



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

Μεταφορά Γραφενίου και δισδιάστατων
Διχαλκογονιδίων Μεταβατικών Μετάλλων με χρήση
τεχνικής LASER

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της

ΜΑΓΟΥΛΑ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗΣ

ΑΜ: 09921010

Επιβλέπουσα : Ιωάννα Ζεργιώτη
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Οκτώβριος 2023



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

**Μεταφορά Γραφενίου και δισδιάστατων
Διχαλκογονιδίων Μεταβατικών Μετάλλων με χρήση
τεχνικής LASER**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της

ΜΑΓΟΥΛΑ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗΣ

ΑΜ: 09921010

Επιβλέπουσα : Ιωάννα Ζεργιώτη
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

(Υπογραφή)

.....
Ιωάννα Ζεργιώτη
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

(Υπογραφή)

.....
Λεωνίδας Τσέτσερης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

(Υπογραφή)

.....
Ιωάννης Παπαδόπουλος
Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Οκτώβριος 2023



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

(Υπογραφή)

.....

ΜΑΓΟΥΛΑ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ

Διπλωματούχος Μηχανικός Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών
Ε.Μ.Π.

© 2023 – All rights reserved



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

Copyright © Αικατερίνη Μαγουλά, 2023

Μη επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

© (2023) Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. All rights Reserved. Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σ' αυτό έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα στο σημείο αυτό να ευχαριστήσω την καθηγήτρια της σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών (Ε.Μ.Φ.Ε.) του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου Ιωάννα Ζεργιώτη για τη συμβολή και την υποστήριξη που μου παρείχε κατά τη διεκπεραίωση της διπλωματικής μου εργασίας, καθώς και για την δυνατότητα που μου έδωσε να εργαστώ στο χώρο της έρευνας. Η συνεργασία μαζί της και με την υπόλοιπη ερευνητική ομάδα με βοήθησε να αποκτήσω γνώσεις και να έρθω σε επαφή με αντικείμενα με τα οποία θα ήθελα να ασχοληθώ μελλοντικά. Ακόμα, ευχαριστώ τον καθηγητή της σχολής Ε.Μ.Φ.Ε. Αθανάσιο Κόντο και το Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών (Ε.Κ.Ε.Φ.Ε.) Δημόκριτος, για τη συμβολή και καθοδήγηση στους χαρακτηρισμούς μέσω φασματοσκοπίας RAMAN.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον υποψήφιο διδάκτορα Ηλία Χελιώτη, καθώς χάρη στη στήριξη, τις ιδέες και τις συμβουλές που μου προσέφερε τόσο κατά την εκτέλεση των πειραμάτων όσο και κατά την εκπόνηση της εργασίας αυτής, κατάφερα επιτυχώς να την υλοποιήσω και να αποκτήσω μία πρώτη εμπειρία εργασίας στο ερευνητικό εργαστήριο Μικροεπεξεργασίας υλικών με LASER (Materials LASER Microprocessing - MLMP) του τμήματός μου. Επιπλέον, επιθυμώ να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την ερευνήτρια Αδαμαντία Λογοθέτη, για την πολύτιμη συμβολή της στα πρώιμα στάδια ανάπτυξης της διπλωματικής μου εργασίας. Φυσικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη μεταδιδακτορική ερευνήτρια Χρύσα Χανδρινού, τον υποψήφιο διδάκτορα Κώστα Ανδρίτσο καθώς και όλα τα μέλη της ερευνητικής ομάδας της κυρίας Ζεργιώτη για τη συνεργασία τους.

Επιπρόσθετα, είμαι ευγνώμον για τους γονείς μου, Ιωάννη Μαγουλά και Παναγιώτα Χρήστου, την αδερφή μου Λίνα και τη γιαγιά μου Σοφία για την κατανόηση, υπομονή και αμέριστη αγάπη που μου πρόσφεραν απλόχερα τόσο κατά τη διεκπεραίωση της παρούσας εργασίας όσο και καθόλη τη διάρκεια της ζωής μου, καθώς σε εκείνους οφείλω τα πάντα. Τέλος, ευχαριστώ και τους αγαπημένους μου φίλους Νικόλα και Ευαγγελία για την αγάπη και ενθάρρυνσή τους σε κάθε μου βήμα.

Περίληψη

Η συχνότητα των τεχνολογικών ανακαλύψεων, ιδίως στον τομέα της μικροηλεκτρονικής, παρουσιάζει σημαντική αύξηση από τους προηγούμενους αιώνες. Ο 21^{ος} αιώνας βρίσκεται στα θεμέλια μίας πρόσθετης επιστημονικής και τεχνολογικής επανάστασης λόγω της ανόδου του τομέα νανοτεχνολογίας. Οι δυνατότητες αυτού του επιστημονικού κλάδου απαιτούν τη χρήση υλικών, σε κλίμακα νανομέτρου (από 1 έως 100 nm), με αποτέλεσμα τη δημιουργία εργαλείων και διατάξεων που δεν ήταν εφικτές σε παλαιότερες εποχές. Ένα κύριο χαρακτηριστικό που τις πολλαπλές κατηγορίες νανοδομημένων υλικών είναι η διαστασιμότητα, η οποία καθορίζει την ατομική δομή του υλικού αλλά και διαμορφώνει σε σημαντικό βαθμό τις ιδιότητές του.

Στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας πραγματοποιήθηκε μελέτη της μεταφοράς δισδιάστατων υλικών, μέσω τεχνικής που στηρίζεται στην αλληλεπίδρασή τους με παλμική ακτινοβολία LASER, με στόχο την υψηλής ποιότητας εναπόθεσή τους σε επιλεγμένα υποστρώματα. Πιο συγκεκριμένα, μέσω της τεχνικής LASER-Induced Transfer (τόσο της εμπρόσθιας LASER-Induced Forward Transfer, LIFT, όσο και της οπίσθιας-Backward, LIBT) επιτεύχθηκε μεταφορά γραφενίου, ετεροδομής γραφενίου και εξαγωνικού νιτριδίου του βορίου (hBN), ετεροδομής hBN/Γραφενίου και δισουλφιδίου του βολφραμίου (WS₂), ανεπτυγμένων με τη μέθοδο χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD), επάνω σε υποστρώματα οξειδίου του πυριτίου. Η ποιότητα των μεταφερόμενων δομών ελέγχθηκε μέσω οπτικής μικροσκοπίας, μικροσκοπίας σάρωσης με δέσμη ηλεκτρονίων (SEM) αλλά και φασματοσκοπίας RAMAN. Τέλος, μετρήθηκε με επιτυχία η ευκινησία των φορέων του γραφενίου έπειτα από τη μεταφορά του μέσω της τεχνικής LIFT και για το συγκεκριμένο σκοπό κατασκευάστηκαν διατάξεις τύπου FET με κανάλι γραφενίου.

Λέξεις Κλειδιά: «LIFT, LIBT, δισδιάστατα υλικά, FET-γραφενίου»

Abstract

The frequency of technological breakthroughs, particularly in the field of microelectronics, has increased significantly since previous centuries. The 21st century is at the foundation of an additional scientific and technological revolution, due to the rise of nanotechnology domain. The potential of this discipline requires the use of materials on a nanometer scale (from 1 to 100 nm), resulting in the creation of tools and devices that were not possible in earlier times. A key characteristic that the multiple classes of nanostructured materials share is dimensionality, which determines the atomic structure of the material but also significantly shapes its properties.

In the context of this master thesis, a study of the transport of two-dimensional materials was carried out, through a technique based on their interaction with pulsed LASER irradiation, aiming at their high-quality deposition on selected substrates. More specifically, through the LASER-Induced Transfer technique (both LASER-Induced Forward Transfer, LIFT, and the LASER-Induced Backward Transfer, LIBT), transfer of graphene, graphene heterostructure and hexagonal boron nitride (hBN), hBN/graphene heterostructure and tungsten disulfide (WS_2), developed by the chemical vapor deposition (CVD) method, was achieved on silicon oxide substrates. The quality of the transported structures was verified by optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM) and also via RAMAN spectroscopy. Finally, the mobility of graphene carriers, after its transfer via the LIFT technique, was successfully measured and for this purpose FET-type devices with a graphene channel were fabricated.

Keywords: «LIFT, LIBT, Two-dimensional materials, graphene-FET (GFET)»

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Ευχαριστίες.....	5
Περίληψη.....	6
Abstract.....	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΜΙΚΡΟΔΟΜΩΝ ΚΑΙ ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ LASER.....	11
1.1 Εισαγωγή.....	11
1.2 Τεχνικές Άμεσης Εκτύπωσης (Direct Writing Techniques)	11
1.2.1 Εισαγωγή στις τεχνικές εκτύπωσης και εναπόθεσης υλικών (Direct Writing Techniques).....	11
1.2.2 Εκτύπωση με εκτόξευση μελάνης (Inkjet printing)	13
1.3 Αλληλεπίδραση δέσμης LASER με την ύλη – Μηχανισμοί απορρόφησης. 15	
1.4 Αλληλεπίδραση χρονικά στενών παλμών LASER με την ύλη.....	16
1.5 Εξίσωση διάχυσης της θερμότητας	17
1.6 LASER-Induced Forward Transfer (LIFT)	19
1.6.1 Εισαγωγή στην Τεχνική LIFT (LASER-Induced Forward Transfer)	19
1.6.2 LIFT με χρήση ενδιάμεσου στρώματος δυναμικής απελευθέρωσης (DRL LIFT, Dynamic Release Layer)	22
1.7 Ενδεικτικές εφαρμογές της τεχνικής LIFT.....	24
1.8 LASER-Induced Backward Transfer (LIBT)	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΔΙΣΔΙΑΣΤΑΤΑ ΥΛΙΚΑ	27
2.1 Εισαγωγή.....	27
2.2 Γραφένιο.....	28
2.2.1 Εισαγωγή στην κρυσταλλική δομή του γραφενίου	28
Φάσμα Raman μονοεπίπεδου στρώματος γραφενίου.....	30
2.2.2 Φυσικές ιδιότητες και ηλεκτρονικές ιδιότητες.....	31
2.2.3 Σύνθεση του γραφενίου μέσω χημικής εναπόθεσης ατμών (Chemical Vapor Deposition, CVD)	31
2.2.4 Μέθοδοι μεταφοράς του γραφενίου	32
2.2.5 Γραφένιο πολλών επιπέδων.....	34
2.3 Εξαγωνικό νιτρίδιο του Βορίου (hBN)	35
2.3.1 Κρυσταλλική δομή του hBN	35
Φάσμα Raman μονοεπίπεδου στρώματος hBN.....	36

2.3.2 Φυσικές ιδιότητες και ηλεκτρονικές	37
2.3.3 Σύνθεση του hBN μέσω χημικής εναπόθεσης ατμών (Chemical Vapor Deposition, CVD), και υγρή μεταφορά του.....	38
2.4 Δι σουλφίδιο του Βολφραμίου (WS₂).....	39
2.4.1 Κρυσταλλική δομή του WS ₂	39
Φάσμα RAMAN μονοεπίπεδου στρώματος WS ₂	40
2.4.2 Φυσικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες.....	41
2.4.3 Σύνθεσης του WS ₂ μέσω χημικής εναπόθεσης ατμών (Chemical Vapor Deposition) και υγρή μεταφορά του	42
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ, ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΜΕΤΑΦΕΡΟΜΕΝΩΝ ΔΟΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΗ ΤΡΑΝΖΙΣΤΟΡ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΠΕΔΙΟΥ ΜΕ ΚΑΝΑΛΙ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ	44
3.1 Διάταξη για LIFT 532 nm	44
3.2 Διάταξη για LIFT και LIBT 1550 nm	48
3.3 Μέθοδοι χαρακτηρισμού υλικών	49
3.3.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης – SEM.....	49
3.3.2 Φασματοσκοπία Raman	50
3.3.3 Τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (FET)	50
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΔΙΣΔΙΑΣΤΑΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΗ ΕΥΚΙΝΗΣΙΑΣ ΦΟΡΕΩΝ ΣΕ GFET.....	55
4.1 Εισαγωγή.....	55
4.2 Μεταφορά της ετεροδομής hBN/Gr μέσω των τεχνικών LIFT και LIBT..	55
4.2.1 Προετοιμασία των υλικών.....	56
4.2.2 Παραμετρική ανάλυση και επιλογή βέλτιστων συνθηκών μεταφοράς	57
Παραμετρική ανάλυση για διαφορετικές συνθήκες πίεσης εντός του θαλάμου κενού, στην περίπτωση όπου η απόσταση δότη και αποδέκτη είναι ίση με 50 nm	64
4.2.3 Μεταφορά πολυεπίπεδης ετεροδομής hBN/Graphene σε υπόστρωμα SiO ₂ /Si	67
4.2.4 Μεταφορές της ετεροδομής hBN/Graphene μέσω των τεχνικών LIFT και LIBT, με πηγή LASER μήκους κύματος 1550 nm.....	71
4.3 Μεταφορά γραφενίου μέσω των τεχνικών LIFT και LIBT	73
4.3.1 Μεταφορά πολλαπλών στρωμάτων γραφενίου σε υπόστρωμα SiO ₂ /Si.....	73
4.3.2 Μεταφορές γραφενίου μέσω των τεχνικών LIFT και LIBT, με πηγή LASER μήκους κύματος 1550 nm	76

4.3.3 Μεταφορά γραφενίου απευθείας από υπόστρωμα ανάπτυξης χαλκού, σε υπόστρωμα SiO ₂ /Si.....	78
4.4 Μεταφορά της ετεροδομής Graphene/hBN μέσω των τεχνικών LIFT και LIBT	82
4.4.1 Μεταφορές της ετεροδομής Graphene/hBN μέσω των τεχνικών LIFT και LIBT, με πηγή LASER μήκους κύματος 1550 nm.....	83
4.4.2 Σχηματισμός καναλιού γραφενίου σε τρανζίστορ επίδρασης πεδίου και υπολογισμός της ευκινησίας φορέων του υλικού.....	85
4.5 Μεταφορά του WS₂ σε υποστρώματα διοξειδίου του πυριτίου, μέσω της τεχνικής LIFT	90
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	95
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	97
ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	101

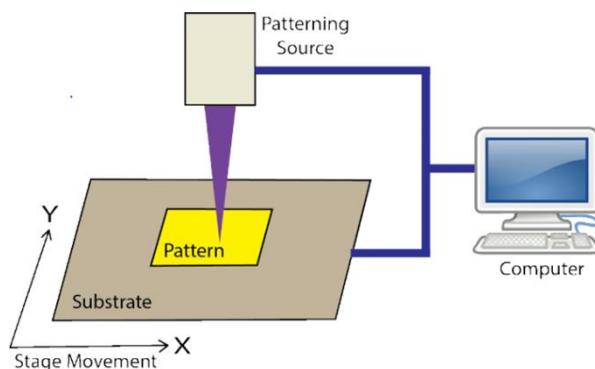
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΜΙΚΡΟΔΟΜΩΝ ΚΑΙ ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ LASER

1.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια κρίνεται όλο και πιο επιτακτική η ανάγκη για εύρεση νέων τεχνολογιών προκειμένου να καλυφθούν οι αυξανόμενες απαιτήσεις των επιστημονικών κλάδων. Πιο συγκεκριμένα, οι τεχνολογίες αυτές οφείλουν, εκτός από αποδοτικές, να είναι εύκολες στη χρήση καθώς και να παράγουν γρήγορα και με μικρό κόστος, αποτελέσματα. Κλάδοι όπως η μικροηλεκτρονική, διαθέτουν εφαρμογές (π.χ. αισθητήρες) που απαιτούν εύκαμπτα υποστρώματα στα οποία οι τεχνικές του Καθαρού Χώρου (όπως η λιθογραφία με χρήση μάσκας) δε μπορούν να λειτουργήσουν αποτελεσματικά. Έτσι, στο προσκήνιο εμφανίζονται νέες τεχνικές, ικανές να αποτυπώσουν πολύπλοκες γεωμετρίες, σε παντός τύπου υποστρώματα, δίχως τη χρήση καλουπιών ή μάσκας, αλλά με ψηφιακό τρόπο. Οι τεχνικές αυτές μπορούν να αξιοποιηθούν για την αυτοματοποίηση της παραγωγικής διαδικασίας, καθώς και για μείωση του χρόνου που απαιτείται για την κατασκευή μικρο και νάνο δομών. Κάποιες από αυτές τις τεχνικές είναι αυτές της άμεσης εκτύπωσης (**Direct Writing Techniques**) καθώς και οι τεχνολογίες προσθετικής κατασκευής (**Additive manufacturing**) που είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικές για την αποτύπωση τρισδιάστατων γεωμετριών. Στο παρόν κεφάλαιο θα πραγματοποιηθεί αναφορά σε ενδεικτικές τέτοιες τεχνικές, δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση σε αυτή της μεταφοράς με LASER (**LASER Induced Transfer - LIT**), καθώς και σε απαραίτητες έννοιες φυσικής που σχετίζονται με την αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας μίας δέσμης LASER με το εκάστοτε υλικό-στόχο.

1.2 Τεχνικές Άμεσης Εκτύπωσης (Direct Writing Techniques)

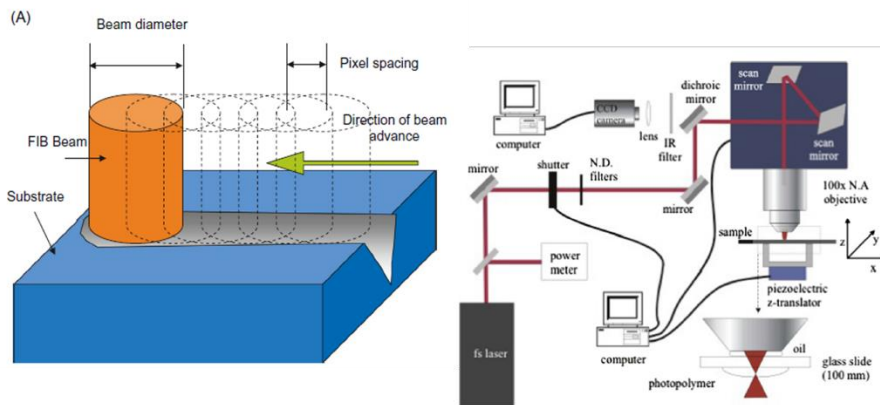
1.2.1 Εισαγωγή στις τεχνικές εκτύπωσης και εναπόθεσης υλικών (Direct Writing Techniques)



Εικόνα 1: Τυπική διάταξη για Direct Writing. Ο ηλεκτρονικός υπολογιστής ελέγχει τη συσκευή αποτύπωσης σχεδίων, προκειμένου να σχεδιαστεί το επιθυμητό σχήμα σε ένα δεδομένο υπόστρωμα. [2]

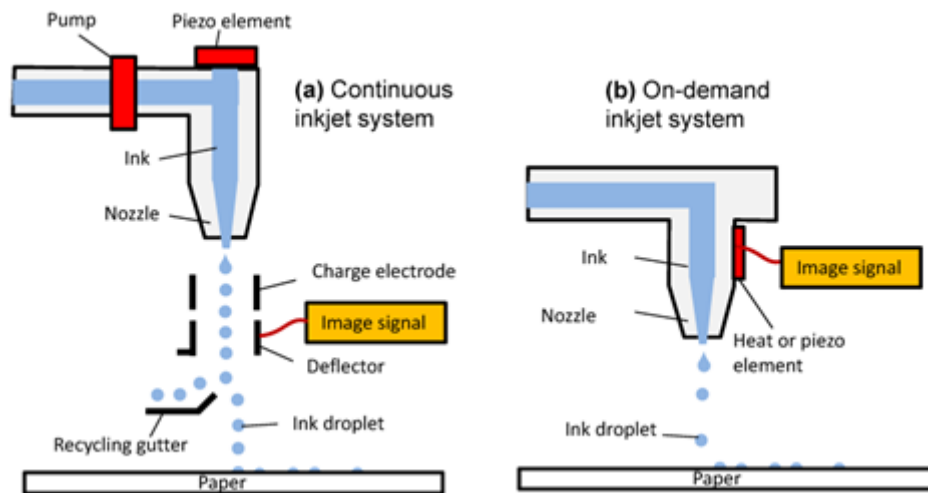
Η χρήση των τεχνικών άμεσης εκτύπωσης και εναπόθεσης υλικών (direct writing techniques) στη βιομηχανία έχει αυξηθεί σημαντικά με αποτέλεσμα να αξιοποιούνται σε πληθώρα εφαρμογών από τη μικρο- έως και τη νάνο- κλίμακα. Είναι ικανές να εκτυπώσουν μεγάλη ποικιλία υλικών όπως μετάλλων, κεραμικών, διηλεκτρικών και πολυμερών ((Pique, 2018) [1])). Η βασικότερη διαφορά τους από αντίστοιχες συμβατικές μεθόδους, είναι το γεγονός ότι είναι ψηφιακές. Αναλυτικότερα, με τον όρο **Direct Writing Techniques** περιγράφονται οι ψηφιακές μέθοδοι κατασκευής, οι οποίες είναι ικανές να μεταβάλλουν τη χημεία, να αποθέσουν, να αφαιρέσουν, να διανείμουν ή να επεξεργαστούν πληθώρα υλικών σε διαφορετικές επιφάνειες, ακολουθώντας μια προκαθορισμένη διάταξη ή σχέδιο [2]. Επιπρόσθετα, αναφέρονται σε οποιαδήποτε τεχνολογία δύναται να δημιουργήσει δισδιάστατες ή τρισδιάστατες λειτουργικές δομές απευθείας σε επίπεδες ή σύμμορφες επιφάνειες ((Hon, 2008) [3]). Αναπτύχθηκαν ήδη από την αρχή του 21^{ου} αιώνα, ως εναλλακτικές των roll-to-roll. Χρησιμοποιώντας ηλεκτρονικό υπολογιστή μετακινείται η συσκευή παραγωγής σχεδίων και μοτίβων (όπως στην περίπτωση της εκτύπωσης με εκτόξευση μελάνης, inkjet printing, το ακροφύσιο εναπόθεσης του μελανιού), με σκοπό τον ελεγχόμενο σχηματισμό υλικών δεδομένης γεωμετρίας (Jennifer A. Lewis, 2004 [4]). Ακόμα, λόγω του ότι το εκάστοτε εκτυπωμένο σχέδιο μεταγράφεται αυτόματα από ένα αρχείο ηλεκτρονικού υπολογιστή σε επιλεγμένο υπόστρωμα, μέσω της εκάστοτε συσκευής εκτύπωσης, πρόκειται για μεθόδους χαμηλού κόστους σε μικρή κλίμακα παραγωγής. Ένας επιπλέον παράγοντας που τις καθιστά λιγότερο δαπανηρές από τις αντίστοιχες συμβατικές, είναι το ότι, όπως προαναφέρθηκε, δεν απαιτούν τη συνεχή παραγωγή μασκών σε κάθε επανάληψη της εκτύπωσης, γεγονός που συνεπάγεται μικρότερο αποτύπωμα, δεδομένου ότι το υλικό εκτυπώνεται κατά παραγγελία και δεν σπαταλιέται άσκοπα (Shaon Roy, 2007 [5]).

Οι μέθοδοι αυτές διακρίνονται σε αφαιρετικές και προσθετικές. Μερικές αφαιρετικές μέθοδοι (Εικόνα 2) είναι η λιθογραφία με δέσμη ηλεκτρονίων (EBM), με δέσμη εστιασμένων ιόντων (FIB), η μικρομαγνητική επεξεργασία LASER (LASER micromachining) και η άμεση γραφή με LASER μέσω διφωτονικού ή πολυφωτονικού ιονισμού (MPP), οι οποίες εφαρμόζονται για επιλεκτική αφαίρεση ενός υλικού από το υπόστρωμά του (με χρήση LASER και δέσμης ιόντων αντίστοιχα) [2]. Στις προσθετικές μεταξύ άλλων διακρίνουμε την εκτύπωση με εκτόξευση μελάνης (inkjet printing), νανολιθογραφία εμβάπτισης (dip pen nanolithography) καθώς και τεχνικές γραφής με LASER (LASER writing techniques), που επιλέγονται για προσθήκη υλικών σε ένα προκαθορισμένο υπόστρωμα [2].



Εικόνα 2: Subtractive Direct Writing Techniques. Στα αριστερά παρουσιάζεται η λιθογραφία με δέσμη εστιασμένων ιόντων [6] ενώ στα δεξιά η τυπική διάταξη της άμεσης γραφής με LASER μέσω πολυφωτονικού ιονισμού [84]

1.2.2 Εκτύπωση με εκτόξευση μελάνης (Inkjet printing)

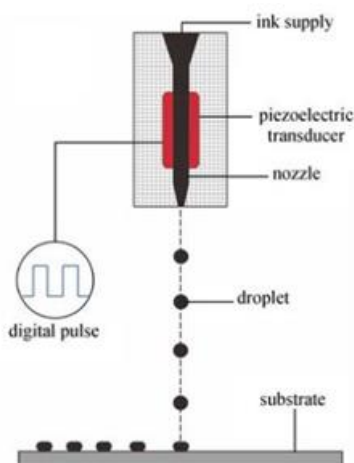


Εικόνα 3: Τυπικές διατάξεις inkjet εκτυπωτών. Στην αριστερή εικόνα (σχήμα a) διακρίνουμε τον εκτυπωτή συνεχούς εκτόξευσης μελάνης ενώ στη δεξιά εικόνα (σχήμα b) αυτόν της εκτόξευσης σταγόνων με θερμική κεφαλή. [8]

Μία από τις πιο γνωστές Direct Writing τεχνικές είναι αυτή της εναπόθεσης υλικού (ή εκτύπωσης) μέσω εκτόξευσης μελάνης (Inkjet Writing/Printing) (Εικόνα 3). Σε αυτή το προς εναπόθεση υλικό είναι υπό μορφή μελανιού κολλοειδών, διηλεκτρικών πολυμερών, νανοσωματιδίων (π.χ. χρυσού, αργύρου κτλ.) καθώς και οργανικών αγωγών και ημιαγωγών (Tilli, 2020) [6]). Το υπόστρωμα που επιλέγεται μπορεί να είναι είτε κάποιο χαρτί, όπως στους ευρέως διαδεδομένους εκτυπωτές inkjet, αλλά και εύκαμπτο υλικό [7], γεγονός ιδιαίτερα σημαντικό για εφαρμογές ηλεκτρονικής. Η εκτύπωση με αυτή τη μέθοδο αποτελεί τεχνική προσθετικής κατασκευής (additive manufacturing) βασισμένη σε δεδομένα ψηφιακής εικόνας, με πολλά πλεονεκτήματα όπως ευελιξία και μεγάλη ταχύτητα κατασκευής, υψηλή ακρίβεια αποτύπωσης μοτίβων αλλά και δυνατότητα σχηματισμού τρισδιάστατων δομών ((Tilli, 2020) [6]).

