύλης και χρονικά στενών παλμών λέιζερ

Τις τελευταίες δεκαετίες η χρήση των λέιζερ στην έρευνα και τη βιομηχανία γίνεται όλο και πιο έντονη. Ένας τομέας στον οποίο εισάγονται συστήματα λέιζερ με μεγάλη δυναμική είναι εκείνος της κατασκευής μικροδομών και μικροσυστημάτων ή αλλιώς microfabrication. Η αλληλεπίδραση μίας δέσμης παλμικού λέιζερ με την ύλη μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα διάφορα φαινόμενα, τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν αναλόγως το αποτέλεσμα που θέλουμε να φέρουμε κατά τη διαδικασία της κατεργασίας του υλικού. Μία συνήθης πρακτική που συναντάται είναι η χρήση των λέιζερ για την αφαίρεση ατόμων από κάποιο μεταλλικό στόχο. Οι θεωρητικές αρχές της εν λόγω πρακτικής εξαρτώνται κυρίως από το πλάτος (width) του παλμού λέιζερ, καθώς και από τη διάρκειά του ¹⁸. Η δεύτερη σε μεγάλο βαθμό καθορίζει και τις φυσικές και τις χημικές διαδικασίες που θα ακολουθήσουν εντός του υλικού έπειτα από την ακτινοβολήση και τη διασπορά της ενέργειας ²¹. Κατά τη χρήση παλμικών λέιζερ με χρονικό εύρος παλμού στην τάξη των νάνο-δευτερολέπτων (ns), τα θερμικά φαινόμενα που εμφανίζονται είναι από τους κύριους φυσικούς μηχανισμούς που λαμβάνουν χώρα στο υλικό έπειτα από την αλληλεπίδραση με τη φωτεινή ενέργεια. Όπως αναφέρθηκε σε παραπάνω υποενότητα, η ενέργεια του λέιζερ που απορροφάται στην επιφάνεια του στόχου μεταφέρεται στο πλέγμα μέσω της σύζευξης ηλεκτρονίων-φωτονίων και μεταφράζεται σε θερμότητα. Αυτή η κατάσταση οδηγεί σε θέρμανση και μεταπτώσεις φάσης σε χαρακτηριστικές θερμοκρασίες του υλικού και στη συνέχεια, για μεγάλες ενέργειες ακτινοβολήσης, μπορεί να οδηγήσει ακόμα και στην εξάτμισή του ¹⁸. Ο μηχανισμός της αφαίρεσης ατόμων από την επιφάνεια ενός στόχου

χρησιμοποιώντας παλμικά ns λέιζερ είναι πολύπλοκος και ως αποτέλεσμα μπορεί να έχει την εξάτμιση, την εξάχνωση, την εξαγωγή σταγονιδίων, την αφαίρεση στερεών τμημάτων ή ακόμα και τη δημιουργία πλάσματος¹⁸. Η ιδιαίτερη κατάσταση της δημιουργίας του πλάσματος μπορεί να επιτευχθεί όταν η δέσμη εστιάζει επάνω στην επιφάνεια του στόχου²². Για να μελετηθούν τα χαρακτηριστικά και η δυναμική του πλάσματος, που δημιουργείται από ακτινοβολία με ns λέιζερ, σύνηθες είναι να χρησιμοποιείται η μέθοδος FEM (finite element method)²³.



Εικόνα 1.3.2: Κατά προσέγγιση χρονικές κλίμακες φαινομένων που έπονται από την αλληλεπίδραση της ύλης με λέιζερ ns και fs παλμών²⁴.

Εκτός, όμως, από τα λέιζερ ns παλμών, συχνή είναι και η χρήση λέιζερ με χρονικό εύρος παλμών στην τάξη των femtosecond (fs). Κατά τη χρήση λέιζερ με fs παλμούς δε λαμβάνουν χώρα θερμικά φαινόμενα¹⁸. Η διάρκεια των συγκεκριμένων παλμών είναι μικρότερη από τους χαρακτηριστικούς χρόνους που απαιτούν βασικά θερμικά φαινόμενα, όπως η αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου-φωτονίου και η διάχυση της θερμότητας¹⁸. Διαδικασίες όπως η κατάρρευση, ο κατακερματισμός και η εξάτμιση παρουσιάζονται για να περιγράψουν τα αποτελέσματα της αλληλεπίδρασης fs παλμών με υλικά όπως τα μέταλλα. Το Laser-Induced Period Surface Structure (LIPSS) είναι ένα φαινόμενο που εμφανίζεται σε μέταλλα κατά την έκθεσή τους σε ακτινοβολία με fs παλμούς. Στη βιβλιογραφία συναντάται μία σειρά από προσεγγίσεις και θεωρητικές μελέτες για τη συγκεκριμένη αλληλεπίδραση. Οι αρχές του LIPSS βασίζονται στη σκέδαση του φωτός στην επιφάνεια του υλικού, στα επιφανειακά πλασμόνια και στην αυτό-οργάνωση της ύλης²⁵. Ωστόσο, οι μηχανισμοί σχηματισμού του LIPSS δεν έχουν επιβεβαιωθεί πλήρως. Η μελέτη της θερμοκρασίας του πλέγματος και των ηλεκτρονίων, καθώς και η περιγραφή της διαδικασίας μη γραμμικής απορρόφησης της ενέργειας είναι ιδιαίτερα δύσκολη μέσω πειραμάτων. Ως εκ τούτου, πολλά μαθηματικά μοντέλα, όπως το μοντέλο δύο

θερμοκρασιών (TTM), το μοντέλο μοριακής δυναμικής (MD), το υδροδυναμικό μοντέλο (HD) και το υβριδικό μαθηματικό μοντέλο, έχουν προταθεί για την προσομοίωση της αλληλεπίδρασης των fs παλμικών λέιζερ και της ύλης¹⁸.

Στην εν λόγω μεταπτυχιακή εργασία χρησιμοποιούνται συστήματα ns παλμικών λέιζερ και η αλληλεπίδραση γίνεται με μεταλλικούς στόχους. Ως εκ τούτου τα κύρια φαινόμενα αλληλεπίδρασης φωτός-ύλης που απασχόλησαν την ερευνητική διαδικασία που ακολουθεί, σχετίζονται με την απορρόφηση του φωτός και με τη διάχυση της θερμότητας.

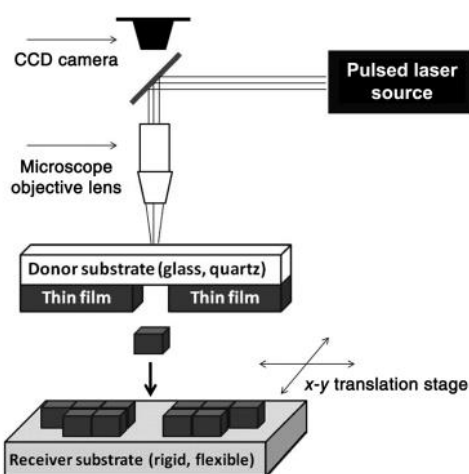
1.3.2 Τεχνικές εκτύπωσης μικρο-δομών με χρήση LASER

Τεχνική Laser-Induced Forward Transfer (LIFT)

Οι τεχνολογίες εκτύπωσης με τη χρήση λέιζερ έχουν εισαχθεί λόγω της ικανότητάς τους να προσαρμόζονται σε μία μεγάλη ποικιλία διαφορετικών εφαρμογών από ηλεκτρονικά, μικροηλεκτρονικά, οργανικά ηλεκτρονικά, αισθητήρες έως και εφαρμογές βιολογικού τύπου²⁶. Η τεχνική Laser-Induced Forward Transfer (LIFT) είναι μία μέθοδος εναπόθεσης η οποία χρησιμοποιεί παλμούς λέιζερ για τη μεταφορά λεπτών υλικών, σταγόνων από υγρά διαλύματα ή και θραυσμάτων στερεών υλικών. Γενικά η τεχνολογία του LIFT απαιτεί την ύπαρξη ενός υποστρώματος επάνω στο οποίο βρίσκεται το υλικό που θέλουμε να μεταφέρουμε. Το συγκεκριμένο υπόστρωμα το ονομάζουμε «δότη» (donor) και επιλέγεται με βάση τις οπτικές του ιδιότητες, αλλά και σύμφωνα με τη δεσμική ενέργεια που αναπτύσσει με το υλικό που θα μεταφερθεί¹². Η μεταφορά ολοκληρώνεται με την εναπόθεση του υλικού επάνω στο υπόστρωμα του «αποδέκτη» (receiver), του οποίου οι φυσικές ιδιότητες επίσης, αρκετές φορές, πρέπει να έχουν επιλεγεί κατάλληλα²⁶. Έπειτα από τη δράση του λέιζερ, ένα μικρό κλάσμα από την επιφάνεια του υποστρώματος του δότη μεταφέρεται στον αποδέκτη. Η επανάληψη της συγκεκριμένης διαδικασίας μπορεί να δημιουργήσει οποιοδήποτε σχήμα στο υπόστρωμα του αποδέκτη, με προϋπόθεση όμως την κατάλληλη επιλογή των εναποτιθέμενων υλικών²⁷. Στη βιβλιογραφία κανείς μπορεί να συναντήσει δημιουργία είτε τρισδιάστατων είτε δισδιάστατων δομών με τη χρήση της τεχνικής για μεγάλο εύρος εφαρμογών²⁷.

Μία απλοποιημένη μορφή της τεχνικής παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.3.3, όπου όπως γίνεται αντιληπτό σε πρώτη φάση ο παλμός του λέιζερ θα διέλθει εντός ενός φακού με σκοπό στη δέσμη να προκληθεί σύγκληση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα σε κάποια θέση μετά το φακό να υπάρχει ένα σημείο που να αντιστοιχεί στην εστία της δέσμης. Εκείνο είναι το σημείο που η ενέργεια ανά μονάδα επιφάνειας (ή αλλιώς πυκνότητα ενέργειας) λαμβάνει τη μεγαλύτερη τιμή της. Αναλόγως των εφαρμογών και των υλικών που χρησιμοποιούνται ίσως χρειαστεί η διαδικασία να πραγματοποιηθεί στην κατακόρυφη θέση που βρίσκεται η εστία, ίσως χρειαστεί

να πραγματοποιηθεί σε μία θέση μικρότερης πυκνότητας ενέργειας, λίγο απομακρυσμένη από την εστία. Ο παλμός, λοιπόν, του λέιζερ θα φτάσει στην επιφάνεια του donor και εκεί θα αλληλεπιδράσει σύμφωνα με τις διαδικασίες που έχουν αναφερθεί στις προηγούμενες ενότητες. Η ενέργεια που προσφέρει ο παλμός θα οδηγήσει στην απομάκρυνση του προς εναπόθεση υλικού από την επιφάνεια του υποστρώματος. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.3.3 υπάρχει ένα διάκενο ανάμεσα στα δύο υποστρώματα, το οποίο χρησιμοποιείται σε πολλές εφαρμογές της τεχνικής όπως η εκτύπωση μελανιών. Παρόλα αυτά, υπάρχουν εφαρμογές, όπως η εκτύπωση δισδιάστατων υλικών, η οποία θα απασχολήσει και την εν λόγω εργασία, όπου δε γίνεται χρήση του συγκεκριμένου διακένου, αλλά αντιθέτως τα δύο υποστρώματα έρχονται σε φυσική επαφή και μάλιστα κάτω από συνθήκες μειωμένης πίεσης ή όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία *reduced pressure*¹².



Εικόνα 1.3.3: Σχηματική αναπαράσταση της βασικής διάταξης της τεχνικής LIFT²⁶.

Μία από τις πρώτες εργασίες που δημοσιεύτηκε και έκανε χρήση της συγκεκριμένης τεχνικής, αφορούσε την επιτυχημένη μεταφορά σταγόνων ενός μελανιού από ένα υπόστρωμα πολυαιθυλενίου σε ένα υπόστρωμα Mylar²⁸. Για την εκτύπωση χρησιμοποιήθηκε ένα διάκενο της τάξης των 100 μm - 200 μm μεταξύ του υποστρώματος που έφερε το υλικό και του υποστρώματος στο οποίο μεταφέρθηκε. Μέσω της συγκεκριμένης εργασίας αλλά και πολλών άλλων που ακολούθησαν, κατέστη κατανοητή η δυνατότητα για γρήγορη και ποιοτική εκτύπωση, η οποία προσφέρεται μέσω της συγκεκριμένης εφαρμογής. Το μοντέλο που προτάθηκε, για να εξηγηθεί η φυσική αλληλεπίδραση πίσω από τη διαδικασία της μεταφοράς του υλικού, βασίζεται στην τήξη και την εξάτμισή του, έπειτα από την απορρόφηση της ακτινοβολίας του λέιζερ.

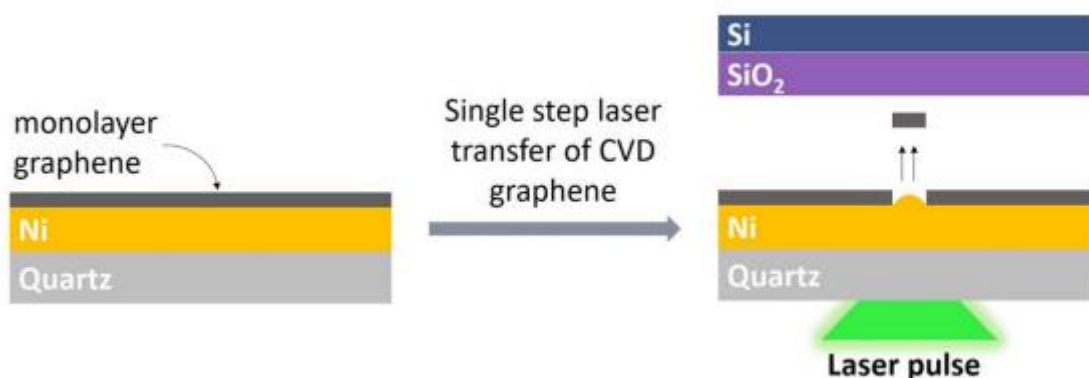
Τεχνική Dynamic release layer LIFT

Κατά την τεχνική LIFT, όταν χρειάζεται να κάνουμε μεταφορά πιο ιδιαίτερων και ευαίσθητων υλικών, συνηθίζεται να γίνεται χρήση ενός ενδιάμεσου στρώματος στον donor, το οποίο

ονομάζεται «στρώμα δυναμικής απελευθέρωσης» ή αλλιώς «dynamic release layer» (DRL). Η χρήση του DRL απαιτείται όταν το υλικό που θέλουμε να μεταφέρουμε δεν επιθυμούμε να εκτεθεί στην ακτινοβολία του λέιζερ. Έτσι, ένα ειδικά επιλεγμένο λεπτό υπόστρωμα, το DRL, τοποθετείται ανάμεσα στο υλικό και στο υπόστρωμα του donor. Στη συγκεκριμένη μέθοδο, η απορρόφηση της ακτινοβολίας θα γίνει πλήρως από το DRL, το οποίο επιλέγεται έτσι ώστε να έχει υψηλό δείκτη απορρόφησης στο μήκος κύματος των παλμών που χρησιμοποιούνται ²⁹. Πιο συγκεκριμένα, το πάχος του εν λόγω απορροφητικού υποστρώματος επιλέγεται έτσι ώστε να μπορεί να απορροφήσει όλη την ενέργεια του παλμού πριν αυτή φτάσει στο υλικό που θα μεταφέρουμε ^{12,29}.

Η χρήση του DRL μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους κατά τη διαδικασία του LIFT. Υπάρχουν εργασίες στις οποίες το απορροφητικό υπόστρωμα χρησιμοποιείται έτσι ώστε να απορροφήσει την ακτινοβολία και έπειτα να εξαχνωθεί, με αποτέλεσμα να ασκήσει δυνάμεις λόγω εκτόνωσης και να απομακρύνει το υλικό που βρίσκεται στην επιφάνειά του ³⁰. Σε άλλες εργασίες, στις οποίες χρησιμοποιούνται πολύ ευαίσθητα υλικά, όπως τα δισδιάστατα, το DRL απορροφά την ενέργεια του παλμού και αυτόματα δημιουργούνται τέτοιες κινήσεις στο πλέγμα του, οι οποίες προκαλούν ένα κύμα, το οποίο μόλις φτάσει στη διεπιφάνεια με το υλικό που θέλουμε να μεταφέρουμε, θα προσφέρει την απαιτούμενη ενέργεια ώστε να το απομακρύνει ¹². Στην πρώτη περίπτωση ο donor έχει καταστραφεί στην περιοχή που έχει πέσει ο παλμός, ενώ στη δεύτερη απλώς έχει μεταφερθεί το υλικό που βρίσκεται στην επιφάνειά του και το DRL με το υπόστρωμα να έχει μείνει ανεπηρέαστα.

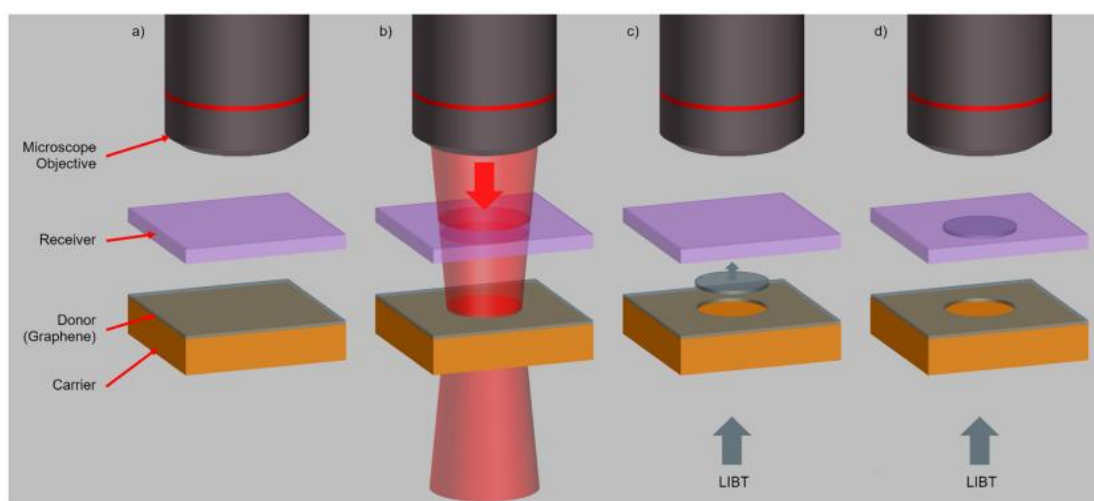
Η τεχνική LIFT με χρήση DRL έχει δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί σε μία πληθώρα υλικών, με δεδομένο πως έχουμε επιλέξει το υπόστρωμα σεβόμενοι τις φυσικές ιδιότητες που έχουν προαναφερθεί. Έτσι, σε διάφορες εργασίες έχει επιτευχθεί η μεταφορά υλικών όπως πολυμερή³¹, υγρά ³², δισδιάστατα υλικά ¹², ακόμα και ζωντανά κύτταρα ³³.



Εικόνα 1.3.4: Σχηματική αναπαράσταση της μεταφοράς γραφενίου με τεχνική Dynamic Release Layer LIFT. Στη συγκεκριμένη περίπτωση το DRL είναι νικέλιο και βρίσκεται ανάμεσα στο υπόστρωμα του quartz και το υλικό που θα μεταφερθεί (γραφένιο) ¹².

Τεχνική Laser-Induced Backward Transfer (LIBT)

Κατά τη διαδικασία της τεχνικής LIBT (Laser-Induced Backward Transfer), τα οπτικά συστήματα εστιάζουν τη δέσμη του λέιζερ κοντά στη διεπιφάνεια των διατάξεων του donor και του receiver, όπως συμβαίνει και με τη LIFT. Η σημαντική ιδιαιτερότητα της εν λόγω τεχνικής είναι πως η δέσμη της πηγής laser διέρχεται πρώτα εντός του receiver και έπειτα καταλήγει στον donor. Η συγκεκριμένη τεχνική παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.3.5, για την οπτικοποίηση και καλύτερη κατανόηση της. Η διαδικασία αυτή αποκτά όλο και μεγαλύτερο μερίδιο στον τομέα της έρευνας για νέες τεχνικές εκτύπωσης υλικών. Το μεγαλύτερο θετικό πρόσημο που παρουσιάζει οφείλεται στο γεγονός πως δίνει τη δυνατότητα το υλικό να μεταφερθεί απευθείας από το υπόστρωμα στο οποίο έχει γίνει η ανάπτυξή του. Έτσι, λοιπόν, αρκεί η ακτινοβολία της δέσμης του λέιζερ να είναι διαπερατή από το υπόστρωμα του receiver και να μπορεί να επιφέρει τα κατάλληλα αποτελέσματα κατά την αλληλεπίδραση με τον donor, ώστε να είναι δυνατή η αποκόλληση του υλικού. Όσον αφορά τον τομέα των δισδιάστατων υλικών, τα οποία ενδιαφέρουν τη συγκεκριμένη μεταπτυχιακή εργασία, η τεχνική LIBT μπορεί να προσφέρει σημαντικό πλεονέκτημα, καθώς δεν απαιτεί τη μεταφορά του υλικού σε ένα υπόστρωμα με κατάλληλες οπτικές ιδιότητες, ώστε να ολοκληρωθεί επιτυχημένα η μεταφορά με το λέιζερ.



Εικόνα 1.3.5: Σχηματική αναπαράσταση της μεταφοράς γραφενίου με τεχνική Laser-Inducer Backward Transfer (LIBT). Στην εν λόγω περίπτωση γίνεται αναπαράσταση της μεταφοράς ενός τμήματος γραφενίου από το υπόστρωμα ανάπτυξης χαλκού, επάνω σε ένα receiver διαπερατό από το μήκος κύματος ακτινοβολίας³⁴.

Κεφάλαιο 2: Δισδιάστατα υλικά και η χρήση τους σε αισθητήρες αφής

Τα «δισδιάστατα υλικά» (two dimensional materials ή αλλιώς 2D materials) αποκτούν διαρκώς μεγαλύτερο ερευνητικό ενδιαφέρον με το πέρασ των ετών. Οι μέθοδοι κατασκευής τους, καθώς και οι διαδικασίες που χρησιμοποιούνται για τη μεταφορά τους, διαρκώς μελετώνται και εξελίσσονται. Οι ηλεκτρονικές τους ιδιότητες και η υψηλή κρυσταλλικότητα που χαρακτηρίζει τη φύση τους τα καθιστά ιδιαίτερα επιθυμητά για χρήση σε ηλεκτρονικές εφαρμογές και αισθητήρες. Ουσιαστικά αναφερόμενοι σε αυτά κάνουμε λόγο για συστοιχίες ατόμων, όπου η μία διάστασή τους έχει μέγεθος μικρότερο των 100 nm. Το πλέον χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το «γραφένιο» (ή αλλιώς graphene), το οποίο αποτελεί το ένα από τα δύο βασικά υλικά που χρησιμοποιηθήκαν στο πειραματικό μέρος της ακόλουθης εργασίας. Το συγκεκριμένο υλικό αποτελείται από άνθρακες, οι οποίοι ταξινομούνται στο χώρο με τρόπο ώστε να σχηματίζουν εξάγωνα. Το γραφένιο μπορεί να βρεθεί σε πάχος ενός μονοατομικού επιπέδου, αλλά και σε δομή στοιβάδας με περισσότερα φύλλα το ένα επάνω στο άλλο. Το δεύτερο υλικό που απασχόλησε το πειραματικό μέρος της εργασίας είναι το «εξαγωνικό Νιτρίδιο του Βορίου» (hexagonal Boron Nitride ή αλλιώς hBN). Ουσιαστικά αφορά σε ένα υλικό με αρκετά μεγάλη διηλεκτρική σταθερά, το οποίο μπορεί να βρεθεί στη δισδιάστατη φάση τόσο σε δομή ενός επιπέδου, όσο και σε στοιβάδες περισσότερων. Το συγκεκριμένο 2D υλικό έχει συγκεντρώσει έντονο ενδιαφέρον από την πλευρά της έρευνας, ενώ γίνεται διαρκής προσπάθεια για την αξιοποίηση των φυσικών του ιδιοτήτων στους τομείς της μικροηλεκτρονικής, της νανοηλεκτρονικής και των αισθητήρων. Η χρήση των συγκεκριμένων υλικών έχει βασική σημασία για τη μελέτη που ακολουθεί στα επόμενα κεφάλαια, τόσο κατά τη διαδικασία της έρευνας για τη μεταφορά τους μέσω της τεχνικής LIFT, όσο και για την αξιοποίηση των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων τους σε διατάξεις αισθητήρων.

2.1 Γραφένιο: Φυσικές ιδιότητες και διαδικασία σύνθεσης

Εισαγωγή στο γραφένιο και την κρυσταλλική του δομή

Το γραφένιο είναι ένα δισδιάστατο υλικό που αποτελείται από ενώσεις ατόμων ανθράκων με τον χαρακτηριστικό υβριδισμό μορφής sp^2 , στην πλεγματική διάταξη εξάγωνου ή αλλιώς honeycomb. Το μήκος του δεσμού μεταξύ δύο ανθράκων (L_b) και η πλεγματική σταθερά (a) έχουν μελετηθεί με υπολογιστικές και με πειραματικές μεθόδους και έχουν προκύψει 0.142 nm και 0.246 nm αντίστοιχα. Όπως χαρακτηριστικά αναφέρεται στη βιβλιογραφία, το γραφένιο είναι η βάση για ακόμα περισσότερα αλλότροπα του άνθρακα. Ένα παράδειγμα είναι τα φουλερένια, των οποίων η δομή μπορεί να παρομοιαστεί με την επιφάνεια μίας σφαίρας, που αποτελείται από γραφένιο. Επίσης, υπάρχουν οι νανοσωλήνες άνθρακα, των οποίων η δομή συνίσταται από τυλιγμένα φύλλα γραφενίου. Τέλος, αλλότροπο μπορεί να θεωρηθεί ο γραφίτης, που αποτελεί μία τρισδιάστατη δομή φύλλων γραφενίου συνδεδεμένων με ασθενείς δυνάμεις van der Waals ³⁵.

Η μοναδιαία κυψελίδα του γραφενίου αποτελείται από δύο άτομα άνθρακα, A, B και είναι μία από τις βασικότερες αρχιτεκτονικές δόμησης του πλέγματος honeycomb. Το κάθε άτομο διαθέτει τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους ($2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$) και συνδέεται με σ -δεσμούς με τρεις γειτονικούς C. Οι μηχανικές ιδιότητες που χαρακτηρίζουν το υλικό οφείλονται κατά κύριο λόγο στους σ -δεσμούς. Η επικάλυψη των $2p_z$ ηλεκτρονίων των γειτονικών ατόμων φέρει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό δεσμικών (π) και αντιδεσμικών (π^*) τροχιακών, τα οποία καθορίζουν τις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας του γραφενίου. Επομένως, οι ηλεκτρονικές και οι οπτικές ιδιότητες οφείλονται στα ηλεκτρόνια $2p_z$ ³⁶. Η αλληλοεπικάλυψη των π και π^* στις γωνίες της ζώνης Brillouin υποδεικνύεται ως K και K', γύρω από όπου και παρουσιάζεται γραμμική διασπορά, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2.1.1.

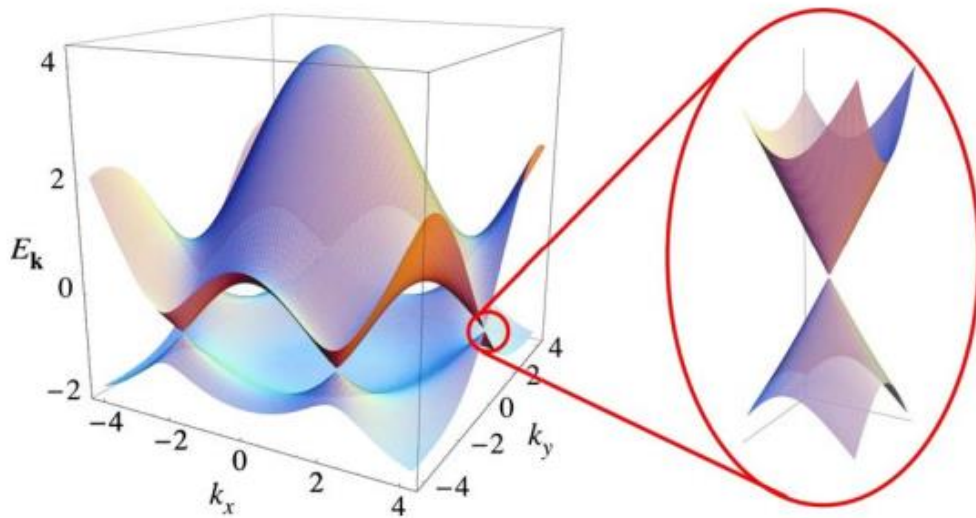
Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου μπορούν να περιγραφούν από την εξίσωση «σφιχτής δέσμησης του Hamilton» (ή αλλιώς tight binding Hamilton equation) ^{37,38}:

$$E^{\pm}(k_x, k_y) = \pm\gamma_0\sqrt{1 + 4\cos\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\cos\frac{\sqrt{3}k_y a}{2} + 4\cos^2\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}} \quad (2.1)$$

Ο όρος $\alpha = \sqrt{3}a_{c-c}$, όπου a_{c-c} είναι το μήκος του δεσμού μεταξύ των ανθράκων (0.142nm), γ_0 είναι ένα ολοκλήρωμα μεταφοράς, το οποίο συνήθως λαμβάνει τιμές από 2.9 eV έως και 3 eV, ενώ $k=(k_x, k_y)$ είναι το διάνυσμα της πρώτης εξαγωνικής ζώνης Brillouin. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, στα σημεία K της ζώνης Brillouin, παρατηρείται γραμμική διασπορά της ενέργειας και τα ηλεκτρόνια συμπεριφέρονται ως Φερμιόνια Dirac (ηλεκτρόνια μηδενικής μάζας), τα οποία κινούνται υπό την ταχύτητα Φέρμι, που δίνεται παρακάτω.

$$E(k) \approx \pm \hbar v_f |\kappa| \quad (2.2)$$

Ο όρος v_f είναι η ταχύτητα Φέρμι των φορτισμένων φορέων στο γραφένιο και συγκεκριμένα λαμβάνει τιμή $v_f = 10^6 m/s$, όπου το θετικό και το αρνητικό πρόσημο ορίζουν τη ζώνη σθένους και τη ζώνη αγωγιμότητας αντίστοιχα. Καθώς, στα σημεία K και K' η ζώνη σθένους και η ζώνη αγωγιμότητας έρχονται σε επαφή, το γραφένιο ορίζεται ως ένας ημιαγωγός μηδενικού χάσματος (ή αλλιώς zero band gap semiconductor) ή ως ημιμέταλλο (ή αλλιώς semimetal).

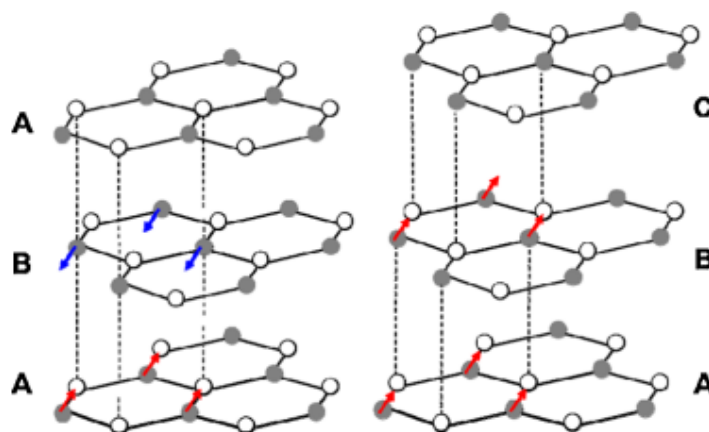


Εικόνα 2.1.1: Διάγραμμα ενεργειακών καταστάσεων γραφενίου. Στο δεξί τμήμα της εικόνας παρατηρείται η γραμμική διασπορά κοντά στο K. ³⁷

Όπως αναφέρθηκε στην παραπάνω παράγραφο, το γραφένιο είναι ένας ημιαγωγός μηδενικού χάσματος, ως αποτέλεσμα της επικάλυψης της ζώνης αγωγιμότητας και της ζώνης σθένους στο σημείο K και K', κοντά στη ζώνη Brillouin. Αυτή η φυσική ιδιότητα του γραφενίου έχει σημαντικό αντίκτυπο κατά τη χρήση του σε ψηφιακές διατάξεις. Πιο συγκεκριμένα, σημαντική αδυναμία συναντάται κατά τη χρήση του υλικού ως κανάλι σε τρανζίστορ, όπου και δεν μπορεί να αποτραπεί η διέλευση ρευμάτων μέσα από αυτό, κατά τη φάση που η διάταξη θεωρείται εκτός λειτουργίας. Πιο συγκεκριμένα, συνηθίζεται να αναφέρεται πως ο λόγος I_{on}/I_{off} λαμβάνει μικρές τιμές ^{39,40}. Παρόλα αυτά, το συγκεκριμένο υλικό έχει προσελκύσει έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον, με αποτέλεσμα την εμφάνιση κάποιων μεθόδων δημιουργίας χάσματος στις ενεργειακές του καταστάσεις. Ορισμένα παραδείγματα είναι η εφαρμογή κάθετου ηλεκτρικού πεδίου σε διπλοστιβάδα γραφενίου, η εφαρμογή παραμόρφωσης τύπου «strain» σε monolayer γραφενίου, η χρήση νανοκορδέλας άνθρακα (nanoribbons) κ.ά.

Στοιβαξη πολλών επιπέδων γραφενίου

Το γραφένιο μπορεί να διακριθεί σε δομές που σχετίζονται με το πλήθος των φύλλων που είναι στοιβαγμένα το ένα επάνω στο άλλο. Πιο συγκεκριμένα, μπορούμε να διακρίνουμε monolayer (μονό επίπεδο γραφενίου), bilayer (διπλοστιβάδα γραφενίου) καθώς και μία δομή περισσότερων φύλλων, που συνήθως για να θεωρηθεί πως βρίσκεται στην 2D φάση θα πρέπει να είναι έως οκτώ επίπεδα τοποθετημένα το ένα επάνω στο άλλο. Αντίστοιχα με το monolayer, έτσι και το bilayer μπορεί να εμφανίζει τις δικές του μοναδικές ηλεκτρονικές και φωνονιακές ιδιότητες. Εκτός, όμως από την ιδιαίτερη σημασία που έχει ο αριθμός των επιπέδων, οι ηλεκτρονικές ιδιότητες επηρεάζονται και από τη διάταξη και τη μορφή της στοιβαξης⁴¹. Τρεις πιθανοί τρόποι στοιβαξης των επιπέδων του γραφενίου είναι οι ακόλουθοι: α) Bernal stacking (AB stacking), β) AA stacking, rhombohedral stacking (ABC stacking)^{41,42}. Κατά τη στοιβαξη AB μόνο η μισή μοναδιαία κυψελίδα επικαλύπτεται. Ουσιαστικά, το δεύτερο στρώμα γραφενίου μετατοπίζεται σε σχέση με το πρώτο, κατά διάνυσμα ίσο με την ακμή του εξαγώνου. Αυτή η μετατόπιση υποδεικνύεται στην Εικόνα 2.1.2 με ένα βέλος. Κατά τη στοιβαξη AA οι μοναδιαίες κυψελίδες των δύο επιπέδων του γραφενίου επικαλύπτονται πλήρως. Συνεπώς, τα άτομα άνθρακα και των δύο στρωμάτων έχουν πανομοιότυπες πλευρικές συντεταγμένες. Οι διατάξεις AB και ABC φαίνονται στην Εικόνα 2.1.2. Όπως και το monolayer γραφενίου, έτσι και το bilayer δεν εμφανίζει χάσμα στις ενεργειακές του καταστάσεις, ενώ η συμπεριφορά του κοντά στο σημείο K είναι παραβολική. Παρόλ' αυτά, υπάρχουν τρόποι για τη δημιουργία χάσματος, όπως για παράδειγμα με εφαρμογή κάθετου ηλεκτρικού πεδίου στη στοιβαξη AB⁴³.



Εικόνα 2.1.2: Δομές στοιβαξης του γραφενίου (κατά AB και ABC). Στην αριστερή εικόνα αναπαρίσταται η στοιβαξη AB, ενώ στη δεξιά η ABC.⁴²

Ευκινησία φορέων

Ένας σημαντικός λόγος πίσω από το (τεράστιο) ενδιαφέρον της ερευνητικής κοινότητας για το γραφένιο, είναι η υψηλή ευκινησία των φορέων του σε θερμοκρασίες δωματίου. Ορισμένες από τις πρώτες μελέτες, οι οποίες έκαναν χρήση γραφενίου επάνω σε υπόστρωμα διοξειδίου του πυριτίου, έδειξαν πως η εν λόγω κινητικότητα μπορεί να λάβει τιμές της τάξης των $10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ^{44,45}. Η ευκινησία έχει δυνατότητα να βελτιωθεί περαιτέρω μειώνοντας τις ατέλειες του πλέγματος καθώς και τις αλληλεπιδράσεις από με υπόστρωμα. Μετρήσεις σε αιωρούμενο (suspended) γραφένιο αναφέρουν τιμές ευκινησίας στην τάξη των $200000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ για την περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών ⁴⁶. Ενώ, για θερμοκρασίες δωματίου οι μετρήσεις δίνουν τιμές περίπου $120000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, όπου είναι και οι μεγαλύτερες που έχουν παρατηρηθεί σε οποιονδήποτε ημιαγωγό για τις εν λόγω θερμοκρασιακές συνθήκες ⁴⁷. Ιδιαίτερη σημασία έχει το γεγονός πως η υψηλή ευκινησία των $120000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ έχει μετρηθεί και για γραφένιο τοποθετημένο εντός εύκαμπτου Field-Effect Transistor (FET ή αλλιώς τρανζίστορ φαινόμενου πεδίου) και συγκεκριμένα στη θέση του καναλιού (channel) ⁴⁸. Η συγκεκριμένη ιδιότητα του γραφενίου δείχνει τη μεγάλη αξία που έχει ως υλικό για χρήση σε μελλοντικές ηλεκτρονικές διατάξεις. Δυστυχώς, όμως η ημιμεταλλική φύση του δημιουργεί πρόβλημα κατά τη χρήση του σε ψηφιακές διατάξεις.

Μέθοδοι σύνθεσης γραφενίου

Το γραφένιο, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, είναι ένα σύγχρονο υλικό, το οποίο έχει κερδίσει ιδιαίτερα έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον. Έτσι, λοιπόν, στα συγκεκριμένα πλαίσια, έχει γίνει μεγάλη πρόοδος στις τεχνικές και τις μεθόδους παρασκευής του. Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται στηρίζονται και σε φυσικές αλλά και σε χημικές διαδικασίες. Ιστορικά, αξίζει να σημειωθεί πως η πρώτη απομόνωση ενός επιπέδου γραφενίου επιτεύχθηκε με «μικρομηχανική αποκόλληση» (micromechanical exfoliation) από γραφίτη υψηλής κρυσταλλικότητας ⁴⁹. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε κολλητική ταινία με σκοπό να σπάσει τις van der Waals δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των επιπέδων του γραφίτη. Η συγκεκριμένη μέθοδος μπορεί να προσφέρει πολύ καλής ποιότητας γραφένιο, μεγέθους μερικών μικρομέτρων, όμως με ακανόνιστο σχήμα ⁴⁹.

Εν συνεχεία, ακολουθεί πληθώρα τεχνικών παρασκευής γραφενίου, οι οποίες κάνουν χρήση χημικών μεθόδων. Αρχικά, σε συνέχεια της παραπάνω φυσικής μεθόδου εξαγωγής, αξίζει να σημειωθεί η «αποκόλληση υγρής φάσης» (liquid phase exfoliation), κατά την οποία επίσης, κύριος στόχος είναι να υπερνικηθούν οι συνδεδετικές van der Waals δυνάμεις μεταξύ των διαδοχικών επιπέδων γραφενίου ⁵⁰. Στη μέθοδο αυτή όμως, γίνεται χρήση υγρού διαλύτη, ο οποίος μπορεί να προκαλέσει απομάκρυνση λίγων επιπέδων γραφενίου από έναν στόχο

γραφίτη^{50,51}. Η τεχνική, για να πετύχει την εξαγωγή των φύλλων γραφενίου, βασίζεται στη διαμοριακή αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων του διαλύτη και του υλικού⁵². Μία ακόμα χαρακτηριστική χημική μέθοδος είναι η «επιταξιακή ανάπτυξη» του γραφενίου επάνω σε υπόστρωμα καρβιδίου του πυριτίου (epitaxial growth of graphene on silicon carbide - SiC). Η συγκεκριμένη μέθοδος επιτυγχάνεται σε υψηλή θερμοκρασία, δηλαδή περίπου 1200°C έως 2000°C και σε εξαιρετικά υψηλό κενό (ultra-high vacuum)⁵³. Το γραφένιο εμφανίζεται στο άνω τμήμα του υποστρώματος, λόγω της εκρόφησης ατόμων πυριτίου από την επιφάνεια. Εν τέλει, παραμένουν τα άτομα του άνθρακα, τα οποία θα αναδιαταχθούν και θα σχηματίσουν δεσμούς μεταξύ τους^{54,55}. Οι κατάλληλες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, καθώς και ο έλεγχος της χρονικής διάρκειας της διαδικασίας, θα επιτρέψει τη δημιουργία επιταξιακού γραφενίου στην επιφάνεια του υποστρώματος^{56,57}. Η διηλεκτρική φύση του υποστρώματος SiC, στο οποίο γίνεται η κατασκευή, προσφέρει ένα επιπλέον πλεονέκτημα στην τεχνική, καθώς επιτρέπει την άμεση χρήση της διάταξης σε ηλεκτρονικά κυκλώματα ή σε συστήματα αισθητήρων⁵⁵.

Μία τελευταία μέθοδος που θα αναφερθεί είναι η «χημική εναπόθεση ατμών» (chemical vapour deposition ή αλλιώς CVD). Η συγκεκριμένη τεχνική ανάπτυξης γραφενίου έχει ιδιαίτερη σημασία στα πλαίσια της εν λόγω μεταπτυχιακής εργασίας, καθώς είναι εκείνη που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των δειγμάτων που καλούμε donors. Η CVD είναι κοινά αποδεκτή ως η τεχνική εκείνη που μπορεί να προσφέρει τα μεγαλύτερης επιφάνειας φύλλα γραφενίου με πολύ υψηλή ποιότητα. Πρακτικά, αφορά στην πυρόλυση μίας αέριας ένωσης υδρογόνου και άνθρακα σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, με ταυτόχρονη παρουσία μετάλλου. Η σύνθεση του γραφενίου έχει τυποποιηθεί για διάφορες μεταλλικές επιφάνειες, όπως Cu^{58,59}, Ni^{60,61}, Fe⁶², Co⁶³, Rh⁶⁴, Ir⁶⁵, Pt⁶⁶, Au⁶⁷. Παρά το γεγονός, όμως, της ύπαρξης τόσων επιφανειών, προτιμάται η ανάπτυξη σε Cu και Ni, λόγω του χαμηλότερου κόστους. Ο βασικός μηχανισμός της ανάπτυξης του γραφενίου μέσω της CVD μπορεί να κατηγοριοποιηθεί είτε ως «διαχωρισμός» του άνθρακα στη μεταλλική επιφάνεια είτε ως η «κατάλυσή» του.

Όσον αφορά στην ανάπτυξη σε Ni, καθώς και σε άλλα μέταλλα όπως τα Co και Fe, ο μηχανισμός που λαμβάνει χώρα είναι ο διαχωρισμός του άνθρακα στη μεταλλική επιφάνεια. Ένα βασικό χαρακτηριστικό, το οποίο αξιοποιείται στη συγκεκριμένη περίπτωση, είναι πως η διαλυτότητα του C σε κάποια μέταλλα, όπως το Ni, αυξάνεται σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία⁶⁸. Σε υψηλή θερμοκρασία ο C μπορεί να εισχωρήσει εντός του Ni και να δημιουργήσει ένα στερεό διάλυμα της μετασταθούς κατάστασης Ni₃C⁶⁹. Με τη μείωση όμως, της θερμοκρασίας η διαλυτότητα μειώνεται και επέρχεται η φάση του διαχωρισμού του C. Έτσι, λοιπόν, τα άτομα του άνθρακα εξέρχονται από το σώμα του Ni και σταθεροποιούνται στην επιφάνειά του, όπου και λαμβάνουν τις κατάλληλες θέσεις, ώστε να σχηματίσουν τις ενώσεις του γραφενίου. Στο σημείο αυτό, η κρυσταλλικότητα του Ni έχει βασική σημασία,

καθώς θα καθορίσει τον αριθμό των επιπέδων γραφενίου που θα αναπτυχθούν. Εφόσον το μέταλλο, που θα χρησιμοποιηθεί, είναι κρυσταλλικό, η διαδικασία της ανάπτυξης θα οδηγήσει σε ένα μονό επίπεδο γραφενίου, ομοιόμορφο και κρυσταλλικό επίσης. Αντιθέτως, εάν χρησιμοποιηθεί πολυκρυσταλλικό Ni, το γραφένιο δε θα είναι ομοιόμορφο σε όλη την επιφάνεια και επιπλέον αναμένεται να φέρει περισσότερα του ενός επίπεδα, το ένα επάνω στο άλλο ⁷⁰. Επιπλέον, ιδιαίτερη σημασία για την κρυσταλλικότητα και την ομοιομορφία του υπό ανάπτυξη γραφενίου, έχει και ο ρυθμός ψύξης. Είναι, λοιπόν, εύλογα κατανοητό, πως η βραδύτερη ψύξη του υλικού θα προσφέρει και υψηλότερης ποιότητας γραφένιο, σε μεγαλύτερη ομοιομορφία στο σύνολο της επιφάνειας ⁷¹.

Σχετικά με τη διαδικασία της ανάπτυξης γραφενίου, μέσω της CVD, σε υπόστρωμα Cu, αυτή βασίζεται στην «αυτό-περιοριζόμενη επιφανειακή κατάλυση» (self-limiting surface catalysis)⁶⁹. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η ανάπτυξη γραφενίου σε επιφάνεια Cu είναι ιδιαίτερα ελκυστική, καθώς έχει τη δυνατότητα να αποδώσει αρκετά μεγάλη και ομοιόμορφη επιφάνεια υλικού ^{69,72}. Σε αντίθεση με το Ni και τα υπόλοιπα μέταλλα που αναφέρθηκαν, ο Cu παρουσιάζει πολύ χαμηλή διαλυτότητα στον άνθρακα. Ο μεταλλικός διαλύτης (Cu) συνηθίζεται να εναποτίθεται σε μορφή λεπτού υμενίου μέσω της τεχνικής της «εξάχνωσης με χρήση δέσμης ηλεκτρονίων» (electron beam evaporation) ⁷³. Από τις διάφορες μελέτες, που έχουν λάβει χώρα, έχει παρατηρηθεί πως μεγάλη σημασία, για την ποιότητα του γραφενίου, έχει το πάχος του μεταλλικού υμενίου. Για παράδειγμα, κάνοντας χρήση ενός λεπτότερου στρώματος Cu, μπορούμε να έχουμε αποδοτικότερη ανάπτυξη monolayer γραφενίου ^{73,74}. Η διαδικασία με την οποία γίνεται η ανάπτυξη προϋποθέτει την ύπαρξη ενός μορίου, το οποίο θα φέρει στους δεσμούς του τον άνθρακα. Στη βιβλιογραφία, αυτό που συναντάται συνηθέστερα είναι το μεθάνιο (CH_4) ⁷⁵. Ουσιαστικά, μία ροή από αέριο μεθάνιο διέρχεται επάνω από την επιφάνεια του χαλκού, ενώ η θερμοκρασία του θαλάμου, στον οποίο πραγματοποιείται η διαδικασία, διατηρείται περίπου στους 1000°C. Το μόριο αποσυντίθεται και ο άνθρακας μένει στην επιφάνεια του χαλκού, όπου με το πέρας της διαδικασίας δημιουργούνται εξαγωνικές δομές C, οι οποίες οδηγούν σε ένα συνεχές φύλλο γραφενίου. Παρόλα αυτά, η ανάπτυξη μονού φύλλου έχει αποδειχθεί πως μπορεί να επιτευχθεί κάνοντας χρήση και άλλων μορίων, όπως για παράδειγμα το εξάνιο (C_6H_{14}) ^{69,75}.

2.2 hBN: Φυσικές ιδιότητες και διαδικασία σύνθεσης

Εισαγωγή στο εξαγωνικό νιτρίδιο του βορίου και την κρυσταλλική του δομή

Έπειτα από την επιτυχημένη εξαγωγή ενός monolayer γραφενίου από γραφίτη, η έρευνα στον τομέα των 2D υλικών εμφανίζει σημαντική ανάπτυξη, λόγω των ιδιαίτερων και διαφοροποιημένων ιδιοτήτων που εμφανίζουν συγκρίνοντάς τα με την τρισδιάστατη φάση τους⁷⁶. Τα τελευταία χρόνια υπάρχει μία έντονη αύξηση του ενδιαφέροντος για το δισδιάστατο εξαγωνικό νιτρίδιο του βορίου (two dimensional hexagonal Boron Nitride ή αλλιώς 2D-hBN), εξαιτίας της ηλεκτρικής του φύσης ως μονωτής και της πολύ σταθερής δομής του. Ένα αρκετά ενδιαφέρον χαρακτηριστικό, το οποίο του προσφέρει πολλές εφαρμογές, είναι πως μπορεί να συνδυαστεί με άλλα δισδιάστατα υλικά για να αυξήσει την ευκινησία τους. Ορισμένα παραδείγματα είναι η χρήση του μαζί με γραφένιο, MoS_2 , BP, όπου κατά τις περιπτώσεις αυτές παρατηρείται μείωση της σκέδασης Coulomb και εξαιρετικές ιδιότητες παθητικοποίησης της διεπιφάνειας⁷⁷.

Το δισδιάστατο hBN, το οποίο είναι ένας sp^2 υβριδισμένος μονωτής, έχει δομή ανάλογη του γραφενίου, τύπου honeycomb, με τη μοναδιαία του κυψελίδα να αποτελείται από ίδιο αριθμό ατόμων βορίου και αζώτου. Η εξαγωνική κρυσταλλική δομή του έχει κρυσταλλογραφικές παραμέτρους πλέγματος $a = 0.250 \text{ nm}$, $c = 0.666 \text{ nm}$ ⁷⁷. Στην ετεροδομή του hBN με το γραφένιο η απόσταση των 0.333 nm ανάμεσα στα δύο υλικά δηλώνει εξαιρετική αλληλεπίδραση και ως εκ τούτου εμφανίζει ένα καλό δυναμικό για ηλεκτρονικές εφαρμογές⁷⁷. Ομοίως με το γραφένιο, η ασθενής αλληλεπίδραση vdW είναι κυρίαρχη μεταξύ των διαφορετικών στρωμάτων του υλικού, ενώ εντός του επιπέδου οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων είναι ομοιοπολικοί. Σημαντικό χαρακτηριστικό είναι η ισχυρή πόλωση που εμφανίζεται, καθώς επίσης και το αρκετά μεγάλο χάσμα των 5-6 eV⁷⁷. Επειδή, οι αλληλεπιδράσεις είναι ασθενείς vdW και ηλεκτροστατικές δυνάμεις, οι αποστάσεις ανάμεσα στα διάφορα στρώματα του hBN, καθώς και οι χαρακτηριστικοί τρόποι στοίβαξής τους οφείλονται καθαρά σε αυτές⁷⁸. Πειραματικές μετρήσεις, μέσω της μεθόδου της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM), έδειξαν πως η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών επιπέδων hBN είναι περίπου ίση με 0.25 nm, όταν η κρυσταλλογραφική διεύθυνση είναι η (1 0 0).

Λόγω της υπέρ-επίπεδης επιφάνειας (ultra-flat surface), η οποία είναι απαλλαγμένη από εν δυνάμει δεσμούς, το μικρό ποσοστό ατελειών, το οποίο μπορεί να περιορίζεται από τις μεθόδους ανάπτυξης και το παρόμοιου μεγέθους πλέγμα με το γραφένιο (περίπου ~1.7% απόκλιση)^{79,80}, καθιστούν το 2D-hBN ιδανικό υλικό για χρήση σε σύγχρονα ηλεκτρονικά συστήματα⁸⁰. Επιπλέον, η σημαντική αντοχή στη διάβρωση και την οξειδωση, σε συνδυασμό

με το αρκετά μεγάλο ενεργειακό χάσμα, το καθιστούν σημαντικό υλικό για χρήση ως διηλεκτρικό σε διάφορα τμήματα των MOS, MOSFET, FINFET κ.ά. ⁸¹ Επιπλέον, χαρακτηριστικά που προσδίδουν στο 2D-hBN ιδιαίτερη σημασία είναι η υψηλή θερμική του σταθερότητα ⁸², η εξαιρετική μηχανική αντοχή του και πολύ καλός συντελεστής θερμικής διαστολής ^{83,84}.

Μεταφορά ηλεκτρονίων στις ετεροδομές του hBN

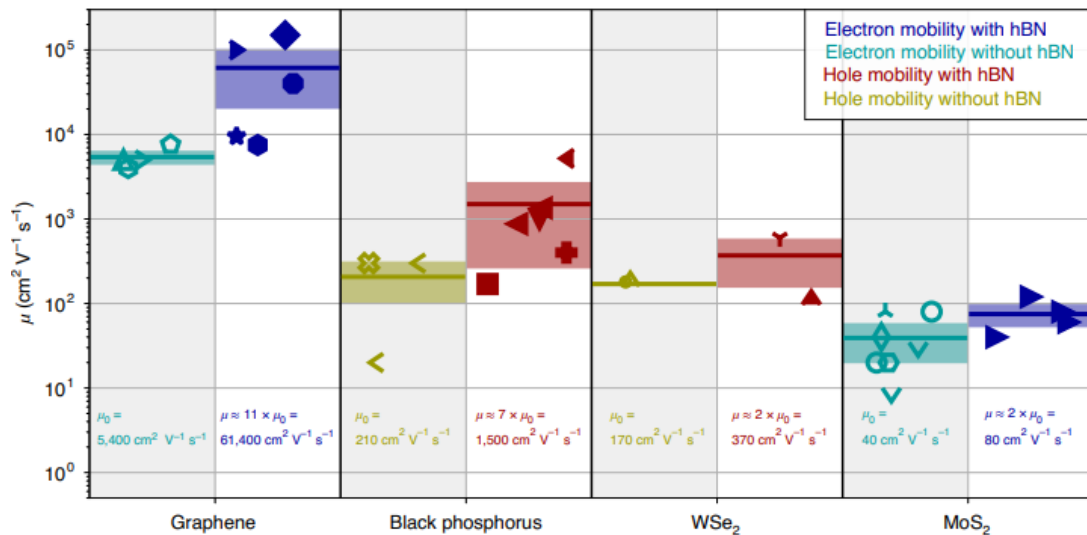
Το βασικό πλεονέκτημα του hBN ως μονωτής στην πύλη των τρανζίστορ είναι η καθαρή vdW διεπιφάνεια που δημιουργεί όταν έρχεται σε επαφή με άλλους 2D ημιαγωγούς ⁸⁵. Η υπέρλεπτη φύση αυτών των υλικών, καθιστά τη μεταφορά φορτίου ιδιαίτερα ευαίσθητη διαδικασία και κυρίως κατά τις περιπτώσεις των διεπαφών. Παρατηρήσεις με χρήση μικροσκοπίας σήραγγας δείχνουν πως οι 2D ημιαγωγοί ακολουθούν την τοπογραφία και την τραχύτητα της επιφάνειας στην οποία έχουν τοποθετηθεί ⁸⁵. Επίσης, η πυκνότητα του φορτίου, καθώς και το ενεργειακό χάσμα τους μπορεί να μεταβληθεί από τυχόν παγιδευμένα φορτία. Σε αντίθεση με υλικά όπως το SiO_2 , το hBN χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα λόγω της δυνατότητας που έχει να μειώνει τις διαταραχές φορτίου στη διεπιφάνεια και να ελαχιστοποιεί τις πηγές σκέδασης των φορέων του φορτίου ⁸⁶.

Σημαντικές προσπάθειες έχουν γίνει για να κατανοηθεί η δυνατότητα που προσφέρει το hBN στην αύξηση της ευκινησίας μίας διάταξης. Πιο συγκεκριμένα, ένα παράδειγμα που έχει αρκετό ενδιαφέρον είναι οι μετρήσεις ευκινησίας που έχουν πραγματοποιηθεί σε διατάξεις MoS_2 . Παρατηρήθηκε λοιπόν, πως η ευκινησία του παρουσιάζεται αυξημένη έως και δύο τάξεις μεγέθους όταν βρίσκεται σε ετεροδομή με hBN, ως απόρροια της καθαρής vdW διεπιφάνειας και της έλλειψης δεσμών και ατελειών μεταξύ των δύο υλικών ⁸⁷. Από τη θεωρία, το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς είναι γνωστό πως οι δύο συνθήκες που μπορούν να περιορίσουν την ευκινησία είναι η σκέδαση που επικρατεί στα φωνόνια για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 100 K και η σκέδαση που παρατηρείται στις ατέλειες του πλέγματος για θερμοκρασίες δωματίου ⁸⁵.

Σχετικά με τις σκεδάσεις στις ατέλειες του πλέγματος των ημιαγωγών, αυτές μπορούν να διακριθούν σε δύο διαφορετικούς μηχανισμούς. Ο πρώτος είναι η μεγάλης εμβέλειας σκέδαση Coulomb σε φορτισμένες προσμίξεις και η δεύτερη είναι η μικρής εμβέλειας σκέδαση σε ατέλειες της επιφάνειας ⁸⁵. Το μοντέλο της σκέδασης Coulomb δείχνει πως η ευκινησία ενισχύεται όταν αυξάνεται η απόσταση του φορτισμένου σημείου από το κέντρο του δισδιάστατου ημιαγωγού. Έτσι, λοιπόν, ένας ακόμα τρόπος που έχει προταθεί για τη χρήση του hBN είναι να παρεμβάλλεται ανάμεσα στο ημιαγωγικό υλικό και στο υπόστρωμα όπου αυτό εναποτίθεται ⁸⁸. Επομένως, μια γεωμετρία που έχει χρησιμοποιηθεί είναι το hBN να

τοποθετείται επάνω από το οξείδιο (π.χ. SiO_2), ώστε εκτός από την παθητικοποίηση της επιφάνειας, να αυξάνεται και η απόσταση ανάμεσα στο υπόστρωμα και τον ημιαγωγό, ο οποίος εν συνεχεία θα προστεθεί από πάνω. Έχει υπολογιστεί πως η χρήση περίπου δέκα στρωμάτων hBN ανάμεσα σε SiO_2 και 2D- MoS_2 μπορεί να βελτιώσει σε σημαντικό βαθμό τη μετρούμενη ευκινησία ⁸⁸.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τους 100 K, η ευκινησία μπορεί να επηρεαστεί και από τις σκεδάσεις στα φωνόνια του πλέγματος. Χαρακτηριστικά αξίζει να αναφερθεί πως τα ηλεκτρόνια, σε εξαιρετικά λεπτά υλικά, μπορούν να διεγείρουν φωνόνια στα περιβάλλοντα διηλεκτρικά μέσω αλληλεπιδράσεων Coulomb μεγάλης εμβέλειας, εάν το διηλεκτρικό υποστηρίζει πολικούς τρόπους δόνησης ⁸⁹. Ο συγκεκριμένος μηχανισμός έχει αναγνωριστεί ως ένας εκ των βασικών τρόπων διασποράς φωνονίων σε διατάξεις γραφηνίου ⁹⁰. Εάν το διηλεκτρικό της διεπαφής έχει υψηλή συγκέντρωση από φορτισμένες «ακαθαρσίες», τότε η σκέδαση Coulomb εμφανίζεται αρκετά ισχυρή. Έτσι, είναι σύνηθες να γίνεται χρήση διηλεκτρικών μεγάλης διηλεκτρικής σταθεράς, τα γνωστά από τη βιβλιογραφία ως high-k διηλεκτρικά ⁸⁹. Εάν, ωστόσο, η διεπαφή είναι καθαρή, με μικρή πυκνότητα φορτισμένων «ακαθαρσιών» και ατελειών, κυριαρχεί η επιφανειακή σκέδαση φωνονίων και η κινητικότητα υποβαθμίζεται περισσότερο εάν το ημιαγωγίμο στρώμα βρίσκεται σε περιβάλλον high-k διηλεκτρικού ⁸⁵.



Εικόνα 2.2.1: Η ευκινησία σε διάφορες ετεροδομές hBN. Για τα εν λόγω 2D υλικά η ευκινησία αυξάνεται όταν το hBN δημιουργήσει διεπιφάνεια με τον δισδιάστατο ημιαγωγό. Οι τιμές που δίνονται στην εικόνα προέρχονται από μετρήσεις four-probe και Hall ⁸⁵.

Όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό και από την Εικόνα 2.2.1, η χρήση του hBN μπορεί να προσφέρει βελτίωση της ευκινησίας των φορέων του φορτίου, όταν δημιουργεί διεπιφάνεια με δισδιάστατα υλικά όπως το γραφένιο, το Black Phosphorus, το WSe_2 , το MoS_2 ⁸⁵. Πιο συγκεκριμένα, στην εικόνα αυτή γίνεται αναπαράσταση κάποιων χαρακτηριστικών τιμών, που

έχουν ληφθεί από διάταξη μετάλλου-οξειδίου-ημιαγωγού (metal-oxide-semiconductor ή αλλιώς MOS). Παρόλα αυτά, για να παρατηρηθεί μεγιστοποίηση της ευκινησίας μίας διάταξης, φαίνεται πως είναι αναγκαία η χρήση αρκετών νανομέτρων του υλικού, γεγονός που σημαίνει πως θα χρειαστεί να πλησιάσουμε τα όρια της δισδιάστατης φύσης του hBN και ίσως να τα ξεπεράσουμε και να οδηγηθούμε στην bulk φάση ^{87,88,91}.

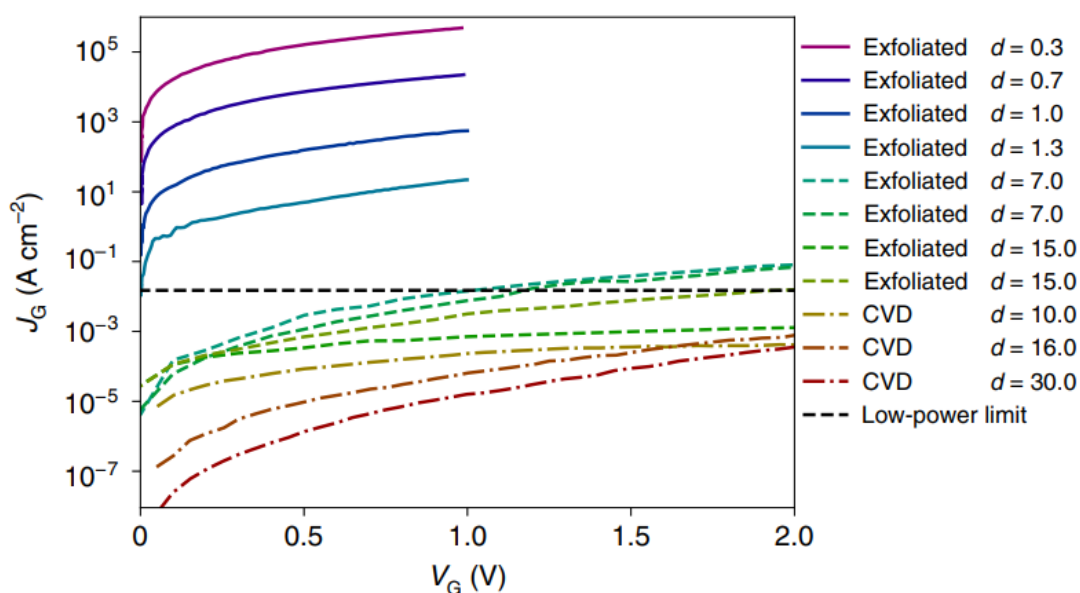
Πέραν της χρήσης του ως υπόστρωμα, το hBN είναι από μόνο του ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για μία πληθώρα εφαρμογών. Οι πυκνωτές που βασίζονται σε 2D-hBN πολλών επιπέδων παρουσιάζουν μία έντονη συμπεριφορά μεταβολής της αντίστασης, η οποία μπορεί να βρει εφαρμογή σε μνήμες, που με τη σειρά τους πέρα από τις κλασικές του εφαρμογές σε συστήματα υπολογιστών, πλέον υπάρχει η τάση να αξιοποιούνται και ως συνάψεις για νευρομορφικά δίκτυα ⁹².

Τα ρεύματα διαρροής και η επίδραση των ατελειών του πλέγματος

Το hBN είναι ένα υλικό που δε διαθέτει αρκετά μεγάλο ενεργειακό χάσμα ($E=6\text{eV}$) και διηλεκτρική σταθερά ($\epsilon=5$) ⁹³. Η τιμή της διηλεκτρικής του σταθεράς προϋποθέτει τη χρήση υπέρλεπτων στρωμάτων υλικού για την επίτευξη EOT (Equivalent oxide thickness) περίπου 1nm. Συγκεκριμένα, αν τοποθετηθούν τρία επίπεδα του υλικού σε μία διάταξη, θα μπορέσει να προσφέρει EOT 0.76 nm ⁸⁵. Το γεγονός αυτό συνεπάγεται, πως το συγκεκριμένο υλικό, για να σταθεί ανταγωνιστικά στην τεχνολογία των ψηφιακών ηλεκτρονικών, απαιτεί να βρίσκεται σε δισδιάστατη δομή και μάλιστα ελάχιστων επιπέδων. Δυστυχώς, όμως, όταν εμφανίζεται ως 2D, η χρήση του ως μονωτής δυσχεραίνεται ακόμα περισσότερο εξαιτίας της ύπαρξης πολλών ρευμάτων διαρροής, τα οποία στη βιβλιογραφία αναφέρεται πως προέρχονται κατά κύριο λόγο από φαινόμενα σήραγγας. Χαρακτηριστικά, σε ορισμένες από τις πρώτες μετρήσεις που συναντώνται, εμφανίζονται ρεύματα διαρροής περίπου 10^2Acm^{-2} για εφαρμοζόμενο δυναμικό στην πύλη μικρότερο από 0.7 V ⁹⁴. Επίσης, ένα ακόμα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό είναι πως τα συγκεκριμένα ρεύματα διαρροής δεν είναι σταθερά, αλλά εξαρτώνται από την ποιότητα του υλικού και επομένως από τη μέθοδο ανάπτυξής τους. Το γεγονός αυτό λοιπόν, μπορεί έως ένα βαθμό να δηλώσει την εμφάνιση ρευμάτων διαρροής από ατέλειες ⁹⁵. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να παρατηρηθεί και στην Εικόνα 2.2.2, στην οποία φαίνονται οι τιμές για τα ρεύματα διαρροής μέσω φαινομένων σήραγγας για διάφορους τρόπους ανάπτυξης του hBN.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, εντοπισμένες ατέλειες δημιουργούν καταστάσεις εντός του ενεργειακού χάσματος, οι οποίες είναι υπεύθυνες για την εμφάνιση αγωγίμων δρόμων στο hBN⁸⁵. Ως εκ τούτου, η πυκνότητα των ατελειών επηρεάζει την πυκνότητα των καταστάσεων και των αγωγίμων καναλιών και κατά συνέπεια την πυκνότητα του ρεύματος. Για να μπορέσει

να δοθεί μία ρεαλιστική εκτίμηση της πυκνότητας τους ρεύματος που προέρχεται από φαινόμενα σήραγγας, πρέπει να γνωρίζουμε τους τύπους των ελαττωμάτων και την πυκνότητά τους εντός του υλικού. Καταρχήν, διακρίνονται εντοπισμένες σημειακές ατέλειες, καθώς και συστοιχίες αυτών, ενώ συνήθως είναι και η εμφάνιση συσσωματωμάτων. Κάθε ατέλεια χαρακτηρίζεται από το βάθος στο οποίο βρίσκεται εντός του hBN, την ατομική της δομή και τέλος από την ενεργειακή κατάσταση που δημιουργεί μέσα στο ενεργειακό χάσμα του υλικού. Συνήθως, ο τρόπος με τον οποίο μελετώνται τέτοια συστήματα είναι η θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας (Density function theory ή αλλιώς DFT) ⁹⁶. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η μελέτη των Weston και της ομάδας του ⁹⁶, οι οποίοι πραγματοποίησαν υπολογισμούς από πρώτες αρχές για τις ατέλειες εντός του υλικού. Συγκεκριμένα, κατέληξαν πως οι ατέλειες που προκαλούνται από οξυγόνο και υδρογόνο έχουν μικρή ενέργεια σχηματισμού στο hBN και επομένως αναμένονται αξιοσημείωτες συγκεντρώσεις από αυτές. Ο Strand και η ομάδα του ⁹⁷ ανέλυσαν τα πλεγματικά κενά και διαπίστωσαν πως μπορούν να δημιουργήσουν σταθερές διαμορφώσεις, στις οποίες γειτονικά στρώματα συνδέονται μεταξύ τους με «μοριακές γέφυρες». Αυτές οι ιδιαίτερες διαμορφώσεις μπορούν να συνεισφέρουν σε πολύ μεγάλο βαθμό στην εμφάνιση ρευμάτων διαρροής στην κατακόρυφη κατεύθυνση.