Η εκτύπωση με εκτόξευση μελάνης διακρίνεται σε δύο κατηγορίες, αυτή της **συνεχούς εκτύπωσης** (continual inkjet printers) και αυτή της **εκτόξευσης σταγόνων** (Drop-On-Demand Printers, DoD Printers) ((Jennifer A. Lewis, 2004) [4]). Στην πρώτη περίπτωση, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3 σχήμα (a), το μελάνι οδηγείται μέσω αντλίας υψηλής πίεσης, από μία δεξαμενή σε ένα μικροσκοπικό ακροφύσιο (nozzle)

δημιουργώντας συνεχή ροή σταγόνων μελανιού. Η δυναμική εκτροπή του πιεζοηλεκτρικού διαφράγματος δημιουργεί ακουστικό κύμα, προκειμένου να μπορεί να εκτοπιστεί το μελάνι από το ακροφύσιο, που λόγω επιφανειακής τάσης σπάει σε σταγονίδια. Τέλος, μια ελεγχόμενη ηλεκτρικά πλάκα εκτροπής κατευθύνει τα σταγονίδια στο επιλεγμένο υπόστρωμα ενώ τα περισσεούμενα σταγονίδια επανακυκλοφορούνται από την υδρορροή ((Lau, 2017) [8]). Πρόκειται για μία μέθοδο που έχει μεγάλη ταχύτητα εναπόθεσης σταγόνων οι οποίες παρουσιάζουν ομοιομορφία στο μέγεθος και στο σχήμα ((Lan, 2017) [9]).



Εικόνα 4: DoD Inkjet Printer με πιεζοηλεκτρική κεφαλή [9]

Όσον αφορά την εκτύπωση με τη μέθοδο της εκτόξευσης σταγόνων (Εικόνα 3 σχήμα (b), Εικόνα 4), το μελάνι αποθηκεύεται σε ένα δέκτη από τον οποίο αποβάλλεται μόνο όταν είναι απαραίτητο (εν αντιθέσει με την τεχνική συνεχούς εκτύπωσης όπου οι σταγόνες εκτοξεύονται συνεχόμενα). Σε αυτό τον εκτυπωτή ο ρυθμός εκτύπωσης σταγόνων είναι αργότερος, το μέγεθος των σταγόνων μικρότερο ενώ παράλληλα απουσιάζει το σύστημα επανακυκλοφορίας του μελανιού. Για αυτό το λόγο σπαταλάει λιγότερο μελάνι για να αποτυπώσει την επιθυμητή εικόνα ή σχήμα. Οι κεφαλές εκτύπωσης της μεθόδου DoD ενδέχεται να είναι θερμικές ή πιεζοηλεκτρικές. Πιο συγκεκριμένα, στις θερμικές για την εξαγωγή μιας σταγόνας μελανιού, ένας παλμός ρεύματος διέρχεται από ένα θερμοστοιχείο με αποτέλεσμα ταχεία εξάτμιση του μελανιού και σχηματισμό μίας φυσαλίδας. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα άυξηση πίεσης που με τη σειρά της οδηγεί στην εκτόξευση της σταγόνας του μελανιού στο υπόστρωμα ((Jennifer A. Lewis, 2004) [4], (Lau, 2017) [8]). Στην περίπτωση της πιεζοηλεκτρικής κεφαλής (Εικόνα 4) ο ηλεκτρικός παλμός δημιουργείται από πιεζοηλεκτρικά κεραμικά μέρη. Ο εκτυπωτής DoD είναι προτιμητέος για την κατασκευή ηλεκτρονικών λόγω του χαμηλού κόστους και της εξοικονόμησης μελάνης ((Lan, 2017) [9]).

1.3 Αλληλεπίδραση δέσμης LASER με την ύλη – Μηχανισμοί απορρόφησης

Η τεχνική LIFT, η οποία θα περιγραφεί στην ενότητα 1.6, στηρίζεται σε μηχανισμούς απορρόφησης της ακτινοβολίας του LASER από τη διεπαφή του υποστρώματος του προς μεταφορά υλικού (στο υπόστρωμα του δότη) και του διαπερατού στην ακτινοβολία του LASER υποστρώματος. Εκτός λοιπόν από την κατάλληλη επιλογή του LASER, στην οποία βασίζονται μηχανισμοί όπως αλλαγή φάσης, τήξη, εξάτμιση, αποδόμηση του υλικού κτλ., κομβικής σημασίας είναι και οι φυσικοχημικές ιδιότητες του προς μεταφορά υλικού.

Όταν η δέσμη μιας πηγής LASER προσπέσει σε ένα υλικό τότε ένα μέρος αυτής διαπερνά το υλικό και κατά ένα ποσοστό, ή ακόμα και στο σύνολό της, απορροφάται από αυτό. Η απορρόφηση της ενέργειας του LASER εξαρτάται τόσο από το μήκος κύματός του όσο και από τις οπτικές ιδιότητες του υλικού, καθώς και από το συντελεστή ανάκλασής του. Αναλυτικότερα, όσο μεγαλύτερος ο συντελεστής ανάκλασης (όπως π.χ. στα μέταλλα) τόσο περισσότερο θα είναι και το ποσό ακτινοβολίας που θα ανακλαστεί στο περιβάλλον. Το μέγεθος που καθορίζει την ικανότητα απορρόφησης της φωτεινής ακτινοβολίας ονομάζεται βάθος οπτικής διείσδυσης ή βάθος απορρόφησης. Το βάθος οπτικής διείσδυσης της ακτινοβολίας στο υλικό δίνεται από την ακόλουθη σχέση (1.4.1) ((Brown M. S., 2010) [92]):

$$\delta_{\alpha\pi} = \frac{1}{\alpha} = \frac{\lambda}{4k\pi} \text{ (m)} \quad (1.3.1)$$

όπου α ο συντελεστής οπτικής απορρόφησης του υλικού (m^{-1}), λ το μήκος κύματος της φωτεινής ακτινοβολίας LASER και k το μιγαδικό μέρος του δείκτη διάθλασης του υλικού, ή αλλιώς συντελεστής απόσβεσης ($n_{\text{υλικού}} = n + ik$, όπου n το πραγματικό και k το φανταστικό μέρος). Ο συντελεστής απορρόφησης ορίζεται μέσω της σχέσης (1.4.2) ((Kaselouris, 2013) [11]):

$$\alpha(\lambda) = \frac{A(\lambda)}{l} \text{ (m}^{-1}\text{)} \quad (1.3.2)$$

Στη σχέση (1.3.2) ως $A(\lambda)$ συμβολίζεται η απορροφητικότητα του υλικού $\left[A(\lambda) = \log\left(\frac{I_{\lambda}^0}{I_{\lambda}}\right) = -\log(T(\lambda)) \right]$, όπου $T(\lambda)$ η διαπερατότητα του υλικού και l το μήκος της διαδρομής που έχει διανύσει η φωτεινή ακτινοβολία στο υλικό. Η ποσότητα αυτή (σχέση (1.3.1)) ορίζεται ως το βάθος στο οποίο μπορεί να φτάσει η ακτινοβολία του LASER μέσα στο υλικό, μειωμένη κατά ένα παράγοντα $1/e$ (περίπου 37%) σε σχέση με την αρχικά προσπίπτουσα στο υλικό δέσμη. Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στη ζώνη αγωγιμότητας, απορροφούν τη φωτεινή ακτινοβολία, αυξάνοντας ολοένα την ενέργειά τους. Ιδίως στα μέταλλα η δέσμη του LASER απορροφάται αμέσως από τα αρχικά κιάλας στρώματα του υλικού, λόγω του μικρότερου βάθους διείσδυσης (10-20 nm) ((Brown M. S., 2010) [92]).

Όταν η ακτινοβολία αλληλεπιδρά με ένα υλικό, η έντασή της δίνεται από το νόμο Beer-Lambert, κατά τον οποίο ((Li X. , 2020) [13]):

$$I = I_0 * e^{-ax} = (1 - R)I_0 * e^{-ax} \text{ (Beer - Lambert's Law)} \quad (1.3.3)$$

όπου I_0 η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στο υλικό (W/m^2), R η ανακλαστικότητα του, x το πάχος του υλικού (m) και a και πάλι ο συντελεστής απορρόφησης του υλικού (m^{-1}). Η απορρόφηση συναρτήσει του οπτικού βάθους διεξόδου προκαλεί μείωση της έντασης της εξερχόμενης ακτινοβολίας.

Στην περίπτωση της αλληλεπίδρασης της δέσμης LASER με τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία, είναι σημαντική η αναφορά στο μηχανισμό απομάκρυνσης ενός ατόμου από την επιφάνεια ενός μεταλλικού υλικού, κατά την έκθεση του στην ακτινοβολία του LASER, που στηρίζεται στους μηχανισμούς απορρόφησης. Αναλυτικότερα, προκειμένου να απομακρυνθεί το άτομο απαιτείται συγκεκριμένη ποσότητα ενέργειας, ικανή να ξεπεράσει δεσμική ενέργειά (binding energy) του. Κατά την αλληλεπίδραση μεταξύ ενός φωτονίου (από τη φωτεινή δέσμη του LASER) και ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου του μετάλλου-στόχου, η ενέργεια απορροφάται από το ελεύθερο ηλεκτρόνιο, μεταφέρεται στο πλέγμα μέσω κρούσεων και προκαλείται έντονη δόνηση αυτού ((Valeur, 2001) [12]). Ανάλογα με την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας επηρεάζεται και η ένταση της δόνησης τους πλέγματος (γεγονός που οδηγεί σε παραμόρφωση των μοριακών δεσμών). Όταν η ενέργεια που απορροφάται ξεπεράσει την ενέργεια Fermi (που αποτελεί το άθροισμα της δεσμικής ενέργειας και του έργου), τότε τα ηλεκτρόνια μπορούν να διαφύγουν από την επιφάνεια του υλικού-στόχου και να σχηματίσουν πλάσμα και ηλεκτρομαγνητικό πεδίο ((Li X. , 2020) [13]).

1.4 Αλληλεπίδραση χρονικά στενών παλμών LASER με την ύλη

Ιδιαίτερα σημαντικός παράγοντας που καθορίζει τη μορφή των μικροδομών που κατασκευάζονται μετά την αλληλεπίδραση παλμικής δέσμης LASER με το εκάστοτε υλικό-στόχο, εκτός από το πλάτος των παλμών, είναι η χρονική διάρκεια αυτών. Αναλυτικότερα, το πλάτος των παλμών του LASER καθορίζει τη φυσική διαδικασία της σύζευξης και της διάχυσης της ενέργειας του LASER στο υλικό-στόχο.

Μία από τις πιο γνωστές εφαρμογές της χρήσης παλμικών LASER είναι αυτή της αφαίρεσης ατόμων από κάποιο μέταλλο ((Li X. , 2020) [13]). Οι θεωρητικές αρχές της εφαρμογής αυτής βασίζονται κυρίως στο πλάτος των παλμών αλλά και στη διάρκειά τους, η οποία καθορίζει τα φυσικοχημικά φαινόμενα που θα λάβουν χώρα μετά την έκθεση του υλικού στην ακτινοβολία του LASER. Στην περίπτωση που οι παλμοί του LASER που έχουμε επιλέξει είναι μεγάλοι χρονικά, δηλαδή είναι της τάξης των μερικών ns, που ισοδυναμούν με 10^{-9} s, η ακτινοβολία της προσπίπτουσας δέσμης μετατρέπεται σχεδόν εξολοκλήρου σε θερμότητα μέσα στο υλικό. Κατά την ακτινοβολήση με παλμούς μεγάλης χρονικής διάρκειας, η ενέργεια του LASER απορροφάται από την επιφάνεια του υλικού-στόχου και μεταφέρεται στο πλέγμα μέσω

της σύζευξης των ηλεκτρονίων και φωνονίων. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε θέρμανση του υλικού και συνεπώς σε αλλαγή φάσης σε χαρακτηριστικές θερμοκρασίες, ενώ μπορεί να προκαλέσει ακόμα και την εξάτμιση των μετάλλων-στόχων ((Chichkon, 1996) [14]). Ο μηχανισμός της αφαίρεσης ατόμων από μεταλλικό στόχο, με χρήση παλμικών LASER με διάρκεια παλμών της τάξης των ns είναι εξαιρετικά πολύπλοκος και οδηγεί σε εξάτμιση, εξαγωγή του υλικού υπό τη μορφή σταγονιδίων, εξάχνωση του στόχου, αφαίρεση στερεών νιφάδων ή ανομοιομορφιών και μεγάλων θραυσμάτων του υλικού, αλλά και σε δημιουργία πλάσματος ((Li X. , 2020) [13]).

Πλέον είναι όλο και πιο ευρεία η χρήση LASER με πολύ μικρή διάρκεια παλμού, της τάξης των femtosecond (fs), που ισοδυναμούν με 10^{-15} s, και των picosecond (10^{-12} s). Κατά την έκθεση ενός στόχου σε διάρκεια παλμού LASER της τάξης των fs, δε διαδραματίζονται θερμικά φαινόμενα ((LaHaye, 2013) [15]). Η φυσική εικόνα της αφαίρεσης με femtosecond LASER είναι αρκετά διαφορετική από αυτή με nanosecond LASER. Όταν ο χρόνος διάρκειας του παλμού είναι της τάξης των fs, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ο αντίκτυπος του χρόνου χαλάρωσης της αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίων-φωνονίων, ο οποίος είναι της τάξης των μερικών picosecond (ps) ((Zhang, 2014) [16]). Όταν η fs παλμική δέσμη LASER εστιάζεται στην επιφάνεια ενός όγκου, η ενέργεια των φωτονίων απορροφάται πρώτα από τα ηλεκτρόνια, οδηγώντας σε επιταχυνόμενη θερμική κίνησή τους και σε δραματική αύξηση της θερμοκρασίας του υποσυστήματος ηλεκτρονίων. Ωστόσο, κατά τη διάρκεια του σύντομου παλμού, τα ηλεκτρόνια δεν προλαβαίνουν να μεταφέρουν την αποκτηθείσα ενέργεια στο πλέγμα (ή στα ιόντα). Αυτή τη στιγμή, η θερμοκρασία του αερίου ηλεκτρονίων είναι πολύ υψηλή, ενώ η θερμοκρασία του υποσυστήματος του πλέγματος παραμένει σχετικά χαμηλή ((Zhang, 2014) [16]). Έτσι, λαμβάνει χώρα μια "ψυχρή" διαδικασία αφαίρεσης. Συνήθως, ο χρόνος θερμικής ισορροπίας του μετάλλου είναι περίπου μερικά fs, σε σύγκριση με την τάξη των ns για τους ημιαγωγούς ή τους μονωτές ((Zhang, 2014) [16]). Αυτός είναι στην πραγματικότητα ο χρόνος χαλάρωσης της αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίων-φωνονίων. Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι μεταξύ άλλων η μεγάλη ακρίβεια και καθαρότητα επεξεργασίας, ιδίως των μετάλλων, με LASER. Οι πολύ στενοί χρονικά παλμοί LASER είναι προτιμητέοι για την εξάλειψη των θερμικών φαινομένων και την εκτύπωση δομών μικρότερων διαστάσεων.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε παλμικό LASER με διάρκεια παλμών της τάξης των ns, για την αλληλεπίδραση της φωτεινής ακτινοβολίας με μεταλλικούς στόχους.

1.5 Εξίσωση διάχυσης της θερμότητας

Η κατανομή της θερμοκρασίας κατά την απορρόφηση της φωτεινής ακτινοβολίας του LASER εντός υγρών, στερεών και αέριων σωμάτων καθώς και η απόκρισή τους, μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση διάχυσης της θερμότητας ((Brown M. S., 2010) [92]). Η χρονική και χωρική εξέλιξη του πεδίου θερμοκρασίας στο εσωτερικό ενός υλικού ερμηνεύεται από την εξίσωση θερμότητας. Αυτή προκύπτει από τη

διατήρηση της ενέργειας και το νόμο Fourier για τη θερμική αγωγιμότητα, ο οποίος ορίζει ότι η τοπική ροή θερμότητας είναι ανάλογη του αρνητικού της κλίσης της θερμοκρασίας ((Bäuerle, 2000) [17]). Η θερμοκρασία αποτελεί συνάρτηση της θέσης και του χρόνου, $T = T(x, t)$ ενώ παράλληλα εξαρτάται και από το χρόνο ακτινοβολήσης. Σε ένα σύστημα συντεταγμένων, με σταθερή παράμετρο τη δέσμη του LASER, η εξίσωση θερμότητας γράφεται ως εξής (σχέση 1.5.1):

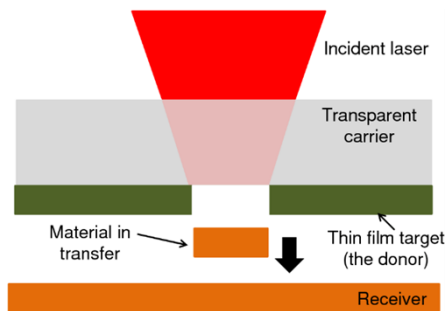
$$\rho(T)c_p(T) \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} - \nabla[kT(x, t)] + \rho(T)c_p(T)v_s \nabla T(x, t) = Q(x, t) \quad (1.5.1)$$

όπου $\rho(T)$ η πυκνότητα, $c_p(T)$ η ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση, v_s η ταχύτητα του μέσου (υποστρώματος) που σχετίζεται με την πηγή θερμότητας, k η θερμική αγωγιμότητα και $Q(x, t)$, η συνάρτηση της θερμότητας με τη θέση και το χρόνο. Το αριστερό μέρος της εξίσωσης 1.5.1, αντιστοιχεί στην εξέλιξη της θερμοκρασίας που προκύπτει από την αγωγή της θερμότητας, λαμβάνοντας υπόψιν την ταχύτητα του υποστρώματος προκειμένου να περιγραφεί η μετατόπιση από το πλαίσιο αναφοράς. Το δεξιό μέρος της ίδιας σχέσης ενσωματώνει τη συμβολή των πηγών θερμότητας ((Brown M. S., 2010) [92]). Επιπρόσθετα, η κατανομή της θερμοκρασίας εντός του υλικού εξαρτάται από την οπτική απορρόφηση εντός του ακτινοβολούμενου όγκου, από τη διάχυση της θερμότητας εκτός αυτού, την κρυσταλλικότητα, τις καταστάσεις βρασμού και εξάχνωσης αλλά και από την ενθαλπία χημικής αντίδρασης (ενδόθερμη και εξώθερμη) ((Bäuerle, 2000) [17]). Σε ισοτροπικό και ομοιόμορφο μέσο η θερμική αγωγιμότητα και ο συντελεστής διάχυσης παραμένουν σταθεροί. Η σχέση που συνδέει τις δύο αυτές ποσότητες είναι η 1.5.2:

$$D = \frac{k}{\rho c_p} \quad (1.5.2)$$

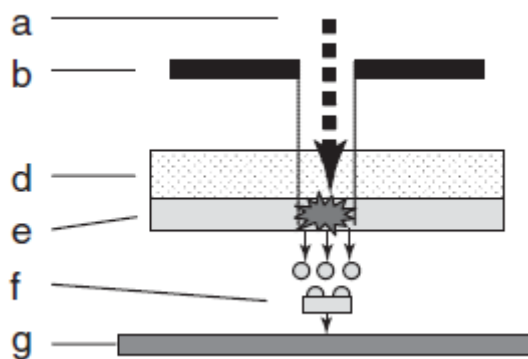
1.6 LASER-Induced Forward Transfer (LIFT)

1.6.1 Εισαγωγή στην Τεχνική LIFT (LASER-Induced Forward Transfer)



Εικόνα 5: Σχηματική απεικόνιση της τεχνικής LIFT [18]

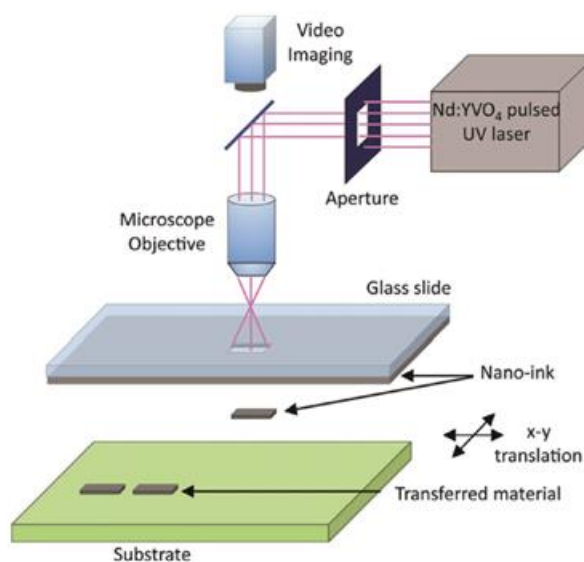
Η τεχνική της εμπρόσθιας μεταφοράς υλικού με LASER (LIFT LASER Induced Forward Transfer) άρχισε να αποτελεί αντικείμενο μελέτης από το 1960. Ο όρος αυτός αναφέρθηκε για πρώτη φορά στην ερευνητική δημοσίευση των Bohandy et al. ως προτεινόμενη μέθοδο για την επισκευή μασκών λιθογραφίας ((Pique, 2018) [1]). Πρόκειται για τεχνική άμεσης γραφής βασισμένη στην ακτινοβολία LASER, και μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο ως προσθετική όσο και ως αφαιρετική με σκοπό την χωρικά επιλεκτική μεταφορά υλικών από επιφάνειες λεπτών φιλμ (Εικόνα 5).



Εικόνα 6: Τεχνική LIFT. Η δέσμη LASER (a) προσπίπτει μέσα από κατάλληλα οπτικά εξαρτήματα (πχ μάσκα) (b) και έπειτα διαπερνά τη διαπερατή μεμβράνη του στρώματος του δότη (στρώμα φορέων) (d). Στη συνέχεια απορροφάται από το υλικό του δότη (σε υγρή ή στερεά κατάσταση) (e) και όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία ξεπεράσει ένα κατώφλι, το υλικό εκτοξεύεται (f) και προωθείται στο στρώμα του αποδέκτη (g) [19]

Σε αυτό το σημείο θα αναλυθεί ο μηχανισμός μεταφοράς υλικών μέσω της τεχνικής LIFT (Εικόνα 6). Όπως προαναφέρθηκε, πρόκειται για τεχνική εκτύπωσης κατά την οποία τα φωτόνια της ακτινοβολίας LASER χρησιμοποιούνται ως κινητήρια δύναμη για την εκτόξευση μικρού όγκου υλικού από ένα υπόστρωμα (πηγή/δότης) σε ένα άλλο υπόστρωμα υποδοχής (δέκτης), με αποτέλεσμα την τοπική εναπόθεση υλικού. Τα δύο αυτά στρώματα βρίσκονται είτε σε μικρή απόσταση μεταξύ τους είτε σε στενή επαφή (επαφή έως 1000 μm) ((Papazoglou, 2021) [20]), και είναι τοποθετημένα παράλληλα το ένα ως προς το άλλο. Αρχικά, η παλμική δέσμη του LASER εστιάζεται μέσα από κατάλληλο οπτικό σύστημα φακών (Εικόνα 7), με σκοπό τη σύγκλισή της και έπειτα προσπίπτει στο υπόστρωμα που βρίσκεται το προς εκτύπωση υλικό (δότης). Το

υπόστρωμα του δότη αποτελείται από ένα υλικό διαπερατό στην ακτινοβολία του LASER (γνωστό ως υπόστρωμα φορέων, carrier substrate) (συνήθως γυαλί, quartz, Fused Silica κτλ.) που επικαλύπτεται με μία λεπτή στρώση είτε υγρού (όπως μελάνια νανοσωματιδίων κάποιων μετάλλων) είτε στερεού υλικού (μέταλλα, ημιαγωγοί, υπεραγωγοί, νανοσωλήνες άνθρακα, γραφένιο, πολυμερή, βιοϋλικά κτλ.), είτε υλικού υπό τη μορφή πάστας, που αποτελεί πηγή για τη μεταφορά του υλικού (πάχους που κυμαίνεται από 0.1 μm έως 100 μm) (Morales, 2018) [21]). Η δέσμη LASER διαδίδεται κατά μήκος του διαφανούς υποστρώματος και έπειτα απορροφάται από το εναποτεθειμένο υλικό (που βρίσκεται στην πίσω επιφάνεια του δότη και στόχος είναι να μεταφερθεί στον αποδέκτη ((Nagel, 2012) [19])). Όταν η προσφερόμενη ενέργεια στο προς εκτύπωση υλικό, από την προσπίπτουσα ακτινοβολία, ξεπεράσει ένα συγκεκριμένο ενεργειακό κατώφλι, τότε το υλικό εξάγεται από το δότη και προωθείται στο στρώμα του αποδέκτη. Μετά από πεπερασμένο αριθμό επαναλήψεων της παραπάνω διαδικασίας, αποτυπώνεται στον αποδέκτη το επιθυμητό σχήμα, στις δύο ή τρεις διαστάσεις.



Εικόνα 7: Τυπική Διάταξη LIFT [22]

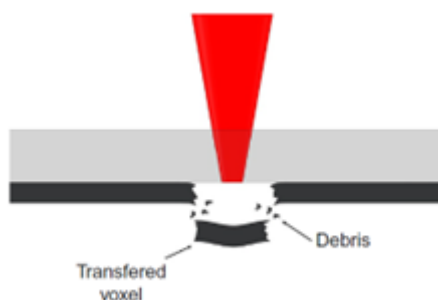
Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 7, στη διάταξη που χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα διπλωματική εργασία, η δέσμη του LASER διέρχεται από μία μάσκα τετραγωνικής διατομής, προκειμένου να εξασφαλιστεί ομοιόμορφη κατανομή της ενέργειας (όπου στη βιβλιογραφία χαρακτηρίζεται ως top hat παλμός). Στη συνέχεια, το υπόστρωμα του δότη τοποθετείται σε συγκεκριμένη απόσταση από τον αντικειμενικό φακό. Το σημείο αυτό είναι συνήθως λίγο χαμηλότερα από την εστία της δέσμης (όπου εκεί παρουσιάζεται η μέγιστη τιμή της ενέργειας ανά μονάδα επιφάνειας) και αποτελεί τη θέση όπου εμφανίζεται το ακριβές είδωλο της μάσκας. Η θέση αυτή σύμφωνα με τη βιβλιογραφία καλείται **Image Plane**.