Εικόνα 2.2.2: Μετρήσεις ρευμάτων διαρροής λόγω φαινομένου σήραγγας διαμέσου του hBN. Οι μετρήσεις έχουν πραγματοποιηθεί για διάφορες τεχνικές σύνθεσης του υλικού και για διαφορετικά πάχη, με σκοπό τη σύγκριση των αποτελεσμάτων.

Σε μία ακόμα μελέτη, την οποία πραγματοποίησε ο Greenaway με την ομάδα του ⁹⁸, μελετήθηκε η αντίσταση των αγωγικών διαδρομών που προκαλούνται από φαινόμενα σήραγγας. Για τη μελέτη έκαναν χρήση ηλεκτροδίων γραφενίου, ενώ τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασίες μόλις λίγων Kelvin. Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων βρέθηκε μεγάλη πυκνότητα ατελειών, που μπορούν να συνδέσουν τα γειτονικά

επίπεδα του hBN, ως απόρροια της εμφάνισης υψηλής κατακόρυφης ροής ρεύματος. Έτσι, λοιπόν, τα αποτελέσματα εξηγήθηκαν μέσω της ύπαρξης συστάδων ατελειών, που μπορούν να συνδέσουν τα διάφορα επίπεδα με ομοιοπολικούς δεσμούς. Η πρόσφατη επίτευξη της σύνθεσης μεγάλης κλίμακας δομών 2D-hBN, άνοιξε το δρόμο για τη διεξαγωγή περισσότερων πειραμάτων, όπως οι μετρήσεις χωρητικότητας ⁹⁹.

Μέθοδοι σύνθεσης 2D-hBN

Προς το παρόν είναι σχετικά δύσκολο να προσδιοριστεί πειραματικά η ποιότητα των διδιάστατων πολυεπίπεδων φύλλων του εξαγωνικού νιτριδίου του βορίου. Αυτό συμβαίνει καθώς, οι διαδικασίες σύνθεσης υψηλής ποιότητας μεγάλων μονοκρυσταλλικών επιφανειών του υλικού είναι ακόμα υπό έρευνα. Επομένως, η αδυναμία για είσοδό του στη βιομηχανική παραγωγή και οι διακυμάνσεις στην ποιότητα, οι οποίες αναφέρθηκαν και παραπάνω, το καθιστούν λιγότερο ανταγωνιστικό από την τεχνολογία του πυριτίου, η οποία εξελίσσεται περισσότερο από μισό αιώνα. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη του hBN συνοψίζονται στις επόμενες παραγράφους και είναι παρόμοιες με εκείνες του γραφενίου, που καταγράφηκαν στην παραπάνω ενότητα.

Μία πρώτη χαρακτηριστική μέθοδος είναι η μηχανική εξαγωγή λεπτών διδιάστατων υμενίων από υψηλής καθαρότητας κρύσταλλο hBN. Η ποιότητα και η κρυσταλλικότητα του δείγματος έχουν βασική σημασία στο τελικό αποτέλεσμα των 2D φύλλων που θα εξαχθούν ⁸⁵. Όπως και για κάθε άλλο υλικό, η σύνθεση υψηλής ποιότητας μονοκρυσταλλικού hBN είναι σημαντική πρόκληση. Έως τώρα η πιο πετυχημένη μέθοδος ανάπτυξης του έχει προταθεί από του Taniguchi και Watanabe ¹⁰⁰ και απαιτεί ένα περιβάλλον πολύ υψηλών πιέσεων, μεγέθους περίπου 5GPa και θερμοκρασίας 1650°C. Εκτός όμως, από τη σημασία της κατασκευής του μονοκρυσταλλικού υλικού, ιδιαίτερη δυσκολία εμφανίζει και η μέθοδος της αποκόλλησης, η οποία όπως και στην περίπτωση του γραφενίου κάνει χρήση κολλητικής ταινίας. Η τεχνική αυτή έχει τη δυνατότητα, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, να απομονώσει από λίγα επίπεδα hBN έως και ένα monolayer ¹⁰¹. Παρόλα αυτά, η μηχανική αποκόλληση παραμένει μία τυχαία διαδικασία, κατά την οποία τα ποιοτικά φύλλα του υλικού πρέπει να επιλέγονται συνήθως από ένα δείγμα το οποίο μπορεί να έχει έως και εκατοντάδες λανθασμένες προσπάθειες.

Η πλέον ευρέως αποδεκτή μέθοδος, που χαρακτηρίζεται για την υψηλή της ποιότητα, είναι η CVD, κατά την οποία η εναπόθεση γίνεται εντός ενός θαλάμου, στον οποίο επικρατούν συνθήκες χαμηλών πιέσεων από 0.01 Pa έως 100 Pa και θερμοκρασίες μεταξύ 1000 °C και 1300 °C ¹⁰². Η πιο συνηθισμένη διαδικασία είναι η σύνθεση μέσω της αντίδρασης του H₃NBH₃ (βοράνιο αμμωνίας) ή του B₃H₆N₃ (βοραζίνη) με ένα υπόστρωμα χαλκού. Πρόσφατες μελέτες έχουν επιτύχει την παραγωγή μεγάλης κλίμακας μονοστρωματικού hBN σε Cu (111), ο οποίος

βρίσκεται επάνω σε δισκίο c-plane sapphire¹⁰³. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η χρήση του monolayer hBN δεν ενδείκνυται για μονωτής σε διατάξεις όπως τα FET, λόγω των μεγάλων τιμών στα ρεύματα διαρροής. Έτσι, υπάρχει ανάγκη για κατασκευή 2D υλικού με περισσότερα επίπεδα. Η ανάπτυξη όμως, πολλών επιπέδων είναι μία ιδιαίτερη διαδικασία, καθώς η αντίδραση μπορεί να καταλυθεί πλέον από το υπόστρωμα του χαλκού. Παρόλα αυτά, έχουν εφαρμοστεί μέθοδοι που μπορούν να ξεπεράσουν την εν λόγω δυσκολία και να φέρουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία πολυκρυσταλλικού 2D- hBN¹⁰⁴.

Εκτός από τη CVD υπάρχουν τρεις ακόμα τεχνικές, οι οποίες μπορούν να προσφέρουν επιταξιακή ανάπτυξη μονοκρυσταλλικής και μεγάλης επιφάνειας monolayer ή και multilayer hBN. Αυτές είναι οι μέθοδοι metal-organic CVD, molecular beam epitaxy και atomic layer deposition⁸⁵. Η πρώτη τεχνική αφορά στη χημική εναπόθεση ατμών μεταλλικών και οργανικών στοιχείων και ενώσεων. Μοιάζει με τη διαδικασία της CVD, χρησιμοποιεί ωστόσο αέριες ενώσεις όπως το τριαιθυλοβοράνιο και την αμμωνία. Σε αντίθεση με την CVD, η οποία βασίζεται στην καταλυτική επίδραση του υποστρώματος, η δεύτερη τεχνική, η οποία χαρακτηρίζεται ως επιταξία μοριακής δέσμης, επιτρέπει την άμεση ανάπτυξη (in situ) ακόμα και multilayer 2D-hBN. Η τελευταία εκ των τριών αφορά στην εναπόθεση ατομικού επιπέδου και στηρίζεται σε αέριες πρόδρομες ουσίες, όπως το τριχλωριούχο βόριο και η αμμωνία, οι οποίες εισάγονται με εναλλασσόμενους παλμούς στο θάλαμο ανάπτυξης, όπου το υλικό εναποτίθεται σε ένα θερμαινόμενο υπόστρωμα. Κατά τη συγκεκριμένη διαδικασία, η θερμοκρασία ανάπτυξης που απαιτείται φτάνει περίπου τους 600 °C και είναι ήδη υψηλή για την τεχνολογία που χρησιμοποιείται στα CMOS, αν και είναι μικρότερη από όλες τις υπόλοιπες που αναφέρθηκαν, για τις οποίες χρειάζεται να υπερβούμε τους 1000 °C.

2.3 Βασικές αρχές των αισθητήρων αφής τύπου χωρητικότητας και η χρήση του γραφενίου

Η χρήση αισθητήρων αφής τύπου χωρητικότητας βρίσκει όλο και μεγαλύτερη απήχηση στις σύγχρονες εφαρμογές. Σημαντικός λόγος για αυτήν την κατεύθυνση αποτελεί το γεγονός πως οι συγκεκριμένες διατάξεις μπορούν να εμφανίσουν υψηλή ευαισθησία ακόμα και σε συνθήκες εφαρμογής χαμηλής πίεσης, ενώ η λειτουργία τους δεν επηρεάζεται ισχυρά από εξωτερικούς παράγοντες όπως η θερμοκρασία¹⁰⁵. Όπως θα εξηγηθεί και στις επόμενες ενότητες, η δομή ενός αισθητήρα αφής χωρητικότητας βασίζεται σε δύο μεταλλικές πλάκες παράλληλες μεταξύ τους, που ενδιάμεσα περιέχουν κάποιο διηλεκτρικό, όπως ο αέρας ή κάποιο οξείδιο¹⁰⁵. Η αίσθηση της διάταξης εξαρτάται από τις μεταβολές τις οποίες έχει δυνατότητα να υποστεί η

γεωμετρία της και πιο συγκεκριμένα, από το πόσο μπορούν οι δύο οπλισμοί να πλησιάσουν μεταξύ τους ¹⁰⁶.

Οι πιο ευρέως διαδεδομένοι αισθητήρες αυτού του τύπου βασίζονται στην τεχνολογία του πυριτίου ή σε πολυμερείς μεμβράνες, των οποίων όμως οι διαστάσεις πολύ συχνά χρειάζεται να φτάνουν την τάξη των αρκετών μμ, τόσο σε εμβαδό όσο και σε πάχος ¹⁰⁷. Προκειμένου να βελτιωθεί η απόδοση των συγκεκριμένων διατάξεων εμφανίζεται η ανάγκη δημιουργίας μεμβρανών μεγάλης επιφάνειας, με ταυτόχρονη μείωση του πάχους του διηλεκτρικού. Η λογική αυτή, όμως, οδηγεί στην κατάρρευση των εν λόγω συστοιχιών εξαιτίας εφαρμογής ισχυρών μηχανικών τάσεων που θα προκύψουν από τις μεγάλες πιέσεις που πρόκειται να δεχτούν κατά τη λειτουργία τους ¹⁰⁸.

Ως πολύ υποσχόμενες λύσεις εμφανίζονται τα υπέρλεπτα νανοϋλικά του άνθρακα, πολλά εκ των οποίων ήδη έχουν αρκετές εφαρμογές σε μικρομηχανικά συστήματα (Microelectromechanical Systems ή αλλιώς MEMS) και νανομηχανικά συστήματα (Nanoelectromechanical Systems ή αλλιώς NEMS) ^{109,110}. Μεταξύ αυτών, το γραφένιο ξεχωρίζει για τις σημαντικές μηχανικές και ηλεκτρικές του ιδιότητες. Ιδιαίτερη σημασία έχει η φύση του ως ημιαγωγός μηδενικού ενεργειακού χάσματος, γεγονός που του προσφέρει ορισμένες μεταλλικές ιδιότητες, οι οποίες σε συνδυασμό με την εξαιρετική μηχανική του συμπεριφορά, το καθιστούν ένα εκ των υλικών που συγκεντρώνουν το μεγαλύτερο ερευνητικό ενδιαφέρον ¹¹¹.

Πυκνωτές παραλλήλων πλακών

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η βασική γεωμετρία ενός αισθητήρα αφής τύπου χωρητικότητας αποτελείται από έναν πυκνωτή παραλλήλων. Η βασική λειτουργία όμως, της συγκεκριμένης διάταξης είναι η αποθήκευση ενέργειας εντός της δομής της. Η γεωμετρία του πυκνωτή παράλληλων πλακών αποτελείται από δύο μεταλλικές πλάκες, παράλληλα τοποθετημένες μεταξύ τους, οι οποίες καλούνται οπλισμοί ή ηλεκτρόδια ¹¹². Αν και ο πυκνωτής ως διάταξη μπορεί να λάβει το φορτίο με μεγάλη ταχύτητα και να το διατηρήσει για μεγάλο χρονικό διάστημα, η υπάρχουσα τεχνολογία δεν επιτρέπει την αποθήκευση πολύ μεγάλων ποσοτήτων ενέργειας. Οι συμβατικοί πυκνωτές είναι επίσης γνωστοί ως ηλεκτροστατικοί πυκνωτές, με αφορμή το γεγονός πως ανάμεσα στους δύο οπλισμούς της γεωμετρίας, τοποθετείται ένα μονωτικό διηλεκτρικό στρώμα. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για τον εν λόγω σκοπό ποικίλουν και διαρκώς κερδίζουν όλο και μεγαλύτερο μερίδιο στην έρευνα. Ένα από τα βασικά παραδείγματα είναι το οξειδίο του πυριτίου, το οποίο και είναι το πλέον συνηθισμένο. Άλλα υλικά μπορούν να είναι ακόμα και 2D μονωτές ή και ο αέρας, ο οποίος έχει διηλεκτρική σταθερά $\epsilon = 1$. Σχετικά με τις ηλεκτρικές ιδιότητες του πυκνωτή, η φόρτιση

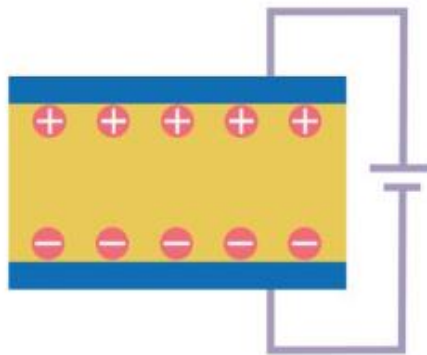
του αποτελεί μία διαδικασία μείζονος σημασίας για τη λειτουργία του και ορίζεται ως η κατάσταση κατά την οποία έχει αποθηκευτεί φορτίο αντίθετου προσήμου στις δύο μεταλλικές πλάκες που τον αποτελούν. Σύμφωνα, λοιπόν, με τις κλασικές έννοιες του ηλεκτρομαγνητισμού, ένα ηλεκτρικό πεδίο δημιουργείται εντός του διηλεκτρικού υλικού, με κατεύθυνση από το ένα ηλεκτρόδιο προς το άλλο. Το γεγονός αυτό είναι εκείνο που επιτρέπει στη διάταξη να μπορεί να αποθηκεύσει ενέργεια ²⁰.

Το κύριο φυσικό μέγεθος από το οποίο χαρακτηρίζεται ένας πυκνωτής είναι χωρητικότητά του (C). Η παράμετρος αυτή δείχνει το λόγο του φορτίου (Q) που αποθηκεύεται ως προς την εφαρμοζόμενη τάση (V) και δίνεται από τη σχέση ²⁰.

$$C = \frac{Q}{V} \quad (2.3.1)$$

Ένας πυκνωτής παράλληλων πλακών επιθυμούμε να διατηρεί σταθερή τη χωρητικότητά του και επομένως ο λόγος της σχέσης 2.3.1 να παραμένει σταθερός για μεταβολές της τάσης, κάτι το οποίο όμως δεν είναι πάντα εφικτό. Σε αυτές τις περιπτώσεις η χωρητικότητα μπορεί να οριστεί σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση ²⁰:

$$C = \frac{dQ}{dV} \quad (3.1.2)$$



Εικόνα 2.2.1: Σχηματική αναπαράσταση ενός φορτισμένου πυκνωτή παράλληλων πλακών ¹¹².

Εκτός όμως, από την προαναφερθείσα περιγραφή, η χωρητικότητα ενός πυκνωτή παραλλήλων πλακών μπορεί να οριστεί και σύμφωνα με τα γεωμετρικά του χαρακτηριστικά. Επομένως, για έναν πυκνωτή, του οποίου οι δύο οπλισμοί έχουν επιφάνεια αλληλοεπικάλυψης εμβαδού A, απόσταση d και η διηλεκτρική σταθερά του διηλεκτρικού, που παρεμβάλλεται ανάμεσά τους, είναι ε, τότε έχουμε την εξής περιγραφή, κατά την οποία η τάση ορίζεται ως το ολοκλήρωμα του ηλεκτρικού πεδίου ξ ως προς την απόσταση ²⁰:

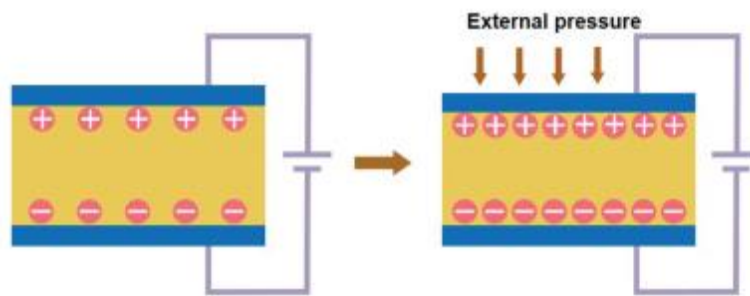
$$V = - \int_0^d \xi dx = \iint_0^d \frac{\rho}{\epsilon} dx = \int_0^d \frac{Q}{\epsilon A} dx = \frac{Qd}{\epsilon A} \quad (2.3.3)$$

$$C = \frac{\epsilon A}{d} \quad (2.3.4)$$

Επομένως, η χωρητικότητα μπορεί να περιγραφεί από τη σχέση 2.3.4. Εάν θέλουμε να πετύχουμε μεγάλες τιμές χωρητικότητας, θα χρειαστεί να μειώσουμε το πάχος του διηλεκτρικού, να αυξήσουμε την τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς ή να αυξήσουμε το εμβαδό των οπλισμών που συνεισφέρει στην αλληλοεπικάλυψη ²⁰.

Βασικές αρχές αισθητήρων αφής τύπου πυκνωτή παραλλήλων πλακών

Οι παράμετροι σύμφωνα με τις οποίες γίνεται ο χαρακτηρισμός ενός αισθητήρα αφής, τύπου πυκνωτή παράλληλων πλακών, στηρίζονται στις βασικές αρχές που η περιγραφή τους έγινε στην παραπάνω υποενότητα. Η συνηθισμένη λειτουργία ενός τέτοιου τύπου αισθητήρα, ως αρχή έχει το γεγονός πως αν μειωθεί η απόσταση των δύο οπλισμών θα αυξηθεί η χωρητικότητα της διάταξης σύμφωνα με τη σχέση 2.3.4 ¹¹². Η συγκεκριμένη διαδικασία μπορεί να γίνει εύκολα κατανοητή από την Εικόνα 2.3.2.



Εικόνα 2.3.2: Σχηματική αναπαράσταση ενός βασικού αισθητήρα τύπου πυκνωτή παραλλήλων πλακών ¹¹².

Μία από τις πιο βασικές παραμέτρους για τον έλεγχο της ποιότητας ενός αισθητήρα αφής χωρητικότητας είναι η ακρίβειά του (accuracy). Το συγκεκριμένο μέγεθος ορίζεται ως η διαφορά της μετρούμενης τιμής της χωρητικότητας και της ιδανικής τιμής της χωρητικότητας, που μπορούμε να τη λάβουμε από τις σχέσεις 2.3.2 και 2.3.4 ¹¹³. Συχνά η παράμετρος αυτή χρησιμοποιείται με τη μορφή ποσοστού, σύμφωνα με τη σχέση:

$$\% \epsilon = \frac{C_{measured} - C_{ideal}}{C_{measured}} \times 100 \quad (2.3.5)$$

Ένα ακόμα σημαντικό μέγεθος είναι η ακρίβεια (precision) του αισθητήρα, η οποία περιγράφει την απόκρισή του έπειτα από την άσκηση του ίδιου ερεθίσματος πολλές φορές. Εναλλακτικά, η ακρίβεια ενός αισθητήρα αφής, μπορούμε να θεωρήσουμε πως περιγράφει και την ικανότητά του να επαναχρησιμοποιείται, δίνοντας μία απόκριση που αντιστοιχεί στο πραγματικό ερέθισμα ¹¹⁴.

Ένα τρίτο χαρακτηριστικό είναι η ανάλυση (resolution) που εμφανίζει. Το μέγεθος αυτό μπορεί να προσδιορίσει το μικρότερο δυνατό ερέθισμα που μπορεί να δεχτεί ο αισθητήρας, ώστε να

είναι ανιχνεύσιμο στην έξοδό του, μέσω μεταβολής στη χωρητικότητα (ΔC). Η ανάλυση του αισθητήρα εξαρτάται από το μετρούμενο εύρος του, δηλαδή τη διαφορά της μέγιστης και της ελάχιστης τιμής που μπορεί να λάβει. Το εύρος αυτό ορίζεται συνήθως ως προς τη μετρούμενη διαφορά μεταξύ της μέγιστης και της ελάχιστης τιμής εισόδου. Εάν μία αλλαγή ΔP_{min} στην είσοδο μπορεί να προκαλέσει τη μικρότερη ανιχνεύσιμη αλλαγή στην έξοδο, τότε η μέγιστη ανάλυση δίνεται από τη σχέση που ακολουθεί:

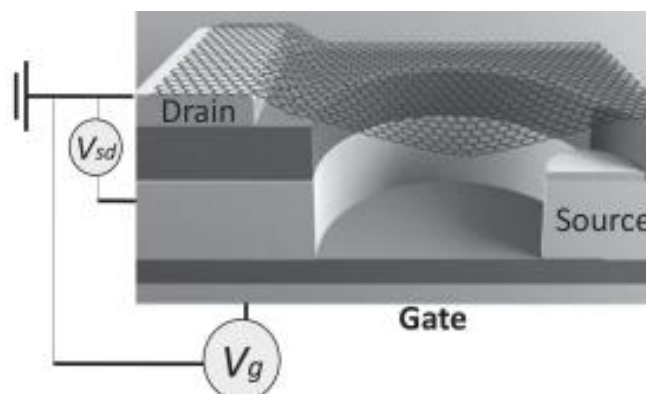
$$\%R = \frac{\Delta P_{min}}{P_{max} - P_{min}} \times 100 \quad (2.3.6)$$

Δύο ακόμα παράμετροι που ορίζουν την ποιότητα ενός αισθητήρα αφής είναι η υστέρηση και η επιλεκτικότητα. Η υστέρηση ορίζεται ως η μέγιστη διαφορά της εξόδου σε κάποιο σημείο της μέτρησης, όταν σε αυτό φτάνουμε είτε αυξάνοντας την πίεση είτε μειώνοντάς την. Σε μία γραφική παράσταση της χωρητικότητας σε συνάρτηση με την πίεση, οι καμπύλες φόρτωσης (loading curves) και εκφόρτωσης (unloading curves) ορίζουν αυτή την ιδιότητα. Τέλος, η επιλεκτικότητα ενός αισθητήρα, ορίζεται ως η ικανότητά του για απόκριση ανεξάρτητα από σήματα θορύβων που παράγονται από τον περιβάλλοντα χώρο του.

Το γραφένιο σε αισθητήρες αφής τύπου χωρητικότητας

Η άνοδος της ζήτησης «έξυπνων» συστημάτων αισθητήρων, καθιστά τη χρήση σύγχρονων υλικών αναγκαία, έτσι ώστε να μπορέσουν να καλυφθούν οι απαιτήσεις της αγοράς. Στα νέα συστήματα αισθητήρων υπάρχει η ανάγκη να γίνονται όλο και πιο ανθεκτικά και εύχρηστα και έτσι η έρευνα πλέον κατευθύνεται σε υλικά που εμφανίζουν ένα συνδυασμό ποιοτικών ηλεκτρικών, αλλά και μηχανικών ιδιοτήτων. Στα πλαίσια αυτά, ένα υλικό που παρουσιάζει διαρκώς όλο και μεγαλύτερο ενδιαφέρον είναι το γραφένιο. Η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και ο μεγάλος λόγος επιφάνειας προς πάχος που παρουσιάζει, το καθιστούν ένα αρκετά υποσχόμενο υλικό για εφαρμογή σε αισθητήρες αφής τύπου χωρητικότητας. Επίσης, οι μηχανικές του ιδιότητες, όπως η αντοχή στην παραμόρφωση, προσφέρουν πολλές δυνατότητες για εφαρμογές σε εύκαμπτες συστοιχίες αισθητήρων, οι οποίες κερδίζουν όλο και περισσότερο μερίδιο στην αγορά. Η κύρια εφαρμογή, λοιπόν, που βρίσκει το γραφένιο στους αισθητήρες τύπου παράλληλων πλακών είναι ως ενεργό μέρος των οπλισμών. Ορισμένες πρόσφατες ερευνητικές εργασίες, οι οποίες κατάφεραν να εισάγουν το γραφένιο σε αυτού του είδους τις διατάξεις δημοσιεύτηκαν από τον ο Dong Hae Ho, καθώς και από τον Christian Berger και τις ομάδες τους. Ουσιαστικά, κατάφεραν να κατασκευάσουν λειτουργικούς πυκνωτές, των οποίων κύριο δομικό στοιχείο είναι το γραφένιο και όπως αναφέρθηκε παραπάνω τοποθετήθηκε στη θέση του ενός οπλισμού^{115,116}. Ως γνωστόν, οι πυκνωτές παράλληλων πλακών για να λειτουργήσουν, απαιτούν την ύπαρξη δύο μεταλλικών ηλεκτροδίων, τοποθετημένα παράλληλα

μεταξύ τους. Η αντικατάσταση του ενός εκ των δύο από το γραφένιο, το οποίο αποτελεί έναν ημιαγωγό μηδενικού ενεργειακού χάσματος, αποτελεί ένα σημαντικό βήμα στη χρήση του συγκεκριμένου υλικού για διατάξεις αίσθησης της αφής.



Εικόνα 2.3.3: Σχηματική αναπαράσταση ενός βασικού αισθητήρα τύπου πυκνωτή παραλλήλων πλακών, ο οποίος ως άνω οπλισμό φέρει γραφένιο και ως διηλεκτρικό αέρα. Η βασική λειτουργία του έγκειται στην απορρόφηση της δύναμης από το πλέγμα του γραφενίου και στην παραμόρφωσή του ώστε οι δύο οπλισμοί να πλησιάσουν και η χωρητικότητα να μεταβληθεί ¹⁰⁸.

Η χαρακτηριστική λειτουργία ενός αισθητήρα αφής, ο οποίος έχει τη μορφή πυκνωτή, αναλύθηκε στην παραπάνω ενότητα. Σύμφωνα λοιπόν με τη λογική αυτή, ο Dong Hae Ho και η ομάδα του δημοσίευσαν μία αρχιτεκτονική, η οποία τοποθετεί το γραφένιο επάνω σε πολυδιμεθυλοξάνιο (polydimethylsiloxane ή αλλιώς PDMS). Τέτοιου είδους διατάξεις, λοιπόν, έχουν τη δυνατότητα να εμφανίζουν αντοχή στην πίεση που ασκείται στην επιφάνειά τους για ένα εύρος τιμών από 0 kPa έως και περίπου 500 kPa. Στη συνέχεια, η δημοσίευση του Christian Berger και της ομάδας εισάγει μία διάταξη, στην οποία το γραφένιο είναι ο άνω οπλισμός ενός πυκνωτή, ενώ για διηλεκτρικό χρησιμοποιείται ο αέρας. Στην εν λόγω αρχιτεκτονική, το γραφένιο συγκρατείται σταθερό στα άκρα του και κάτω από το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειάς του έχει γίνει διάνοιξη μίας οπής στο υπόστρωμα, η οποία φέρει αέρα. Η σημαντική μηχανική αντοχή είναι το βασικό χαρακτηριστικό του γραφενίου, το οποίο αξιοποιείται από τις γεωμετρίες που αναφέρθηκαν, καθώς είναι σημαντικό να αντέχει στην εφαρμογή δύναμης στην επιφάνειά του.

Και οι δύο αισθητήρες που αναφέρθηκαν, είχαν ως βασική αρχή της λειτουργίας τους την κατακόρυφη κίνηση του γραφενίου και συνεπώς τη μείωση της απόστασης των δύο οπλισμών, η οποία μπορεί να συνεισφέρει στη μεταβολή της χωρητικότητας. Πρακτικά, στη γεωμετρία της πρώτης εργασίας η απορρόφηση της πίεσης γίνεται στο PDMS, το οποίο μπορεί να συμπιεστεί λόγω της ελαστικής φύσης του. Στη δεύτερη εργασία όμως, η απορρόφηση της πίεσης γίνεται από το ίδιο το γραφένιο, χρησιμοποιώντας μία αρχιτεκτονική με σημαντική απόκριση στην εφαρμογή πίεσης.

Κεφάλαιο 3: Βασικές αρχές Θεωρίας Συναρτησιοειδούς Πυκνότητας και Μοριακής Δυναμικής από Πρώτες Αρχές

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο γίνεται περιληπτική αναφορά στην απαιτούμενη θεωρία, που καλείται κανείς να γνωρίζει, για την κατανόηση των βασικών αρχών των προσομοιώσεων με τη μεθοδολογία της Θεωρίας Συναρτησιοειδούς Πυκνότητας, καθώς και της Μοριακής Δυναμικής από πρώτες αρχές (Ab Initio Molecular Dynamics). Η ανάλυση της θεωρίας ξεκινάει με την περιληπτική καταγραφή της Χαμιλτονιανής ενός στερεού σώματος, την προσέγγιση Born-Oppenheimer και τη δυναμική ενέργεια της επιφάνειας. Στη δεύτερη ενότητα παρουσιάζεται η διαδικασία υπολογισμών με χρήση της Θεωρίας Συναρτησιοειδούς Πυκνότητας (Density Function Theory - DFT). Ακολούθως, εξηγείται πως μπορεί να γίνει αναπαράσταση των ηλεκτρονίων σε περιοδικά συστήματα, ποιες πρακτικές συνέπειες προκύπτουν από το γεγονός αυτό, καθώς και πως επιλύονται σε κώδικες DFT. Στην τελευταία ενότητα γίνεται σύντομη παρουσίαση του όρου «προσομοιώσεις με Molecular Dynamics» και ανάλυση της ειδικής περίπτωσης των «Ab Initio Molecular Dynamics». Ο τελευταίος όρος περιγράφει τις πυρηνικές κινήσεις για συγκεκριμένες δυναμικές ενέργειες επιφανείας (Potential Energy Surface - PES), που προκύπτουν από την επίλυση της κυματικής εξίσωσης του Schrödinger. Το κεφάλαιο που ακολουθεί έχει βασιστεί στο βιβλίο «Atomic and Electronic Structure of Solids»¹¹⁷.

3.1 Χαμιλτονιανή στερεού σώματος

Χαμιλτονιανή στερεού

Η περιγραφή του συστήματος των ιόντων και των ηλεκτρονίων ενός στερεού σώματος απαιτεί την κβαντομηχανική επίλυση της εξίσωσης του Schrödinger.

$$\hat{H}\Psi(\{R_I\}; \{r_i\}) = E\Psi(\{R_I\}; \{r_i\}) \quad (3.1.1)$$

Ο όρος \hat{H} είναι ο τελεστής της Χαμιλτονιανής, $\Psi(\{R_I\}; \{r_i\})$ είναι η κυματοσυνάρτηση του συστήματος των επιμέρους σωμάτων του στερεού, $\{R_I\}$ είναι οι θέσεις των ιόντων και $\{r_i\}$ είναι των ηλεκτρονίων, ενώ E είναι η ενέργεια του στερεού. Ο τελεστής της Χαμιλτονιανής περιγράφεται από τη σχέση (3.1.2) και περιλαμβάνει τους όρους κινητικής και δυναμικής ενέργειας των σωματιδίων.

$$H = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{R_i}^2 - \sum_{i,j(i \neq j)} \frac{Z_i Z_j e^2}{|R_i - R_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} \frac{Z_i Z_j e^2}{|R_i - R_j|} \quad (3.1.2)$$

Ο όρος \hbar είναι η σταθερά του Plank, οι δείκτες I και J αναφέρονται στα ιόντα, ενώ οι i και j στα ηλεκτρόνια. Οι δύο πρώτοι όροι της εξίσωσης περιγράφουν την κινητική ενέργεια ηλεκτρονίων και ιόντων. Ο τρίτος όρος σχετίζεται με την αλληλεπίδραση Coulomb ιόντων και ηλεκτρονίων και περιγράφει το συνολικό δυναμικό που αισθάνονται τα ηλεκτρόνια λόγω της παρουσίας ιόντων. Ο επόμενος όρος αφορά την αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων, ενώ ο τελευταίος μεταξύ των ιόντων. Δυστυχώς, αν και η Χαμιλτονιανή περιγράφει αναλυτικά το στερεό σώμα, η λύση της δεν μπορεί να γραφτεί αναλυτικά, καθώς η αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων δίνει ένα σύστημα συζευγμένων διαφορικών εξισώσεων, συνεπώς χρειάζονται ορισμένες προσεγγίσεις.

Μία από τις βασικές θεωρήσεις λοιπόν, είναι η προσέγγιση Born-Oppenheimer, σύμφωνα με την οποία γίνεται παράλειψη του κβαντομηχανικού όρου της κινητική ενέργειας των ιόντων από την ολική Χαμιλτονιανή. Σε συνέχεια, ο τελευταίος όρος της Χαμιλτονιανής λαμβάνει μία σταθερή τιμή. Τέλος, για ακόμη καλύτερη απλοποίηση της σχέσης (3.5.2), θεωρούμε το συνολικό εξωτερικό δυναμικό που αισθάνεται κάθε ηλεκτρόνιο ως $V_{ion}(r_i)$ και έτσι, η σχέση της Χαμιλτονιανής γράφεται:

$$H = \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 + \sum_{i,j} V_{ion}(\mathbf{r}_i) + \frac{e^2}{2} \sum_{i,j(j \neq i)} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3.1.3)$$

Η δυσκολία της εύρεσης της κατάλληλης κυματοσυνάρτησης προκύπτει από την απαγορευτική αρχή του Pauli, κατά την οποία όταν δύο ηλεκτρόνια με ίδιο σπιν αλλάξουν θέση, τότε η κυματοσυνάρτηση θα πρέπει να αλλάξει πρόσημο. Ένας ακόμα λόγος είναι οι αλληλεπιδράσεις συσχέτισης, κατά τις οποίες τα ηλεκτρόνια επηρεάζονται από τις θέσεις άλλων ηλεκτρονίων. Αυτή η συμπεριφορά των ηλεκτρονίων οφείλεται σε μεταξύ τους απώσεις Coulomb οι οποίες στη Χαμιλτονιανή περιγράφονται από τον τρίτο όρο. Αν θέλουμε να απλοποιήσουμε περαιτέρω το πρόβλημα θα χρειαστεί να εφαρμόσουμε τη μονοσωματιδιακή προσέγγιση. Σύμφωνα με αυτή θεωρούμε ένα σύστημα μεμονωμένων κβαντομηχανικών σωματιδίων. Σε αυτό το μοντέλο, δεν αγνοούμε τις αλληλεπιδράσεις συσχέτισης και ανταλλαγής, απλώς κάνουμε μία προσέγγιση μέσου πεδίου για τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων.

Προσέγγιση Hartree

Η απλούστερη θεώρηση που μπορεί να βοηθήσει στην αντιμετώπιση του ζητήματος είναι η προσέγγιση Hartree. Σύμφωνα με αυτήν, εάν τα ηλεκτρόνια δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, η κυματοσυνάρτηση μπορεί να λάβει την ακόλουθη μορφή:

$$\Psi^H(\{\mathbf{r}_i\}) = \Phi_1(\mathbf{r}_1)\Phi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \Phi_N(\mathbf{r}_N) \quad (3.1.4)$$

Ο δείκτης i δηλώνει τα ηλεκτρόνια και ο όρος $\Phi_i(\mathbf{r}_i)$ αφορά τις κανονικοποιημένες μονοσωματιδιακές καταστάσεις κάθε ηλεκτρονίου. Αυτές είναι μονοσωματιδιακές καταστάσεις, κανονικοποιημένες στη μονάδα. Για την ενέργεια του συστήματος ισχύει:

$$E^H = \langle \Psi^H | H | \Psi^H \rangle = \sum_i \langle \Phi_i | \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 + V_{ion}(\mathbf{r}) \right] | \Phi_i \rangle + \sum_{i,j(i \neq j)} \langle \Phi_i \Phi_j | \left[\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \right] | \Phi_i \Phi_j \rangle \quad (3.1.5)$$

Για να μπορέσουμε να υπολογίσουμε την κυματοσυνάρτηση, Φ_i , κάθε ηλεκτρονίου, γνωρίζοντας τις Φ_j , καταλήγουμε στην παρακάτω μονοσωματιδιακή εξίσωση:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 + V_{ion}(\mathbf{r}) + e^2 \sum_{i \neq j} \langle \Phi_j | \left[\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \right] | \Phi_j \rangle \right] \Phi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}_i) \quad (3.1.6)$$

Στην παραπάνω σχέση ε_i είναι οι πολλαπλασιαστές Lagrange που εξασφαλίζουν την κανονικοποίηση των τροχιακών Φ_i . Η (3.1.6) λύνεται αυτοσυνεπώς, επιλέγοντας τυχαίες λύσεις Φ_i , αντικαθιστώντας τες στην εξίσωση. Αυτές, δίνουν νέες λύσεις Φ_i' , τις οποίες τις αντικαθιστούμε εκ νέου, οι οποίες δίνουν ένα σύνολο Φ_i'' . Η διαδικασία συνεχίζεται έως ότου οι διαδοχικές λύσεις να αποκλίνουν ελάχιστα. Τα τροχιακά επιβάλλεται να είναι ορθογώνια μεταξύ τους. Τελικά, καταλήγουμε σε ένα σύνολο τροχιακών, σύμφωνα με το οποίο η κυματοσυνάρτηση εξαρτάται από ένα δυναμικό $V_{ion}(\mathbf{r})$ λόγω της ύπαρξης ιόντων, καθώς και από ένα δυναμικό $V_i^H(\mathbf{r})$ λόγω των υπόλοιπων ηλεκτρονίων, το οποίο έχει τη μορφή:

$$V_i^H(\mathbf{r}) = e^2 \sum_{i \neq j} \langle \Phi_j | \left[\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \right] | \Phi_j \rangle \quad (3.1.7)$$

Προσέγγιση Hartree-Fock

Κατά τη θεώρηση Hartree-Fock, στην προσπάθεια να προσεγγιστεί καλύτερα η πραγματική λύση του προβλήματος των πολλών σωμάτων, λαμβάνεται υπόψη η φερμιονική φύση των ηλεκτρονίων. Σύμφωνα με την αρχή του Pauli όταν δύο ηλεκτρόνια εναλλάσσουν τους βαθμούς ελευθερίας, η ολική κυματοσυνάρτηση πρέπει να αλλάζει πρόσημο. Κατά τη συγκεκριμένη προσέγγιση η κυματοσυνάρτηση θα αντικατασταθεί με την ορίζουσα Slater, η οποία συνδυάζει τις κυματοσυναρτήσεις τύπου Hartree (3.1.4):

$$\Psi^{HF}(\{\mathbf{r}_i\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \Phi_1(\mathbf{r}_1) & \cdots & \Phi_1(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_N(\mathbf{r}_1) & \cdots & \Phi_N(\mathbf{r}_N) \end{bmatrix} \quad (3.1.8)$$

Ο όρος $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ είναι παράγοντας κανονικοποίησης, ενώ οι όροι \mathbf{r}_i αντιστοιχούν στις θέσεις των ηλεκτρονίων. Ως γνωστόν, η ολική ενέργεια υπολογίζεται από τη μέση τιμή της Χαμιλτονιανής:

$$E^{HF} = \langle \Psi^{HF} | H | \Psi^{HF} \rangle = \sum_i \langle \Phi_i | \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 + V_{ion}(\mathbf{r}) \right] | \Phi_i \rangle + \frac{e^2}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} \langle \Phi_i \Phi_j | \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} | \Phi_i \Phi_j \rangle - \frac{e^2}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} \langle \Phi_i \Phi_j | \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} | \Phi_j \Phi_i \rangle \quad (3.1.9)$$

Στη συνέχεια όπως και στη μέθοδο Hartree, χρησιμοποιώντας πολλαπλασιαστές Lagrange και την αρχή των μεταβολών, προκύπτουν οι εξισώσεις Hartree-Fock της μορφής:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 + V_{ion}(\mathbf{r}) + V^H(\mathbf{r}) \right] \Phi_i(\mathbf{r}) - \frac{e^2}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} \langle \Phi_i \Phi_j | \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} | \Phi_j \Phi_i \rangle = \varepsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}) \quad (3.1.10)$$

Η διαφορά που συναντάται στη συγκεκριμένη εξίσωση για την προσέγγιση Hartree-Fock και για την προσέγγιση Hartree, βρίσκεται στον τελευταίο όρο, τον όρο «ανταλλαγής», ο οποίος προκύπτει από τον ορισμό της πολυσωματιδιακής κυματοσυνάρτησης μέσω της ορίζουσας Slater και εκφράζει τις αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής μεταξύ των ηλεκτρονίων. Παρατηρούμε, επίσης, ότι αυτός ο όρος μειώνει περαιτέρω την ενέργεια του συστήματος.

Για να μπορέσουμε να καταλήξουμε σε μία λύση θα χρειαστεί να ορίσουμε την πυκνότητα ενός σωματιδίου, καθώς και την ολική πυκνότητα:

$$p_i(\mathbf{r}) = |\Phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.1.11)$$

$$p(\mathbf{r}) = \sum_i p_i(\mathbf{r}) \quad (3.1.12)$$

Σύμφωνα με τις δύο τελευταίες σχέσεις, το δυναμικό Hartree μπορεί να λάβει την εξής μορφή:

$$V_i^H(\mathbf{r}) = e^2 \sum_{i \neq j} \int \frac{p_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = e^2 \int \frac{p(\mathbf{r}') - p_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (3.1.13)$$

Επίσης, για τη μονοσωματιδιακή πυκνότητα ανταλλαγής:

$$p_i^X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{j \neq i} \frac{\Phi_i(\mathbf{r}') \Phi_i^*(\mathbf{r}) \Phi_j(\mathbf{r}) \Phi_j^*(\mathbf{r}')}{\Phi_i(\mathbf{r}) \Phi_i^*(\mathbf{r})} \quad (3.1.14)$$

Όπου το X εκφράζει την αλληλεπίδραση ανταλλαγής και για το δυναμικό ανταλλαγής ισχύει:

$$V_i^H(\mathbf{r}) = -e^2 \int \frac{p_i^X(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (3.1.15)$$

Το δυναμικό Hartree και το δυναμικό ανταλλαγής δίνουν το ακόλουθο δυναμικό για την αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων κατά την προσέγγιση Hartree-Fock:

$$V_i^{HF}(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{p(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - e^2 \int \frac{p(\mathbf{r}') + p_i^X(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (3.1.16)$$

Για την πυκνότητα Hartree-Fock ισχύει:

$$p_i^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_j \frac{\Phi_i(\mathbf{r}') \Phi_i^*(\mathbf{r}) \Phi_j(\mathbf{r}) \Phi_j^*(\mathbf{r}')}{\Phi_i(\mathbf{r}) \Phi_i^*(\mathbf{r})} \quad (3.1.17)$$

Τελικά, η αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων μπορεί να λάβει την εξής μορφή:

$$V_i^{HF}(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}') + \rho_i^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (3.1.18)$$

Ο πρώτος όρος είναι το συνολικό δυναμικό άπωσης Coulomb των ηλεκτρονίων, κοινό για όλες τις καταστάσεις $\Phi_i(\mathbf{r})$. Ο δεύτερος όρος εκφράζει τη συνεισφορά της αλληλεπίδρασης ανταλλαγής των φερμιονίων και διαφέρει για κάθε κατάσταση $\Phi_i(\mathbf{r})$.

3.2 Θεωρία Συναρτησιοειδούς Πυκνότητας (DFT)

Η Θεωρία Συναρτησιοειδούς Πυκνότητας (Density Function Theory ή αλλιώς DFT) αποτελεί μία από τις πιο ακριβείς προσεγγίσεις για την επίλυση του συστήματος των πολλών σωμάτων. Η ιδέα προκύπτει από τους Hohenberg, Kohn και Sham, οι οποίοι ουσιαστικά εισήγαγαν ένα νέο υπολογιστικό μοντέλο, που διευκολύνει τους υπολογισμούς σε συστήματα μορίων, ακόμα και στερεών σωμάτων. Η θεμελιώδης ιδέα της συγκεκριμένης θεωρίας είναι πως το πρόβλημα των πολλών σωμάτων μπορεί να λυθεί χρησιμοποιώντας την πυκνότητα του ηλεκτρονιακού φορτίου αντί των κυματοσυναρτήσεων του συστήματος. Πρακτικά, αποδείχθηκε πως η πυκνότητα των καταστάσεων, στη βασική κατάσταση ενός κβαντικού συστήματος πολλών σωμάτων, μπορεί να θεωρηθεί ως «βασική μεταβλητή» και όλες οι ιδιότητες του συστήματος μπορούν να θεωρηθούν ως «συναρτησιοειδή» της βασικής κατάστασης. Η προσέγγιση αυτή έχει τη δυναμική να διευκολύνει τους υπολογισμούς, καθώς η πυκνότητα του φορτίου είναι συνάρτηση μόνο της θέσης των ηλεκτρονίων, ενώ η ολική κυματοσυνάρτηση εξαρτάται από τις θέσεις όλων των ηλεκτρονίων του συστήματος. Πρόκειται λοιπόν για μία πολύ σημαντική απλοποίηση, καθώς σύμφωνα με αυτήν την προσέγγιση δε χρειάζεται να προσδιορίσουμε την κυματοσυνάρτηση των πολλών σωματιδίων, $\Psi(r_1, \dots, r_N)$, αλλά βάση αποτελεί η πυκνότητα των ηλεκτρονίων, η οποία λαμβάνει τη μορφή:

$$n(\mathbf{r}) = N \int \Psi^*(\mathbf{r}, \dots, r_N) \Psi(\mathbf{r}, \dots, r_N) dr_2 \dots dr_N \quad (3.2.1)$$

Θεωρήματα Kohn-Hohenberg

Η θεωρία DFT έχει βασιστεί επάνω σε δύο σημαντικά θεωρήματα.

Θεώρημα I: Για ένα σύστημα αλληλοεπιδρώντων σωματιδίων εντός ενός εξωτερικού δυναμικού $V_{ext}(\mathbf{r})$, το δεύτερο ορίζεται μονοσήμαντα από την πυκνότητα σωματιδίων $n(\mathbf{r})$ της βασικής κατάστασης, πέραν μίας σταθεράς.

Θεώρημα II: Υπάρχει η δυνατότητα να οριστεί ένα γενικό συναρτησιοειδές της ενέργειας $E[n(\mathbf{r})]$, σε σχέση με την πυκνότητα $n(\mathbf{r})$, το οποίο θα ισχύει για οποιοδήποτε εξωτερικό δυναμικό $V(\mathbf{r})$. Για συγκεκριμένο εξωτερικό δυναμικό $V(\mathbf{r})$, η ακριβής κατάσταση του

συστήματος μπορεί να προσδιοριστεί από το ολικό ελάχιστο αυτού του συναρτησιοειδούς $E[n(\mathbf{r})]$.

Η ενέργεια του συστήματος μπορεί να εκφραστεί ως συναρτησιοειδές της πυκνότητας, με τον εξής τρόπο:

$$E = \langle \Psi | H | \Psi' \rangle = E[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.2.2)$$

Στην παραπάνω σχέση ισχύει: $F[n(\mathbf{r})] = T + W$

Στη σχέση (3.2.2) υπεισέρχονται οι όροι της κινητικής ενέργειας (T) του συστήματος και της εσωτερικής του ενέργειας, δηλαδή της αλληλεπίδρασης μεταξύ των ηλεκτρονίων (W). Οι όροι αυτοί εξαρτώνται από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Όπως αναφέρεται και στο Θεώρημα I, για να λυθεί το πρόβλημα χρειάζεται να βρεθεί η πυκνότητα της θεμελιώδους κατάστασης, η οποία με βάση το Θεώρημα II προκύπτει από το ολικό ελάχιστο της ολικής ενέργειας.

Εξισώσεις Kohn-Sham

Κατά τους Kohn-Sham το σύστημα των πολλών αλληλοεπιδρώντων σωματιδίων μπορεί να αντικατασταθεί από ένα βοηθητικό σύστημα. Πρότειναν την αντικατάσταση της κινητικής ενέργειας του συστήματος των αλληλοεπιδρώντων ηλεκτρονίων με εκείνη ενός μη αλληλοεπιδρώντος συστήματος, το οποίο έχει την ίδια πυκνότητα βασικής κατάστασης.

Υπόθεση: Αν έχουμε ένα σύστημα αλληλοεπιδρώντων σωματιδίων, το οποίο έχει πυκνότητα $n(\mathbf{r})$ στη βασική κατάσταση, τότε υπάρχει ένα άλλο σύστημα αναφοράς, μη αλληλοεπιδρώντων, το οποίο έχει την ίδια πυκνότητα σωματιδίων στη βασική κατάσταση. Επομένως, η θεμελιώδης κατάσταση του πρώτου μπορεί να εκφραστεί από τη θεμελιώδη κατάσταση του δεύτερου συστήματος, αφού αυτή ορίζεται μονοσήμαντα από την πυκνότητα $n(\mathbf{r})$.

Μπορούμε να ορίσουμε το συναρτησιακό της ενέργειας με τον ακόλουθο τρόπο:

$$E[n(\mathbf{r})] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \int \nabla_{\mathbf{r}'}^2 \gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} + \iint \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}' | \mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int V(\mathbf{r})\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} \quad (3.2.3)$$

Στην παραπάνω σχέση έχουμε ορίσει τα ακόλουθα:

$$\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = N \int \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \dots d\mathbf{r}_N \quad (3.2.4)$$

$$\Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}' | \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{N(N-1)}{2} \int \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) \dots d\mathbf{r}_N \quad (3.2.5)$$

Από τη σχέση (3.2.3) θα εξαχθεί η ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης. Κάνοντας χρήση της παραπάνω υπόθεσης, οι μονοσωματιδιακές καταστάσεις δε χρειάζεται να ερμηνευθούν ως

ηλεκτρόνια, αλλά ως μη αλληλοεπιδρώντα φερμιόνια που έχουν την ίδια πυκνότητα με εκείνη των πραγματικών ηλεκτρονίων του συστήματος. Έτσι, λοιπόν, η κυματοσυνάρτηση του συστήματος μπορεί να λάβει τη μορφή της ορίζουσας Slater και συνεπώς η πυκνότητα των σωματιδίων θα λάβει την εξής μορφή:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\Phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.2.6)$$

Ο όρος $\Phi_i(\mathbf{r})$ είναι τα μονοσωματιδιακά τροχιακά Kohn-Sham. Κάνοντας χρήση των παραπάνω παραδοχών και της θεωρίας μεταβολών, μέσω της ελαχιστοποίησης του συναρτησιοειδούς της ενέργειας μπορούμε να λάβουμε την ακόλουθη σχέση:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V^{eff}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r})) \right] \Phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}) \quad (3.2.7)$$

Παρατηρούμε πως στη σχέση (3.2.7) έχουμε φτάσει σε μονοσωματιδιακές εξισώσεις τύπου Schrödinger, όπου ο όρος ε_i είναι οι πολλαπλασιαστές Lagrange, που προκύπτουν από τη συνθήκη κανονικοποίησης των τροχιακών, ενώ $V^{eff}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r}))$ είναι το ενεργό δυναμικό, το οποίο δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$V^{eff}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r})) = V_{ion}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E^{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (3.2.8)$$

Το ενεργό δυναμικό αποτελείται από τρεις βασικούς όρους. Ο πρώτος είναι το ιοντικό δυναμικό, ο δεύτερος το δυναμικό Hartree, δηλαδή εκείνο που οφείλεται στα ηλεκτρόνια και ο τρίτος όρος είναι η διόρθωση ανταλλαγής-συσχέτισης των ηλεκτρονίων. Οι εξισώσεις (3.2.7) και (3.2.8) καλούνται εξισώσεις Kohn-Sham και τα $\Phi_i(\mathbf{r})$ καλούνται μονοσωματιδιακά τροχιακά Kohn-Sham, τα οποία αποτελούν και τις λύσεις της παραπάνω εξίσωσης. Ο όρος $E^{XC}[n(\mathbf{r})]$ περιέχει όλα τα χαρακτηριστικά του προβλήματος των πολλών σωματιδίων, του αληθινού συστήματος.

Αυτοσυνεπείς λύσεις

Όπως φαίνεται στη σχέση (2.2.8), το ενεργό δυναμικό $V^{eff}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r}))$ έχει εξάρτηση από όλα τα μονοσωματιδιακά τροχιακά $\Phi_i(\mathbf{r})$, καθώς είναι συνάρτηση της πυκνότητας $n(\mathbf{r})$. Στο σημείο αυτό εισάγεται το βασικό ζήτημα της επίλυσης του συγκεκριμένου προβλήματος και συνεπώς και η ανάγκη για τη μεθοδολογία που αναλύεται στη συγκεκριμένη παράγραφο. Ουσιαστικά, το δυναμικό για κάθε ηλεκτρόνιο εξαρτάται από τις καταστάσεις όλων των υπόλοιπων ηλεκτρονίων. Έτσι λοιπόν, κάθε τροχιακό $\Phi_i(\mathbf{r}_i)$ προσδιορίζεται λύνοντας την αντίστοιχη εξίσωση Kohn-Sham μόνο αν γνωρίζουμε όλα τα υπόλοιπα τροχιακά $\Phi_{j \neq i}(\mathbf{r}_{j \neq i})$. Συνεπώς, για την υπολογιστική επίλυση του συγκεκριμένου προβλήματος πρέπει να

θεωρηθούν κάποια αρχικά τροχιακά. Στη συνέχεια, λύνονται οι εξισώσεις Kohn-Sham, έτσι ώστε να προκύψουν κάποια νέα τροχιακά και από τις λύσεις υπολογίζεται η νέα πυκνότητα των ηλεκτρονίων, η οποία συγκρίνεται με την αρχική μέχρι να ικανοποιούν έναν ικανοποιητικό βαθμό αυτό-συνέπειας. Φτάνοντας σε αυτό το σημείο, όπου έχει επιτευχθεί η επιθυμητή σύγκλιση, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τις κυματοσυναρτήσεις ώστε να υπολογίσουμε τα χαρακτηριστικά του συστήματος.

Local Density Approximation

Η εξίσωση (3.2.8) περιγράφει το πραγματικό κβαντομηχανικό σύστημα, όμως αφού ο όρος ανταλλαγής-συσχέτισης δεν είναι γνωστός, δεν μπορεί να βρεθεί η ακριβής λύση στο πρόβλημα. Αντιμέτωπη στο συγκεκριμένο ζήτημα δεν έχει βρεθεί έως σήμερα με απόλυτο τρόπο, ώστε να μπορεί να αποδοθεί στον όρο μία ακριβής έκφραση. Παρόλ' αυτά, μπορούν να γίνουν διάφορες προσεγγίσεις, οι οποίες φέρουν πολύ καλά αποτελέσματα. Έτσι, λοιπόν, η πιο γνωστή προσέγγιση είναι η Local Density Approximation (LDA), η βασική αρχή της οποίας βασίζεται στο ομοιόμορφα κατανεμημένο αέριο ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια στη συγκεκριμένη προσέγγιση βρίσκονται σε ένα χώρο μίας θετικής κατανομής φορτίου, ώστε το σύνολο να είναι ουδέτερο. Όπως φαίνεται στη σχέση (3.2.9), η ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης στην LDA είναι ένα ολοκλήρωμα επάνω σε απειροστούς όγκους $d\mathbf{r}$. Η συνεισφορά από τους απειροστούς όγκους θεωρείται ίση με την τιμή της ενέργειας που θα είχε ο όρος ανταλλαγής-συσχέτισης, αν ο χώρος περιείχε ομοιόμορφα κατανεμημένο αέριο ηλεκτρονίων πυκνότητας ίσης με εκείνη του $d\mathbf{r}$. Έτσι, λοιπόν η ενέργεια και το δυναμικό δίνονται από τις ακόλουθες μορφές:

$$E_{XC}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\varepsilon_{XC}(n(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (3.2.9)$$

$$V_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}}{\delta n(\mathbf{r})} = \varepsilon_{XC}(n(\mathbf{r})) + n(\mathbf{r}) \frac{\delta \varepsilon_{XC}(n(\mathbf{r}))}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (3.2.10)$$

Στις παραπάνω εξισώσεις ο όρος $\varepsilon_{XC}(n(\mathbf{r}))$ είναι η ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης ανά άτομο στο αέριο ηλεκτρονίων.

Generalized Gradient Approximation

Στην παραπάνω παράγραφο έγινε αναφορά στην προσέγγιση Local Density Approximation. Υπάρχουν όμως και άλλες μέθοδοι για την εύρεση του συναρτησιοειδούς ανταλλαγής-συσχέτισης. Μία άλλη προσέγγιση είναι η Generalized Gradient Approximation (GGA), κατά την οποία εκτός από την τιμή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας $n(\mathbf{r})$ σε ένα σημείο, λαμβάνουμε

υπόψιν και την κλίση της πυκνότητας $\nabla n(\mathbf{r})$. Για τη GGA το συναρτησιοειδές της XC ορίζεται ως εξής:

$$E_{XC}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}[n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|] d\mathbf{r} \quad (3.2.11)$$

Η GGA είναι πιο ακριβής μέθοδος από την LDA, για συστήματα που απαιτείται ο υπολογισμός του μήκους, των γωνιών, της δεσμικής ενέργειας των μορίων και των πλεγματικών σταθερών κρυστάλλων. Παρόλ' αυτά, παρατηρείται πως αποτυγχάνουν να φέρουν ακριβή αποτελέσματα για συστήματα με εντοπισμένα και ισχυρώς συσχετισμένα ηλεκτρόνια. Η κατάλληλη επιλογή, λοιπόν, του ε_{XC} σε αυτή την περίπτωση είναι ένα ανοιχτό επιστημονικό ζήτημα, ενώ στη βιβλιογραφία κανείς έχει τη δυνατότητα να συναντήσει αρκετές προτάσεις.^{118,119} Για παράδειγμα, οι Perdew και Wang¹²⁰ έχουν προτείνει το συναρτησιακό ανταλλαγής E_x^{PW} να είναι της μορφής:

$$E_x^{PW}[n(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int d^3\mathbf{r} n^{\frac{4}{3}} F(s) \quad (3.2.11)$$

Όπου $s = \frac{|\nabla n|}{2k_F n}$, $k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}$ και $F(s) = (1 + 1.296s^2 + 14s^4 + 0.2s^6)^{\frac{1}{15}}$

3.3 Βάση επιπέδων κυμάτων

Η λύση των εξισώσεων Kohn-Sham απαιτεί τη χρήση συναρτήσεων βάσης, με σκοπό να αναπτυχθούν τόσο τα ατομικά τροχιακά, όσο και το δυναμικό των ιόντων. Σε περιοδικά συστήματα, όπως τα στερεά, μία συνήθης επιλογή βάσης είναι τα επίπεδα κύματα. Η λογική ξεκινάει από το θεώρημα Bloch συνδέοντας τις ιδιότητες των ηλεκτρονίων ενός περιοδικού συστήματος με τις ιδιότητές τους εντός της μοναδιαίας κυψελίδας.

Σύμφωνα με το θεώρημα Bloch, λοιπόν, για ένα περιοδικό δυναμικό, $V(\mathbf{r})$, για το οποίο ισχύει η εξίσωση (3.3.1), η κυματοσυνάρτηση του ηλεκτρονίου, $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, ακολουθεί και εκείνη μία ανάλογη περιοδική συμπεριφορά και περιγράφεται από την εξίσωση (3.3.2).

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (3.3.1)$$

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.3.2)$$

Το $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ είναι μία περιοδική συνάρτηση με την ίδια περιοδικότητα του δυναμικού, δηλαδή $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$. Επίσης, ο μιγαδικός όρος που εμφανίζεται στην (3.3.2) σχετίζεται με τη συμμετρία μεταφοράς και αναφέρεται ως παράγοντας φάσης. Έτσι, λοιπόν, για μετατόπιση της κυματοσυνάρτησης κατά \mathbf{R} , η μορφή που λαμβάνει δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.3.3)$$

Οι κυματοσυναρτήσεις ορίζονται σύμφωνα με το κυμαάνυσμα της εκάστοτε κυματοσυνάρτησης, \mathbf{k} . Οι συναρτήσεις $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ μπορούν να εκφραστούν, μέσω μίας σειράς Fourier, ως άθροισμα επιπέδων κυμάτων των οποίων τα κυματόνυμα αντιστοιχούν σε διανύσματα (\mathbf{G}) του αντίστροφου χώρου όπως φαίνεται στην εξίσωση (3.3.4) και συνεπώς η κυματοσυνάρτηση των ηλεκτρονίων αποτυπώνεται, στην εξίσωση (3.3.5), ως γραμμική άθροιση επιπέδων κυμάτων.

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k},\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.3.4)$$

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k},\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k},\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (3.3.5)$$

Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν, το δυναμικό επίσης είναι περιοδικό για τον κρύσταλλο και επομένως μπορούμε να εκφράσουμε και αυτό σε μορφή αθροίσματος Fourier:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{eff}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.3.6)$$

Οι μονοσωματιδιακές εξισώσεις Kohn-Sham έχουν τη μορφή:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V^{eff}(\mathbf{r}, n(\mathbf{r})) \right] \Phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}) \quad (3.3.7)$$

Αντικαθιστώντας τις εκφράσεις (3.3.5) και (3.3.6) για τις κυματοσυναρτήσεις και για το δυναμικό, χρησιμοποιώντας την ορθοκανονικότητα της βάσης των επιπέδων κυμάτων και ολοκληρώνοντας επάνω στα \mathbf{r} καταλήγουμε στη χαρακτηριστική εξίσωση:

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[\frac{\hbar^2}{2m_e} (\mathbf{k} + \mathbf{G}')^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V^{eff}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] c_{\mathbf{k},\mathbf{G}'} = \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k},\mathbf{G}} \quad (3.3.8)$$

3.4 Ενέργεια κατωφλίου

Στις προηγούμενες παραγράφους γίνεται εισαγωγή των σειρών Fourier στο πρόβλημα. Το χαρακτηριστικό τους είναι πως τα παραπάνω αθροίσματα γίνονται στα άπειρα διανύσματα του αντίστροφου χώρου. Ένας τρόπος να περιοριστεί η διαδικασία και οι υπολογισμοί των αθροισμάτων να γίνουν περατοί είναι η χρήση της ενέργειας κατωφλίου. Πιο συγκεκριμένα, τα επίπεδα κύματα, με συντελεστές $c_{\mathbf{k}}$, έχουν μία κινητική ενέργεια, η οποία μπορεί να εκφραστεί ως:

$$T = \frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \quad (3.4.1)$$

Ιδιαίτερη σημασία έχει πως τα επίπεδα κύματα που αντιστοιχούν σε μικρότερες τιμές της κινητικής ενέργειας είναι σημαντικότερα από εκείνα που αντιστοιχούν σε μεγαλύτερες τιμές.

Συνεπώς, οι υπολογισμοί γίνονται ευκολότεροι με την εισαγωγή ενός κατωφλίου στην κινητική ενέργεια (Energy Cut-off), με την ακόλουθη λογική:

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 < E_{cut} \quad (3.4.2)$$

Αν το διάνυσμα του αντίστροφου χώρου για το επίπεδο κύμα με τη μέγιστη επιτρεπτή κινητική ενέργεια ορίζεται ως \mathbf{G}_{max} , τότε αυτό μπορεί να ορίσει έναν όγκο στον αντίστροφο χώρο, ο οποίος να έχει τη μορφή σφαίρας και να περιγράφεται από την εξίσωση (3.4.3):

$$V_{σφαίρας} = \frac{4\pi}{3} \mathbf{G}_{max}^3 \quad (3.4.3)$$

Έχοντας το συγκεκριμένο όγκο που ορίζεται από το \mathbf{G}_{max} , θέλουμε να καταλήξουμε στον αριθμό των επιπέδων κυμάτων, τα οποία μπορούν να βρίσκονται εντός του κατωφλίου που ορίζεται από την (3.4.2). Για να υπολογιστεί ο αριθμός αυτός χρειάζεται να βρεθεί ο μικρότερος δυνατός όγκος του αντιστρόφου χώρου, ο οποίος εκφράζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$V_{PW} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_{PUC}} \quad (3.4.4)$$

Έτσι, λοιπόν, διαιρώντας τη σχέση (3.4.3) με τη (3.4.4) μπορούμε να βρούμε το πλήθος των επιπέδων κυμάτων που βρίσκονται εντός των ορίων που θέτουμε εισάγοντας κατώφλι στην ενέργεια. Με ευκολία γίνεται αντιληπτό πως η εισαγωγή του E_{cut} προσδίδει ένα σφάλμα στους υπολογισμούς, παρόλα αυτά μπορεί να περιοριστεί αυξάνοντας την τιμή του, με αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται περισσότεροι όροι στο άθροισμα Fourier.

3.5 Αλληλεπιδράσεις van der Waals

Οι δυνάμεις van der Waals εμφανίζονται από την αλληλεπίδραση ανάμεσα σε πολωμένα σωματίδια, που ως αποτέλεσμα έχει μεταβολές στην πυκνότητα των ηλεκτρονίων και τη δημιουργία παροδικών φορτίων. Σύμφωνα με την προηγούμενη πρόταση, οι συγκεκριμένες δυνάμεις δεν προκύπτουν από τοπικά φαινόμενα, με συνέπεια οι μέθοδοι LDA και GGA να μην μπορούν να τις περιγράψουν. Στη συγκεκριμένη μεταπτυχιακή εργασία χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος DFT-D3 για την εισαγωγή των δυνάμεων αυτών στους υπολογισμούς. Πρακτικά, αφορά την εισαγωγή ενός ημιεμπειρικού όρου, ο οποίος προστίθεται στην ενέργεια που προκύπτει από τις εξισώσεις Kohn-Sham, με αποτέλεσμα για θέσεις μακριά από τον πυρήνα να έχει γίνεται εισαγωγή μίας διόρθωσης που αναπαριστά τις έλξεις van der Waals.

3.6 Ψευδοδυναμικά

Κατά την επίλυση του προβλήματος που πραγματεύεται το συγκεκριμένο κεφάλαιο έως εδώ, έχει γίνει σαφές πως αναζητούμε τις μονοσωματιδιακές καταστάσεις έτσι ώστε να μπορέσουμε να λύσουμε την εξίσωση των πολλών σωμάτων. Αναγκαίο λοιπόν, είναι να υπολογιστεί το ιοντικό δυναμικό, το οποίο υπεισέρχεται στις προαναφερθείσες εκφράσεις. Το δυναμικό αυτό περιγράφει την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με τα ιόντα του πλέγματος. Κατά την προσπάθεια να απλοποιήσουμε τους υπολογισμούς μας ενδιαφέρει η συνεισφορά των ηλεκτρονίων σθένους, θεωρώντας πως τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται κοντά στον πυρήνα δεν έχουν σημαντική δράση στη δημιουργία δεσμών κατά το σχηματισμό των μορίων και των στερεών. Συνεπώς οφείλουμε να αναζητήσουμε κάποιο τρόπο με τον οποίο θα διαχωρίζουμε τα ηλεκτρόνια σθένους από τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται πολύ κοντά στον πυρήνα του εκάστοτε ατόμου προκειμένου να προσδιορίσουμε τις επιθυμητές μονοσωματιδιακές καταστάσεις. Η μέθοδος που ακολουθούμε για τον προσδιορισμό του ιοντικού δυναμικού, λόγω των ηλεκτρονίων σθένους, είναι αυτή των «Ψευδοδυναμικών», μέσω της χρήση των οποίων η κυματοσυνάρτηση επεκτείνεται χρησιμοποιώντας ένα πολύ μικρότερο αριθμό επιπέδων κυμάτων και μας επιτρέπει να αποκλείσουμε τα ηλεκτρόνια κοντά στον πυρήνα και να αποκτήσουμε ένα πιο λείο δυναμικό. Ουσιαστικά πρόκειται για ενεργά δυναμικά που προσομοιώνουν την επίδραση του πυρήνα και των εσωτερικών ηλεκτρονίων.

Θεωρούμε απομονωμένο άτομο, με $|\Psi^{(n)}\rangle$ τις μονοσωματιδιακές καταστάσεις και με εξωτερικό δυναμικό εκείνο του πυρήνα. Για να κάνουμε χρήση της παραπάνω λογικής θα χρειαστεί να λάβουμε δύο τύπου μονοσωματιδιακές καταστάσεις. Το πρώτο σύνολο θα αφορά τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται κοντά στον πυρήνα $|\Psi^{(c)}\rangle$, ενώ το δεύτερο σχετίζεται με τα ηλεκτρόνια σθένους $|\Psi^{(v)}\rangle$. Τα σύνολα αυτά θα πρέπει να ικανοποιούν τις εξισώσεις του Schrödinger, όπως φαίνεται στις εξισώσεις (3.6.1) και (3.6.2). Συνεπώς, υπάρχει ανάγκη για μία κατάλληλη μονοσωματιδιακή Χαμιλτονιανή (H^{SP} ή αλλιώς Single Particle Hamiltonian), η οποία περιέχει το δυναμικό του ατομικού πυρήνα (V^{SP}), καθώς και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων.

$$H^{SP}|\Psi^{(v)}\rangle = \varepsilon^{(v)}|\Psi^{(v)}\rangle \quad (3.6.1)$$

$$H^{SP}|\Psi^{(c)}\rangle = \varepsilon^{(c)}|\Psi^{(c)}\rangle \quad (3.6.2)$$

Έτσι, λοιπόν, θα οριστεί ένα νέο σύνολο μονοσωματιδιακών καταστάσεων σθένους $|\tilde{\Phi}^{(v)}\rangle$, με στόχο να εξαλειφθούν όλες οι αλληλεπικαλύψεις που μπορεί να εμφανίζονται με τις κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων του πυρήνα.:

$$|\Psi^{(v)}\rangle = |\tilde{\Phi}^{(v)}\rangle - \sum_c \langle \Psi^{(c)} | \tilde{\Phi}^{(v)} | \Psi^{(c)} \rangle \quad (3.6.3)$$

Όσα έχουν διατυπωθεί έως εδώ έχουν ως στόχο να λάβουμε κάποιες νέες και τροποποιημένες καταστάσεις για τα ηλεκτρόνια σθένους και ένα τροποποιημένο δυναμικό. Αυτό για να το πετύχουμε θα χρειαστεί να δράσουμε με τη Χαμιλτονιανή H^{SP} επάνω στην εξίσωση (3.6.3), χρησιμοποιώντας παράλληλα τις εξισώσεις (3.6.1) και (.6.2). Ως αποτέλεσμα μετά από πράξεις λαμβάνουμε την ακόλουθη έκφραση:

$$[H^{SP} + \sum_c (\varepsilon^{(v)} - \varepsilon^{(c)}) |\Psi^{(c)}\rangle \langle \Psi^{(c)}|] |\tilde{\Phi}^{(v)}\rangle = \varepsilon^{(v)} |\tilde{\Phi}^{(v)}\rangle \quad (3.6.4)$$

Οι νέες καταστάσεις των ηλεκτρονίων σθένους, οι $|\tilde{\Phi}^{(v)}\rangle$, που υπάρχουν στη σχέση (3.6.4), ονομάζονται «ψευδο-καταστάσεις» και το τροποποιημένο δυναμικό το καλούμε «Ψευδοδυναμικό» και το συμβολίζουμε ως V^{pseudo} .

$$V^{pseudo} = V^{SP} + \sum_c (\varepsilon^{(v)} - \varepsilon^{(c)}) |\Psi^{(c)}\rangle \langle \Psi^{(c)}| \quad (3.6.5)$$

Για την κατασκευή ψευδοδυναμικών υπάρχουν διάφορες προσεγγίσεις, ανάλογα με τις επιθυμητές ιδιότητες που θέλουμε να τους προσφέρουμε. Τα λογισμικά πακέτα που χρησιμοποιούνται για την επίλυση προβλημάτων με τη μέθοδο DFT, δίνουν τη δυνατότητα χρήσης διάφορων τύπων ψευδοδυναμικών, καθώς κάθε ένας έχει διαφορετικά πλεονεκτήματα. Μία εκ των ακριβέστερων μεθόδων, της οποίας χρήση γίνεται και στην εν λόγω μεταπτυχιακή εργασία, είναι η «Projector Augmented Wave» (PAW). Η μέθοδος αυτή λαμβάνει δύο περιοχές στο χώρο. Η μία περιοχή αφορά μία σφαίρα γύρω από κάθε άτομο, εντός της οποίας τα τροχιακά εμφανίζουν σφαιρική συμμετρία και δεν επηρεάζονται από το γύρω σύστημα, σε μία προσπάθεια θεώρησης του ατόμου ως απομονωμένο. Η δεύτερη περιοχή είναι ο χώρος ανάμεσα στις σφαίρες αυτές, όπου εκεί γίνεται χρήση των επιπέδων κυμάτων. Για να λάβουμε την ολική κυματοσυνάρτηση ταυτίζουμε τις λύσεις των εξισώσεων Schrödinger στο εσωτερικό των σφαιρών με τις λύσεις των επιπέδων κυμάτων της περιβάλλουσας περιοχής.

3.7 Ηλεκτρονιακή Πυκνότητα Καταστάσεων

Μία εκ των πλέον συνηθισμένων μεθόδων για την περιγραφή των ιδιοτήτων ενός συστήματος ηλεκτρονίων είναι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα καταστάσεων (Density of states ή αλλιώς DOS). Η πυκνότητα των καταστάσεων, $g(E)$, είναι κεντρικής σημασίας στην ηλεκτρονική θεωρία των υλικών, ενώ ορίζεται σε συνάρτηση με την ενέργεια. Κάνοντας χρήση των ενεργειών των μονοσωματιδιακών τροχιακών $\varepsilon_{\mathbf{k}}$, λαμβάνουμε την ακόλουθη μορφή για την πυκνότητα των καταστάσεων:

$$g(E) = \frac{1}{\Omega} \sum_{n,\mathbf{k}} 2\delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}^{(n)}) = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_n \int 2\delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}}^{(n)}) d\mathbf{k} = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{\varepsilon_{\mathbf{k}}^n = \varepsilon} \frac{1}{|\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}}^n|} dS_{\mathbf{k}} \quad (3.7.1)$$

Στην παραπάνω σχέση το ολοκλήρωμα είναι επιφανειακό στο χώρο των \mathbf{k} , όπου ισχύει ότι τα $\varepsilon_{\mathbf{k}}^{(n)}$ να είναι σταθερά και ίσα με ε . Η πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων υπολογίζεται με αριθμητικές μεθόδους έχοντας πρώτα προσδιορίσει τις σχέσεις διασποράς $\varepsilon_{n,\mathbf{k}}$ μέσω των εξισώσεων Kohn-Sham.

3.8 Ab Initio Molecular Dynamics

Η μέθοδος της Μοριακής Δυναμικής (Molecular Dynamics) χρησιμοποιείται για την προσομοίωση των κινήσεων των μορίων και αποτελείται από δύο βασικούς άξονες. Ο πρώτος αφορά τον υπολογισμό της ενέργειας του συστήματος και των δυνάμεων που ασκούνται ανάμεσα στα άτομα. Ο δεύτερος σχετίζεται με τις εξισώσεις που διέπουν την κίνηση των ατόμων. Για τον πρώτο άξονα γίνεται χρήση των δυναμικών ενεργειών του συστήματος. Όσον αφορά τη μεθοδολογία της Μοριακής Δυναμικής από πρώτες αρχές (Ab Initio Molecular Dynamics ή αλλιώς AIMD), η επίλυση ενός προβλήματος βασίζεται στη λύση της κυματικής εξίσωσης του Schrödinger για κάθε νέα χρονική στιγμή. Σχετικά με το δεύτερο βασικό άξονα, απαραίτητη προϋπόθεση είναι τα άτομα να θεωρούνται σημειακά κλασικά σωματίδια, στα οποία εφαρμόζονται οι νόμοι της κλασικής μηχανικής. Στις περισσότερες εκ των περιπτώσεων η περιγραφή των κινήσεων γίνεται μέσω του δεύτερου νόμου του Νεύτωνα, καθώς και με άλλες διατυπώσεις της κλασικής μηχανικής όπως του Lagrange ή του Hamilton, ανάλογα με το σύστημα συντεταγμένων. Η μηχανική του Hamilton, για παράδειγμα, έχει το πλεονέκτημα ότι η συνολική ενέργεια είναι η κεντρική ποσότητα, ενώ στη Λαγκρανζινή είναι η διαφορά μεταξύ κινητικής και δυναμικής ενέργειας $L = T - V$. Όπως δηλώνει ο δεύτερος νόμος του Νεύτωνα, η κίνηση ενός σωματιδίου A διέπεται από τη δύναμη που ασκεί αυτό το σωματίδιο, σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$F_A = M_A \mathbf{a}_A = M_A \frac{d^2 \mathbf{R}_A}{dt^2} = - \frac{\partial V(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_A} \quad (3.8.1)$$

όπου M_A είναι η μάζα του σωματιδίου και \mathbf{a}_A είναι η επιτάχυνση του σωματιδίου. Ο τελευταίος όρος της παραπάνω εξίσωσης δείχνει πως μπορούμε να λάβουμε τη δύναμη που ασκείται στο σώμα μέσω της παραγωγίσις της δυναμικής ενέργειας ως προς τη θέση \mathbf{R}_A στην οποία εκείνο βρίσκεται. Κατά τους υπολογισμούς με την εν λόγω μέθοδο, το σύστημα είναι συντηρητικό και επομένως η συνολική ενέργειά του διατηρείται, ενώ η δυναμική ενέργεια εξαρτάται μόνο από τις θέσεις των πυρήνων.

Από την εξίσωση (3.8.1) παρατηρούμε πως για να λάβουμε τη θέση του σωματιδίου, πρέπει να ολοκληρώσουμε δύο φορές την επιτάχυνση ως προς το χρόνο. Η πρώτη ολοκλήρωση οδηγεί στην ταχύτητα, ενώ η δεύτερη στη θέση. Για ένα σύστημα όμως, με πολλούς βαθμούς

ελευθερίας η αναλυτική ολοκλήρωση δεν είναι δυνατή. Κατά συνέπεια, πρέπει να επιλέξουμε ένα πεπερασμένο χρονικό βήμα ώστε να λύσουμε το πρόβλημα. Για το συγκεκριμένο σκοπό χρειάζεται ένας αλγόριθμος που να πληροί τις ακόλουθες προϋποθέσεις ¹²¹:

1. Να είναι η ολοκλήρωση χρονικά αναστρέψιμη, που σημαίνει πως για αρνητικό βήμα στο χρόνο θα λάβουμε τη θέση προηγούμενου βήματος που αντιστοιχεί στη συγκεκριμένη χρονική στιγμή.
2. Ο χώρος φάσης θα πρέπει να είναι σταθερός.
3. Θα πρέπει η συνολική ενέργεια να είναι σταθερή ως προς το χρόνο.

Η απλούστερη επίλυση για την προσέγγιση της χρονικής εξάρτησης της θέσης ενός σωματιδίου γίνεται με χρήση της σειράς Taylor. Παρόλα αυτά, η μέθοδος αυτή δεν είναι αναστρέψιμη στο χρόνο και επιπλέον δίνει κακή απόδοση σχετικά με τη διατήρηση της ενέργειας.

Οι αλγόριθμοι που χρησιμοποιούνται από το Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP) ¹²² είναι οι predictor-corrector και ένα παράδειγμα είναι ο αλγόριθμος Gear ^{123, 124}, ενώ η χρήση τους απαιτεί μεγάλη υπολογιστική ισχύ και μνήμη. Η βασική τους αρχή έγκειται στο γεγονός πως απαιτούν η δύναμη να δρα σε κάθε μεμονωμένο κομμάτι του συνολικού σώματος. Επομένως, η συνολική αλληλεπίδραση των σωματιδίων δίνεται ως το ολοκλήρωμα των επιμέρους συνεισφορών. Άρα λοιπόν, για τον υπολογισμό της θέσης και της ταχύτητας στο επόμενο χρονικό βήμα θα χρειαστεί να ολοκληρώσουμε στην ενέργεια όλων των σωματιδίων. Για να μπορέσουμε να λάβουμε αυτές τις ποσότητες θα χρειαστεί να βρεθούν οι ιδιοκαταστάσεις των ηλεκτρονίων, μέσω της χρήσης της Χαμιλτονιανής. Συνεπώς, στις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής το πρόβλημα της ηλεκτρονιακής δομής για δεδομένες πυρηνικές διαμορφώσεις επιλύεται κατά την προσέγγιση Born-Oppenheimer. Για την εύρεση της θεμελιώδους κατάστασης γίνεται ο υπολογισμός της ελάχιστης ενέργειας μέσω της κυματικής εξίσωσης. Από την αριθμητική παράγωγο της ενέργειας σε σχέση με τις πυρηνικές θέσεις υπολογίζουμε τη δύναμη που δρα σε κάθε πυρήνα.

Οι δυνάμεις που ασκούνται στους πυρήνες του συστήματος προκύπτουν από δύο όρους. Ο πρώτος όρος οφείλεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων και ο δεύτερος σε εκείνη ανάμεσα στα ιόντα και στα ηλεκτρόνια. Η δύναμη που ασκείται ανάμεσα σε δύο ιόντα εκφράζεται στη σχέση (3.8.2), μέσω της σχέσης (3.8.1). Η δύναμη ανάμεσα σε ένα ιόν και σένα ηλεκτρόνιο δίνεται μέσω του θεωρήματος Hellmann-Feynman και διατυπώνεται στη σχέση (3.8.3) ^{125, 126}.

$$\mathbf{F}_I^{ion-ion} = -\frac{\partial V^{ion-ion}}{\partial \mathbf{R}_I} = \sum_{I,J,I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|^3} (\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J) \quad (3.8.2)$$

$$\mathbf{F}_I^{ion-electron} = -\left\langle \Psi_0 \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathbf{R}_I} \right| \Psi_0 \right\rangle \quad (3.8.3)$$

Στις παραπάνω σχέσεις οι όροι R_I και R_J δείχνουν τις θέσεις των ιόντων και H είναι η Χαμιλτονιανή του συστήματος χωρίς τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων, ενώ Ψ_0 είναι η κανονικοποιημένη κυματοσυνάρτηση της βασικής κατάστασης. Ο μόνος όρος που έχει εξάρτηση από τη θέση των ιόντων είναι το δυναμικό $V^{ion-electron}$. Έτσι, λοιπόν, λαμβάνουμε εξάρτηση μόνο από τις μονοσωματιδιακές εξισώσεις (Ψ_k), που προκύπτουν από τη λύση των εξισώσεων Kohn-Sham, καθώς και από το ψευδοδυναμικό (V^{pseudo}) που «βλέπουν» τα ηλεκτρόνια σθένους.

$$V^{ion-electron} = \sum_k \langle \Psi_k | V^{pseudo}(\mathbf{r}) | \Psi_k \rangle \quad (3.8.4)$$

Συνεπώς, η δύναμη μεταξύ ιόντων και ηλεκτρονίων μπορεί να λάβει την ακόλουθη μορφή:

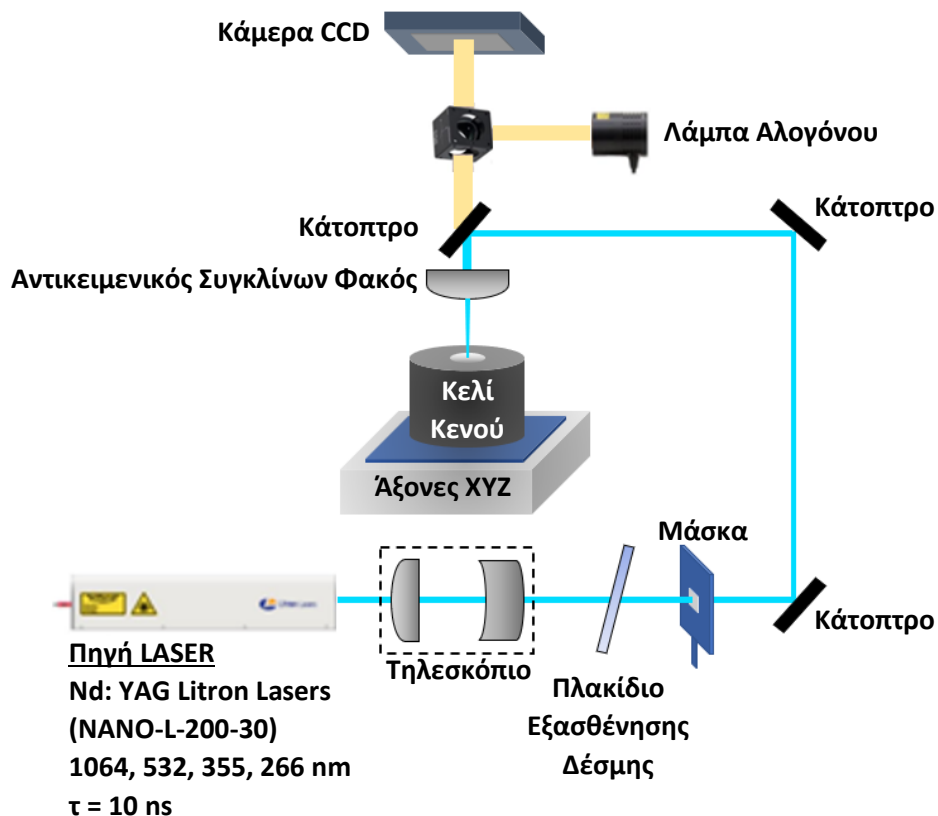
$$\mathbf{F}_I^{ion-electron} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \sum_k \langle \Psi_k | V^{pseudo}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I) | \Psi_k \rangle \quad (3.8.5)$$

Κεφάλαιο 4: Πειραματική διάταξη και χαρακτηρισμός μέσω φασματοσκοπίας RAMAN

4.1 Πειραματική διάταξη LIFT

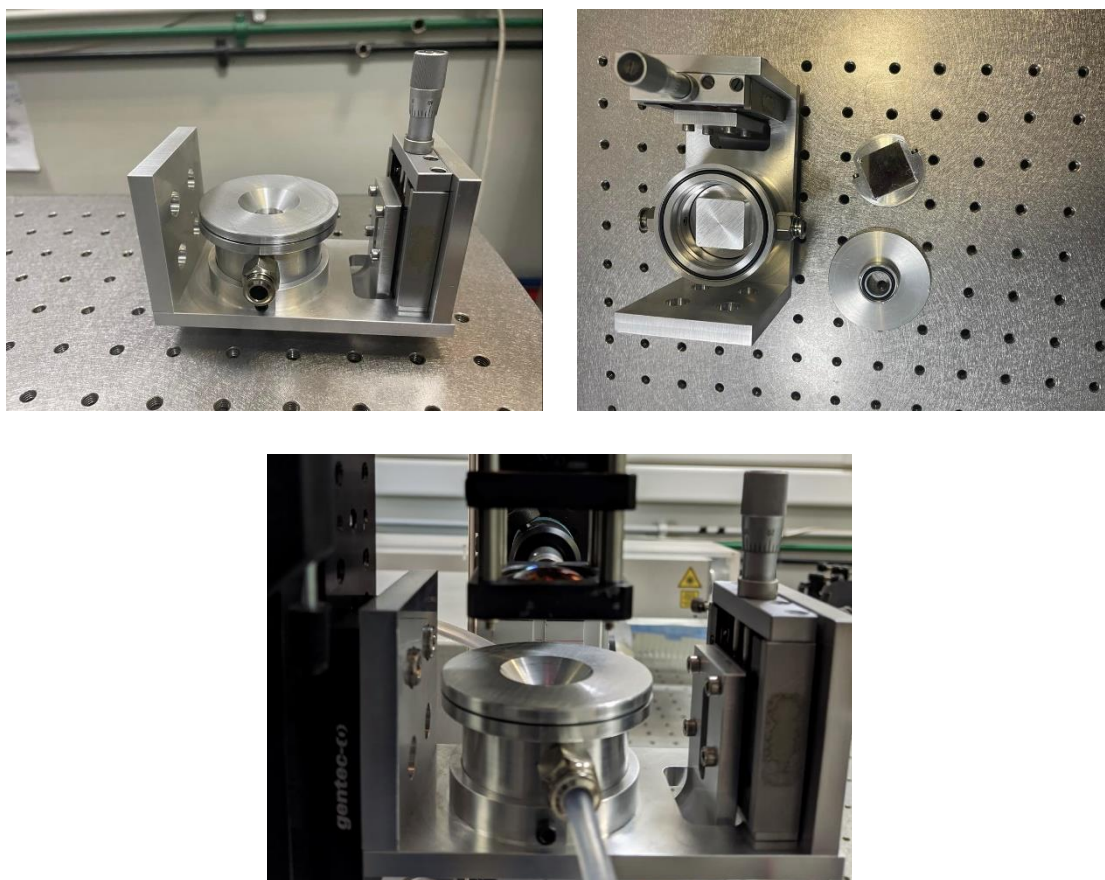
Διάταξη πειραμάτων LIFT στερεάς κατάστασης

Στη συγκεκριμένη μεταπτυχιακή εργασία σκοπός ήταν η μεταφορά υλικών σε στερεά φάση, μέσω της τεχνικής LIFT. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε μία διάταξη, σχεδιασμένη για το συγκεκριμένο σκοπό. Αυτή βασίζεται σε ένα αυτοματοποιημένο σταθμό μικρομηχανικής, κατάλληλο για εναποθέσεις δισδιάστατων υλικών. Τα βασικά τμήματα, που αποτελούν τη συγκεκριμένη διάταξη εναπόθεσης, είναι ένα παλμικό laser, του οποίου η χρονική διάρκεια παλμών βρίσκεται στην τάξη των νανοδευτερολέπτων (ns), ένα κελί κενού όπου τοποθετούνται τα υποστρώματα του δότη και του αποδέκτη και τρεις βηματικοί κινητήρες (STANDA 8MT175-50), των οποίων η λειτουργία καθορίζει τη δυνατότητα κίνησης στις τρεις διαστάσεις του χώρου. Ο έλεγχος των συγκεκριμένων αξόνων γίνεται μέσω της χρήσης του προγράμματος LabVIEW. Η διάταξη καθώς και τα επιμέρους οπτικά συστήματα που την αποτελούν παρουσιάζονται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 4.1.1: Σχηματική αναπαράσταση διάταξης μικροεναπόθεσης δισδιάστατων υλικών με τεχνική LIFT.

Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 4.1.1 λοιπόν, υπάρχει μία κάμερα CCD, η χρήση της οποίας κρίνεται αναγκαία για την παρατήρηση των αποτελεσμάτων της κατεργασίας των υλικών σε πραγματικό χρόνο. Ουσιαστικά, η κάμερα και ένας αχρωματικός φακός τοποθετούνται στον άξονα διάδοσης της δέσμης και μία λάμπα αλογόνου (Thorlabs QTH10) φωτίζει το υπόστρωμα του δότη, ώστε να μπορούμε να παρατηρήσουμε τη διαδικασία. Το φως της λάμπας μέσω ενός κατόπτρου κατευθύνεται προς το κελί, στο οποίο βρίσκονται τα υποστρώματα. Έπειτα από την ανάκλαση των φωτονίων της λάμπας επάνω στην επιφάνεια του donor, αυτά επιστρέφουν μέσω της αντίθετης κατεύθυνσης, διέρχονται από τα κάτοπτρα και φτάνουν στην κάμερα, όπου γίνεται η παρατήρηση της διαδικασίας.



Εικόνα 4.1.2: Φωτογραφίες του κελιού κενού που χρησιμοποιείται στη διάταξη εκτύπωσης με LIFT.

Στη συγκεκριμένη διάταξη, ενεργό μέρος με ιδιαίτερη σημασία είναι το κελί κενού. Σε αυτό γίνεται η τοποθέτηση των υποστρωμάτων του δότη και του αποδέκτη. Το σύστημα αυτό βρίσκεται επάνω στους άξονες που προσφέρουν κίνηση στις τρεις διαστάσεις. Η μορφή του παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.1.2 και όπως φαίνεται αποτελείται από ένα επίπεδο δάπεδο που έχει δυνατότητα κατακόρυφης κίνησης. Στο επάνω μέρος της διάταξης τοποθετείται ένα καπάκι, σχεδιασμένο με τέτοιο τρόπο ώστε να φέρει ένα άνοιγμα στο κέντρο του, από το οποίο διέρχεται η δέσμη του laser. Το δάπεδο έχει δυνατότητα κατακόρυφης μετακίνησης, η οποία ελέγχεται από έναν χειροκίνητο άξονα με ακρίβεια μικρομέτρου. Το συγκεκριμένο εξάρτημα έχει τη δυνατότητα να κινήσει το υπόστρωμα του receiver, το οποίο βρίσκεται επάνω στο

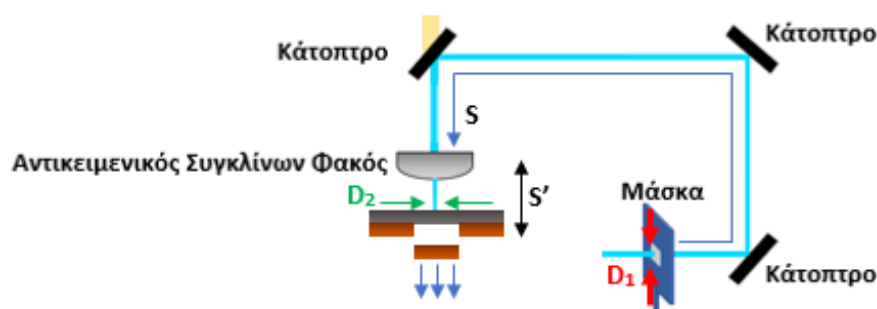
δάπεδο, με στόχο αυτό να έρθει σε καλύτερη φυσική επαφή με τον donor. Για να μπορέσουμε να δημιουργήσουμε συνθήκες κενού απαραίτητο είναι το καπάκι της διάταξης, το οποίο τοποθετείται επάνω από το υπόστρωμα του δότη. Οι χαμηλές πιέσεις δημιουργούνται με χρήση μίας αντλίας κενού (Leroy Somer), η οποία μέσω κλειστού συστήματος σωληνώσεων προσαρμόζεται στο κελί κενού και ως αποτέλεσμα επιφέρει συνθήκες 1 mbar.

Πηγή LASER

Η πηγή του LASER, που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής εργασίας είναι ένα Nd:YAG (neodymium-doped yttrium aluminium garnet) LASER της εταιρίας Litron Lasers (NANO-L-200-30). Η μέγιστη ενέργεια εξόδου είναι 200 mJ, για το μήκος κύματος της βασικής αρμονικής είναι 1064 nm. Το συγκεκριμένο Laser παρέχει τη δυνατότητα εκπομπής της δεύτερης, τρίτης και τέταρτης αρμονικής (532 nm, 355 nm, 266 nm). Για τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν έγινε χρήση της τρίτης αρμονικής, δηλαδή των 355 nm.

Οπτικά συστήματα

Κατά τη διαδικασία εκτύπωσης μέσω της τεχνικής LIFT, όπως έχει αναφερθεί και στις παραπάνω παραγράφους, γίνεται χρήση ορισμένων οπτικών συστημάτων. Στη διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη συγκεκριμένη μεταπτυχιακή εργασία, η δέσμη του Laser αρχικά κατευθύνεται εντός ενός συστήματος φακών που δρα ως τηλεσκόπιο. Η σύνθεση του συγκεκριμένου οργάνου αποτελείται από έναν αποκλίνον φακό ($f = -100$ mm) και ένα συγκλίνον ($f = +300$ mm), οι οποίοι τοποθετούνται σε απόσταση μεταξύ τους ίση με 100 mm, με αποτέλεσμα να μεγεθύνουν τη διάμετρο της δέσμης κατά 3 φορές. Στη συνέχεια, η μεγεθυμένη δέσμη οδηγείται μέσα σε ένα πλακίδιο εξασθένησης της έντασής της και στην πορεία σε μία μάσκα. Η χρήση της τελευταίας είναι απαραίτητη για να απομονώσει μία ομοιογενή περιοχή της δέσμης, της οποίας και επιτρέπει τη διέλευση.



Εικόνα 4.1.3: Σχηματική απεικόνιση των οπτικών συστημάτων που χρησιμοποιήθηκαν στη διάταξη LIFT.

Για τα πειράματα που ακολουθούν απαιτείται ένας παλμός σχήματος τετραγώνου και ομοιόμορφης κατανομής. Η διαμόρφωσή του, λοιπόν, επιτυγχάνεται μέσω της μάσκας, της οποίας η προβολή του ανοίγματός της γίνεται μέσω ενός συγκλίνοντος φακού ($f = +50 \text{ mm}$), δηλαδή του αντικειμενικού φακού. Η δέσμη προβάλλεται στο σημείο απεικόνισης, το οποίο ρυθμίζεται ώστε να βρίσκεται επάνω στην επιφάνεια του δότη, σύμφωνα με τη σχέση:

$$S = f \frac{M + 1}{M}$$

Όπου f η εστιακή απόσταση του φακού και M ο παράγοντας μεγέθυνσης:

$$M = \frac{\text{Image size } (D_2)}{\text{Object size } (D_1)}$$

Η απόσταση μεταξύ του αντικειμενικού φακού με το υπόστρωμα δότη προσδιορίζεται από τη παρακάτω σχέση:

$$S' = M \cdot S$$

4.2 Χαρακτηρισμός μέσω φασματοσκοπίας RAMAN

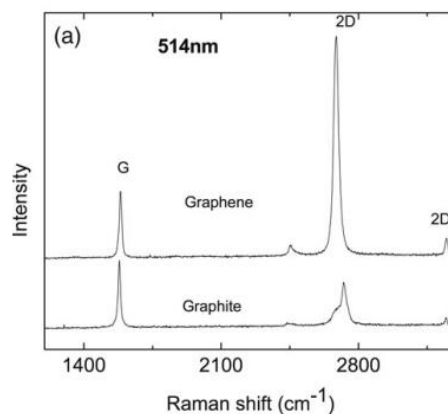
Η σκέδαση RAMAN είναι μία τεχνική φασματοσκοπίας ελαστικής σκέδασης φωτός. Κατά τη συγκεκριμένη τεχνική γίνεται χρήση μίας πηγής LASER, η οποία ακτινοβολεί το υπό μελέτη δείγμα. Σημαντικά χαρακτηριστικά, που μας ενδιαφέρουν όταν λαμβάνουμε ένα φάσμα RAMAN, είναι η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, καθώς και η συχνότητα στην οποία παρατηρούνται οι κορυφές. Αν και το φαινόμενο RAMAN είναι ένα κβαντικό φαινόμενο και η σχετική θεωρία που το περιγράφει πλήρως απαιτεί τη χρήση εννοιών κβαντομηχανικής, συνήθως είναι η προσέγγισή του με κλασικό τρόπο. Οι θεμελιώδεις φυσικές αρχές που διέπουν την κλασική του ερμηνεία είναι οι ακόλουθες:

- i. Η προσπίπτουσα ακτινοβολία πολώνει τα μόρια του μέσου που αλληλεπιδρά και επάγει ταλαντούμενα ηλεκτρικά δίπολα. Σύμφωνα με την κλασική ηλεκτροδυναμική όμως, τα φορτία που ταλαντώνονται υφίστανται επιτάχυνση και κατά συνέπεια ακτινοβολούν. Η δευτερογενής ακτινοβολία των στοιχειωδών διπόλων είναι η σκέδαση.
- ii. Η σκέδαση της προσπίπτουσας δέσμης είναι αποτέλεσμα αλληλεπίδρασης των φωτονίων με το ηλεκτρονικό νέφος. Συνεπώς, το φως σκεδάζεται από ηλεκτρόνια και όχι από ατομικούς πυρήνες.
- iii. Η σκέδαση RAMAN αποδίδεται στη σύζευξη των κινήσεων ηλεκτρονίων και πυρήνων. Το πεδίο που αισθάνονται τα ηλεκτρόνια, καθώς και η παραμορφωσιμότητα του ηλεκτρονιακού νέφους καθορίζονται άμεσα από τις θέσεις των πυρήνων κατά τις διάφορες χρονικές στιγμές. Έτσι, λοιπόν η συχνότητα της δόνησης των πυρήνων

επιηρεάζει τις ηλεκτρονικές παραμορφώσεις, η οποίες με τη σειρά τους επηρεάζουν τις πυρηνικές συντεταγμένες.

Φασματοσκοπία RAMAN γραφενίου

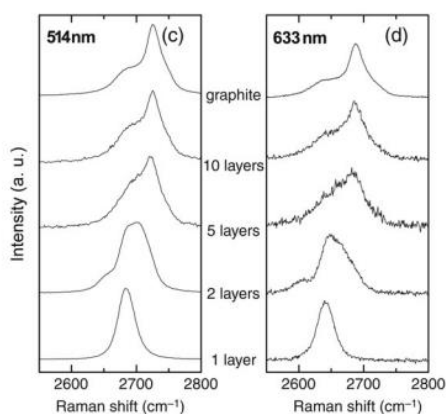
Στην Εικόνα 4.2.1 φαίνεται ένα τυπικό φάσμα RAMAN για το γραφένιο και για το γραφίτη με διέγερση από πηγή laser μήκους κύματος 514.5 nm¹²⁷. Οι πιο ισχυρές κορυφές που συναντάμε σε ένα φάσμα γραφενίου είναι η G στα 1580 cm⁻¹ και μία μπάντα περίπου στα 2700 cm⁻¹, που ιστορικά καλείται G'¹²⁸. Παρόλα αυτά, γνωρίζουμε πως αυτή η καμπύλη είναι η δεύτερη τάξη της κορυφής D και επομένως συχνά αναφέρεται και ως 2D. Επίσης, στην Εικόνα 4.2.1 φαίνεται μία ακόμα κορυφή στα 3250 cm⁻¹, η οποία χαρακτηρίζεται ως δεύτερη τάξη της D' κορυφής και για αυτό συμβολίζεται ως 2D'¹²⁹. Στην Εικόνα 4.2.2 μπορούμε να παρατηρήσουμε πως εμφανίζεται αλλαγή στο σχήμα και στην ένταση της κορυφής 2D του γραφενίου και του τρισδιάστατου γραφίτη¹²⁷. Η 2D στο γραφίτη αποτελείται από δύο μέρη, την 2D₁ και τη 2D₂, που έχουν το ¼ και το ½ του ύψους της G κορυφής αντίστοιχα. Το γραφένιο επίσης, εμφανίζει μία ισχυρή κορυφή 2D περίπου τέσσερις φορές μεγαλύτερη από την G. Η Εικόνα 4.2.3 δείχνει τη συμπεριφορά της κορυφής 2D ως συνάρτηση του αριθμού των επιπέδων γραφενίου για μήκη κύματος διέγερσης 514.5 nm και 633 nm. Εύκολα φαίνεται πως για το γραφένιο δύο επιπέδων (bilayer) λαμβάνεται μία κορυφή 2D μεγαλύτερου εύρους και ολισθημένη ως προς μεγαλύτερες τιμές. Η κορυφή αυτή αποτελείται από τέσσερις διαφορετικές μπάντες οι οποίες χαρακτηρίζονται ως 2D_{1B}, 2D_{1A}, 2D_{2A} και 2D_{2B}¹²⁹.



Εικόνα 4.2.1: Σύγκριση φασμάτων RAMAN γραφενίου και γραφίτη, μετρημένα με πηγή LASER 514.5 nm¹²⁹.

Η χαρακτηριστική κορυφή 2D που εμφανίζεται στο γραφένιο οφείλεται σε κίνηση δύο φωνονίων αντίθετης ορμής, κοντά στο σημείο K της ζώνης Brillouin¹²⁷. Στην Εικόνα 4.2.2 φαίνεται πως η συγκεκριμένη κορυφή μετατοπίζεται για αλλαγή της διεγείρουσας πηγής LASER, με ρυθμό δύο φορές γρηγορότερο από την αντίστοιχη συμπεριφορά της D. Αυτό οφείλεται στο διπλό συντονισμό, ο οποίος εξαρτάται από τη σύνδεση των κυματανυσμάτων των φωνονίων με τη δομή της ηλεκτρονικής ζώνης¹²⁹. Η προκύπτουσα 2D συχνότητα του

φάσματος RAMAN είναι η διπλάσια από τη συχνότητα του σκεδαζόμενου φωτονίου, του οποίου το q καθορίζεται από τη συνθήκη διπλού συντονισμού (double resonance ή αλλιώς DR)¹²⁹. Τα μόνα φωνόνια που μπορούν να συνεισφέρουν στη συγκεκριμένη κορυφή του φάσματος είναι αυτά που ικανοποιούν τις συνθήκες DR, με ορμή $q > K$, κατά μήκος της κατεύθυνσης Γ -K-M ($K < q < M$)¹²⁷. Τα υπόλοιπα, τα οποία χαρακτηρίζονται από $q \sim K$ ή $q < K$ μπορούν να δώσουν πολύ μικρότερη συμβολή στην ένταση στο RAMAN. Αυτό παρατηρείται καθώς, τα φωνόνια $q < K$ περιλαμβάνουν ένα μικρότερο τμήμα του χώρου φάσης, λόγω της τριγωνικής στρέβλωσης της δομής της ζώνης Brillouin και τα φωνόνια με $q \sim K$ εμφανίζουν μηδενική σύζευξη ηλεκτρονίου-φωτονίου ως προς αυτή τη μετάβαση¹²⁹.

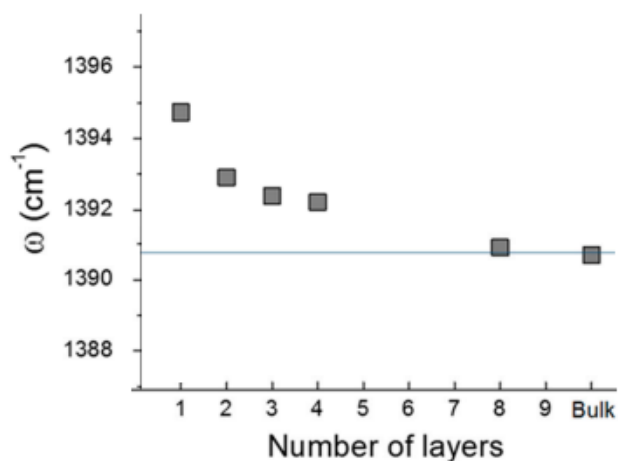


Εικόνα 4.2.2: Η εξέλιξη της κορυφής 2D του γραφενίου σε συνάρτηση με του αριθμού των επιπέδων για διέγερση με πηγή 514 nm και 633 nm¹²⁹.

Σχετικά με τις τέσσερις συνιστώσες της κορυφής 2D, οι οποίες αναφέρθηκαν παραπάνω, για την περίπτωση του bilayer θα μπορούσαν να αποδοθούν σε δύο διαφορετικούς μηχανισμούς. Ο πρώτος οφείλεται στη διάσπαση των κλάδων (phonon branches) και ο δεύτερος στη διάσπαση των ενεργειακών ζωνών (electronic bands).¹³⁰ Στο bilayer, η αλληλεπίδραση των δύο επιπέδων του γραφενίου προκαλεί τη διαίρεση των τροχιακών π και π^* σε τέσσερις ζώνες, με διαφορετική διάσπαση ηλεκτρονίων και οπών¹²⁹. Η προσπίπτουσα ακτινοβολία από το λέιζερ μπορεί να συζεύξει μόνο δύο ζεύγη από τις τέσσερις ζώνες. Αντιθέτως, τα δύο σχεδόν εκφυλισμένα φωνόνια του υψηλότερου οπτικού κλάδου μπορούν να συζεύξουν όλες τις ηλεκτρονιακές ζώνες μεταξύ τους¹²⁹. Οι τέσσερις διεργασίες που προκύπτουν, περιλαμβάνουν φωνόνια με ορμές $q_{1A}, q_{1B}, q_{2A}, q_{2B}$, τα οποία χαρακτηρίζονται από διαφορετικές συχνότητες λόγω της ισχυρής διασποράς των φωνονιακών ζωνών γύρω από το σημείο K¹²⁷. Αυτά, λοιπόν, παράγουν τέσσερις διαφορετικές κορυφές στο φάσμα RAMAN του bilayer γραφενίου.

Φασματοσκοπία RAMAN hBN

Η φασματοσκοπία RAMAN συνήθως εξαρτάται από το πάχος των υπό μελέτη υλικών ¹³¹. Το σήμα που προκύπτει από την πειραματική τεχνική χαρακτηρίζεται από το πάχος και από τη μετατόπιση των κορυφών, τα οποία είναι και χαρακτηριστικά που μπορούν να δώσουν πληροφορίες για το πάχος του υλικού και το πλήθος των επιπέδων που το αποτελούν ¹³¹. Σε αντίθεση με άλλα δισδιάστατα υλικά, όπως το γραφένιο που συζητήθηκε παραπάνω, το hBN δίνει πολύ ασθενές σήμα κατά τη μελέτη του με φασματοσκοπία RAMAN. Μόνο οι ρυθμοί (modes) E_{2g} είναι ενεργοί, οι οποίοι όμως είναι ανάλογοι με τους D του γραφενίου, γεγονός που καθιστά ιδιαίτερα δύσκολο τον εντοπισμό του hBN, όταν τα δύο αυτά υλικά σχηματίζουν ετεροδομή, λόγω επικάλυψης των κορυφών ¹³². Μπορούν να ανιχνευθούν δύο ρυθμοί δόνησης (vibration modes) E_{2g} , ένας χαμηλής συχνότητας με κορυφή περίπου στα 52.5 cm^{-1} και ένας ρυθμός υψηλής συχνότητας με κορυφή περίπου στα 1366 cm^{-1} ¹³². Ο ρυθμός χαμηλότερης συχνότητας αντιστοιχεί στην ενδοεπιφανειακή δόνηση (interlayer vibration) και είναι ιδιαίτερα δύσκολα ανιχνεύσιμος. Ο ρυθμός υψηλής συχνότητας οφείλεται σε in-plane δονήσεις, κατά τις οποίες τα άτομα του βορίου και του αζώτου κινούνται ως προς αντίθετες κατευθύνσεις. Το σήμα της εν λόγω κορυφής είναι έως και 50 φορές ισχυρότερο από εκείνης της χαμηλής συχνότητας. Ο ρυθμός E_{2g} μπορεί να επηρεαστεί από πολλούς παράγοντες, όπως το υπόστρωμα στο οποίο βρίσκεται το hBN, από τις κρυσταλλικές παραμορφώσεις, τις ατέλειες του πλέγματος, τις προσμίξεις που γίνονται για ενίσχυση των ιδιοτήτων του υλικού, καθώς και από τη θερμοκρασία ^{133,134}.



Εικόνα 4.2.3: Υπολογισμοί της συχνότητας ταλάντωσης (ω) ως συνάρτηση του αριθμού των επιπέδων ¹³¹.

Έως τώρα έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες χαρακτηρισμού, με την τεχνική RAMAN, στο 2D-hBN, τόσο σε monolayer όσο και σε multilayer με ποικίλο πλήθος επιπέδων. Χαρακτηριστικό είναι πως παρατηρείται μετατόπιση της κορυφής, η οποία εξαρτάται από το πλήθος των φύλλων υλικού που υπάρχουν στο δείγμα ¹³¹. Κατά τη μείωση του πάχους του υλικού από την τρισδιάστατη φάση έως το monolayer, η κορυφή του τρόπου δόνησης E_{2g}

υπόκειται σε μία ολίσθηση περίπου ίση με 4 cm^{-1} ¹³¹. Στην Εικόνα 4.2.3 φαίνεται η εξάρτηση της συχνότητας των φωνονίων από το πάχος του υλικού. Συγκεκριμένα, η τιμή της συχνότητας μειώνεται όσο το πάχος μεταβαίνει από το monolayer στην τρισδιάστατη φάση.

Κεφάλαιο 5: Μεταφορά δισδιάστατων υλικών και κατασκευή αισθητήρων αφής

Στο παρόν κεφάλαιο καταγράφονται και εξηγούνται τα αποτελέσματα των πειραμάτων που σχετίζονται με τη μεταφορά δισδιάστατων υλικών, καθώς επίσης αναλύεται και η διαδικασία που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή διατάξεων τύπου αισθητήρων αφής. Σε πρώτο στάδιο θα γίνει αναλυτική περιγραφή της διαδικασίας της ψηφιακής εκτύπωσης της ετεροδομής γραφενίου με hBN, ξεκινώντας από ένα pixel (τάξης μεγέθους $\sim 100 \mu\text{m}^2$) και καταλήγοντας σε μεγάλης κλίμακας επιφάνεια (1mm^2). Η εν λόγω ετεροδομή έχει κερδίσει σημαντικό ερευνητικό ενδιαφέρον, κυρίως στα πλαίσια του τομέα των νάνο- και μικρο-ηλεκτρονικών, λόγω των πολλά υποσχόμενων φυσικών ιδιοτήτων της. Με αφορμή, λοιπόν, την αξία των δύο αυτών υλικών, η οποία συζητήθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, αποφασίστηκε να μελετηθεί η δυνατότητα μεταφοράς τους μέσω της τεχνικής LIFT, καθώς επίσης και η δυνατότητα της αξιοποίησης ορισμένων φυσικών ιδιοτήτων τους για συστήματα αισθητήρων.

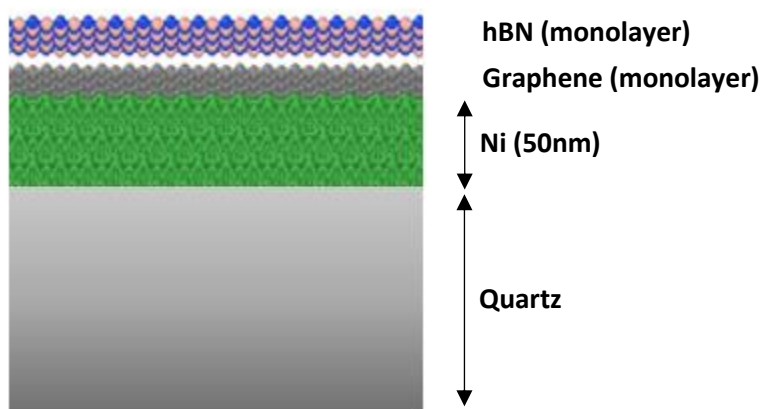
5.1 Μεταφορά της ετεροδομής Graphene/hBN με την τεχνική LIFT

5.1.1 Δομή υποστρώματος δότη

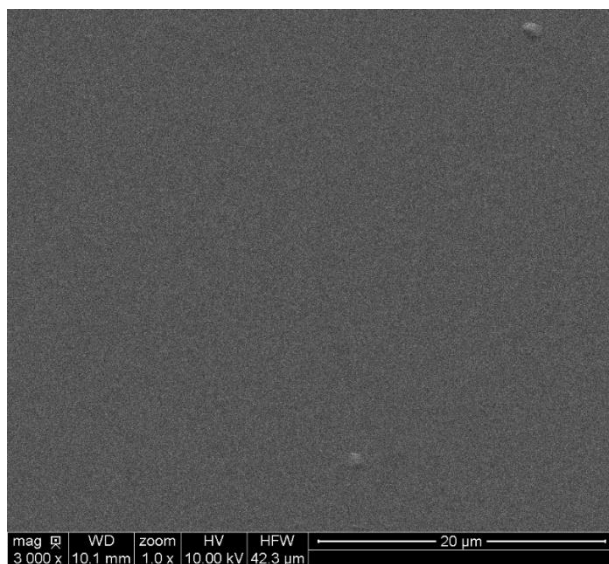
Όπως έχει αναλυθεί και στο Κεφάλαιο 1, η τεχνική LIFT αφορά την εκτύπωση υλικών με χρήση οπτικών συστημάτων και διατάξεων laser. Η διαδικασία αυτή λοιπόν, αναπτύχθηκε για να πετύχει ταχεία και αξιόπιστη μεταφορά υλικών, με στόχο τη χρήση τους σε πληθώρα ερευνητικών τομέων. Επομένως, τα στάδια που περιλαμβάνει η διαδικασία, έχει γίνει προσπάθεια να μειωθούν στο μέτρο του δυνατού, έτσι ώστε να μην αποκλίνουμε της βασικής προσπάθειας για γρήγορη και αξιόπιστη μεταφορά. Διάφορες ερευνητικές ομάδες έως τώρα έχουν επιδιώξει και έχουν πετύχει την εκτύπωση δισδιάστατων υλικών μέσω τεχνικών που κάνουν χρήση laser. Παρόλα αυτά, η μεταφορά 2D ετεροδομών που βρίσκονται στον ίδιο donor αποτελεί μία κρίσιμη διαδικασία που δε συναντάται στη βιβλιογραφία.

Σε πρώτο στάδιο, πριν από την έναρξη της εκτύπωσης απαιτείται η κατασκευή της ετεροδομής και η τοποθέτησή της στην επιφάνεια ενός υποστρώματος, που θα χρησιμοποιηθεί ως donor. Η διάταξη αυτή κατασκευάστηκε από την εταιρεία Graphenea και η δομή της αποτελείται από μία βάση Quartz, Ni πάχους 50 nm, ένα monolayer γραφενίου και στην κορυφή ένα monolayer hBN. Το λεπτό υμένιο νικελίου τοποθετήθηκε μέσω της τεχνικής «sputtering», ενώ για την κατασκευή των δύο μονοστρωματικών δισδιάστατων υλικών έγινε χρήση της τεχνικής της «χημικής εναπόθεσης ατμού» (CVD), η οποία έχει αναλυθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο. Στην

Εικόνα 5.1.1 γίνεται απεικόνιση της διάταξης, ώστε να φανούν τα επίπεδα που την αποτελούν. Η χρήση του Quartz ως υπόστρωμα, έγινε καθώς είναι διαπερατό στο μήκος κύματος του laser που χρησιμοποιήθηκε (355 nm)¹³⁵, με στόχο η ακτινοβολία να μπορεί να φτάσει στο DRL, που αποτελείται από το λεπτό υμένιο Ni. Όπως είναι ήδη γνωστό, το DRL απαιτείται να παρουσιάζει ισχυρή απορρόφηση στο μήκος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, με σκοπό να την απορροφήσει. Έπειτα, η ενέργεια αυτή προσφέρεται για τη μεταφορά του υλικού που βρίσκεται στην επιφάνεια της δομής. Έτσι, λοιπόν, το νικέλιο εμφανίζει πολύ ισχυρή απορρόφηση στο χρησιμοποιούμενο μήκος κύματος, τέτοια ώστε τα 50 nm πάχους να είναι αρκετά για να μην επιτρέψουν τη διαφυγή φωτονίων¹³⁶.



Εικόνα 5.1.1: Αναπαράσταση της γεωμετρίας του donor που φέρει στην επιφάνειά του την ετεροδομή graphene/hBN.

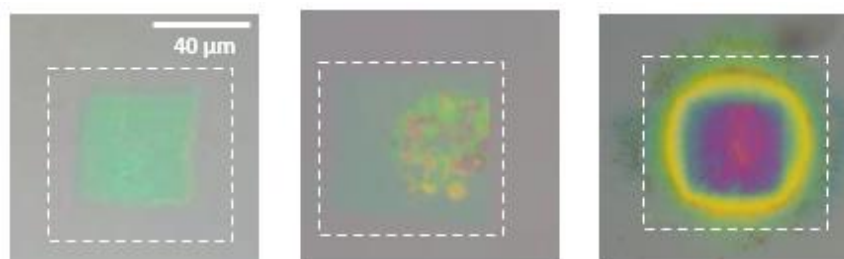


Εικόνα 5.1.2: Εικόνα της επιφάνειας του donor που φέρει την ετεροδομή γραφένιο/hBN. Η λήψη της εικόνας έγινε με χρήση ηλεκτρονική μικροσκοπίας σάρωσης.

5.1.2 Επιλογή συνθηκών εκτύπωσης

Ένα εκ των σημαντικότερων βημάτων κατά τη διαδικασία της εκτύπωσης δισδιάστατων υλικών είναι η κατάλληλη επιλογή των συνθηκών του πειράματος. Οι κύριες παράμετροι που πρέπει να ρυθμιστούν είναι η πυκνότητα της ενέργειας της δέσμης που φτάνει στο υλικό, καθώς και η πίεση της διεπιφάνειας του donor με το receiver, η οποία προσφέρει την επιθυμητή φυσική επαφή. Τέλος, καθώς το πείραμα πραγματοποιείται σε συνθήκες μειωμένης πίεσης, είναι απαραίτητος ο καθορισμός των απαιτούμενων bar. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν πως σε χαμηλές τιμές πυκνότητας ενέργειας η μεταφορά του υλικού στο υπόστρωμα του αποδέκτη είναι σχετικά ομαλή διαδικασία με καλή επαναληψιμότητα. Αντιθέτως, για μεγάλες τιμές πυκνότητας ενέργειας, μαζί με το προς εναπόθεση υλικό, παρατηρείται αποκόλληση επιπλέον σωματιδίων, τα οποία πιθανόν προέρχονται από τον donor και καταστροφή των monolayers.

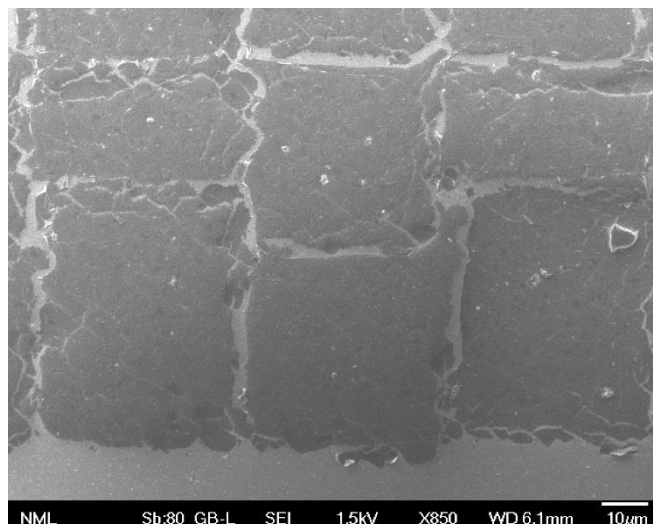
Στην Εικόνα 5.1.3, με χρήση οπτικής μικροσκοπίας, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα τριών διαφορετικών πυκνοτήτων ενέργειας. Πιο συγκεκριμένα, φαίνονται μεταφορές υλικού για τιμές 115 mJ/cm^2 , 245 mJ/cm^2 και 625 mJ/cm^2 . Η αποκόλληση της ετεροδομής έγινε από τον δότη της παραπάνω υποενότητας και η μεταφορά ολοκληρώθηκε σε υπόστρωμα SiO_2 , το οποίο βρίσκεται επάνω σε δισκίο Si. Επίσης, στην Εικόνα 5.1.3 διακρίνεται το τετραγωνικό σχήμα των μεταφερόμενων τμημάτων, των οποίων η ακμή είναι περίπου $40 \mu\text{m}$. Το συγκεκριμένο σχήμα οφείλεται στην κατανομή του παλμού, που προέκυψε με τη χρήση της μάσκας, όπως εξηγήθηκε σε προηγούμενα κεφάλαια. Η τιμή 115 mJ/cm^2 προσέφερε τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα μεταφοράς υλικού, χωρίς να παρατηρούνται σπασίματα ή καταστροφές στο υπόστρωμα του δότη. Αντιθέτως, για μεγαλύτερες τιμές πυκνότητας ενέργειας παρατηρείται πως μαζί με τη δισδιάστατη ετεροδομή μεταφέρονται και σωματίδια άλλων υλικών, ενώ μπορεί να συμβεί ακόμα και καταστροφή στο υπόστρωμα του αποδέκτη.



Εικόνα 5.1.3: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου του υποστρώματος του αποδέκτη έπειτα από τη μεταφορά της ετεροδομής γραφένιο/hBN. Παρουσιάζονται οι περιπτώσεις για χρησιμοποιούμενη πυκνότητα ενέργειας 115 mJ/cm^2 , 245 mJ/cm^2 και 625 mJ/cm^2 , αντίστοιχα από τα αριστερά προς τα δεξιά.

Έως εδώ λοιπόν, έχει προσδιοριστεί η πυκνότητα της ενέργειας που απαιτείται για να συμβεί αποκόλληση της ετεροδομής από το δότη, καθώς και άρτια μεταφορά της στον αποδέκτη, που στην περίπτωσή μας είναι το οξείδιο του πυριτίου. Οι μεταφορές, λοιπόν που έχουν

πραγματοποιηθεί έως εδώ αφορούν το αποτέλεσμα ενός μονού παλμού, που προσπίπτει στο δότη. Στη συνέχεια της εργασίας γίνεται προσπάθεια μεταφοράς μεγαλύτερης επιφάνειας υλικού και η λογική που ακολουθείται είναι εκείνη της ψηφιακής εκτύπωσης, κάνοντας χρήση πολλών αντίστοιχων μοναδιαίων τμημάτων, τα οποία τα καλούμε pixels.



Εικόνα 5.1.4: Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης του υποστρώματος του αποδέκτη έπειτα από τη μεταφορά της ετεροδομής γραφένιο/hBN. Παρουσιάζεται η περίπτωση για πυκνότητα ενέργειας 115 mJ/cm^2 . Σκοπός της εικόνας είναι η παρατήρηση του αποτελέσματος της εκτύπωσης όταν δεν έχουν εφαρμοστεί οι ιδανικές συνθήκες πίεσης στη διεπιφάνεια του δότη και του αποδέκτη.

Ο καθορισμός της πίεσης που υπάρχει εντός του κελιού κενού, για το οποίο έχει γίνει αναφορά στο Κεφάλαιο 4, είναι ιδιαίτερα σημαντικός και επηρεάζει άμεσα την ποιότητα της μεταφοράς. Ένας εκ των βασικότερων λόγων για την εφαρμογή μειωμένης πίεσης, εντός του θαλάμου του κελιού, είναι πως οι δυνάμεις που εμφανίζονται, λόγω διαφοράς πίεσης με τον περιβάλλοντα χώρο, είναι οι ιδανικές για να δημιουργήσουν την επιθυμητή φυσική επαφή μεταξύ των υποστρωμάτων του δότη και του αποδέκτη. Με τον τρόπο αυτό, οι δυνάμεις που ασκούνται στην εκτεθειμένη επιφάνεια στην ατμόσφαιρα κατανέμονται ομοιόμορφα και αποφεύγονται συνθήκες έντονης καταπόνησης και καταστροφής των υποστρωμάτων. Τα πειράματα επιλέχθηκε να πραγματοποιηθούν σε πίεση 1mbar, καθώς εκεί εμφανίστηκαν τα ιδανικά αποτελέσματα, κυρίως για την κατασκευή ψηφιακά εκτυπωμένων ενιαίων επιπέδων δισδιάστατου υλικού. Στην Εικόνα 5.1.4 παρατίθενται αποτελέσματα μεταφοράς υλικού σε μη ιδανικές συνθήκες, έτσι ώστε να γίνει παρατήρηση των αναδιπλώσεων και των ατελειών, τις οποίες υπόκεινται τα άκρα του μεταφερόμενο υλικού. Συγκεκριμένα, μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, γίνεται απεικόνιση μίας διαδικασίας εκτύπωσης διαδοχικών τετράγωνων τμημάτων της ετεροδομής graphene/hBN, τα οποία φτάνουν στο receiver με ατέλειες στο περίγραμμα της δομής τους. Οι εν λόγω καταστροφές που προκαλούνται στα

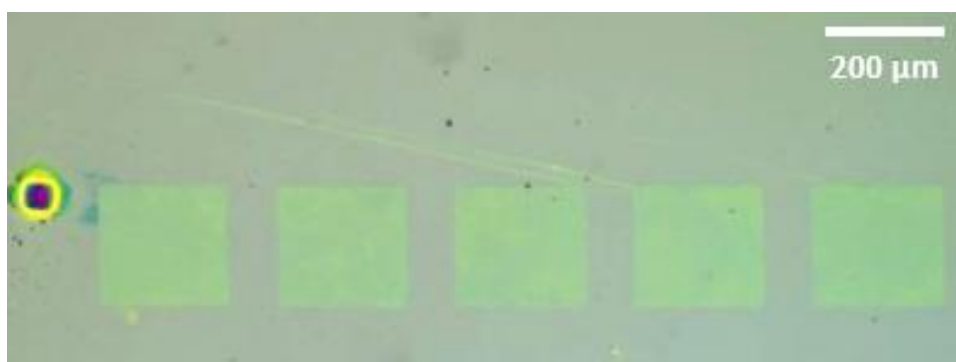
τμήματα της ετεροδομής, στη συνέχεια του κεφαλαίου φαίνεται πως περιορίζονται με τρόπο ώστε το συγκεκριμένο στρώμα του υλικού να μοιάζει και να συμπεριφέρεται ως ενιαίο.

5.1.3 Ψηφιακή εκτύπωση μεγάλης επιφάνειας ετεροδομής Graphene/hBN

Όπως αναφέρθηκε στην παραπάνω σελίδα, ένας εκ των βασικών στόχων της εν λόγω μεταπτυχιακής εργασίας είναι η δυνατότητα για ψηφιακή εκτύπωση της ετεροδομής γραφένιο/hBN σε μεγάλες επιφάνειες. Η βασική λογική πίσω από τη συγκεκριμένη διαδικασία είναι πως για τη μεταφορά ενός μεγάλου τμήματος δισδιάστατου υλικού, μπορούν να πραγματοποιηθούν πολλές μικρότερες εκτυπώσεις μοναδιαίων τμημάτων (pixels), μέσω της τεχνικής LIFT. Κάθε στοιχειώδη μονάδα μπορεί να έρχεται σε επαφή με τις διπλανές, έτσι ώστε να αποτελούν ένα μεγάλο φύλλο, με όσο το δυνατόν λιγότερες ατέλειες. Έτσι, λοιπόν, έχοντας την κατάλληλη πυκνότητα ενέργειας της φωτεινής δέσμης του laser, πραγματοποιήθηκαν μεταφορές τόσο σε εύκαμπτα, όσο και σε άκαμπτα υποστρώματα, με τελικό στόχο τη χρήση των διατάξεων για ηλεκτρονικές εφαρμογές και αισθητήρες αφής τύπου χωρητικότητας.

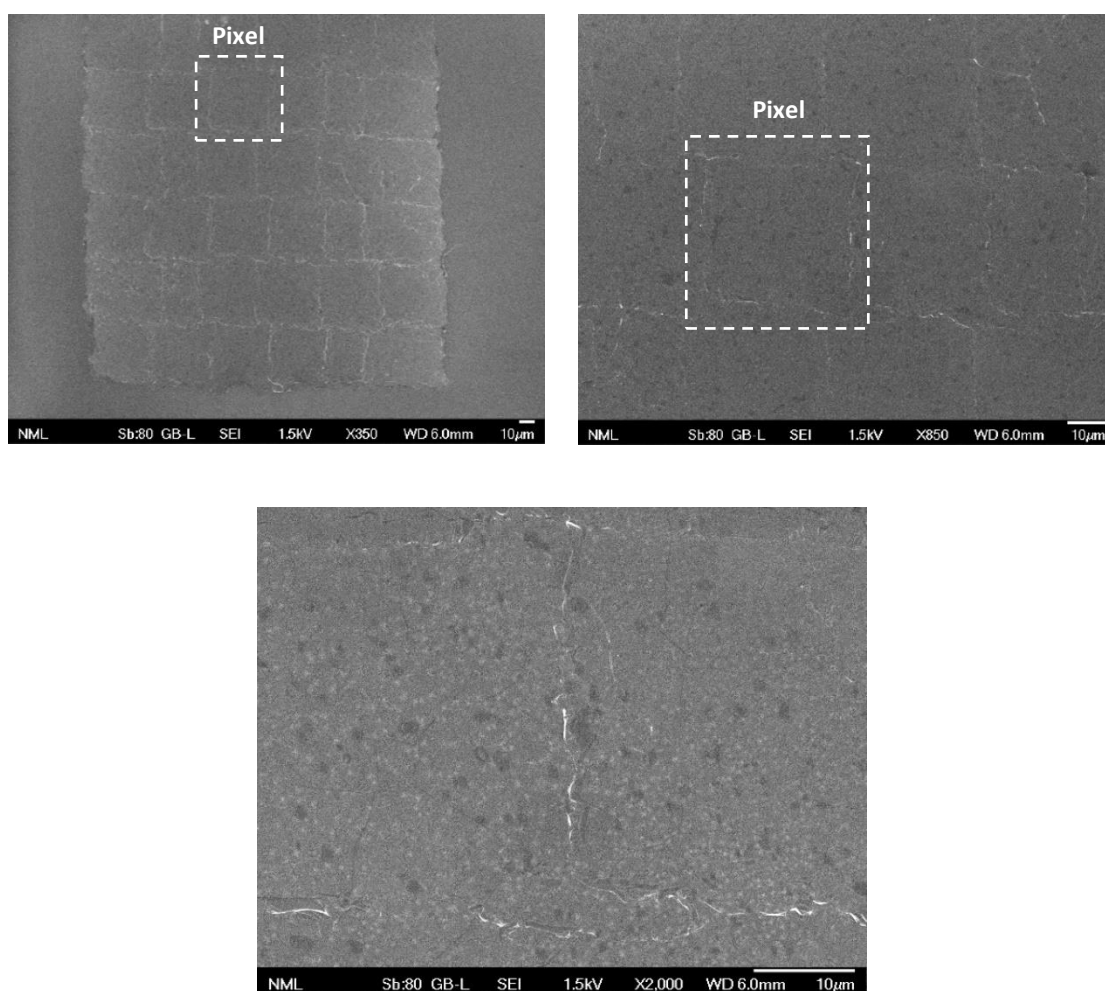
Εκτύπωση ετεροδομής Graphene/hBN σε υπόστρωμα SiO₂/Si

Σε πρώτο στάδιο γίνεται παράθεση αποτελεσμάτων μεταφοράς μεγαλύτερης κλίμακας επιφάνειας της ετεροδομής επάνω σε υπόστρωμα SiO₂/Si. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.1.4, δημιουργήθηκαν πέντε φύλλα της ετεροδομής στο υπόστρωμα του αποδέκτη, καθενός εκ των οποίων η επιφάνεια αντιστοιχεί σε είκοσι τέσσερα μεμονωμένα τμήματα, των οποίων οι ακμές έχουν έρθει σε επαφή. Μία από τις σημαντικότερες παρατηρήσεις που μπορούν να γίνουν με βάση την παρακάτω εικόνα είναι πως η διαδικασία μπορεί να χαρακτηριστεί από επαναληψιμότητα και επομένως μπορεί να είναι δυνατή και η χρήση της για ηλεκτρονικές εφαρμογές.



Εικόνα 5.1.4: Εκτύπωση ετεροδομής γραφένιο/hBN σε τετράγωνα σχήματα, με ακμή μεγέθους περίπου 240μm, σε υπόστρωμα SiO₂/Si. Η εικόνα έχει ληφθεί με χρήση οπτικής μικροσκοπίας.

Για την καλύτερη απεικόνιση των παραπάνω εκτυπώσεων παρατίθενται τρεις εικόνες που έχουν ληφθεί με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Παρατηρώντας τα αποτελέσματα είναι δυνατόν να δούμε πως τα pixels είναι διακριτά μεταξύ τους, παρόλα αυτά με μεγαλύτερη μεγέθυνση εμφανίζονται γέφυρες, οι οποίες λειτουργούν με τρόπο τέτοιο ώστε να δημιουργούν ένα ενιαίο φύλλο. Στην επιφάνεια του υλικού που έχει μεταφερθεί παρατηρούνται κάποια μαύρα στίγματα, τα οποία μπορούν να αποδοθούν σε σωματίδια που υπήρχαν επάνω στο δότη και παρασύρθηκαν κατά τη διαδικασία της εκτύπωσης. Τέλος, σημαντικό είναι να τονίσουμε πως η μορφολογία του υποστρώματος του οξειδίου είναι εμφανής με τη χαρακτηριστική μορφή κόκκων εξαιτίας της εναπόθεσης μέσω sputtering^{137,138}. Η μορφολογία αυτή, φαίνεται πως ακολουθείται και από τη δισδιάστατη ετεροδομή που έχει τοποθετηθεί στην επιφάνεια του SiO₂.