Η πρωταρχική εκδοχή της τεχνικής LIFT, όπως αυτή παρουσιάστηκε στην εργασία των Bohandy et al. [1], αφορούσε την εναπόθεση δομών χαλκού σε στρώματα πυριτίου (και fused-silica), και έλαβε χώρα μέσα σε θάλαμο κενού. Τον επόμενο χρόνο η ίδια ομάδα περιέγραψε λεπτομερώς το μηχανισμό που ακολουθήθηκε. Με την πάροδο του

χρόνου πραγματοποιήθηκε και εκτύπωση περισσότερων μετάλλων, εκτός του χαλκού, όπως χρυσού, βολφραμίου αλουμινίου κτλ., οξειδίων όπως Al_2O_3 , In_2O_3 , SnO_2 , $YBa_2Cu_3O_7$ αλλά και πολυμερών, μεταλλικών νανοσωματιδίων, βιοϋλικών ((Baseman, 1990) [23], (Mogyrosi, 1989) [24], (Kantor, 1994) [25]). Η πρώτη αυτή εκδοχή της LIFT παρουσίαζε και ορισμένες αδυναμίες με βασικότερη την πιθανότητα αλλοίωσης των ιδιοτήτων των υλικών, λόγω της αλλαγής της φάσης τους (από στερεά σε υγρή) κατά τη μεταφορά του υλικού από το δότη στο υπόστρωμα του αποδέκτη. Προκειμένου να αντιμετωπιστούν τα προβλήματα της πρωταρχικής αυτής μεθόδου, με την πάροδο του χρόνου έγιναν πολλές αλλαγές και βελτιώσεις.

Η ομοιόμορφη εναπόθεση του υλικού στο στρώμα υποδοχής, με υψηλή διακριτική ικανότητα, στηρίζεται σε ορισμένους παράγοντες. Πρώτα από όλα, η απόσταση μεταξύ των στρωμάτων δότη και αποδέκτη θα πρέπει να μην υπερβαίνει τα 100 μm (ή μερικές δεκάδες μm), ενώ παράλληλα θα πρέπει να επιλέγεται η κατάλληλη πυκνότητα ενέργειας του LASER με στόχο την βέλτιστη ποιότητα εκτύπωσης. Επιπρόσθετα, κομβικής σημασίας είναι και η σωστή επιλογή του LASER, ώστε να διαθέτει τα επιθυμητά χαρακτηριστικά (μήκος κύματος εκπομπής, διάρκεια και σχήμα παλμού, μέγεθος εστιακού σημείου, πυκνότητα ενέργειας κτλ.) προκειμένου να εξασφαλιστεί ισχυρή απορρόφηση της προσπίπτουσας δέσμης από το υλικό και συνεπώς ικανοποιητική εκτύπωση δομών. Τέλος, ιδιαίτερα σημαντικές παράμετροι είναι και τα χαρακτηριστικά του υμενίου του υλικού του δότη όπως το πάχος, η σύστασή του, η απορροφητικότητα του, η θερμική διάχυση και αγωγιμότητα κτλ. ((Nagel, 2012) [19])).

Υπάρχουν αρκετές διαφορετικές παραλλαγές της μεθόδου LIFT. Στη μεταπτυχιακή αυτή εργασία αξιοποιήθηκε η τεχνική της χρήσης ενδιάμεσου στρώματος δυναμικής απελευθέρωσης (Dynamic Release Layer ή αλλιώς DRL), η οποία θα αναλυθεί σε επόμενη ενότητα, για τη μεταφορά υλικών σε στερεή φάση (Solid Phase LIFT (Εικόνα 8)). Τέλος, στην περίπτωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, όπου στόχος είναι η μεταφορά δισδιάστατων υλικών σε δεδομένα υποστρώματα, τα υποστρώματα του δότη και του αποδέκτη έρχονται σε φυσική επαφή σε συνθήκες μειωμένης πίεσης (reduced pressure).



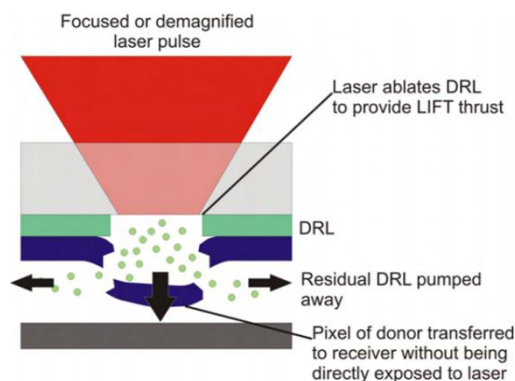
Εικόνα 8: Τεχνική Solid-Phase LASER-Induced Forward Transfer [21]

Ο μηχανισμός με τον οποίο λειτουργεί η εκτύπωση στερεού υλικού με LIFT στηρίζεται στα ακόλουθα βήματα. Η ακτινοβολία του LASER αλληλεπιδρά με το φιλμ του υλικού προκαλώντας αύξηση της θερμοκρασίας του και συνεπώς αύξηση της πίεσης στο εσωτερικό του υλικού. Λόγω θερμικών και μηχανικών καταπονήσεων στη διεπαφή του εναποτιθέμενου στο δότη φιλμ υλικού, και του διαπερατού στην

ακτινοβολία του LASER υποστρώματος, δημιουργούνται ρωγμές οι οποίες διαδίδονται κατά μήκος του υλικού μέχρι τη μηχανική θραύση αυτού. Τότε ένας μικρός όγκος του υλικού (voxel) αφαιρείται από το στρώμα του δότη και εκτυπώνεται στο στρώμα του δέκτη. Το σχήμα και το μέγεθος του μεταφερόμενου υλικού καθορίζεται από το σχήμα της προσπίπτουσας δέσμης του LASER. Συγκρίνοντας την τεχνική του solid phase LIFT με την πρωταρχική εκδοχή της εκτύπωσης LIFT, όπου το υλικό θερμαινόταν τοπικά με αποτέλεσμα την τήξη του, παρατηρούμε ότι το υλικό σε αυτή την περίπτωση δε λιώνει παρά ωθείται μηχανικά, γεγονός που το προστατεύει από αλλοίωση των ιδιοτήτων του.

Ωστόσο μερικές φορές ενδέχεται να μην έχουμε το επιθυμητό αποτέλεσμα με τη συγκεκριμένη τεχνική λόγω του ότι η απορρόφηση της ακτινοβολίας του LASER, όπως αναφέραμε, μπορεί να προκαλέσει τήξη του στερεού στρώματος και αλλοίωση των ιδιοτήτων του, καθώς και η εκτυπωμένη δομή να έχει ατέλειες. Προκειμένου να αντιμετωπιστεί το συγκεκριμένο πρόβλημα αξιοποιούνται τεχνικές όπως αυτή της χρήσης ενός ενδιάμεσου δυναμικού στρώματος το οποίο θα απορροφήσει την ακτινοβολία και θα ωθήσει το υλικό στον αποδέκτη χωρίς να επηρεαστεί η δομή αυτού. Ένας ακόμα λόγος που ενδέχεται να επηρεάσει την ποιότητα της εκτύπωσης, και αποτελεί μια βασική διαφορά του LIFT στερεάς φάσης από το LIFT υγρής φάσης, είναι η δημιουργία ενός ακουστικού κύματος/παλμού κατά τη διάρκεια της μεταφοράς του υλικού από το στρώμα του δότη σε αυτό του αποδέκτη. Πιο συγκεκριμένα, κατά την ακτινοβολία του υλικού από τη δέσμη του LASER δημιουργείται ένα ακουστικό κύμα το οποίο προηγείται της εναπόθεσης του υλικού στο στρώμα του αποδέκτη. Μόλις φτάσει στον αποδέκτη το κύμα ανακλάται προς τα πίσω και συναντά τον όγκο του υλικού που θα εκτυπωθεί στον αποδέκτη, με αποτέλεσμα να υπάρχει πιθανότητα να καταστραφεί η δομή του προς μεταφορά υλικού. Όμως το πρόβλημα αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί αν μειωθεί η πίεση (ακόμα και σε συνθήκες κενού) και ελαττωθεί η απόσταση μεταξύ του δότη και του αποδέκτη, καθώς με αυτό τον τρόπο δεν δίνεται η δυνατότητα στο ακουστικό παλμό να εξελιχθεί ((Papazoglou, 2017) [26], (Morales, 2018) [21]).

1.6.2 LIFT με χρήση ενδιάμεσου στρώματος δυναμικής απελευθέρωσης (DRL LIFT, Dynamic Release Layer)

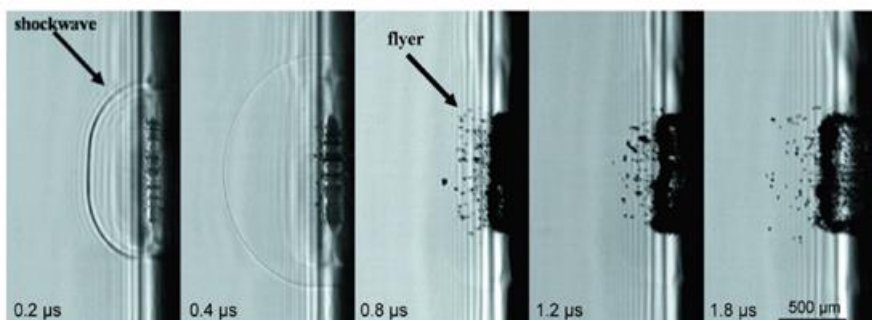


Εικόνα 9: DRL-LIFT. Ένα ενδιάμεσο στρώμα υλικού τοποθετείται μεταξύ του διαφανούς υποστρώματος και του στρώματος του δέκτη. Η δέσμη του LASER προσπίπτει σε αυτό, και έπειτα από την απορρόφησή του από το ενδιάμεσο

στρώμα ακολουθεί η εξάχνωσή του. Τέλος, με αυτό τον τρόπο δημιουργούνται οι κατάλληλες συνθήκες ώθησης του τμήματος του υλικού του δέκτη κάτω από το DRL, και το υλικό εναποτίθεται στο στρώμα του αποδέκτη [27]

Με βάση τα μειονεκτήματα της πρωταρχικής μεθόδου του LIFT, όπως αναφέρθηκε και στην ενότητα 1.6.1, αναζητήθηκαν παραλλαγές αυτής προκειμένου αυτά τα προβλήματα να εξαλειφθούν. Μία από τις πρώτες προσπάθειες για τη βελτίωση της τεχνικής LIFT, είναι εκείνη που αφορά στη χρήση ενός ενδιάμεσου στρώματος δυναμικής απελευθέρωσης, ή αλλιώς DRL-LIFT (Dynamic Release Layer) (Εικόνες 9 και 10). Σε αυτή ένα λεπτό στρώμα, συνήθως σε στερεή κατάσταση, τοποθετείται ανάμεσα στα στρώματα διαφανούς φορέα και του προς εναπόθεση υλικού (το οποίο βρίσκεται είτε σε υγρή είτε σε στερεά κατάσταση), του υποστρώματος του δότη, προκειμένου να απορροφήσει την ακτινοβολία της προσπίπτουσας δέσμης LASER. Στη συνέχεια εξαχνώνεται παρέχοντας την απαραίτητη ώθηση προκειμένου να εκτυπωθεί το υλικό του δότη στο στρώμα του αποδέκτη. Με αυτό τον τρόπο, δεν επηρεάζεται το προς εκτύπωση υλικό, ενώ μάλιστα προστατεύεται από την προσπίπτουσα ακτινοβολία επιτρέποντας και την εκτύπωση ευαίσθητων υλικών, όπως βιολογικών. Ένας άλλος λόγος χρήσης αυτού του ενδιάμεσου στρώματος είναι στην περίπτωση που το υλικό του δότη δεν παρουσιάζει έντονη απορρόφηση στη συγκεκριμένη δέσμη LASER που χρησιμοποιείται στην διάταξη του LIFT, χωρίς να απαιτείται κάποια τροποποίησή του. Στο σημείο αυτό επισημαίνεται ότι το υλικό που επιλέγεται ως DRL οφείλει να διαθέτει υψηλό δείκτη απορρόφησης στο μήκος κύματος της δέσμης LASER που χρησιμοποιεί η εκάστοτε διάταξη LIFT, ενώ ακόμα το πάχος του πρέπει να είναι τέτοιο ώστε να απορροφά πλήρως την ενέργεια του παλμού, προτού φτάσει στο υλικό του δότη. Στην περίπτωση ευαίσθητων υλικών, όπως δισδιάστατων, το DRL απορροφά την ενέργεια του παλμού της δέσμης LASER με αποτέλεσμα να προκαλείται κύμα (shockwave), που διαδίδεται στη διεπιφάνεια με το προς μεταφορά υλικό. Αυτό έχει ως συνέπεια την παροχή της απαραίτητης ενέργειας προκειμένου να μεταφερθεί το συγκεκριμένο τμήμα του υλικού, από το υπόστρωμα του δότη σε αυτό του αποδέκτη. Με αυτό τον τρόπο το DRL δεν καταστρέφεται κατά την αλληλεπίδρασή του με τη φωτεινή ακτινοβολία

Το στρώμα που χρησιμοποιείται στην DRL-LIFT ενδέχεται να είναι μέταλλο ή οξειδίο μετάλλου (Ni, Au, Al, Ti, Ag κτλ. ((Tolbert, 1993) [28], (Fardel, 2007) [29])), πάχους 20-100 nm, καθώς και κάποιο φωτοευαίσθητο πολυμερές όπως τριαζίνη (triazene_TP) ((Brown, 2010) [92], (Nagel, 2008) [31]), με πάχος στρώματος ως και 1 μm. Όσον αφορά τα μεταλλικά DRL, μόλις απορροφήσουν την προσπίπτουσα δέσμη LASER προκαλείται η τήξη τους με μηχανισμό όπως εκείνον της πρωταρχικής μεθόδου LIFT. Η εξάχνωση του DRL αφήνει ορισμένα κατάλοιπα στο στρώμα του αποδέκτη, χωρίς ωστόσο να έχει παρατηρηθεί αλλοίωση των ιδιοτήτων της εκτυπωμένης δομής ((Serra, 2019) [22]).



Εικόνα 10: DRL-LIFT σε πραγματικό χρόνο ([22], [32])

1.7 Ενδεικτικές εφαρμογές της τεχνικής LIFT

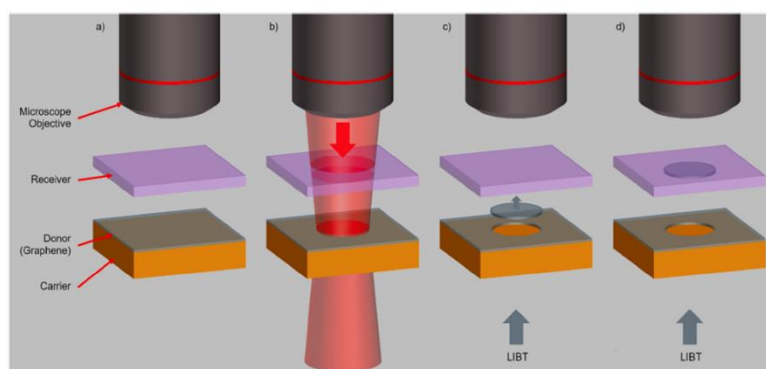
Η τεχνική LIFT, όπως επίσης και κάθε παραλλαγή αυτής, χρησιμοποιείται σε μεγάλο εύρος εφαρμογών, ιδίως στο πεδίο των ηλεκτρονικών και φυσικά της μικροηλεκτρονικής. Στην ενότητα αυτή θα αναφερθούμε σε ορισμένες σημαντικές εφαρμογές στις οποίες η τεχνική LIFT είναι ιδιαίτερα αποδοτική.

Αρχικά, λόγω της ευελιξίας όσον αφορά την επιλογή των υλικών τόσο του δότη όσο του αποδέκτη, η μέθοδος αυτή μπορεί να εφαρμοστεί για την εκτύπωση μεταλλικών υλικών, οργανικών και ανόργανων υλικών, αγωγίμων μελανιών ή υλικών υπό τη μορφή πάστας, πολυμερών και άλλων ημιαγωγίμων υλικών. Τα υλικά αυτά θα αξιοποιηθούν, είτε ως στρώματα δότη είτε αποδέκτη (όπου με κατάλληλη επιλογή μπορούμε να επιλέξουμε εύκαμπτα υποστρώματα χρήσιμα σε πολλές εφαρμογές) για την κατασκευή στοιχείων ενός κυκλώματος ((Chrisey, 2000) [33]), (Wang, 2010) [34]) όπως πυκνωτών, πηνίων, μεταλλικών υλικών όπως Au αντιστάσεων (πειράματα έχουν πραγματοποιηθεί με την τεχνική MAPLE-DW ((Piqué, 1999) [35])), τρανζίστορ και οργανικών τρανζίστορ (όπου ενδέχεται να χρησιμοποιηθούν πολυμερή) (Organic Thin-Film Transistor OTFTs), διόδων εκπομπής φωτός (LED) και οργανικών διόδων εκπομπής (OLED), ηλεκτροδίων και διασυνδέσεων μεταξύ των στοιχείων του κυκλώματος και φυσικά σε πολλές άλλες εφαρμογές. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα που εμφανίζει η LIFT στην περίπτωση των εκτυπωμένων ηλεκτρονικών κυκλωμάτων είναι το σχετικά χαμηλό κόστος, ταχύτητα επεξεργασίας και σχεδιασμού των επιθυμητών δομών, διατήρηση των ιδιοτήτων των υλικών πριν και μετά την εκτύπωσή τους, καθώς και το γεγονός ότι σε επόμενο βήμα η τεχνική αυτή μπορεί να αξιοποιηθεί για περαιτέρω επεξεργασία της δομής (μικρομηχανική μέθοδος αφαίρεσης υλικού, θερμική επεξεργασία).

Εκτός από τις παραπάνω εφαρμογές, η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στην κατασκευή φωτοβολταϊκών καθώς και διατάξεων που απαιτούν βιολογικά υλικά (όπως βιολογικοί και χημικοί αισθητήρες κτλ.). Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά τα ηλιακά πάνελ με κατάλληλη επιλογή υλικών (ακόμα και οργανικών υλικών και πολυμερών) μπορεί να δημιουργηθούν περιοχές υψηλού ντοπαρίσματος είτε στην εμπρόσθια είτε στην οπίσθια επιφάνεια του πάνελ. Ακόμα, με την τεχνική LIFT κατασκευάζονται μεταλλικές γραμμές ή αλλιώς διασυνδέσεις που λειτουργούν ως ηλεκτρόδια της πάνω επιφάνειας της ηλιακής κυψελίδας και στη βελτίωση της απόδοσής τους ((Colina, 2015) [37]).

Όπως αναφέραμε σε προηγούμενη ενότητα, η τεχνική LIFT ενδείκνυται για μεταφορά ευαίσθητων και πολύπλοκων υλικών, όπως βιοϋλικών (κυττάρων, πρωτεϊνών, αντισωμάτων, DNA κτλ.) χωρίς αλλοίωση της βιολογικής τους δραστηριότητας και των ιδιοτήτων τους. Για αυτό ακριβώς το λόγο είναι ιδιαίτερα σημαντική η συμβολή της τεχνικής αυτής για το σχεδιασμό κατάλληλων αισθητήρων. Ένα παράδειγμα βιοαισθητήρα που κατασκευάστηκε με την τεχνική LIFT είναι η διάταξη μίας τεχνητής ηλεκτροχημικής μύτης για ανίχνευση πτητικών μορίων συγκεκριμένης οσμής, για προσδιορισμό μολυσματικών ουσιών στα τρόφιμα ((Palla-Papavlu, 2014) [37]).

1.8 LASER-Induced Backward Transfer (LIBT)



Εικόνα 11: Η τεχνική LIBT. (a) πριν την ακτινοβολία, (b) κατά τη διάρκεια της ακτινοβολίας, (c) η μεταφορά του υλικού από το στρώμα του αποδέκτη σε αυτό του δότη, (d) εναπόθεση του υλικού [38]

Η τεχνική LASER-Induced Backward Transfer (LIBT), είναι μία εναλλακτική εκδοχή της εμπρόσθιας εκτύπωσης με LASER (LIFT). Στη συγκεκριμένη τεχνική το στρώμα του αποδέκτη οφείλει να είναι διαπερατό στην ακτινοβολία της προσπίπτουσας δέσμης του LASER, ενώ το υλικό στο στρώμα του δότη μπορεί να είναι είτε διαπερατό είτε να ανακλά την ακτινοβολία αυτή. Σε αντίθεση με την τεχνική LIFT, στη LIBT ο παλμός του LASER εστιάζεται στο στρώμα του αποδέκτη (έναντι του δότη στην περίπτωση του LIFT) και έπειτα προσπίπτει στο στρώμα του δότη (Εικόνα 11). Κατά την ακτινοβολία ένας όγκος του υλικού εγκαταλείπει το στρώμα του δότη, με κατεύθυνση αντίθεση από αυτή της προσπίπτουσας δέσμης LASER και μεταφέρεται σε αυτό του αποδέκτη δημιουργώντας την επιθυμητή δομή.

Η μέθοδος LIBT διαθέτει αρκετά πλεονεκτήματα που την καθιστούν κατάλληλη επιλογή για μεγάλο πλήθος εφαρμογών. Αρχικά, λόγω του ότι δεν απαιτείται η διαπερατότητα του στρώματος του δότη στην ακτινοβολία του LASER, δίνεται η δυνατότητα για εκτύπωση δομών όπως μέταλλα, οξείδια, φωτοαντιστάσεις κτλ.. Επίσης, όπως ακριβώς ισχύει και για την τεχνική LIFT, πρόκειται για μία μέθοδο γρήγορη, με μικρό αριθμό βημάτων και με υψηλή επαναληψιμότητα, ενώ παράλληλα οδηγεί σε δομές πολύ μικρών διαστάσεων. Ακόμα, μέσω αυτής της τεχνικής είναι δυνατή η μεταφορά δισδιάστατων υλικών απευθείας από τα υποστρώματα ανάπτυξης, όπως στην περίπτωση του γραφενίου από το χαλκό. Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό, ιδίως στον κλάδο των δισδιάστατων υλικών, καθώς δεν απαιτούνται περαιτέρω βήματα μεταφοράς του εκάστοτε υλικού σε υπόστρωμα κατάλληλων οπτικών ιδιοτήτων, προτού πραγματοποιηθεί η τελική μεταφορά του μέσω της

ακτινοβολήσης με δέσμη LASER. Τέλος, διαθέτει τεράστια ακρίβεια εναπόθεσης του υλικού με αποτέλεσμα καλύτερη ποιότητα εκτυπωμένου υλικού (μέσω της απουσίας υπολειμμάτων από άλλα υλικά κατά την εκτύπωση).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΔΙΣΔΙΑΣΤΑΤΑ ΥΛΙΚΑ

2.1 Εισαγωγή

Τα δισδιάστατα υλικά (όπου στη βιβλιογραφία χαρακτηρίζονται ως 2D materials) αποτελούν ένα εξαιρετικά ενδιαφέρον ερευνητικό αντικείμενο τα τελευταία χρόνια λόγω των πολλά υποσχόμενων φυσικών, ηλεκτρικών, χημικών και οπτικών ιδιοτήτων τους. Πέραν από το γραφένιο, πραγματοποιείται έντονη έρευνα στα μονοστοιχειακά υλικά (φωσφορένιο, σιλικένιο, τελουρένιο κ.λπ.), στις δισδιάστατες ενώσεις (Οξειδία, νιτρίδια, καρβίδια και χαλκογονίδια), στα κράματά τους και στις πολυεπίπεδες ετεροδομές van der Waals ((Akinwande, 2017) [39]). Μία ακόμα μεγάλη κατηγορία των υλικών αυτών είναι τα μεταβατικά μεταλλικά διχαλκογονίδια (Transition metal-dichalogenides, TMDs) όπως το εξαγωνικό νιτρίδιο του βορίου (hBN), ο μαύρος φώσφορος ή το φωσφορένιο ((Akinwande, 2017) [39]). Με τη συνεχή ανακάλυψη νέων 2D υλικών και 2D ετεροδομών, η ανάπτυξη των 2D υλικών ανοίγει ένα εντελώς νέο πεδίο τόσο για πειραματικές όσο και για υπολογιστικές μελέτες ((Hader, 2020) [40]). Η απομόνωση του γραφενίου από τον συμπαγή γραφίτη (όπου στη βιβλιογραφία συναντάται ως bulk graphite) το 2004, πυροδότησε το πεδίο των 2D και στρωματοποιημένων υλικών, με αποτέλεσμα να εξελίσσονται σημαντικά οι μέθοδοι για τη σύνθεση και μεταφορά τους σε επιλεγμένα υποστρώματα. Με τον όρο δισδιάστατα υλικά αναφέρονται εκείνα που αποτελούνται από συστοιχίες ατόμων, όπου η μία διάστασή τους έχει μέγεθος μικρότερο των 100 nm. Πρόκειται ουσιαστικά για πολυστρωματικά υλικά που αποτελούνται από ένα (ή ελάχιστα) μονοστρωματικό επίπεδο ατόμων. Τα 2D υλικά παρουσιάζουν εντυπωσιακές ηλεκτρονικές και μηχανικές ιδιότητες, ενώ ακόμα χαρακτηρίζονται από υψηλή κρυσταλλικότητα και συνεπώς να χρησιμοποιούνται σε οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές και αισθητήρες ((Hader, 2020) [40]). Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν πειραματικά τέσσερις κατηγορίες 2D υλικών, με σκοπό τη μεταφορά τους από δεδομένα υποστρώματα (δότες) σε επιλεγμένα υποστρώματα (αποδέκτες) μέσω της τεχνικής LIFT. Αναλυτικότερα, τα υλικά αυτά ήταν το γραφένιο, η ετεροδομή hBN και γραφενίου, η ετεροδομή γραφενίου και hBN, καθώς και το δισουλφίδιο του βολφραμίου (Tungsten disulphide, WS₂). Επιπρόσθετα, κατασκευάστηκαν transistor επίδρασης πεδίου με κανάλι αποτελούμενο από τις ετεροδομές που προαναφέρθηκαν καθώς και WS₂. Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει περιγραφή της δομής, των φυσικών ιδιοτήτων και των μεθόδων σύνθεσής τους και στο τέλος θα περιγραφεί ο τρόπος λειτουργίας ενός transistor επίδρασης πεδίου (Field Effect Transistor, FET).

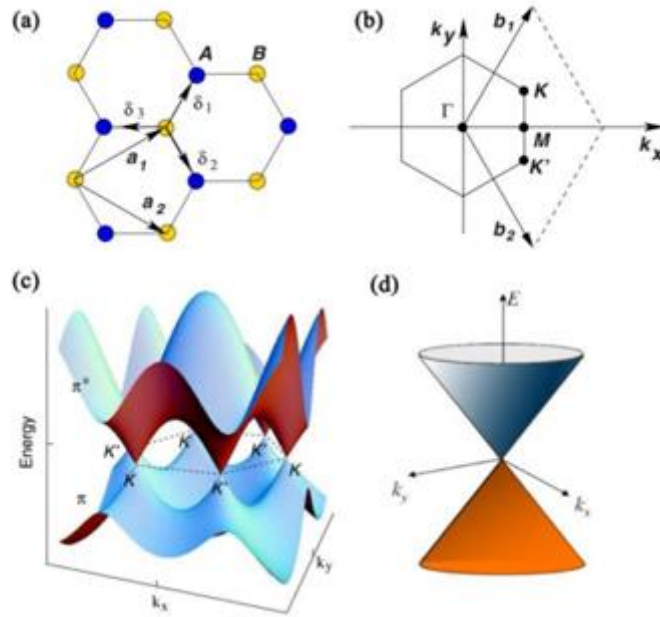
2.2 Γραφένιο

2.2.1 Εισαγωγή στην κρυσταλλική δομή του γραφενίου

Το γραφένιο έχει αναδειχθεί ως ένα από τα πιο ενδιαφέροντα νανοϋλικά άνθρακα μετά την επιτυχή απομόνωσή του από το γραφίτη το 2004 ((Mas-Ballesté, 2011) [41]). Αποτελεί μια αλλοτροπική μορφή άνθρακα, πιο συγκεκριμένα ένα διδιάστατο κρύσταλλο αποτελούμενο αποκλειστικά από άτομα άνθρακα ισχυρώς συνδεδεμένα μεταξύ τους. Πρόκειται για ένα στρώμα πάχους ενός ατόμου με κυψελοειδές εξαγωνικό πλαίσιο (όπου στη βιβλιογραφία χαρακτηρίζεται ως honeycomb lattice) που αποτελείται από δύο ισοδύναμα υποπλέγματα ατόμων άνθρακα, ενωμένα μεταξύ τους μέσω ομοιοπολικού δεσμού (σ δεσμού). Κάθε άτομο άνθρακα μεταξύ των στρωμάτων συνδέεται με τα περιβάλλοντα άτομα άνθρακα με υβριδισμό sp^2 και συνεισφέρει ένα μη-δεσμικό ηλεκτρόνιο για τον σχηματισμό ενός μεγάλου δεσμού π , με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να μπορούν να κινούνται ελεύθερα μεταξύ των στρωμάτων. Το μήκος του δεσμού μεταξύ των δύο ατόμων άνθρακα (L_b) έχει μελετηθεί τόσο υπολογιστικά όσο και πειραματικά και ισούται με 0.142 nm ενώ η πλεγματική σταθερά είναι ίση με 0.246 nm ((Chowdhury, 2014) [42]). Τα μονοστρωματικά φύλλα γραφενίου έχουν απόσταση 0.335 nm, κατά το σχηματισμό του γραφίτη, το οποίο αντανακλά στην ασθενή σύνδεση τους με δυνάμεις Van der Waals ((Akinwande, 2017) [39]). Το γραφένιο αποτελεί τη βασική δομική μονάδα άλλων αλλοτροπών του άνθρακα, όπως το φουλερένιο (μηδενικής διάστασης - 0D), των νανοσωλήνων άνθρακα (carbon nanotubes CNTs, στη μία διάσταση - 1D) και το γραφίτη (στις τρεις διαστάσεις - 3D) ((Mas-Ballesté, 2011) [41]). Το γραφένιο αναφέρεται ως «ημιαγωγός μηδενικού χάσματος», παρουσιάζοντας εξαιρετικά υψηλή συγκέντρωση φορέων φορτίου και βαλλιστική μεταφορά λόγω της μοναδικής δομής ζώνης κώνου Dirac κοντά στο επίπεδο Fermi ((Mas-Ballesté, 2011) [41]).

Όπως προαναφέρθηκε, η κρυσταλλική δομή του γραφενίου συντελείται από άτομα άνθρακα ισχυρώς συνδεδεμένα μεταξύ τους και τοποθετημένα στις κορυφές κανονικών εξαγώνων, δημιουργώντας τύπου «κυψέλης» (ή όπως συναντάται στη βιβλιογραφία «honeycomb»). Η μοναδιαία κυψελίδα του γραφενίου προκύπτει από τη σύνθεση δύο υποπλεγμάτων ατόμων άνθρακα, A και B (Εικόνα 12 (a)). Κάθε άτομο άνθρακα έχει 4 ηλεκτρόνια σθένους, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ και τέσσερις διαθέσιμους δεσμούς. Αναλυτικότερα, σχηματίζει τρεις ισχυρούς δεσμούς σ στο επίπεδο με τρία γειτονικά άτομα, και έναν ασθενή δεσμό π εκτός επιπέδου στη διεύθυνση του άξονα z ((Charlier, 2008) [43]). Η εξαιρετική ευελιξία και ανθεκτικότητα της δομής του πλέγματος του γραφενίου οφείλεται στο σ -δεσμό ((Charlier, 2008) [43]). Οι π δεσμοί κάθε ατόμου άνθρακα αλληλοεπικαλύπτονται και στη συνέχεια υβριδοποιούνται μεταξύ τους, σχηματίζοντας δεσμικά (π -ζώνη) και αντιδεσμικά (π^* -ζώνη). Αυτές οι ζώνες είναι υπεύθυνες για τις περισσότερες από τις ηλεκτρονικές και οπτικές ιδιότητες των γραφενίου, καθώς καθορίζουν τις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας ((Charlier, 2008) [43]). Η αλληλοεπικάλυψη των π και π^* ζωνών στις γωνίες της ζώνης Brillouin υποδεικνύεται ως K και K' (Εικόνα 12 (b) και (c)). Τα σημεία αυτά χαρακτηρίζονται

ως σημεία Dirac και βρίσκονται στα άκρα της πρώτης εξαγωνικής ζώνης Brillouin του γραφενίου.



Εικόνα 12: Δομές πλέγματος και ζωνών του γραφενίου. (α) Honeycomb πλέγμα, αποτελούμενο από τα υποπλέγματα A και B, (β) ζώνη Brillouin του γραφενίου, (γ) ενεργειακή διασπορά, όπου οι κώνοι Dirac συναντιούνται στα σημεία K και K' και (δ) η γραμμική δομή της ζώνης κοντά στα σημεία Dirac ([44], [45])

Η δομή των ενεργειακών καταστάσεων του γραφενίου μπορεί να περιγραφεί μέσω της Χαμιλτονιανής εξίσωσης σιφχτής δέσμευσης, ή tight binding Hamiltonian Equation όπως συναντάται στη βιβλιογραφία, που παρουσιάζεται στην εξίσωση 2.2.1.1:

$$E(k)^\pm = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right)} \quad (2.2.1.1)$$

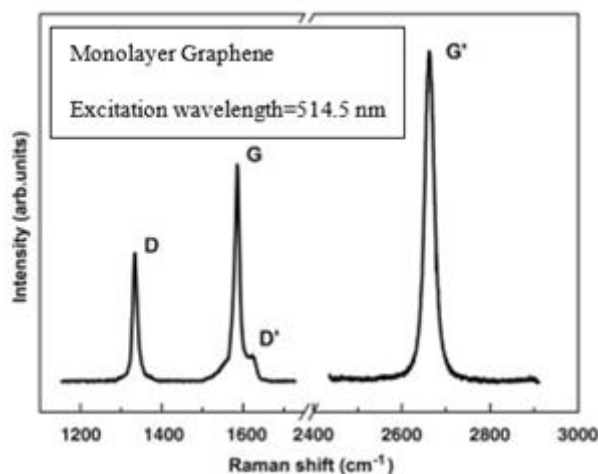
όπου $t=2.8$ eV είναι η ενέργεια μεταπήδησης του πλησιέστερου γειτονικού ατόμου και $k=(k_x, k_y)$ είναι το διάνυσμα της πρώτης ζώνης Brillouin. Το άλμα των ηλεκτρονίων μεταξύ γειτονικών υποπλεγμάτων οδηγεί στο σχηματισμό ενός κωνικού ενεργειακού φάσματος, με τη ζώνη σθένους και τη ζώνη αγωγιμότητας να εφάπτονται σε μια σημειακή επιφάνεια Fermi, που καλείται σημείο Dirac. Το σημείο αυτό, όπως προαναφέρθηκε, δίνει τα δύο ισοδύναμα σημεία K και K' στις γωνίες της εξαγωνικής ζώνης Brillouin (BZ). Τα κβαντικά σωματίδια στο γραφένιο παρουσιάζουν γραμμική σχέση διασποράς (σχέση 2.2.1.2) (Εικόνα 12 (d)) κοντά στο σημείο Dirac, όπου οι φορείς συμπεριφέρονται ως φερμιόνια μηδενικής μάζας κινούμενα με σταθερή ταχύτητα Fermi ((Neto, 2009) [44]).

$$E(k) \cong \pm \hbar v_f |k| \quad (2.2.1.2)$$

όπου ο θετικός όρος αντιστοιχεί στη ζώνη σθένους και ο αρνητικός στην αγωγιμότητας αντίστοιχα, ενώ ως $v_f = 10^6$ m/s ορίζεται η ταχύτητα των φορτισμένων φορέων. Στα σημεία Dirac, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 12 (c) η σχέση 2.2.1.1 μηδενίζεται.

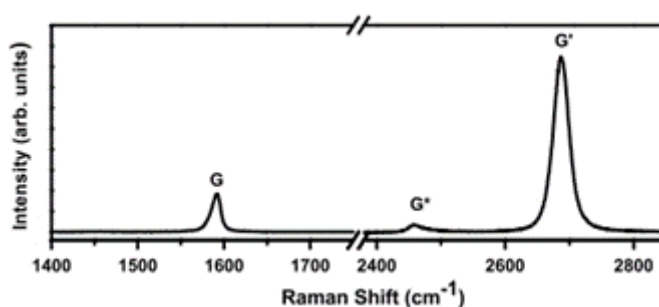
Ακόμα, στα σημεία αυτά, λόγω της επικάλυψης μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας, το γραφένιο συμπεριφέρεται ως ημιαγωγός μηδενικού χάσματος ή ως ημιμέταλλο.

Φάσμα Raman μονοεπίπεδου στρώματος γραφενίου



Εικόνα 13: Τυπικό φάσμα RAMAN μονοεπίπεδου στρώματος γραφενίου για μήκος κύματος διέγερσης 514.5 nm [46]

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπία RAMAN προκειμένου να χαρακτηριστούν οι μεταφερόμενες στα επιλεγμένα υποστρώματα δομές γραφενίου, χρησιμοποιώντας πηγή LASER μήκους κύματος 514.5 nm και 532 nm (συνεπώς ενέργεια διέγερσης 2.41 eV). Για το λόγο αυτό στη βιβλιογραφία αναζητήθηκαν φάσματα RAMAN του γραφενίου για το μήκος διέγερσης του LASER που χρησιμοποιήθηκε και πειραματικά. Αναλυτικότερα, στις Εικόνα 13 και 14 παρουσιάζεται το τυπικό φάσμα RAMAN ενός μονοστρωματικού επιπέδου γραφενίου, όπου οι ισχυρότερες κορυφές που συναντώνται είναι η G στα 1582 cm^{-1} και η G' στα περίπου 2700 cm^{-1} (η οποία συμβολίζεται στη βιβλιογραφία και ως 2D καθώς έχει συχνότητα περίπου διπλάσια της κορυφής D). Εκτός από αυτές όμως, στην περίπτωση παραμορφωμένου δείγματος γραφενίου ή στις άκρες του στρώματος γραφενίου, εντοπίζεται και η κορυφή D στα περίπου 1350 cm^{-1} ((Malard, 2009) [46]).



Εικόνα 14: Φάσμα RAMAN μονοεπίπεδου στρώματος γραφενίου στο οποίο εμφανίζεται και η κορυφή G* στα 2450 cm^{-1} [46]

Η **κορυφή G** σχετίζεται με τον διπλά εκφυλισμένο (εγκάρσια οπτικά φωνόνια iTO και διαμήκη οπτικά φωνόνια LO) τρόπο φωνονίων (Συμμετρία E_{2g}) στο κέντρο της ζώνης Brillouin και αποτελεί τη μόνη ζώνη που προέρχεται από μία κανονική διαδικασία σκέδασης πρώτης τάξης στο γραφένιο ((Ferrari, 2006) [47], (Malard, 2009)

[46]). Ακόμα σχετίζεται και με τέντωμα (stretching) των δεσμών όλων των ζευγών sp^2 ατόμων. Η έντασή της αυξάνεται με αύξηση του πλήθους των στρωμάτων του γραφενίου, ενώ το λορεντζιανό σχήμα της δε μεταβάλλεται. Όσον αφορά την **κορυφή G' ή 2D**, αυτή προέρχεται από μία δονητική διεργασία δεύτερης τάξης, στην οποία εμπλέκονται δύο iTO φωνόνια αντίθετης ορμής κοντά στο σημείο K της ζώνης Brillouin. Αυτή η ζώνη δεν είναι ενδεικτική των ατελειών ((Ferrari, 2006) [47]). Η **κορυφή G***, που αντιστοιχεί σε κυματαριθμό 2455 cm^{-1} , παρουσιάζει χαμηλή ένταση και προκύπτει από το συνδυασμό του ορίου ζώνης στο επίπεδο διαμήκους ακουστικού φωνονίου (iLA) και των εγκάρσιων οπτικών, iTO, φωνονίων ((Ferrari, 2006) [47]). Τέλος, η **κορυφή D** σχετίζεται με την ύπαρξη ατελειών στο εκάστοτε δείγμα γραφενίου.

Προκειμένου να εξασφαλιστεί ότι το γραφένιο αποτελείται από ένα μόνο στρώμα, υπολογίζεται ο λόγος της έντασης των κορυφών 2D και G. Αν ο λόγος αυτός είναι μεγαλύτερος του 2, τότε πιστοποιείται η ύπαρξη μονοεπίπεδου στρώματος γραφενίου ((Le, 2013) [48]).

2.2.2 Φυσικές ιδιότητες και ηλεκτρονικές ιδιότητες

Το γραφένιο παρουσιάζει πολλές ενδιαφέρουσες φυσικές ιδιότητες. Πιο συγκεκριμένα, έχει πολύ υψηλή ακαμψία και αντοχή σε θραύση. Οι τιμές που μετρήθηκαν αντιστοιχούν σε μέτρο ελαστικότητας Young $E = 1.0\text{ TPa}$ και ενδογενή αντοχή 130 GPa , γεγονός που υποδηλώνει ότι το γραφένιο είναι το ισχυρότερο υλικό που έχει ποτέ μετρηθεί. Ακόμα, το γραφένιο έχει πολύ υψηλή θερμική αγωγιμότητα, η οποία μετρήθηκε μεταξύ 4.84 και $5.30\text{ kW m}^{-1}\text{K}^{-1}$). Η ευκινησία των φορέων και η πυκνότητα ηλεκτρονίων του γραφενίου έχουν επίσης υπολογισθεί και λαμβάνουν υψηλές τιμές, της τάξης των $10.000\text{-}15.000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ((Chen, 2008) [49] και στην περίπτωση χρήσης παραφίνης κατά τη μεταφορά του γραφενίου, οι Leong et al [94] υπολόγισαν ευκινησία οπών ίση με $14215\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ και ηλεκτρονίων $7438\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$). Η κινητικότητα των φορέων δύναται να βελτιωθεί μειώνοντας τόσο τις πλεγματικές ατέλειες όσο και τις αλληλεπιδράσεις με το υπόστρωμα ενώ ακόμα είναι εφικτή η μέτρησή σε διάταξη τρανζίστορ επίδρασης πεδίου. Αναλυτικότερα, στην περίπτωση αυτή το γραφένιο τοποθετείται στη θέση του καναλιού της διάταξης.

2.2.3 Σύνθεση του γραφενίου μέσω χημικής εναπόθεσης ατμών (Chemical Vapor Deposition, CVD)

Η σύνθεση του γραφενίου δύναται να πραγματοποιηθεί με ποικίλους τρόπους, όπως ενδεικτικά είναι η μικρομηχανική αποκόλληση, χημική αποκόλληση και η επιταξιακή ανάπτυξη του γραφενίου ((Bhuyan, 2016) [50]). Στην ενότητα αυτή θα πραγματοποιηθεί αναφορά συγκεκριμένα στη μέθοδο σύνθεσης του γραφενίου μέσω χημικής εναπόθεσης ατμών (Chemical Vapor Deposition - CVD), η οποία εφαρμόστηκε για το σχηματισμό του γραφενίου στους δότες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία .

Τέλος, η πιο διαδεδομένη μέθοδος σύνθεσης υψηλής ποιότητας γραφενίου είναι η CVD. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει χημική αντίδραση κατά την οποία θερμαίνονται αέριες ενώσεις, που ονομάζονται πρόδρομες ουσίες, σε υψηλή θερμοκρασία με ταυτόχρονη διάχυση επιλεγμένου υποστρώματος στις πρόδρομες αυτές ουσίες. Η εναπόθεση γραφενίου από τη διαδικασία CVD γίνεται συνήθως πάνω σε διάφορα υποστρώματα μεταβατικών μετάλλων όπως Ni, Au, Pd, Ru, Ir και Cu. Όσον αφορά την ανάπτυξη σε Cu, αυτή στηρίζεται στην αυτοπεριοριζόμενη επιφανειακή κατάλυση, χρησιμοποιώντας συνήθως μεθάνιο (CH_4) ως πρόδρομη ουσία. Η διαλυτότητα του άνθρακα στο χαλκό είναι αμελητέα, της τάξης των ppm ακόμη και στους 1000°C ((Geim, 2009) [51]), επομένως η πρόδρομη ουσία του άνθρακα σχηματίζει γραφένιο απευθείας στην επιφάνεια του χαλκού μέσω του βήματος ανάπτυξης. Συνήθως, το στρώμα γραφενίου είναι ελαφρώς τεντωμένο στο φύλλο χαλκού λόγω της ανάπτυξης σε υψηλή θερμοκρασία. Η ανάπτυξη του γραφενίου σε Ni έχει περιγραφεί ως ένας μηχανισμός δύο σταδίων που περιλαμβάνει ένα πρώτο στάδιο ενσωμάτωσης ατόμων άνθρακα στο υπόστρωμα Ni, το οποίο ακολουθείται από διάχυση αυτών στην επιφάνεια Ni, όπου με ταχεία ψύξη του υποστρώματος σχηματίζονται στρώματα γραφενίου ((Li, 2009) [52]).

2.2.4 Μέθοδοι μεταφοράς του γραφενίου

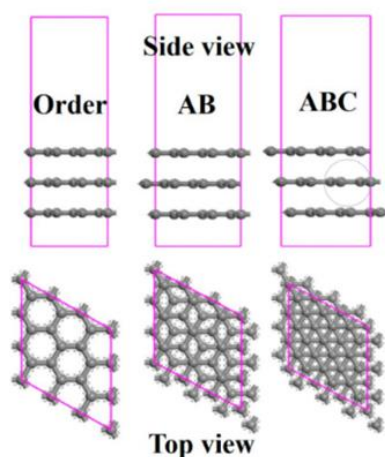
Οι περισσότεροι μέθοδοι σύνθεσης του γραφενίου έχουν τον περιορισμό των συμβατών υποστρωμάτων στα οποία θα αναπτυχθεί. Ορισμένες εφαρμογές απαιτούν συγκεκριμένα υποστρώματα, όπως ημιαγωγώγιμα και μεταλλικά οξειδία. Για το λόγο αυτό έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι μεταφοράς του γραφενίου από τα υποστρώματα ανάπτυξης στα επιθυμητά, ανάλογα με το είδος της εφαρμογής, υποστρώματα. Κατά τη μεταφορά του γραφενίου ενδέχεται να εμφανιστούν ρωγμές, αναδιπλώσεις και κατάλοιπα από τα μέσα που χρησιμοποιούνται κατά τη μεταφορά (όπως οργανικά πολυμερή), που μειώνουν σημαντικά την ποιότητά του. Υπήρξε σημαντική ανάπτυξη στην έρευνα με στόχο την επίτευξη μεταφοράς υψηλής ποιότητας γραφενίου. Συνοπτικά οι μέθοδοι μεταφοράς διακρίνονται στην υγρή και στερεή (ή ξηρή), στην ηλεκτροχημική ή μη και στη μηχανική μεταφορά. Προκειμένου να γίνει η μεταφορά του γραφενίου, προστατεύοντάς του παράλληλα, χρησιμοποιούνται υποστηρικτικά προστατευτικά στρώματα (που στη βιβλιογραφία αναφέρονται ως *supportive layers*), που είναι συνήθως οργανικά πολυμερή (PDMS, PMMA κτλ.). Επίσης κατά τη μεταφορά πρέπει να ακολουθούνται ορισμένα βήματα αφαίρεσης των υποστρωμάτων ανάπτυξης ((Ullah, 2021) [53]).

Όσον αφορά την **υγρή μεταφορά**, χρησιμοποιούνται ιονικά υγρά διαλύματα (πχ HF) εγχάραξης προκειμένου να διασπασουν το υπόστρωμα ανάπτυξης και έπειτα το γραφένιο μεταφέρεται από το καθαριστικό υγρό διάλυμα (συνήθως νερό) στο επιθυμητό υπόστρωμα. Η μεταφορά αυτή πραγματοποιείται μέσω της προσκόλλησης της μεμβράνης του πολυμερικού υποστηρικτικού στρώματος και γραφενίου, λόγω της χαμηλής δύναμης προσκόλλησης του πολυμερούς με το γραφένιο. Έτσι, όταν αυτό έρθει σε επαφή με το επιθυμητό υπόστρωμα έχει την τάση να εναποτεθεί σε αυτό και

συνεπώς απελευθερώνεται από το πολυμερές. Μία ακόμα μέθοδος μεταφοράς του γραφενίου είναι εκείνη που στηρίζεται σε **ηλεκτροχημικές αντιδράσεις**. Πιο συγκεκριμένα, κατά τις αντιδράσεις αυτές σχηματίζονται φυσαλίδες οξυγόνου, O₂, και υδρογόνου, H₂, όπου το γραφένιο στο υπόστρωμα ανάπτυξης (πχ Cu) δρα ως ένα ηλεκτρόδιο (άνοδος ή κάθοδος). Οι φυσαλίδες ασκούν δύναμη αποκόλλησης και τελικά το γραφένιο διαχωρίζεται από το υπόστρωμα ανάπτυξης. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται σε αγώγιμα υποστρώματα συνεπώς δεν είναι ιδανική για τη μεταφορά του γραφενίου ((Kang, 2012) [54]). Έτσι αναπτύχθηκαν μη **ηλεκτροχημικές μέθοδοι μεταφοράς**, όπου και πάλι σχηματίζονται φυσαλίδες οξυγόνου ή υδρογόνου, αλλά από απλές χημικές αντιδράσεις που ενεργοποιούν την αποκόλληση του γραφενίου από το υπόστρωμα ανάπτυξης.

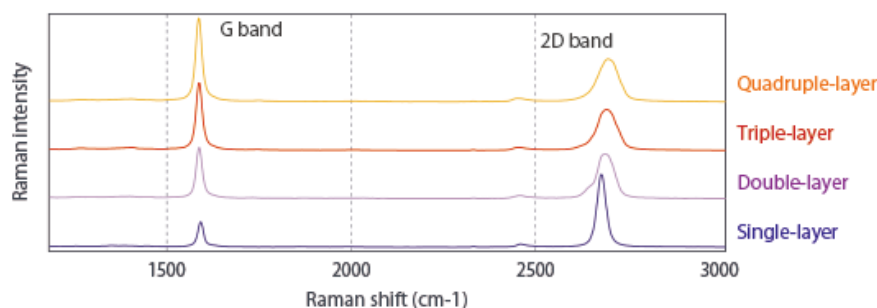
Στην παρούσα διπλωματική εργασία, πραγματοποιήθηκε μεταφορά του γραφενίου (καθώς και άλλων δισδιάστατων υλικών), μέσω της τεχνικής LIT. Αναλυτικότερα, στη βιβλιογραφία συναντάται η ψηφιακή μεταφορά νιφάδων γραφενίου τόσο με τη μέθοδο LIFT ((Smits, 2017) [55]) όσο και με τη μέθοδο LIBT ((Praeger, 2020) [56]) (που αναλύθηκαν στο Κεφάλαιο 1 της μεταπτυχιακής αυτής εργασίας), τόσο με όσο και χωρίς χρήση ενδιάμεσου στρώματος δυναμική απελευθέρωσης (DRL) επάνω στο υπόστρωμα του δότη. Στη δημοσίευση των Smits et al. αναφέρθηκε μεταφορά ενός μόνο στρώματος γραφενίου αλλά σε συνδυασμό με λεπτό στρώμα πολυμερούς, συγκεκριμένα PMMA. Οι Praeger et al., παρότι πραγματοποίησαν μεταφορά γραφενίου με LIBT, δεν ήταν σε θέση να μεταφέρουν ένα συμπαγές, μη κατακερματισμένο pixel και να αποφεύγουν την εισαγωγή ατελειών κατά τη διαδικασία εκτύπωσης, γεγονός που υποβαθμίζει την ποιότητα του μεταφερόμενου υλικού. Έτσι, στην ερευνητική εργασία των Papazoglou et al ((Papazoglou, 2021) [20]) υλοποιήθηκε για πρώτη φορά μεταφορά συστοιχίας ψηφιακών pixel γραφενίου, εναποτεθειμένου σε υπόστρωμα Νικελίου, σε διηλεκτρικό υπόστρωμα αποδέκτη, χωρίς παράλληλη μεταφορά οργανικών πολυμερών ή θραυσμάτων του DRL. Η εργασία αυτή αποτελεί την πρώτη περίπτωση ψηφιακής εκτύπωσης αρχετυπικού δισδιάστατου υλικού, με υψηλή ανάλυση (της τάξης των μm) σε υποστρώματα διοξειδίου του πυριτίου αλλά και σε εύκαμπτα υποστρώματα πολυδιμεθυλοσιλαξανίου (PDMS), χωρίς να απαιτούνται ενδιάμεσα στάδια επεξεργασίας πριν τη μεταφορά του υλικού.