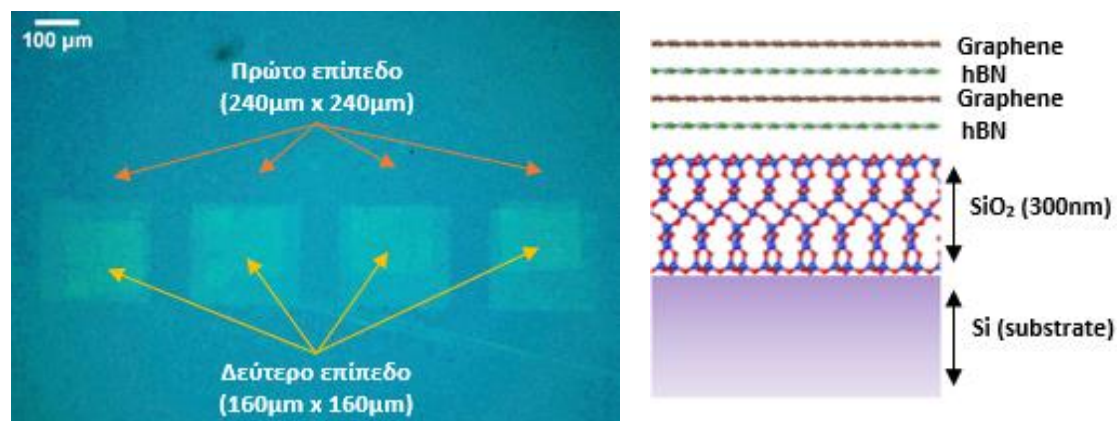


Εικόνα 5.1.5: Εκτύπωση ετεροδομής γραφένιο/hBN σε τετράγωνα σχήματα, με ακμή μεγέθους περίπου 240µm, σε υπόστρωμα SiO₂/Si. Η εικόνα έχει ληφθεί με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.

Εκτύπωση πολυεπίπεδης ετεροδομής Graphene/hBN σε υπόστρωμα SiO₂/Si

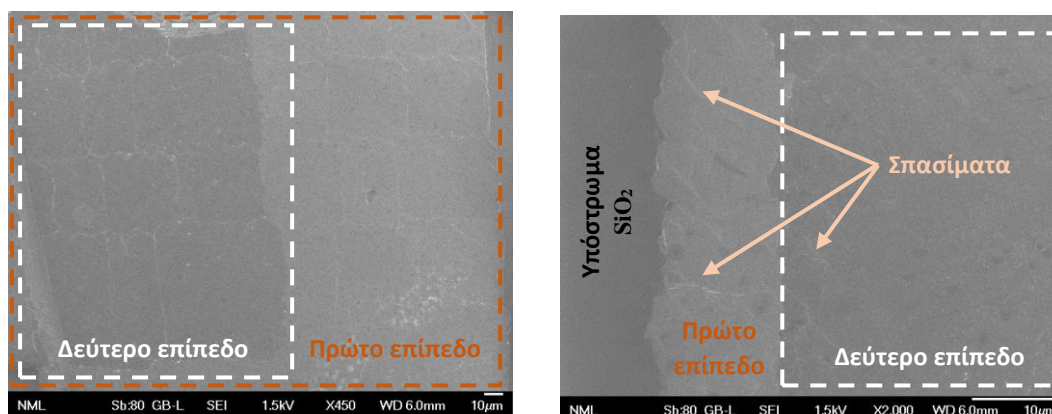
Σε συνέχεια της προηγούμενης εκτύπωσης, μελετήθηκε η δυνατότητα μεταφοράς υψηλής ποιότητας πολυεπίπεδης ετεροδομής γραφενίου-hBN, μέσω της τεχνικής LIFT. Τα πειράματα στέφθηκαν με επιτυχία, καθώς φάνηκε πως η τρισδιάστατη εκτύπωση δομών είναι δυνατόν να επιτευχθεί και μάλιστα χωρίς αλλαγή των συνθηκών. Όπως βλέπουμε στην Εικόνα 5.1.6, έχουν σχηματιστεί δομές της γεωμετρίας γραφένιο/hBN/γραφένιο/hBN επάνω σε υπόστρωμα SiO₂/Si. Το πρώτο στάδιο της εκτύπωσης είναι ίδιο με εκείνο της προηγούμενης υποενότητας. Δηλαδή, επάνω σε SiO₂/Si, έγινε ψηφιακή μεταφορά ενός τετράγωνου φύλλου της ετεροδομής, με ακμή περίπου 240 μm, για το οποίο χρειάστηκαν είκοσι έξι μοναδιαία τμήματα υλικού, των οποίων οι πλευρές βρίσκονται σε πλήρη επαφή μεταξύ τους.

Σε συνέχεια του πειράματος, επάνω από τις ήδη έτοιμες δομές της ετεροδομής, στο υπόστρωμα του SiO₂/Si, έγινε προσπάθεια μεταφοράς ενός νέου στρώματος υλικού. Όπως ήταν σχετικά αναμενόμενο, από τα πειράματα φάνηκε πως δε χρειάζεται μεταβολή των συνθηκών της εκτύπωσης και το σημαντικότερο πως δεν υπάρχει ανάγκη για μεταβολή στην πίεση της διεπιφάνειας μεταξύ του donor και του receiver. Τα νέα φύλλα της ετεροδομής που σχηματίστηκαν επάνω από τα υπάρχοντα είναι και αυτά τετράγωνα, με διαστάσεις πλευρών ίσες περίπου με 160 μm. Για τη συγκεκριμένη εκτύπωση απαιτήθηκαν δεκαέξι pixels υλικού, τα οποία όπως έχει αναφερθεί σε παραπάνω υποενότητα έχουν ακμή ίση με 40 μm. Έχοντας σκοπό να επιβεβαιωθεί η επαναληψιμότητα της διαδικασίας, έγινε η προσπάθεια κατασκευής περισσότερων διατάξεων. Στην ακόλουθη εικόνα, που έχει ληφθεί με χρήση οπτικού μικροσκοπίου, φαίνονται τέσσερις διατάξεις της πολυεπίπεδης ετεροδομής, καθώς και μία σχηματική αναπαράστασή της.



Εικόνα 5.1.6: Ετεροδομή γραφενίου-hBN, δύο επιπέδων, τοποθετημένη επάνω σε υπόστρωμα SiO₂/Si. Στην αριστερή εικόνα, η οποία έχει ληφθεί με χρήση οπτικής μικροσκοπίας φαίνονται τέσσερις ετεροδομές. Στη δεξιά εικόνα έχει γίνει απλοποιημένη σχηματική αναπαράσταση της εν λόγω ετεροδομής, για την καλύτερη κατανόηση της γεωμετρίας της.

Για τον ποιοτικότερο χαρακτηρισμό της συγκεκριμένης δομής, παρακάτω παρουσιάζονται εικόνες που έχουν ληφθεί με τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Από τις συγκεκριμένες εικόνες εύκολα διακρίνεται η αντίθεση που προκαλείται από την τοποθέτηση ενός νέου φύλλου ετεροδομής. Επίσης, όπως και στις εικόνες SEM της προηγούμενης υποενότητας, η μεταφορά των επιμέρους μοναδιαίων τμημάτων φαίνεται πως έχει γίνει με τρόπο ώστε να υπάρχει σύνδεση μεταξύ των γειτονικών ακμών. Έτσι, λοιπόν, υπάρχει δυνατότητα μελέτης της εν λόγω ετεροδομής ως δύο παράλληλα φύλλα γραφενίου/hBN. Ιδιαίτερη σημασία έχει πως η μεταφορά παρουσιάζει αντίστοιχα αποτελέσματα επιτυχίας είτε αυτή πραγματοποιείται επάνω στο υπόστρωμα του οξειδίου του πυριτίου, είτε γίνεται στο ήδη υπάρχον στρώμα γραφενίου/hBN, που έχει εκτυπωθεί. Παρατηρώντας προσεκτικότερα, στο δεύτερο φύλλο της δομής είναι δυνατός ο εντοπισμός κάποιων χαραγών, οι οποίες πιθανώς οφείλονται σε σπασίματα ενός εκ των δύο υλικών που αποτελούν το επίπεδο. Παρόλα αυτά, οι ατέλειες αυτές φαίνεται να μην επηρεάζουν το σύνολο της επιφάνειας του ρικελ, με συνέπεια να υπάρχουν συνεχείς περιοχές εντός αυτού και δυνατότητα σύνδεσής του με τα γειτονικά.

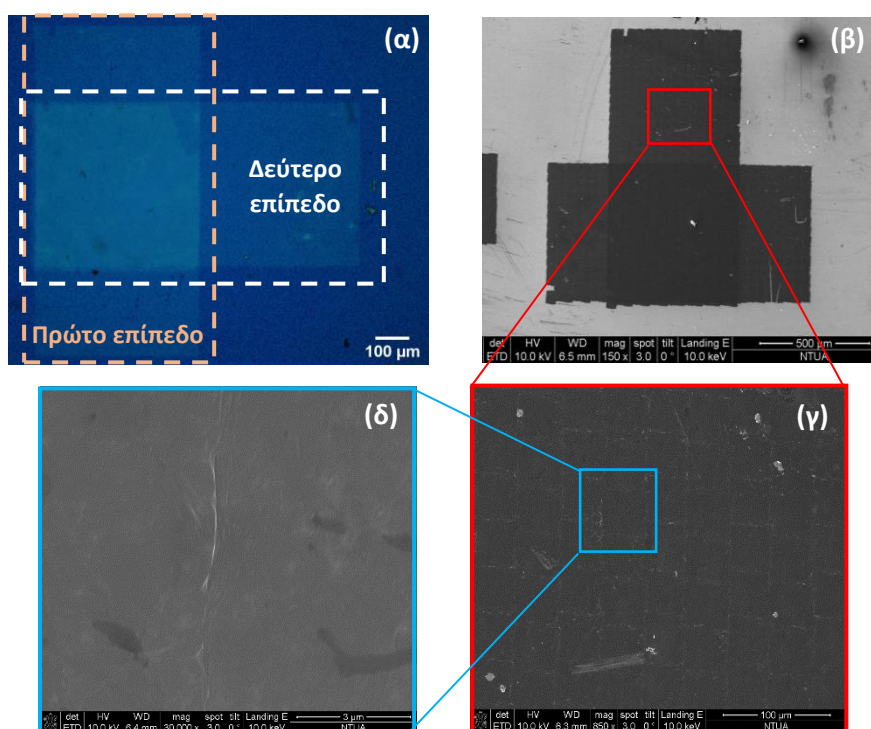


Εικόνα 5.1.7: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης στις ετεροδομές δύο επιπέδων γραφενίου/hBN. Τα υλικά έχουν εκτυπωθεί σε υπόστρωμα SiO₂/Si.

Αξίζει να εστιάσουμε στο γεγονός πως η εμφάνιση των συγκεκριμένων ασυνεχειών γίνεται εμφανής στα πλαίσια των μοναδιαίων τμημάτων της δομής. Όπως έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, κατά τη διαδικασία του LIFT, ο παλμός του laser απορροφάται από το DRL, μέσω γνωστών φυσικών διαδικασιών και στη συνέχεια προκαλεί ένα ακουστικό κύμα στο πλέγμα του, το οποίο ταξιδεύει έως τη διεπιφάνεια με το προς μεταφορά υλικό. Σε αυτό το σημείο της διαδικασίας προσφέρεται η ενέργεια που χρειάζεται ώστε το δισδιάστατο υλικό να αποκολληθεί από την επιφάνεια. Η συγκεκριμένη ενέργεια απαιτούμε να είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια σύνδεσης του 2D με την επιφάνεια του DRL. Παρόλα αυτά, για να απομακρυνθεί η ετεροδομή από το δότη, αναγκαίο είναι να σπάσουν και οι δεσμοί μεταξύ των ανθράκων στο γραφένιο και εκείνοι μεταξύ του βορίου και του αζώτου στο hBN³⁴. Στο σημείο αυτό, υπάρχει σημαντική πιθανότητα να καταστραφεί ένα μικρό τμήμα του υλικού, το οποίο είναι και ένα γεγονός που παρατηρείται στην Εικόνα 5.1.7. Για την επίλυση του συγκεκριμένου

προβλήματος, άλλες ερευνητικές ομάδες έχουν χρησιμοποιήσει παλμούς laser, διαμορφωμένους με τέτοιον τρόπο, ώστε η πυκνότητα ενέργειας να είναι μεγαλύτερη στην περιφέρεια ³⁴. Έτσι, οι μεγαλύτερες τιμές ενέργεια στις ακμές του μοναδιαίου τμήματος, προσφέρουν ποιοτικότερη καταστροφή των μοριακών δεσμών μεταξύ των ατόμων του υλικού.

Η πολυεπίπεδη ετεροδομή, που κατασκευάστηκε με τη μέθοδο εκτύπωσης LIFT, επιλέχθηκε λόγω του μεγάλου ερευνητικού ενδιαφέροντος που παρουσιάζει. Τα υλικά που την αποτελούν, δηλαδή το γραφένιο και το hBN, χάρη στις ξεχωριστές τους φυσικές ιδιότητες, οι οποίες αναλύθηκαν σε προηγούμενο κεφάλαιο, κερδίζουν ιδιαίτερη μερίδα εφαρμογών στις νέες τεχνολογίες. Την τελευταία δεκαετία δημοσιεύονται εργασίες στα πλαίσια κυρίως της μικρο- και νάνο- ηλεκτρονικής, που αφορούν τόσο θεωρητικές ^{85,139,140}, όσο και πειραματικές μελέτες ^{141,142}. Οι διαδικασίες που εφαρμόζονται για την κατασκευή των εν λόγω διατάξεων αφορούν τεχνικές καθαρού χώρου, οι οποίες χαρακτηρίζονται από αυξημένο κόστος και μεγάλο χρονικό διάστημα κατασκευής. Αντιθέτως, η τεχνική LIFT προσφέρει μεγάλη ταχύτητα ανάπτυξης των διατάξεων και λόγω του γεγονότος πως δεν απαιτεί τη χρήση ενδιάμεσων βημάτων, κατά το σχηματισμό των δομών, το κόστος εμφανίζεται μειωμένο. Έτσι, λοιπόν, με σκοπό την αναζήτηση των ορίων που θέτει η τεχνική, επιλέχθηκε η δημιουργία ακόμα μεγαλύτερων διατάξεων.



Εικόνα 5.1.8: α) Εικόνα οπτικής μικροσκοπίας για μεγάλης κλίμακας πολυεπίπεδης ετεροδομής γραφενίου/hBN. β, γ, δ) Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για την ίδια ετεροδομή. Τα υλικά έχουν εκτυπωθεί σε υπόστρωμα SiO₂/Si, όπως και στα προηγούμενα πειράματα.

Στην παραπάνω εικόνα, είναι δυνατόν να διακριθεί η ίδια πολυεπίπεδη ετεροδομή, οι διαστάσεις της οποίας όμως, επιλέχθηκε να είναι σημαντικά μεγαλύτερες. Οι συγκεκριμένες φωτογραφίες οπτικής μικροσκοπίας και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης φανερώνουν πως η ψηφιακή εκτύπωση, μέσω της μεθόδου LIFT, παρέχει τη δυνατότητα κατασκευής δομών της επιθυμητής γεωμετρίας και διαστάσεων, σεβόμενοι πάντα τη διακριτική ικανότητα της τεχνικής, η οποία σχετίζεται με το *pixel*, καθώς και με το μέγεθος και το σχήμα του παλμού του laser. Κάθε ένα από τα δυο στρώματα ετεροδομής που εναποτέθηκαν έχει διαστάσεις περίπου $1200\mu\text{m} \times 600\mu\text{m}$ και βρίσκονται σε κάθετη διάταξη μεταξύ τους. Για τη δημιουργία καθενός εκ των συγκεκριμένων ορθογώνιων στρωμάτων έχουν χρησιμοποιηθεί 450 μοναδιαία τμήματα (*pixels*), εκτυπωμένα έτσι ώστε να δημιουργούν συνεχή φύλλα υλικών.

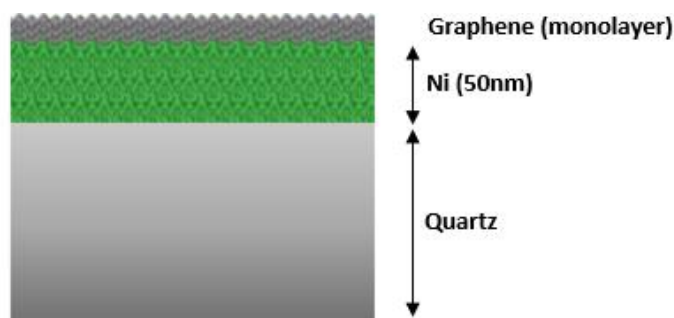
Έως εδώ τα αποτελέσματα δίνουν σημαντικές πληροφορίες για τις δυνατότητες της τεχνικής, όμως για την ποιοτικότερη μελέτη των παραπάνω πειραμάτων έχει γίνει αναλυτικότερος χαρακτηρισμός των δομών. Έχει χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της οπτικής φασματοσκοπίας RAMAN, καθώς επίσης έγιναν και ηλεκτρικές μετρήσεις με σκοπό τη μέτρηση της ειδικής αντίστασης των στρωμάτων που έχουν κατασκευαστεί. Τα αποτελέσματα έχουν καταγραφεί αναλυτικά σε επόμενη ενότητα, που αφορά τεχνικές χαρακτηρισμού.

5.1.4 Οπτική αντίθεση Graphene και ετεροδομής Graphene/hBN

Στα πλαίσια της εν λόγω μεταπτυχιακής εργασίας βασικός στόχος είναι η μελέτη της μεταφοράς της ετεροδομής graphene/hBN μέσω της τεχνικής LIFT, καθώς επίσης και η χρήση της σε μία εφαρμογή αισθητήρα τύπου χωρητικότητας. Παρόλα αυτά, είναι ιδιαίτερα χρήσιμη και η παρατήρηση ορισμένων επιπλέον ιδιοτήτων, όπως για παράδειγμα η οπτική αντίθεση που μπορεί να εμφανίζει η συγκεκριμένη δομή σε σχέση με ένα επίπεδο μονοστρωματικού γραφενίου. Γνωρίζουμε, λοιπόν, τις ακριβείς συνθήκες έτσι ώστε η ετεροδομή graphene/hBN να μπορεί να μεταφερθεί με επιτυχία από έναν donor με DRL νικελίου και υπόστρωμα Quartz, χρησιμοποιώντας ένα laser με μήκος κύματος στα 355 nm. Παρατηρώντας της βιβλιογραφία, οι Parazoglou et al.¹² έχουν πετύχει μεταφορά *monolayer* γραφενίου από δότη ακριβώς ίδιας αρχιτεκτονικής. Έτσι, λοιπόν, επιλέχθηκε να πραγματοποιηθεί μεταφορά ενός *monolayer* γραφενίου με στόχο τη σύγκρισή του με την ετεροδομή. Οι συνθήκες στις οποίες πραγματοποιήθηκε το πείραμα είναι οι ίδιες με εκείνες που χρησιμοποιήθηκαν και για το graphene/hBN. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι ο παλμός απορροφάται από το DRL, το οποίο και στους δύο δότες είναι πάχους 50 nm.

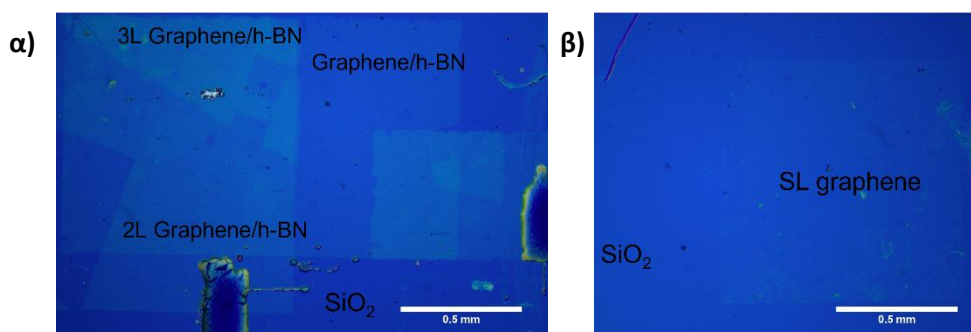
Σε πρώτο στάδιο, πριν από την έναρξη της εκτύπωσης απαιτείται η κατασκευή του γραφενίου και η τοποθέτησή του στην επιφάνεια του υποστρώματος, του donor. Η διάταξη αυτή κατασκευάστηκε από την εταιρεία Graphenea και έχει τη δομή που περιγράφηκε παραπάνω.

Το λεπτό υμένιο νικελίου τοποθετήθηκε μέσω της τεχνικής «sputtering», ενώ για την κατασκευή του δισδιάστατου υλικού έγινε χρήση της τεχνικής της «χημικής εναπόθεσης ατμού» (CVD). Στην παρακάτω εικόνα γίνεται απεικόνιση της διάταξης, ώστε να φανούν τα επίπεδα που την αποτελούν.



Εικόνα 5.1.9: Αναπαράσταση της γεωμετρίας του donor που φέρει στην επιφάνειά του γραφένιο.

Εν συνεχεία, η μεταφορά πραγματοποιείται σε συνθήκες μειωμένης πίεσης, περίπου 1 mbar και της καλύτερης δυνατής φυσικής επαφής μεταξύ του υποστρώματος του δότη και του αποδέκτη. Ο receiver αποτελείται από ένα δισκίο Si, επάνω στο οποίο έχει αναπτυχθεί SiO_2 , πάχους 300nm. Η πυκνότητα της ενέργειας επιλέχθηκε να είναι 115 mJ/cm^2 . Η μεταφορά πραγματοποιήθηκε στο συγκεκριμένο υπόστρωμα ώστε να μπορεί να συγκριθεί με τις μεταφορές των graphene/hBN, τα οποία επίσης τοποθετήθηκαν σε Si/SiO₂. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.1.10, έγινε μεταφορά ενιαίων φύλλων γραφενίου στο υπόστρωμα του αποδέκτη. Στην Εικόνα 5.1.10.α παρατηρούνται οι μεταφορές της ετεροδομής, όπου και έχουν κατασκευαστεί ενιαίες ψηφιακά εκτυπωμένες επιφάνειες ενός επιπέδου graphene/hBN, δύο επιπέδων και τριών επιπέδων. Στην Εικόνα 5.1.10.β έχει μεταφερθεί ενιαία επιφάνεια γραφενίου, σχήματος τετραγώνου και ακμής ενός χιλιοστού. Το μέγεθος του μοναδιαίου τμήματος της εκτύπωσης ήταν τετράγωνο ακμής 40 μm .



Εικόνα 5.1.10: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου της μεταφοράς σε υπόστρωμα Si/SiO₂ α) ενιαίου φύλλου ετεροδομής graphene/hBN ενός, δύο και τριών επιπέδων και β) ενιαίου φύλλου γραφενίου. Σκοπός είναι η παρατήρηση της οπτικής αντίθεσης.

Από την παραπάνω εικόνα είναι δυνατή η παρατήρηση της οπτικής αντίθεσης που εμφανίζει το γραφένιο και η ετεροδομή graphene/hBN. Το αποτέλεσμα δεν είναι πλήρως ευδιάκριτο, όμως η διαφορά που υπάρχει στα δύο υλικά, όταν τοποθετούνται σε υπόστρωμα Si/SiO₂, είναι μία ένδειξη της ύπαρξης του hBN επάνω στον αποδέκτη. Λόγω της υπέρλεπτης φύσης των δύο υλικών η διάκριση δεν αναμενόταν να είναι ισχυρότερη. Το εντονότερο χρώμα της Εικόνας 5.1.10.α και πιο συγκεκριμένα των περιοχών τους ενός επιπέδου ετεροδομής, δε θα μπορούσε να οφείλεται στην ύπαρξη περισσότερων επιπέδων γραφενίου, καθώς ο χαρακτηρισμός που έχει γίνει στις μεταφορές, με χρήση φασματοσκοπίας RAMAN, δείχνει την ύπαρξη μονοστρωματικού γραφενίου και μάλιστα υψηλής ποιότητας. Η συγκεκριμένη ανάλυση παρουσιάζεται στη συνέχεια του κεφαλαίου. Επιπλέον, ανατρέχοντας στο τελευταίο Κεφάλαιο 7 της εν λόγω μεταπτυχιακής εργασίας, γίνεται θεωρητική μελέτη της διαδικασίας της μεταφοράς της ετεροδομής από το υπόστρωμα του δότη σε εκείνο του αποδέκτη. Μέσω κβαντομηχανικών υπολογισμών από πρώτες αρχές και χρήση της θεωρίας της Μοριακής Δυναμικής, έχει επιβεβαιωθεί η δυνατότητα μεταφοράς των δύο υλικών ταυτόχρονα, ξεκινώντας με την αποκόλλησή τους από τον donor και συνεχίζοντας με την επιτυχημένη μεταφορά τους στο receiver. Μία ακόμα σημαντική παρατήρηση που προκύπτει από την Εικόνα 5.1.10.α, είναι πως όσα περισσότερα είναι τα επίπεδα της ετεροδομής, τόσο πιο έντονο είναι το χρώμα του υλικού, ενώ η οπτική αντίθεση που εμφανίζεται είναι ξεκάθαρη.

5.2 Κατασκευή αισθητήρων αφής γραφενίου

Οι σύγχρονες απαιτήσεις στον κλάδο των ηλεκτρονικών και των αισθητήρων έχουν ως αποτέλεσμα τη μελέτη νέων υλικών και εφαρμογών. Στη συγκεκριμένη ενότητα γίνεται η καταγραφή των αποτελεσμάτων της προσπάθειας κατασκευής αισθητήρων αφής, οι οποίοι στηρίζονται στο γραφένιο και στις φυσικές ιδιότητες τόσο του ίδιου του υλικού, όσο και της ετεροεπαφής του με το 2D-hBN. Η ιδιαίτερη συμπεριφορά που εμφάνισε η διάταξη, έρχοζε συστηματικότερης και ποιοτικότερης μελέτης. Ως απόρροια αυτού στα δύο τελευταία κεφάλαια της εργασίας παρουσιάζονται κβαντομηχανικοί υπολογισμοί από πρώτες αρχές, που ως στόχο είχαν την επιβεβαίωση και την εξήγηση ορισμένων φαινομένων που λαμβάνουν χώρα.

Οι αισθητήρες στους οποίους γίνεται αναφορά έχουν δομή πυκνωτή παραλλήλων πλακών, των οποίων η λειτουργία έχει εξηγηθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο. Όπως επιβάλουν οι σύγχρονες ανάγκες και απαιτήσεις, οι διατάξεις έχουν κατασκευαστεί επάνω σε εύκαμπτο υπόστρωμα, με στόχο την πλήρη αξιοποίηση των δυνατοτήτων που προσφέρει η τεχνική LIFT. Στις επόμενες υποενότητες θα εξηγηθεί αναλυτικά ο λόγος για τον οποίο επιλέχθηκε η ακόλουθη αρχιτεκτονική, καθώς επίσης θα αναλυθεί και η διαδικασία που ακολουθήθηκε.

5.2.1 Διάταξη αισθητήρα αφής τύπου πυκνωτή παραλλήλων πλακών

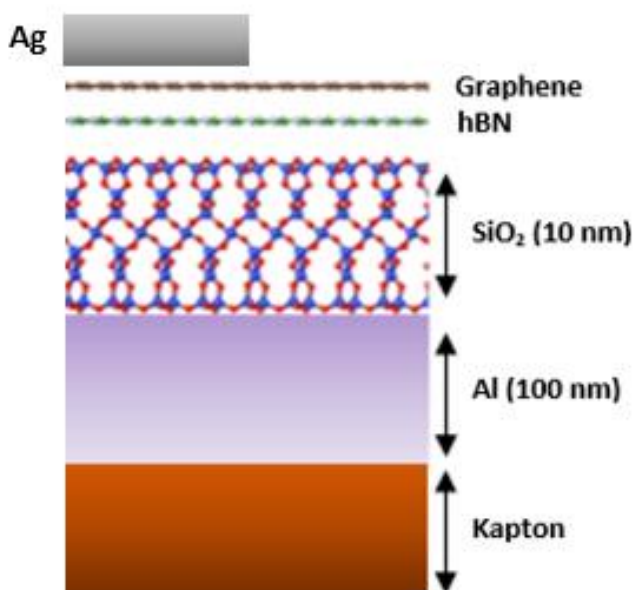
Οι διατάξεις με ασυνήθιστη αρχιτεκτονική, όπως τα εύκαμπτα ηλεκτρονικά και αισθητήρες, έχουν ίσως τη μεγαλύτερη ζήτηση από ποτέ. Επίσης, η ανάγκη για υψηλότερες αποδόσεις και μικρότερη δαπάνη ενέργειας ωθούν την έρευνα σε νέα υλικά και την εκμετάλλευση των φυσικών ιδιοτήτων τους με τρόπο καινοτόμο. Η ανάπτυξη διατάξεων σε υποστρώματα που επιδέχονται μηχανικές καταπονήσεις και παραμορφώσεις, καθώς και η ανάγκη για υψηλής κρυσταλλικότητας υλικά, οδηγούν ολοένα και ταχύτερα στη χρήση των δισδιάστατων δομών.

Το γραφένιο είναι ένα πολλά υποσχόμενο υλικό, καθώς εμφανίζει ιδιότητες όπως η μηχανική αντοχή, η ευκαμψία, η διαφάνεια κ.ά. Η χρήση του σε καινοτόμες εφαρμογές και σε σύγχρονες τεχνολογίες μικρο- και νάνο- ηλεκτρονικών και αισθητήρων έχει μεγάλη απήχηση τις τελευταίες δύο δεκαετίες. Στη βιβλιογραφία υπάρχει δυνατότητα να συναντήσουμε μία μεγάλη ποικιλία διατάξεων που κάνουν χρήση γραφενίου. Σχετικά με τον τομέα των αισθητήρων αφής, το βασικό χαρακτηριστικό του γραφενίου, το οποίο συνηθίζεται να αξιοποιείται, είναι η ημιμεταλλική φύση του. Έτσι, λοιπόν, συχνά εντοπίζεται ως πύλη ή ως κανάλι σε γεωμετρίες τύπου MOSFET, καθώς και ως οπλισμός σε πυκνωτές.

Η ανάγκη για βελτιστοποίηση των παραπάνω διατάξεων οδήγησε στην αξιοποίηση ορισμένων ιδιοτήτων των υλικών με νέους τρόπους. Ένα από αυτά τα υλικά είναι το 2D-hBN, το οποίο αν και είναι γνωστό για τη φύση του ως μονωτής, καταλαμβάνει σημαντικό μερίδιο της έρευνας και λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων του, όπως η παθητικοποίηση των διεπιφανειών. Στο Κεφάλαιο 2 αναφέρθηκε πως η καθαρή vdW επιφάνειά του προσφέρει δυνατότητα απαλλαγής από δεσμούς μεταξύ διαφορετικών υλικών, οι οποίοι εν τέλει έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης των διατάξεων. Επίσης, μία ακόμα ιδιότητα του είναι η ομαλοποίηση της τραχύτητας της επιφάνειας στην οποία τοποθετείται. Για υλικά όπως τα δισδιάστατα, στα οποία ανήκει και το γραφένιο, η ύπαρξη μίας παθητικοποιημένης επιφάνειας είναι απαραίτητη πριν την εναπόθεσή τους.

Στη συγκεκριμένη ενότητα, σκοπός είναι η παρουσίαση μίας διάταξης αισθητήρα αφής τύπου χωρητικότητας, ο οποίος είναι κατασκευασμένος επάνω σε εύκαμπτο υπόστρωμα. Η γεωμετρία του συγκεκριμένου αισθητήρα αποτελείται από έναν πυκνωτή, ο οποίος φέρει γραφένιο ως άνω ηλεκτρόδιο και ως διηλεκτρικό ένα υπέρλεπτο στρώμα SiO₂ πάχους 10 nm, με στόχο τη μεγιστοποίηση των τιμών της χωρητικότητας. Ως κάτω οπλισμός επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί ένα λεπτό υμένιο Al πάχους 100 nm. Τα δύο τελευταία υλικά εναποτέθηκαν μέσω της τεχνικής «sputtering» και έπειτα θερμάνθηκαν, ώστε να δημιουργήσουν συνεχή στερεά σώματα. Το γραφένιο εναποτέθηκε με χρήση της τεχνικής LIFT και μαζί του εντός της διάταξης τοποθετήθηκε και ένα στρώμα hBN. Η χρήση του εξαγωγικού νιτριδίου του βορίου επιλέχθηκε για λόγους παθητικοποίησης της επιφάνειας στην οποία εκτυπώνεται το γραφένιο,

καθώς και για τις ιδιαίτερες ηλεκτρονικές ιδιότητες που φέρει η ετεροδομή και για τις οποίες θα γίνει αναφορά στη συνέχεια. Η συγκεκριμένη τεχνική εκτύπωσης, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, έχει δυνατότητα να δημιουργήσει μεγάλες επιφάνειες υλικών, οι οποίες όμως μεταφέρονται τμηματικά. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ασυνεχειών, οι οποίες στην εν λόγω μεταπτυχιακή εργασία έγινε προσπάθεια να περιοριστούν με αποτέλεσμα την ανάπτυξη συνεχών επιπέδων. Οι ατέλειες αυτές, που προκαλούμε στο υλικό, έχουν ως συνέπεια την ευκολότερη σύνδεσή του με το υπόστρωμα, με αρνητικές συνέπειες στις ηλεκτρικές του ιδιότητες. Το γραφένιο έχει τη δυνατότητα να κάνει δεσμούς με το υπόστρωμα του SiO_2 ^{143,144} και για το λόγο αυτό η χρήση ενός ενδιάμεσου στρώματος hBN ήταν σχεδόν αναγκαία για τη βελτιστοποίηση των αποτελεσμάτων. Η διάταξη αυτή δημιουργήθηκε επάνω σε εύκαμπτο υπόστρωμα Kapton, το οποίο είναι γνωστό για τις εφαρμογές του στον τομέα των μικροηλεκτρονικών ¹⁴⁵. Η δυναμική που παρουσιάζει το υλικό αυτό οφείλεται κατά κύριο λόγο στην αντοχή του στη θερμοκρασία, με αποτέλεσμα να επιτρέπει τη θέρμανση των υλικών που βρίσκονται στην επιφάνειά του. Τέλος, στη διάταξη προστέθηκαν ωμικές επαφές Ag, οι οποίες τοποθετήθηκαν επάνω στο γραφένιο, με στόχο τη διενέργεια ηλεκτρικών μετρήσεων. Έτσι, λοιπόν η αρχιτεκτονική που χρησιμοποιήθηκε για τη διάταξη έχει τη δομή πυκνωτή και παρουσιάζεται σχηματικά στην Εικόνα 5.2.1.



Εικόνα 5.2.1: Απλοποιημένη σχηματική αναπαράσταση της δομής του πυκνωτή, ο οποίος θα χρησιμοποιηθεί ως αισθητήρας αφής. Η διάταξη αποτελείται από ένα στρώμα γραφενίου, ένα στρώμα hBN, 10 nm SiO_2 και 100 nm Al, τοποθετημένα επάνω σε εύκαμπτο υπόστρωμα Kapton.

Η συγκεκριμένη γεωμετρία υπάρχει στόχος να λειτουργήσει ως αισθητήρα αφής και πιο συγκεκριμένα να εμφανίζει απόκριση στην άσκηση κάποιας δύναμης στην επιφάνειά της. Η συνηθισμένη λειτουργία αυτών των διατάξεων βασίζεται στη δυνατότητα που έχει το διηλεκτρικό τους να συμπιέζεται. Ως αποτέλεσμα είναι η μείωση της απόστασης μεταξύ των δύο οπλισμών και συνεπώς η μεταβολή της χωρητικότητας, όπως περιγράφηκε και στο

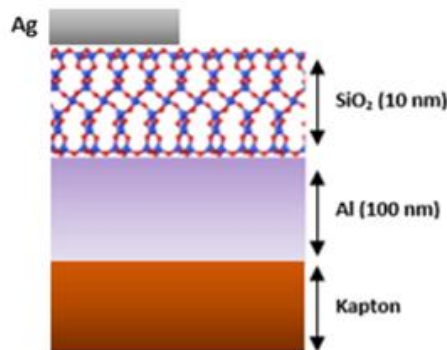
Κεφάλαιο 2. Παρόλα αυτά, η δομή που περιγράφεται στο Κεφάλαιο αυτό, δεν έχει τη δυνατότητα να φέρει τη συγκεκριμένη λειτουργία, λόγω της αδυναμίας του SiO_2 να συμπιεστεί, ως απόρροια της εφαρμογής κάποιας δύναμης στην επιφάνεια της διάταξης. Η λειτουργία του συγκεκριμένου αισθητήρα βασίζεται στις φυσικές ιδιότητες της ετεροδομής του γραφενίου με το hBN, όταν σε αυτήν εφαρμόζεται κάποια πίεση. Οι ιδιότητες αυτές έχουν μελετηθεί από υπολογισμούς πρώτων αρχών, μέσω της μεθόδου Ab Initio Molecular Dynamics και έχουν καταγραφεί στο Κεφάλαιο 7. Η κύρια λογική πίσω από τους συγκεκριμένους υπολογισμούς, λοιπόν, στηρίζεται στο γεγονός πως εάν εφαρμοστεί πίεση της τάξης μεγέθους των MPa στη διεπιφάνεια της ετεροδομής graphene/hBN, θα προκληθεί μείωση της απόστασης μεταξύ των δύο υλικών, η οποία θα επιφέρει μεταβολές στην πυκνότητα των καταστάσεων (Density of States ή αλλιώς DOS) του γραφενίου. Η παρατηρούμενη μεταβολή αφορά την εμφάνιση ενός ενεργειακού χάσματος (bandgap) στο DOS, με συνέπεια την αλλαγή των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του υλικού. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί εκ νέου πως η χρήση του γραφενίου γίνεται στον οπλισμό του πυκνωτή, ουσιαστικά αντικαθιστώντας κάποιο μέταλλο. Σύμφωνα με τα παραπάνω, έγινε προσπάθεια ανάπτυξης μίας δομής, η οποία θα κάνει χρήση της θεωρίας αυτής. Έτσι, η εφαρμογή πίεσης στην επιφάνεια του γραφενίου θα επιφέρει αλλαγές στη χωρητικότητα, λόγω της καταστροφής της φύσης της διάταξης ως πυκνωτή. Η εν λόγω καταστροφή δεν αφορά τη δομή, αλλά τις ηλεκτρικές ιδιότητες του γραφενίου, το οποίο λαμβάνει τη θέση οπλισμού. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο από τη βασική θεωρία του ηλεκτρομαγνητισμού, καθώς η φύση ενός πυκνωτή στηρίζεται στην ύπαρξη δύο μεταλλικών οπλισμών, ανάμεσα στους οποίους παρεμβάλλεται κάποιο διηλεκτρικό ²⁰.

Το μέγεθος των δομών που σχηματίστηκαν επιλέχθηκε να είναι περίπου 1 mm^2 και η δομή τους να είναι τετράγωνη. Σε πρώτο στάδιο το αλουμίνιο και το διοξείδιο του πυριτίου εναποτέθηκαν επάνω σε Kapton, σε συνθήκες καθαρού χώρου και έπειτα κάνοντας χρήση του donor της ενότητας 5.1.1 σχηματίστηκε ο άνω οπλισμός, σχήματος τετραγώνου και ακμής 1 mm , με χρήση της τεχνικής LIFT. Επιπλέον, ο άργυρος, εναποτίθεται και αυτός μέσω τεχνικής LIFT. Τα στάδια της κατασκευής θα παρουσιαστούν αναλυτικά στην παρακάτω υποενότητα.

Η συγκεκριμένη διάταξη φέρει δύο διηλεκτρικά σε σειρά. Το πρώτο είναι το SiO_2 , το οποίο έχει διηλεκτρική σταθερά ίση με $\epsilon = 3.8$ ¹⁴⁶, ενώ το δεύτερο είναι το hBN με $\epsilon = 3.29$ (monolayer)¹⁴⁷. Η εκτίμηση της τιμής της χωρητικότητας της διάταξης μπορεί να γίνει από σχετικά απλούς υπολογισμούς κάνοντας χρήση της Σχέσης 2.3.4 για πυκνωτές παραλλήλων πλακών. Στην περίπτωση μας, η ύπαρξη των δύο διηλεκτρικών μας υποχρεώνει για τους υπολογισμούς να αντιμετωπίσουμε τη δομή ως δύο πυκνωτές τοποθετημένους σε σειρά ¹⁴⁸. Κατά συνέπεια, ο υπολογισμός της γεωμετρικής χωρητικότητας, η οποία προκύπτει από τα διηλεκτρικά, γίνεται σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

$$\frac{1}{\text{Geometric Capacitance}} = \frac{1}{C_{hBN}} + \frac{1}{C_{SiO_2}} \quad (5.2.1)$$

Στον Πίνακα 5.2.1 φαίνονται οι τιμές της χωρητικότητας για τα επιμέρους τμήματα της διάταξης, καθώς και για τη γεωμετρική της χωρητικότητα. Αρχικά, σύμφωνα με τη σχέση 2.3.4, υπολογίστηκαν οι χωρητικότητες του hBN ή αλλιώς $C_{\text{θεωρητικό}}(hBN)$, και του SiO_2 , $C_{\text{θεωρητικό}}(SiO_2)$. Στη συνέχεια, αναγράφεται μία τιμή χωρητικότητας για το SiO_2 που προέκυψε από μετρήσεις σε ένα δείγμα αναφοράς, $C_{\text{Πειραματικό}}(SiO_2)$. Το δείγμα αυτό κατασκευάστηκε σε συνθήκες καθαρού χώρου και η δομή του αποτελείται από άργυρο στην κορυφή, SiO_2 , ενώ ως οπλισμός βάσης χρησιμοποιήθηκε αλουμίνιο. Η δομή αυτή επιλέχθηκε να κατασκευαστεί επάνω σε υπόστρωμα Kapton για να έχει τη μεγαλύτερη δυνατή ομοιότητα με τον αισθητήρα. Ουσιαστικά, έχει τη γεωμετρία του υπό μελέτη πυκνωτή, όμως δε διαθέτει γραφένιο και hBN. Η δομή της φαίνεται στην Εικόνα 5.2.2 και σκοπός της κατασκευής της ήταν η λήψη μετρήσεων για τη χωρητικότητα του SiO_2 . Η τιμή που προέκυψε ως μέσος όρος των μετρήσεων αναγράφεται στον πίνακα. Τέλος, στον Πίνακα 5.2.1 υπάρχουν δύο τιμές για τη συνολική γεωμετρική χωρητικότητα, υπολογισμένες σύμφωνα με τη σχέση 5.2.1, όπου η πρώτη αντιστοιχεί στην τιμή που προκύπτει χρησιμοποιώντας τη $C_{\text{θεωρητικό}}(SiO_2)$ και αναφέρεται ως $C_{\text{Γεωμετρική}}^*$, ενώ η δεύτερη σε εκείνη που κάνει χρήση του $C_{\text{Πειραματικό}}(SiO_2)$ και συμβολίζεται ως $C_{\text{Γεωμετρική}}$.



Εικόνα 5.2.2: Απλοποιημένη σχηματική αναπαράσταση της δομής πυκνωτή του δείγματος αναφοράς, ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη πειραματικών τιμών για τη χωρητικότητα του SiO_2 .

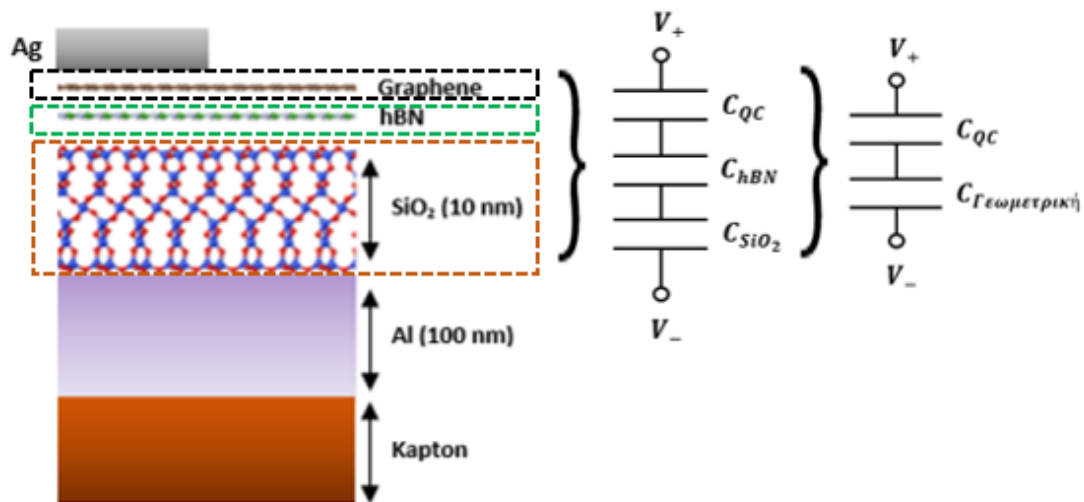
Δομή	Θεωρητική/Πειραματική	Χωρητικότητα (nF/cm ²)
hBN (monolayer)	Θεωρητική / $C_{\text{θεωρητικό}}(hBN)$	8830
SiO_2 (10 nm)	Θεωρητική / $C_{\text{θεωρητικό}}(SiO_2)$	336.0
SiO_2 (10 nm)	Πειραματική / $C_{\text{Πειραματικό}}(SiO_2)$	22.8 ± 0.1
Γεωμετρική Χωρητικότητα	Θεωρητική / $C_{\text{Γεωμετρική}}^*$	324.0
Γεωμετρική Χωρητικότητα	Πειραματική / $C_{\text{Γεωμετρική}}$	22.7 ± 0.1

Πίνακας 5.2.1: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα των τιμών της γεωμετρικής χωρητικότητας που προέκυψαν από υπολογισμούς και μετρήσεις.

Εκτός όμως, από τη γεωμετρική χωρητικότητα της διάταξης, για την οποία ευθύνονται τα διηλεκτρικά, χρειάζεται να λάβουμε υπόψη και την «Κβαντική χωρητικότητα» του γραφενίου ή αλλιώς «Quantum Capacitance». Η συγκεκριμένη έννοια συναντάται στη βιβλιογραφία και τα τελευταία χρόνια γίνονται διαρκείς προσπάθειες για τον υπολογισμό και τη μέτρησή της. Ουσιαστικά, αφορά το φορτίο που μπορεί να αποθηκευτεί εντός του DOS του γραφενίου σε συνάρτηση με τις μεταβολές του δυναμικού που εφαρμόζουμε¹⁴⁸. Οι τιμές που λαμβάνει η χωρητικότητα αυτή είναι σημαντικές και η συμπεριφορά της επηρεάζει τις διατάξεις στις οποίες εμφανίζεται. Στο Κεφάλαιο 6 γίνεται αναλυτική περιγραφή της, μέσω της θεωρίας συναρτησιοειδούς πυκνότητας. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τους υπολογισμούς χρησιμοποιούνται στο παρόν κεφάλαιο, με στόχο την εκτίμηση της χωρητικότητας των υπό κατασκευή αισθητήρων. Σύμφωνα με τη θεωρία, η Κβαντική Χωρητικότητα μπορεί να θεωρηθεί πως δημιουργεί έναν επιπλέον πυκνωτή, ο οποίος τοποθετείται στο κύκλωμα σε σειρά με τη γεωμετρική¹⁴⁸, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 5.2.3. Έτσι, λοιπόν, για την εισαγωγή της στη συνολική χωρητικότητα της διάταξης χρειάζεται να χρησιμοποιηθεί η ακόλουθη σχέση:

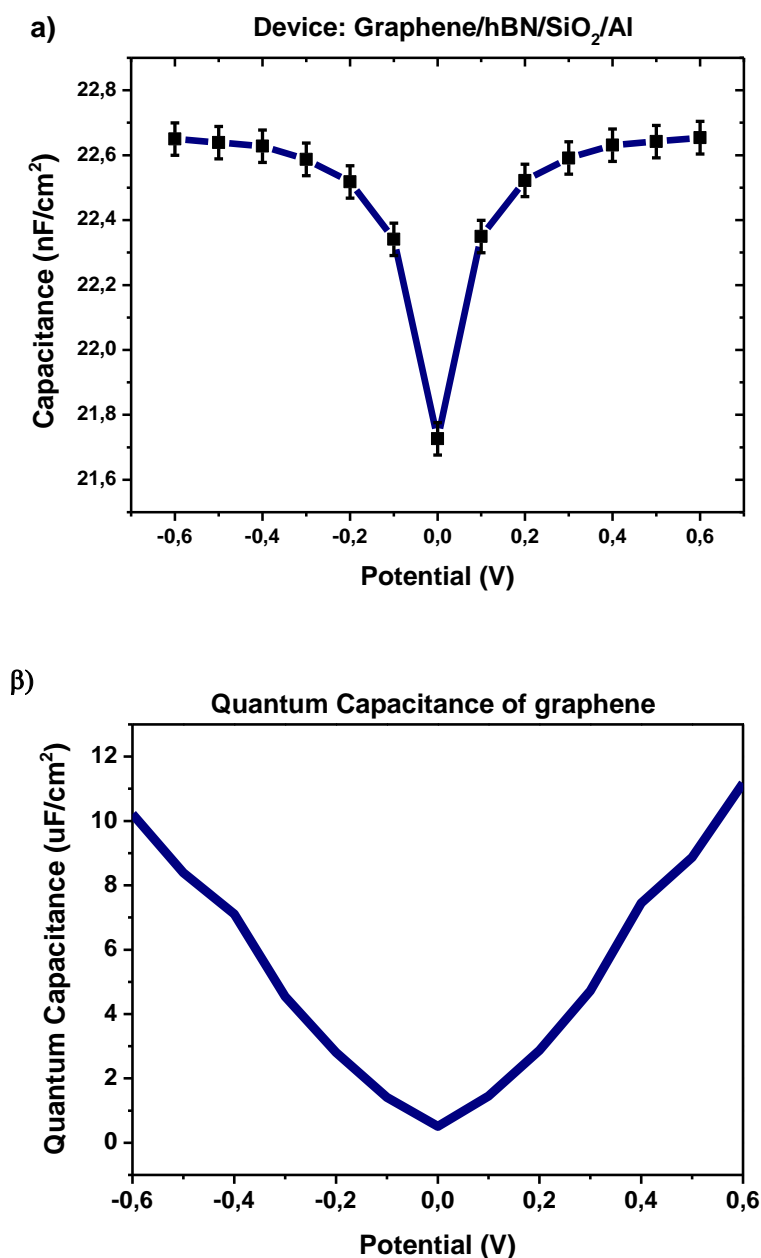
$$\frac{1}{C_{Total}} = \frac{1}{C_{Γεωμετρική}} + \frac{1}{C_{QC}} \quad (5.2.2)$$

Όπου C_{Total} είναι η συνολική χωρητικότητα της διάταξης, $C_{Γεωμετρική}$ είναι η γεωμετρική χωρητικότητα και C_{QC} είναι η κβαντική χωρητικότητα.



Εικόνα 5.2.3: Απλοποιημένη μορφή του πυκνωτή για την αναπαράσταση της κβαντικής και της γεωμετρικής χωρητικότητας ως πυκνωτές τοποθετημένοι σε σειρά.

Στην Εικόνα 5.2.4 παρουσιάζεται η μορφή της συνολικής χωρητικότητας της διάταξης. Για τον υπολογισμό της έχουν χρησιμοποιηθεί η κβαντική χωρητικότητα του γραφενίου, η οποία έχει υπολογιστεί στο Κεφάλαιο 6, η θεωρητική τιμή της χωρητικότητας που εισάγει το monolayer του hBN, καθώς επίσης και η μετρούμενη τιμή της χωρητικότητας των 10 nm του SiO₂. Ο λόγος που δε χρησιμοποιήθηκε το θεωρητικό αποτέλεσμα για το οξείδιο του πυριτίου είναι η μεγάλη απόκλιση ανάμεσα στις δύο αυτές τιμές.



Εικόνα 5.2.4: α) Η συνολική χωρητικότητα της διάταξης του πυκνωτή. Σε αυτήν υπεισέρχονται η κβαντική χωρητικότητα, η θεωρητική χωρητικότητα του hBN και η πειραματική χωρητικότητα του SiO₂. β) Η κβαντική χωρητικότητα του γραφενίου, υπολογισμένη μέσω DFT. Η αναλυτική μέθοδος υπολογισμού υπάρχει καταγεγραμμένη στο Κεφάλαιο 6.

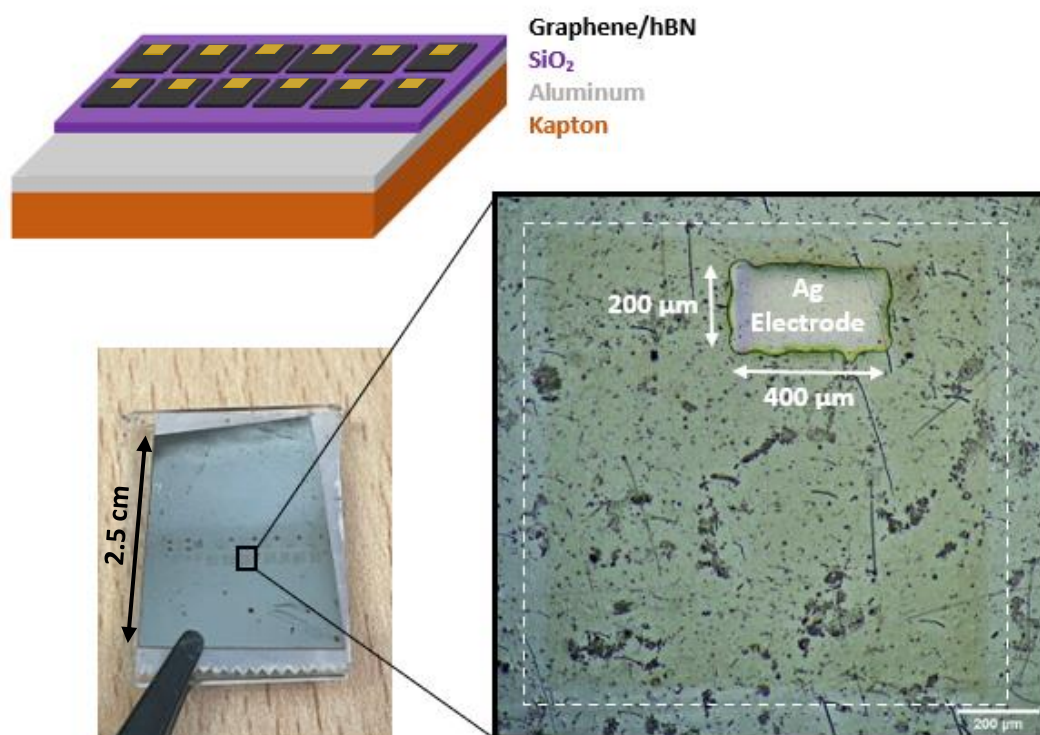
Όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.2.4.α οι τιμές που μπορεί να λάβει η συνολική χωρητικότητα του πυκνωτή κυμαίνονται από $(21.7 \pm 0.1) \text{ nF/cm}^2$ έως και $(22.7 \pm 0.1) \text{ nF/cm}^2$, για υπολογισμούς από $-0,6\text{V}$ έως 0.6V . Κατά τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό της διάταξης, στην επόμενη ενότητα, αναμένουμε να παρατηρήσουμε μία μεταβολή στην τιμή της χωρητικότητας σε συνάρτηση με το δυναμικό. Η συμπεριφορά αυτή δεν είναι συνήθης για έναν πυκνωτή παραλλήλων πλακών, ο οποίος συνήθως διατηρεί σταθερές τιμές χωρητικότητας. Η εισαγωγή του Quantum Capacitance, το οποίο φαίνεται στην Εικόνα 5.2.4.β, είναι που συνεισφέρει ως προς την κατεύθυνση αυτή.

5.2.2 Εκτύπωση Graphene/hBN σε διατάξεις αισθητήρων αφής

Στο κεφάλαιο 5.1 έχει γίνει αναλυτική μελέτη των συνθηκών που απαιτούνται για την εκτύπωση της ετεροδομής graphene/hBN, μέσω της τεχνικής LIFT. Μάλιστα, έγινε επιτυχημένη μεταφορά σε υποστρώματα SiO_2 και κατασκευή μεγάλων και συνεχόμενων επιφανειών. Στη συγκεκριμένη ενότητα παρουσιάζεται η διαδικασία κατασκευής αισθητήρα αφής τύπου χωρητικότητας, κάνοντας χρήση του πυκνωτή που αναφέρθηκε στην ενότητα 5.2.1. Συγκεκριμένα, για την εκτύπωση της ετεροδομής έγινε χρήση μειωμένης πίεσης περίπου 1mbar, η χρήση του οποίου έχει αναφερθεί παραπάνω πως είναι απαραίτητη. Επιπλέον, η πυκνότητα της ενέργειας που χρησιμοποιήθηκε είναι 115 mJ/cm^2 , όπως αναφέρεται στην ενότητα 5.1.2. Λόγω της ανάγκης για επαναληψιμότητα των μετρήσεων, οι οποίες παρουσιάζονται παρακάτω, κατασκευάστηκε η διάταξη της ακόλουθης εικόνας, στην οποία τοποθετήθηκαν είκοσι αισθητήρες. Μία σχηματική αναπαράσταση της διάταξης, καθώς και μία φωτογραφία παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.2.5. Η δομή όπως εξηγήθηκε προηγουμένως αποτελείται από ένα υπόστρωμα Kapton, στο οποίο έχουν εναποτεθεί με σειρά 100 nm Al και 10 nm SiO_2 . Επάνω από το γραφένιο υπήρξε η ανάγκη δημιουργίας ωμικών επαφών, οι οποίες δημιουργήθηκαν με LIFT μελανιού νανοσωματιδίων Ag. Η συγκεκριμένη διαδικασία αναφέρεται αναλυτικά στα άρθρα των M. Makrygianni et al.¹⁴⁹ και I. Theodorakos et al.¹⁵⁰ και δεν εξηγείται περαιτέρω καθώς δεν ενδιαφέρει την εν λόγω μεταπτυχιακή εργασία.

Για την κατασκευή καθενός εκ των αισθητήρων χρειάστηκαν εννιακόσια pixels ετεροδομής graphene/hBN. Η μεταφορά του υλικού έγινε με τρόπο τέτοιο ώστε να σχηματιστεί ενιαία επιφάνεια σχήματος τετραγώνου και ακμής περίπου 1 mm. Το κάθε μοναδιαίο τμήμα της μεταφερόμενης ετεροδομής έχει μέγεθος $40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$. Στις εικόνες που ακολουθούν υπάρχει δυνατότητα να διακριθούν και τα ηλεκτρόδια Ag, τα οποία φαίνεται πως δεν επηρεάζουν το στρώμα των δισδιάστατων υλικών. Όπως αναφέρεται και στη βιβλιογραφία, για να γίνει αγωγίμο το μελάνι των μεταλλικών νανοσωματιδίων, έπειτα από τη μεταφορά του, απαιτεί τη θέρμανσή του. Στην περίπτωση της συγκεκριμένη μεταπτυχιακής εργασίας το

γεγονός αυτό επιτεύχθηκε με ακτινοβόληση του υλικού με μεγάλης πυκνότητας ενέργειας ακτινοβολία laser. Οι θερμοκρασίες που αναφέρεται πως αναπτύσσονται κατά τη διαδικασία είναι ιδιαίτερα υψηλές. Παρόλα αυτά, από τις εικόνες οπτικής και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, καθώς και από τους ηλεκτρικούς χαρακτηρισμούς της επόμενης ενότητας, το δείγμα φαίνεται

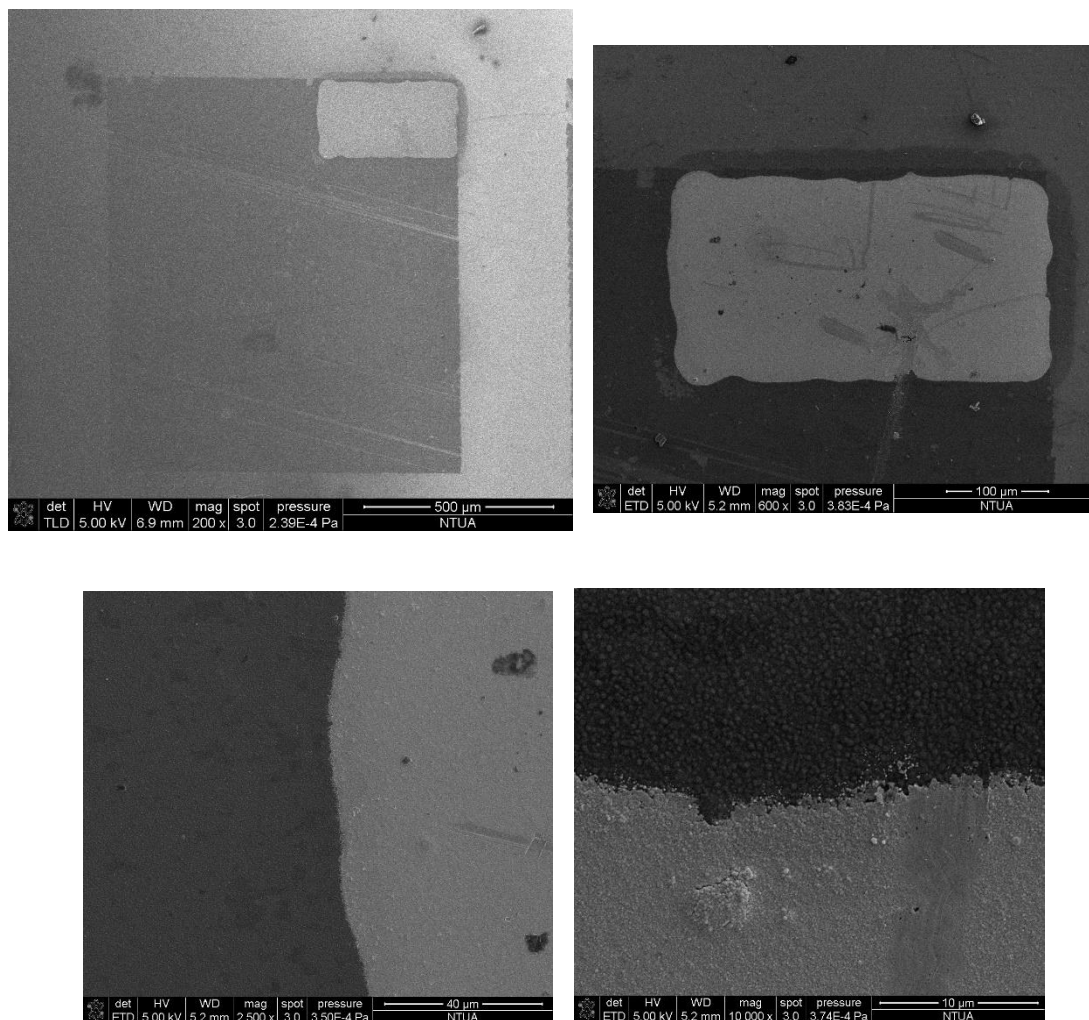


να διατηρεί την ακεραιότητά του.

Εικόνα 5.2.5: α) Απλοποιημένη αναπαράσταση της διάταξης που δημιουργήθηκε. β) Φωτογραφία του πραγματικού μεγέθους της διάταξης. γ) Απεικόνιση ενός εκ των πυκνωτών μέσω οπτικής μικροσκοπίας.

Στην Εικόνα 5.2.6 φαίνεται ο χαρακτηρισμός που έχει πραγματοποιηθεί για τους συγκεκριμένους αισθητήρες, μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Συγκεκριμένα μπορούμε να διακρίνομε την ποιότητα της μεταφοράς της ετεροδομής. Αν και κάθε πυκνωτής αποτελείται από ένα πλήθος εννιακοσίων μοναδιαίων τμημάτων δισδιάστατων υλικών, παρατηρείται σημαντική ομοιομορφία στο εκτυπωμένο στρώμα. Εντός της επιφάνειας του οπλισμού εμφανίζονται κάποιες γραμμές, οι οποίες παραπέμπουν σε ασυνέχειες, για τις οποίες είναι πολύ πιθανό να ευθύνεται το υπόστρωμα το δότη ή εκείνο το αποδέκτη. Επίσης, ιδιαίτερη σημασία έχει η παρατήρηση των θερμικών αποτελεσμάτων που έχει επιφέρει η δημιουργία των ηλεκτροδίων Ag μέσω της τεχνικής LIFT. Μπορούμε να παρατηρήσουμε οπτική αντίθεση στην περιοχή γύρω από το ηλεκτρόδιο, η οποία παραπέμπει σε καταστροφή του υποστρώματος. Η αλλαγή αυτή είναι έντονη για το SiO₂, δηλώνοντας έτσι ορισμένης κλίμακας καταστροφή του υλικού. Παρόλα αυτά, σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις, όπου και μπορεί να παρατηρηθεί η επιφάνεια του γραφενίου, δεν είναι δυνατή η παρατήρηση κάποιας διαφοράς στην κλίμακα του

γκρι. Πιθανώς το γραφένιο να μην έχει επηρεαστεί από τις αρκετά υψηλές θερμοκρασίες που εμφανίζονται κατά την προσπάθεια να γίνει αγωγίμος ο άργυρος. Από τη θεωρία το γραφένιο εμφανίζει πολύ μεγάλη ικανότητα διάχυσης της θερμότητας στην επιφάνειά του ¹⁵¹. Το γεγονός λοιπόν, πως επιτυγχάνεται η εκτύπωση μεγάλης και ενιαίας επιφάνειας πιθανώς συνεισφέρει στη διάχυση της θερμότητας και τη διατήρηση της δομής του υλικού.



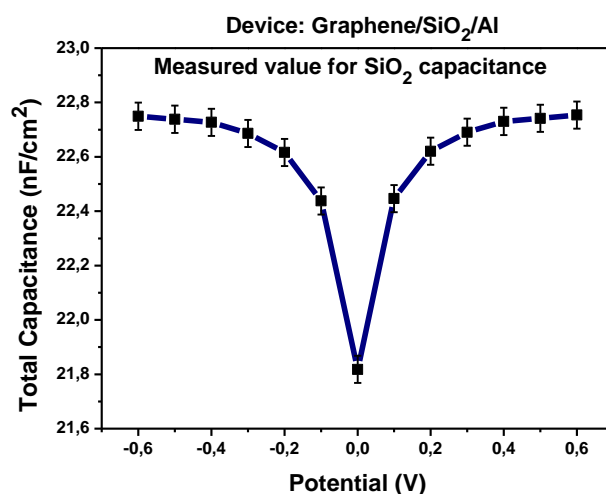
Εικόνα 5.2.6: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας του αισθητήρα. α) Απεικόνιση ενός ολόκληρου πυκνωτή. β) Μεγέθυνση στην περιοχή που τοποθετήθηκε το ηλεκτρόδιο Ag. γ) Μεγέθυνση στις ακμές του ηλεκτροδίου για παρατήρηση των θερμικών αποτελεσμάτων στο γραφένιο.

Στο κεφάλαιο που ακολουθεί θα γίνει αναλυτικός χαρακτηρισμός των αισθητήρων, μέσω ηλεκτρικών μετρήσεων και θα προσδιοριστεί η απόκριση που εμφανίζουν στην εφαρμογή πίεσης. Επίσης, θα γίνει περιγραφή της διαδικασίας με την οποία γίνεται η άσκηση πίεσης στον οπλισμό.