2.2.5 Γραφένιο πολλών επιπέδων



Εικόνα 15: Τρόποι στοιβαξης πολλών επιπέδων γραφενίου [57]

Οι ιδιότητες που παρουσιάζει το γραφένιο εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το πλήθος των στρωμάτων από τα οποία αποτελείται. Η τυπική στοιβαξη γραφενίου περιλαμβάνει τη στοιβαξη Order (AA), Bernal (AB) και Rhombus (ABC) ((Yang, 2018) [57]) (Εικόνα 15). Στη στοιβαξη Order, όλα τα άτομα άνθρακα κάθε στρώματος είναι καλά ευθυγραμμισμένα. Για τη στοιβαξη AB και ABC, μια περίοδος κύκλου αποτελείται από δύο στρώματα (επικάλυψης της μισής μοναδιαίας κυψελίδας) και τρία στρώματα μη ευθυγραμμισμένου γραφενίου, αντίστοιχα.



Εικόνα 16: Φάσμα RAMAN γραφενίου ενός, δύο, τριών και τεσσάρων στρωμάτων [58]

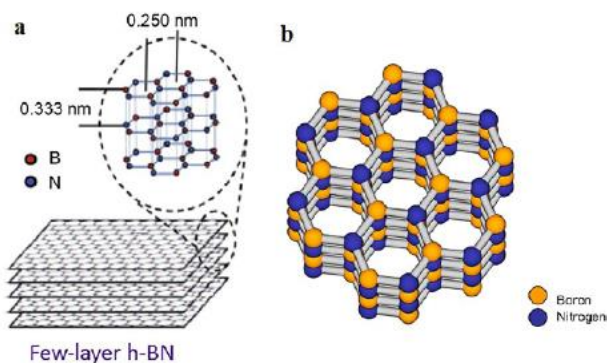
Παρατηρώντας τα φάσματα RAMAN γραφενίου ενός και περισσότερων στρωμάτων εντοπίζονται οι παρακάτω διαφορές (Εικόνα 16). Αρχικά, όσον αφορά την **κορυφή G** αυξάνεται η ένταση της ενώ παράλληλα μετατοπίζεται σε χαμηλότερους κυματάρθμους καθώς αυξάνεται ο αριθμός των στρωμάτων γραφενίου (red shift). Αυτή η μετατόπιση προκαλείται από τη διαφορετική αλληλεπίδραση διμερών καθώς αυξάνεται ο αριθμός των στρωμάτων, καθώς και στην παρουσία φορτίων και κυρίως τη συμπιεστική τάση του δείγματος ((Ferrari, 2006) [47]). Σε περισσότερα από 5 στρώματα η μορφή της ζώνης G μοιάζει με εκείνη του γραφίτη. Η **ζώνη 2D** αλλάζει σχήμα και θέση καθώς αυξάνονται τα στρώματα γραφενίου. Αναλυτικότερα, η κορυφή 2D επηρεάζεται από τον αριθμό των στρωμάτων επειδή ο μηχανισμός συντονισμού RAMAN που την προκαλεί συνδέεται στενά με τις λεπτομέρειες της ηλεκτρονικής δομής της ζώνης, η οποία μεταβάλλεται με το πλήθος, και τον σχετικό προσανατολισμό των στρωμάτων. Έτσι ερμηνεύεται η μετατόπιση της κορυφής σε μεγαλύτερους κυματάρθμους (blue shift). Τέλος, όσον αφορά την κορυφή G^* , μετατοπίζεται σε

μικρότερους κυματαριθμούς (red shift) με αύξηση του πλήθους των στρωμάτων, ενώ ακόμα είναι πιο αιχμηρή στην περίπτωση μονοστρωματικού γραφενίου ((Malard, 2009) [46]).

2.3 Εξαγωνικό νιτρίδιο του Βορίου (hBN)

2.3.1 Κρυσταλλική δομή του hBN

Η έρευνα σχετικά με τη χρήση δισδιάστατων (2D) υλικών και ετεροδομών van der Waals (vdW) για ενσωμάτωση σε εφαρμογές της νανοηλεκτρονικής είναι επικεντρώνεται κυρίως σε ημιαγώγιμα υλικά. Ιδίως οι δισδιάστατοι ημιαγώγοι θα μπορούσαν δυνητικά να ξεπεράσουν σε απόδοση το πυρίτιο όσον αφορά τα όρια κλίμακας. Τα τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (FET) με διαστάσεις που μειώνονται σε μερικά ατομικά στρώματα απαιτούν επίσης κατάλληλους μονωτές. Για την πλήρη εκμετάλλευση των επιλογών που προσφέρουν οι ετεροδομές vdW, οι εν λόγω μονωτές θα πρέπει ιδανικά να παρέχουν στρωματοποιημένη 2D δομή. Για το λόγο αυτό το εξαγωνικό νιτρίδιο του Βορίου (hBN) θεωρείται ευρέως ως ένας πλέον υποσχόμενος και ιδιαίτερα σταθερός 2D μονωτής. Με κατάλληλες ρυθμίσεις μπορούν να τροποποιηθούν οι ιδιότητες του με αποτέλεσμα να είναι εφικτή η αύξηση της κινητικότητας φορέων άλλων 2D υλικών, όπως το γραφένιο ((Wang, 2017) [59]), λόγω της μειωμένης σκέδασης Coulomb και των εξαιρετικών ιδιοτήτων της παθητικοποίησης διεπιφανειών ((Knobloch, 2021) [60]).



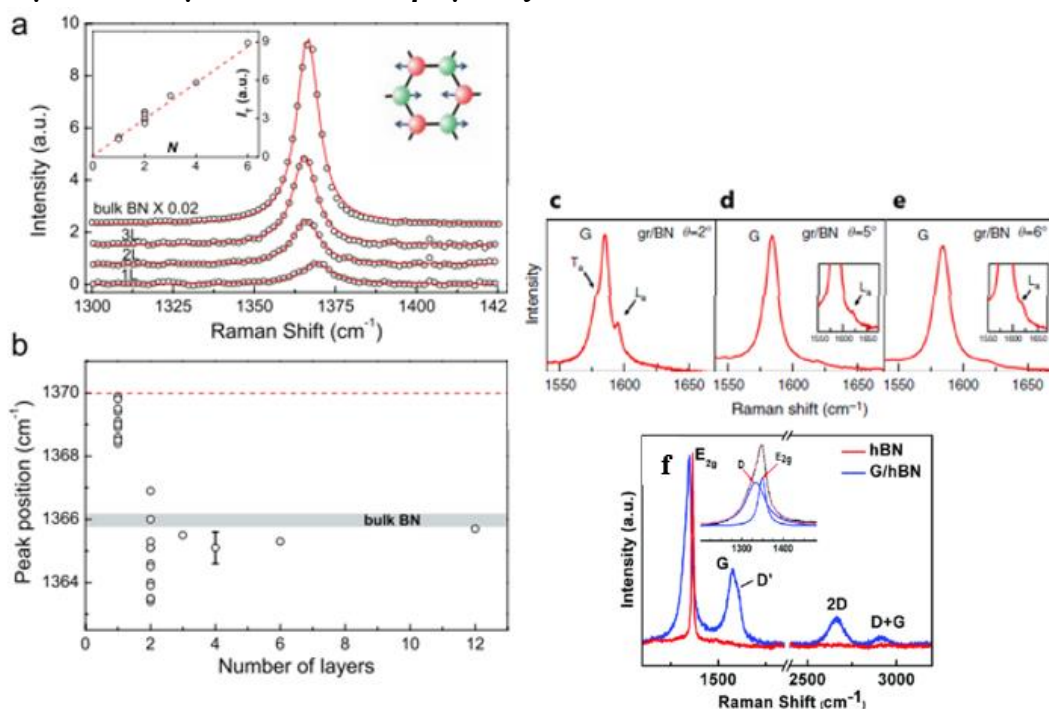
Εικόνα 17: (a) Η κρυσταλλική δομή νανοφύλλων hBN, (b) Το κρυσταλλικό πλέγμα του hBN με στοιβαξη τύπου AAA, όπου τα άτομα βορίου και αζώτου εναλλάσσονται μεταξύ τους κατά τη στοιβαξη [59]

Η κρυσταλλική δομή του hBN είναι παρόμοια με αυτή του γραφενίου (honeycomb) και αποτελείται από εναλλασσόμενα άτομα αζώτου (N) και βορίου (B), διατεταγμένα σε στρώματα ενός δικτύου με sp^2 δεσμούς (Εικόνα 17). Το νιτρίδιο του βορίου (BN) αποτελείται από ίσο αριθμό αζώτου και ατόμων βορίου και είναι ισοηλεκτρονικό. Παρόμοια με την κρυσταλλική δομή γραφίτη, στο hBN, τα άτομα βορίου και αζώτου είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένα μεταξύ τους, σχηματίζοντας το φύλλο hBN, ενώ οι δυνάμεις van der Waals κρατούν τα φύλλα ενωμένα. Στο hBN, υπάρχει επίσης και ελαφρώς ιοντικός δεσμός εκτός και εντός του επιπέδου, γεγονός που το διαφοροποιεί από το γραφένιο. Επιπρόσθετα, έχει μεγάλο ενεργειακό χάσμα (5-6 eV) ((Zhang, 2017) [62]) και είναι μονωτής κατά μήκος και εντός των στρωμάτων, ενώ το γραφένιο είναι

ηλεκτρικά ημιμεταλλικό και χαρακτηρίζεται από μεγάλη αγωγιμότητα εντός των στρωμάτων.

Η μοναδιαία εξαγωνική κυψελίδα του hBN έχει κρυσταλλογραφικές διαστάσεις $a=0.250$ nm και $c=0.666$ nm ((Pease, 1950) [63]). Στο hBN, τα άτομα αζώτου και βορίου στοιβάζονται απευθείας πάνω στο άλλο, με μια ακολουθία στρώσεων AAA, όπου τα άτομα βορίου και αζώτου εναλλάσσονται μεταξύ τους κατά τη στοίβαξη (Εικόνα 19 (b)). Το μήκος του δεσμού B-N ισούται με 1.42 Å.

Φάσμα Raman μονοεπίπεδου στρώματος hBN



Εικόνα 18: Φάσματα RAMAN ατομικά λεπτών BN για μήκος κύματος διέγερσης του LASER 514.5 nm. Το αριστερό ένθετο δείχνει αλλαγές στην ένταση με τον αριθμό των στρωμάτων N . Στα δεξιά της εικόνας απεικονίζεται ο ρυθμός φωνονίων (phonon mode) που είναι υπεύθυνος για την κορυφή Raman. b) Θέση της κορυφής Raman για διαφορετικές τιμές του N . Η διακεκομμένη γραμμή είναι η μετατόπιση Raman που προβλέπεται για το μονοστρωματικό BN, σε σύγκριση με την τιμή του όγκου (γκρίζα γραμμή) [64]. c)-e) Φάσματα RAMAN της ετεροδομής Gr/hBN (με το γραφένιο πάνω από το hBN) για διαφορετικές γωνίες μεταξύ των δύο υλικών [65]. f) Φάσματα RAMAN exfoliated hBN και Gr/hBN μετά από διέγερση με LASER μήκους κύματος 632.8 nm. Το ένθετο γράφημα δείχνει την αναλυμένη κορυφή E_{2g} του hBN και την κορυφή D του γραφενίου [66]

Τα μονοεπίπεδα στρώματα hBN μπορούν να χαρακτηριστούν μέσω φασματοσκοπίας RAMAN. Αναλυτικότερα, για μήκος κύματος διέγερσης στα 514.5 nm εμφανίζεται η χαρακτηριστική κορυφή του hBN με κέντρο στα περίπου 1366 cm^{-1} , ανάλογη της κορυφής D του γραφενίου. Η κορυφή αυτή οφείλεται στους ρυθμούς δόνησης (vibration modes), E_{2g} των φωνονίων, και συγκεκριμένα σε δονήσεις εντός του επιπέδου (in-plane), κατά τις οποίες τα άτομα του βορίου και του αζώτου κινούνται σε αντίθετες κατευθύνσεις. Η ένταση της κορυφής γίνεται προοδευτικά ασθενέστερη καθώς το πλήθος των στρωμάτων, N , μειώνεται, ενώ για μονοστρωματικό hBN η έντασή της είναι περίπου 50 φορές μικρότερη από την κορυφή G του γραφενίου, κάτω από τις ίδιες συνθήκες μέτρησης. Όπως φαίνεται στο ένθετο διάγραμμα της Εικόνας 18 (a), η ένταση του φάσματος αυξάνεται σχεδόν αναλογικά με αύξηση των στρωμάτων του υλικού. Επιπρόσθετα, υπάρχει και ένας δεύτερος ρυθμός δόνησης E_{2g} ,

χαμηλής συχνότητας με κορυφή στα 52.5 cm^{-1} . Ο ρυθμός αυτός οφείλεται στην ενδοεπιφανειακή δόνηση και η ανίχνευση του είναι δύσκολη καθώς η κορυφή που αντιστοιχεί σε αυτόν είναι εξαιρετικά ασθενής ((Krečmarová, 2019) [67]).

Στη περίπτωση της ετεροδομής Graphene-hBN, τα φάσματα RAMAN παρουσιάζουν τα εξής χαρακτηριστικά (Εικόνα 18 (c)-(f)). Αρχικά, όπως φαίνεται στα γραφήματα της Εικόνας 18 (c)-(e), οι Eckmann et al. [68] παρατήρησαν επιπλέον ασθενείς κορυφές τόσο κάτω όσο και πάνω από τις θέσεις της ζώνης G στο γραφένιο, και πρότειναν ότι προκύπτουν από την αλληλεπίδραση μεταξύ γραφενίου και hBN. Οι Eliel et al. [65], προκειμένου να αποδείξουν τον ισχυρισμό αυτό κατασκεύασαν τέτοιες ετεροδομές, σε διαφορετικές γωνίες μεταξύ γραφενίου και hBN και παρατήρησαν ασθενείς κορυφές πάνω από την κορυφή G που χαρακτηρίζονται ως κορυφές L_a , αλλά και μία αιχμηρή κορυφή κάτω από την G που χαρακτηρίζεται ως T_a . Οι κορυφές αυτές οφείλονται στην ενεργοποίηση των εγκάρσιων (TO) και διαμήκων οπτικών (LO) φωνονίων αντίστοιχα, λόγω της αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίων-φωτονίων εντός των στρωμάτων (intralayer και interlayer) (Eliel, 2018) [65]). Οι κορυφές αυτές πιστοποιούν την ύπαρξη του hBN. Ακόμα οι Rastogi et al. [66] παρατήρησαν ότι η κορυφή E_{2g} σε ετεροδομή Gr/hBN είναι ελαφρώς ευρύτερη σε σύγκριση με το hBN και μετατοπισμένη στο ερυθρό (red shifted) στα 1348 cm^{-1} . Αυτό ενδέχεται να οφείλεται στην επικάλυψη της κορυφής D του γραφενίου, με το ρυθμό E_{2g} του δεσμού B-N. Η ανάλυση της λορεντζιανής αυτής κορυφής E_{2g} (ένθετο σχήμα) είναι σαφώς διευρυμένη, πιστοποιώντας την ύπαρξη των δύο αυτών κορυφών.

2.3.2 Φυσικές ιδιότητες και ηλεκτρονικές

Το hBN χαρακτηρίζεται από πολλές ενδιαφέρουσες ιδιότητες, που το καθιστούν ελκυστικό για πληθώρα εφαρμογών. Η μέθοδος σύνθεσης και η ποιότητα των παραγόμενων 2D νανοφύλλων hBN επηρεάζουν σημαντικά τις ιδιότητές του. Αρχικά, το ενεργειακό του διάκενο μπορεί να είναι άμεσο ή έμμεσο για υψηλής ποιότητας κρυσταλλικής δομής hBN. Το φάσμα εκπομπής του είναι στο βαθύ υπεριώδες (Deep Ultraviolet DUV), που δομείται από έναν επανασυνδιασμό φωνονίων, με ενέργεια δέσμευσης εξιτονίων περίπου ίση με 130 meV . Σε οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές το άμεσο ενεργειακό χάσμα είναι προτιμητέο καθώς η επανασύνδεση ηλεκτρονίων-οπών μπορεί να οδηγήσει σε εκπομπή φωτός.

Η εξαιρετική στεγανότητα, μηχανική αντοχή και η καλή θερμική αγωγιμότητα καθιστούν τα νανοφύλλα hBN ιδανική επιλογή για την προστασία των μετάλλων από την οξείδωση και τη διάβρωση. Επιπλέον, όπως προαναφέρθηκε, εφόσον τα νανοφύλλα hBN είναι ηλεκτρικοί μονωτές δεν προκαλούν γαλβανική διάβρωση. Επιπλέον, το hBN έχει υψηλότερη θερμική σταθερότητα από το γραφένιο και ως εκ τούτου μπορεί να λειτουργήσουν σε πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες ((Li, 2016) [69]).

Το hBN διακρίνεται από υψηλή ανθεκτικότητα, θερμική σταθερότητα, χημική αδράνεια και σκληρότητα λόγω του ομοιοπολικού δεσμού και μια μικρή αναντιστοιχία πλέγματος 1.7% με το γραφένιο. Ακόμα, έχει ατομικά λεία και καθαρή van der Waals (vdW) διεπιφάνεια με αποτέλεσμα να βελτιώνεται η κινητικότητα των ηλεκτρονίων για

τις ηλεκτρονικές διατάξεις γραφενίου που κατασκευάζονται σε μονοστρώματα ή λίγα στρώματα 2D-hBN. Η κινητικότητα των φορέων, σε διατάξεις με λεπτό στρώμα καναλιού, επηρεάζεται εύκολα από τις ιδιότητες του υποστρώματος, όπως τις ατέλειες, τις παγίδες φορτίου και την τραχύτητα, καθώς και από περιβαλλοντικούς παράγοντες, συμπεριλαμβανομένων των ανεπιθύμητων προσροφητικών ουσιών από το περιβάλλον. Η χρήση του hBN ως υποστρώματος μπορεί να μειώσει τη διακύμανση του φορτίου, ελαχιστοποιώντας παράλληλα τις πηγές σκέδασης των φορτισμένων φορέων, λόγω των μοναδικών χαρακτηριστικών των εξαιρετικά επίπεδων και απαλλαγμένων από δεσμούς επιφανειών του, με αποτέλεσμα η κινητικότητα των ηλεκτρονίων για ηλεκτρονικές διατάξεις γραφενίου υποστηριζόμενες από 2D-hBN είναι μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από τις συσκευές που κατασκευάζονται σε διοξείδιο του πυριτίου. Επιπλέον, ο λόγος του ρεύματος on-off και οι κινητικότητες των τρανζίστορ επίδρασης πεδίου σε ετεροδομή Graphene/hBN, είναι μεγαλύτερα σε σύγκριση με τις τιμές που επιτυγχάνονται για διατάξεις γραφενίου με άλλα υποστρώματα.

Λόγω των ιδιοτήτων του το 2D-hBN χρησιμοποιείται σε πολλές εφαρμογές με σκοπό την παθητικοποίηση διεπιφανειών, ιδίως σε συνδυασμό με άλλα 2D υλικά, όπως το γραφένιο, που διαθέτουν μεγάλο ποσοστό ατόμων εκτεθειμένων στην επιφάνεια. Σε σύγκριση με άλλα λεπτά υμένα οξειδίων, το hBN έχει εξαιρετικές επιδόσεις παθητικοποίησης, ακόμη και για ασταθή υλικά, χάρη στην υψηλή κρυσταλλικότητα του και την καλή συμβατότητα με 2D υλικά. Ως διηλεκτρικό πύλης (με διηλεκτρική σταθερά ίση με 5) για 2D vdW ηλεκτρονικά, το hBN παρουσιάζει υψηλό λόγο ενεργοποίησης/απενεργοποίησης (I_{on}/I_{off}) στο βέλτιστο πάχος και ισχυρές επιδόσεις για εύκαμπτα υποστρώματα. ((Kim, 2018) [70]).

Παρά τις ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες φυσικές και ηλεκτρονικές ιδιότητές του, το hBN στην 2D φύση του παρουσιάζει πολλά ασταθή ρεύματα διαρροής, λόγω φαινομένων σήραγγας, τα οποία επηρεάζονται από τη μέθοδο ανάπτυξης των υλικών και συνεπώς τις ατέλειες τους. Οι ατέλειες αυτές προκαλούν το σχηματισμό καταστάσεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται αγωγίμοι δρόμοι στο υλικό (Knobloch, 2021) [60]).

2.3.3 Σύνθεση του hBN μέσω χημικής εναπόθεσης ατμών (Chemical Vapor Deposition, CVD), και υγρή μεταφορά του

Όπως προαναφέρθηκε σε προηγούμενες ενότητες, η ποιότητα των νανοφύλλων 2D-hBN εξαρτάται κυρίως από τα μεθόδους σύνθεσης. Οι ηλεκτρονικές, διηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες των 2D νανοφύλλων hBN επηρεάζονται επίσης από την ποιότητα της κρυσταλλικής του δομής. Υπάρχουν πολλές μέθοδοι σύνθεσης του hBN που διακρίνονται σε top-down (όπου η δομή στη νανοκλίμακα προκύπτει από το αντίστοιχο bulk υλικό) και bottom-up (όπου η νανοδομή σχηματίζεται με κατάλληλη στοίβαξη των ατόμων), όπως και στο γραφένιο.

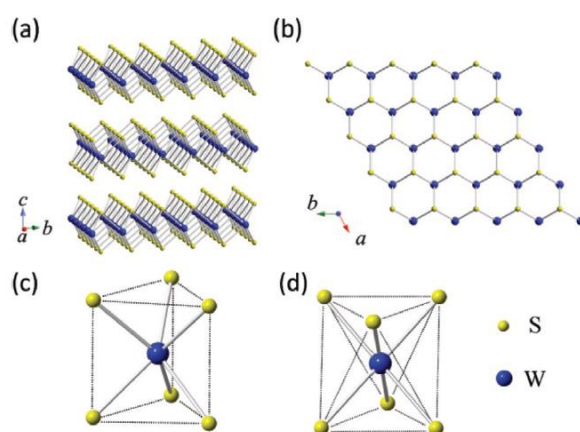
Μία διαδεδομένη bottom-up τεχνική, που χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα διπλωματική για το σχηματισμό του δότη (συγκεκριμένα της ετεροδομής Gr/hBN) και περιγράφηκε στην ενότητα 2.2.3, είναι η μέθοδος CVD. Η σύνθεση επιτυγχάνεται

μέσω της αντίδρασης της βοραζίνης ($B_3N_3H_6$), ή του βορανίου της αμμωνίας (H_3NBH_3) με ένα υπόστρωμα χαλκού (Cu), πλατίνας (Pt), ρουθηνίου (Ru) ή και νικελίου (Ni), σε συνθήκες υπερ-υψηλού κενού και θερμοκρασίας περίπου 1300 °C (Zhang, 2017) [72]). Η ανάπτυξη ενός δεύτερου ή περισσότερων στρωμάτων είναι αρκετά δύσκολη και χρειάζεται έκθεση σε πρόδρομη ουσία περίπου 300 φορές υψηλότερη από ότι για το σχηματισμό του πρώτου στρώματος. Επιπλέον, οι ηλεκτρονικές ιδιότητες του μονοστρωματικού hBN είναι σχεδόν ανεξάρτητες από τις διαφορές στα υποστρώματα υποστήριξης. Ωστόσο, η μικρή διαφορά στη σταθερά πλέγματος μεταξύ της επιφάνειας Ni(111) (2.49 Å) και του bulk hBN (2.5 Å) καθιστά το φύλλο Ni ένα υποσχόμενο υπόστρωμα για την ανάπτυξη 2D-hBN. Εναλλακτικά, μια πιο σταθερή και εύχρηστη πρόδρομη ουσία, η Β-τριχλωροβοραζίνη (Cl_3BNH_2), διερευνήθηκε για την αντικατάσταση της βοραζίνης για την ανάπτυξη μονοστρωματικού hBN σε Ni(111) και Pt(111). Η επίδραση της χημείας της πρόδρομης ουσίας και των μετάλλων του υποστρώματος είναι ιδιαίτερα σημαντική για το σχηματισμό, τον προσανατολισμό και την ηλεκτρονική δομή του μονοστρωματικού hBN.

Οι μέθοδοι μεταφοράς του hBN από υποστρώματα ανάπτυξης είναι παρόμοιες με αυτές του γραφενίου (ενότητα 2.2.4). Όσον αφορά την υγρή μεταφορά, για το hBN που όπως προαναφέρθηκε ανήκει στην οικογένεια των TMDs, χρησιμοποιούνται ισχυρά βασικά διαλύματα όπως KOH και NaOH, και στη συνέχεια μέσω υποστηρικτικού πολυμερικού στρώματος (συνήθως PMMA) πραγματοποιείται η μεταφορά με το μηχανισμό που αναφέρθηκε στην ενότητα 2.2.4.

2.4 Δισουλφίδιο του Βολφραμίου (WS_2)

2.4.1 Κρυσταλλική δομή του WS_2



Εικόνα 19: Κρυσταλλική δομή του WS_2 (a) Η στρωματοποιημένη δομή του, (b) κάτοψη του πλέγματος, (c) μοναδιαία κυψελίδα σε δομή τριγωνικού πρίσματος και (d) μοναδιαία κυψελίδα της οκταεδρικής δομής [71]

Μεταξύ πολλών ημιαγωγικών 2D υλικών, τα δισδιάστατα διχαλκογενή μέταλλα μετάπτωσης (Transition Metal Dichalcogenides - TMDs), διαθέτουν ελκυστικές για την έρευνα ιδιότητες, όπως μοναδικές ηλεκτρικές, μηχανικές και οπτικές ιδιότητες, την καλή σταθερότητα στο περιβάλλον. Το δισουλφίδιο του βολφραμίου (WS_2) ανήκει σε

σε αυτή την οικογένεια υλικών και χαρακτηρίζεται από σχετικά υψηλή κινητικότητα φορέων, δυνατότητα ρύθμισης του ενεργειακού χάσματος σε έμμεσο ή άμεσο, μεγάλη ενέργεια δέσμευσης εξιτονίων (binding energy) και ισχυρή φωτοφωταύγεια (PL) ((Klein, 2001) [72]). Αυτές οι ιδιότητες το καθιστούν ιδανικό για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, όπως τρανζίστορ, φωτοανιχνευτές και διόδους εκπομπής φωτός (Light Emission Diodes - LEDs) ((Klein, 2001) [72]).

Το WS₂ έχει στρωματοποιημένη κρυσταλλική δομή, όπου κάθε στρώμα αποτελείται από τρία ατομικά επίπεδα (Εικόνα 19 (a)). Σε κάθε ένα από τα ατομικά επίπεδα τα άτομα είναι διατεταγμένα στις κορυφές εξάγωνων, όπου το επίπεδο των ατόμων του μετάλλου W βρίσκεται μεταξύ δύο επιπέδων ατόμων S, σχηματίζοντας την ασθενώς συνδεδεμένη δομή S-W-S. Η απόσταση μεταξύ κάθε στρώματος είναι περίπου ίση με 0.65 nm. Στη δομή αυτή δεν υπάρχουν περιφερόμενοι δεσμοί (όπου στη βιβλιογραφία αναφέρονται ως dangling bonds) στις επιφάνειες κάθε στρώματος, γεγονός που καθιστά την επιφάνεια πολύ σταθερή και αδρανή. Τα στρώματα του υλικού συγκρατούνται μεταξύ τους με αλληλεπιδράσεις van der Waals.

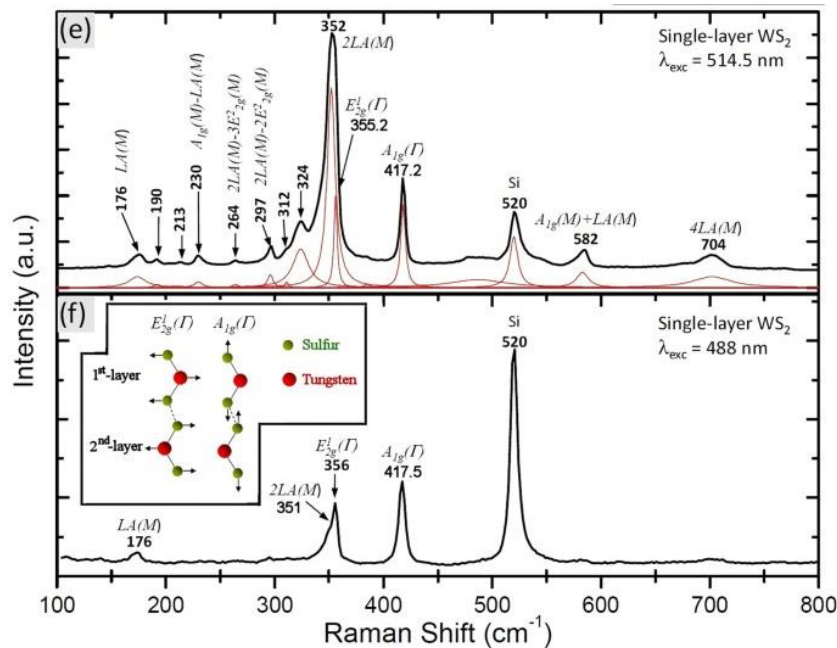
Υπάρχουν δύο τύποι δομών στο πολυστρωματικό bulk WS₂, ο 2H (Εικόνα 19 (c)) και ο 3R (Εικόνα 19 (d)), όπου και οι δύο διαθέτουν τριγωνικό πρισματικό συντονισμό. Ο τύπος 2H, που έχει συμμετρία αντιστροφής του χώρου είναι κυρίαρχος και πιο σταθερός στη φύση και ανήκει στην εξαγωνική ομάδα χώρου P6₃/mnc με σταθερές πλέγματος $a = b = 3.15 \text{ \AA}$ και $c = 12.32 \text{ \AA}$ ((Klein, 2001) [72]). Αναλυτικότερα, η μοναδιαία κυψελίδα του 2H WS₂ εκτείνεται σε δύο στρώματα, με τα άτομα S του δεύτερου στρώματος να «κάθονται» πάνω στα άτομα W του πρώτου στρώματος και αντίστροφα ((Klein, 2001) [72]). Όταν το 2H-WS₂ αραιωθεί σε ένα μόνο στρώμα, η μοναδιαία κυψελίδα του θα περιέχει ένα μόνο επίπεδο ατόμων βολφραμίου, εξαγωνικά στοιβαγμένα μεταξύ δύο τριγωνικών ατομικών στρωμάτων ατόμων θείου (δομή γνωστή ως 1H WS₂). Πιο συγκεκριμένα, η δομή αυτή αποτελείται από μία μονάδα στοιβαξης (stacking) S-W-S, η οποία έχει ένα τριπλό άξονα περιστροφής, δηλαδή τον άξονα c. Το κρυσταλλικό πλέγμα του μονοστρωματικού WS₂ ανήκει στην ομάδα συμμετρίας P $\bar{6}m2(D_{3h}^1)$ ((Klein, 2001) [72]).

Φάσμα RAMAN μονοεπίπεδου στρώματος WS₂

Όσον αφορά το φάσμα RAMAN του bulk WS₂ (Εικόνα 20) περιέχει ρυθμούς πρώτης τάξης στο κέντρο της ζώνης Brillouin ($E_{2g}^1(\Gamma)$ και $A_{1g}(\Gamma)$) καθώς και έναν ακόμη ρυθμό στην άκρη της ζώνης, ο οποίος ενεργοποιείται από διαταραχές και χαρακτηρίζεται ως διαμήκης ακουστικός ρυθμός στο σημείο M (LA(M)) ((Berkdemir, 2013) [73]). Ο ρυθμός LA(M) οφείλεται στις συλλογικές κινήσεις των ατόμων του πλέγματος εντός του επιπέδου, παρόμοιες με ηχητικά κύματα. Πρόκειται για περιοδικές συμπίεσεις και επεκτάσεις του πλέγματος που συμβαίνουν κατά μήκος της διεύθυνσης διάδοσης. Το σύμβολο (M) αναφέρεται στη συγκεκριμένη κατεύθυνση και στο μέγεθος της ορμής q της διασποράς των φωνονίων. Πρόσθετες κορυφές RAMAN αποδίδονται στους πολυφωνικούς συνδυασμούς αυτών των τρόπων.

Παρόμοια με το φάσμα RAMAN του bulk WS₂, το φάσμα του μονοστρωματικού WS₂ εξαρτάται από το μήκος κύματος διέγερσης. Για μήκος κύματος διέγερσης LASER στα 488 nm (Εικόνα 20 (e)) το φάσμα κυριαρχείται από τους ρυθμούς πρώτης τάξης LA(M)

στα 176 cm^{-1} , $E_{2g}^1(\Gamma)$ στα 356 cm^{-1} και $A_{1g}(\Gamma)$ στα 418 cm^{-1} . Ωστόσο, για μήκος κύματος διέγερσης 514.5 nm , το φάσμα RAMAN εμπλουτίζεται, αποκαλύπτοντας πολλές επιπλέον κορυφές δεύτερης τάξεως. Όσον αφορά τα 514.5 nm , η πιο ισχυρή κορυφή αντιστοιχεί στο ρυθμό $2LA(M)$ στα 352 cm^{-1} , η ένταση της οποίας είναι σχεδόν διπλάσια της $A_{1g}(\Gamma)$. Παρότι η Λορεντζιανή αυτή κορυφή επικαλύπτεται από την κορυφή πρώτης τάξης $E_{2g}^1(\Gamma)$ στα 356 cm^{-1} , με κατάλληλη προσαρμογή (fitting) διαχωρίζονται ((Berkdemir, 2013) [73]). Για μήκος κύματος διέγερσης ίσο με 647 nm η απόλυτη ένταση όλων των κορυφών αυξάνεται με τον αριθμό των στρωμάτων του υλικού, γεγονός που υποδηλώνει ότι σε αυτό το μήκος κύματος της φασματοσκοπίας RAMAN υπάρχει έντονη εξάρτηση από τον σκεδαζόμενο όγκο.



Εικόνα 20: Φάσμα RAMAN μονοστρωματικού WS_2 για μήκος κύματος διέγερσης ίσο με 514.5 nm (e) και 488 nm (f) [73]

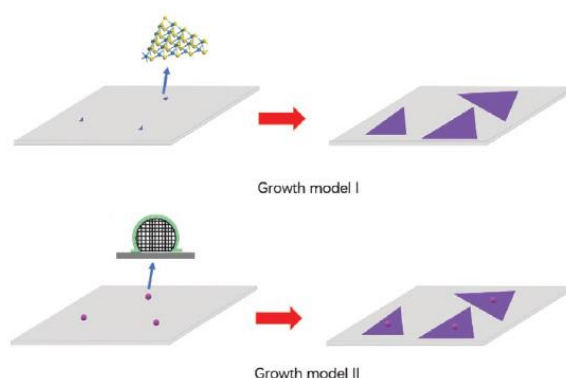
2.4.2 Φυσικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες

Όπως σε πολλά ημιαγώγιμα υλικά της οικογένειας των TMDs, έτσι και η δομή των ενεργειακών ζωνών του WS_2 επηρεάζεται σημαντικά από το πλήθος των στρωμάτων που το απαρτίζουν. Αναλυτικότερα, το μονοστρωματικό WS_2 εμφανίζει άμεσο ενεργειακό χάσμα στο σημείο K, ενώ όσο αυξάνεται ο αριθμός των στρωμάτων το μέγιστο της ζώνης σθένους μετατοπίζεται στο σημείο Γ, ενώ το ελάχιστο της ζώνης σθένους βρίσκεται μεταξύ των σημείων K και Γ (ενώ συγκεκριμένα το ενεργειακό χάσμα είναι έμμεσο στο bulk και στο αποτελούμενο από δύο στρώματα WS_2). Όσο αυξάνεται το πλήθος των στρωμάτων το ενεργειακό χάσμα μειώνεται. Η μετάβαση από έμμεσο σε άμεσο ενεργειακό χάσμα επηρεάζει και τη φωτοφωταύγεια (PL), με αποτέλεσμα να υπάρχει ισχυρό φάσμα PL στο μονοστρωματικό WS_2 .

Θεωρητικά, το μονοστρωματικό WS_2 διαθέτει υψηλή κινητικότητα φορέων τόσο για ηλεκτρόνια όσο και για οπές. Η αλληλεπίδραση αυτών των φορέων με τις δονήσεις του πλέγματος (γνωστών ως φωνόνια), υπαγορεύει στην πραγματικότητα την εγγενή

μεταφορά. Όταν εξετάζονται όλοι οι κλάδοι φωνονίων, οι κινητικότητες ηλεκτρονίων και οπών σε θερμοκρασία δωματίου, στο μονοστρωματικό WS₂ υπολογίστηκαν ως 320 και 540 cm²V⁻¹s⁻¹, αντίστοιχα ((Jin, 2014) [74]). Όταν λαμβάνονται υπόψη μόνο τα ακουστικά φωνόνια μεγάλου κύματος, το μονοστρωματικό WS₂ θα είχε κινητικότητα ηλεκτρονίων σε θερμοκρασία δωματίου 1103 cm²V⁻¹s⁻¹ ((Zhang, 2014) [75]).

2.4.3 Σύνθεσης του WS₂ μέσω χημικής εναπόθεσης ατμών (Chemical Vapor Deposition) και υγρή μεταφορά του



Εικόνα 21: Μηχανισμοί ανάπτυξης WS₂ [71]

Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές που αφορούν στη σύνθεση 2D WS₂. Ιδιαίτερα διαδεδομένες και στην περίπτωση του WS₂, για το σχηματισμό μεγάλης επιφάνειας υλικού, είναι αυτές της σύνθεσης σε φάση ατμών (vapor phase synthesis). Αυτές μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κύριες κατηγορίες ανάλογα με την πρόδρομη ουσία που χρησιμοποιούν, συμπεριλαμβανομένης της θείωσης των φιλμ (seed films), οι μέθοδοι πηγής ατμών και οι μέθοδοι πηγής στερεάς κατάστασης. Μία μέθοδος σύνθεσης σε φάση ατμών (που αναλύθηκε και στις ενότητες 2.2.3 και 2.3.3) είναι η CVD, όπου ο μηχανισμός σχηματισμού του υλικού περιλαμβάνει την πυρηνοποίηση (nucleation) και την κρυσταλλική ανάπτυξη. Στις μεθόδους σύνθεσης σε φάση ατμών διακρίνονται δύο πιθανοί μηχανισμοί. Ο πρώτος είναι η άμεση πυρηνοποίηση σε θέσεις ατελειών ενός υποστρώματος, με την επακόλουθη πλευρική ανάπτυξη (μοντέλο ανάπτυξης I στην Εικόνα 21). Ο δεύτερος είναι ο σχηματισμός νανοσωματιδίων, που συνοδεύεται από τη σύνθεση ενός στρωματοποιημένου φλοιού υλικού, ακολουθούμενου από την πλευρική ανάπτυξη των 2D υλικών (μοντέλο ανάπτυξης II στην Εικόνα 23) ((Lan, 2021) [71]).

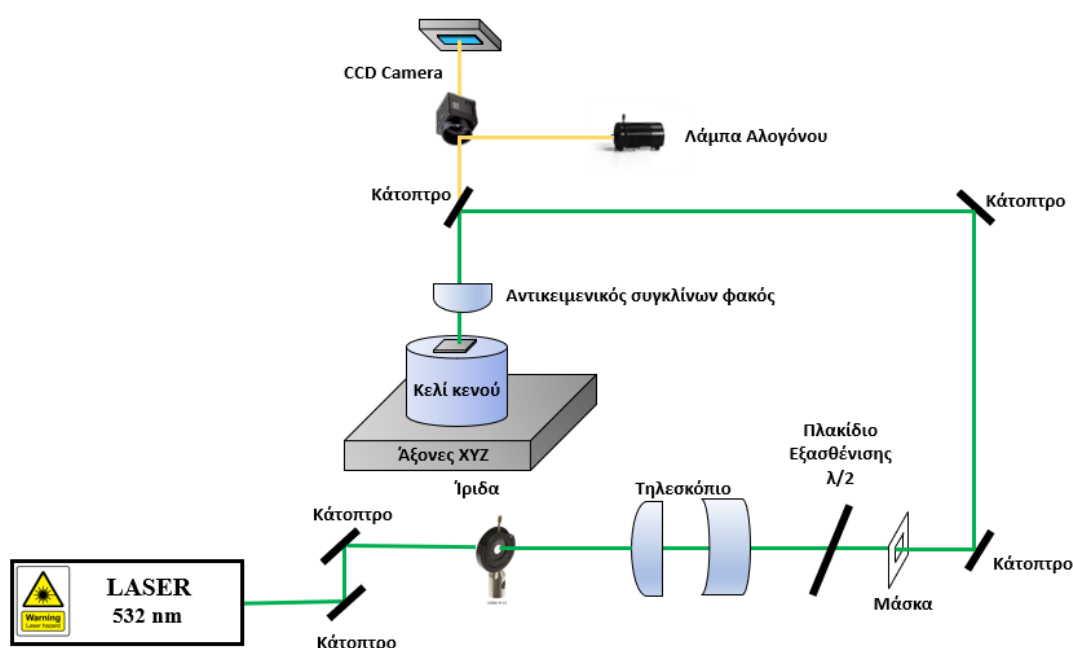
Ως μέλος της οικογένειας των TMDs το WS₂ μεταφέρεται μέσω των τεχνικών που αναφέρθηκαν τόσο στην ενότητα 2.2.4 όσο και στην ενότητα 2.3.3. Όσον αφορά την υγρή μεταφορά με εγχάραξη, που χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα εργασία, έχουν προταθεί διάφορες τεχνικές. Οι Wang et al [76] εναπόθεσαν στην επιφάνεια του δισδιάστατου WS₂, που αναπτύχθηκε σε υπόστρωμα SiO₂/Si, στρώμα PMMA, μέσω σταγονόμετρου. Στη συνέχεια το δείγμα αφήνεται να στεγνώσει σε συνθήκες περιβάλλοντος για 60 min. Έπειτα, το φιλμ PMMA/WS₂/ SiO₂/Si επιπλέει σε διάλυμα 30% KOH σε θερμοκρασία δωματίου, ώστε να εγχαραχθεί ελαφρώς το υπόστρωμα

SiO₂/Si. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, το νερό εισχωρεί μεταξύ του PMMA/WS₂ και του υποστρώματος SiO₂/Si λόγω των διαφορετικών επιφανειακών ενεργειών, διαχωρίζοντας το στρώμα PMMA/WS₂ από το υπόστρωμα εντός 10 min ανάλογα με τη συγκέντρωση του διαλύματος KOH. Στη συνέχεια, το στρώμα PMMA/WS₂ ξεπλύθηκε με απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση των υπολειμμάτων KOH. Μετά την έκπλυση, το στρώμα PMMA/WS₂ αποκολλήθηκε χρησιμοποιώντας ένα άλλο υπόστρωμα SiO₂/Si και ξηράνθηκε.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ, ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΜΕΤΑΦΕΡΟΜΕΝΩΝ ΔΟΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΗ ΤΡΑΝΖΙΣΤΟΡ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΠΕΔΙΟΥ ΜΕ ΚΑΝΑΛΙ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκαν δύο διατάξεις για τη μεταφορά των υλικών, σε στερεή φάση, από τα υποστρώματα των δοτών σε αυτά των αποδεκτών, μέσω των τεχνικών LIFT και LIBT. Στην ενότητα αυτή θα παρουσιαστεί κάθε μία από τις δύο αυτές διατάξεις, με αναλυτική περιγραφή των οπτικών μέσων που τις απαρτίζουν.

3.1 Διάταξη για LIFT 532 nm



Εικόνα 22: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης εναπόθεσης διασδιάστατων υλικών μέσω της τεχνικής LIFT, με μήκος κύματος της πηγής LASER στα 532 nm

Η κύρια διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση των πειραμάτων της παρούσας εργασίας είναι εκείνη που φαίνεται στην Εικόνα 22. Αναλυτικότερα, τα κύρια μέρη που εντοπίζονται σε αυτή είναι η παλμική πηγή LASER, χρονικής διάρκειας παλμών της τάξης των νανοδευτερολέπτων, ns, το τηλεσκόπιο, το πλακίδιο εξασθένησης της δέσμης, η μάσκα τετραγωνικής διατομής, ο αντικειμενικός φακός, το κελί κενού στο οποίο τοποθετούνται τα υποστρώματα του δότη και του αποδέκτη, τρεις βηματικοί κινητήρες, της εταιρίας STANDA (συγκεκριμένα οι 8MT175-50) με ελευθερία κίνησης στις τρεις διαστάσεις και τέλος CCD κάμερα.

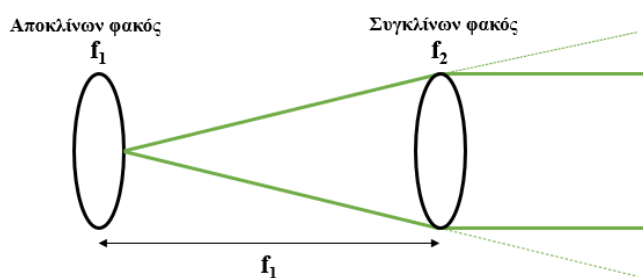
Η παλμική πηγή του LASER, που χρησιμοποιήθηκε έχει ως ενεργό υλικό το αργλικό ύτριο, $Y_3Al_5O_{12}$ (Yttrium Aluminium Garnet- YAG) με το μεταλλικό ιόν σπάνιας γαίας, νεοδύμιο Nd^{+3} ως πρόσμιξη (neodymium doped yttrium aluminium garnet), με ακρονύμιο Nd:YAG. Πρόκειται για το μοντέλο Nano-L-200-30 της εταιρίας Litron

Lasers, με φάσμα εκπομπής στο υπεριώδες, πράσινο και υπέρυθρο και συγκεκριμένα για μήκη κύματος εκπομπής στα 266 (τέταρτη αρμονική), 355 (τρίτη αρμονική), 532 (δεύτερη αρμονική) και 1064 (βασική αρμονική) nm. Το πλάτος των παλμών είναι 6 με 9 ns, ενώ η μέγιστη ενέργεια παλμού για τα 1064 nm είναι ίση με 200 mJ. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για τη μεταφορά των δισδιάστατων υλικών με την τεχνική LIFT σε αυτή τη διάταξη, χρησιμοποιήθηκε η δεύτερη αρμονική, 532 nm, η οποία εντοπίζεται στην περιοχή του ορατού φωτός και συγκεκριμένα στο πράσινο.

Μόλις η δέσμη εξέλθει από την κοιλότητα του LASER συναντά δύο κάτοπτρα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 22. Τα κάτοπτρα αυτά χρησιμοποιούνται για τη διευκόλυνση της ευθυγράμμισης της διάταξης, ώστε η πηγή του LASER να παραμένει διαρκώς σε σταθερή θέση. Έπειτα, η δέσμη περνά από μία κυκλική μάσκα, την ίριδα, από όπου ρυθμίζεται το σχήμα και οι διαστάσεις της δέσμης. Στη συνέχεια, η δέσμη κατευθύνεται σε ένα σύστημα φακών που σχηματίζει ένα τηλεσκόπιο. Το τηλεσκόπιο αυτό αποτελείται από ένα αποκλίνων φακό, εστιακής απόστασης $f_1 = -100 \text{ mm}$, και από ένα συγκλίνων φακό, εστιακής απόστασης $f_2 = +300 \text{ mm}$. Η απόσταση μεταξύ των φακών είναι ίση με 100 mm. Μέσω του οπτικού αυτού συστήματος η διάμετρος της δέσμης μεγενθύνεται κατά τρεις φορές, λόγω της σχέσης 3.1.1.

$$M = \left| \frac{f_2}{f_1} \right| \quad (3.1.1)$$

Εκτός από τη μεγέθυνση της διαμέτρου της δέσμης, το τηλεσκόπιο χρησιμοποιείται για να την παραλληλοποιεί (Εικόνα 23), γεγονός που δηλώνει ότι η διάμετρος της στην έξοδο του τηλεσκοπίου είναι η ίδια με τη διάμετρο της σε αρκετά μεγάλη απόσταση, εφόσον δεν παρεμβάλλονται επιπλέον φακοί στην πορεία της. Με την αύξηση της διαμέτρου της δέσμης είναι δυνατή η επιλογή ενός μέρους της δέσμης του LASER, όπου παρουσιάζει ομοιόμορφη κατανομή της ενέργειας, με τη χρήση μιας μάσκας.



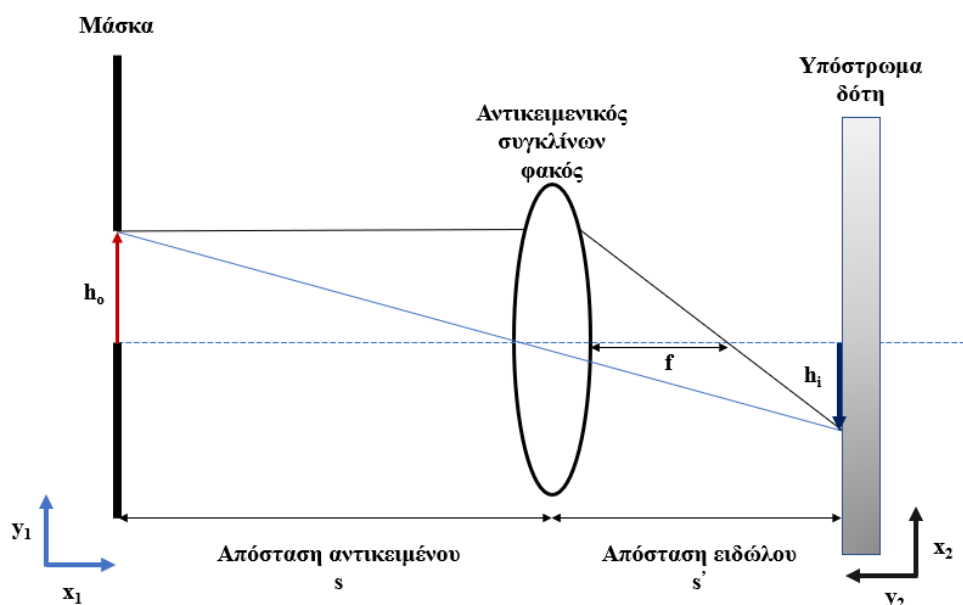
Εικόνα 23: Παραλληλοποίηση της δέσμης με χρήση τηλεσκοπίου

Αφού μεγεθυνθεί η δέσμη διέρχεται από έναν εξασθενητή (attenuator), δηλαδή σε ένα πλακίδιο $\lambda/2$, ο οποίος είναι προσαρμοσμένος σε μια περιστροφική βάση και ελέγχεται μέσω του προγράμματος Lab View. Μέσω αυτού ρυθμίζεται η ενέργεια του παλμού. Στη συνέχεια, η δέσμη περνά από μία μάσκα τετραγωνικής διατομής, η οποία επιτρέπει την απομόνωση περιοχής της δέσμης με ομοιογενή κατανομή ενέργειας, καθώς και ρυθμίζει το σχήμα του παλμού που θα φτάσει στο δότη. Λόγω της διατομής της μάσκας, το σχήμα του παλμού είναι τετραγωνικό. Συνεπώς, ο παλμός διαμορφώνεται από τη μάσκα.