5.2.3 Κατασκευή πυκνωτών γραφενίου χωρίς hBN

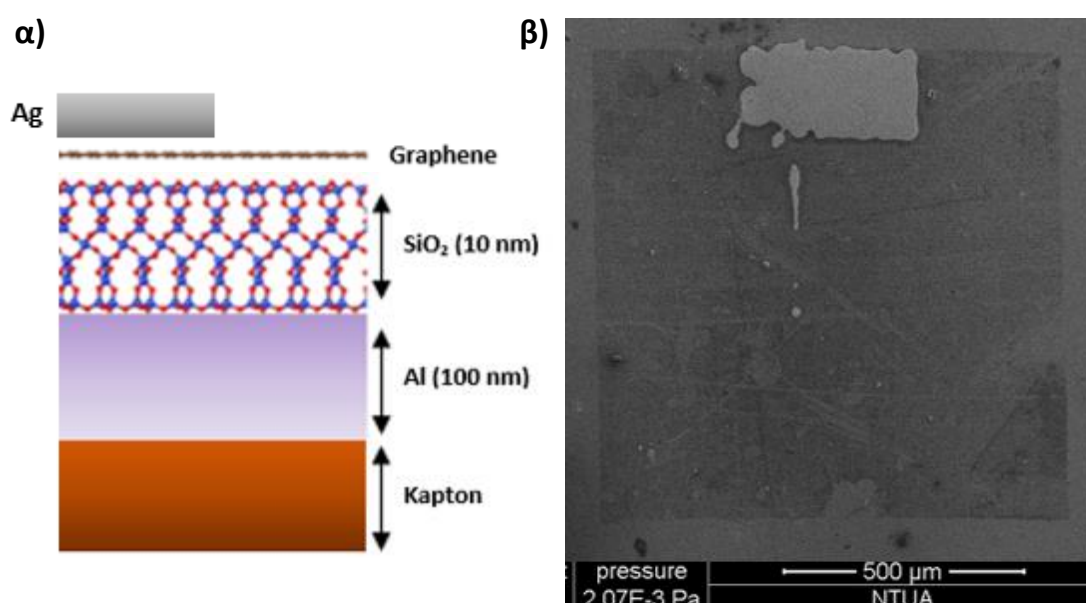
Με βάση τα όσα αναγράφονται παραπάνω, επιλέχθηκε να γίνει η κατασκευή ορισμένων πυκνωτών όμοιας γεωμετρίας με εκείνης που έχει παρουσιαστεί στις προηγούμενες παραγράφους, στους οποίους όμως δεν έγινε χρήση του hBN. Οι συγκεκριμένες διατάξεις κατασκευάστηκαν σύμφωνα με τα αποτελέσματα της Ενότητας 5.1.4. Επομένως, γίνεται χρήση ενός δότη, ο οποίος φέρει μόνο γραφένιο, τοποθετημένο σε DRL 50 nm Ni, σε υπόστρωμα από Quartz. Ο αποδέκτης είναι το ίδιο υπόστρωμα, στο οποίο έχουν εκτυπωθεί και οι πυκνωτές της δομής Graphene/hBN/SiO₂/Al, δηλαδή αποτελείται από 10 nm διοξειδίου του πυριτίου, τοποθετημένα επάνω σε 100 nm Al, τα οποία με τη σειρά τους βρίσκονται σε εύκαμπτο υπόστρωμα Karton. Οι διατάξεις επιλέχθηκε να κατασκευαστούν και εκείνες με τη μέθοδο της ψηφιακής εκτύπωσης μέσω LIFT. Υλοποιήθηκαν δομές εμβαδού ίσου με 1 mm², ενώ η γεωμετρία της διάταξης ακολουθεί τη σειρά Graphene/SiO₂/Al. Απώτερος στόχος είναι η παρατήρηση της συνεισφοράς του hBN στη χωρητικότητα της διάταξης, καθώς επίσης και στη σταθερότητά της έπειτα από διαδοχικούς κύκλους μετρήσεων.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, το γραφένιο φέρει την ιδιότητα της κβαντικής χωρητικότητας, επομένως είναι υποχρεωτικό να τη λάβουμε υπόψιν. Έτσι, λοιπόν, κάνοντας χρήση της σχέσης 5.2.2 μπορούμε να εξάγουμε μία θεωρητική τιμή για τη χωρητικότητα της διάταξης, όπου η κβαντική χωρητικότητα του γραφενίου και η γεωμετρική χωρητικότητα του οξειδίου τοποθετούνται σε παράλληλη σύνδεση. Από τους υπολογισμούς, οι οποίοι παρουσιάζονται στη γραφική παράσταση της Εικόνας 5.2.7, γίνεται κατανοητό πως οι αναμενόμενες τιμές κυμαίνονται ανέμεσα σε (22.8 ± 0.1) nF/cm² και (21.8 ± 0.1) nF/cm². Οι συγκεκριμένες είναι αντίστοιχες με εκείνες που εμφανίζουν οι πυκνωτές που φέρουν hBN, γεγονός που οφείλεται στην σύνδεση των χωρητικοτήτων σε σειρά. Στους υπολογισμούς έγινε χρήση της χωρητικότητας του οξειδίου που έχει μετρηθεί στην παραπάνω υποενότητα.



Εικόνα 5.2.7: α) Η συνολική χωρητικότητα της διάταξης του πυκνωτή Graphene/hBN/SiO₂/Al. Σε αυτήν υπεισέρχονται η κβαντική χωρητικότητα, και η πειραματική χωρητικότητα του SiO₂.

Στην Εικόνα 5.2.8 φαίνεται ο χαρακτηρισμός που έχει πραγματοποιηθεί για τους συγκεκριμένους πυκνωτές, μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Συγκεκριμένα μπορούμε να διακρίνουμε την ποιότητα της κατασκευής της διάταξης. Ο κάθε πυκνωτής αποτελείται από ένα πλήθος εννιακοσίων μοναδιαίων τμημάτων δισδιάστατων υλικών, το καθένα από τα οποία είναι τετράγωνο και έχει μέγεθος 40 μm x 40 μm. Παρατηρείται σημαντική ομοιομορφία στο εκτυπωμένο στρώμα, αν και σε πολλά σημεία είναι φανερά τα μοναδιαία τμήματα που το αποτελούν. Για τη διενέργεια ηλεκτρικών μετρήσεων έγινε εφαρμογή ενός ηλεκτροδίου αργύρου, ίδιο με εκείνου που παρουσιάστηκε και στην Ενότητα 5.2.2. Εντός της επιφάνειας του οπλισμού εμφανίζονται κάποιες ασυνέχειες, για τις οποίες ευθύνεται το υπόστρωμα το δότη. Τα θερμικά αποτελέσματα που φαίνεται να επιφέρει η εκτύπωση του ηλεκτροδίου επάνω από το γραφένιο είναι αντίστοιχα με εκείνα που παρατηρήθηκαν και στην προηγούμενη υποενότητα.

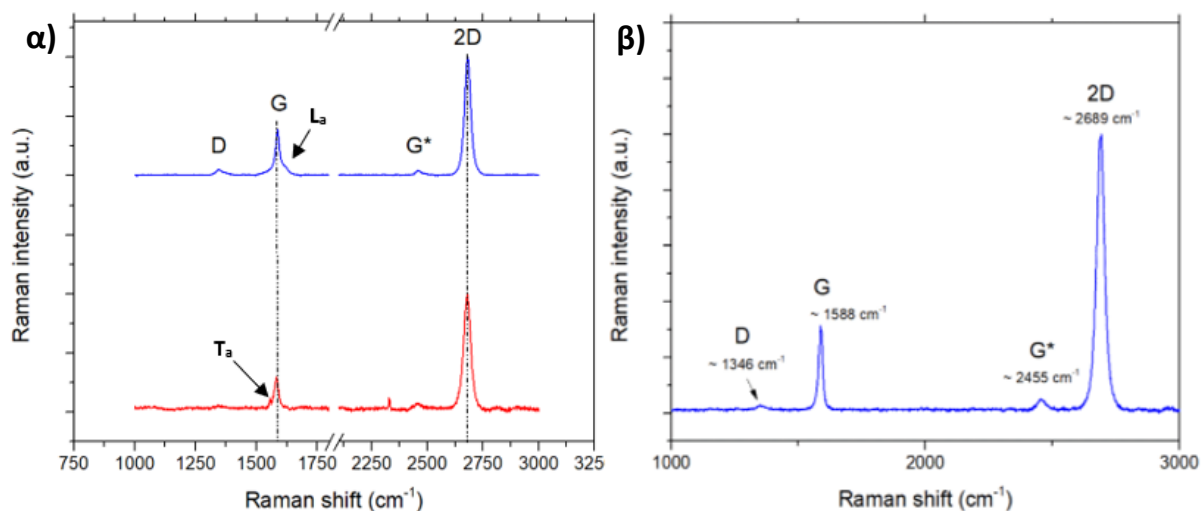


Εικόνα 5.2.8: α) Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης του πυκνωτή που δε φέρει hBN. β) Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας του εν λόγω πυκνωτή.

5.3 Χαρακτηρισμός δομών και αισθητήρων

5.3.1 Χαρακτηρισμός αποτελεσμάτων μέσω φασματοσκοπίας RAMAN

Οι μεταφορές που πραγματοποιήθηκαν στις προηγούμενες ενότητες μελετήθηκαν αναλυτικά ως προς την ποιότητα και την ακεραιότητα των υλικών επάνω στο υπόστρωμα του αποδέκτη. Μία συνηθισμένη μέθοδος χαρακτηρισμού υλικών, όπως το γραφένιο και το hBN, είναι η φασματοσκοπία RAMAN. Αποτελέσματα των συγκεκριμένων πειραμάτων φαίνονται στην Εικόνα 5.3.1. Από το συγκεκριμένο χαρακτηρισμό μπορούμε να εξάγουμε με βεβαιότητα το αποτέλεσμα πως η μεταφορά του γραφενίου, μέσω του LIFT, το διατηρεί ακέραιο χωρίς τη δημιουργία ατελειών στο πλέγμα του. Επίσης, επιβεβαιώνουμε τη μεταφορά μονοστρωματικού επιπέδου γραφενίου, μέσω των χαρακτηριστικών λόγων των κορυφών του φάσματος, όπως αναλύεται στη συνέχεια. Στην Εικόνα 5.3.1.α έχει γίνει χαρακτηρισμός για την ετεροδομή Graphene/hBN, ενώ στην Εικόνα 5.3.1.β για το γραφένιο των Ενότητων 5.1.4 και 5.2.3.



Εικόνα 5.3.1: α) Φάσμα RAMAN της ετεροδομής graphene/hBN για το υπόστρωμα του δότη (μπλε) και για το υπόστρωμα του αποδέκτη (κόκκινο). β) Φάσμα RAMAN του γραφενίου στο υπόστρωμα του αποδέκτη.

Από τη βιβλιογραφία είναι γνωστό πως οι σχετικές εντάσεις των χαρακτηριστικών κορυφών D, G, 2D, στο φάσμα RAMAN του γραφενίου, μπορούν να προσφέρουν μία εκτίμηση για το πλήθος των στρωμάτων που έχουν εναποτεθεί και τη συγκέντρωση των ατελειών. Ειδικότερα, η ένταση της κορυφής 2D σε σχέση με τη D δίνει πληροφορία για το πλήθος των φύλλων του γραφενίου, ενώ η D προσφέρει πληροφορίες και για την παρουσία ατελειών στο πλέγμα. Στη γραφική παράσταση της Εικόνας 5.3.1 ο λόγος I_{2D}/I_G υπολογίστηκε ίσος με 3.3, γεγονός που μας επιβεβαιώνει την ύπαρξη monolayer γραφενίου (συνήθως για μονό φύλλο >2). Αξίζει να σημειωθεί πως στο φάσμα του δότη (γραφένιο/Ni/Quartz) ο αντίστοιχος λόγος προκύπτει περίπου ίσος με 3.8. Η θέση της κορυφής G βρίσκεται στα 1588.30 cm^{-1} και εμφανίζει εύρος Full Width at Half Maximum (FWHM) περίπου 12.25 cm^{-1} , ενώ η κορυφή 2D εμφανίζεται στη θέση 2689.77 cm^{-1} , με FWHM 27.56 cm^{-1} .

Η κορυφή G^* εμφανίζεται για 2455 cm^{-1} και η προέλευσή της οφείλεται στο συνδυασμό διαμηκών ακουστικών και εγκάρσιων οπτικών φωνονίων, εντός του επιπέδου του γραφενίου. Η συχνότητα της εν λόγω κορυφής μετατοπίζεται προς μικρότερες τιμές, εξαρτώμενη από το πλήθος των επιπέδων που αποτελούν το γραφένιο. Το σχήμα της κορυφής αυτής συνήθως είναι αρκετά αιχμηρό για το monolayer, όμως η χαμηλή αναλογία σήματος προς θόρυβο δεν επιτρέπει πολλές φορές την επιβεβαίωση της ύπαρξης μονού επιπέδου γραφενίου, όπως συμβαίνει και στην εν λόγω περίπτωση.

Μέσω του χαρακτηρισμού, με τη μέθοδο RAMAN, κατέστη δυνατή η επιβεβαίωση της ύπαρξης του hBN και συνεπώς της μεταφοράς του μαζί με το γραφένιο. Στα φάσματα της παραπάνω εικόνας δεν είναι αντιληπτή η κορυφή του hBN, που εμφανίζεται στα 1366 cm^{-1} , γεγονός που οφείλεται στην επικάλυψή της από την D κορυφή του γραφενίου (1346 cm^{-1}). Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 4, η ένταση της συγκεκριμένης κορυφής του hBN είναι αρκετά χαμηλή, γεγονός που συχνά δεν επιτρέπει την παρατήρησή της σε ετεροδομή με γραφένιο. Παρόλα αυτά, είναι δυνατή η παρατήρηση της ύπαρξης δύο όμων στα φάσματα της ετεροδομής, οι οποίοι δεν παρατηρούνται στα φάσματα του γραφενίου. Πιο συγκεκριμένα, στη βάση της κορυφής G παρατηρούνται διαπλατύνσεις. Στις συγκεκριμένες θέσεις, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, εμφανίζονται οι κορυφές L_a και T_a , οι οποίες οφείλονται στην αλληλεπίδραση των δύο υλικών, καθώς επίσης εξαρτώνται και από τη μεταξύ τους γωνία ¹⁵². Συμπεραίνουμε, λοιπόν, πως μπορούμε να επιβεβαιώσουμε την ύπαρξη του hBN, μέσω της αλληλεπίδρασής του με το γραφένιο.

5.3.2 Μέτρηση sheet resistance σε εκτυπωμένο γραφένιο με LIFT

Μία πηγή ρεύματος προκαλεί αύξηση του λογαριθμικού δυναμικού σε ένα φύλλο άπειρων διαστάσεων ¹⁵³:

$$\varphi - \varphi_0 = -\frac{I\rho_s}{2\pi} \ln r \quad (5.3.1)$$

Όπου το φ είναι το δυναμικό, I είναι το ρεύμα, ρ_s είναι η αντίσταση του φύλλου (sheet resistance) του γραφενίου και r είναι η απόσταση από την πηγή του ρεύματος. Πρακτικά το δυναμικό για ένα δίπολο (+ πηγή και - πηγή) γίνεται:

$$\varphi - \varphi_0 = -\frac{I\rho_s}{2\pi} \ln \frac{r_1}{r_2} \quad (5.3.2)$$

Για την περίπτωση μίας μέτρησης Four-Point Probe τα δύο εξωτερικά (ρεύμα) σημεία παριστάνουν το δίπολο. Έτσι, το δυναμικό διαφέρει μεταξύ δύο εσωτερικών σημείων και για το άπειρο φύλλο έχουμε:

$$\Delta\varphi = V = \frac{I\rho_s}{\pi} \ln 2 \quad (5.3.3)$$

(περιλαμβάνονται μόνο ίσες αποστάσεις μεταξύ των εξωτερικών σημείων)¹⁵³. Συνεπώς, η αντίσταση του φύλλου ορίζεται ως:

$$\rho_s = \frac{V}{I} \frac{\pi}{\ln 2} = \frac{V}{I} 4.5324 \dots \quad (5.3.2)$$

Συνεπώς, η διαδικασία πραγματοποιήθηκε με χρήση τεσσάρων ακίδων, οι οποίες προσαρμόστηκαν σε ίσες αποστάσεις μεταξύ τους, στην επιφάνεια της ετεροδομής graphene/hBN, ακμής 1mm. Οι τιμές που προέκυψαν από τις συγκεκριμένες μετρήσεις αναγράφονται στον ακόλουθο πίνακα. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ένα στρώμα ετεροδομής γραφενίου με hBN, τα οποία τοποθετήθηκαν επάνω σε υπόστρωμα SiO₂. Σύμφωνα πειραματικές μετρήσεις της βιβλιογραφίας, οι τιμές που λαμβάνει η αντίσταση ενός φύλλου γραφενίου κυμαίνονται περίπου από 650 Ω/sq, εάν αυτό βρίσκεται κάτω από ωμικές επαφές, ενώ σε αντίθετη περίπτωση τα αποτελέσματα αγγίζουν περίπου έως και την τιμή των 1800 Ω/sq¹⁵⁴. Το συμπέρασμα από τα παρακάτω αποτελέσματα είναι πως το εκτυπωμένο φύλλο ετεροδομής, παρά το γεγονός πως αποτελείται από εννιακόσια ξεχωριστά τμήματα (pixels), παρουσιάζει ιδιαίτερα καλή sheet resistance, με μέση τιμή ίση με $(1.4 \pm 0.2)10^3 \Omega/sq$. Συνέπεια αυτού, είναι να μπορούμε να θεωρήσουμε πως οι ακμές των pixels έρχονται σε επαφή με τέτοιον τρόπο, ώστε να δημιουργούν ένα ενιαίο στρώμα υλικού, το οποίο μάλιστα εμφανίζει ηλεκτρική συμπεριφορά ανάλογη με εκείνη συμπαγών φύλλων γραφενίου, που έχουν μεταφερθεί με κλασικούς τρόπους, διατηρώντας παράλληλα την ακεραιότητά τους.

Ρεύμα (A)	Δυναμικό (mV)	Sheet Resistance (Ω/sq)
$1 \cdot 10^{-4}$	0.21	951.80
$1 \cdot 10^{-6}$	0.65	2946.06
$2 \cdot 10^{-6}$	0.45	1019.79
$2 \cdot 10^{-6}$	0.80	1812.96
$3 \cdot 10^{-6}$	0.95	1042.45
$3 \cdot 10^{-6}$	0.69	1435.26
$4 \cdot 10^{-6}$	0.93	1053.78
$5 \cdot 10^{-6}$	1.16	1051.58
Μέση τιμή		$(1.4 \pm 0.2)10^3$

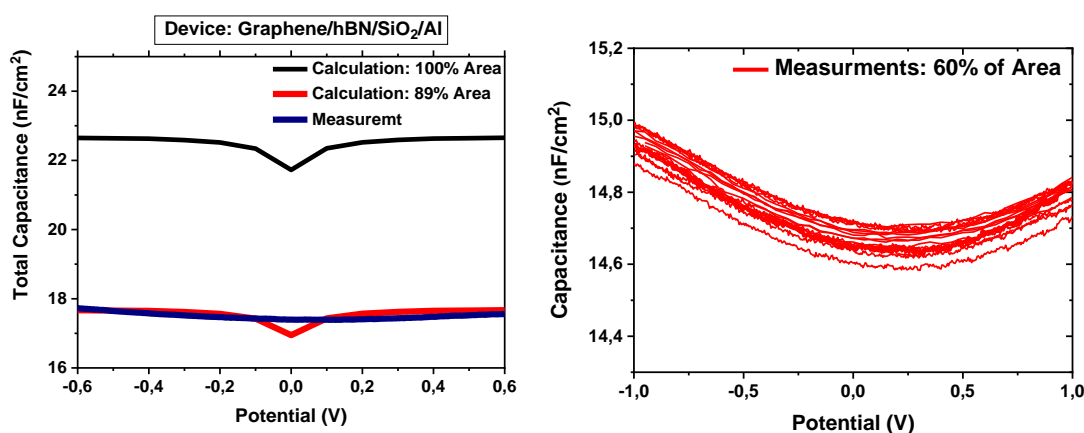
Πίνακας 5.3.1: Αποτελέσματα μετρήσεων sheet resistance φύλλου γραφενίου επάνω σε υπόστρωμα SiO₂. Η μεταφορά του γραφενίου έχει γίνει μέσω της μεθόδου ψηφιακής εκτύπωσης LIFT της ετεροδομής graphene/hBN. Χρησιμοποιήθηκαν εννιακόσια pixels για το σχηματισμό επιφάνειας τετράγωνου σχήματος και ακμής 1 mm.

Αξίζει να σημειωθεί πως για εφαρμογή περισσότερων κύκλων μετρήσεων ή για μεγαλύτερες τιμές διαφοράς δυναμικού, οι διατάξεις καταστρέφονταν. Το γεγονός αυτό γινόταν αντιληπτό μέσω της παρατήρησης της αλλαγής στην αντίσταση του υλικού. Πιο συγκεκριμένα, φάνηκε

πως για αύξηση του δυναμικού οι μετρούμενες τιμές του ρεύματος μηδενίζονταν, γεγονός που φανέρωνε την καταστροφή του γραφενίου.

5.3.3 Ηλεκτρικές μετρήσεις χαρακτηρισμού του πυκνωτή γραφενίου

Σε συνέχεια της διαδικασίας χαρακτηρισμού των διατάξεων που κατασκευάστηκαν στο πλαίσιο αυτής της μεταπτυχιακής εργασίας, έγινε η επιλογή να μελετηθεί η συμπεριφορά των πυκνωτών της δομής Graphene/hBN/SiO₂/Al. Η γεωμετρία τους και ο λόγος της επιλογής των επιμέρους υλικών αναλύεται στο Κεφάλαιο 5.2. Στην παρούσα ενότητα γίνεται προσπάθεια μελέτης των ηλεκτρικών ιδιοτήτων της διάταξης και της αντοχής της κατά την εφαρμογή διαφοράς δυναμικού στα άκρα της. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις Ρεύματος-Τάσης (I-V), ώστε να γίνει προσπάθεια να μελετηθούν οι τιμές διαφοράς δυναμικού, οι οποίες επιφέρουν κατάρρευση της διάταξης. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις χωρητικότητας, ώστε να παρατηρηθεί η ικανότητα του πυκνωτή να αποθηκεύσει φορτίο και το κατά πόσο μπορεί να ταυτιστούν οι τιμές αυτές με τις θεωρητικά αναμενόμενες. Τέλος, έγινε έλεγχος της αντοχής του για εφαρμογή διαδοχικών κύκλων μετρήσεων, με στόχο τη παρατήρηση των ορίων της διάταξης.



Εικόνα 5.3.2: α) Αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων χωρητικότητας σε σύγκριση με τη θεωρητικά αναμενόμενη τιμή. β) Παρουσίαση της συμπεριφοράς του πυκνωτή για έναν κύκλο διαδοχικών μετρήσεων. Στη συγκεκριμένη περίπτωση η διάταξη φαίνεται φέρει έναν οπλισμό με ενεργό εμβαδόν περίπου στο 35 % της συνολικής επιφάνειας του εναποτεθειμένου 2D.

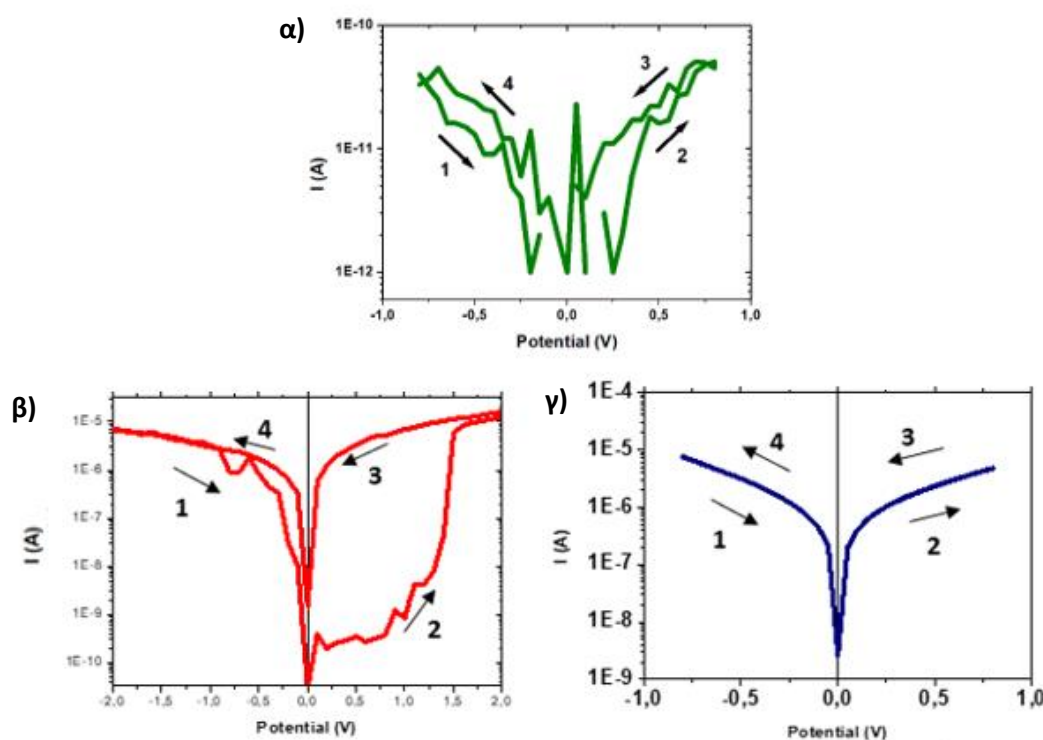
Όπως αναλύθηκε και στο Κεφάλαιο 5.2 οι αναμενόμενες τιμές χωρητικότητας της διάταξης κυμαίνονται από 22 nF/cm^2 έως 23 nF/cm^2 . Παρατηρώντας την Εικόνα 5.3.2 είναι δυνατό να διαπιστωθεί πως οι μετρήσεις μας δίνουν τιμές περίπου από 35 % έως και 78 % των θεωρητικά αναμενόμενων αποτελεσμάτων. Τα συγκεκριμένα ποσοστά μπορούν να μας δώσουν ένα μέτρο για την ενεργό επιφάνεια του οπλισμού, η οποία συνεισφέρει στον πυκνωτή.

Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιώντας τη σχέση 5.2.2 μπορούμε να εξάγουμε το συμπέρασμα πως όταν λαμβάνουμε χωρητικότητα ίση με το 35 % της θεωρητικά αναμενόμενης τιμής, το ενεργό εμβαδόν του γραφενίου είναι ίσο με το 60 % της επιφάνειάς του. Ομοίως, για τιμές ίσες με το 60 % της θεωρητικής χωρητικότητας, το ενεργό εμβαδόν προκύπτει ίσο με το 89 % της επιφάνειας. Το συγκεκριμένο γεγονός μπορεί να εξάγει το συμπέρασμα πως η ενεργός επιφάνεια του πυκνωτή δεν αποτελείται μόνο από την περιοχή που καλύπτεται από το ηλεκτρόδιο του Ag, το οποίο αποτελεί περίπου το 10 % της συνολικής επιφάνειας. Έτσι, λοιπόν, επιβεβαιώνουμε με έναν επιπλέον τρόπο τη δημιουργία ψηφιακά εκτυπωμένης ενιαίας επιφάνειας ετεροδομής. Οι διατάξεις των πυκνωτών που κατασκευάστηκαν κάνουν χρήση οπλισμού εμβαδού 1 mm², το οποίο αποτελείται από εννιακόσια μοναδιαία τμήματα graphene/hBN. Σύμφωνα με τα παραπάνω, ενωμένα μεταξύ τους, με τρόπο τέτοιο ώστε να μπορούν να συνεισφέρουν στη χωρητικότητα, είναι ένα πλήθος που κυμαίνεται από 540 pixels έως 800 pixels. Οι συγκεκριμένοι αριθμοί αντιστοιχούν επίσης, σε ένα εύρος ενεργού εμβαδού από 0.60 mm² έως 0.89 mm². Η συγκεκριμένη τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των αισθητήρων φάνηκε πως δεν είναι σε θέση να προσφέρει πλήρως ενιαία επιφάνεια, όμως η ταχύτητά της και το γεγονός πως δεν απαιτεί ενδιάμεσα στάδια, σε αντίθεση με τις τεχνικές του καθαρού χώρου, πιθανώς την καθιστούν αρκετά χρήσιμη. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί πως οι αποκλίσεις από τις θεωρητικά αναμενόμενες τιμές είναι αρκετά μικρές, προσφέροντας έτσι ένα δείκτη της ποιότητας κατασκευής.

Στην Εικόνα 5.3.2.β είναι δυνατό να γίνει παρατήρηση της συμπεριφοράς της διάταξης έπειτα από ένα πλήθος διαδοχικών κύκλων μετρήσεων. Φάνηκε πως η λειτουργία της μπορεί να διατηρηθεί για περίπου σαράντα πέντε μετρήσεις, έτσι ώστε να μην εντοπιστεί κάποια σημαντική μείωση της χωρητικότητας. Το αποτέλεσμα αυτό δίνει ένα μετρώ για την αντοχή της συγκεκριμένης διάταξης κάτω από συνθήκες συνεχόμενης χρήσης. Οι κύκλοι των μετρήσεων, που μας έδωσε δυνατότητα η διάταξη να πραγματοποιήσουμε, δεν είναι πολλοί, όμως στα πλαίσια της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής εργασίας δεν ήταν δυνατός ο έλεγχος παχύτερων στρωμάτων μονωτών και διαφορετικών υλικών. Πιθανώς, η χρήση ενός διηλεκτρικού μεγαλύτερης διηλεκτρικής σταθεράς να είχε θετική συνεισφορά στην αντοχή, καθώς θα ήταν δυνατή η εναπόθεση παχύτερου στρώματος.

Ιδιαίτερη σημασία χρειάζεται να δοθεί στην αρχιτεκτονική της συγκεκριμένης διάταξης, καθώς και στα υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί. Είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε πως αντίστοιχες δομές χρησιμοποιούνται σε μνήμες μεταβλητής αντίστασης (memristors)¹⁵⁵. Μία συνηθισμένη στοίβαξη που συναντάται στη βιβλιογραφία ακολουθεί ακριβώς τη μορφή του πυκνωτή παραλλήλων πλακών. Πιο συγκεκριμένα αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια, ένα άνω και ένα κάτω, τα οποία διαχωρίζονται από ένα λεπτό υμένιο μονωτή. Η γεωμετρία αυτή κατασκευάζεται με τέτοιο τρόπο ώστε να μην είναι αγωγή μεταξύ των δύο μετάλλων, για

εφαρμογή μικρών τάσεων. Το ένα εκ των δύο ηλεκτροδίων, συνήθως το άνω, αποτελείται από ένα μέταλλο μη ευγενές, το οποίο κατά την εφαρμογή δυναμικού στα άκρα του οπλισμού, θα χάσει ένα ορισμένο πλήθος των ιόντων του ^{155,156}. Αυτά τα φορτισμένα μεταλλικά άτομα θα κινηθούν εντός του διηλεκτρικού και θα έχουν φορά προς το δεύτερο ηλεκτρόδιο. Έτσι, τα ιόντα κατά τη μετακίνησή τους έχουν τη δυνατότητα να σχηματίσουν έναν αγωγίμο δρόμο εντός του μονωτή. Ουσιαστικά, λόγω της πόλωσης που εμφανίζεται με την εφαρμογή κάποιας τάσης, σχηματίζουν μεταλλικά «νήματα» εντός του διηλεκτρικού, από τα οποία μπορεί να διέλθει ρεύμα και η διάταξη να γίνει αγωγίμη. Αυξάνοντας τη διαφορά δυναμικού, αυξάνεται και η ροή ιόντων μεταξύ των δύο οπλισμών, με αποτέλεσμα το ρεύμα να λαμβάνει διαρκώς μεγαλύτερες τιμές. Οι διατάξεις αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μνήμες καθώς εμφανίζουν υστέρηση ^{155,156}. Συγκεκριμένα, κατά τη διάρκεια των ηλεκτρικών μετρήσεων, για επιστροφή της τάσης σε προηγούμενες τιμές, λαμβάνονται διαφορετικές τιμές ρεύματος. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το αποτέλεσμα αποδίδεται στο γεγονός πως ο αγωγίμος δρόμος υπάρχει ήδη και επομένως σε πρώτο στάδιο οι τιμές του ρεύματος είναι αυξημένες. Κάποια στιγμή όμως, μειώνοντας την πολικότητα, τα ιόντα δε θα μπορούν να συγκρατηθούν εντός του στρώματος του μονωτή, με συνέπεια τη μείωση της αντίστασης της διάταξης ¹⁵⁶.

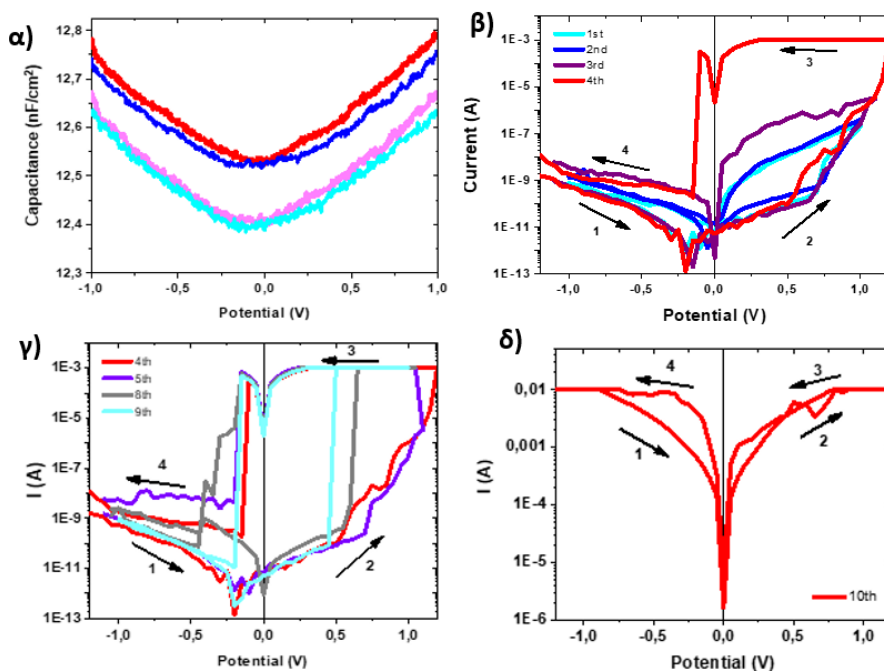


Εικόνα 5.3.3: Ηλεκτρικές μετρήσεις I-V στη διάταξη του πυκνωτή με στόχο την παρατήρηση του φαινομένου της υστέρησης. α) Η χαρακτηριστική I-V της κανονικής λειτουργίας της διάταξης. β) Εμφάνιση υστέρησης έπειτα από πραγματοποίηση διαδοχικών κύκλων μετρήσεων και εφαρμογή μεγάλων τιμών τάσης. γ) Η χαρακτηριστική I-V της διάταξης, αφού καταστραφεί το οξείδιο.

Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 5.3.3.α, οι διατάξεις που δημιουργήθηκαν στην εν λόγω μεταπτυχιακή εργασία παρουσιάζουν την αναμενόμενη λειτουργία, καθώς δεν παρατηρείται η διέλευση ρευμάτων εντός του οξειδίου. Παρόλα αυτά, έπειτα από κάποιους κύκλους μετρήσεων, είναι δυνατή η εμφάνιση ρευμάτων διαρροής, καθώς ακόμα και του φαινομένου της υστέρησης. Η αρχιτεκτονική που χρησιμοποιήθηκε, όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, αποτελείται από τη στοιβάδα Ag/γραφένιο/hBN/SiO₂/Al. Ο άργυρος, του οποίου η χρήση γίνεται για τη δημιουργία ωμικής επαφής στο γραφένιο, είναι ένα υλικό το οποίο χρησιμοποιείται αρκετά συχνά σε γεωμετρίες τύπου memristor και μάλιστα σε συνδυασμό με SiO₂ ¹⁵⁶. Όπως φαίνεται η παρεμβολή της ετεροδομής graphene/hBN ανάμεσα στο άνω ηλεκτρόδιο και τον μονωτή, δίνει τη δυνατότητα να περιοριστεί η ροή ιόντων Ag μεταξύ των δύο σπλισμών του πυκνωτή ^{156,157}. Ένας πιθανός σχηματισμός αγώγιμου δρόμου εντός του διηλεκτρικού θα είχε αρνητικά αποτελέσματα για τη λειτουργία της διάταξης, καθώς δε θα προσέφερε τη δυνατότητα της αποθήκευσης φορτίου στους δύο σπλισμούς και επομένως γρήγορα θα παρατηρούσαμε την κατάρρευση του πυκνωτή. Με βάση άρθρα που έχουν δημοσιευθεί, η λειτουργία του memristor είναι δυνατή και για περιπτώσεις που παρεμβάλλεται κάποιο 2D υλικό ανάμεσα στο άνω ηλεκτρόδιο και τον μονωτή ^{156,157}. Η λεπτομέρεια, όμως που χρήζει ιδιαίτερης προσοχής, είναι πως για να διέλθουν τα μεταλλικά ιόντα εντός του δισδιάστατου υλικού και να σχηματίσουν τον αγώγιμο δρόμο, χρειάζεται να έχουν μέγεθος μικρότερο από την πλεγματική σταθερά του ¹⁵⁶. Ένα παράδειγμα είναι τα ιόντα Ag, τα οποία μπορούν να διέλθουν εντός του πλέγματος του monolayer-MoS₂, χάρη στο γεγονός πως το μέγεθός τους μαζί με τη vdW ακτίνα τους είναι περίπου 0.25 nm, ενώ η πλεγματική σταθερά του δισδιάστατου υλικού είναι 0.31 nm ¹⁵⁶. Αντιθέτως, λοιπόν, στην περίπτωση των εν λόγω πυκνωτών το μέγεθος της πλεγματικής σταθεράς του γραφενίου και του hBN είναι περίπου 0.25 nm ¹⁵⁷.

Παρόλα αυτά, όπως παρατηρείται και στην Εικόνα 5.2.3.β εμφανίζεται η χαρακτηριστική μορφή της υστέρησης, έπειτα από την εφαρμογή διαδοχικών κύκλων μετρήσεων. Το συγκεκριμένο αποτέλεσμα, μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη κάποιων ασυνεχειών ανάμεσα στις επαφές των μεμονωμένων pixels. Οι συγκεκριμένες ατέλειες μπορούν να προσφέρουν την απαραίτητη επιφάνεια για να σχηματιστεί μία ροή ιόντων Ag εντός του διηλεκτρικού. Η εμφάνιση της συμπεριφοράς της υστέρησης είναι δυνατόν να παρατηρηθεί για τιμές δυναμικού περίπου 1 V. Έτσι, λοιπόν, οι ηλεκτρικές μετρήσεις για το χαρακτηρισμό των πυκνωτών και των αισθητήρων επιλέχθηκε να πραγματοποιούνται σε ένα εύρος τιμών διαφοράς δυναμικού έως -1 V και 1 V. Για περαιτέρω κύκλους μετρήσεων, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.3.3.γ, είναι δυνατόν να διέλθουν μεγάλες τιμές ρεύματος από το οξύδιο, ενώ η υστέρηση παύει να εμφανίζεται. Το συγκεκριμένο γεγονός φανερώνει την καταστροφή του οξειδίου και την σταθεροποίηση του αγώγιμου δρόμου των ιόντων Ag.

Τα παραπάνω αποτελέσματα δίνουν τη δυνατότητα να εξάγουμε ασφαλή συμπεράσματα για την ποιότητα της κατασκευής των πυκνωτών μέσω της τεχνικής LIFT. Συγκεκριμένα, μπορούμε να καταλήξουμε στο γεγονός πως υπάρχει η δυνατότητα κατασκευής αρκετά μεγάλων επιφανειών με ικανοποιητική συνέχεια μεταξύ των επιμέρους pixels. Επιπλέον, το γεγονός της παρατήρησης πυκνωτών που προσφέρουν μετρούμενες τιμές χωρητικότητας περίπου στο 85% των θεωρητικά αναμενόμενων, μπορεί να οδηγήσει στο συμπέρασμα πως η ύπαρξη του hBN εξυπηρετεί τους λόγους για τους οποίους χρησιμοποιήθηκε. Αυτοί προέρχονται από την ανάγκη να μειωθεί όσο το δυνατόν περισσότερο η επαφή του γραφενίου με το υπόστρωμα, με στόχο την εμφάνιση δεσμών που μπορούν να αποφορτίσουν τους οπλισμούς. Η τεχνική του LIFT από τη φύση της δημιουργεί ασυνέχειες στο γραφένιο, καθώς αυτό μεταφέρεται τμηματικά και συνεπώς στις ακμές των pixels υπάρχει η δυνατότητα εμφάνισης δεσμών με ατέλειες της επιφάνειας του οξειδίου του πυριτίου. Επίσης, επιπλέον λόγοι της χρήσης του hBN έχουν αναλυθεί στο Κεφάλαιο 2. Ένας εκ των βασικότερων συναντάται στην απορρόφηση της τραχύτητας της επιφάνειας του υποστρώματος. Έτσι, λοιπόν, το γραφένιο σε ένα μικρό βαθμό αποφεύγει πιθανώς να ακολουθήσει τις ατέλειες που εμφανίζονται στη διεπιφάνεια με το οξείδιο. Παρόλα αυτά, όπως έδειξαν οι εικόνες SEM της προηγούμενης ενότητας, το χαρακτηριστικό ανάγλυφο του εναποτεθειμένου με «sputtering» SiO₂ δεν είναι δυνατόν να αποφευχθεί. Για τους παραπάνω λόγους έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες που φανερώνουν πως μπορούν να οδηγήσουν στον περιορισμό και την αλλαγή των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των υλικών και η χρήση του hBN μπορεί να συνδράμει αποτελεσματικά στην αποτροπή της εμφάνισής τους.



Εικόνα 5.3.4: α) Αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων για τη δομή Graphene/SiO₂/Al, για διαδοχικούς κύκλους επανάληψης της διαδικασίας. β, γ, δ) Ηλεκτρικές μετρήσεις I-V στη διάταξη του πυκνωτή Graphene/SiO₂/Al, με στόχο την παρατήρηση του φαινομένου της υστέρησης σε δέκα κύκλους μετρήσεων.

Στο σημείο αυτό αξίζει να γίνει παρουσίαση των αντίστοιχων αποτελεσμάτων των πυκνωτών που δε φέρουν hBN. Ένα από τα βασικά συμπεράσματα, που προκύπτει από τα αποτελέσματα που εξήχθησαν, είναι πως οι τιμές της χωρητικότητας δεν εμφανίζονται πολύ μειωμένες σε σχέση με τη δομή που κάνει χρήση του νιτριδίου του βορίου. Παρόλα αυτά, υπάρχει μία μικρή πτώση της. Επίσης, το σημαντικότερο εκ των αποτελεσμάτων αφορά το γεγονός πως παρατηρείται η κατάρρευση της διάταξης για πολύ μικρότερο πλήθος κύκλων μετρήσεων. Πιο συγκεκριμένα, στα αποτελέσματα που έχουν καταγραφεί στην Εικόνα 5.3.4.α, φαίνεται πως ο πυκνωτής άντεξε τη διενέργεια μόλις δύο κύκλων μετρήσεων χωρίς να μειωθεί η χωρητικότητά του. Ένα σημαντικό αποτέλεσμα είναι πως κατά τις ηλεκτρικές μετρήσεις I-V, για την παρατήρηση της υστέρησης, γίνεται αντιληπτή η εμφάνιση του παραθύρου από τη πρώτη μέτρηση, ενώ για επόμενους κύκλους αυτό μεγαλώνει, έως τη δέκατη μέτρηση, στην οποία η διάταξη γίνεται πλήρως αγώγιμη διαμέσου του οξειδίου. Από την τέταρτη μέτρηση ήδη παρατηρούνται πολύ υψηλές τιμές ρεύματος, οι οποίες για 1.2 V αγγίζουν το 1 mA. Συνεπώς, είναι δυνατόν να εξαχθεί το συμπέρασμα πως η χρήση του επιπέδου του hBN συνεισφέρει σημαντικά στη σταθερότητα της διάταξης και στην επαναληψιμότητα των μετρήσεων.

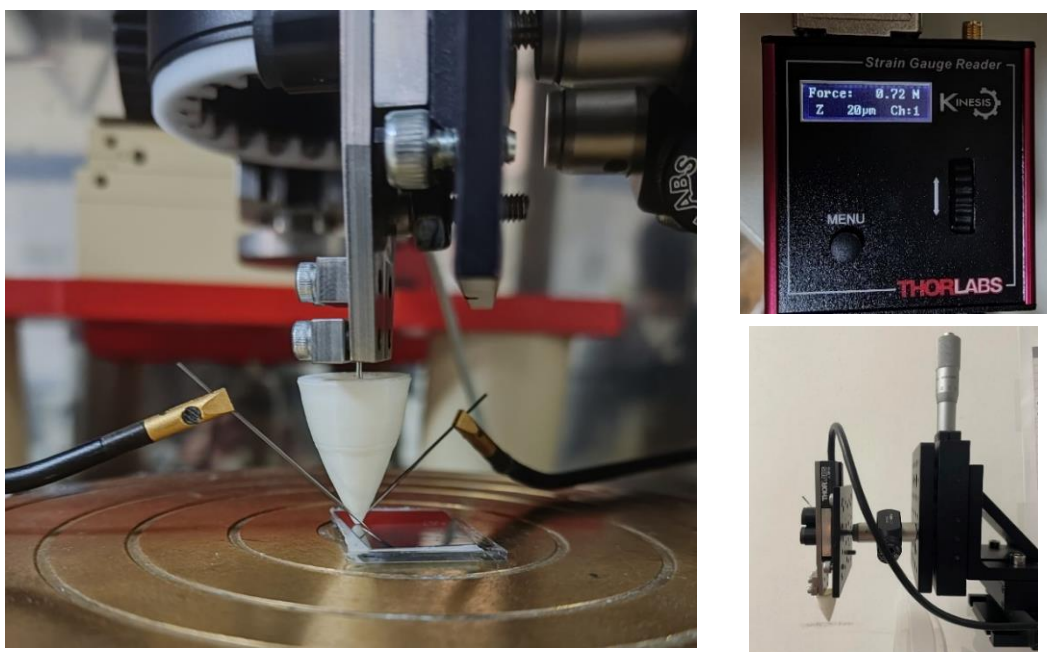
5.3.4 Ηλεκτρικές μετρήσεις χωρητικότητας για αίσθηση στην πίεση

Όπως έχει αναλυθεί εκτενώς έως τώρα, απώτερος στόχος της εν λόγω μεταπτυχιακής εργασίας είναι η δημιουργία μίας διάταξης αισθητήρα τύπου πυκνωτή, που θα κάνει χρήση της ετεροδομής graphene/hBN και της θεωρίας που αναλύεται στο Κεφάλαιο 7. Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη ενότητα του συγκεκριμένου κεφαλαίου, οι αισθητήρες κάνουν χρήση του πυκνωτή που χαρακτηρίστηκε παραπάνω και έχουν απόκριση στην εφαρμογή πίεσης στην επιφάνειά τους. Οι δομές σχηματίστηκαν επάνω στη διάταξη που κατασκευάστηκε σύμφωνα με όσα περιγράφονται στην Ενότητα 5.2.2, βασικό χαρακτηριστικό της οποίας είναι η χρήση υποστρώματος Kapton επάνω στο οποίο έχει εναποτεθεί ένα στρώμα Al 100 nm και 10 nm SiO₂.

Σύμφωνα με τους υπολογισμούς Ab Initio Molecular Dynamics, που έχουν πραγματοποιηθεί στο Κεφάλαιο 7, η εφαρμογή πίεσης στην επιφάνεια του γραφενίου, όταν αυτό βρίσκεται επάνω σε υπόστρωμα hBN/SiO₂, μπορεί να προσδώσει αλλαγές στις ηλεκτρονικές ιδιότητές του. Έτσι, λοιπόν, η άσκηση δυνάμεων που μπορούν να επιφέρουν πιέσεις της τάξης των MPa μπορούν να προκαλέσουν τη δημιουργία ενός χάσματος στις ενεργειακές καταστάσεις του γραφενίου. Με βάση τους υπολογισμούς που πραγματοποιήθηκαν για τη συγκεκριμένη μεταπτυχιακή εργασία, η αύξηση της πίεσης οδηγεί σε ενίσχυση του εν λόγω χάσματος. Προφανώς, οι τιμές που αναφέρονται είναι ιδιαίτερα μεγάλες, με αποτέλεσμα να βρίσκονται αρκετά κοντά στα όρια αντοχής της διάταξης στη μηχανική καταπόνηση. Πιθανώς, ένα γεγονός

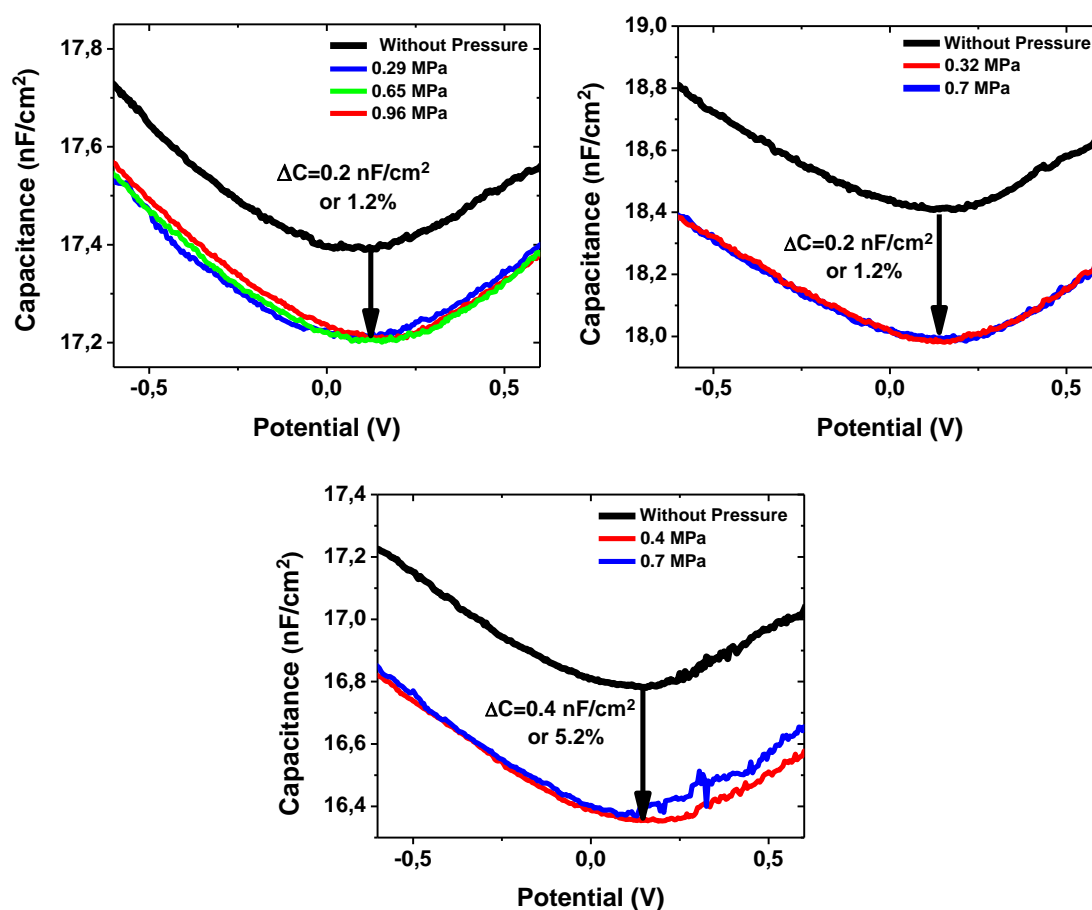
που βοήθησε ιδιαίτερα να μην καταστραφεί η δομή είναι πως έχει κατασκευαστεί επάνω σε εύκαμπτο υπόστρωμα Karton και τα υλικά που την αποτελούν είναι λεπτά υμένα. Οι δυνάμεις που επιλέχθηκε να ασκηθούν κυμαίνονται σε ένα εύρος έως 2.5 N, με στόχο να μπορέσουν να εφαρμοστούν πιέσεις ορισμένων MPa.

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για να γίνει χαρακτηρισμός των αισθητήρων, αποτελείται από το μετρητικό όργανο χωρητικότητας καθώς και από έναν πιεζοηλεκτρικό κρύσταλλο, ο οποίος έχει τη δυνατότητα να αναγνωρίζει την εφαρμογή κάποιας πίεσης δίνοντας ένα ηλεκτρικό σήμα ως έξοδο. Στην Εικόνα 5.3.5 φαίνονται φωτογραφίες της διάταξης κατά τη διενέργεια μίας μέτρησης. Σε αυτή φαίνονται οι ακίδες που εφαρμόζουν τη διαφορά δυναμικού, καθώς και το όργανο που ασκεί πίεση επάνω στον αισθητήρα, το οποίο και καλείται Force Sensor. Η αρχιτεκτονική του συγκεκριμένου οργάνου αποτελείται από ένα πιεζοηλεκτρικό κρύσταλλο, ο οποίος έρχεται σε επαφή με μία ακίδα. Η ακίδα συντελεί το σημείο επαφή του Force Sensor με τον αισθητήρα που μελετάται και φέρει κωνικό σχήμα, με την κορυφή της να έχει σχεδιαστεί έτσι ώστε να είναι επίπεδη, κυκλική και ακτίνας 1 mm. Έτσι, λοιπόν το εμβαδό που προσφέρεται για την εφαρμογή της δύναμης υπολογίζεται περίπου 0.8 mm². Η δυνατότητα κίνησης στον κατακόρυφο άξονα, ώστε να μπορεί να ασκηθούν δυνάμεις και να εφαρμοστεί η επιθυμητή πίεση, δίνεται από έναν άξονα με χειροκίνητο έλεγχο στην τάξη των μm. Η αναγνώριση των σημάτων, που δίνει ο πιεζοηλεκτρικός κρύσταλλος, γίνεται από το τελικό όργανο της συσκευής, το οποίο φέρει οθόνη για άμεση παρατήρηση.



Εικόνα 5.3.5: Η διάταξη του Force Sensor που χρησιμοποιήθηκε για το χαρακτηρισμό των αισθητήρων αφής τύπου χωρητικότητας.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της Ενότητας 5.3.3, η εφαρμογή διαφοράς δυναμικού που υπερβαίνει την τιμή του 1 V, μπορεί να φέρει καταστρεπτικά αποτελέσματα στη διάταξη, με συνέπεια την καταστροφή του οξειδίου και τη δημιουργία αγώγιμου δρόμου που να συνδέει τους οπλισμούς της. Έτσι, λοιπόν, κατά τις ηλεκτρικές μετρήσεις για τον έλεγχο της απόκρισης στην πίεση έγινε χρήση ενός εύρους δυναμικού μεταξύ των τιμών -0.6 V και 0.6 V. Οι πιέσεις που ασκήθηκαν ξεκινούν από 0.2 MPa και φτάνουν έως και 1 MPa. Στην Εικόνα 5.3.6 παρατηρούνται ορισμένες από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν. Σε αυτές φαίνεται πως η απόκριση του αισθητήρα είναι σχετικά μικρή και πιο συγκεκριμένα η μεταβολή της χωρητικότητας αγγίζει έως και το 5% της αρχικής τιμές και πιο συγκεκριμένα συμβαίνει μία μείωση από 0.2 nF/cm² έως και 0.4 nF/cm². Συνεπώς, αν και η ευαισθησία της διάταξης δεν είναι υψηλή, υπάρχει δυνατότητα ανίχνευσης της εφαρμογής πιέσεων στην επιφάνειά της.



Εικόνα 5.3.6: Γραφικές παραστάσεις της μεταβολής της χωρητικότητας των αισθητήρων, κατά τη διαδικασία εφαρμογής πίεσης στην επιφάνεια του γραφενίου. Φαίνεται η μείωση στη χωρητικότητα που προκαλείται από την άσκηση δύναμης.

Η κύρια φυσική λειτουργία της διάταξης βασίζεται στο γεγονός πως η εφαρμογή πίεσης στην επιφάνεια του πυκνωτή μπορεί να μεταβάλει τις αποστάσεις μεταξύ της επιφάνειας του SiO₂ του hBN και του γραφενίου. Από υπολογισμούς από πρώτες αρχές, οι οποίοι παρουσιάζονται

στο Κεφάλαιο 7 φάνηκε πως το συγκεκριμένο αποτέλεσμα δεν μπορεί να αφήσει ανεπηρέαστες τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου, με συνέπεια τη δημιουργία ενός ενεργειακού χάσματος (bandgap) στο DOS. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στην παραπάνω εικόνα δείχνουν πως η άσκηση πίεσης έχει δυνατότητα να μεταβάλλει τις ηλεκτρικές ιδιότητες της διάταξης. Εκείνο που παρατηρείται από τις εν λόγω γραφικές παραστάσεις είναι πως παρά την εφαρμογή κατακόρυφης δύναμης, οι οπλισμοί δεν εμφανίζουν κάποια τάση να πλησιάσουν, που ως συνέπεια θα είχε την αύξηση της χωρητικότητας. Αντιθέτως, λαμβάνουμε το αντίθετο ακριβώς αποτέλεσμα. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στα υπέρλεπτα υμένα που έχουν χρησιμοποιηθεί, τα οποία δε φέρουν ιδιότητες που τους επιτρέπουν να συμπιεστούν.

Σύμφωνα με τη θεωρία, η διαρκής αύξηση της πίεσης, οδηγεί και στην ενίσχυση του bandgap. Από τις μετρήσεις που έχουν ληφθεί για τους συγκεκριμένους αισθητήρες, σε έναν κύκλο εφαρμογής πιέσεων, η παρατήρηση της μείωσης της χωρητικότητας εμφανίζεται μόνο μία φορά. Η ελάχιστη τιμή που έχει παρατηρηθεί η συγκεκριμένη συμπεριφορά είναι τα 0.29 MPa, έχοντας ως αποτέλεσμα μείωση της χωρητικότητας κατά 0.2 nF/cm². Παρουσιάζεται, λοιπόν, αδυναμία της διάταξης να ανιχνεύσει την εφαρμογή της ολόενα και αυξανόμενης δύναμης. Η αλλαγή των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων, που παρουσιάζεται στο θεωρητικό μέρος της μεταπτυχιακής εργασίας, σχετίζεται με την αλλαγή φάσης του γραφενίου και τη μετάβασή του σε μία «περισσότερο ημιαγώγιμη» κατάσταση. Η λειτουργία όμως ενός πυκνωτή δεν μπορεί να είναι δυνατή αν ως οπλισμούς φέρει υλικά που δεν είναι μεταλλικά. Το γραφένιο φαίνεται πως μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως οπλισμός, όμως εάν η εφαρμογή πίεσης οδηγεί στην εμφάνιση ενός χάσματος στις ενεργειακές του καταστάσεις, τότε σύμφωνα με τις βασικές αρχές των πυκνωτών είναι αδύνατη η χρήση του στη συγκεκριμένη θέση. Έτσι, λοιπόν, αν η εφαρμογή της πίεσης γίνεται σε ορισμένα από τα pixels της εναποτεθειμένης ετεροδομής, αυτά τα μοναδιαία τμήματα θα πρέπει να χάνουν τις μεταλλικές τους ιδιότητες. Αποτέλεσμα, λοιπόν, θα είναι η μείωση της ενεργού επιφάνειας του γραφενίου, που μπορεί να συνεισφέρει στον πυκνωτή, με συνέπεια τη μείωση και της χωρητικότητας.

Κεφάλαιο 6: Υπολογισμοί με χρήση της Θεωρίας Συναρτησιοειδούς Πυκνότητας

Στο Κεφάλαιο που ακολουθεί γίνεται καταγραφή αποτελεσμάτων που έχουν προκύψει μέσω υπολογισμών με χρήση της «Θεωρίας Συναρτησιοειδούς Πυκνότητας» (Density Functional Theory ή αλλιώς DFT). Το λογισμικό πακέτο που χρησιμοποιήθηκε είναι το VASP, ενώ για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων μεταξύ ηλεκτρονίων και πυρήνων έχει χρησιμοποιηθεί η προσέγγιση PAW, καθώς και το συναρτησιακό PBE για τις αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής και συσχέτισης. Στους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς που ακολουθούν, για να θεωρηθεί μία δομή απομονωμένη από τις υπόλοιπες που την περιβάλλουν, χρησιμοποιείται απόσταση τουλάχιστον 10 Å, έτσι ώστε να μην αλληλεπιδρούν σημαντικά.

Στη συγκεκριμένη μεταπτυχιακή εργασία έχει γίνει χρήση δισδιάστατων υλικών με ιδιαίτερης σημασίας φυσικές ιδιότητες. Το γραφένιο, το οποίο έχει μείζον ρόλο στις διατάξεις των πυκνωτών και αισθητήρων που αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 6, φέρει ένα σύνολο ηλεκτρονικών ιδιοτήτων που αξίζει να μελετηθούν στα πλαίσια της εν λόγω εργασίας. Ένα από τα χαρακτηριστικά που είχαν άμεση επίδραση στις διατάξεις που προαναφέρθηκαν είναι η «Κβαντική Χωρητικότητα» ή αλλιώς «Quantum Capacitance». Στις ενότητες που ακολουθούν, γίνεται προσπάθεια μελέτης της ιδιότητας αυτής, μέσω διαφορετικών μεθοδολογιών.

6.1 Κβαντική χωρητικότητα μέσω μεθοδολογίας DOS

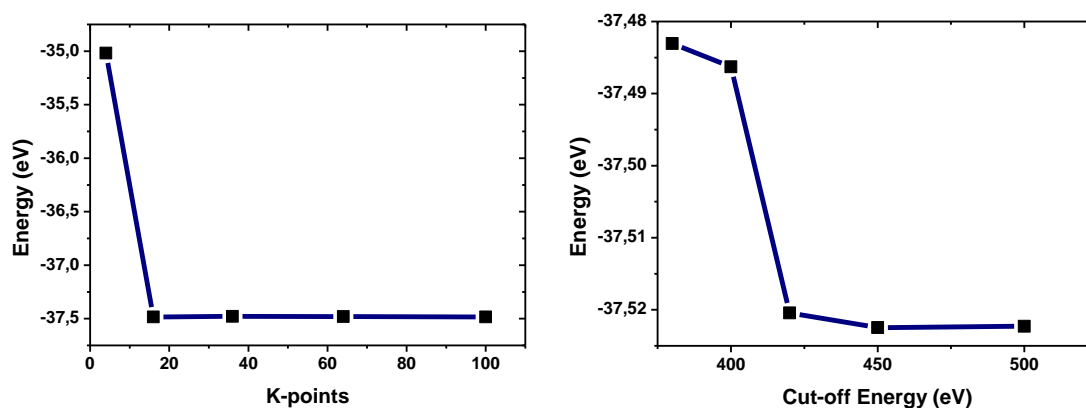
Οι απαιτήσεις της τεχνολογίας των μικρο- και νάνο- ηλεκτρονικών, των αισθητήρων και των οπτικοηλεκτρονικών διαρκώς αυξάνονται και η ζήτηση για αξιοποίηση περισσότερων φυσικών ιδιοτήτων των υλικών γίνεται ολοένα και πιο έντονη. Ένα σημαντικό παράδειγμα είναι οι διατάξεις που καλούνται ως υπέρ-πυκνωτές, οι οποίοι χαρακτηρίζονται από τη δυνατότητα αποθήκευσης πολύ μεγαλύτερης ενέργειας και από αυξημένους χρόνους ζωής. Σε αντίθεση με τους πυκνωτές, σύγχρονες διατάξεις όπως οι υπέρ-πυκνωτές κάνουν χρήση διαφόρων υλικών προερχόμενων από τον άνθρακα, καθώς και διεπαφών ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη¹⁵⁸.

Το γραφένιο αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για τις εν λόγω εφαρμογές. Παρόλα αυτά, σε πειράματα που έχουν πραγματοποιηθεί, στα οποία γίνεται χρήση ηλεκτροδίων γραφενίου, τα αποτελέσματα δεν είναι τα αναμενόμενα. Ένα μέταλλο μέσω της ιδιότητάς του, που συχνά καλείται ως «screening», έχει τη δυνατότητα να περιορίσει την υπερβολική φόρτιση στην επιφάνειά του¹⁵⁹. Επομένως, η χωρητικότητά του μπορεί να αγνοηθεί, όταν χρησιμοποιείται ως τμήμα ηλεκτροδίου. Αντιθέτως, τα υλικά όπως το γραφένιο, φέρουν τα αντίθετα αποτελέσματα, λόγω της χαμηλής πυκνότητας των ελευθέρων φορτίων¹⁶⁰. Η κβαντική

χωρητικότητα αυτών των υλικών διαδραματίζει σημαντικό ρόλο κατά τη χρήση τους ως ηλεκτρόδια. Παρακάτω λοιπόν, γίνεται υπολογισμός της κβαντικής χωρητικότητας ενός φύλλου γραφενίου. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν χρησιμοποιούνται στο Κεφάλαιο 6 και υπεισέρχονται στον υπολογισμό της συνολικής χωρητικότητας των πυκνωτών που κατασκευάστηκαν. Η υπολογιστική μέθοδος που ακολουθείται, έχει δημοσιευτεί σε πληθώρα εργασιών, όπως των Xu Q. et al.¹⁵⁸ και θεωρείται αξιόπιστη. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τους υπολογισμούς που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της εν λόγω εργασίας, ταυτίζονται σε μεγάλο βαθμό με εκείνα που έχουν προκύψει από άλλες θεωρητικές και πειραματικές μελέτες.

Υπολογιστική Μέθοδος

Όλοι οι υπολογισμοί που πραγματοποιήθηκαν, κάνουν χρήση της Θεωρίας Συναρτησιοειδούς Πυκνότητας, όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Για την ενέργεια κατώφλιου κρίθηκε πως είναι αρκετή να χρησιμοποιηθεί η τιμή των 450 eV, ενώ η σταθερά πλέγματος του γραφενίου υπολογίστηκε ίση με 2.46 Å. Έγινε επιλογή να γίνει μελέτη του γραφενίου χωρίς να υπεισέρχονται σε αυτό καθόλου προσμίξεις και ατέλειες. Οι μοναδιαίες κυψελίδες που χρησιμοποιήθηκαν είναι δύο. Η πρώτη αφορά τη μορφοποίηση 1x1, ενώ η δεύτερη τη μορφοποίηση 4x4. Για τη δημιουργία του διςδιάστατου γραφενίου επιλέχθηκε να δοθεί κενό 14 Å στη μοναδιαία κυψελίδα. Έτσι, έγινε ο διαχωρισμός από το γραφίτη. Στα αποτελέσματα που ακολουθούν καταγράφεται η χαλάρωση που πραγματοποιήθηκε για τη μοναδιαία κυψελίδα της μορφοποίησης 1x1, τόσο για την ενέργεια κατώφλιου, όσο και για τα K-point.



Εικόνα 6.1.1: Σύγκλιση για το γραφένιο της ενέργειας ως προς τον αριθμό των σημείων του αντίστροφου χώρου και ως προς το κατώφλι της ενέργειας.

Σύμφωνα με τα παραπάνω επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί ενέργεια κατώφλιου ίση με 450 eV και 4x4x1 K-Points. Στη συνέχεια του συγκεκριμένου κεφαλαίου σκοπός είναι να γίνει μελέτη

της κβαντικής χωρητικότητας. Για το λόγο αυτό, μέσω των αποτελεσμάτων που μπορεί να προσφέρει η μέθοδος DFT, θα χρειαστεί να οδηγηθούμε σε μεγέθη που μπορούν να ορίσουν τη χωρητικότητα. Το ηλεκτροχημικό δυναμικό μ , μπορεί να οδηγήσει στο Τοπικό Δυναμικό Φ , μέσω της εξίσωσης: ¹⁶⁰

$$\mu = e\Phi \quad (6.1.1)$$

Όπου ο όρος e είναι το στοιχειώδες φορτίο. Το φορτίο που μπορεί να βρεθεί στο ηλεκτρόδιο του γραφενίου μπορεί να υπολογιστεί μέσω της σχέσης: ¹⁶⁰

$$\Delta Q = \int_{-\infty}^{+\infty} D(E)[f(E) - f(E - e\Phi)]dE \quad (6.1.2)$$

Όπου $D(E)$ είναι η Ηλεκτρονική Πυκνότητα Καταστάσεων (Density of States ή αλλιώς DOS), του γραφενίου, $f(E)$ είναι η συνάρτηση της κατανομής Fermi-Dirac και E είναι η ενέργεια του επιπέδου Fermi του υλικού. Η κβαντική χωρητικότητα μπορεί να υπολογιστεί ως:

$$C_Q = \frac{dQ}{d\Phi} \quad (6.1.3)$$

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση 6.1.2 μπορούμε να οδηγηθούμε στην ακόλουθη σχέση για την κβαντική χωρητικότητα: ¹⁶⁰

$$C_Q = e^2 \int_{-\infty}^{+\infty} D(E)F_T(E - e\Phi)dE \quad (6.1.4)$$

Όπου η εξίσωση $F_T(E)$ έχει τη μορφή:

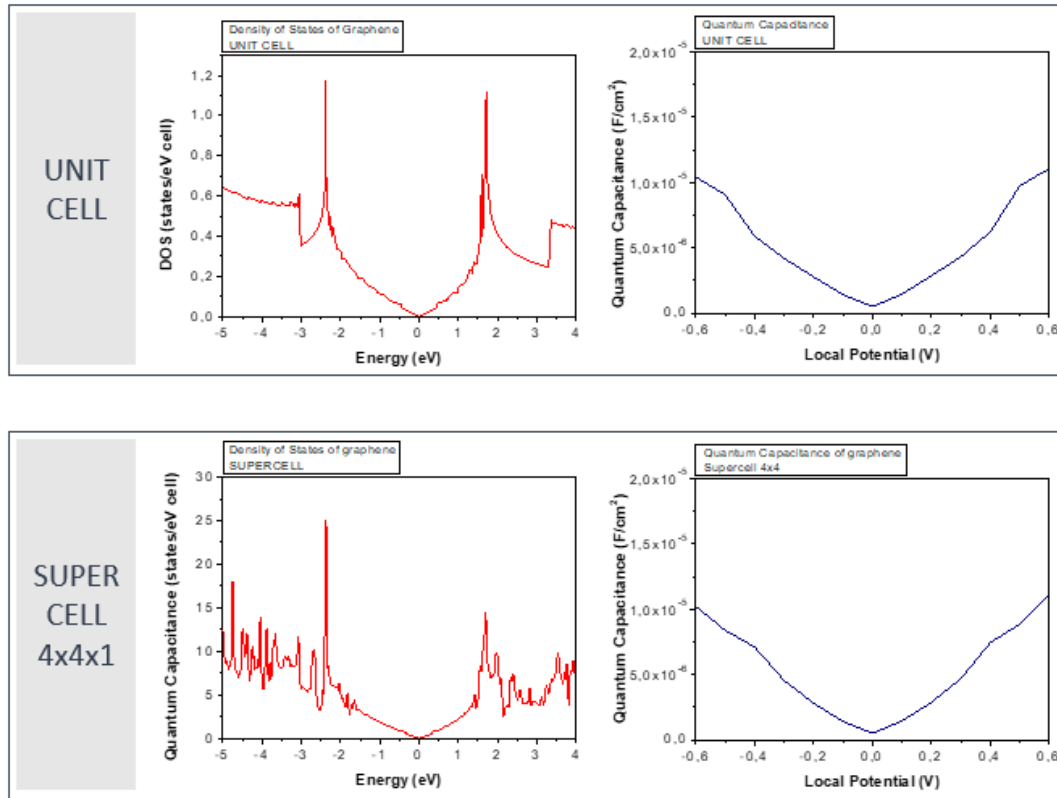
$$F_T(E) = (4k_B T)^{-1} \text{Sech}^2(E/2k_B T) \quad (6.1.5)$$

Κατά τους υπολογισμούς που θα ακολουθήσουν, θα γίνει χρήση της θερμοκρασίας των 300 K, καθώς αυτή είναι που συμπίπτει καλύτερα με τα πειράματα., τα οποία έχουν πραγματοποιηθεί και καταγραφεί παραπάνω.