Τέλος, η δέσμη διέρχεται, μέσω κατόπτρων, από έναν αντικειμενικό συγκλίνοντα φακό εστιακής απόστασης $f = +50 \text{ mm}$, από όπου προβάλλεται το άνοιγμα της μάσκας επάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος του δότη. Προκειμένου να ικανοποιούνται οι συνθήκες απεικόνισης του σχήματος της μάσκας, εκείνη πρέπει να τοποθετηθεί σε συγκεκριμένη απόσταση από τον αντικειμενικό φακό. Η θέση όπου τοποθετείται η μάσκα υπολογίζεται από την εξίσωση λεπτών φακών, 3.1.2.

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{s} + \frac{1}{s'} \quad (3.1.2)$$

Όπου s η απόσταση της μάσκας από τον αντικειμενικό φακό και s' η απόσταση του αντικειμενικού φακού από το υπόστρωμα του δότη, προκειμένου στην επιφάνεια αυτού να προβληθεί το ακριβές είδωλο του ανοίγματος της μάσκας (θέση του image plane που αναφέρθηκε στην ενότητα 1.3.1).



Εικόνα 24: Σχηματική απεικόνιση της οπτικής αναπαράστασης της μάσκας. Οι όροι h_o και h_i αναφέρονται στην κατακόρυφη διάσταση του ανοίγματος της μάσκας και στη διάσταση της προβολής αυτής πάνω στο δότη αντίστοιχα

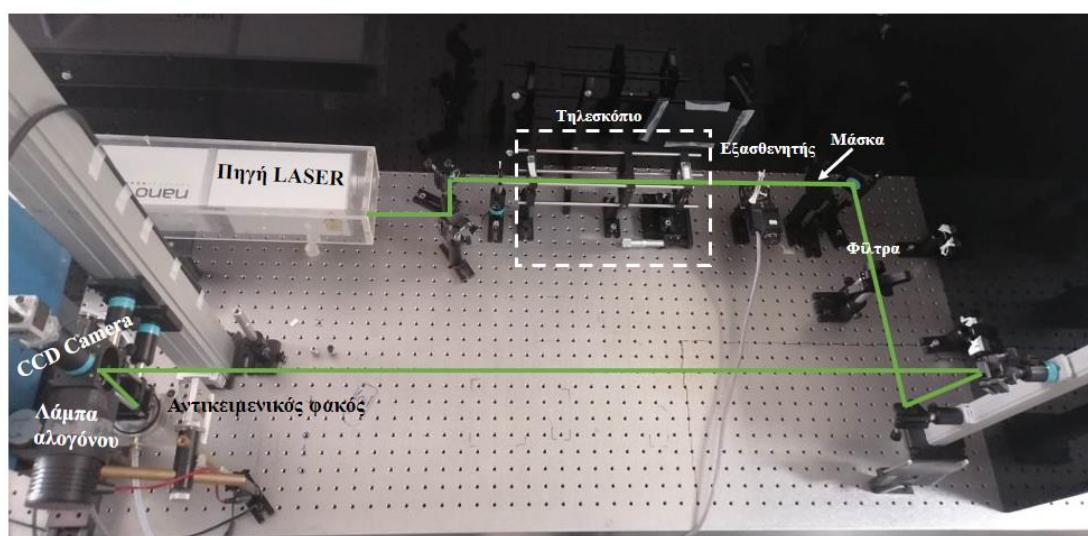
Ακόμα, προκειμένου να μεταβληθεί το μέγεθος του τετραγωνικού σποτ που προκύπτει μετά την αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας του LASER με το δότη, μεταβάλλεται το άνοιγμα της μάσκας καθώς και η απόστασή της από τον αντικειμενικό φακό. Προκειμένου να υπολογισθεί το μέγεθος του σποτ ή η απαιτούμενη θέση που θα έχει η μάσκα ως προς τον αντικειμενικό φακό, συνδυάζεται η εξίσωση 3.1.2 με την 3.1.3, η οποία αποτελεί εξίσωση όμοιων τριγώνων.

$$\frac{h_o}{s} = \frac{h_i}{s'} \quad (3.1.3)$$

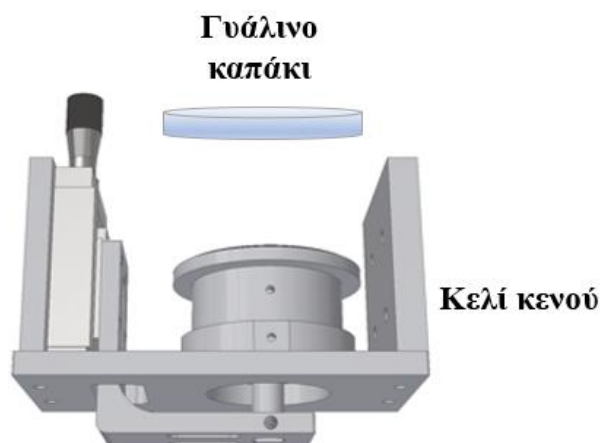
Όπου h_o η κατακόρυφη διάσταση του ανοίγματος της μάσκας και h_i η οριζόντια διάσταση της προβολής της μάσκας πάνω στην επιφάνεια του δότη (Εικόνα 24).

Το υπόστρωμα του δότη τοποθετείται παράλληλα και σε απόσταση ίση με του image plane ενώ το υπόστρωμα του αποδέκτη τοποθετείται ακριβώς κάτω από αυτό του δότη, εντός ενός κυλινδρικού κελιού κενού, διαμέτρου (Εικόνα 26). Το κελί κενού διαθέτει τρεις δακτυλίους προκειμένου να εξασφαλισθεί η στεγανοποίηση. Επιπλέον, τοποθετείται επάνω σε μία βάση, της οποίας η κίνηση και στους τρεις άξονες (x,y,z) ρυθμίζεται από μοτέρ, μέσω του υπολογιστικού προγράμματος Lab View. Ακόμα, το κελί κενού περιέχει και μία εσωτερική βάση τετραγωνικής διατομής που μπορεί να κινείται στον άξονα z σε εύρος μικρομέτρων, μέσω χειροκίνητου βερνιέρου, προκειμένου να είναι εφικτή η βελτίωση της φυσικής επαφής των υποστρωμάτων του δότη και του αποδέκτη, μετακινώντας το υπόστρωμα του αποδέκτη. Το κελί αυτό κλείνει με κατάλληλο μεταλλικό καπάκι, με άνοιγμα στο κέντρο προκειμένου να διέρχεται η δέσμη LASER από το υλικό-στόχο. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, το κελί έκλεινε με παχύ γυάλινο καπάκι με αποτέλεσμα την αύξηση του εύρους της επιφάνειας του δότη που δύναται να χρησιμοποιηθεί σε κάθε πείραμα, μιας και το γυαλί είναι πλήρως διαπερατό από την ακτινοβολία του LASER. Αφού κλείσει το κελί κενού, δημιουργούνται στο εσωτερικό του συνθήκες χαμηλής πίεσης μέσω αντλίας κενού (Leroy Somer), με κατάλληλο μονωμένο κλειστό σύστημα σωληνώσεων που προσαρτώνται στο κελί. Οι συνθήκες πίεσης αυτές φτάνουν ως και 1 mbar.

Προκειμένου να παρατηρηθούν τα αποτελέσματα των πειραμάτων κατά την αλληλεπίδραση της φωτεινής ακτινοβολίας με το υπόστρωμα του δότη, και συνεπώς τη μεταφορά του εκάστοτε υλικού στο υπόστρωμα του αποδέκτη, χρησιμοποιείται CCD κάμερα, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 25. Αναλυτικότερα, ένας αχρωματικός φακός και η κάμερα τοποθετούνται κατά μήκος του άξονα διάδοσης της δέσμης, ενώ ταυτόχρονα η λάμπα αλογόνου, κατασκευαστικού μοντέλου QTH10 από την εταιρία Thorlabs φωτίζει το υπόστρωμα του δότη. Μέσω κατόπτρου, το φως προσπίπτει στο κελί και μέσω ανάκλασης επάνω στην επιφάνεια του δότη, η φωτεινή δέσμη ακολουθεί την αντίθετη κατεύθυνση και διερχόμενη από το κάτοπτρο φτάνει στην κάμερα.

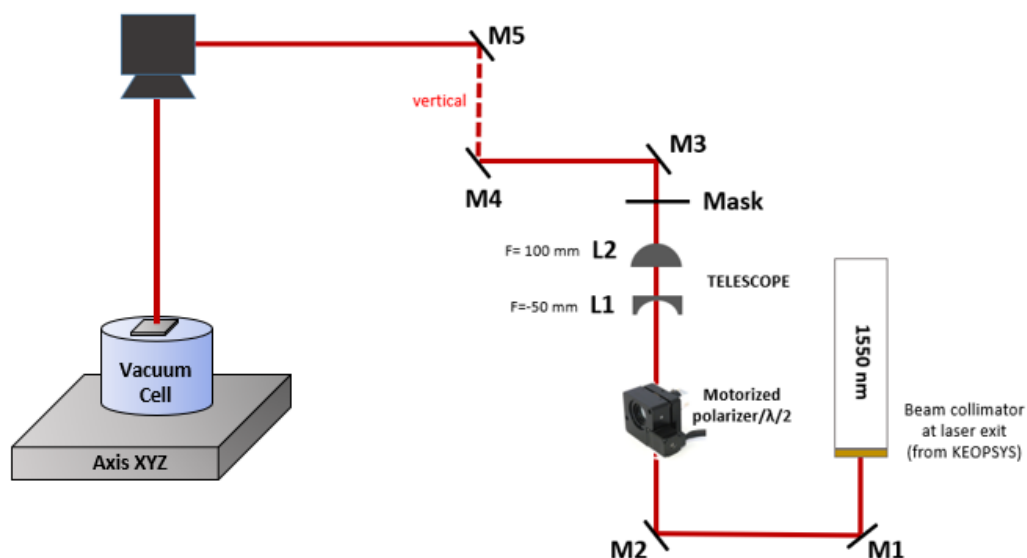


Εικόνα 25: Πραγματική εικόνα της διάταξης LIFT στα 532 nm



Εικόνα 26: Απεικόνιση του κελιού κενού που χρησιμοποιήθηκε στη διάταξη με LASER μήκους κύματος ίσου με 532 nm

3.2 Διάταξη για LIFT και LIBT 1550 nm



Εικόνα 27: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για LIFT και LIBT με μήκος κύματος πηγής LASER 1550 nm

Η σχηματική αναπαράσταση της δεύτερης πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στην Εικόνα 27. Αναλυτικότερα, η πηγή LASER σε αυτή τη διάταξη εκπέμπει στο υπέρυθρο και συγκεκριμένα σε μήκος κύματος 1550 nm (μοντέλο PEFL-M01-RP-150-006-001-1550-T0-ET0-PM12D-C1 της εταιρίας Keopsys (Lumibird Group)). Το συγκεκριμένο LASER έχει προσμίξεις ερβίου (erbium doped fiber LASER) ενώ η δέσμη κατευθύνεται στα οπτικά μέσα μέσω οπτικής ίνας. Η διάταξη αυτή χρησιμοποιεί περιστρεφόμενο πολωτή και πλακίδιο μεταβολής της πόλωση των συνιστωσών της ακτινοβολίας κατά π (πλακίδιο $\lambda/2$). Ακόμα, όπως και στη διάταξη των Εικόνων 27 και 30, η δέσμη μεγεθύνεται και παραλληλοποιείται μέσω τηλεσκοπικής διάταξης, όπου χρησιμοποιείται αποκλίνων φακός εστιακής απόστασης

-50 mm και συγκλίνων εστιακής απόστασης 100 mm, συνεπώς η μεγέθυνση (βάσει της σχέσης 3.1.1) ισούται με 2.

Για τους λόγους που αναφέρθηκαν στην ενότητα 3.1, η δέσμη διέρχεται μέσα από μάσκα τετραγωνικής διατομής, εξασφαλίζοντας ομοιόμορφη κατανομή της ενέργειας και ρυθμίζοντας το σχήμα και μέγεθος του παλμού. Μέσω κατόπτρων κατευθύνεται σε γαλβανομετρικό σύστημα κατόπτρων με σκοπό τη σάρωση του δείγματος, παρέχοντας τη δυνατότητα ταχείας και εντοπισμένης ακτινοβολίας. Τέλος, η δέσμη διέρχεται από φακό τύπου F-Theta, ο οποίος παρέχει τη δυνατότητα εστίασης ολόκληρου του μετώπου της δέσμης κατακόρυφα και στο ίδιο επίπεδο. Προκειμένου να παρατηρηθούν τα αποτελέσματα των πειραμάτων και στο σύστημα αυτό χρησιμοποιείται CCD, τοποθετημένη κατά μήκος του άξονα διάδοσης της δέσμης, ενώ ταυτόχρονα μία λάμπα, ρυθμιζόμενης έντασης φωτός, φωτίζει το υπόστρωμα του δότη.

Και στη διάταξη αυτή τα υποστρώματα του δότη και του αποδέκτη τοποθετούνται σε κατάλληλη βάση, η οποία συνδέεται με την αντλία κενού ώστε να επιτυγχάνεται μεταφορά σε συνθήκες χαμηλής πίεσης και βρίσκεται πάνω σε βηματικούς κινητήρες. Έτσι, μέσω των βηματικών κινητήρων της εταιρίας STANDA είναι εφικτή η κίνηση των υποστρωμάτων του δότη και στους τρεις άξονες.

3.3 Μέθοδοι χαρακτηρισμού υλικών

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, αξιοποιήθηκαν ορισμένες μέθοδοι χαρακτηρισμού των μεταφερόμενων, με την τεχνική εμπρόσθιας μεταφοράς με LASER (LIFT), δομών, με στόχο την επιλογή των βέλτιστων συνθηκών μεταφοράς αυτών. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε η οπτική μικροσκοπία για την πρώτη παρατήρηση του σχήματος, μεγέθους και ποιότητας των μεταφερόμενων pixel υλικού. Στη συνέχεια, τα μεταφερόμενα στα επιλεγμένα υποστρώματα pixel, μελετήθηκαν μέσω μικροσκοπίας σάρωσης με δέσμη ηλεκτρονίων (Scanning Electron Microscopy - SEM), προκειμένου να απεικονισθεί λεπτομερώς η δομή τους (και να εντοπισθούν οι ατέλειες σε αυτή). Τέλος, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος φασματοσκοπίας RAMAN, που αποτελεί μέθοδο μη-ελαστικής σκέδασης φωτός, ώστε μέσω της καταγραφής της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας συναρτήσει της συχνότητας, να αναζητηθούν οι χαρακτηριστικές κορυφές που αντιστοιχούν σε κάθε υλικό (που παρουσιάστηκαν και ερμηνεύθηκαν στο Κεφάλαιο 2 και συγκεκριμένα στις ενότητες 2.2.1, 2.3.1 και 2.4.1) και συνεπώς να μελετηθούν οι δονητικοί ενεργειακοί τρόποι του εκάστοτε δείγματος.

3.3.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης – SEM

Για τις μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης χρησιμοποιήθηκε το μικροσκόπιο εκπομπής πεδίου FEI NovaSEM 230A με δυνατότητα μεγέθυνσης μεγαλύτερη του 106x. Για τη λήψη των εικόνων χρησιμοποιήθηκε ο ανιχνευτής Everhard-Thornley detector (ETD) για μικρές μεγεθύνσεις (scale bar 1 μm), ενώ για

υψηλής ευκρίνειας εικόνες χρησιμοποιήθηκε ο ανιχνευτής Through-Lens Detector (TLD).

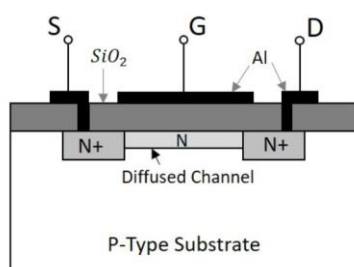
3.3.2 Φασματοσκοπία Raman

Για τις μετρήσεις φασματοσκοπίας Raman, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν στο Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών Δημόκριτος, χρησιμοποιήθηκε μία πηγή LASER ιόντων αργού, μήκους κύματος ίσου με 514.53 nm και ακρίβεια φασματοφωτόμετρου 0.6 cm^{-1} . Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε αποτελούνταν και από οπτικό μικροσκόπιο και αντικειμενικούς φακούς μεγέθυνσης 10x, 40x, 50x και 100x ώστε τελικά να επιτυγχάνεται η εστίαση της δέσμης σε διαμέτρους 10 μm , 2.5 μm , 2 μm και 1 μm αντίστοιχα.

3.3.3 Τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (FET)

Στην παρούσα διπλωματική εργασία στόχος ήταν και ο υπολογισμός της ευκινήσιας φορέων στην περίπτωση του γραφενίου. Προκειμένου να πραγματοποιηθεί ο χαρακτηρισμός αυτός, σχηματίστηκε κανάλι γραφενίου επάνω σε τρανζίστορ επίδρασης πεδίου. Στην ενότητα αυτή θα πραγματοποιηθεί συνοπτική αναφορά στο τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (Field Effect Transistor, FET), δίνοντας έμφαση στο τρανζίστορ επίδρασης πεδίου με κανάλι γραφενίου (Graphene Field Effect Transistor, GFET)

3.3.3.1 Αρχή λειτουργίας

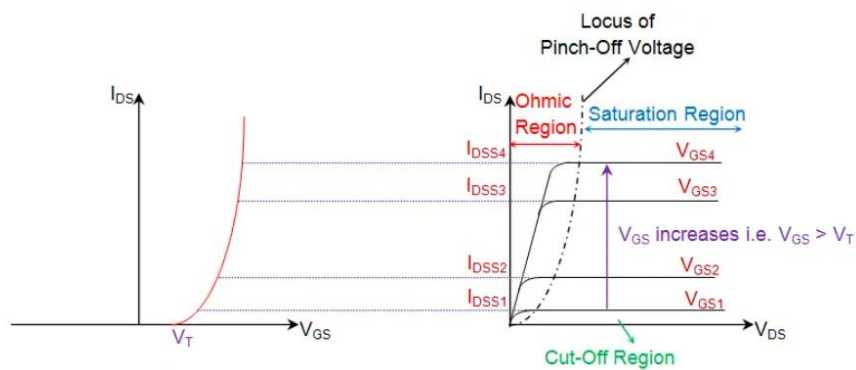


Εικόνα 28: Δομή ενός n-καναλιού MOSFET [77]

Τα τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (Field Effect Transistors - FETs) θεωρούνται βασικά δομικά στοιχεία των ηλεκτρονικών κυκλωμάτων. Στις διατάξεις αυτές η αγωγιμότητα (ή αντίσταση) μεταξύ δύο ακροδεκτών καθορίζεται από το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο (τάση) που εφαρμόζεται στον τρίτο ακροδέκτη. Μία χαρακτηριστική κατηγορία FET, που χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα εργασία, είναι τα τρανζίστορ επίδρασης πεδίου μετάλλου-οξειδίου-ημιαγωγού (Metal-Oxide-Semiconductor FET, MOSFET), που στηρίζονται στη διεύθυνση ενός πεδίου σε έναν ημιαγωγό και την επίδραση που έχει αυτή η διεύθυνση (Εικόνα 28). Η λειτουργία τους βασίζεται μοντέλο ενός πυκνωτή παράλληλων πλακών. Η ροή του ρεύματος ρυθμίζεται από ένα τρίτο μεταλλικό

ηλεκτρόδιο που ονομάζεται πύλη, το οποίο διαχωρίζεται από ένα ημιαγωγίμο κανάλι μέσω ενός ηλεκτρικά μονωτικού υλικού. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 28, μία τυπική διάταξη ενός MOSFET με κανάλι τύπου n, απαρτίζεται από την πηγή (Source-S), τον υποδοχέα (Drain-D), την πύλη (Gate-G) και το υπόστρωμα (Bulk-B).

Σε ένα MOSFET υπάρχουν δύο τύποι χαρακτηριστικών καμπύλων. Όταν εφαρμόζεται σταθερή διαφορά δυναμικού μεταξύ της πηγής και του υποδοχέα (V_{DS}) και μεταβάλλεται η τιμή της εφαρμοζόμενης τάσης στην πύλη, τότε η γραφική παράσταση του ρεύματος που διαρρέει την πηγή και τον υποδοχέα (I_{DS}) σε συνάρτηση της μεταβαλλόμενης τάσης στην πύλη, ονομάζεται καμπύλη μεταφοράς (Transfer curve). Αντιστοίχως, στην περίπτωση που εφαρμόζεται σταθερή τάση στην πύλη και μεταβαλλόμενη διαφορά δυναμικού μεταξύ πηγής και υποδοχέα, η καμπύλη του ρεύματος που διαρρέει την πηγή και τον υποδοχέα σε συνάρτηση της μεταβαλλόμενης τάσης μεταξύ τους ονομάζεται καμπύλη εξόδου (Output curve). Από την καμπύλη μεταφοράς μπορεί να υπολογιστεί και η ευκινησία των φορέων σε ένα τρανζίστορ.



Εικόνα 29: MOSFET n-καναλιού τύπου ενίσχυσης. Στο αριστερό μέρος της εικόνας φαίνεται η Transfer χαρακτηριστική ενώ στο δεξί η Output χαρακτηριστική [78]

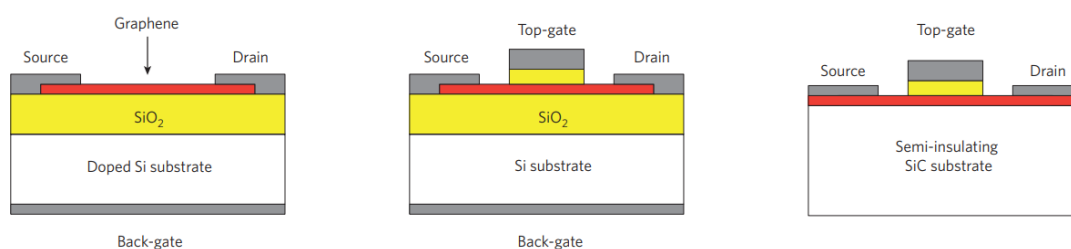
Υπολογισμός ευκινησίας φορέων

Η ευκινησία των φορέων μπορεί να υπολογιστεί στην περιοχή κορεσμού (Εικόνα 29, Saturation Region), μέσα από την κλίση του γραμμικού μέρους της χαρακτηριστικής καμπύλης μεταφοράς (transfer curve) $|I_{DS}|^{1/2}$, ως συνάρτηση της V_{GS} , μέσω της σχέσης 3.3.3.1.1.

$$\mu = \frac{2L}{w} \frac{1}{C_i} \left(\frac{\partial I_{DS}^{1/2}}{\partial V_{GS}} \right)_{V_{DS}} \quad (3.3.3.1.1)$$

Όπου L και w το μήκος και πλάτος του καναλιού αντίστοιχα, C_i η χωρητικότητα του πυκνωτή MOS (με $C_i = \epsilon \epsilon_0 \frac{A}{d}$, με ϵ τη διηλεκτρική σταθερά του μονωτικού υλικού π.χ. SiO_2 , A το εμβαδόν της επιφάνεια του καναλιού και d την απόσταση μεταξύ της πύλης και του καναλιού).

3.3.3.2 FET με κανάλι γραφενίου (GFET)

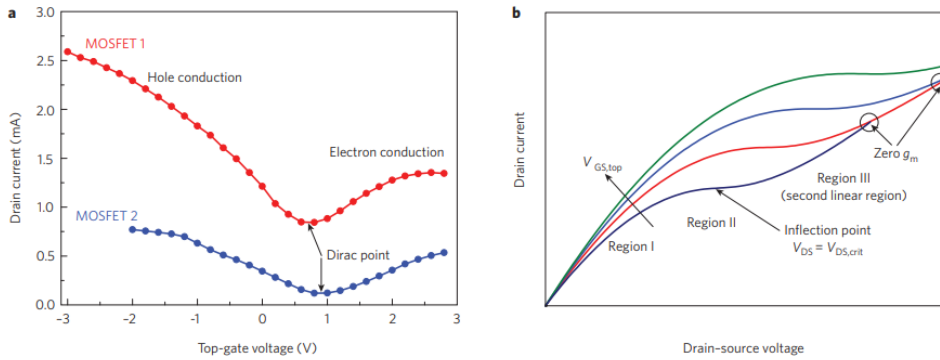


Εικόνα 30: Τύποι MOSFET με κανάλι γραφενίου [79]

Σε εφαρμογές μεγάλης ταχύτητας, τα FET οφείλουν να αποκρίνονται ταχύτατα σε διαφορετικές τιμές της εφαρμοζόμενης τάσης στην πύλη. Κάτι τέτοιο απαιτεί μικρών διαστάσεων πύλες και μεγάλες ταχύτητες φορέων στο κανάλι. Ωστόσο τα FET μικρών πυλών παρουσιάζουν υποβαθμισμένα φαινόμενα ηλεκτροστατικής καθώς και άλλα προβλήματα όπως το DIBL (Drain-Induced barrier lowering), roll-off της τάσης κατωφλίου κτλ.. Η δυνατότητα χρήσης καναλιού πάχους ενός ατομικού επιπέδου είναι ίσως το πιο ελκυστικό χαρακτηριστικό του γραφενίου στη ενσωμάτωσή του σε MOSFET ((Schwierz, 2010) [79]).

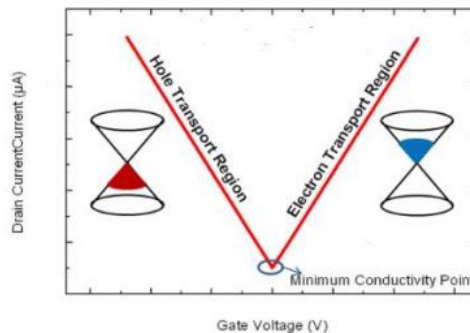
Λόγω του ότι το γραφένιο έχει ημιμεταλλική συμπεριφορά και μηδενικό ενεργειακό διάκενο, με τις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας να αγγίζουν η μία την άλλη στο λεγόμενο σημείο Dirac (όπως προαναφέρθηκε στην ενότητα 2.2.1), δημιουργεί αμφίπολα τρανζίστορ επίδρασης πεδίου, με καμπύλες μεταφοράς σχήματος V, που κυριαρχούνται από μια p-διακλάδωση (p-branch) σε αρνητική τάση και αγωγιμότητα τύπου n σε θετική τάση πύλης. Όταν το επίπεδο Fermi μετατοπίζεται στο ανώτερο μισό του κώνου Dirac, με επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου (ή χημικού ντοπαρίσματος), τα ηλεκτρόνια γίνονται οι κύριοι φορείς αγωγιμότητας στο γραφένιο και διεξάγουν ρεύμα υπό κατάλληλες τάσεις πόλωσης. Από την άλλη πλευρά, εάν η κατεύθυνση του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου αντιστραφεί, το επίπεδο Fermi μετατοπίζεται στο κάτω μισό του κώνου Dirac και οι κύριοι φορείς γίνονται οπές. Στο σημείο Dirac, εξακολουθούν να υπάρχουν ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών που σταματούν το FET γραφενίου από το να απενεργοποιηθεί. Το γεγονός ότι το γραφένιο επιτρέπει τόσο τα ηλεκτρόνια όσο και τις οπές ως κύριους φορείς, οδηγούν στη λεγόμενη αμφίπολη ιδιότητα αγωγιμότητας του GFET.