Αποτελέσματα κβαντικής χωρητικότητας

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 6.1.2 και στον Πίνακα 6.1.1 οι υπολογισμοί της κβαντικής χωρητικότητας του γραφενίου δίνουν μία συμπεριφορά μεταβαλλόμενη σε συνάρτηση με το δυναμικό που εφαρμόζουμε στο φύλλο του υλικού. Η C_Q θυμίζει τη μορφή του DOS του γραφενίου. Η ελάχιστη τιμή που υπολογίστηκε είναι περίπου ίση με $0.5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, για εφαρμογή μηδενικού δυναμικού. Τα εικονιζόμενα αποτελέσματα φαίνεται να έρχονται σε πλήρη συμφωνία και για τη μορφοποίηση 1x1 και για την 4x4. Για το γραφένιο χωρίς παρουσία ατελειών, που μελετάται, στη δομή των ενεργειακών ζωνών δεν υπεισέρχεται η παρουσία ενεργειακού χάσματος και οι ζώνες αγωγιμότητας και σθένους αγγίζουν η μία την άλλη στο

σημείο Dirac, στο οποίο τοποθετείται και το Fermi Level. Τα διαγράμματα της πυκνότητας των ενεργειακών καταστάσεων για τις δύο διαμορφώσεις έχουν αναπαρασταθεί στην Εικόνα 6.1.2. Στους υπολογισμούς που ακολουθούν, για το γραφένιο 4x4 χρησιμοποιήθηκαν 24x24x1 K-points και ενέργεια κατωφλίου ίση με 450 eV. Για την εύρεση των συνθηκών έγινε χαλάρωση της δομής όπως περιγράφεται παραπάνω, για το γραφένιο 1x1.



Εικόνα 6.1.2: Ηλεκτρονική Πυκνότητα Καταστάσεων και Κβαντική Χωρητικότητα για το γραφένιο 1x1 και το 4x4.

Τοπικό Δυναμικό (V)	Κβαντική Χωρητικότητα ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
-0.6	10,2
-0.5	8.4
-0.4	7.1
-0.3	4.4
-0.2	2.8
-0.1	1.4
0	0.5
0.1	1.4
0.2	2.9
0.3	4.7
0.4	7.4
0.5	8.8
0.6	11.2

Πίνακας 6.1.1: Κβαντική Χωρητικότητα σε συνάρτηση με το Τοπικό Δυναμικό για το γραφένιο 1x1 και για το 4x4.

6.2 Μελέτη φορτισμένων υλικών

Στη συγκεκριμένη ενότητα του κεφαλαίου, γίνεται ανάλυση μίας νέας μεθοδολογίας για τη μελέτη φορτισμένων σωματιδίων, μέσω της μεθόδου DFT. Στα πλαίσια της συγκεκριμένης ενότητας, έγινε προσπάθεια υπολογισμού της ενέργειας φορτισμένων δισδιάστατων υλικών και επιβεβαίωσης των αποτελεσμάτων μέσω της αναπαραγωγής ορισμένων των αποτελεσμάτων από την εργασία των Yao Li et al. ¹⁶¹. Το βασικό πρόβλημα που υπάρχει στη μελέτη φορτισμένων σωμάτων μέσω του DFT και του κώδικα VASP είναι η ανάγκη για ουδέτερη μοναδιαία κυψελίδα. Το συγκεκριμένο γεγονός προκαλεί γενικευμένο πρόβλημα κατά τη μελέτη συστημάτων στα οποία υπεισέρχονται φορτία. Στη συγκεκριμένη εργασία, ειδικότερα, χρήζει άμεσης αντιμετώπισης, λόγω της ανάγκης για υπολογισμό της κβαντικής χωρητικότητας του γραφενίου σε συνάρτηση με το εφαρμοζόμενο δυναμικό.

Μεθοδολογία υπολογισμού ενέργειας φορτισμένων δισδιάστατων υλικών

Στη συγκεκριμένη υποενότητα γίνεται αναλυτική καταγραφή της μεθοδολογίας που έχουν αναπτύξει οι Yao Li et al. ¹⁶¹, για τον υπολογισμό της ενέργειας ενός δισδιάστατου υλικού. Σε έναν υπολογισμό DFT με περιοδικές συνθήκες, κάνοντας χρήση του λογισμικού VASP, γενική αρχή είναι η ουδέτερη φόρτιση της μοναδιαίας κυψελίδας. Έτσι, αν εφαρμοστεί φορτίο στο υλικό που βρίσκεται σε αυτή, ο αλγόριθμος αυτόματα θέτει ένα ομοιόμορφα καταμεμημένο φορτίο στο υπόβαθρο, με πρόσημο αντίθετο εκείνου του 2D. Ένα σημείο αναφοράς παράλληλο με το monolayer επιλέγεται σε μία απόσταση z_{ref} μακριά από το κέντρο της μοναδιαίας κυψελίδας. Στην Εικόνα 6.2.1 φαίνεται το δυναμικό Kohn-Sham για το MoTe₂, όταν σε αυτό έχουμε εφαρμόσει πυκνότητα φορτίου $\sigma = 0.15e/f.u.$ (electrons/formula unite). Το σημείο z_{ref} αντιστοιχεί σε μία απόσταση που το δυναμικό έχει σταθεροποιηθεί. Η πλήρης ενέργεια του υλικού δίνεται από τη σχέση:

$$E^{mo}(Q, z_{ref}) = E_0 + \int_0^Q \Delta V(Q', z_{ref}) dQ' \quad (6.2.1)$$

Όπου E_0 είναι η ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης του ηλεκτρικά ουδέτερου δισδιάστατου υλικού, το ολοκλήρωμα είναι η ενέργεια του κινούμενου φορτίου Q από την απόσταση αναφοράς έως το επίπεδο Fermi (z_f) του υλικού και $\Delta V(Q', z_{ref})$ είναι η διαφορά του ηλεκτρονικού δυναμικού μεταξύ των σημείων z_{ref} και z_f . Η θέση στην οποία συμπίπτει το επίπεδο Fermi με το Kohn-Sham δυναμικό αλλάζει για διαφορετικές πυκνότητες. Για τη διαφορά δυναμικού ισχύει η συνθήκη:

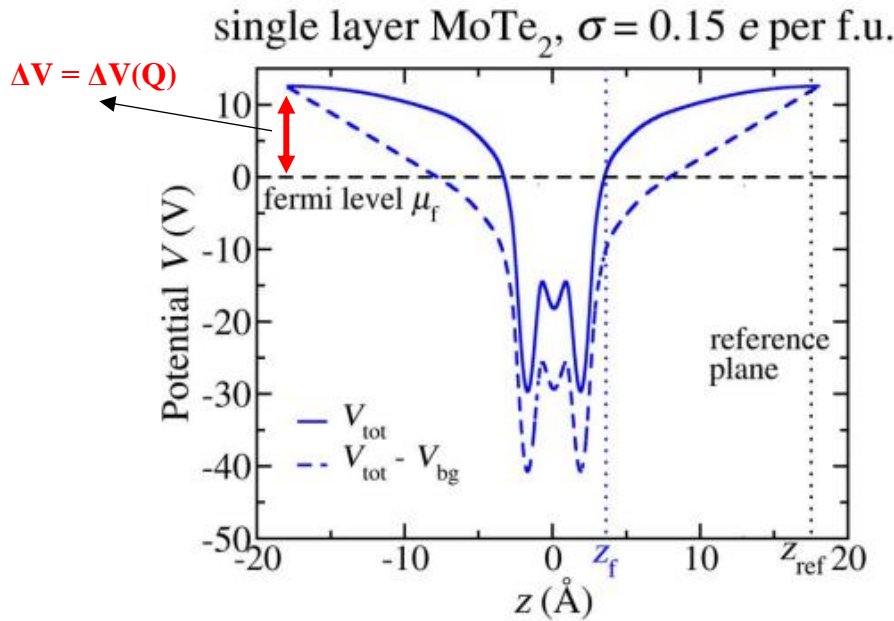
$$\Delta V(Q', z_{\text{ref}}) = [V_{\text{tot}}(Q', z_{\text{ref}}) - \mu_f(Q')] - [V_{\text{bg}}(Q', z_{\text{ref}}) - V_{\text{bg}}(Q', z_f(Q'))] + \frac{Q'}{2\varepsilon_0 A} [z_{\text{ref}} - z_f(Q')] \quad (6.2.2)$$

Όπου ο όρος V_{bg} (background) είναι το ηλεκτροστατικό δυναμικό που προστίθεται αυτοματοποιημένα από το λογισμικό, μέσω του φορτίου $-Q'$. Η εξίσωση που περιγράφει το φορτίο αυτό, προκύπτει με απλές πράξεις από βασικές αρχές ηλεκτρομαγνητισμού και είναι η εξής:

$$V_{\text{bg}}(Q', z) = \frac{Q'}{2\varepsilon_0 AL} \left(z^2 - \frac{1}{4} L^2 \right) \quad (6.2.3)$$

Όπου το L είναι το μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας κατά τη διεύθυνση c . Στους υπολογισμούς που θα ακολουθήσουν το δισδιάστατο υλικό θα τοποθετηθεί στο κέντρο της κυψελίδας και πιο συγκεκριμένα στη θέση $z = 0$.

Ο τρίτος και ο τέταρτος όρος της εξίσωσης 6.2.2 περιλαμβάνονται για να αντισταθμίσουν το επιπλέον φορτίο του υποβάθρου. Η παρακάτω εικόνα δείχνει πως έπειτα από την αφαίρεση του φορτίου του υποβάθρου, παραμένει ένα ομοιόμορφο ηλεκτρικό δυναμικό στις δύο άκρες του φορτισμένου υλικού. Το δυναμικό αυτό μπορεί να υπολογιστεί με τη χρήση του νόμου του Gauss: $Q'/2\varepsilon_0 A$. Οι τελευταίοι όροι της εξίσωσης 6.2.2 αντιστοιχούν σε έναν πυκνωτή παραλλήλων πλακών, τα ηλεκτρόδια του οποίου αποτελούνται από δύο διαδοχικά δισδιάστατα υλικά, εκμεταλλευόμενοι τις περιοδικές συνθήκες των υπολογισμών DFT.



Εικόνα 6.2.1: Δυναμικό Kohn-Sum για φορτισμένο monolayer MoTe_2 , με πυκνότητα φορτίου $\sigma = 15 e/\text{f.u.}$ ¹⁶¹

Η συνέχεια της αναλυτικής επίλυσης του προβλήματος της ενέργειας ενός φορτισμένου δισδιάστατου υλικού ($E^{mo}(Q, z_{ref})$) είναι η εξής. Καταρχάς, οι DFT υπολογισμοί γίνονται για το υλικό φορτισμένο με διαφορετικές πυκνότητες φορτίου Q' . Στη συνέχεια, επιλέγεται μία απόσταση ($z_0 = z_{ref}$) από το κέντρο του δισδιάστατου υλικού, η οποία θεωρείται αρκετά μεγάλη, ώστε αυτό να μην αλληλεπιδρά με τις υπόλοιπες μοναδιαίες κυψελίδες. Για κάθε τιμή Q' , το δυναμικό, $\Delta V(Q', z_0)$, ανάμεσα στο z_0 και την επιφάνεια του υλικού μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας την εξίσωση 6.2.2. Έτσι, μπορούμε να εφαρμόσουμε μία πολωνυμική συνάρτηση για την εύρεση της συμπεριφοράς του ΔV , ως εξής:

$$\Delta V(Q', z_0) = a_1 + 2a_2'Q' \quad (6.2.4)$$

Όπου a_1 και a_2 είναι οι συντελεστές της γραμμικής εξίσωσης. Στο τελευταίο στάδιο της διαδικασίας, έχοντας υπολογίσει τη διαφορά δυναμικού, οδηγούμαστε σε μία συνάρτηση για την ενέργεια του δισδιάστατου υλικού με τον εξής τρόπο:

$$\Delta V(Q', z_{ref}) = \Delta V(Q', z_0) + \frac{Q'}{\varepsilon_0 A} (z_{ref} - z_0) = a_1 + \left(\frac{z_{ref}}{\varepsilon_0 A} + 2a_2' - \frac{z_0}{\varepsilon_0 A} \right) Q' = a_1 + \left(\frac{z_{ref}}{\varepsilon_0 A} + 2a_2 \right) Q' \quad (6.2.5)$$

Όπου $a_2 = a_2' - \frac{z_0}{2\varepsilon_0 A}$.

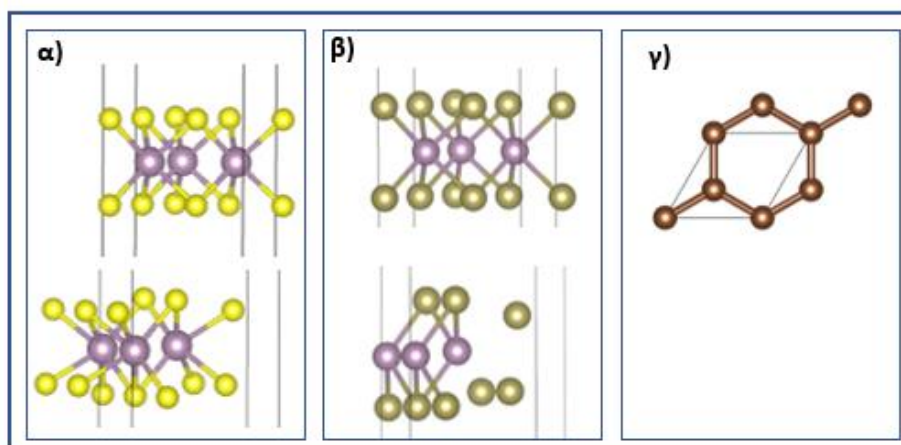
$$E^{mo}(Q, z_{ref}) = E_0 + a_1 Q + \left(\frac{z_{ref}}{2\varepsilon_0 A} + a_2 \right) Q^2 \quad (6.2.6)$$

Υπολογισμοί ενέργειας φορτισμένων δισδιάστατων υλικών και τα όρια αλλαγής της φάσης τους

Στη συγκεκριμένη ενότητα γίνεται αναλυτική καταγραφή των αποτελεσμάτων του υπολογισμού της ενέργειας δισδιάστατων υλικών. Βασικός στόχος είναι ο υπολογισμός της ενέργειας ενός φύλλου γραφενίου, για διαφορετικές περιπτώσεις φόρτισης. Με βάση τη μεθοδολογία που αναφέρθηκε, υπάρχει δυνατότητα να απαλειφθεί το φορτίο υποβάθρου, το οποίο θέτουν οι υπολογισμοί DFT και να γίνει υπολογισμός της ενέργειας με μεγάλη ακρίβεια. Παρακάτω, παρουσιάζονται αποτελέσματα για δύο επιπλέον υλικά, εκτός από το γραφένιο. Πιο συγκεκριμένα, για την επιβεβαίωσή της σωστής χρήσης της μεθοδολογίας, έχει γίνει αναπαραγωγή των αποτελεσμάτων των Yao Li et al. για το MoS_2 και το MoTe_2 .

Όλοι οι υπολογισμοί μέσω της περιοδικής μεθόδου DFT πραγματοποιήθηκαν μέσω του λογισμικού VASP, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Για το MoS_2 και το MoTe_2 έγινε χρήση ενέργειας κατωφλίου ίσης με 350 eV και 4x4x1 k-points. Για το γραφένιο έγινε χρήση των 450 eV και 4x4x1 k-points, όπως προέκυψε και παραπάνω μέσω της χαλάρωσης του υλικού και της

σύγκλισης της ενέργειας που έχει παρουσιαστεί. Έχει χρησιμοποιηθεί ένα Gaussian smearing ίσο με 50 meV, ενώ το μήκος που επιλέχθηκε να έχουν οι μοναδιαίες κυψελίδες ως προς τον άξονα c είναι ίσο με 36 Å. Αυτό σημαίνει πως το δισδιάστατο υλικό, το οποίο βρίσκεται στο κέντρο της κυψελίδας, απέχει από τις πλευρές της απόστασης ίση με 18 Å. Αναλυτικά, οι δομές που χρησιμοποιήθηκαν, φαίνονται στην παρακάτω εικόνα. Έγινε μελέτη των διαμορφώσεων 2x2 MoS₂-2H, 2x2 MoS₂-1T', 2x2 MoTe₂-2H, 2x2 MoTe₂-1T' και για το 1x1 γραφένιο. Στον πίνακα που ακολουθεί έχει γίνει καταγραφή των σταθερών του πλέγματος για το κάθε υλικό.



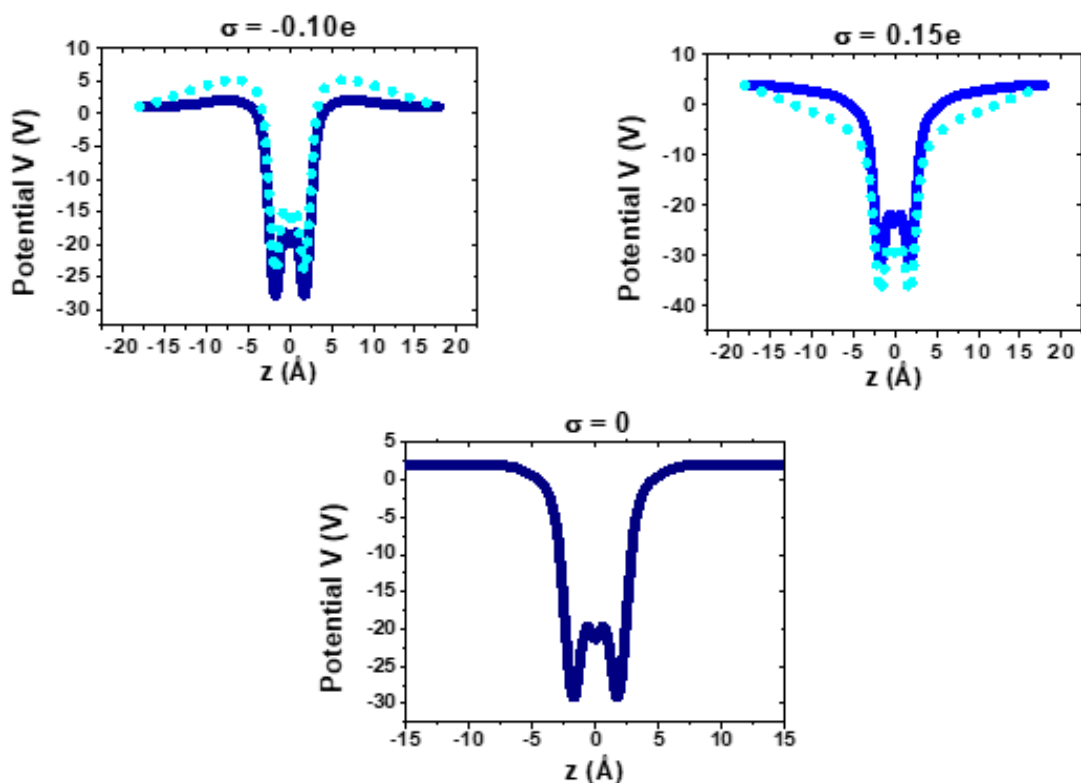
Εικόνα 6.2.2: Οι δομές που μελετήθηκαν. α) MoS₂-2H (επάνω), MoS₂-1T' (κάτω). β) MoTe₂-2H (επάνω), MoTe₂-1T' (κάτω). γ) Γραφένιο.

Υλικό	Σταθερά Πλέγματος (Å)
MoS ₂ -2H	3.185
MoS ₂ -1T'	3.182
MoTe ₂ -2H	3.558
MoTe ₂ -1T'	3.468
Graphene	2.464

Πίνακας 6.2.1: Οι πλεγματικές σταθερές των δομών που χρησιμοποιήθηκαν.

Οι πρώτοι υπολογισμοί που έγιναν αφορούν τα Kohn-Sham δυναμικά για κάθε υλικό. Σκοπός είναι μέσα από αυτά να υπολογιστούν τα ΔV και μέσω της εξίσωσης 6.2.5 να καταλήξουμε στην 6.2.6, από την οποία προκύπτει η ενέργεια του φορτισμένου δισδιάστατου υλικού. Στην Εικόνα 6.2.3 παρουσιάζονται ορισμένα παραδείγματα από τα προφίλ δυναμικού για διάφορες περιπτώσεις φόρτισης του MoTe₂. Σε κάθε γραφική παράσταση έχει γίνει καταγραφή τόσο του δυναμικού χωρίς τις διορθώσεις (έντονη γραμμή), όσο και εκείνου στο οποίο έχει γίνει αφαίρεση του φορτίου του υποβάθρου (διακεκομμένη γραμμή). Το επίπεδο Fermi έχει μεταφερθεί έτσι ώστε να ταυτίζεται με το μηδέν (0) του άξονα του δυναμικού. Η διαφορά ΔV υπολογίζεται για κάθε μία ξεχωριστή περίπτωση πυκνότητας φορτίου. Έπειτα από την πολυωνυμική ανάλυση όλων των υπολογισμών καταλήγουμε στην εξίσωση 6.2.5. Όπως προκύπτει από τις συγκεκριμένες εικόνες, για την κατάσταση που δεν έχει φορτιστεί το υλικό,

το δυναμικό δεν επιδέχεται διόρθωση. Για τις περιπτώσεις φόρτισης με αρνητική πυκνότητα φορτίου, το δυναμικό λαμβάνει θετικές τιμές κοντά στην επιφάνεια του δισδιάστατου υλικού. Για εισαγωγή θετικής πυκνότητας φορτίου το δυναμικό φαίνεται πως λαμβάνει θετικές τιμές γύρω από το δισδιάστατο υλικό. Παρατηρούμε, λοιπόν, το αναμενόμενο αποτέλεσμα, πως για ολοένα και ισχυρότερη φόρτιση απαιτείται αντίστοιχα και μεγαλύτερη προσφορά ενέργειας, έτσι ώστε νέα ηλεκτρόνια να μετακινηθούν από το άπειρο έως την επιφάνεια του υλικού.

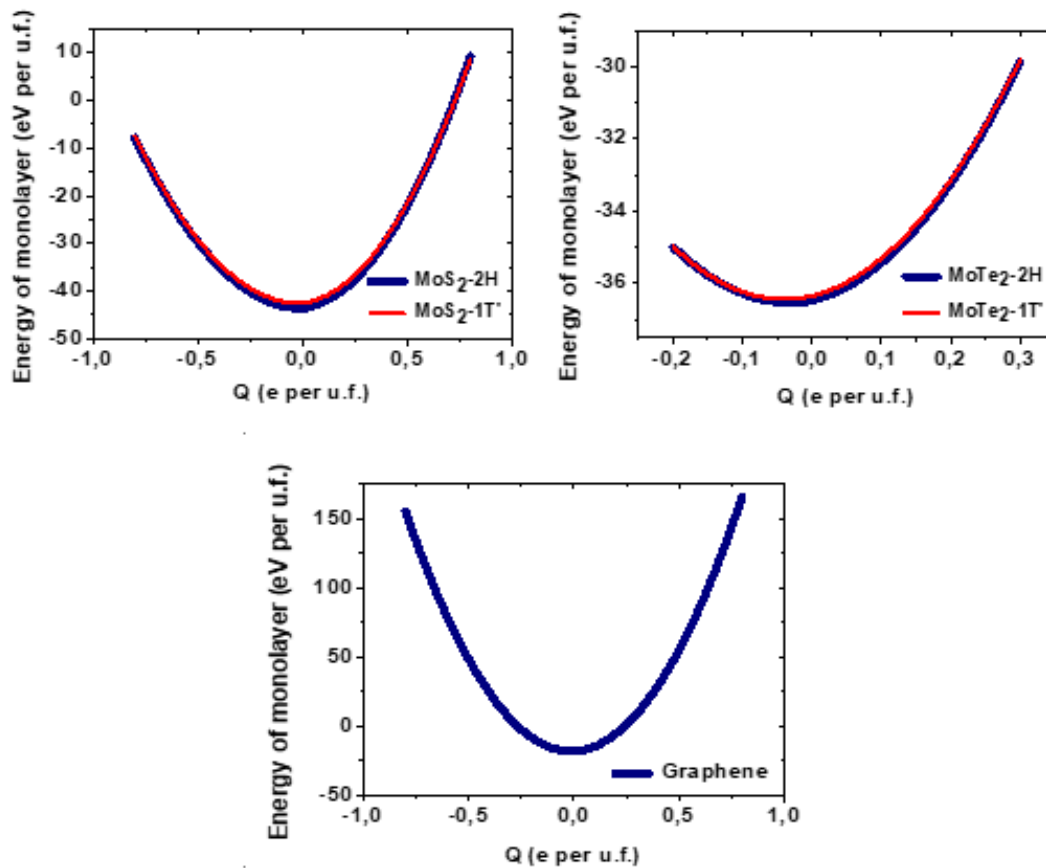


Εικόνα 6.2.3: Προφίλ δυναμικού Kohn-Sum για monolayer MoTe₂, φορτισμένο με πυκνότητες φορτίου ίσες με α) $\sigma = -10$ e/f.u., β) $\sigma = 15$ e/f.u., και γ) $\sigma = 0$ e/f.u.

Τα δυναμικά Kohn-Sham προκύπτουν άμεσα από τους υπολογισμούς DFT, μέσω του λογισμικού VASP, έπειτα από την ολοκλήρωση της επίλυσης του προβλήματος. Οι υπολογισμοί έχουν πραγματοποιηθεί για ένα πλήθος πυκνοτήτων φορτίου. Για το γραφένιο έγινε χρήση σαράντα διαφορετικών περιπτώσεων φόρτισης, ανάμεσα από -0.8 έως 0.8 e per f.u., για το MoS₂ χρησιμοποιήθηκαν 81 σημεία μεταξύ των ίδιων ορίων, ενώ για το MoTe₂ 41 μεταξύ -0.2 έως 0.3 e per f.u. Η ανάλυση των αποτελεσμάτων, μέσω εφαρμογής πολυωνυμικής συνάρτησης πρώτου βαθμού, σύμφωνα με την εξίσωση 6.2.8, έχει ως αποτέλεσμα τους συντελεστές α_1 και α_2 των εξισώσεων 6.2.4-6.2.6, οι οποίοι έχουν καταγραφεί στον Πίνακα 6.2.2. Για το MoS₂ επιλέχθηκε να γίνει ξεχωριστή μελέτη για τις αρνητικές και για τις θετικές πυκνότητες φορτίου, καθώς φάνηκε πως τα αποτελέσματα δεν ακολουθούν την ίδια γραμμική συμπεριφορά.

Υλικό	α_1	α_2'		
MoTe ₂ -2H	4.43	57.82		
MoTe ₂ -1T'	4.55	56.98		
Graphene	-4.67	283.66		
	Αρνητικά	Θετικά	Αρνητικά	Θετικά
MoS ₂ -2H	0.62	5.54	56.60	75.71
MoS ₂ -1T'	1.73	5.68	56.92	72.95

Πίνακας 6.2.2: Οι συντελεστές της συνάρτησης της διαφοράς δυναμικού για τα υπό μελέτη υλικά.

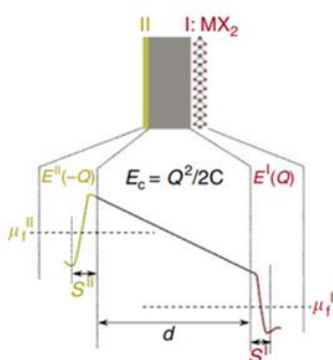


Εικόνα 6.2.4: Ενέργειες των υπό μελέτη υλικών σε συνάρτηση με την πυκνότητα του φορτίου που τους εφαρμόζονται.

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, της Εικόνας 9.2.4, τα οποία έχουν προκύψει μέσω της εξίσωσης 9.2.6, υπάρχει δυνατότητα εξαγωγής συμπερασμάτων για την ενέργεια του διαστάτου υλικού έπειτα από τη φόρτίσή του. Με μία πρώτη παρατήρηση είναι αντιληπτό πως οι διαμορφώσεις 1T' και 2H έχουν παρόμοια ενέργεια. Επιπλέον, ένα ιδιαίτερο σημαντικό συμπέρασμα, που εξάγεται από τις γραφικές παραστάσεις, είναι πως το γραφένιο για αντίστοιχες πυκνότητες φορτίου με τα δύο άλλα υλικά, εμφανίζει πολύ μεγαλύτερες τιμές ενέργειας. Η ενέργεια, λοιπόν, που πρέπει να προσφέρουμε ώστε να μεταφέρουμε φορείς από άπειρη απόσταση έως την επιφάνειά του και συνεπώς να το φορτίσουμε, φαίνεται πως είναι

σημαντική. Για τη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου στην επιφάνεια του γραφενίου απαιτεί προσφορά ενέργειας περίπου ίση με 100 eV ανά τέσσερα άτομα άνθρακα. Από το συγκεκριμένο αποτέλεσμα προκύπτουν τα όρια που εμφανίζει το υλικό για εφαρμογές όπως οι πυκνωτές, οι οποίοι αφορούν και την εν λόγω εργασία. Σχετικά με τις ενώσεις του μολυβδαίνιου, παρατηρούμε εύκολα πως, η ενέργεια εμφανίζεται σημαντικά μειωμένη και συγκεκριμένα για το MoTe₂ οι διακυμάνσεις είναι αισθητά μικρότερες, καθώς επίσης μικρότερα είναι και τα όρια φόρτισης του υλικού. Επιπλέον, και για τις δύο περιπτώσεις, παρατηρείται πως οι διαμορφώσεις 1Γ' εμφανίζουν ελαφρώς μεγαλύτερες ενέργειες σχεδόν σε όλες τις καταστάσεις φόρτισης, αν και οι διαφορές με την 2H ελάχιστες.

Έως το σημείο αυτό έχει υπολογιστεί η ενέργεια τριών διαφορετικών δισδιάστατων υλικών, μέσω μίας μεθοδολογίας που ενσωματώνει διορθώσεις στους DFT υπολογισμούς. Από τα αποτελέσματα που έχουν εξαχθεί είναι δυνατή η μελέτη της αλλαγής της φάσης των υλικών, κατά τη διαδικασία της φόρτισής τους. Πιο συγκεκριμένα, στην Εικόνα 6.2.6 έχουν παρασταθεί γραφικές παραστάσεις που απεικονίζουν τα όρια της αλλαγής της φάσης ανάμεσα στις διαμορφώσεις 2H και 1Γ', για το MoS₂ και το MoTe₂. Οι συγκεκριμένοι υπολογισμοί που ακολουθούν, έχουν γίνει με σκοπό την αναπαραγωγή των αποτελεσμάτων που παρουσιάζουν οι Yao Li et al.¹⁶¹. Σκοπός είναι η επιβεβαίωση της διαδικασίας για τον υπολογισμό της ενέργειας των δισδιάστατων υλικών υπό καταστάσεις φόρτισης. Παρακάτω, παρουσιάζεται ένα σενάριο, κατά το οποίο γίνεται η προσομοίωση της φόρτισης ενός δισδιάστατου υλικού. Θεωρούμε ένα σύστημα, όπου το δισδιάστατο υλικό αποτελεί τον οπλισμό ενός πυκνωτή και ανάμεσα σε αυτό και το έτερο ηλεκτρόδιο παρεμβάλλεται διηλεκτρικό. Το δισδιάστατο υλικό βρίσκεται υπό σταθερή πυκνότητα φορτίου. Η λογική της μεθοδολογίας παρουσιάζεται στην Εικόνα 6.2.5.



Εικόνα 6.2.5: Σχηματική αναπαράσταση του ηλεκτρικού αναλόγου για τη μελέτη ενός φορτισμένου δισδιάστατου υλικού με σταθερή πυκνότητα φορτίου.¹⁶¹

Όταν εφαρμόζουμε φορτίο Q στο δισδιάστατο υλικό, η ενέργεια του συστήματος $E(Q)$ είναι το άθροισμα τριών διαφορετικών μερών. Το πρώτο μέρος αφορά την ενέργεια που αποθηκεύεται

στο διηλεκτρικό (E_c), την ενέργεια του οπλισμού II (E^{II}) και την ενέργεια που φέρει το φορτισμένο υλικό (E^I) ¹⁶¹.

$$E(Q) = E^I(Q, s^I) + E^{II}(-Q, s^{II}) + E_c \quad (6.2.7)$$

$$E(Q) = E^I(Q, s^I) + E^{II}(-Q, s^{II}) + Q^2/2C \quad (6.2.8)$$

Όπου, στις παραπάνω σχέσεις C είναι η χωρητικότητα της δομής λόγω του διηλεκτρικού. Ο όρος s^I δηλώνει την απόσταση από το κέντρο του δισδιάστατου υλικού έως την επιφάνεια του διηλεκτρικού και η s^{II} από το απέναντι ηλεκτρόδιο έως την άλλη επιφάνεια του μονωτή. Ο όρος $E^I(0)$ αφορά τη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση του ηλεκτρικά ουδέτερου δισδιάστατου υλικού και $E^I(Q, s^I) - E^I(Q = 0, s^I)$ είναι η ενέργεια που απαιτείται για να κινηθεί ένα ηλεκτρόνιο από το επίπεδο Fermi έως την επιφάνεια του διηλεκτρικού. Η σχέση $E^{II}(-Q, s^{II})$ ορίζεται ανάλογα. Ο πρώτος όρος της σχέσης 6.2.8 υπολογίζεται μέσω DFT και από αυτόν προκύπτει μία ενεργειακή κατάσταση $E(Q)$ για κάθε πιθανή φόρτιση με πυκνότητα φορτίου Q . Η πιθανή αλλαγή φάσης που θα προκαλέσει η φόρτιση δεν επηρεάζει τη χωρητικότητα του διηλεκτρικού.

Η φόρτιση ενός υλικού, όπως φαίνεται και από αποτελέσματα που έχουν παρατεθεί παρακάτω, είναι δυνατόν να επιφέρει αλλαγή φάσης σε ένα υλικό. Έτσι, λοιπόν αυτό μπορεί να μεταβεί από μία κατάσταση ημιαγώγιμη σε μία νέα ημιμεταλλική. Μία κατάσταση μπορεί να θεωρηθεί ως «σταθερού φορτίου», όταν κατά την αλλαγή φάσης του δισδιάστατου υλικού, το φορτίο του παραμένει σταθερό σαν να είναι ηλεκτρικά απομονωμένο ¹⁶¹. Μία τέτοια κατάσταση μπορεί να παρομοιαστεί με την απορρόφηση ατόμων ή μορίων από την επιφάνεια του 2D, με αποτέλεσμα την προσφορά φορτίου.

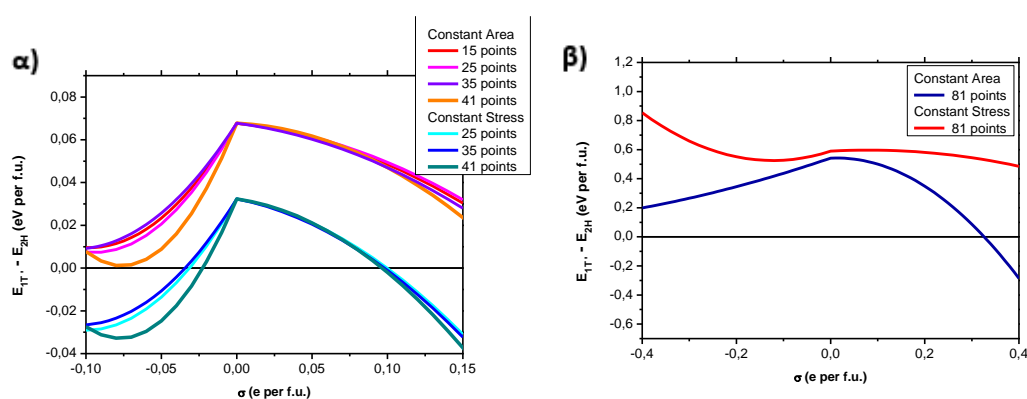
Η ιδιαίτερη σημασία που φέρει η ανάπτυξη της συγκεκριμένης μεθοδολογίας έγκειται στο γεγονός πως έχει τη δυνατότητα να μελετήσει την αλλαγή φάση μεταξύ δύο υλικών. Όταν υπολογίζουμε την ενέργεια μεταξύ δύο συστημάτων παρόμοια με εκείνου της Εικόνας 6.2.5, δίνεται η δυνατότητα για μεταξύ τους σύγκριση και παρατήρηση της αλλαγής φάσης ανάμεσά τους.

$$E_1(Q) - E_2(Q) = \left[E^I(Q, s^I) + E^{II}(-Q, s^{II}) + \frac{Q^2}{2C} \right]_1 - \left[E^I(Q, s^I) + E^{II}(-Q, s^{II}) + \frac{Q^2}{2C} \right]_2 \quad (6.2.9)$$

$$E_1(Q) - E_2(Q) = [E^I(Q, s^I)]_1 - [E^I(Q, s^I)]_2 \quad (6.2.10)$$

Στις παραπάνω εξισώσεις ο δείκτης 1 και ο δείκτης 2 δηλώνουν τα δύο διαφορετικά συστήματα, τα οποία φέρουν διαφορετικό δισδιάστατο υλικό. Όπως ξεκάθαρα φαίνεται, η σύγκριση αφορά αποκλειστικά τις ενέργειες των δύο 2D και δεν υπεισέρχονται ως μεταβλητές οι ενέργειες του διηλεκτρικού και του μετάλλου, τα οποία βρίσκονται εκεί μόνο για την περιγραφή του ηλεκτρικού αναλόγου της Εικόνας 6.2.6.

Η μελέτη που έγινε για τα MoS_2 και MoTe_2 αφορά δύο περιπτώσεις. Τα δύο υλικά μελετήθηκαν υπό τις πλεγματικές σταθερές που αναγράφονται στον Πίνακα 6.2.1, η οποία κατάσταση αναφέρεται ως «constant stress», αλλά και υπό άσκηση ελαφριάς παραμόρφωσης, η οποία κατάσταση αναφέρεται ως «constant area». Στην Εικόνα 6.2.6 φαίνονται τα όρια αλλαγής φάσης των MoX_2 και πιο συγκεκριμένα οι μπλε γραμμές αφορούν την κατάσταση χωρίς παραμορφώσεις, κατά την οποία όλα τα υλικά μελετώνται υπό τις δικές πλεγματικές σταθερές. Αντιθέτως, οι κόκκινες γραμμές ορίζουν τις περιπτώσεις κατά τις οποίες η μελέτη έχει γίνει και για τα δύο υλικά χρησιμοποιώντας τις σταθερές του πλέγματος της διαμόρφωσης 2H. Αυτή η περίπτωση μπορεί να προσομοιαστεί με μία κατάσταση στην οποία υπάρχει ισχυρή αλληλεπίδραση με το υπόστρωμα, με συνέπεια την απαγόρευση της χαλάρωσης του δισδιάστατου υλικού στην επιφάνεια που έχει εναποτεθεί.



Εικόνα 6.2.6: Όρια αλλαγής φάσης για τα α) MoTe_2 -1T', MoTe_2 -2H και β) MoS_2 -1T', MoS_2 -2H.

Στην Εικόνα 6.2.6.α φαίνεται πως το ημιαγωγικό υλικό MoTe_2 -2H έχει χαμηλότερη ενέργεια, ενώ είναι στην κατάσταση ισορροπίας, για κατάσταση μηδενικής ή ελάχιστης φόρτισης. Για την περίπτωση της μελέτης χωρίς παραμορφώσεις, όταν η πυκνότητα του φορτίου είναι ανάμεσα στις τιμές -0.04 e per f.u. και 0.09 e per, η κατάσταση 2H είναι η θερμοδυναμικά σταθερότερη. Αντιθέτως, για μεγαλύτερες τιμές φόρτισης είναι η ημιμεταλλική κατάσταση 1T' είναι η σταθερή, ενώ παρατηρείται μία μετάβαση από την ημιαγωγική φάση 2H στην ημιμεταλλική 1T'. Στην περίπτωση της εφαρμογής της παραμόρφωσης, παρατηρείται πως υπάρχει απαίτηση για εφαρμογή μεγαλύτερης πυκνότητας φορτίου για την παρατήρηση της αλλαγής της φάσης από την ημιαγωγική στην ημιμεταλλική. Η απαίτηση για υψηλότερη πυκνότητα φορτίου για αλλαγή φάσης μπορεί να εξηγηθεί λόγω της μεγαλύτερης ενέργειας του παραμορφωμένου 1T'.

Στην Εικόνα 6.2.6.β παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα για την περίπτωση του ημιαγωγού MoS_2 , ενώ είναι αξιοπρόσεκτο πως η αλλαγή φάσης προϋποθέτει αισθητά μεγαλύτερες πυκνότητες φορτίου. Για την περίπτωση χωρίς παραμορφώσεις παρατηρείται πως η διαμόρφωση 2H είναι σταθερότερη για φορτίσεις μεγαλύτερες από 0.3 e per f.u. Για την

περίπτωση της εφαρμογής παραμόρφωσης, δεν είναι δυνατή η εμφάνιση κάποιας αλλαγής φάσης μεταξύ ημιαγώγιμης και ημιμεταλλικής κατάστασης.

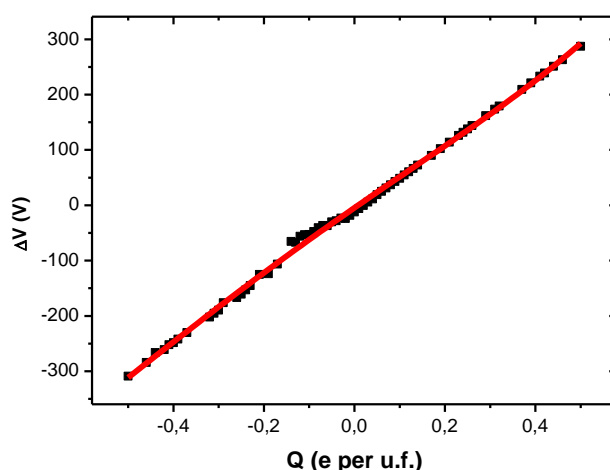
6.3 Υπολογισμός κβαντικής χωρητικότητας μέσω θεωρίας φορτισμένων σωμάτων

Στην εν λόγω υποενότητα γίνεται καταγραφή των αποτελεσμάτων του υπολογισμού της κβαντικής χωρητικότητας μέσω της θεωρίας των φορτισμένων σωματιδίων. Πρόκειται για μία μεθοδολογία που αναπτύχθηκε στα πλαίσια της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής εργασίας και ως σκοπό φέρει τη διενέργεια υπολογισμών, οι οποίοι θα συμπεριλαμβάνουν τις απαιτούμενες διορθώσεις στο φορτίο υποβάθρου, που εισάγουν αυτόματα οι DFT υπολογισμοί. Στην Ενότητα 6.2.2 έγινε αναλυτική καταγραφή της μεθοδολογίας υπολογισμού της ενέργειας διαστάσεων υλικών, όπως έχουν προτείνει οι Yao Li et al.¹⁶¹. Οι υπολογισμοί που ακολουθούν έχουν ως βάση τη λογική αυτή, ενώ τα αποτελέσματα που φέρουν ταυτίζονται σε μεγάλο βαθμό με εκείνα που υπάρχουν στη βιβλιογραφία. Τα υλικά που μελετώνται είναι το γραφένιο, το MoS₂ και το MoTe₂.

Καταρχάς, ως χωρητικότητα ορίζεται η μεταβολή του φορτίου ως προς το εφαρμοζόμενο δυναμικό, σύμφωνα με τη σχέση 6.1.3. Υπάρχει ανάγκη, λοιπόν, για εξαγωγή του δυναμικού που απαιτείται να εφαρμοστεί σε ένα υλικό, ώστε να φορτιστεί με την επιθυμητή πυκνότητα φορτίου. Από τη μελέτη των αποτελεσμάτων της παραπάνω ενότητας παρατηρείται πως το εν λόγω δυναμικό μπορεί να εξαχθεί από τις γραφικές Kohn-Sham. Ουσιαστικά, έχει εξηγηθεί η διαδικασία με την οποία εισάγονται οι διαρθρώσεις που απαιτούνται για την επίλυση του ζητήματος, το οποίο προκαλείται από το φορτίο υποβάθρου. Επομένως, έχοντας ένα σημείο στο οποίο θεωρούμε πως το υλικό δεν αλληλεπιδρά με τον περιβάλλοντα χώρο του, καθώς και ένα σημείο, το οποίο ορίζεται από το επίπεδο Fermi και ταυτίζεται με την επιφάνεια του υλικού, μπορούμε να εξάγουμε μία σχέση για το εφαρμοζόμενο δυναμικό και την πυκνότητα φορτίου. Στην Εικόνα 6.2.1 το αναφερόμενο ως ΔV ορίζει ακριβώς αυτή τη διαφορά δυναμικού. Κατά συνέπεια, υπάρχει η δυνατότητα, μέσω των DFT υπολογισμών, να εξάγουμε μία σειρά από δυνατές περιπτώσεις φόρτισης και να τις συνδυάσουμε με τα απαιτούμενα δυναμικά. Έως το σημείο αυτό οι υπολογισμοί έχουν παρουσιαστεί στην Ενότητα 6.2 και πλέον δίνεται η επίλυση της εξίσωσης 6.1.3.

Έχοντας καταλήξει σε ένα πλήθος σημείων που συσχετίζουν τη διαφορά δυναμικού και την πυκνότητα φορτίου που μεταφέρεται στο υλικό, είναι δυνατόν να γίνει πολυωνυμική ανάλυση στα αποτελέσματα. Συνέπεια είναι η εξαγωγή μία σχέσης, για κάθε υλικό, που συνδέει τα

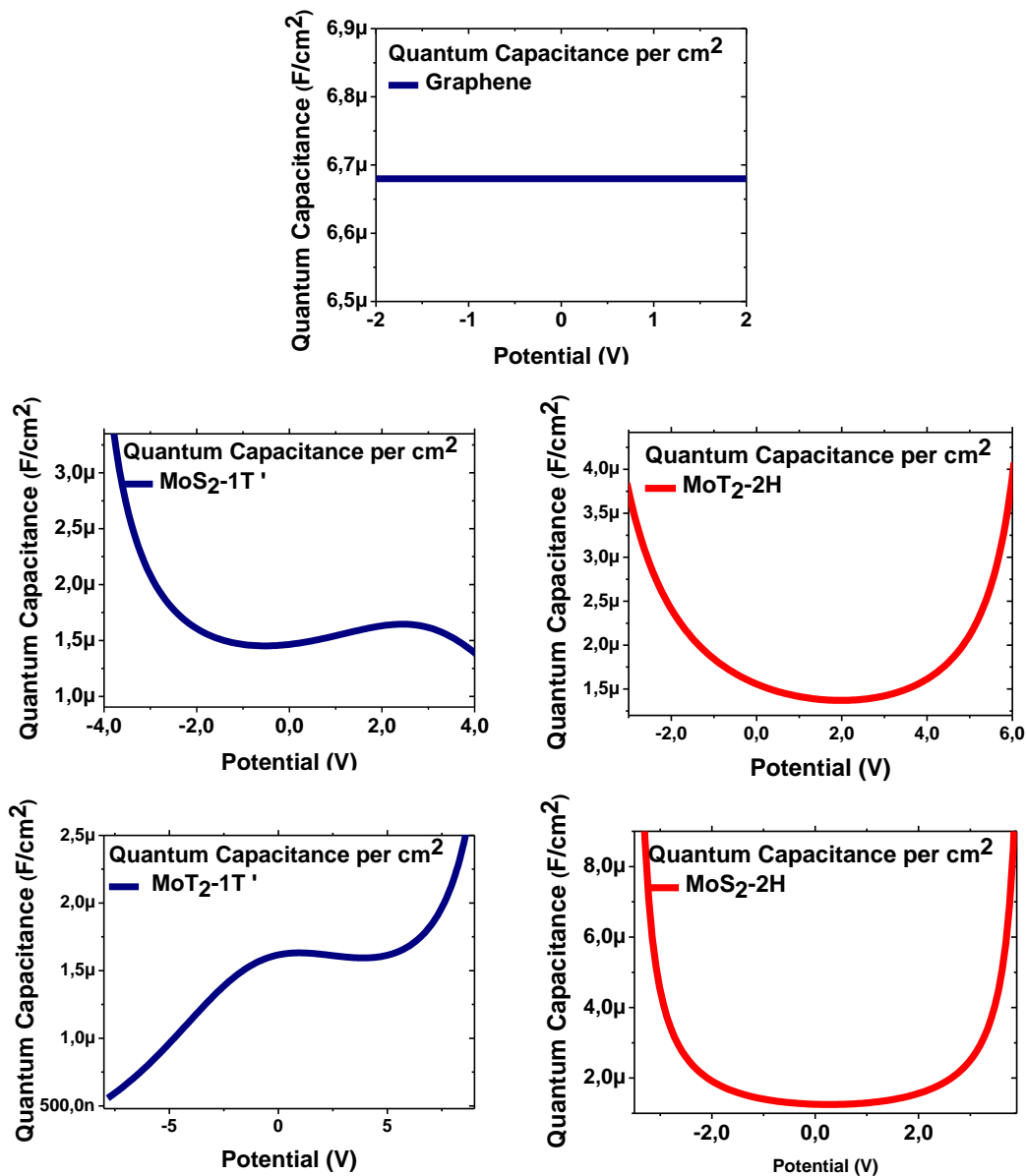
συγκεκριμένα μεγέθη. Στην Εικόνα 6.3.1 παρουσιάζεται ως παράδειγμα η γραφική παράσταση της πολυωνυμικής προσαρμογής στην περίπτωση του γραφενίου, ενώ οι συντελεστές των εξισώσεων αυτών για όλα τα υλικά έχουν καταγραφεί στον Πίνακα 6.3.1 ($Q(\Delta V) = \alpha_0 + \alpha_1 \Delta V + \alpha_2 (\Delta V)^2 + \alpha_3 (\Delta V)^3$). Η εφαρμογή της συνάρτησης στα αποτελέσματα του γραφενίου δεν έχει τη δυνατότητα να επιφέρει σημαντικούς όρους δεύτερης τάξης και μεγαλύτερους. Έτσι, δυστυχώς, η διακριτική ικανότητα της μεθοδολογίας θα περιοριστεί για το συγκεκριμένο υλικό. Η χωρητικότητα ορίζεται ως μία παράγωγος, συνεπώς η πολυωνυμική συνάρτηση θα χρειαστεί να παραγωγιστεί και λόγω του γεγονότος πως η εξίσωση που περιγράφει το γραφένιο είναι πρώτου βαθμού, η κβαντική χωρητικότητα θα προκύψει σταθερή. Διάφορες μετρήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί για τη συγκεκριμένη χωρητικότητα, επιβεβαιώνουν τη μεταβολή της σε συνάρτηση με το εφαρμοζόμενο δυναμικό ¹⁶². Παρά την εμφάνιση της συγκεκριμένης αδυναμίας, τα αποτελέσματα των υπολογισμών ταυτίζονται με εκείνα που ήδη υπάρχουν, καθώς οδηγούν σχεδόν στη μέση τιμή των αποτελεσμάτων που περιγράφονται στην Ενότητα 6.1. Σχετικά με το MoS₂ και το MoTe₂ τα αποτελέσματα ταυτίζονται σε μεγαλύτερο βαθμό με εκείνα της υπάρχουσας βιβλιογραφίας ενώ οι διορθώσεις, οι οποίες υπεισέρχονται, πιθανώς καθιστούν τη μεθοδολογία ποιοτικότερη.



Εικόνα 6.3.1: Εφαρμογή πολυωνυμικής συνάρτησης στη γραφική παράσταση της διαφοράς δυναμικού και της εφαρμοζόμενης πυκνότητας φορτίου, για την περίπτωση του γραφενίου.

Υλικό	α_0 (e per f.u.)	α_1 (e per f.u./Volts)	α_2 (e per f.u./Volts ²)	α_3 (e per f.u./Volts ³)
Graphene	-4.68	567.33	-	-
MoTe ₂ -2H	0.84	51.01	96.15	-
MoTe ₂ -1T'	1.02	44.40	0.89	230.96
MoS ₂ -2H	0.84	71.29	-197.65	-
MoS ₂ -1T'	0.83	59.76	-65.44	-1633.76

Πίνακας 6.3.1: Συντελεστές των πολυωνυμικών συναρτήσεων των εξισώσεων του δυναμικού σε συνάρτηση με την πυκνότητα του φορτίου για τα υλικά: Γραφένιο, MoTe₂-1T', MoTe₂-2H, MoS₂-1T' και MoS₂-2H.



Εικόνα 6.3.2: Κβαντική χωρητικότητα υπολογισμένη μέσω της μεθοδολογίας φορτισμένων σωμάτων για τα υλικά: Γραφένιο, MoTe₂-1T', MoTe₂-2H, MoS₂-1T' και MoS₂-2H.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα είναι δυνατή η παρατήρηση της συμπεριφοράς της κβαντικής χωρητικότητας για τα υπό μελέτη υλικά. Για τις διαμορφώσεις 2H, των MoX₂ υλικών, η εν λόγω χωρητικότητα αυξάνεται καθώς μεγαλώνει το δυναμικό που εφαρμόζουμε, είτε αφορά θετικές τιμές είτε τις αρνητικές. Στις διαμορφώσεις, όμως, 1T' η συμπεριφορά διαφέρει. Για το MoS₂-1T' όσο το δυναμικό μετακινείται προς θετικές τιμές παρουσιάζεται μία τάση για αύξηση της χωρητικότητας, ενώ για το MoTe₂-1T' η αύξηση των δυναμικών συνεπάγεται και αύξηση της χωρητικότητας. Γενικά, όπως παρατηρήθηκε, η διαμόρφωση 1T' εμφανίζει μικρότερες τιμές χωρητικότητας ως προς το δυναμικό, σε σχέση με την 2H. Η διαφορά μεταξύ των δύο διαμορφώσεων είναι πως η 1T' εμφανίζει ημιμεταλλική κατάσταση, ενώ η 2H

ημιαγώγιμη. Οι μεγαλύτερες τιμές αποδίδονται στο MoTe₂-2H, για το οποίο παρατηρήθηκε πως για 3 V η κβαντική χωρητικότητα λαμβάνει τιμή περίπου ίση με 9 μF/cm². Όσον αφορά το γραφένιο, η τιμή της χωρητικότητάς του υπολογίστηκε ίση με 6.68 μF/cm², η οποία τιμή είναι εμφανώς συγκρίσιμη με όσα έχουν αναφερθεί παραπάνω.

Κεφάλαιο 7: Προσομοιώσεις AIMD για την εκτύπωση δισδιάστατων υλικών με την τεχνική LIFT

7.1 Μεθοδολογία

Οι υπολογισμοί του συγκεκριμένου κεφαλαίου έχουν γίνει με τη χρήση του λογισμικού πακέτου VASP, ενώ έγινε χρήση της προσέγγισης PAW για τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων και των πυρήνων, καθώς και του συναρτησιακού PBE για τις αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής και συσχέτισης. Οι αλληλεπιδράσεις van der Waals περιγράφονται μέσω της προσέγγισης DFT-D3. Στις προσομοιώσεις που ακολουθούν η επιφάνεια του υλικού ορίζεται προσθέτοντας κενό 20 Å στην κατακόρυφη διεύθυνση. Επίσης, κατά τους υπολογισμούς για τον έλεγχο της αποκόλλησης ενός υλικού από το υπόστρωμά του, θεωρούμε πως η απομάκρυνση κατά 10 Å των υλικών μεταξύ τους είναι αρκετή για να μην αλληλεπιδρούν ελκτικά.

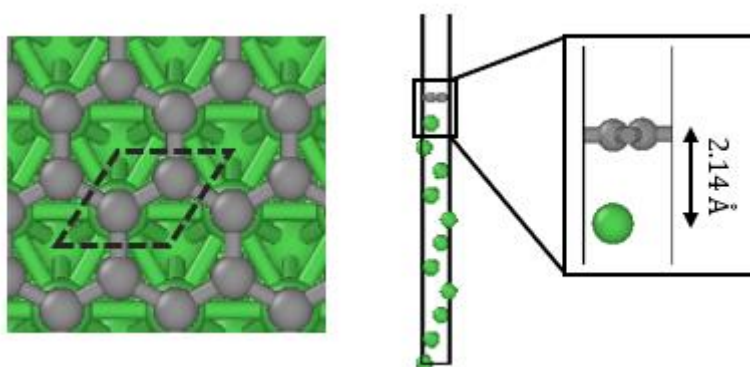
Στη συγκεκριμένη μεταπτυχιακή εργασία γίνεται μελέτη της εκτύπωσης δισδιάστατων υλικών μέσω της τεχνικής LIFT. Έτσι, λοιπόν στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρατίθεται μία σειρά από προσομοιώσεις μέσω της θεωρίας των μοριακών δυναμικών από πρώτες αρχές (AIMD), σχετικά με την αποκόλληση διαφόρων δισδιάστατων υλικών από τα υποστρώματα στα οποία βρίσκονται. Οι υπολογισμοί πραγματοποιούνται τα πειραματικά αποτελέσματα που έχουν παρατεθεί στο Κεφάλαιο 5 και τα εξετάζουν από πρώτες αρχές. Η προσομοίωση της συμπεριφοράς της επιφάνειας του donor, καθώς και του receiver, εξηγούνται αναλυτικά σε κάθε υποενότητα, ώστε να γίνουν κατανοητές οι συνθήκες που επιλέχθηκαν.

Η αλληλεπίδραση της δέσμης του λέιζερ με το υλικό του DRL, όπως έχει εξηγηθεί και παραπάνω, έχει ως αποτέλεσμα την απορρόφηση της φωτεινής ενέργειας και την ταλάντωση αυτού του λεπτού στρώματος του donor. Μέρος της συγκεκριμένης ενέργειας προσφέρεται από το DRL στο δισδιάστατο υλικό και είναι ικανή να του δώσει την κινητική ενέργεια που απαιτείται ώστε να απομακρυνθεί από το υπόστρωμα. Οι δυνάμεις στους υπολογισμούς του συγκεκριμένου κεφαλαίου μελετώνται κβαντομηχανικά από πρώτες αρχές. Από τα αποτελέσματα προκύπτει η συμπεριφορά των υλικών κατά τα πρώτα κρίσιμα βήματα της εκτύπωσης, καθώς και η συμπεριφορά τους όταν φτάνουν στο υπόστρωμα του receiver. Στο τελευταίο μέρος του συγκεκριμένου κεφαλαίου θα γίνει μελέτη των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων ορισμένων υλικών που θα μελετηθούν νωρίτερα.

7.2 Μεταφορά γραφενίου από υπόστρωμα Ni

Γραφένιο σε υπόστρωμα Ni

Στην ενότητα που ακολουθεί γίνεται μελέτη της αποκόλλησης του γραφενίου από υπόστρωμα νικελίου, καθώς και της μεταφοράς του σε οξείδιο του πυριτίου. Σε πρώτη φάση απαραίτητο για τη μελέτη είναι να δημιουργηθεί το κατάλληλο αρχείο εισόδου, το οποίο αναφέρεται ως POSCAR και πληροφορίες για αυτό υπάρχουν στο παράρτημα. Εκείνο είναι που θα περιέχει τις πληροφορίες για τις εν λόγω δομές. Επομένως, θα χρειαστεί να κατασκευαστεί ένα αρχείο στο οποίο θα βρίσκεται το Ni, καθώς και το γραφένιο. Για το εν λόγω γεγονός απαραίτητη είναι η όσο το δυνατόν καλύτερη ταύτιση των παραμέτρων του πλέγματος των δύο υλικών. Έτσι, λοιπόν, χρησιμοποιήθηκε η επιφάνεια (111) για το Ni, η οποία μπορεί να περιγραφεί χρησιμοποιώντας μία εξαγωνική κυψελίδα 1x1 που εμφανίζει συμβατότητα με τη θεμελιώδη κυψελίδα του γραφενίου. Η σταθερά του πλέγματος του γραφενίου από τους υπολογισμούς που πραγματοποιήθηκαν προέκυψε 2.46 Å, ενώ του Ni υπολογίστηκε 2.48 Å. Οι πλεγματικές σταθερές των δύο υλικών παρουσιάζουν απόκλιση 8%. Για τους υπολογισμούς επιλέχθηκε να γίνει χρήση της σταθεράς του πλέγματος του γραφενίου, ώστε οι τάσεις να απορροφηθούν από το πλέγμα του Ni. Η δομή που χρησιμοποιήθηκε είναι η torfcc, στην οποία το ένα από τα δύο άτομα C, της μοναδιαίας κυψελίδας, βρίσκεται επάνω από το άτομο Ni του τελευταίου επιπέδου, ενώ το δεύτερο άτομο άνθρακα βρίσκεται επάνω από το άτομο Ni του τρίτου επιπέδου από την κορυφή. Η συγκεκριμένη γεωμετρία φαίνεται και στην Εικόνα 7.2.1 και κατά τους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκαν αλληλεπιδράσεις van der Waals DFT-D3. Η απόσταση στην οποία βρίσκεται το γραφένιο επάνω από το Ni είναι 2.14 Å, ενώ η ενέργεια δέσμευσης στην επιφάνεια υπολογίστηκε ίση με 110 meV/C.



Εικόνα 7.2.1: Απεικόνιση της διεπιφάνειας του γραφενίου επάνω στο Ni κατά τη γεωμετρία torfcc.

Το πρώτο στάδιο των DFT υπολογισμών, που είμαστε υποχρεωμένοι να εκτελέσουμε, είναι της σύγκλισης της ενέργειας για μεταβολή της ενέργειας κατωφλίου, καθώς και των k-points. Από τους υπολογισμούς αυτούς, προέκυψε η πιο σταθερή δομή για 800 eV και 9x9x1 k-points.

Αποκόλληση γραφενίου από υπόστρωμα Ni

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με το υλικό είναι μία ιδιαίτερη διαδικασία. Αρχικά, ο παλμός προσπίπτει στον donor και απορροφάται από το λεπτό υμένιο, που καλείται DRL. Στους υπολογισμούς της συγκεκριμένης υποενοότητας το εν λόγω λεπτό υμένιο είναι το Ni, επάνω στο οποίο βρίσκεται το γραφένιο. Τα ιόντα του Ni αφού αλληλεπιδράσουν με την ακτινοβολία, με διαδικασίες που έχουν αναφερθεί στο Κεφάλαιο 1, θα ξεκινήσουν να πραγματοποιούν ταλαντωτικές κινήσεις. Οι κινήσεις αυτές διαδίδονται εντός του όγκου του DRL ως ένα κύμα και αν η ενέργεια είναι αρκετή, η ταλάντωση μπορεί να φτάσει έως τα άτομα της διεπιφάνειας του Ni με το γραφένιο ¹². Κατά τη χρονική στιγμή αυτή τα άτομα του Ni έχουν κινητική ενέργεια και κινούμενα με κατεύθυνση προς τη διεπιφάνεια με το γραφένιο, ασκούν δυνάμεις στο δεύτερο, οι οποίες μπορούν να του προσφέρουν την απαιτούμενη ενέργεια για την απομάκρυνσή του από το υπόστρωμα. Η συγκεκριμένη λογική είναι αυτή που χρησιμοποιείται για την προσομοίωση με Ab Initio Molecular Dynamics της διαδικασίας του LIFT δισδιάστατων υλικών. Ουσιαστικά, η ενέργεια που θα προσφέρει η ταλάντωση, που διαδίδεται ως κύμα, στο γραφένιο, θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια με την οποία αυτό δεσμεύεται από την επιφάνεια του Ni.

Για να γίνει η προσομοίωση της διαδικασίας αυτής, επιλέχθηκε να δοθεί αρχική ταχύτητα σε όλα τα άτομα Ni, εκτός από το κατώτερο άτομο της μοναδιαίας κυψελίδας, το οποίο διατηρείται σταθερό, έτσι ώστε να μπορέσει να γίνει προσομοίωση του στερεού υλικού. Πρακτικά, ο υπολογισμός μπορεί να δει τη συμπεριφορά των τελευταίων ατόμων του Ni προτού το κύμα φτάσει στο γραφένιο. Ο τρόπος που επιλέχθηκε να γίνει η μετάφραση της πυκνότητας της ενέργειας (Fluence) της δέσμης του λέιζερ, στους υπολογισμούς, είναι μέσω της αντιστοίχισής της με την κινητική ενέργεια των ιόντων. Ουσιαστικά, θεωρούμε το σύστημα συντηρητικό και πως όλη η φωτεινή ενέργεια της δέσμης απορροφάται από τα ιόντα Ni. Εν συνεχεία, η ενέργεια αυτή αποδίδεται ως κινητική ενέργεια σε κάθε ένα εκ των επιμέρους ιόντων Ni του υποστρώματος. Συνεπώς, η συνολική κινητική ενέργεια που θέτουμε στο υπόστρωμα του Ni ισούται με την ενέργεια της δέσμης του λέιζερ. Εύκολα η λογική αυτή οδηγεί στο αποτέλεσμα πως μεγαλύτερες τιμές πυκνότητας ενέργειας του λέιζερ αντιστοιχούν σε μεγαλύτερες τιμές κινητικής ενέργειας για τα άτομα του Ni. Έτσι, λοιπόν η προσομοίωση της πυκνότητας της ενέργειας γίνεται σύμφωνα με τη σχέση (7.2.1), η οποία μας επιτρέπει να έχουμε μία αντιστοίχιση με τα πειραματικά αποτελέσματα.

$$Fluence = \frac{\sum_i K_i}{Area} \quad (7.2.1)$$

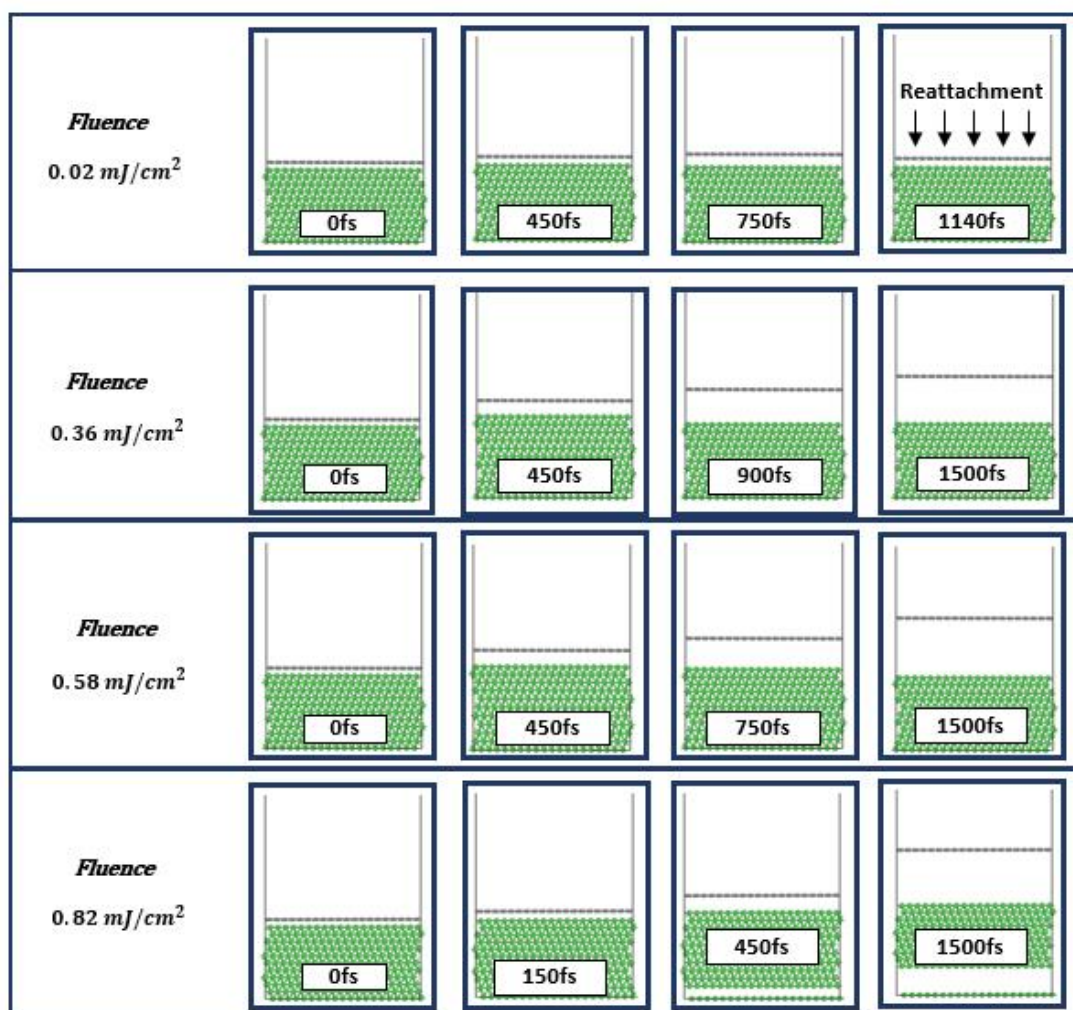
Όπου στην παραπάνω σχέση ο δείκτης i δείχνει τα επιμέρους ιόντα Ni, ενώ ο όρος K_i δηλώνει την κινητική ενέργεια κάθε ιόντος Ni, ενώ ο όρος Area δηλώνει το εμβαδόν.

Κατά την πειραματική μελέτη της εκτύπωσης των δισδιάστατων με τη χρήση του λέιζερ υπήρχε απαίτηση για ομοιόμορφη κατανομή της ενέργειας του παλμού. Όπως εύκολα γίνεται κατανοητό αυτή είναι μία συνθήκη που δεν μπορεί να ισχύει απόλυτα σε όλο το εμβαδόν που καλύπτει ο παλμός, καθώς κατά το πείραμα η ομοιομορφία ορίζεται από μία μάσκα και τη διακριτική ικανότητα που έχει ο χειριστής της να την ελέγξει. Έτσι, αναμένονται σημεία που θα υπάρχουν ατέλειες και η κατανομή θα εμφανίζει ελάχιστα και μέγιστα, τα οποία πιθανώς να είναι αμελητέα. Παρόλ' αυτά, η εν λόγω συμπεριφορά δεν έχει ληφθεί υπόψιν στους υπολογισμούς που πραγματοποιήθηκαν. Επιλέχθηκε λοιπόν, μία ομοιόμορφη κατανομή της ενέργειας του λέιζερ, το οποίο γεγονός δεν επηρεάζει τη συσχέτιση των αποτελεσμάτων με τα πειραματικά. Αυτό συμβαίνει καθώς η μελέτη στη συγκεκριμένη μεταπτυχιακή εργασία έγινε για πολύ μικρά συστήματα ατόμων, όπου σαφέστερα στη συγκεκριμένη περίπτωση αφορά έντεκα άτομα Ni και δύο C.

Όπως φανερώνεται στην Εικόνα 7.2.2 η αποκόλληση του γραφενίου από το υπόστρωμα του Ni επιβεβαιώνεται και από τις προσομοιώσεις με χρήση της μοριακής δυναμικής από πρώτες αρχές. Στη συγκεκριμένη εικόνα γίνεται προσομοίωση της εκτύπωσης με χρήση διαφορετικών πυκνοτήτων ενέργειας παλμού. Επίσης, παρουσιάζεται η συμπεριφορά των υλικών για διαφορετικές χρονικές στιγμές. Στα επιμέρους στιγμιότυπα μπορούν να παρατηρηθούν τα αποτελέσματα που επιφέρουν οι διαφορετικές συνθήκες που εφαρμόζουμε. Έτσι, για μικρή πυκνότητα ενέργειας φανερώνεται αδυναμία αποκόλλησης του γραφενίου από την επιφάνεια του Ni, το οποίο όπως έχει αναφερθεί ξανά, κατά την πειραματική διαδικασία, έχει το ρόλο του DRL. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε, λοιπόν, για ασθενείς παλμούς, δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί εκτύπωση του γραφενίου, καθώς αυτό δεν μπορεί να απομακρυνθεί αρκετά από το υπόστρωμα ($<10 \text{ \AA}$), με συνέπεια να συμβεί η εκ νέου προσκόλλησή του στην επιφάνεια του Ni. Αντιθέτως, για μεγάλες τιμές ενέργειας φαίνεται η τάση του Ni να απομακρυνθεί από τον donor μαζί με το γραφένιο. Η συγκεκριμένη συνθήκη μπορεί να προσομοιώσει την κατάσταση του ablation, η οποία έχει αναφερθεί στο Κεφάλαιο 1, καθώς επίσης έχει παρουσιαστεί και στην Εικόνα 5.1.3 των πειραματικών αποτελεσμάτων.

Πυκνότητα Ενέργειας (mJ/cm^2)	Ταχύτητα (m/s)
0.02	-
0.36	682
0.58	872
0.82	1112

Πίνακας 7.2.1: Αντιστοίχιση της τιμής της πυκνότητας ενέργειας του παλμού και της ταχύτητας που αποκτάει το φύλλο γραφενίου κατά την αποκόλλησή του.



Εικόνα 7.2.3: Οπτικοποιημένα αποτελέσματα των υπολογισμών AIMD για τη διαδικασία αποκόλλησης του γραφενίου από υπόστρωμα Ni. Η διαδικασία προσομοιώνει την εκτύπωση του υλικού, μέσω της τεχνικής LIFT. Στην εικόνα φαίνονται τα αποτελέσματα που επιφέρουν παλμοί LASER διαφορετικών πυκνοτήτων ενέργειας.

Παρατηρώντας τον Πίνακα 7.2.1, διαπιστώνεται πως η ταχύτητα με την οποία γίνεται η μεταφορά του γραφενίου είναι της τάξης των 100 m/s² με 1000 m/s². Κατά τις συνθήκες του πειράματος πιθανώς να υπάρχουν αποσβέσεις μεταξύ των υποστρωμάτων του δότη και του αποδέκτη, οι οποίες να έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση της συγκεκριμένης ταχύτητας. Παρόλα αυτά, όπως αναφέρθηκε στα προηγούμενα κεφάλαια, τα πειράματα έχουν πραγματοποιηθεί σε συνθήκες μειωμένης πίεσης, επομένως η ταχύτητα του μεταφερόμενου στρώματος δεν αναμένεται να είναι διαφορετικής τάξης μεγέθους. Για τον υπολογισμό των συγκεκριμένων ταχυτήτων γίνεται χρήση της σχέσης:

$$V = \frac{m_1 V_1 + m_2 V_2}{m_1 + m_2} \quad (7.2.2)$$

Ουσιαστικά, η χρήση της σχέσης 7.2.2 δίνει το μέσο όρο των ταχυτήτων των επιμέρους τμημάτων που αποτελούν τη δομή. Επομένως, στη συγκεκριμένη περίπτωση η δομή είναι το

γραφένιο και τα επιμέρους τμήματα είναι τα άτομα του άνθρακα. Ο όρος m_x δηλώνει τη μάζα του κάθε ατόμου, ενώ ο όρος V_x δηλώνει την ταχύτητά του. Τα συγκεκριμένα στοιχεία μπορούμε να τα αντλήσουμε από τα αποτελέσματα των υπολογισμών. Θεωρούμε πως όταν το 2D υλικό έχει απομακρυνθεί αρκετά από το υπόστρωμα ($>10 \text{ \AA}$) η ταχύτητά του πρέπει να είναι σταθερή, καθώς δεν αλληλεπιδρά με τα υπόλοιπα άτομα της κυψελίδας.

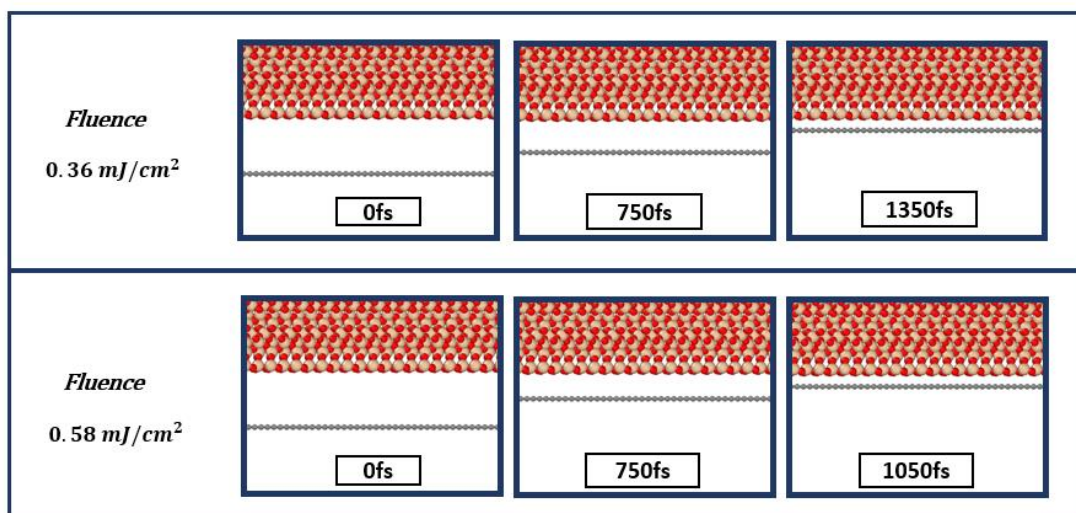
Στην Εικόνα 7.2.3, για πυκνότητα ενέργειας 0.02 mJ/cm^2 , μπορούμε να παρατηρήσουμε πως σε ένα χρονικό διάστημα 1140 fs το φύλλο του γραφενίου θα προσκολληθεί εκ νέου στην επιφάνεια του DRL. Αυξάνοντας την πυκνότητα ενέργειας, από τους AIMD υπολογισμούς προκύπτει πως για 0.36 mJ/cm^2 το γραφένιο μπορεί να απομακρυνθεί από την επιφάνεια του δότη, με ταχύτητα ίση με 682 m/s , σε χρόνο περίπου 1500 fs . Στις προσομοιώσεις που έχουν πραγματοποιηθεί για πυκνότητα ενέργειας 0.58 mJ/cm^2 το συμπέρασμα που εξάγεται είναι πως η ταχύτητα απομάκρυνσης του γραφενίου είναι μεγαλύτερη από την περίπτωση του ασθενέστερου παλμού. Καθώς αυξάνεται περεταίρω η πυκνότητα ενέργειας της δέσμης, μπορούμε να συμπεράνουμε πως η διέγερση του DRL είναι τόσο μεγάλη, που σαν αποτέλεσμα επιφέρει την καταστροφή των δεσμών μεταξύ των σταθερών ατόμων Ni στη βάση της μοναδιαίας κυψελίδας. Η κατάσταση αυτή εμφανίστηκε για 0.82 mJ/cm^2 και θα μπορούσε να προσομοιαστεί με την περίπτωση του ablation, κατά την οποία παρατηρείται καταστροφή του υποστρώματος και μεταφορά μέρους αυτού, στο receiver, μαζί με το προς εναπόθεση υλικό. Από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς χρειάστηκαν 450 fs ώστε τα κατώτερα άτομα Ni να απομακρυνθούν μεταξύ τους περισσότερο από 3 \AA .

Προσκόλληση γραφενίου σε υπόστρωμα SiO₂

Στις παραπάνω παραγράφους μελετήθηκε η διαδικασία αποκόλλησης του γραφενίου από υπόστρωμα Ni. Παρακάτω παρουσιάζονται υπολογισμοί AIMD για τη διαδικασία μεταφοράς του γραφενίου σε υπόστρωμα οξειδίου του πυριτίου. Η συγκεκριμένη διαδικασία δεν έχει μελετηθεί εκτενώς πειραματικά στην εν λόγω μεταπτυχιακή εργασία, αλλά μπορεί κανείς να την αναζητήσει στην εργασία των Parazoglou et al.¹². Παρόλα αυτά η μεταφορά πραγματοποιήθηκε στην Ενότητα 5.1.4 με σκοπό τον έλεγχο της οπτικής αντίθεσης του γραφενίου με την ετεροδομή γραφένιο/hBN. Η πλέον συνηθισμένη μορφή που συναντά κανείς το οξείδιο του πυριτίου είναι η άμορφη. Το συγκεκριμένο υλικό τοποθετείται στις διατάξεις κατά κύριο λόγο με τεχνικές όπως το sputtering, με συνέπεια να μην επιτυγχάνεται κρυσταλλική ανάπτυξή του. Παρόλα αυτά, για τους υπολογισμούς που ακολουθούν χρησιμοποιήθηκε σε κρυσταλλική μορφή και πιο συγκεκριμένα επιλέχθηκε ο κρύσταλλος του α-χαλαζία, ο οποίος αποτελεί την πιο σταθερή μορφή SiO₂ σε συνθήκες περιβάλλοντος. Σύμφωνα με τους Rignanese et al. η πιο σταθερή επιφάνεια του υλικού προκύπτει από την

προσθήκη ατόμων οξυγόνου στην επιφάνεια (0001) και επομένως επιλέχθηκε η συγκεκριμένη προσέγγιση του υλικού.

Σε πρώτη φάση απαραίτητο για τη μελέτη της προσκόλλησης είναι να δημιουργηθεί το κατάλληλο POSCAR, το οποίο θα περιέχει τις δύο δομές (γραφένιο και SiO₂). Για να μπορέσει να κατασκευαστεί το εν λόγω αρχείο απαραίτητη είναι η όσο το δυνατόν καλύτερη ταύτιση των παραμέτρων του πλέγματος των δύο υλικών. Έτσι, λοιπόν, για το SiO₂ χρησιμοποιήθηκε η αναδόμηση 1x1 της επιφάνειας (0001), η οποία έχει καλυφθεί με άτομα O, με σταθερά πλέγματος 5.03 Å. Επίσης, το κάτω μέρος της μοναδιαίας κυψελίδας του οξειδίου επιλέχθηκε να τερματιστεί με άτομα H. Για το γραφένιο επιλέχθηκε η 2x2 αναδόμηση, για την οποία προκύπτει πλεγματική σταθερά 4.92 Å. Η απόκλιση μεταξύ των τιμών των σταθερών του πλέγματος των δύο υλικών είναι 2.1 %. Στο αρχείο POSCAR επιλέχθηκε να γίνει χρήση της τιμής που αντιστοιχεί στο γραφένιο, έτσι ώστε οι τάσεις να απορροφηθούν από του πλέγμα του οξειδίου.



Εικόνα 7.2.4: Οπτικοποιημένα αποτελέσματα των υπολογισμών AIMD για τη διαδικασία της προσκόλλησης του γραφενίου στο υπόστρωμα του SiO₂. Η διαδικασία προσομοιώνει την εκτύπωση του υλικού, μέσω της τεχνικής LIFT. Στην εικόνα φαίνονται τα αποτελέσματα που επιφέρουν παλμοί LASER διαφορετικών πυκνοτήτων ενέργειας.

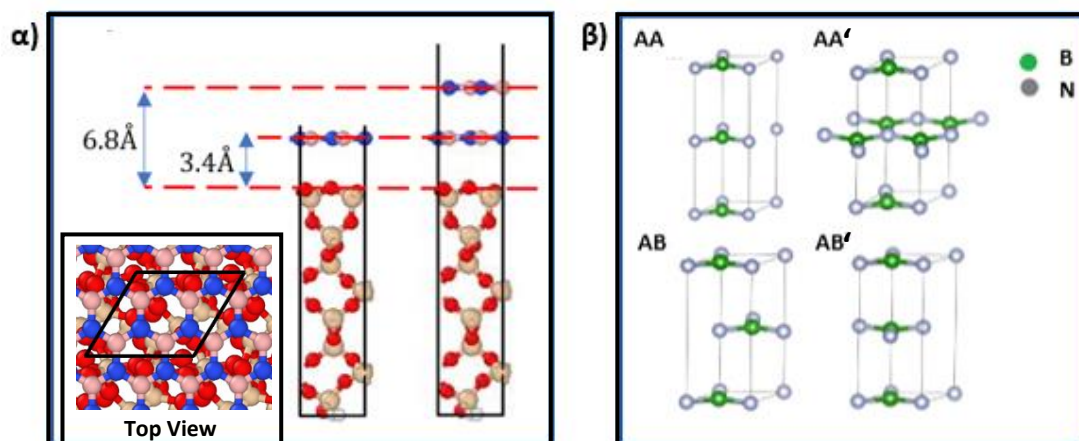
Για να προσομοιωθεί η διαδικασία της μεταφοράς του γραφενίου, αξιοποιήθηκαν οι δύο περιπτώσεις αποκόλλησης του από το Ni, για τις οποίες έγινε χρήση πυκνότητας ενέργειας 0.36mJ/cm² και 0.58mJ/cm². Όπως και στην για το γραφένιο, έτσι και στην περίπτωση του hBN, η ενέργεια που προσφέρει ο παλμός στο υπόστρωμα θεωρείται πως απορροφάται πλήρως και δίνεται στα O και Si ως κινητική ενέργεια. Η πυκνότητα της ενέργειας υπολογίζεται, όπως και παραπάνω, σύμφωνα με τη σχέση 7.2.1. Το πάχος του υποστρώματος ορίστηκε περίπου στα 15 Å και υπολογίστηκε πως για την πλήρη μεταφορά του γραφενίου επάνω σε αποδέκτη SiO₂, θα πρέπει το σύστημα να χαλαρώσει και η μεταξύ τους απόσταση να γίνει περίπου 3Å. Οι υπολογισμοί που πραγματοποιήθηκαν παρουσιάζονται στην Εικόνα 7.2.4 και για την

εκκίνηση της διαδικασίας επιλέχθηκε τα δύο υλικά να βρίσκονται σε απόσταση 10 Å μεταξύ τους. Τελικά, φάνηκε πως για την κάλυψη της συγκεκριμένης απόστασης και για μία ποιοτική μεταφορά στο οξείδιο, χρειάστηκε να παρέλθει το χρονικό διάστημα των 1350 fs όταν το γραφένιο έχει ταχύτητα 682m/s ($0.36\text{mJ}/\text{cm}^2$), ενώ για 872m/s ($0.58\text{mJ}/\text{cm}^2$) χρειάστηκαν 1050fs.

7.3 Μεταφορά hBN από υπόστρωμα SiO₂

Monolayer και bilayer hBN σε υπόστρωμα SiO₂

Στην ενότητα που ακολουθεί γίνεται μελέτη της αποκόλλησης του εξαγωνικού νιτριδίου του βορίου (hBN) από υπόστρωμα SiO₂. Μελετήθηκαν η περιπτώσεις της εκτύπωσης ενός επιπέδου hBN, καθώς και εκείνη της ταυτόχρονης μεταφοράς δύο επιπέδων. Οι συμβατές κυψελίδες των δύο υλικών επιλέχθηκε να είναι η 1x1 Ni (111) και η 2x2 hBN. Η συγκεκριμένη επιλογή έγινε τόσο για το monolayer, όσο και για το bilayer. Οι πλεγματικές παράμετροι των δύο υλικών, για τις συγκεκριμένες διαμορφώσεις προέκυψαν 5 Å για το 2x2 hBN και 5.3 Å για το 1x1 SiO₂, με διαφορά περίπου 0.6%, η οποία επιλέχθηκε να απορροφηθεί από το υπόστρωμα του οξειδίου του πυριτίου. Η δομή του SiO₂ επιλέχθηκε να κατασκευαστεί ίδια με της παραπάνω ενότητας. Μέσω υπολογισμών DFT που πραγματοποιήθηκαν, όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω στα πλαίσια της προσέγγισης PBE-D3, προέκυψε πως η ενέργεια δέσμευσης του του hBN από την επιφάνεια του οξειδίου ισούται με 66.8 meV/O.



Εικόνα 7.3.1: α) Αναπαράσταση της δομής της μοναδιαίας κυψελίδας που θα χρησιμοποιηθεί για τους υπολογισμούς AIMD από δύο όψεις, μία από την κορυφή και μία από την πλαϊνή πλευρά. β) Αναπαράσταση των διατάξεων AA, AA', AB, AB' για την στοιβάξη του bilayer hBN.

Σχετικά με το hBN δύο επιπέδων, επιλέχθηκε να γίνει μελέτη για τη στοιβάξη που θα χρησιμοποιηθεί. Πιο συγκεκριμένα έγινε προσπάθεια εύρεσης της πιο σταθερής δομής, στην οποία μπορεί να βρεθεί το bilayer. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, υπάρχουν τέσσερις συνήθεις τρόποι με τους οποίους μπορεί να βρεθεί στοιβαγμένο το εν λόγω υλικό. Αυτοί φαίνονται στην

Εικόνα 7.3.1 και καλούνται AA, AA', AB, AB'. Πιο αναλυτικά η γεωμετρία της δομής AA αποτελείται από τα δύο επίπεδα του hBN παράλληλα τοποθετημένα, με τα όμοια άτομα να βρίσκονται το ένα πάνω από το άλλο. Η AA' είναι αντίστοιχη της AA, όμως το δεύτερο επίπεδο είναι τοποθετημένο με τέτοιο τρόπο ώστε το B να βρίσκεται επάνω από N και το N να βρίσκεται επάνω από B. Η στοιβάξη AB αποτελείται από τη δομή της AA, όμως το ένα από τα δύο επίπεδα είναι ολισθημένο κατά το μισό μήκος της σταθεράς του πλέγματος. Τέλος, η διάταξη AB' αποτελείται από την AA' με το ένα εκ των δύο επιπέδων να έχει ολισθήσει κατά τη μισή σταθερά πλέγματος. Σύμφωνα με τους υπολογισμούς που πραγματοποιήθηκαν η πιο σταθερή δομή είναι η AA'. Για το λόγο αυτό γίνεται χρήση της συγκεκριμένης στοιβάξης κατά τη μελέτη της εκτύπωσης bilayer hBN από υπόστρωμα SiO₂. Στον πίνακα που ακολουθεί έχουν καταγραφεί οι ενέργειες των συγκεκριμένων διατάξεων. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 7.3.1, η απόσταση ανάμεσα στο hBN και στο υπόστρωμα του οξειδίου υπολογίστηκε περίπου 3.4 Å και η απόσταση ανάμεσα στα δύο επίπεδα του hBN βρέθηκε επίσης ίση με 3.4 Å.

Διάταξη	Ενέργεια (eV)
AA	-35.26
AA'	-35.33
AB	-35.34
AB'	-35.44

Πίνακας 7.3.1: α) Ενέργειες διαφόρων τρόπων στοιβάξης bilayer hBN.

Οι παραπάνω τιμές του πίνακα έχουν βρεθεί από υπολογισμούς στους οποίους χρησιμοποιήθηκαν δύο άτομα βορίου και δύο άτομα αζώτου, με σκοπό να σχηματιστεί η μοναδιαία κυψελίδα. Πιο συγκεκριμένα οι συνθήκες των υπολογισμών φέρουν κατώφλι ενέργειας ίσο με 350eV και αριθμό K-points ίσο με 4x4x2=16. Σύμφωνα με τις παραπάνω δομές γίνεται η ακόλουθη μελέτη, μέσω AIMD, για την εκτύπωση hBN μέσω της τεχνικής LIFT.

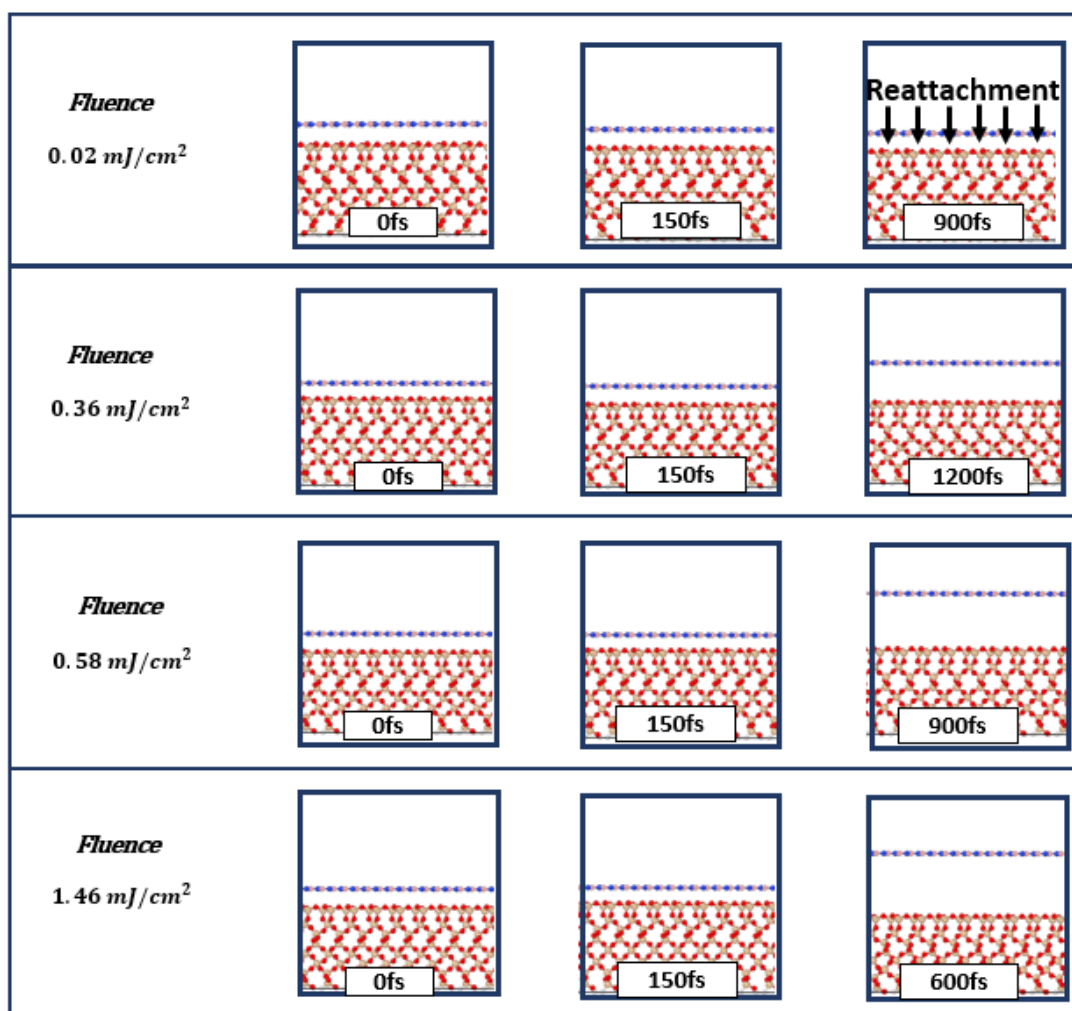
Αποκόλληση monolayer και bilayer hBN από υπόστρωμα SiO₂

Στις Εικόνες 7.3.2 και 7.3.3 έχουν οπτικοποιηθεί τα αποτελέσματα των υπολογισμών AIMD για την αποκόλληση του monolayer και του bilayer hBN. Και για τις δύο διατάξεις του υλικού γίνεται προσομοίωση της διαδικασίας της εκτύπωσης του μέσω της τεχνικής LIFT. Στα επιμέρους στιγμιότυπα μπορούν να παρατηρηθούν τα αποτελέσματα που επιφέρουν οι διαφορετικές συνθήκες που εφαρμόζουμε. Για μικρή πυκνότητα ενέργειας (0.02 mJ/cm²) φαίνεται η αδυναμία της αποκόλλησης του υλικού από το υπόστρωμα του δότη. Παρατηρήθηκε πως σε χρόνο 900 fs πραγματοποιείται εκ νέου προσκόλληση του δισδιάστατου υλικού, επάνω στην επιφάνεια του οξειδίου. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν για πυκνότητες ενέργειας

έως και 1.46 mJ/cm^2 και σε καμία εκ των περιπτώσεων δεν κατέστη δυνατή η παρατήρηση καταστροφής του υποστρώματος, όπως παρατηρήθηκε για την περίπτωση του Ni, στην προηγούμενη Ενότητα, η οποία να μπορεί να ταυτιστεί με την περίπτωση του ablation. Για το μονοστρωματικό hBN οι ταχύτητες αποκόλλησής τους φαίνονται στον Πίνακα 7.3.2, ενώ για το hBN δύο επιπέδων έχουν καταγραφεί στον Πίνακα 7.3.3.

Πυκνότητα Ενέργειας (mJ/cm^2)	Ταχύτητα (m/s)
0.02	-
0.36	220
0.58	447
1.46	1642

Πίνακας 7.3.2: Αντιστοίχιση της τιμής της πυκνότητας ενέργειας του παλμού και της ταχύτητας που αποκτάει το monolayer hBN κατά την αποκόλλησή του.



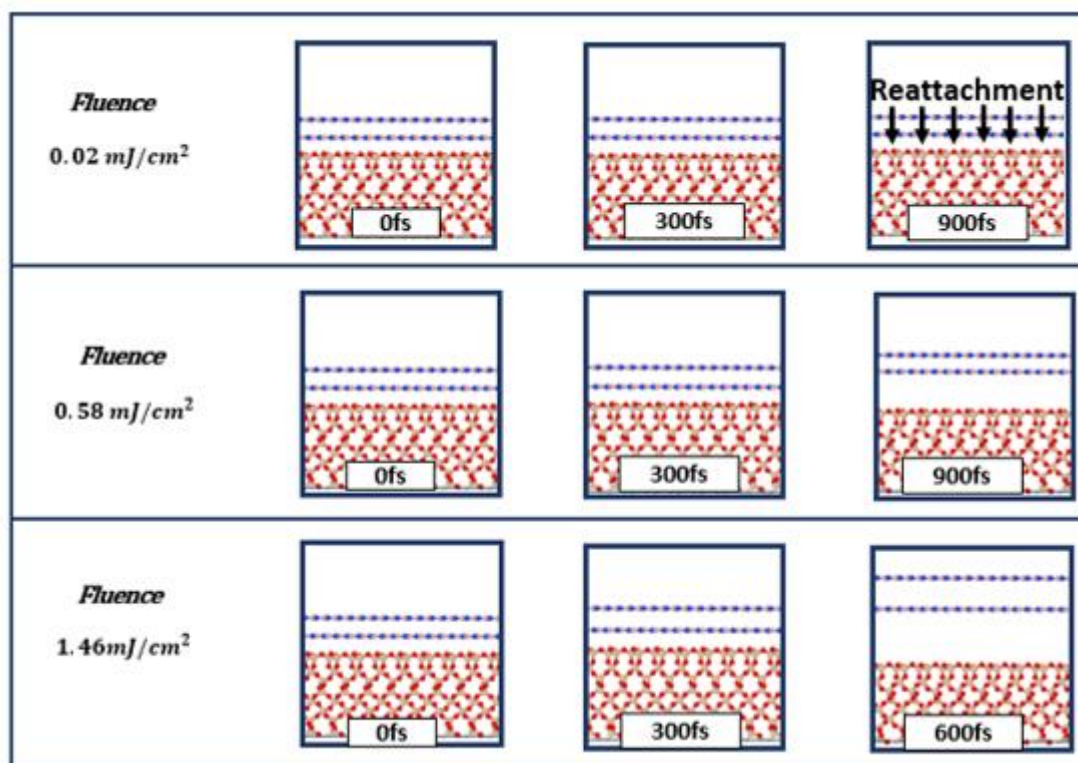
Εικόνα 7.3.2: Οπτικοποιημένα αποτελέσματα των υπολογισμών AIMD για τη διαδικασία αποκόλλησης του monolayer hBN από υπόστρωμα SiO_2 . Η διαδικασία προσομοιώνει την εκτόπιση του υλικού, μέσω της τεχνικής LIFT. Στην εικόνα φαίνονται τα αποτελέσματα που επιφέρουν παλμοί LASER διαφορετικών πυκνοτήτων ενέργειας.

Παρατηρώντας τα παραπάνω αποτελέσματα μπορούμε να οδηγηθούμε στο συμπέρασμα πως η αποκόλληση του μονοστρωματικού hBN είναι δυνατή, εάν αυτό βρίσκεται σε επιφάνεια οξειδίου του πυριτίου. Πιο συγκεκριμένα, η πρώτη πυκνότητα ενέργειας για την οποία κατέστη δυνατή η απομάκρυνση του υλικού ήταν για 0.36 mJ/cm^2 , όπου σε χρόνο 1200 fs το φύλλο του υλικού απομακρύνθηκε κατά 10 \AA από την επιφάνεια του υποστρώματος, έχοντας αναπτύξει ταχύτητα ίση με 220 m/s. Αυξάνοντας την ενέργεια που προσφέρουμε στο υπόστρωμα, είναι δυνατόν να παρατηρηθεί αύξηση της ταχύτητας αποκόλλησης του υλικού. Έτσι, λοιπόν, για 0.58 mJ/cm^2 παρατηρείται απομάκρυνση του hBN κατά 10 \AA σε χρόνο 900 fs. Ενώ, για fluence 1.46 mJ/cm^2 και σε χρονικό διάστημα 600 fs, το υλικό έχει απομακρυνθεί λίγο περισσότερο από 10 \AA .

Σχετικά με την αποκόλληση του διπλού στρώματος hBN, από την επιφάνεια του οξειδίου του πυριτίου, μπορούμε να εξάγουμε το συμπέρασμα πως απαιτεί παλμό μεγαλύτερης ενέργειας για να επιτευχθεί. Πιο συγκεκριμένα, η πρώτη πυκνότητα ενέργειας, για την οποία προέκυψε απομάκρυνση του bilayer από την επιφάνεια του δότη, είναι τα 0.58 mJ/cm^2 , όπως και στην περίπτωση του μονοστρωματικού υλικού. Στη συγκεκριμένη συνθήκη παρατηρήθηκε πως η ταχύτητα απομάκρυνσης του υλικού είναι 406 m/s, η οποία είναι ελαφρώς μικρότερη από εκείνη του αναπτύσσει το monolayer, για το ίδιο fluence. Το συγκεκριμένο γεγονός θα πρέπει να θεωρείται αναμενόμενο, καθώς η μάζα που βρίσκεται επάνω από το υπόστρωμα είναι η διπλάσια και επομένως η ίδια ενέργεια προσφέρεται σε περισσότερα άτομα. Η απόσταση ανάμεσα στις επιφάνειες των δυο υλικών για να γίνει μεγαλύτερη από 10 \AA χρειάστηκαν περίπου 900 fs. Αυξάνοντας περαιτέρω την πυκνότητα ενέργειας του παλμού, υπολογίστηκε πως το υλικό απομακρύνεται με ταχύτητα 1498 m/s και για να θεωρηθεί πως επιτυγχάνεται η αποκόλλησή του από το υπόστρωμά του, χρειάστηκε να παρέλθει το χρονικό διάστημα των 600 fs. Για το συγκεκριμένο fluence, παρουσιάζεται μία τάση τα δύο επίπεδα να απομακρυνθούν μεταξύ τους, με το επάνω φύλλο να κινείται γρηγορότερα. Το συγκεκριμένο γεγονός ίσως είναι αποτέλεσμα της προσφοράς μεγάλης ποσότητας ενέργειας. Παρόλα αυτά, όπως αναλύεται στην επόμενη ενότητα, δεν εμφανίζεται πρόβλημα κατά τη διαδικασία της προσκόλλησης του bilayer στο υπόστρωμα του receiver.

Πυκνότητα Ενέργειας (mJ/cm^2)	Ταχύτητα (m/s)
0.02	-
0.58	406
1.46	1498

Πίνακας 7.3.3: Αντιστοίχιση της τιμής της πυκνότητας ενέργειας του παλμού και της ταχύτητας που αποκτάει το bilayer hBN κατά την αποκόλλησή του.

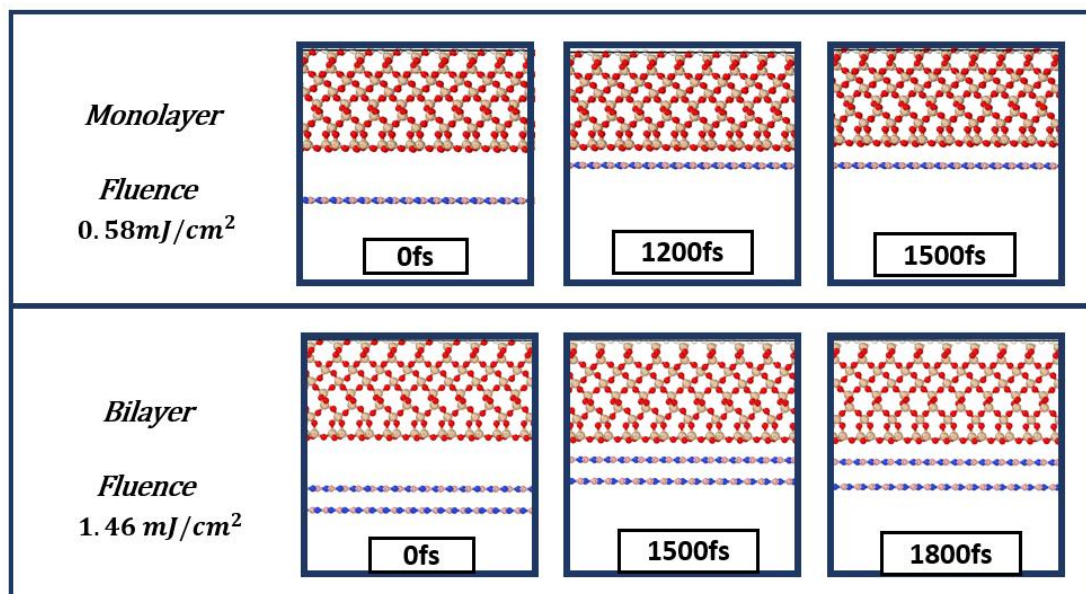


Εικόνα 7.3.3: Οπτικοποιημένα αποτελέσματα των υπολογισμών AIMD για τη διαδικασία αποκόλλησης του bilayer hBN από υπόστρωμα SiO₂. Η διαδικασία προσομοιώνει την εκτύπωση του υλικού, μέσω της τεχνικής LIFT. Στην εικόνα φαίνονται τα αποτελέσματα που επιφέρουν παλμοί LASER διαφορετικών πυκνοτήτων ενέργειας.

Προσκόλληση monolayer και bilayer hBN από υπόστρωμα SiO₂

Σε συνέχεια της μελέτης της διαδικασίας εκτύπωσης του hBN, πραγματοποιήθηκαν AIMD υπολογισμοί για τη διαδικασία εναπόθεσης του υλικού σε υπόστρωμα οξειδίου του πυριτίου. Για να μπορέσει να ολοκληρωθεί πλήρως η προσκόλληση, από τους υπολογισμούς για το μονοστρωματικό hBN, φάνηκε πως το ελάχιστο fluence που απαιτείται είναι ίσο με 0.58mJ/cm², ενώ για το bilayer είναι ίσο με 1.46mJ/cm². Τα αρχεία που χρησιμοποιήθηκαν για τους εν λόγω υπολογισμούς φέρουν τις ίδιες μοναδιαίες κυψελίδες με εκείνα της αποκόλλησης από τον donor. Η αρχική ταχύτητα που δόθηκε στο υλικό, είναι εκείνη με την οποία αυτό απομακρύνεται από το υπόστρωμα του δότη. Η επιλογή αυτών των συνθηκών περιγράφηκε αναλυτικά στην προηγούμενη ενότητα. Για το monolayer υπολογίστηκε πως οι επιφάνειες του δισδιάστατου υλικού και του αποδέκτη έρχονται σε απόσταση περίπου ίση με 3.5 Å έπειτα από χρονικό διάστημα 1200 fs. Ενώ φαίνεται πως για να καταφέρει η διεπιφάνεια να ισορροπήσει, χρειάζεται να παρέλθει επιπλέον διάστημα 300 fs. Ομοίως, για το hBN των δύο επιπέδων απαιτείται να παρέλθει χρονικό διάστημα 1500 fs έως το υλικό να φτάσει στην επιφάνεια του receiver. Επιπλέον, για τη χαλάρωση της διεπιφάνειας είναι ανάγκη να περάσουν ακόμα 300fs,

ώστε δηλαδή η απόσταση ανάμεσα στο hBN και το SiO₂, καθώς και εκείνη μεταξύ των φύλλων του υλικού να γίνει ίση με 3.4 Å.



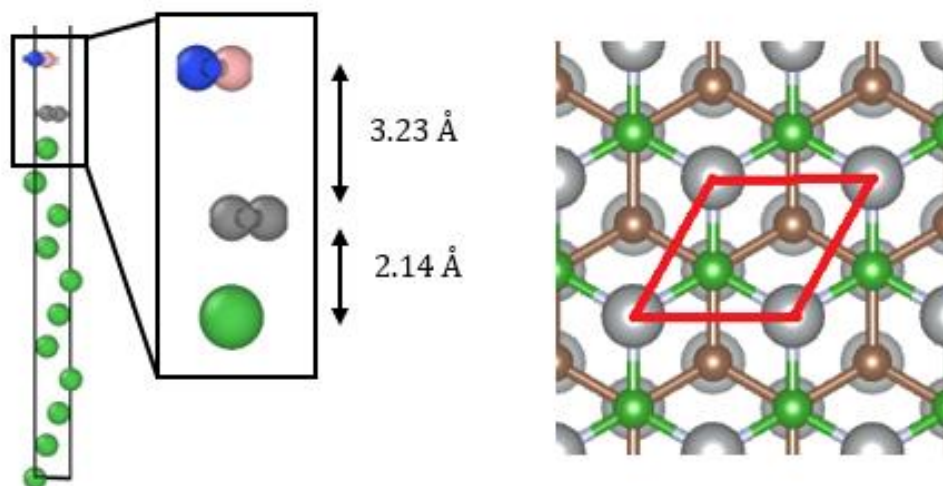
Εικόνα 7.3.3: Οπτικοποιημένα αποτελέσματα των υπολογισμών AIMD για τη διαδικασία προσκόλλησης monolayer και του bilayer hBN σε υπόστρωμα SiO₂. Η διαδικασία προσομοιώνει την εκτόπωση του υλικού, μέσω της τεχνικής LIFT.

7.4 Μεταφορά graphene/hBN από υπόστρωμα Ni

Ετεροδομή graphene/hBN σε υπόστρωμα Ni

Το υλικό που απασχόλησε κατά κύριο λόγο τη συγκεκριμένη μεταπτυχιακή εργασία είναι η ετεροδομή του γραφενίου με το hBN. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα για τη μελέτη της μεταφοράς του μέσω της τεχνικής LIFT, καθώς επίσης χρησιμοποιήθηκε και σε εφαρμογές ηλεκτρονικών διατάξεων. Στην ενότητα που ακολουθεί, γίνεται θεωρητική μελέτη μέσω υπολογισμών AIMD, με σκοπό να ελεγχθούν τα πρώτα στάδια της αποκόλλησης της ετεροδομής από το πόστρωμα του donor και της προσκόλλησής του στο receiver. Το υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε για να περιγράψει τον donor είναι το Ni, όπως δηλαδή και στο πειραματικό μέρος. Οι συμβατές κυψελίδες των υλικών επιλέχθηκε να είναι η 1x1 για το Ni (111), με πλεγματική σταθερά ίση με $a = 2.48 \text{ \AA}$, η 1x1 για το γραφένιο με $a = 2.46 \text{ \AA}$ και η 1x1 για το hBN με $a = 2.50 \text{ \AA}$. Οι αποκλίσεις μεταξύ των σταθερών του πλέγματος βρέθηκαν ίσες με 1.7 % για τα γραφένιο-hBN, 0.6% για τα γραφένιο-Ni και 1.1% για τα hBN-Ni. Η τιμή που επιλέχθηκε για τη μοναδιαία κυψελίδα του συστήματος είναι τα 2.48 \AA , καθώς είναι η μέση τιμή των τιμών του γραφενίου και του hBN, με στόχο οι τάσεις να απορροφηθούν ομοιόμορφα και από τα δύο υλικά. Το γραφένιο τοποθετήθηκε ακριβώς επάνω από το Ni (111), όπως ακριβώς και στον donor του πειράματος και πάνω από αυτό βρίσκεται και το hBN. Η

στοίβαξη του γραφενίου επάνω στο Ni έγινε σύμφωνα με τη δομή torfcc, η οποία περιγράφεται στην Ενότητα 7.2. Η απόσταση ανάμεσα στην επιφάνεια του Ni και του γραφενίου είναι ίση με 2.14 Å και εκείνη μεταξύ του γραφενίου και του hBN 3.23 Å. Το άτομο του βορίου επιλέχθηκε να βρίσκεται επάνω από τον άνθρακα, ενώ το άζωτο τοποθετήθηκε επάνω από το κέντρο του εξαγωνικού πλέγματος του γραφενίου. Το αποτέλεσμα της συγκεκριμένης δομής φαίνεται στην Εικόνα 7.4.1.



Εικόνα 7.4.1: Απεικόνιση της δομής που σχηματίζει η ετεροδομή του γραφενίου με το hBN, όταν τοποθετείται επάνω σε υπόστρωμα Ni.

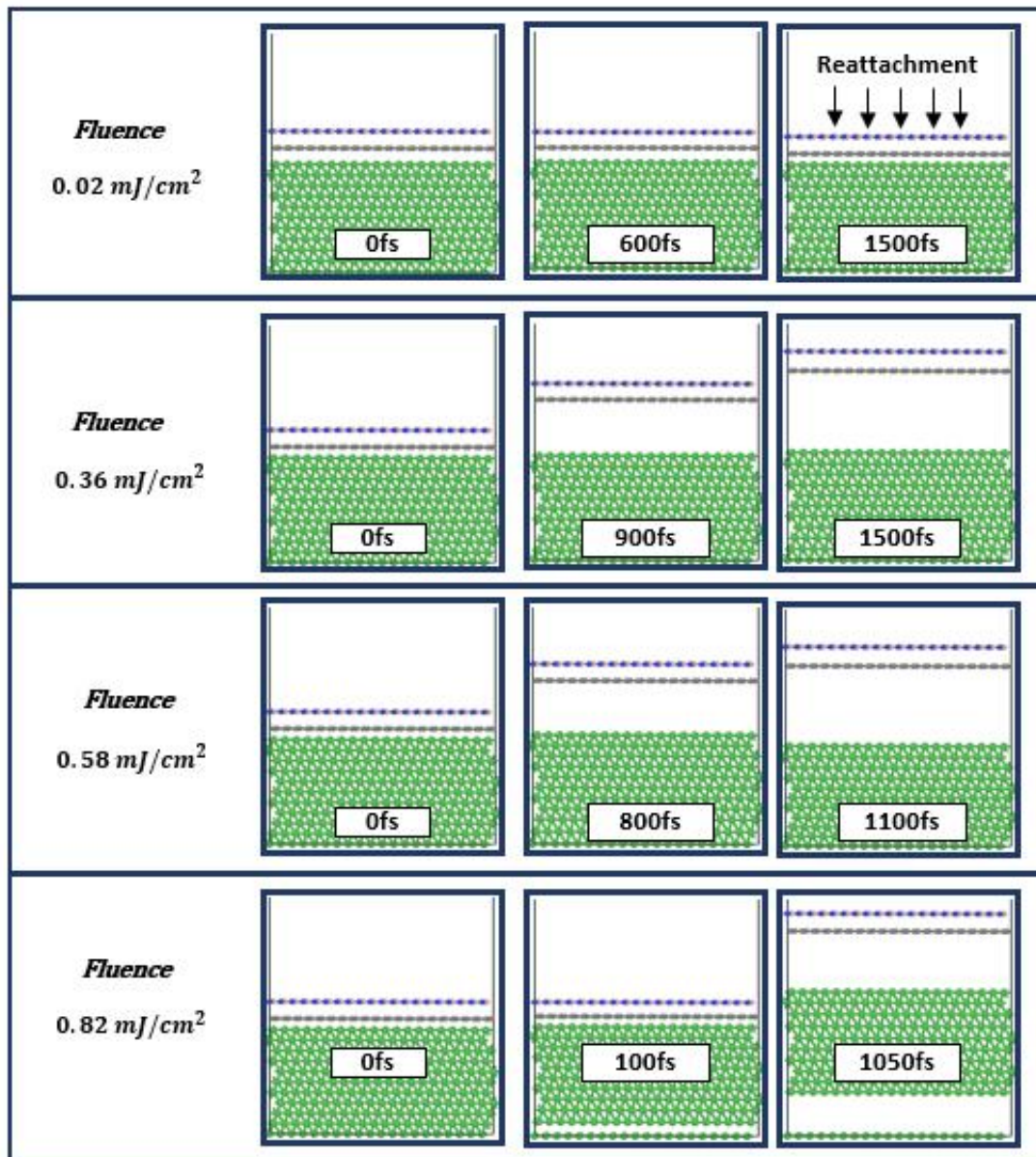
Τα παραπάνω αποτελέσματα προέκυψαν από υπολογισμούς που έγιναν στη μοναδιαία κυψελίδα του συστήματος, η οποία αποτελείται από τις επιφάνειες που αναφέρθηκαν. Πιο συγκεκριμένα, το υπόστρωμα του Ni αποτελείται από έντεκα άτομα, το γραφένιο από δύο άτομα C και το hBN από ένα άτομα βορίου και ένα αζώτου. Έπειτα από υπολογισμούς χαλάρωσης βρέθηκε πως η πιο σταθερή δομή προκύπτει για ενέργεια κατωφλίου ίση με 850eV.

Αποκόλληση ετεροδομής graphene/hBN από υπόστρωμα Ni

Στην Ενότητα που ακολουθεί γίνεται προσομοίωση, μέσω AIMD, της διαδικασίας της αποκόλλησης της ετεροδομής graphene/hBN από το υπόστρωμα του δότη. Με σκοπό να περιγραφεί το στερεό υπόστρωμα νικελίου (bulk), διατηρείται σταθερό το κατώτερο άτομο Ni της δομής. Στα υπόλοιπα δίνεται ίδια αρχική ταχύτητα προς τα επάνω και το άθροισμα της κινητικής τους ενέργειας θεωρείται πως ισούται με την ενέργεια εκείνη που προσφέρεται από τον παλμό. Στην εικόνα που ακολουθεί γίνεται αναπαράσταση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τους υπολογισμούς.

Πυκνότητα Ενέργειας (mJ/cm^2)	Ταχύτητα (m/s)
0.02	-
0.36	595
0.58	1034

Πίνακας 7.4.1: Αντιστοίχιση της τιμής της πυκνότητας ενέργειας του παλμού και της ταχύτητας που αποκτάει η ετεροδομή graphene/hBN κατά την αποκόλλησή του.



Εικόνα 7.4.2: Οπτικοποιημένα αποτελέσματα των υπολογισμών AIMD για τη διαδικασία αποκόλλησης της ετεροδομής graphene/hBN από υπόστρωμα Ni. Η διαδικασία προσομοιώνει την εκτύπωση του υλικού, μέσω της τεχνικής LIFT.

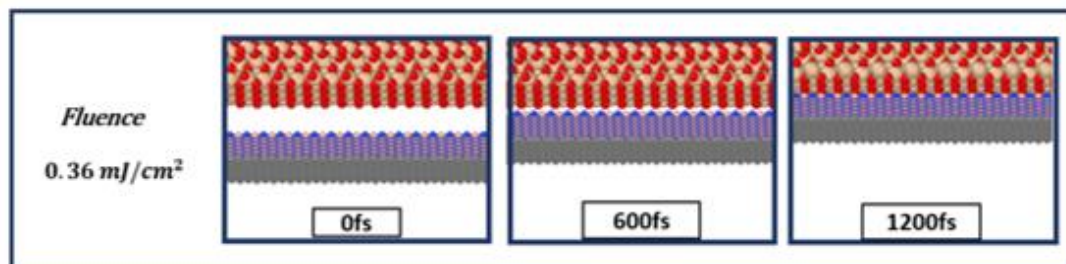
Στα επιμέρους στιγμιότυπα της Εικόνας 7.4.2 μπορούν να παρατηρηθούν τα αποτελέσματα που επιφέρουν οι διάφορες συνθήκες πυκνότητας ενέργειας. Για την τιμή $0.02\text{mJ}/\text{cm}^2$ το υλικό δεν μπορεί να απομακρυνθεί από το υπόστρωμα του δότη και σε χρονικό διάστημα 1500 fs

παρατηρείται πως η ετεροδομή επανέρχεται ακριβώς στην αρχική της θέση. Όπως συνέβη και στις προηγούμενες παραγράφους του κεφαλαίου, αυξάνοντας την προσφερόμενη ενέργεια στο υπόστρωμα, το δισδιάστατο υλικό καταφέρνει να απομακρυνθεί από την επιφάνεια. Πιο συγκεκριμένα, υπολογίστηκε πως για fluence 0.36 mJ/cm^2 , η ετεροδομή φτάνει σε μία απόσταση περίπου 10 \AA επάνω από την επιφάνεια του Ni (111). Η συγκεκριμένη απόσταση καλύφθηκε σε χρονικό διάστημα περίπου 900 fs , ενώ η ταχύτητα που ανέπτυξαν τα δισδιάστατα υλικά είναι ίση με 595 m/s . Στη συνέχεια, παρουσιάζεται η προσομοίωση της διαδικασίας του LIFT για παλμό πυκνότητας ενέργειας ίσης με 0.58 mJ/cm^2 , η οποία προκαλεί αποκόλληση της ετεροδομής με αρκετά μεγαλύτερη ταχύτητα, μέτρου 1034 m/s . Τα υλικά, υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες, καλύπτουν την απόσταση των 10 \AA στο χρονικό διάστημα των 800 fs . Για επιπλέον αύξηση της ενέργειας, δηλαδή για 0.82 mJ/cm^2 , γίνεται παρατήρηση καταστροφών στο υπόστρωμα του Ni. Πιο συγκεκριμένα, σε χρόνο 100 fs , από την εκκίνηση της διαδικασίας, το δεύτερο (από κάτω) επίπεδο ατόμων νικελίου έχει απομακρυνθεί απόσταση μεγαλύτερη των 3 \AA από τα άτομα της βάσης. Οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των ατόμων Ni δεν είναι αρκετές ώστε να ανακόψουν τη συγκεκριμένη κίνηση, με αποτέλεσμα να παρατηρείται καταστροφή του υποστρώματος.

Προσκόλληση ετεροδομής graphene/hBN σε υπόστρωμα SiO₂

Συνεχίζοντας τη μελέτη της διαδικασίας, έγινε προσπάθεια προσομοίωσης του δεύτερου σταδίου της εκτύπωσης της ετεροδομής graphene/hBN, μέσω της τεχνικής LIFT. Συγκεκριμένα, με χρήση υπολογισμών AIMD μελετήθηκε η διαδικασία προσκόλλησης των δισδιάστατων υλικών επάνω στο υπόστρωμα του αποδέκτη, όπου και στην προκειμένη περίπτωση είναι το SiO₂, ώστε να υπάρχει ταύτιση με το πείραμα. Όπως αναφέρθηκε και στην Ενότητα 7.2, το οξείδιο του πυριτίου συνήθως συναντάται ως άμορφο στις διάφορες εφαρμογές. Για τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς, όμως, υπήρξε η ανάγκη για χρήση κρυσταλλικής μορφής, έτσι ώστε να μπορεί να σχηματιστεί η μοναδιαία κυψελίδα του συστήματος. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, χρησιμοποιείται η δομή του 1×1 α-χαλαζία, με πλεγματική σταθερά 5.03 \AA . Για το γραφένιο χρησιμοποιήθηκε η δομή 2×2 , με σταθερά πλέγματος 4.93 \AA και για το hBN επίσης, η δομή 2×2 με σταθερά πλέγματος 5.0 \AA . Η απόκλιση ανάμεσα στο υπόστρωμα και τα δύο δισδιάστατα υλικά υπολογίστηκε 2.1% για το 2×2 γραφένιο και 0.6% για το 2×2 hBN. Για τη μοναδιαία κυψελίδα του συστήματος, η πλεγματική σταθερά επιλέχθηκε να είναι ίση με $a = 4.97 \text{ \AA}$, ώστε να είναι η μέση τιμή των υλικών που αποτελούν την ετεροδομή. Ανάμεσα στην επιφάνεια του SiO₂ και του γραφενίου επιλέχθηκε να δοθεί απόσταση ίση με 10 \AA .

Στην Εικόνα 7.4.3 γίνεται σχηματική αναπαράσταση των αποτελεσμάτων των υπολογισμών. Επιλέχθηκε να γίνει μελέτη για την περίπτωση που ο δότης θεωρούμε πως ακτινοβολήθηκε με πυκνότητα ενέργειας 0.36 mJ/cm^2 . Η αρχική ταχύτητα που δόθηκε στο υλικό είναι εκείνη με την οποία αυτό αποδεσμεύεται από το υπόστρωμα Ni (111). Από τα αποτελέσματα προκύπτει πως η ετεροδομή φτάνει σε μία απόσταση περίπου 3.5 \AA , από τη διαμορφωμένη επιφάνεια του α-χαλαζία, σε χρονικό διάστημα 1200 fs .



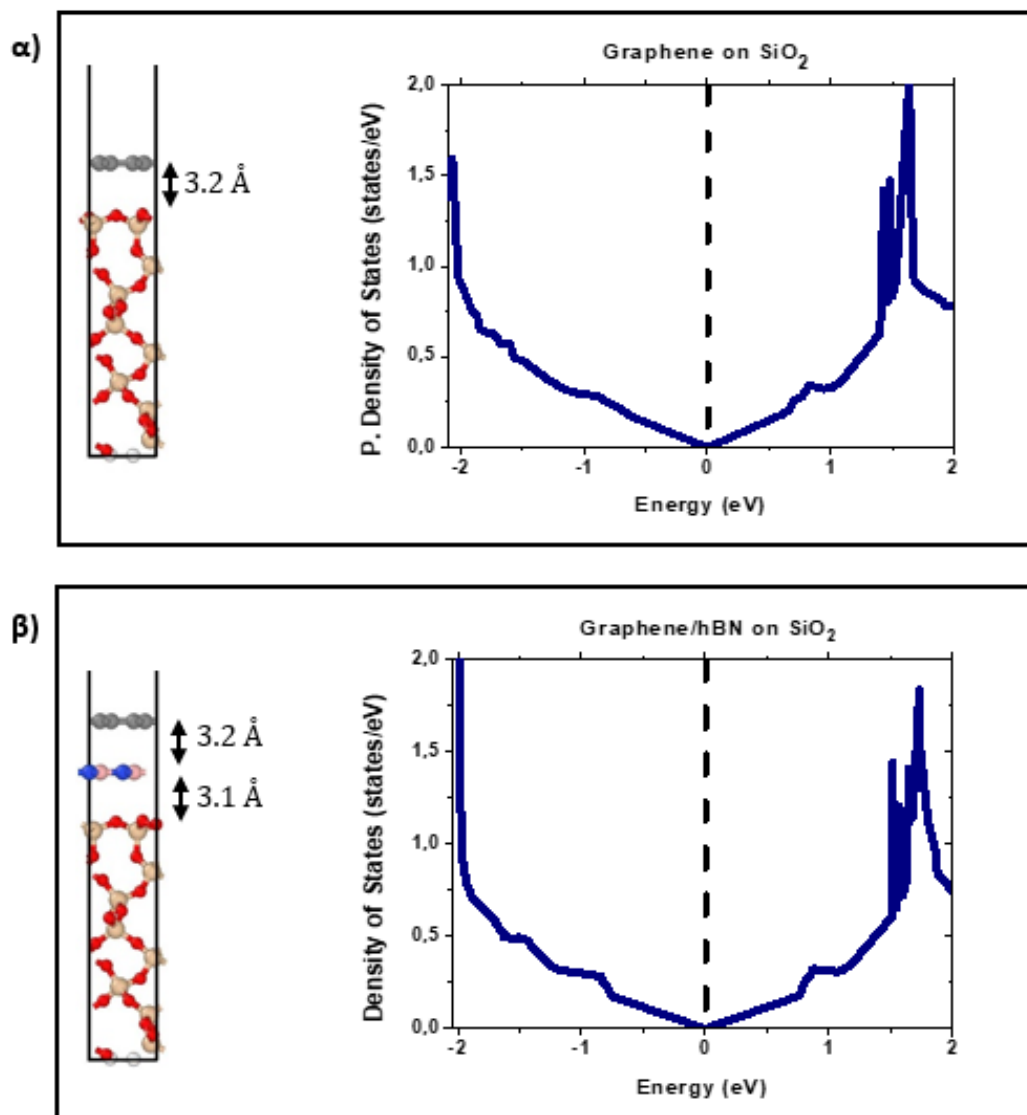
Εικόνα 7.4.3: Οπτικοποιημένα αποτελέσματα των υπολογισμών AIMD για τη διαδικασία προσκόλλησης της ετεροδομής graphene/hBN από υπόστρωμα SiO_2 . Η διαδικασία προσομοιώνει την εκτύπωση του υλικού, μέσω της τεχνικής LIFT

7.5 Ηλεκτρονικές ιδιότητες εναποτεθειμένων υλικών

Στις προηγούμενες ενότητες έγινε μελέτη των πρώτων στιγμών της διαδικασίας της αποκόλλησης δισδιάστατων υλικών από το υπόστρωμα του donor. Στις παραγράφους που ακολουθούν θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα της μελέτης των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του γραφενίου και της ετεροδομής του γραφενίου με το hBN, όταν αυτά βρίσκονται στην επιφάνεια του receiver. Οι δομές είναι ίδιες με αυτές που παρουσιάστηκαν και στο Κεφάλαιο 6, στο οποίο γίνεται ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων. Πιο συγκεκριμένα θα γίνει χρήση των μοναδιαίων κυψελίδων που χρησιμοποιήθηκαν στην Ενότητα 7.2 και 7.4, ώστε να περιγραφούν οι γεωμετρίες γραφένιο/ SiO_2 και γραφένιο/hBN/ SiO_2 .

Γραφένιο και γραφένιο/hBN σε υπόστρωμα SiO_2

Στην Εικόνα 7.5.1.α παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τη δομή του γραφενίου επάνω σε υπόστρωμα SiO_2 . Το εναποτεθειμένο φύλλο φαίνεται πως δε χάνει την ημimetallική φύση του, καθώς όπως προέκυψε από τους υπολογισμούς η μερική ηλεκτρονική πυκνότητα των καταστάσεων του δεν επηρεάζεται. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα του Κεφαλαίου 6. Η ενέργεια δέσμευσης που παρουσιάζει το υλικό με το υπόστρωμα είναι περίπου 25 meV/C . Η απόσταση, στην οποία ισορροπεί το φύλλο γραφενίου, επάνω στην επιφάνεια του αναδομημένου α-χαλαζία έχει υπολογιστεί στα 3.2 \AA .



Εικόνα 7.5.1: α) PDOS του γραφενίου, όταν αυτό βρίσκεται στην επιφάνεια οξειδίου του πυριτίου και η μοναδιαία κυψελίδα της δομής. β) PDOS της ετεροδομής του γραφενίου με το hBN, όταν αυτή βρίσκεται στην επιφάνεια οξειδίου του πυριτίου και η μοναδιαία κυψελίδα της δομής.

Στην Εικόνα 7.5.1.β έχουν καταγραφεί τα αποτελέσματα των υπολογισμών από πρώτες αρχές, για την ετεροδομή του γραφενίου με το hBN επάνω σε υπόστρωμα SiO₂. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η απόσταση της επιφάνειας του νιτριδίου του βορίου από το οξείδιο του πυριτίου είναι ίση με 3.1 Å, ενώ η απόσταση ανάμεσα στα δύο δισδιάστατα υλικά της ετεροδομής υπολογίστηκε πως σταθεροποιείται στα 3.2 Å. Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου, όταν αυτό βρίσκεται σε ετεροδομή με το hBN επάνω στην επιφάνεια του α-χαλαζία, φαίνεται πως δεν επηρεάζονται σημαντικά. Η μερική ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων και στην περίπτωση αυτή παρατηρείται παρόμοια με του ελεύθερου γραφενίου. Προέκυψε εκ νέου λοιπόν, πως γύρω από το Fermi Level (FL) δε συμβαίνει κάποια σημαντική μεταβολή και πως δεν εμφανίζεται η διάνοιξη ενεργειακού χάσματος. Στις δύο παραπάνω εικόνες η

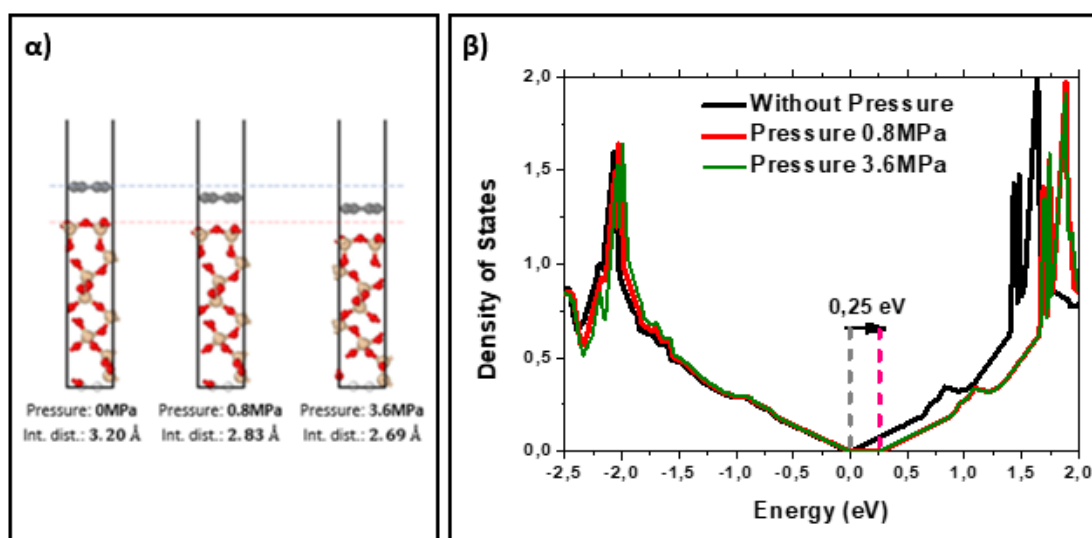
αναπαράσταση του FM έχει γίνει μέσω μίας διακεκομμένης γραμμής. Αυτό έχει επιλεχθεί να μετατοπιστεί, έτσι ώστε να βρίσκεται στην αρχή της κλίμακας των ενεργειών.

Μεταβολή ηλεκτρονικών ιδιοτήτων μέσω εφαρμογής πίεσης

Με αφορμή η μελέτη των διεπιφανειών του γραφενίου με το οξείδιο του πυριτίου και το εξαγωνικό νιτρίδιο του βορίου, επιλέχθηκε να ελεγχθεί αν η εφαρμογή πίεσης στην επιφάνεια του μπορεί να προκαλέσει μεταβολές στις ηλεκτρονικές ιδιότητες. Πιο συγκεκριμένα, στις επόμενες παραγράφους γίνεται καταγραφή των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από υπολογισμούς κατά τους οποίους γίνεται προσομοίωση της άσκησης κάποιας δύναμης στην επιφάνεια των μοναδιαίων κυψελίδων της Εικόνας 7.5.1. Όπως παρατηρήθηκε, η εφαρμογή πίεσης έως και ορισμένων MPa μπορεί να προκαλέσει μεταβολή της απόστασης μεταξύ των υλικών και να οδηγήσει στην αλλαγή του DOS του εναποτεθειμένου γραφενίου. Έως τώρα έχουν δημοσιευτεί εργασίες στις οποίες έχει γίνει προσπάθεια ελέγχου της ενδοεπιφανειακής απόστασης που εμφανίζεται ανάμεσα στο γραφένιο και το hBN ^{163,164}.

Με σκοπό να γίνει προσομοίωση της πίεσης επιλέχθηκε η εξής διαδικασία. Σε πρώτο στάδιο πραγματοποιήθηκε η χαλάρωση της μοναδιαίας κυψελίδας των δομών. Τα αποτελέσματα των συγκεκριμένων υπολογισμών έχουν καταγραφεί στην προηγούμενη υποενότητα. Το αποτέλεσμα που αναμενόταν να επιφέρει η εφαρμογή μίας δύναμης στην επιφάνεια της δομής, ήταν να προκαλέσει μετακίνηση των υλικών προς τα κάτω. Έτσι, λοιπόν, έπειτα από τη χαλάρωση, προκλήθηκε εσκεμμένη ολίσθηση του γραφενίου με κατεύθυνση προς το γειτονικό υλικό. Έτσι, λοιπόν, πραγματοποιήθηκε αλλαγή της ενδοεπιφανειακής απόστασης και σε συνέχεια το σύστημα αφέθηκε να χαλαρώσει, ώστε να υπολογιστούν εκ νέου οι πλεγματικές θέσεις των ατόμων, διατηρώντας όμως τη θέση του γραφενίου σταθερή. Το αποτέλεσμα που επέφερε αυτή η διαδικασία, ήταν η αλλαγή της απόστασης μεταξύ των εναποτεθειμένων υλικών και του υποστρώματος, γεγονός που προκάλεσε τελικά μεταβολή των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του γραφενίου.

Καταρχάς, έγινε μελέτη της συμπεριφοράς της δομής graphene/SiO₂. Στην Εικόνα 7.5.2.a φαίνεται η μεταβολή της ενδοεπιφανειακής απόστασης, της εν λόγω δομής, για διάφορες περιπτώσεις πίεσης, τις οποίες δημιουργεί η εφαρμογή δύναμης στην επιφάνεια της μοναδιαίας κυψελίδας. Αναλυτικά, οι υπολογισμοί που πραγματοποιήθηκαν έχουν καταγραφεί στον Πίνακα 7.5.1. Έγινε επιλογή να πραγματοποιηθεί ολίσθηση του γραφενίου έως 2 Å από την αρχική του θέση, με βήμα 0.2 Å. Στην Εικόνα 7.5.2.β φαίνονται οι γραφικές παραστάσεις της μερικής ηλεκτρονικής πυκνότητας καταστάσεων του γραφενίου, για διαφορετικές περιπτώσεις εφαρμοζόμενης πίεσης. Οι υπολογισμοί που πραγματοποιήθηκαν έγιναν για κατώφλι ενέργειας 520 eV και 9x9x1 K-points.



Εικόνα 7.5.2: α) Αναπαράσταση ορισμένων εκ των μοναδιαίων κυψελίδων που χρησιμοποιήθηκαν κατά τους υπολογισμούς εφαρμογής πίεσης. Παρουσιάζεται η διαφορά στις θέσεις των ατόμων όταν εφαρμόζεται πίεση 0MPa, 0.8MPa και 3.6MPa. β) Σύγκριση των PDOS του γραφενίου για τις τρεις περιπτώσεις εφαρμογής πίεσης, που φαίνονται στην αριστερή εικόνα.

Κατακόρυφη Μετακίνηση (Å)	Ενδοεπιφανειακή Απόσταση (Å)	Ενέργεια (eV)	Πίεση (MPa)	Ενεργειακό Χάσμα (eV)
0	3.2	0	0	0
0.2	3.12	0.01	0	0
0.4	3.03	0.03	0.1	0
0.6	2.92	0.07	0.3	0
0.8	2.87	0.13	0.5	0
1.0	2.83	0.22	0.8	0.25
1.2	2.77	0.33	1.2	0.25
1.4	2.73	0.47	1.8	0.25
1.6	2.71	0.62	2.3	0.25
1.8	2.7	0.81	2.9	0.25
2.0	2.69	1.01	3.6	0.25

Πίνακας 7.5.1: Στο συγκεκριμένο πίνακα γίνεται καταγραφή των αποτελεσμάτων των υπολογισμών, οι οποίοι έχουν πραγματοποιηθεί για εφαρμογή πίεσης στην επιφάνεια του γραφενίου, όταν αυτό είναι τοποθετημένο σε υπόστρωμα οξειδίου του πυριτίου.

Ένα εκ των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς είναι η ενέργεια της μοναδιαίας κυψελίδας. Καθώς ασκείται δύναμη στην επιφάνειά της, η οποία προκαλεί μετακίνηση των ατόμων, αναμένεται αύξηση της ενέργειας της δομής, λόγω προσφερόμενου έργου στο σύστημα. Η σχέση που συνδέει την ενέργεια της κυψελίδας με την πίεση που εφαρμόζεται στην επιφάνεια είναι η ακόλουθη:

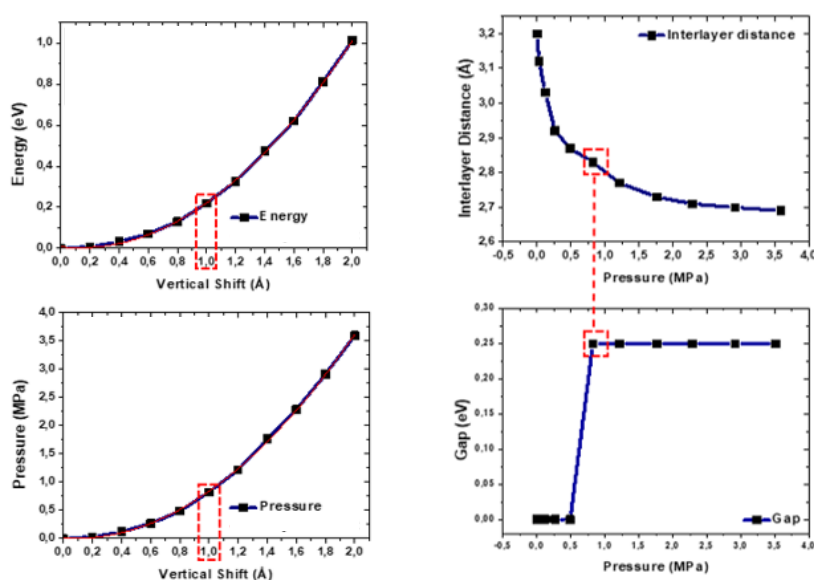
$$E = \int PdV \quad (7.5.1)$$

Όπου στην παραπάνω σχέση ο όρος E δηλώνει την ενέργεια, το P δηλώνει την πίεση και ο όρος dV τη μεταβολή του όγκου. Η μοναδική μεταβολή που πραγματοποιείται στη δομή είναι η μετατόπιση του γραφενίου προς τα κάτω. Επομένως, αν z είναι η κατακόρυφη διεύθυνση και a και b είναι οι παράμετροι του πλέγματος της κυψελίδας, μπορούμε να ορίσουμε πως:

$$dV = (a \cdot b)dz \quad (7.5.2)$$

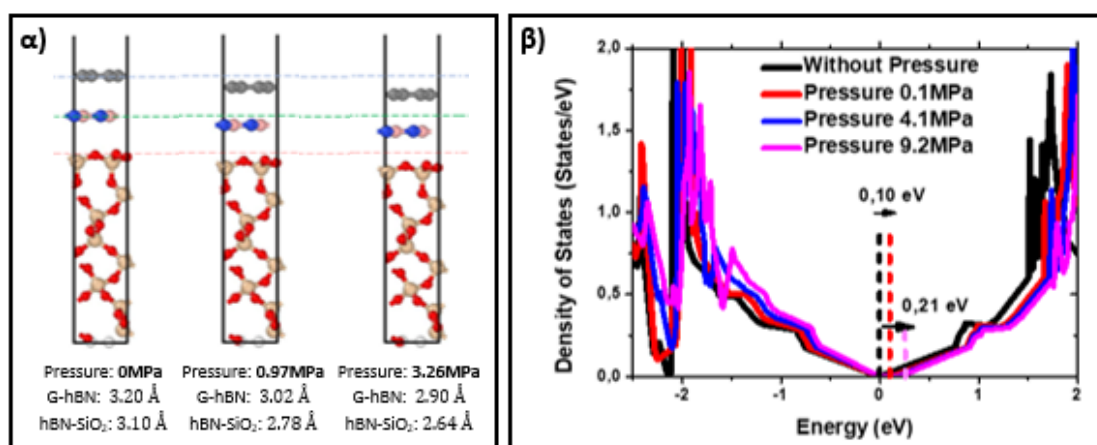
Σύμφωνα με τις παρακάτω σχέσεις η αλλαγή του όγκου οφείλεται αποκλειστικά στην κατακόρυφη μετακίνηση του γραφενίου. Οι σχέσεις αυτές κατέστησαν δυνατό τον υπολογισμό της πίεσης της επιφάνειας, μέσω εφαρμογής πολυωνυμικής ανάλυσης, η οποία φαίνεται στην Εικόνα 7.5.3.

Για να μπορέσει να παρατηρηθεί η συνεισφορά της πίεσης στην αλλαγή των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του γραφενίου, επιλέχθηκε να μελετηθεί η μερική ηλεκτρονική πυκνότητα των καταστάσεών του. Στην Εικόνα 7.5.2.β γίνεται παρουσίαση των PDOS του γραφενίου, για τρεις διαφορετικές περιπτώσεις πίεσης. Από τους υπολογισμούς προέκυψε πως για εφαρμοζόμενη πίεση 0.8 MPa, η οποία προκαλεί κατακόρυφη μετατόπιση 1.0 Å στο γραφένιο, γίνεται αντιληπτή μία αλλαγή φάσης για το υλικό, καθώς είναι εμφανής η ύπαρξη ενός ενεργειακού χάσματος 0.25 eV. Στη συγκεκριμένη περίπτωση η απόσταση ανάμεσα στο γραφένιο και το SiO₂ είναι ίση με 2.83 Å. Η αλλαγή αυτή, που προκύπτει για ορισμένη ενδοεπιφανειακή απόσταση, φαίνεται πως παραμένει έως και για πιέσεις 3.6 MPa. Το γραφένιο λοιπόν, μεταβαίνει από την κατάσταση μηδενικού ενεργειακού χάσματος σε μία νέα, η οποία διατηρείται σταθερή.



Εικόνα 7.5.3: Γραφικές παραστάσεις ενέργειας και της πίεσης σε συνάρτηση με την κατακόρυφη μετακίνηση του γραφενίου. Γραφικές παραστάσεις της ενδοεπιφανειακής απόστασης και του ενεργειακού χάσματος ως προς την πίεση.

Η συνέχεια της μελέτης αφορά την ετεροδομή του γραφενίου με το hBN. Το υπόστρωμα του α-χαλαζία είναι ακριβώς το ίδιο με εκείνο που χρησιμοποιήθηκε έως εδώ. Όπως και παραπάνω γίνεται προσπάθεια προσομοίωσης της εφαρμογής πίεσης στην επιφάνεια της μοναδιαίας κυψελίδας του συστήματος. Από τους υπολογισμούς προκύπτει πως οι ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου επηρεάζονται από τη μεταβολή της απόστασής του από τα γειτονικά του υλικά. Σε συνάφεια με τα παραπάνω αποτελέσματα για τη δομή γραφένιο/SiO₂, φαίνεται πως και για τη δομή γραφένιο/hBN/SiO₂, μπορούμε να ελέγξουμε την απόσταση μεταξύ των υλικών μέσω της εφαρμογής πίεσης. Οι αλλαγές των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων παρατηρήθηκαν μέσω μεταβολών στο PDOS του γραφενίου. Πιο συγκεκριμένα, μπορούμε να διαπιστώσουμε πως καθώς μειώνεται η απόσταση μεταξύ των υλικών, εμφανίζεται ένα ενεργειακό χάσμα στην πυκνότητα των ηλεκτρονικών καταστάσεων του γραφενίου, το οποίο μεταβάλλεται με την αύξηση της πίεσης. Τα αποτελέσματα και για τη συγκεκριμένη περίπτωση φανερώνουν πως η απόσταση μεταξύ των υλικών αποτελεί έναν επιπλέον βαθμό ελευθερίας, ο οποίος μπορεί να ρυθμιστεί με την πίεση και να προκαλέσει αλλαγές στις ενεργειακές καταστάσεις.



Εικόνα 7.5.4: α) Αναπαράσταση ορισμένων εκ των μοναδιαίων κυψελίδων που χρησιμοποιήθηκαν κατά τους υπολογισμούς εφαρμογής πίεσης για τη δομή γραφένιο/hBN/SiO₂. Παρουσιάζεται η διαφορά στις θέσεις των ατόμων όταν εφαρμόζεται πίεση 0MPa, 0.97MPa και 3.26MPa. β) Σύγκριση των PDOS του γραφενίου για διαφορετικές περιπτώσεις πίεσης, με σκοπό την παρατήρηση της μεταβολής του ενεργειακού χάσματος.

Στην Εικόνα 7.5.4.α γίνεται αναπαράσταση της δομής γραφένιο/hBN/SiO₂ για διαφορετικές περιπτώσεις πίεσης. Το σύνολο των υπολογισμών που πραγματοποιήθηκαν έχουν καταγραφεί στον Πίνακα 7.5.2 και αφορούν κατακόρυφες μετατοπίσεις του γραφενίου προς τα κάτω από 0 Å έως 3.0 Å, με βήμα 0.2 Å. Το εύρος των πιέσεων που καλύπτουν οι συγκεκριμένες μετατοπίσεις κυμαίνονται από 0 MPa έως και 9.23 MPa. Το συμπέρασμα στην περίπτωση των συγκεκριμένων υλικών είναι πως για ελάχιστη παραμόρφωση οι ηλεκτρονικές ιδιότητες εμφανίζουν μεταβολή. Παρατηρείται η εμφάνιση ενός ενεργειακού χάσματος εξαρτώμενου από την εφαρμοζόμενη πίεση. Η πρώτη παρατήρηση, ενός χάσματος μεγέθους 0.10 eV, γίνεται για πίεση 0.1 MPa, η οποία προκαλεί κατάκορη μετατόπιση στο γραφένιο ίση με 0.2 Å και

αυξάνει την ενέργεια της δομής κατά 0.02 eV. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 7.5.2 και στην Εικόνα 7.5.5, οι αρχικές παραμορφώσεις της δομής έχουν ως συνέπεια την απότομη εμφάνιση και αύξηση του ενεργειακού χάσματος, το οποίο για πιέσεις μεγαλύτερες των 2 MPa παρουσιάζει ομαλότερη μεταβολή. Το αποτέλεσμα αυτό είναι κατανοητό, καθώς για να μπορέσουν να μεταβληθούν οι πλεγματικές θέσεις απαιτείται πολύ μεγαλύτερη προσφορά ενέργειας.

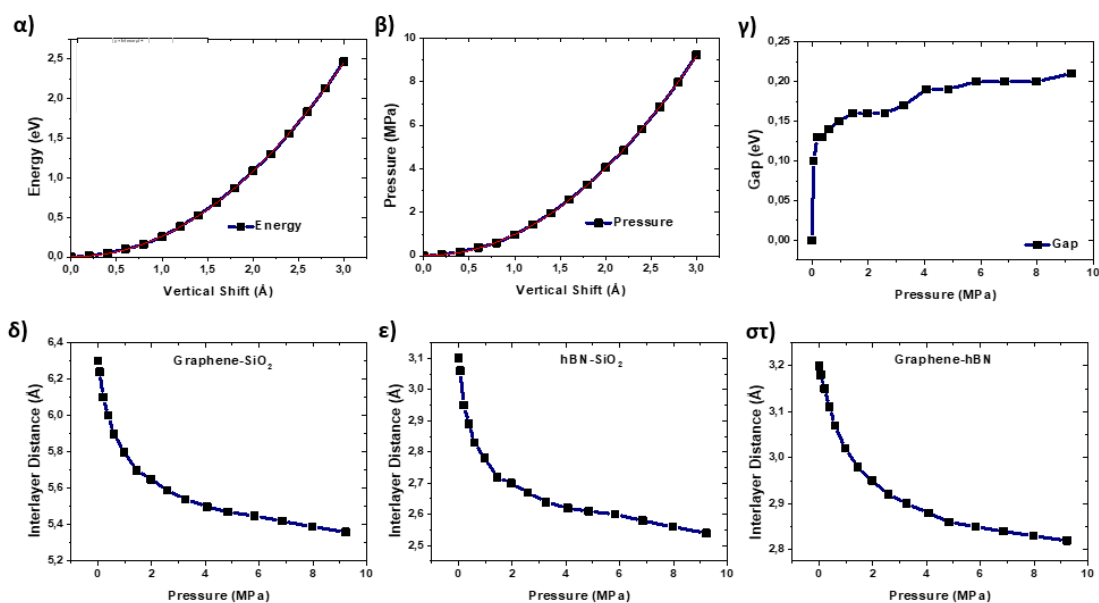
Η μεταβολή που παρατηρείται στο PDOS του γραφενίου, είναι διαφορετική για τις δύο περιπτώσεις. Για τη δομή που φέρει το hBN, η μετάβαση στη νέα φάση πραγματοποιείται σταδιακά. Το σύστημα γραφένιο/SiO₂ απαιτεί πίεση 0.8 MPa ώστε να μεταφερθεί σε μία κατάσταση στην οποία υπεισέρχεται χάσμα 0.25 eV. Αντιθέτως, για την περίπτωση που παρεμβάλλεται το νιτρίδιο του βορίου, για να οδηγηθούμε στη διάνοιξη χάσματος 0.21 eV, στις ενεργειακές καταστάσεις του γραφενίου, υπάρχει απαίτηση για εφαρμογή πίεσης μεγαλύτερης των 9MPa.

Κατακόρυφη Μετακίνηση (Å)	Απόσταση Graph. - hBN (Å)	Απόσταση hBN - SiO ₂ (Å)	Απόσταση Graph. - SiO ₂ (Å)	Ενέργεια (eV)	Πίεση (MPa)	Ενεργειακό Χάσμα (eV)
0	3.2	3.1	6.3	0	0	0
0.2	3.18	3.06	6.24	0.02	0.06	0.10
0.4	3.15	2.95	6.1	0.05	0.19	0.12
0.6	3.11	2.89	6	0.10	0.38	0.13
0.8	3.07	2.83	5.9	0.16	0.59	0.14
1.0	3.02	2.78	5.8	0.26	0.97	0.15
1.2	2.98	2.72	5.7	0.39	1.44	0.15
1.4	2.95	2.7	5.65	0.53	1.97	0.16
1.6	2.92	2.67	5.59	0.69	2.58	0.16
1.8	2.9	2.64	5.54	0.87	3.26	0.16
2.0	2.88	2.62	5.5	1.09	4.07	0.19
2.2	2.86	2.61	5.47	1.30	4.85	0.19
2.4	2.85	2.6	5.45	1.56	5.83	0.20
2.6	2.84	2.58	5.42	1.83	6.85	0.20
2.8	2.83	2.56	5.39	2.13	7.98	0.20
3.0	2.82	2.54	5.36	2.47	9.23	0.21

Πίνακας 7.5.2: Στο συγκεκριμένο πίνακα γίνεται καταγραφή των αποτελεσμάτων των υπολογισμών, οι οποίοι έχουν πραγματοποιηθεί για εφαρμογή πίεσης στην επιφάνεια της ετεροδομής του γραφενίου με το hBN, όταν αυτό είναι τοποθετημένο σε υπόστρωμα οξειδίου του πυριτίου.

Η παρατήρηση των αποτελεσμάτων που έχουν καταγραφεί στις γραφικές παραστάσεις της Εικόνας 7.5.5 οδηγεί στο συμπέρασμα πως η αύξηση της ενέργειας σε συνάρτηση με την πίεση γίνεται παραβολικά, όπως και ήταν αναμενόμενο, ενώ η απόσταση μεταξύ των υλικών φθίνει

υπερβολικά. Για μεγαλύτερες παραμορφώσεις, τα άτομα πλησιάζουν περισσότερο, επομένως και οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ αυτών θα γίνουν ισχυρότερες.



Εικόνα 7.5.5: Γραφικές παραστάσεις των αποτελεσμάτων των υπολογισμών για τη δομή γραφένιο/hBN/SiO₂. α) Ενέργειας σε συνάρτηση με την κατακόρυφη μετατόπιση του γραφενίου. β) Πίεση σε συνάρτηση με την κατακόρυφη μετατόπιση του γραφενίου. γ) Ενεργειακό χάσμα σε συνάρτηση με την πίεση. δ) Απόσταση γραφενίου και οξειδίου του πυριτίου σε συνάρτηση με την πίεση. ε) Απόσταση hBN και οξειδίου του πυριτίου σε συνάρτηση με την πίεση. στ) Απόσταση μεταξύ γραφενίου και hBN σε συνάρτηση με την πίεση.

Ως συμπέρασμα των αποτελεσμάτων των υπολογισμών από πρώτες αρχές, που έχουν καταγραφεί στη συγκεκριμένη υποενότητα, προκύπτει ότι η εφαρμογή πίεσης στις υπό μελέτη δομές είναι ικανή να επιφέρει σημαντικές αλλαγές στις ηλεκτρονικές τους ιδιότητες. Οι προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν, έδειξαν πως η αλλαγή στις πλεγματικές θέσεις των ατόμων και η μεταβολή των αποστάσεων μεταξύ των υλικών, είναι ικανή για την εμφάνιση ενός ενεργειακού χάσματος στις ηλεκτρονικές καταστάσεις του γραφενίου. Παρατηρήθηκε λοιπόν, η μετάβαση του υλικού από μία αρχική κατάσταση ημιμετάλλου σε μία νέα. Ειδικότερα, για την περίπτωση της ετεροδομής με το hBN, είναι δυνατόν να παρατηρήσουμε πως το μέγεθος του ενεργειακού χάσματος, που δημιουργείται, είναι εξαρτώμενο από την απόσταση μεταξύ των επιφανειών των υλικών και μάλιστα αυξάνεται όσο οι τελευταίες μειώνονται.

Συμπεράσματα

Τα δισδιάστατα υλικά μπορούν να χαρακτηριστούν ως άκρως καινοτόμα, χάρη στις ιδιαίτερες ηλεκτρονικές, μηχανικές, φυσικοχημικές και οπτικοηλεκτρονικές ιδιότητες που επιδεικνύουν. Το επιστημονικό ενδιαφέρον που έχουν συλλέξει, τόσο σε επίπεδο πρωτογενούς έρευνας, όσο και σε εφαρμογές σε σύγχρονες διατάξεις είναι ιδιαίτερα μεγάλο. Στα πλαίσια της εν λόγω μεταπτυχιακής εργασίας έγινε μελέτη της ετεροδομής του γραφενίου και του hBN. Η έρευνα έγινε προσπάθεια να καλύψει όσο το δυνατόν μεγαλύτερο φάσμα σχετικά με τη μεταφορά των υλικών μέσω της τεχνικής LIFT, καθώς και ορισμένων βασικών ηλεκτρονικών της ιδιοτήτων, με απώτερο στόχο τη χρήση της σε μία δομή αισθητήρα αφής τύπου χωρητικότητας.

Τα αποτελέσματα, τα οποία αναγράφονται αναλυτικά στα ανωτέρω κεφάλαια παρουσιάζουν σε πρώτο στάδιο την επιτυχία της τεχνικής LASER-Induced Forward Transfer να μεταφέρει με τα δισδιάστατα υλικά, για τα οποία γίνεται λόγος, χωρίς να επιφέρει την εισαγωγή σημαντικών ατελειών. Η επιτυχία της ψηφιακής εκτύπωσης, η οποία χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή μεγάλων επιφανειών του μεταφερόμενου υλικού, είναι δυνατόν να εξαχθεί από το χαρακτηρισμό των διατάξεων. Η τμηματική μεταφορά μικρών κομματιών δισδιάστατου υλικού, μεγέθους περίπου 40 μm x 40 μm, εφαρμόστηκε με τέτοιον τρόπο με αποτέλεσμα τη δημιουργία μεγάλου εμβαδού ενιαίων φύλλων υλικού, τετράγωνου σχήματος, ακμής έως και 1 mm. Οι χαρακτηριστικές κορυφές του γραφενίου, που λήφθηκαν μέσω της φασματοσκοπίας RAMAN, φανερώνουν πως το υλικό μεταφέρεται ποιοτικά, χωρίς να υπάρχουν ενδείξεις για την καταστροφή του. Οι ηλεκτρικές μετρήσεις της αντίστασης των φύλλων του γραφενίου έδειξαν πως οι τιμές είναι εκείνες που περιμένει κανείς να λάβει για ένα ενιαίο στρώμα υλικού.

Η παραπάνω διαδικασία εφαρμόστηκε επιτυχώς στην κατασκευή αισθητήρα αφής τύπου χωρητικότητας, ο οποίος έφερε γραφένιο ως οπλισμό του πυκνωτή και hBN ως μέσο παθητικοποίησης της διεπιφάνειας με το οξείδιο. Η τεχνική αξιοποιήθηκε για την κατασκευή υπέρλεπτων δομών σε εύκαμπτο υπόστρωμα, ενώ οι τιμές των χωρητικότητων των πυκνωτών αυτών είναι πολύ κοντά στις θεωρητικά αναμενόμενες. Η αίσθηση στα εν λόγω συστήματα προκύπτει από τις ιδιαίτερες φυσικές ιδιότητες της ετεροδομής των δισδιάστατων υλικών έπειτα από την εφαρμογή πίεσης στην επιφάνειά της. Οι αλλαγές στις ηλεκτρονικές ιδιότητες της διάταξης, στις οποίες οφείλεται η αίσθηση, φαίνεται πως εμφανίζονται στις συνθήκες εκείνες που αναμένονται από θεωρητικούς υπολογισμούς από πρώτες αρχές, οι οποίοι πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας.

Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί από πρώτες αρχές, που παρουσιάστηκαν στα παραπάνω κεφάλαια, φανερώνουν την ιδιαίτερη αξία των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων που φέρουν τα υπό μελέτη υλικά. Μέσω της μεθόδου DFT έγιναν υπολογισμοί για την κβαντική χωρητικότητα

του γραφενίου, η οποία φαίνεται πως υπεισέρχεται στις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στις δομές των αισθητήρων. Επίσης, για την ολοκληρωμένη μελέτη της διαδικασίας της εκτύπωσης, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις Ab Initio Molecular Dynamics, οι οποίες αφορούν την αλληλεπίδραση των επιφανιών των υποστρωμάτων και των δισδιάστατων υλικών κατά τα πρώτα στάδια της εκτύπωσης μέσω LASER. Έγιναν υπολογισμοί για την ενέργεια της δέσμησης των υλικών από την επιφάνεια των υποστρωμάτων των δοτών, καθώς και εκείνων των αποδεκτών. Επίσης, μελετήθηκαν οι ηλεκτρονικές ιδιότητες που φέρουν τα δισδιάστατα υλικά, που μελετήθηκαν στο πειραματικό μέρος της εργασίας, όταν έχουν μεταφερθεί στον αποδέκτη. Τέλος, έγινε θεωρητική μελέτη από πρώτες αρχές για τη δυνατότητα εκτύπωσης επιπλέον υλικών με χρήση της τεχνικής LIFT.

Από όσα αναγράφονται παραπάνω, προκύπτει άμεσα η δυναμική της τεχνικής LIFT για την κατασκευή διατάξεων με μία διάσταση στην κλίμακα των nm. Παρόλα αυτά, η τεχνική χρήζει βελτίωσης σε διάφορους τομείς, ώστε να βρεθεί σε επίπεδο να αποτελέσει σημαντικό ανταγωνιστή των τεχνικών του Καθαρού Χώρου, σχετικά με τη μεταφορά δισδιάστατων υλικών και την κατασκευή ηλεκτρονικών διατάξεων. Αρχικά, υπάρχει ανάγκη για αύξηση της ταχύτητας εκτύπωσης, με στόχο τη βιομηχανική παραγωγή μεγάλης κλίμακας σε επιθυμητά χρονικά πλαίσια, όπως αυτά ορίζονται από την αυξανόμενη ζήτηση. Επίσης, μείζονος σημασίας είναι η επίτευξη μεταφοράς 2D υλικών, μέσω της τεχνικής LIFT, απευθείας από το υπόστρωμα ανάπτυξής τους, με σκοπό την περαιτέρω μείωση των ενδιάμεσων σταδίων που απαιτούνται για την κατασκευή δομών. Τέλος, κρίνεται απαραίτητη η εφαρμογή των ανωτέρω σε μία πληθώρα νέων υλικών και ηλεκτρονικών διατάξεων, με στόχο την καλύτερη δυνατή αυτοματοποίηση των διαδικασιών και την παρατήρηση των ορίων της τεχνικής.

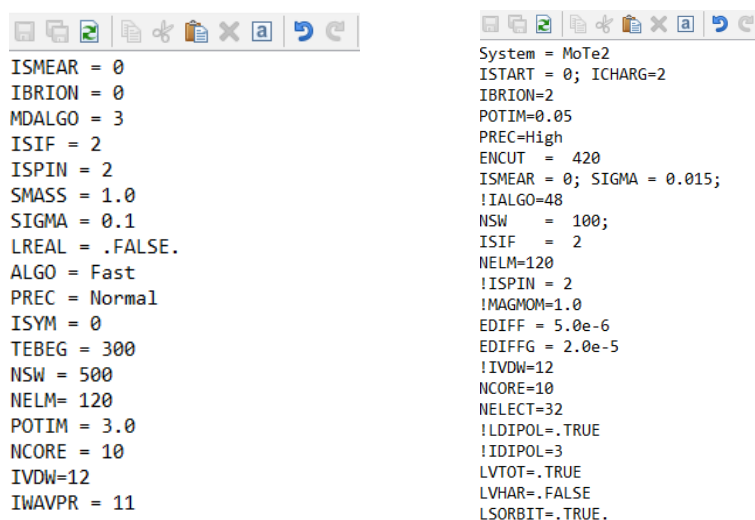
Παράρτημα

VASP – Vienna Ab Initio Simulation Package

Η διενέργεια των κβαντομηχανικών υπολογισμών πραγματοποιήθηκε μέσω του λογισμικού πακέτου VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package). Αυτό αποτελεί ένα από τα πλέον διαδεδομένα υπολογιστικά προγράμματα επίλυσης φυσικών προβλημάτων από πρώτες αρχές, για υλικά ατομικής κλίμακας. Το πρόγραμμα έχει δυνατότητα επίλυσης του προβλήματος των πολλών σωμάτων είτε επιλύοντας την εξίσωση Kohn-Sham, είτε μέσω της προσέγγισης Hartree-Fock. Η επίλυση των εν λόγω προβλημάτων απαιτεί σημαντικά μεγάλη υπολογιστική ισχύ, την οποία οι συμβατικοί υπολογιστές δεν μπορούν να διαθέτουν. Στα πλαίσια της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής εργασίας, επιλέχθηκε οι υπολογισμοί να πραγματοποιηθούν μέσω του υπέρ-υπολογιστή «ARIS». Για την επίλυση των προβλημάτων αυτών, το πρόγραμμα απαιτεί την εισαγωγή βασικών εντολών. Τα αρχεία που χρειάζεται να αναγνωρίσει το VASP είναι τα ακόλουθα:

1. INCAR

Το πρώτο αρχείο, του οποίου ο τίτλος είναι INCAR, περιέχει ένα πλήθος εντολών που καθορίζουν τις βασικές παραμέτρους των υπολογισμών. Ένα παράδειγμα ενός τέτοιου αρχείου φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



```
ISMEAR = 0
IBRION = 0
MDALGO = 3
ISIF = 2
ISPIN = 2
SMASS = 1.0
SIGMA = 0.1
LREAL = .FALSE.
ALGO = Fast
PREC = Normal
ISYM = 0
TEBEG = 300
NSW = 500
NELM= 120
POTIM = 3.0
NCORE = 10
IVDW=12
IWAVER = 11

System = MoTe2
ISTART = 0; ICHARG=2
IBRION=2
POTIM=0.05
PREC=High
ENCUT = 420
ISMEAR = 0; SIGMA = 0.015;
!IALGO=48
NSW = 100;
ISIF = 2
NELM=120
!ISPIN = 2
!MAGMOM=1.0
EDIFF = 5.0e-6
EDIFFG = 2.0e-5
!IVDW=12
NCORE=10
NELECT=32
!LDIPOL=.TRUE
!IDIPOL=3
LVTOT=.TRUE
LVHAR=.FALSE
LSORBIT=.TRUE.
```

Εικόνα Π.1: Παραδείγματα αρχείων INCAR.

Οι εντολές που αναγράφονται στην παραπάνω εικόνα φέρουν η κάθε μία από έναν ξεχωριστό ρόλο. Ο χρήστης καλείται να επιλέξει τις εντολές που αφορούν τον υπολογισμό που θέλει να πραγματοποιήσει. Στον οδηγό χρήσης του λογισμικού πακέτου μπορεί κανείς να συναντήσει αναλυτικά τις λειτουργίες κάθε εντολής. Μία εκ των βασικών εντολών είναι η $ISTART = 0$, η

οποία συμβολίζει πως ο υπολογισμός ξεκινάει από την αρχή χωρίς να έχει προηγηθεί κάποιος άλλος νωρίτερα. Η εντολή $ICHARG = 2$ δηλώνει πως δεν έχουμε κάποια πληροφορία για την πυκνότητα του φορτίου. Η εντολή $IBRION = 2$ μέσω ενός αλγορίθμου περιγράφει τη χαλάρωση των ιόντων, δηλαδή πως υπολογίζονται οι δυνάμεις ώστε να γίνει η περιγραφή της κίνησής τους. Μία ιδιαίτερα σημαντική παράμετρος είναι το $ENCUT$, που δηλώνει το κατώφλι της ενέργειας που θέτουμε. Εκφράζει τη μέγιστη ενέργεια που μπορεί να έχει το υψηλότερο ενεργειακά επίπεδο κύμα, σε eV.

2. KPOINTS

Το αρχείο $KPOINTS$ χρησιμοποιείται ώστε να καθορίσει τον αριθμό των διανυσμάτων Bloch, που χρησιμοποιούνται στους υπολογισμούς. Το συγκεκριμένο αρχείο σε συνδυασμό με την εντολή $ENCUT$ του $INCAR$ καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό τη σύγκλιση και την ακρίβεια της λύσης. Οι υπολογισμοί μέσω της μεθόδου DFT πραγματοποιούνται στον αντίστροφο χώρο. Κατά συνέπεια υπάρχει ανάγκη για ολοκλήρωση στον χώρο των k . Για το λογισμικό, οι ολοκληρώσεις αυτές πραγματοποιούνται μέσω αθροίσεων και δηλώνονται μέσω ενός διακριτού πλέγματος. Όσο περισσότερα είναι τα σημεία που ορίζουμε μέσω του αρχείου $KPOINTS$, τόσο πιο ακριβής είναι και ο υπολογισμός μας. Είναι σύνηθες να επιλέγεται η μικρότερη δυνατή βάση, ώστε να απαιτηθεί η μικρότερη δυνατή υπολογιστική «προσπάθεια» για την ολοκλήρωση του υπολογισμού.

3. POSCAR

Το αρχείο $POSCAR$ είναι εκείνο που περιέχει όλες τις πληροφορίες για τη γεωμετρία του υπό μελέτη υλικού. Περιλαμβάνει τα διανύσματα της μοναδιαίας κυψελίδας, καθώς και τις θέσεις όλων των ατόμων. Στην εικόνα που ακολουθεί φαίνεται ένα παράδειγμα του αρχείου, το οποίο έχει κατασκευαστεί για έναν από τους υπολογισμούς της Ενότητας 7.2. Στην πρώτη γραμμή υπάρχει η δυνατότητα να αναφερθεί το όνομα του συστήματος ως προς διευκόλυνση του χρήστη. Ακολουθώντας, αναγράφονται τα διανύσματα και το μέγεθός τους, σε Angstrom, καθορίζοντας έτσι και το μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας. Έπειτα, απαιτείται να καταγραφούν τα ονόματα των ατόμων που συνθέτουν το υλικό και στην ακριβώς επόμενη σειρά χρειάζεται να αναφερθεί το πλήθος τους αντίστοιχα.

Κατά τη διάρκεια των υπολογισμών, το πρόγραμμα προσπαθεί να φέρει το σύστημα στην κατάσταση με τη μικρότερη δυνατή ενέργεια. Για το λόγο αυτό χρειάζεται να μετακινηθούν τα άτομα που αποτελούν τη μοναδιαία κυψελίδα. Αν στο χρήστη φανεί σκόπιμο κάποια από τα άτομα να μην αλλάξουν πλεγματικές θέσεις, τότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί η εντολή $Selective dynamics$. Ακριβώς κάτω από την εντολή $Direct$ είναι πλαίσιο, στο οποίο αναγράφονται οι πλεγματικές θέσεις των ατόμων ως προς τα μοναδιαία διανύσματα, που έχουν οριστεί παραπάνω. Δίπλα από τις συγκεκριμένες συντεταγμένες μπορεί να ακολουθήσουν οι εντολές

TTT ή FFF. Η πρώτη δηλώνει πως το συγκεκριμένο άτομο είναι ελεύθερο να κινηθεί με σκοπό την εύρεση της ελάχιστης ενεργειακής κατάστασης. Η δεύτερη εντολή δηλώνει πως δεν επιτρέπεται η μετακίνηση του ατόμου από τη θέση που του έχει ορίσει ο χρήστης. Ακριβώς από κάτω, έπειτα από την παρεμβολή μίας κενής γραμμής, μπορούν να αναγραφούν οι ταχύτητες αρχικές ταχύτητες που φέρουν τα άτομα πριν την εκκίνηση του υπολογισμού.

```

Ni_C
1.000000000000
  2.48500000    0.00000000    0.00000000
  1.23538748    2.13975389    0.00000000
  0.00000000    0.00000000    64.48953378

Ni C
11 2
Selective dynamics
Direct
  0.0043947530000000  0.9978405830000000  0.0000000000000000  F  F  F
  0.3290969730000000  0.3357403870000000  0.0303987764647343  T  T  T
  0.9987433550000000  0.0005238990000000  0.0921605547398611  T  T  T
  0.3328011330000000  0.3339877130000000  0.1230206590641390  T  T  T
  0.6682872770000000  0.6657928820000000  0.0612081317235184  T  T  T
  0.6676806210000000  0.6657633190000000  0.1539642572358479  T  T  T
  0.9982977510000000  0.0010706460000000  0.1848620375482421  T  T  T
  0.3363414410000000  0.3312218190000000  0.2158769774693345  T  T  T
  0.6626161340000000  0.6696086530000001  0.2468464810304151  T  T  T
  0.0037529880000000  0.9975710510000000  0.2778755867863817  T  T  T
  0.3294139800000000  0.3350170550000000  0.3087590474224107  T  T  T
  0.3333333329999988  0.3333333329999988  0.3419613247583754  T  T  T
  0.6666666670000012  0.6666666670000012  0.3419735732364633  T  T  T

  0.00000000E+00  0.00000000E+00  0.00000000E+00
  0.00000000E+00  0.00000000E+00  0.00790569415042097
  0.00000000E+00  0.00000000E+00  0.00790569415042097
  0.00000000E+00  0.00000000E+00  0.00790569415042097
  0.00000000E+00  0.00000000E+00  0.00790569415042097
  0.00000000E+00  0.00000000E+00  0.00790569415042097
  0.00000000E+00  0.00000000E+00  0.00790569415042097
  0.00000000E+00  0.00000000E+00  0.00790569415042097
  0.00000000E+00  0.00000000E+00  0.00790569415042097
  0.00000000E+00  0.00000000E+00  0.00790569415042097
  0.00000000E+00  0.00000000E+00  0.00790569415042097
  0.00000000E+00  0.00000000E+00  0.00000000E+00
  0.00000000E+00  0.00000000E+00  0.00000000E+00

```

Εικόνα Π.2: Παράδειγμα αρχείου POSCAR.

4. POTCAR

Το αρχείο POTCAR είναι εκείνο που περιέχει όλες τις πληροφορίες για τα ψευδοδυναμικά που θα χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό. Η ανάγκη για το συγκεκριμένο αρχείο είναι ιδιαίτερα μεγάλη, καθώς είναι εκείνο που περιγράφει την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων σθένους με τους πυρήνες. Τα στοιχεία για κάθε τύπο ατόμου αναγράφονται σε σειρά, όπως δηλαδή εμφανίζονται στο POSCAR.

5. slurm_v

Το αρχείο slurm_v είναι εκείνο στο οποίο περιέχονται οι απαιτούμενες πληροφορίες ώστε να γίνει η γέφυρα επικοινωνίας με τον υπέρ-υπολογιστή «ARIS», ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για τη πραγματοποίηση των υπολογισμών. Δίνεται η δυνατότητα να οριστούν οι πυρήνες και την υπολογιστική ισχύ που θα απαιτηθεί, καθώς και την ώρα που θα χρειαστεί ώστε να ολοκληρωθεί ο υπολογισμός.

Βιβλιογραφία

1. Yueh-Lin Loo. Progress and Challenges in Commercialization of Organic Electronics. (2008) doi:10.1557/mrs2008.149.
2. Nagel, D. J. Technologies for Micrometer and Nanometer Pattern and Material Transfer. *Direct-Write Technologies for Rapid Prototyping* 557–679 (2002) doi:10.1016/B978-012174231-7/50072-5.
3. Bratton, D., Yang, D., Dai, J. & Ober, C. K. Review Recent progress in high resolution lithography { (2006) doi:10.1002/pat.662.
4. Inkjet Printing of Functional Materials. *Sirringhaus H.* (2003) doi:10.1557/mrs2003.228.
5. Hon, K. K. B., Li, L. & Hutchings, I. M. Direct writing technology-Advances and developments. *CIRP Ann Manuf Technol* **57**, 601–620 (2008).
6. Zhao, Z. *et al.* Breaking the symmetry to suppress the Plateau-Rayleigh instability and optimize hydropower utilization. doi:10.1038/s41467-021-27237-0.
7. Calvert, P. Inkjet Printing for Materials and Devices. (2001) doi:10.1021/cm0101632.
8. Park J. & Matt H. High-resolution electrohydrodynamic jet printing. (2007).
9. Bäuerle, D. *Laser Processing and Chemistry*. (Springer Berlin Heidelberg, 2011). doi:10.1007/978-3-642-17613-5.
10. W. M. Steen & J. Mazumder. *Laser Material Processing*. (Springer, 2010).
11. Valeur B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. (2001).
12. Papazoglou, S. *et al.* A direct transfer solution for digital laser printing of CVD graphene. (2021) doi:10.1088/2053-1583/ac1ab6.
13. Schlessinger, L. & Wright, J. Inverse-bremsstrahlung absorption rate in an intense laser field. **20**, (1979).
14. Garrido, P. L., Hurtado, P. I. & Nadrowski, B. Simple One-Dimensional Model of Heat Conduction which Obeys Fourier's Law. *Phys Rev Lett* **86**, 5486 (2001).
15. Yener, Y. & Kakaç, S. Heat Conduction. (2018) doi:10.1201/9780203752166.
16. Yang, J., Ziade, E. & Schmidt, A. J. Modeling optical absorption for thermorefectance measurements ARTICLES YOU MAY BE INTERESTED IN. *J. Appl. Phys* **119**, 95107 (2016).
17. Brown, M. S. & Arnold, C. B. Fundamentals of Laser-Material Interaction and Application to Multiscale Surface Modification. *Springer Series in Materials Science* **135**, 91–120 (2010).
18. Li, X. & Guan, Y. Theoretical fundamentals of short pulse laser-metal interaction: A review. *Nami Jishu yu Jingmi Gongcheng/Nanotechnology and Precision Engineering* **3**, 105–125 (2020).
19. Bechtel, J. H. Heating of solid targets with laser pulses ARTICLES YOU MAY BE INTERESTED IN. *J Appl Phys* **46**, 1585 (1975).
20. David J. Griffiths. Introduction to Electrodynamics. (1981).
21. Sinha, S. Thermal model for nanosecond laser ablation of alumina. *Ceram Int* **41**, 6596–6603 (2015).
22. Stefas, D., Gyftokostas, N., Bellou, E. & Couris, S. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Assisted by Machine Learning for Plastics/Polymers Identification. (2019) doi:10.3390/atoms7030079.
23. Höche, D., Rapin, G. & Schaaf, P. FEM simulation of the laser plasma interaction during laser nitriding of titanium. *Appl Surf Sci* **254**, 888–892 (2007).
24. LaHaye, N. L., Harilal, S. S., Diwakar, P. K. & Hassanein, A. The effect of laser pulse duration on ICP-MS signal intensity, elemental fractionation, and detection limits in fs-LA-ICP-MS. *J Anal At Spectrom* **28**, 1781 (2013).
25. Gurevich, E. L. Mechanisms of femtosecond LIPSS formation induced by periodic surface temperature modulation. *Appl Surf Sci* **374**, 56–60 (2016).
26. Makrygianni, M., Papazoglou, S. & Zergioti, I. Direct Laser Printing for Organic Electronics. *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering* 1–16 (2015) doi:10.1002/047134608X.W8253.

27. Serra, P. & Piqué, A. Laser-Induced Forward Transfer: Fundamentals and Applications. (2018) doi:10.1002/admt.201800099.
28. Siryj, B. W., Levene, M. L. & Scott, R. D. Material Transfer Recording. *Applied Optics*, Vol. 9, Issue 10, pp. 2260–2265 **9**, 2260–2265 (1970).
29. Komlenok, M. S. *et al.* Printing of Crumpled CVD Graphene via Blister-Based Laser-Induced Forward Transfer. *Nanomaterials 2020*, Vol. 10, Page 1103 **10**, 1103 (2020).
30. Smits, E. C. P., Walter, A. & de Leeuw, D. M. Laser induced forward transfer of graphene. *Appl. Phys. Lett* **111**, 173101 (2017).
31. Mito, T., Tsujita, T., Masuhara, H., Hayashi, N. & Suzuki, K. *Hollowing and Transfer of Polymethyl Methacrylate Film Propelled by Laser Ablation of Triazeno Polymer Film*. *Jpn. J. Appl. Phys* vol. 40 (2001).
32. Colina, M., Duocastella, M., Fernández-Pradas, J. M., Serra, P. & Morenza, J. L. Laser-induced forward transfer of liquids: Study of the droplet ejection process. (2006) doi:10.1063/1.2191569.
33. Koch, L. *et al.* Laser Printing of Skin Cells and Human Stem Cells. <https://home.liebertpub.com/tec> **16**, 847–854 (2009).
34. Praeger, M. *et al.* Laser-induced backward transfer of monolayer graphene. *Appl Surf Sci* **533**, 147488 (2020).
35. A. K. Geim, K. S. N. The rise of graphene. *Nat Mater* **6**, 183–191 (2007).
36. Charlier, J. C., Eklund, P. C., Zhu, J. & Ferrari, A. C. Electron and phonon properties of graphene: Their relationship with carbon nanotubes. *Topics in Applied Physics* **111**, 673–709 (2008).
37. Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S. & Geim, A. K. The electronic properties of graphene. *Rev Mod Phys* **81**, 109–162 (2009).
38. Charlier, J.-C., Blase, X. & Roche, S. Electronic and transport properties of nanotubes. *Rev Mod Phys* **79**, 677–732 (2007).
39. Reddy, D., Register, L. F., Carpenter, G. D. & Banerjee, S. K. Graphene field-effect transistors. *J Phys D Appl Phys* **45**, 019501 (2012).
40. Schwierz, F. Graphene transistors. *Nature Nanotechnology 2010 5:7* **5**, 487–496 (2010).
41. Ferrari, A. C. *et al.* Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys Rev Lett* **97**, 187401 (2006).
42. Mak, K. F., Shan, J. & Heinz, T. F. Electronic Structure of Few-Layer Graphene: Experimental Demonstration of Strong Dependence on Stacking Sequence. *Phys Rev Lett* **104**, 176404 (2010).
43. Mak, K. F., Shan, J. & Heinz, T. F. Electronic Structure of Few-Layer Graphene: Experimental Demonstration of Strong Dependence on Stacking Sequence. **66**, (2010).
44. Novoselov, K. S. *et al.* Electric field in atomically thin carbon films. *Science (1979)* **306**, 666–669 (2004).
45. Chen, J. H., Jang, C., Xiao, S., Ishigami, M. & Fuhrer, M. S. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂. *Nature Nanotechnology 2008 3:4* **3**, 206–209 (2008).
46. Du, X., Skachko, I., Barker, A. & Andrei, E. Y. Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nature Nanotechnology 2008 3:8* **3**, 491–495 (2008).
47. Winters, M., Hassan, J. & Zirath, H. A temperature dependent measurement of the carrier velocity vs. electric field characteristic for as-grown and H-intercalated epitaxial graphene on SiC ARTICLES YOU MAY BE INTERESTED IN. *J. Appl. Phys* **113**, 193708 (2013).
48. Liang, Y. *et al.* High mobility flexible graphene field-effect transistors and ambipolar radio-frequency circuits. *Nanoscale* **7**, 10954–10962 (2015).
49. Novoselov, K. S. *et al.* Electric field in atomically thin carbon films. *Science (1979)* **306**, 666–669 (2004).
50. Hernandez, Y. *et al.* High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature Nanotechnology 2008 3:9* **3**, 563–568 (2008).
51. Blake, P. *et al.* Graphene-based liquid crystal device. *Nano Lett* **8**, 1704–1708 (2008).
52. Hernandez, Y., Lotya, M., Rickard, D., Bergin, S. D. & Coleman, J. N. Measurement of multicomponent solubility parameters for graphene facilitates solvent discovery. *Langmuir* **26**, 3208–3213 (2010).

53. Hass, J., de Heer, W. A. & Conrad, E. H. The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene. *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**, 323202 (2008).
54. Berger, C. *et al.* Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics. (2004) doi:10.1021/jp040650f.
55. Nigge, P. *et al.* Room temperature strain-induced Landau levels in graphene on a wafer-scale platform. (2019).
56. Puschnig, P. & Lüftner, D. Simulation of angle-resolved photoemission spectra by approximating the final state by a plane wave: From graphene to polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. *J Electron Spectros Relat Phenomena* **200**, 193–208 (2015).
57. Rollings, E. *et al.* Synthesis and characterization of atomically thin graphite films on a silicon carbide substrate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **67**, 2172–2177 (2006).
58. Li, X. *et al.* Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science (1979)* **324**, 1312–1314 (2009).
59. Liu, W., Li, H., Xu, C., Khatami, Y. & Banerjee, K. Synthesis of high-quality monolayer and bilayer graphene on copper using chemical vapor deposition. *Carbon N Y* **49**, 4122–4130 (2011).
60. Juang, Z.-Y. *et al.* Graphene synthesis by chemical vapor deposition and transfer by a roll-to-roll process.
61. Reina, A. *et al.* Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Lett* **9**, 30–35 (2009).
62. Gangavarapu, Y., Mankala, A., Sharma, R. & Ganapathi, K. L. Low-Temperature Synthesis of Graphene and Fabrication of Top-Gated Field Effect Transistors without Using Transfer Processes You may also like Dielectric based charge carrier tuning for CNT CMOS inverters. doi:10.1143/APEX.3.025102.
63. Orofeo, C. M., Ago, H., Hu, B. & Tsuji, M. Synthesis of large area, homogeneous, single layer graphene films by annealing amorphous carbon on Co and Ni. *Nano Res* **4**, 531–540 (2011).
64. Sutter, P. W., Flege, J.-I. & Sutter, E. A. Epitaxial graphene on ruthenium. *Nat Mater* **7**, 406–411 (2008).
65. N'Diaye, A. T. *et al.* In situ observation of stress relaxation in epitaxial graphene. *New J Phys* **11**, 113056 (2009).
66. Reina, A. *et al.* Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Lett* **9**, 30–35 (2009).
67. Oznuluer, T. *et al.* Synthesis of graphene on gold. *Appl Phys Lett* **98**, 183101 (2011).
68. Yu, Q. *et al.* Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators. *Appl Phys Lett* **93**, 113103 (2008).
69. Mattevi, C., Kim, H. & Chhowalla, M. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *J. Mater. Chem.* **21**, 3324–3334 (2011).
70. Kwak, J. *et al.* Near room-temperature synthesis of transfer-free graphene films. *Nature Communications* *2012 3:1* **3**, 1–7 (2012).
71. Kim, K. S. *et al.* Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature* **457**, 706–710 (2009).
72. Bae, S. *et al.* Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat Nanotechnol* **5**, 574–578 (2010).
73. Chabot, V. *et al.* A review of graphene and graphene oxide sponge: material synthesis and applications to energy and the environment. *Energy Environ Sci* **7**, 1564 (2014).
74. Li, X. *et al.* Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science (1979)* **324**, 1312–1314 (2009).
75. Nguyen, D. D. *et al.* Synthesis of ethanol-soluble few-layer graphene nanosheets for flexible and transparent conducting composite films. (2011) doi:10.1088/0957-4484/22/29/295606.
76. Butler, S. Z. *et al.* Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene. *ACS Nano* **7**, 2898–2926 (2013).

77. Zhang, K., Feng, Y., Wang, F., Yang, Z. & Wang, J. Two dimensional hexagonal boron nitride (2D-hBN): synthesis, properties and applications. *J Mater Chem C Mater* **5**, 11992–12022 (2017).
78. Nagashima, A., Tejima, N., Gamou, Y., Kawai, T. & Oshirna, C. Electronic Structure of Monolayer Hexagonal Boron Nitride Physisorbed on Metal Surfaces. **75**, (1995).
79. Giovannetti, G., Khomyakov, P. A., Brocks, G., Kelly, P. J. & van den Brink, J. Substrate-induced band gap in graphene on hexagonal boron nitride: Ab initio density functional calculations. doi:10.1103/PhysRevB.76.073103.
80. Meric, I. *et al.* Graphene Field-Effect Transistors Based on Boron–Nitride Dielectrics. *Proceedings of the IEEE* **101**, 1609–1619 (2013).
81. Li, L. H. & Chen, Y. Atomically Thin Boron Nitride: Unique Properties and Applications. *Adv Funct Mater* **26**, 2594–2608 (2016).
82. Li, L. H., Cervenka, J., Watanabe, K., Taniguchi, T. & Chen, Y. Strong Oxidation Resistance of Atomically Thin Boron Nitride Nanosheets. *ACS Nano* **8**, 1457–1462 (2014).
83. Zhou, H. *et al.* High thermal conductivity of suspended few-layer hexagonal boron nitride sheets. *Nano Res* **7**, 1232–1240 (2014).
84. Kumar, R., Rajasekaran, G. & Parashar, A. Optimised cut-off function for Tersoff-like potentials for a BN nanosheet: a molecular dynamics study. *Nanotechnology* **27**, 085706 (2016).
85. Knobloch, T. *et al.* The performance limits of hexagonal boron nitride as an insulator for scaled CMOS devices based on two-dimensional materials. *Nature Electronics* **2021 4:2 4**, 98–108 (2021).
86. Rhodes, D., Chae, S. H., Ribeiro-Palau, R. & Hone, J. Disorder in van der Waals heterostructures of 2D materials. *Nat Mater* **18**, 541–549 (2019).
87. Cui, X. *et al.* Multi-terminal transport measurements of MoS₂ using a van der Waals heterostructure device platform. *Nat Nanotechnol* **10**, 534–540 (2015).
88. Baugher, B. W. H., Churchill, H. O. H., Yang, Y. & Jarillo-Herrero, P. Intrinsic Electronic Transport Properties of High-Quality Monolayer and Bilayer MoS₂. *Nano Lett* **13**, 4212–4216 (2013).
89. Ma, N. & Jena, D. Charge Scattering and Mobility in Atomically Thin Semiconductors. *Phys Rev X* **4**, 011043 (2014).
90. Konar, A., Fang, T. & Jena, D. Effect of high-gate dielectrics on charge transport in graphene-based field effect transistors. doi:10.1103/PhysRevB.82.115452.
91. Gurram, M. *et al.* Spin transport in fully hexagonal boron nitride encapsulated graphene. *Phys Rev B* **93**, 115441 (2016).
92. Shi, Y. *et al.* Electronic synapses made of layered two-dimensional materials. *Nat Electron* **1**, 458–465 (2018).
93. Palumbo, F. *et al.* A Review on Dielectric Breakdown in Thin Dielectrics: Silicon Dioxide, High-*k*, and Layered Dielectrics. *Adv Funct Mater* **30**, 1900657 (2020).
94. Britnell, L. *et al.* Electron Tunneling through Ultrathin Boron Nitride Crystalline Barriers. *Nano Lett* **12**, 1707–1710 (2012).
95. Chandni, U., Watanabe, K., Taniguchi, T. & Eisenstein, J. P. Evidence for defect-mediated tunneling in hexagonal boron nitride-based junctions. (2015) doi:10.1021/acs.nanolett.5b02625.
96. Weston, L., Wickramaratne, D., Mackoite, M., Alkauskas, A. & van de Walle, C. G. Native point defects and impurities in hexagonal boron nitride. *Phys Rev B* **97**, 214104 (2018).
97. Strand, J., Larcher, L. & Shluger, A. L. Properties of intrinsic point defects and dimers in hexagonal boron nitride. *Journal of Physics: Condensed Matter* **32**, 055706 (2020).
98. Greenaway, M. T. *et al.* Tunnel spectroscopy of localised electronic states in hexagonal boron nitride. *Communications Physics* **2018 1:1 1**, 1–7 (2018).
99. Shi, Z. *et al.* Vapor–liquid–solid growth of large-area multilayer hexagonal boron nitride on dielectric substrates. *Nature Communications* **2020 11:1 11**, 1–8 (2020).
100. Taniguchi, T. & Watanabe, K. Synthesis of high-purity boron nitride single crystals under high pressure by using Ba–BN solvent. *J Cryst Growth* **303**, 525–529 (2007).

101. Pacilé, D., Meyer, J. C., Girit, Ç. Ö. & Zettl, A. The two-dimensional phase of boron nitride: Few-atomic-layer sheets and suspended membranes. *Appl Phys Lett* **92**, 133107 (2008).
102. Kim, K. K. *et al.* Synthesis of Monolayer Hexagonal Boron Nitride on Cu Foil Using Chemical Vapor Deposition. *Nano Lett* **12**, 161–166 (2012).
103. Chen, T.-A. *et al.* Wafer-scale single-crystal hexagonal boron nitride monolayers on Cu (111). *Nature* **579**, 219–223 (2020).
104. Jang, S. K., Youn, J., Song, Y. J. & Lee, S. Synthesis and Characterization of Hexagonal Boron Nitride as a Gate Dielectric. *Scientific Reports* **6**:1 **6**, 1–9 (2016).
105. Mastrangelo, C. H., Xia Zhang & Tang, W. C. Surface-micromachined capacitive differential pressure sensor with lithographically defined silicon diaphragm. *Journal of Microelectromechanical Systems* **5**, 98–105 (1996).
106. Hin-Leung Chau & Wise, K. D. Scaling limits in batch-fabricated silicon pressure sensors. *IEEE Trans Electron Devices* **34**, 850–858 (1987).
107. Chiou, D.-Y., Chen, M.-Y., Chang, M.-W. & Deng, H.-C. Characterization and Optimization Design of the Polymer-Based Capacitive Micro-Arrayed Ultrasonic Transducer. *Jpn J Appl Phys* **46**, 7496–7503 (2007).
108. Liu, X. *et al.* Large Arrays and Properties of 3-Terminal Graphene Nanoelectromechanical Switches. *Advanced Materials* **26**, 1571–1576 (2014).
109. Schlicke, H. *et al.* Freestanding Membranes of Cross-Linked Gold Nanoparticles: Novel Functional Materials for Electrostatic Actuators. *ACS Appl Mater Interfaces* **7**, 15123–15128 (2015).
110. Castellanos-Gomez, A., Singh, V., van der Zant, H. S. J. & Steele, G. A. Mechanics of freely-suspended ultrathin layered materials. *Ann Phys* **527**, 27–44 (2015).
111. Akinwande, D. *et al.* A review on mechanics and mechanical properties of 2D materials—Graphene and beyond. *Extreme Mech Lett* **13**, 42–77 (2017).
112. Wang, H. *et al.* Flexible capacitive pressure sensors for wearable electronics. *J. Mater. Chem. C* **10**, 1594 (2022).
113. Mishra, R. B., El-Atab, N., Hussain, A. M. & Hussain, M. M. Recent Progress on Flexible Capacitive Pressure Sensors: From Design and Materials to Applications. *Adv Mater Technol* **6**, (2021).
114. Wenzhen Yuan. Estimating Object Hardness with a GelSight Touch Sensor. <https://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?arnumber=7759057> (2016).
115. Hae Ho, D. *et al.* Stretchable and Multimodal All Graphene Electronic Skin. (2016) doi:10.1002/adma.201505739.
116. Berger, C., Phillips, R., Centeno, A., Zurutuza, A. & Vijayaraghavan, A. Capacitive pressure sensing with suspended graphene-polymer heterostructure membranes †. *Nanoscale* **9**, (2017).
117. Kaxiras, E. *Atomic and Electronic Structure of Solids*. (Cambridge University Press, 2003). doi:10.1017/CBO9780511755545.
118. Svendsen, P. & von Barth, U. Gradient expansion of the exchange energy from second-order density response theory. *Phys Rev B* **54**, 17402 (1996).
119. Perdew, J. P. & Burke, K. Comparison shopping for a gradient-corrected density functional. *Int J Quantum Chem* **57**, 309–319 (1996).
120. Perdew, J. P. & Yue, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys Rev B* **33**, 8800–8802 (1986).
121. Mark Tuckerman. *Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation*. https://books.google.gr/books?hl=el&lr=&id=UNqmCAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=M.+E.+Tucker+man,+Statistical+Mechanics:+Theory+and+Molecular+Simulation,+Oxford+University+Press,+New+York,+2010,+p.+696.&ots=linC_z-4Pc&sig=ixLnwZYE03LWDuJQVtlsxjZKkRQ&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false
122. Kresse, G. & Hafner, J. Ab. initio molecular dynamics for liquid metals. **47**,.
123. Umut, Ö. & Yaşar, S. Numerical Treatment of Initial Value Problems of Nonlinear Ordinary Differential Equations by Duan-Rach-Wazwaz Modified Adomian Decomposition Method. *International Journal of Modern Nonlinear Theory and Application* **08**, 17–39 (2019).

124. Arnold, A., Mauser, N. & Hafner, J. A molecular dynamics study of the structure of liquid germanium. *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 965–980 (1989).
125. Clusius. Einführung in die Quantenchemie. Von H. Hellmann. 350 S., 43 Abb., 35 Tab. Franz Deuticke, Leipzig u. Wien 1937. Pr. geh. RM. 20,-. geb. RM. 22,-. *Angewandte Chemie* **54**, 156–156 (1941).
126. Fevnmán, R. P. Forces in Molecules. *Phys. Rev.* (1939) doi:10.1103/PhysRev.56.340.
127. Ferrari, A. C. *et al.* Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys Rev Lett* **97**, 187401 (2006).
128. Vidano, R. P., Fischbach, D. B., Willis, L. J. & Loehr, T. M. Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites. *Solid State Commun* **39**, 341–344 (1981).
129. Ferrari, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Commun* **143**, 47–57 (2007).
130. Ferrari, A. C. & Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon.
131. Krečmarová, M. *et al.* Optical Contrast and Raman Spectroscopy Techniques Applied to Few-Layer 2D Hexagonal Boron Nitride. *Nanomaterials* **9**, 1047 (2019).
132. Gorbachev, R. v. *et al.* Hunting for Monolayer Boron Nitride: Optical and Raman Signatures. *Small* **7**, 465–468 (2011).
133. Zandiatashbar, A. *et al.* Effect of defects on the intrinsic strength and stiffness of graphene. *Nat Commun* **5**, 3186 (2014).
134. Cai, Q. *et al.* Raman signature and phonon dispersion of atomically thin boron nitride. *Nanoscale* **9**, 3059–3067 (2017).
135. Chang, E. K., Rohlfing, M. & Louie, S. G. Excitons and Optical Properties of α -Quartz. *Phys Rev Lett* **85**, 2613–2616 (2000).
136. Johnson, P. B. & Christy, R. W. Optical constants of transition metals: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Pd. *Phys Rev B* **9**, 5056 (1974).
137. Vivekanand Bhatt. Silicon dioxide films by RF sputtering for microelectronic and MEMS applications. *JOURNAL OF MICROMECHANICS AND MICROENGINEERING* (2007) doi:10.1088/0960-1317/17/5/029.
138. Rizwan Amirzada, M., Tatzel, A., Viereck, • Volker & Hillmer, H. Surface roughness analysis of SiO₂ for PECVD, PVD and IBD on different substrates. doi:10.1007/s13204-015-0432-8.
139. Monajjemi, M. Metal-doped graphene layers composed with boron nitride–graphene as an insulator: a nano-capacitor. *J Mol Model* **20**, 2507 (2014).
140. Torres-Rojas, R. M., Contreras-Solorio, D. A., Hernández, L. & Enciso, A. Band gap variation in bi, tri and few-layered 2D graphene/hBN heterostructures. *Solid State Commun* **341**, (2022).
141. Song, S. B. *et al.* Deep-ultraviolet electroluminescence and photocurrent generation in graphene/hBN/graphene heterostructures. *Nature Communications* 2021 12:1 **12**, 1–9 (2021).
142. Gurram, M., Omar, S. & Wees, B. J. van. Bias induced up to 100% spin-injection and detection polarizations in ferromagnet/bilayer-hBN/graphene/hBN heterostructures. *Nat Commun* **8**, 248 (2017).
143. Fan, X. F., Zheng, W. T., Chihai, V., Shen, Z. X. & Kuo, J.-L. Interaction between graphene and the surface of SiO₂. *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 10 (2012).
144. Rudenko, A. N., Keil, F. J., Katsnelson, M. I. & Lichtenstein, A. I. Interfacial interactions between local defects in amorphous SiO₂ and supported graphene. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* **84**, 085438 (2011).
145. Muhaisin, M. M., Khan, R. A., Telfort, J., Heger, W. & Roberts, G. W. Opportunities and Challenges in Desktop-Inkjet Based Flexible Hybrid Electronics. *Midwest Symposium on Circuits and Systems* **2019-August**, 746–749 (2019).
146. Robertson, J. High dielectric constant oxides. *The European Physical Journal - Applied Physics* **28**, 265–291 (2004).
147. Laturia, A., van de Put, M. L. & Vandenberghe, W. G. Dielectric properties of hexagonal boron nitride and transition metal dichalcogenides: from monolayer to bulk. *NPJ 2D Mater Appl* **2**, 6 (2018).

148. Nagashio, K., Nishimura, T. & Toriumi, A. Estimation of residual carrier density near the Dirac point in graphene through quantum capacitance measurement. *Appl Phys Lett* **102**, 173507 (2013).
149. Makrygianni, M., Kalpyris, I., Boutopoulos, C. & Zergioti, I. Laser induced forward transfer of Ag nanoparticles ink deposition and characterization. *Appl Surf Sci* **297**, 40–44 (2014).
150. Theodorakos, I. *et al.* Laser-Induced Forward Transfer of High Viscous, Non-Newtonian Silver Nanoparticle Inks: Jet Dynamics and Temporal Evolution of the Printed Droplet Study. *Adv Eng Mater* **21**, (2019).
151. Balandin, A. A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nat Mater* **10**, 569–581 (2011).
152. Eliel, G. S. N. *et al.* Intralayer and interlayer electron–phonon interactions in twisted graphene heterostructures. *Nat Commun* **9**, 1221 (2018).
153. F. M. Smits. Measurements of Sheet Resistivity with the Four-Point Probe. 711–718 (1957).
154. Peng, S. A. *et al.* The sheet resistance of graphene under contact and its effect on the derived specific contact resistivity. *Carbon N Y* **82**, 500–505 (2015).
155. Bousoulas, P. *et al.* Low Power Stochastic Neurons from SiO₂-Based Bilayer Conductive Bridge Memristors for Probabilistic Spiking Neural Network Applications - Part I: Experimental Characterization. *IEEE Trans Electron Devices* **69**, 2360–2367 (2022).
156. Kitsios, S. *et al.* Demonstration of Enhanced Switching Variability and Conductance Quantization Properties in a SiO₂ Conducting Bridge Resistive Memory with Embedded Two-Dimensional MoS₂ Material. *ACS Appl Electron Mater* (2022) doi:10.1021/ACSAELM.2C00362/SUPPL_FILE/EL2C00362_SI_001.PDF.
157. Zhao, X. *et al.* Breaking the Current-Retention Dilemma in Cation-Based Resistive Switching Devices Utilizing Graphene with Controlled Defects. *Advanced Materials* **30**, 1705193 (2018).
158. Yoo, J. J. *et al.* Ultrathin planar graphene supercapacitors. *Nano Lett* **11**, 1423–1427 (2011).
159. Simon, P. & Gogotsi, Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nat Mater* **7**, 845–854 (2008).
160. Xu, Q., Yang, G., Fan, X. & Zheng, W. Improving the Quantum Capacitance of Graphene-Based Supercapacitors by the Doping and Co-Doping: First-Principles Calculations. *ACS Omega* **4**, 13209–13217 (2019).
161. Li, Y., Duerloo, K.-A. N., Wauson, K. & Reed, E. J. Structural semiconductor-to-semimetal phase transition in two-dimensional materials induced by electrostatic gating. *Nat Commun* **7**, 10671 (2016).
162. Xia, J., Chen, F., Li, J. & Tao, N. Measurement of the quantum capacitance of graphene. *Nat Nanotechnol* **4**, 505–509 (2009).
163. Chen, Z.-Y. & Qin, R. Materials for optical, magnetic and electronic devices Accepted Manuscript High harmonic generation in graphene-boron nitride heterostructures. doi:10.1039/D0TC02036B.
164. Yankowitz, M. *et al.* Dynamic band-structure tuning of graphene moiré superlattices with pressure. *Nature* **557**, 404–408 (2018).