Επειδή, όπως προαναφέρθηκε, το χάσμα των ενεργειακών ζωνών είναι μηδενικό, οι συσκευές με κανάλια από γραφένιο μεγάλης επιφάνειας δεν μπορούν να απενεργοποιηθούν και επομένως δεν είναι κατάλληλες για λογικές εφαρμογές. Ωστόσο, η δομή της ζώνης του γραφενίου μπορεί να τροποποιηθεί, ενώ ακόμα είναι δυνατόν να ανοίχθει ένα ενεργειακό χάσμα με τρεις τρόπους. Αρχικά, περιορίζοντας το γραφένιο μεγάλης επιφάνειας σε μία διάσταση, για να σχηματιστούν νανοταινίες γραφενίου, έπειτα με την πόλωση του διστρωματικού γραφενίου και τέλος με την εφαρμογή τάσης στο γραφένιο ((Schwierz, 2010) [79]).



Εικόνα 31: Χαρακτηριστικές καμπύλες σε GFET (a) Καμπύλη μεταφοράς – Transfer Curve για δύο GFET με λόγους I_{on-off} 3 (MOSFET 1) και 7 (MOSFET 2) αντίστοιχα. (b) Καμπύλη εξόδου – Output Curve για διαφορετικές τιμές της εφαρμοζόμενης τάσης στην πύλη (η τιμή της V_{GS} αυξάνεται κατά τη μετάβαση από τη μπλε καμπύλη στην πράσινη) [79]

Η βασική διάταξη ενός τρανζίστορ με κανάλι γραφενίου (Graphene-FET, GFET) απαρτίζεται από τρεις ακροδέκτες (Εικόνα 30). Αποτελείται, όπως και το συμβατικό FET, από μια πηγή, τον υποδοχέα και μια άνω ή πίσω πύλη. Σε αντίθεση με ένα τρανζίστορ που έχει βάση το πυρίτιο, το GFET διαθέτει ένα λεπτό κανάλι γραφενίου, πάχους ως και δεκάδων μικρομέτρων, μεταξύ των μεταλλικών ηλεκτροδίων πηγής και υποδοχέα. Τα τρανζίστορ γραφενίου μεγάλης επιφάνειας έχουν χαρακτηριστικές καμπύλες μεταφοράς, της μορφής που παρουσιάζεται στην Εικόνα 31 (a). Η πυκνότητα και ο τύπος του φορέων (ηλεκτρόνια ή οπές) στο κανάλι διέπεται από τις διαφορές δυναμικού μεταξύ του καναλιού και των πυλών (άνω πύλη ή/και πίσω πύλης). Μεγάλες θετικές τάσεις πύλης προάγουν τη συσσώρευση ηλεκτρονίων στο κανάλι (κανάλι τύπου n) ενώ μεγάλες αρνητικές τάσεις πύλης οδηγούν σε κανάλι τύπου p. Αυτή η συμπεριφορά οδηγεί στην εμφάνιση δύο κλάδων των χαρακτηριστικών μεταφοράς που διαχωρίζονται από το σημείο Dirac (ή αλλιώς σημείο ουδετερότητας φορτίου – charge neutrality point). Το σημείο αυτό, θεωρητικά, αντιστοιχεί σε τάση πύλης ίση με 0 V. Στο σημείο Dirac, τόσο η πυκνότητα καταστάσεων όσο και η εγγενής συγκέντρωση φορέων είναι θεωρητικά μηδενική, με αποτέλεσμα σε αυτό να εμφανίζεται το ελάχιστο της αγωγιμότητας (Εικόνα 32). Ωστόσο, σε πειραματικές μετρήσεις υπάρχει μια εγγενής συγκέντρωση φορέων φορτίου ακόμη και στο σημείο ουδετερότητας φορτίου, μετατοπίζοντας το σημείο Dirac της χαρακτηριστικής καμπύλης μεταφοράς σε ένα GFET προς τα δεξιά. Αυτό έχει αποδοθεί σε προσμίξεις φορτίου που προέρχονται από το τραχύ SiO_2 και την κυμάτωση (στη βιβλιογραφία συναντάται ως rippling) του γραφενίου.



Εικόνα 32: Καμπύλη μεταφοράς σε GFET [80]

Οι τιμές τάσης πύλης που είναι μεγαλύτερες από την τάση του σημείου Dirac, $V_G > V_{Dirac}$, αντιστοιχούν σε περιοχή μεταφοράς ηλεκτρονίων, τη δεξιά πλευρά των χαρακτηριστικών μεταφοράς όπου το επίπεδο Fermi βρίσκεται στη ζώνη αγωγιμότητας, ενώ για $V_G < V_{Dirac}$, αναφερόμαστε στην περιοχή οπών, όπου η στάθμη Fermi βρίσκεται στη ζώνη σθένους. Η τάση Dirac είναι ουσιαστικά σε αναλογία με την τάση επιπέδων ζωνών σε συμβατικά MOSFET. Μακριά από το σημείο Dirac το ρεύμα αποστράγγισης (στη βιβλιογραφία αναφέρεται ως drain current) είναι υψηλότερο λόγω της διαθεσιμότητας φορέων, αλλά κοντά στο σημείο Dirac είναι πολύ χαμηλό αλλά μη μηδενικό. Αυτή η ελάχιστη αγωγιμότητα οφείλεται σε ένα υπόλοιπο θερμικής κατανομής των φορέων και στις χωρικές διακυμάνσεις της ενέργειας στο σημείο Dirac.

Η θέση του σημείου Dirac εξαρτάται από διάφορους παράγοντες. Αρχικά, από τη διαφορά μεταξύ των συναρτήσεων έργων εξόδου της πύλης και του γραφενίου, τον τύπο και την πυκνότητα των φορτίων στις διεπιφάνειες στην κορυφή και στον πυθμένα του καναλιού, καθώς και από τυχόν προσμίξεις του γραφενίου ((Schwierz, 2010) [79])). Οι καμπύλες εξόδου σε GFET παρουσιάζουν είτε γραμμική συμπεριφορά χωρίς κορεσμό είτε ασθενή κορεσμό (Εικόνα 31 (b)).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΔΙΣΔΙΑΣΤΑΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΗ ΕΥΚΙΝΗΣΙΑΣ ΦΟΡΕΩΝ ΣΕ GFET

4.1 Εισαγωγή

Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία πραγματεύεται τη μεταφορά δισδιάστατων υλικών, από δεδομένα υποστρώματα τους δότες, μέσω των τεχνικών επαγόμενης μεταφοράς με LASER (LASER Induced Transfer) καθώς και τη μελέτη της δομής και ποιότητάς τους μέσω των τεχνικών χαρακτηρισμού που αναφέρθηκαν στην ενότητα 3.4. Αναλυτικότερα, τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι το γραφένιο (σε συντομογραφία Gr), όπου η μεταφορά του πραγματοποιήθηκε τόσο από υπόστρωμα ανάπτυξης Χαλκού όσο και από Νικέλιο, η ετεροδομή γραφενίου και εξαγωνικού νιτριδίου του βορίου (Gr/hBN) καθώς και η ετεροδομή hBN/Gr και τέλος το δισουλφίδιο του Βολφραμίου (WS_2). Στο κεφάλαιο αυτό θα αναλυθεί η διαδικασία της μεταφοράς των υλικών, καθώς και του τρόπου που αυτά κατασκευάστηκαν, ξεκινώντας από μεταφερόμενα εικονοστοιχεία μεγέθους της τάξης των 50-80 μm ως και συστοιχία αυτών σε μεγαλύτερη κλίμακα (έως και 405x90 μm^2). Ακόμα, θα παρουσιασθεί η μεταφορά συστοιχίας pixel γραφενίου μέσω της τεχνικής LIFT σε υπόστρωμα ενός τρανζίστορ επίδρασης πεδίου, προκειμένου να σχηματισθεί το κανάλι της διάταξης αυτής και να μετρηθεί η ευκινησία των φορέων στο γραφένιο.

4.2 Μεταφορά της ετεροδομής hBN/Gr μέσω των τεχνικών LIFT και LIBT

Η τεχνική LIFT, όπως αναφέρθηκε αναλυτικά στις ενότητες 1.6 ως 1.7, αποτελεί μία ψηφιακή μέθοδο εκτύπωσης πληθώρας υλικών από δεδομένα υποστρώματα, τους δότες, σε κατάλληλα επιλεγμένα ανάλογα με το είδος της εφαρμογής υποστρώματα, τους αποδέκτες. Όσον αφορά τις ετεροδομές δισδιάστατων υλικών στον ίδιο δότη, η βιβλιογραφία είναι περιορισμένη και συνεπώς η μεταφορά τους με LIFT αποτελεί ένα ενδιαφέρον ερευνητικά αντικείμενο μελέτης. Μία ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα ετεροδομή δισδιάστατων υλικών είναι εκείνη που αποτελείται από ένα μονοστρωματικό φύλλο εξαγωνικού νιτριδίου του Βορίου (hBN) στην κορυφή του οποίου βρίσκεται ένα μονοστρωματικό φύλλο γραφενίου ((Dean, 2012) [85]).

Η βελτίωση της ποιότητας των δειγμάτων γραφενίου είναι απαραίτητη για την πλήρη κατανόηση και αξιοποίηση των ηλεκτρονικών του ιδιοτήτων. Επιπρόσθετα, η ποιότητα του γραφενίου πάνω σε υπόστρωμα SiO_2 , που χρησιμοποιείται συχνά ως υπόστρωμα αποδέκτη κατά τη μεταφορά με LIFT, περιορίζεται από τη σκέδαση από φορτισμένες επιφανειακές καταστάσεις και προσμίξεις, την τραχύτητα της επιφάνειας του υποστρώματος καθώς και τα οπτικά φωνόνια της επιφάνειας του SiO_2 ((Dean, 2012) [85]). Ενώ η εναπόθεση του γραφενίου πάνω από το υπόστρωμα οδηγεί σε σημαντική βελτίωση της ποιότητας της εκάστοτε διάταξης, η γεωμετρία αυτή επιβάλλει σοβαρούς

περιορισμούς στην αρχιτεκτονική και τη λειτουργικότητά της. Ως εκ τούτου, υπάρχει αυξανόμενη ανάγκη για τον εντοπισμό διηλεκτρικών που επιτρέπουν τη λειτουργικότητα μιας γεωμετρίας υποστηριζόμενης στο υπόστρωμα, διατηρώντας παράλληλα την ποιότητα που επιτυγχάνεται μετά τη μεταφορά ((Dean, 2012) [85]). Άλλα τρισδιάστατα μονωτικά υποστρώματα που έχουν εξεταστεί εμφανίζουν επίσης τα ίδια επιφανειακά επαγόμενα φαινόμενα που περιορίζουν την κινητικότητα των φορέων ((Lafkioti, 2010) [86]). Για το λόγο αυτό το hBN είναι ένα ελκυστικό διηλεκτρικό υπόστρωμα για χρήση σε βελτιωμένες διατάξεις με βάση το γραφένιο. Λόγω του ισχυρού, εντός του επιπέδου, ιοντικού δεσμού της επίπεδης εξαγωνικής δομής του πλέγματος, το hBN είναι σχετικά αδρανές και απαλλαγμένο από δεσμούς ή παγίδες επιφανειακού φορτίου ((Dean, 2012) [85]). Επιπλέον, η ατομικά επίπεδη επιφάνεια δύναται να καταστείλει τον κυματισμό στο γραφένιο, που έχει αποδειχθεί ότι προσαρμόζεται μηχανικά τόσο σε κυματοειδή όσο και σε επίπεδα υποστρώματα ((Dean, 2012) [85]). Οι διηλεκτρικές ιδιότητες του hBN [σχετική διηλεκτρική σταθερά $\epsilon=3-4$ και πυκνότητα ρεύματος διαρροής, στην περίπτωση ενός μόνο στρώματος υλικού, περίπου ίση με 10^2 A/cm² για τιμές εφαρμοζόμενης τάσης στην πύλη μικρότερες ή ίσες από 0.7 V ((Knobloch, 2021) [60])] είναι παρόμοιες με εκείνες του SiO₂ [σχετική διηλεκτρική σταθερά $\epsilon=3.9$ και ρεύμα διαρροής για πάχος μικρότερο από 2 nm ίσο με 1 A/cm² για τάση πύλης ίση με 1 V ((Robertson, 2004) [88])], επιτρέποντας τη χρήση του ως εναλλακτικού διηλεκτρικού πύλης χωρίς απώλεια λειτουργικότητας ((Young, 2010) [87]). Επιπλέον, οι επιφανειακοί οπτικοί τρόποι φωνονίων του hBN έχουν ενέργειες δύο φορές μεγαλύτερες από παρόμοιους τρόπους στο SiO₂, γεγονός που υποδηλώνει τη δυνατότητα βελτίωσης της απόδοσης των διατάξεων γραφενίου με βάση το hBN σε υψηλές θερμοκρασίες και υψηλά ηλεκτρικά πεδία σε σχέση με εκείνες που χρησιμοποιούν τυπικές στοιβές οξειδίου/γραφενίου ((Dean, 2012) [85]).

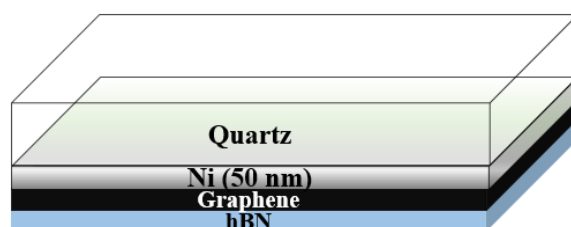
Στην ενότητα αυτή θα αναλυθεί ο τρόπος με τον οποίο κατασκευάστηκαν τα υποστρώματα των δοτών και των αποδεκτών που χρησιμοποιήθηκαν, θα ερμηνευθεί η επιλογή των βέλτιστων συνθηκών μεταφοράς (όπως αυτές προκύπτουν από την εξέταση ορισμένων παραμέτρων κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων) και θα παρουσιαστούν τα πειραματικά αποτελέσματα των μεταφορών με τις τεχνικές LIFT και LIBT.

4.2.1 Προετοιμασία των υλικών

Το υπόστρωμα του δότη προετοιμάστηκε από την εταιρία Graphenea.co και συγκεκριμένα αποτελείται από στρώμα χαλαζία, Quartz, Νικέλιο (Ni) πάχους 50 nm, μονοστρωματικού φύλλου γραφενίου και τέλος μονοστρωματικού φύλλου hBN στην κορυφή (συστοιχία Quartz/Ni(50 nm)/Graphene/hBN) (Εικόνα 33). Λόγω της διαπερατότητας του Quartz στο μήκος κύματος του LASER των πειραματικών διατάξεων (τόσο στα 532 nm όσο στα 1550 nm), το υλικό αυτό επιλέχθηκε ως υπόστρωμα στη συστοιχία του δότη που χρησιμοποιήθηκε. Το μονοστρωματικό γραφένιο και hBN αρχικά αναπτύχθηκε πάνω σε υπόστρωμα χαλκού, μέσω της τεχνικής χημικής εναπόθεσης από ατμό (Chemical Vapor Deposition CVD), που

αναλύθηκε στο Κεφάλαιο 2, ενώ το φιλμ του Νικελίου εναποτέθηκε μέσω της τεχνικής του «sputtering». Στη συνέχεια ο χαλκός απομακρύνθηκε με χημικό τρόπο και η ετεροδομή μεταφέρθηκε επάνω στο υπόστρωμα Quartz/Ni(50 nm).

Καθώς, όπως προαναφέρθηκε, το Quartz είναι διαφανές ως προς την προσπίπτουσα ακτινοβολία, με διαπερατότητα ίση με 1 ((Malitson, 1965) [89]), η δέσμη του LASER το διαπερνά και «συναντά» το μεταλλικό υπόστρωμα του Ni, το οποίο αποτελεί το DRL (όπως αυτό αναλύθηκε στην Ενότητα 1.6.2). Το Ni επιλέχθηκε ως DRL λόγω της πλήρης απορρόφησης της ακτινοβολίας στα επιλεγμένα μήκη κύματος των πειραματικών διατάξεων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία από τα πρώτα μόλις 10 nm ((Johnson, 1974) [90]). Συνεπώς, το πάχος των 50 nm είναι ικανοποιητικό για να αποφευχθεί η «έξοδος» των φωτονίων της δέσμης από αυτό και η κατεύθυνσή τους προς τα στρώματα των δισδιάστατων υλικών της ετεροδομής. Αφού απορροφηθεί η ενέργεια της προσπίπτουσας δέσμης από το DRL, προσφέρεται για τη μεταφορά της ετεροδομής στο επιλεγμένο υπόστρωμα ((Johnson, 1974) [90]).



Εικόνα 33: Σχηματική απεικόνιση του υποστρώματος του δότη Quartz/Ni(50 nm)/Monolayer Graphene/Monolayer hBN

Στα πειράματα που θα παρουσιασθούν στις ακόλουθες υποενότητες τα υποστρώματα των αποδεκτών αποτελούνται από διοξείδιο του πυριτίου επάνω σε στρώμα πυριτίου (SiO₂/Si), συνολικού πάχους περίπου ίσου με 400 μm. Το υπόστρωμα αυτό κατασκευάστηκε στον καθαρό χώρο του τμήματος Φυσικής ΕΜΠ. Όσον αφορά τα πειράματα με τη μέθοδο LIBT, χρησιμοποιήθηκαν και πάλι αποδέκτες SiO₂/Si αλλά πολύ μικρότερου πάχους, περίπου ίσου με 100 μm.

4.2.2 Παραμετρική ανάλυση και επιλογή βέλτιστων συνθηκών μεταφοράς

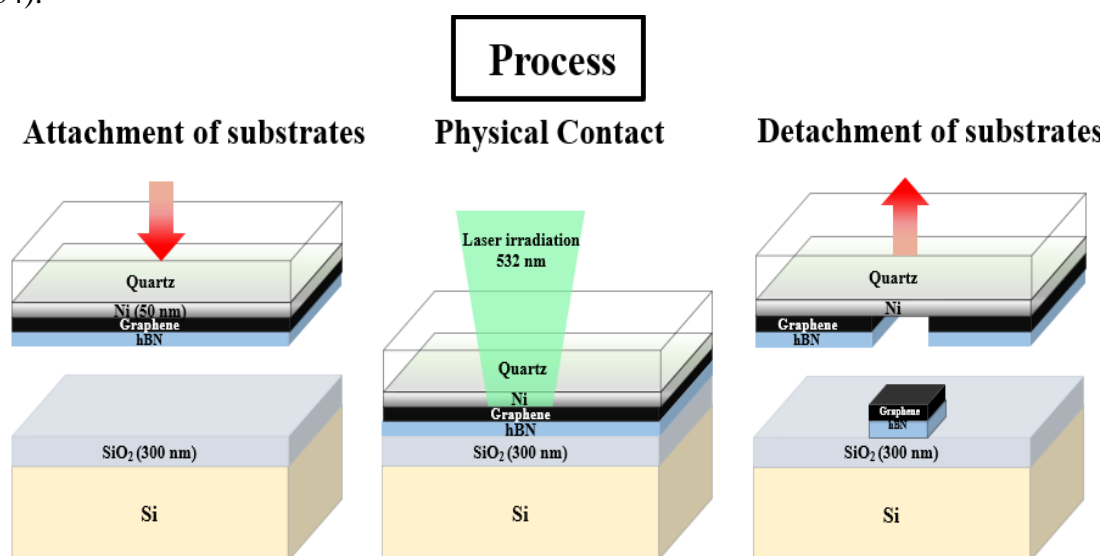
Προκειμένου να επιτευχθεί η βέλτιστη δυνατή ποιότητα μεταφερόμενων δομών με την τεχνική εμπρόσθιας μεταφοράς με LASER, είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός των παραμέτρων που θα εξετασθούν. Αναλυτικότερα, αυτές αφορούν την πυκνότητα ενέργειας (που στη βιβλιογραφία αναφέρεται ως fluence), δηλαδή την ενέργεια της δέσμης που φτάνει στο υλικό ανά μονάδα επιφάνειας (σε μονάδες μέτρησης $\frac{mJ}{cm^2}$), την απόσταση μεταξύ δότη και αποδέκτη καθώς και την πίεση μεταξύ της διεπιφάνειας του δότη με τον αποδέκτη ώστε να εξασφαλιστεί η φυσική επαφή μεταξύ των δύο στρωμάτων.

Αρχικά, η διάταξη που περιεγράφηκε στην ενότητα 3.1 τροποποιήθηκε κατάλληλα προκειμένου η επιθυμητή ακμή του μεταφερόμενου pixel της ετεροδομής (spot size)

να είναι περίπου ίση με 50 μm . Για το σκοπό αυτό η δέσμη μελετήθηκε μέσω αναλυτή της δέσμης, beam profiler, το οποίο είναι διαγνωστική συσκευή για τον χαρακτηρισμό δέσμης LASER, ικανή να μετρήσει ολόκληρο το οπτικό προφίλ της έντασής της. Η μάσκα τοποθετήθηκε σε απόσταση 2450 mm από τον αντικειμενικό φακό και η διατομή της ρυθμίστηκε στα $2.5 \times 2.5 \text{ mm}^2$. Επίσης, το πείραμα πραγματοποιείται σε συνθήκες απεικόνισης, δηλαδή στη θέση όπου το σχήμα του μεταφερόμενου υλικού είναι βέλτιστο συγκριτικά με τη μάσκα που χρησιμοποιήσαμε. Πιο συγκεκριμένα, η θέση στην οποία το τετραγωνικό σποτ του μεταφερόμενου υλικού είναι βέλτιστο (δηλαδή με όσο το δυνατό πιο αιχμηρές και ορθές γωνίες, ίσες και παράλληλες απέναντι πλευρές κτλ.) είναι το image plane (ενότητες 1.6.1 και 1.3.1). Σε πειράματα που γίνονται στην εστιακή απόσταση του αντικειμενικού φακού της διάταξης η δέσμη αποδομεί το υλικό στο σημείο του δότη όπου εκείνη ακτινοβολείται.

Στη συνέχεια, προτού πραγματοποιηθεί η μεταφορά του υλικού, γίνεται καθαρισμός του υποστρώματος του αποδέκτη με διάλυμα υπερκάθαρη αιθανόλη, περιεκτικότητας αιθανόλης 99% v/v και 1% v/v απιονισμένο νερό, τα υπολείμματα του οποίου απομακρύνονται μέσω στεγνώματος με αέριο άζωτο. Το βήμα αυτό είναι απαραίτητο καθώς λόγω της ευαισθησίας των διαστάσεων υλικών, οποιοσδήποτε ρυπογόνος παράγοντας (π.χ. σκόνη, τρίχα) ενδέχεται να επηρεάσει σημαντικά την ποιότητα των μεταφερόμενων δομών (εφόσον το υπόστρωμα του δότη θα έρθει σε επαφή με αυτό του αποδέκτη).

Έπειτα, το υπόστρωμα του αποδέκτη στερεώνεται στη μεταλλική επίπεδη βάση εντός του κελιού κενού και το υπόστρωμα του δότη τοποθετείται επάνω σε αυτό, με την πλευρά της ετεροδομής να είναι σε επαφή με το στρώμα του αποδέκτη. Το Quartz, όπως προαναφέρθηκε είναι διαπερατό από το μήκος κύματος της δέσμης, 532 nm, και έτσι κατά την ακτινοβολία η ενέργεια του παλμού απορροφάται από το Ni, με τελικό αποτέλεσμα την ώθηση του pixel υλικού από το υπόστρωμα του δότη σε αυτό του αποδέκτη (ο μηχανισμός αυτός αναλύθηκε λεπτομερώς στην ενότητα 1.6.2) (Εικόνα 34).



Εικόνα 34: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας μεταφοράς της ετεροδομής από το υπόστρωμα του δότη (συστοιχία Quartz/Ni(πάχους50 nm)/Graphene/hBN σε αυτό του αποδέκτη (SiO₂/Si) μέσω της τεχνικής LIFT. Αρχικά τα υποστρώματα των υλικών έρχονται σε επαφή (attachment of substrates) ενώ στη συνέχεια παλμική δέσμη LASER, μήκους κύματος 532 nm, αλληλεπιδρά με το Νικέλιο με τελικό αποτέλεσμα την ώθηση ενός pixel της ετεροδομής προς

το υπόστρωμα του αποδέκτη. Τέλος, τα υποστρώματα των υλικών διαχωρίζονται (*detachment of substrates*) και ελέγχονται τα αποτελέσματα της μεταφοράς των υλικών στο υπόστρωμα του αποδέκτη.

Όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 3, το κελί κενού, στη μεταλλική βάση (stage) του οποίου τοποθετούνται τα υποστρώματα των υλικών, βρίσκεται πάνω σε βηματικούς κινητήρες, για να εξασφαλισθεί η κίνησή του και στους τρεις άξονες (x,y,z), δίνοντας κατάλληλες εντολές μέσω προγράμματος στον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Προκειμένου να βρεθεί η θέση του image plane, μεταβαλλόταν κάθε φορά η θέση στον άξονα z (z-scan), κινώντας παράλληλα το stage στους υπόλοιπους δύο άξονες ώστε να είναι ευκολότερη η σύγκριση μεταξύ διαφορετικών συνθηκών σε μόλις ένα πείραμα (χωρίς δηλαδή να χρειαστεί να απομακρύνεται κάθε φορά το υπόστρωμα του δότη από αυτό του αποδέκτη). Ακόμα, προκειμένου να εντοπιστεί η βέλτιστη πυκνότητα ενέργειας, χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα LabView, περιστρεφόταν ο εξασθενητής της δέσμης (όπως αυτός περιγράφηκε στην ενότητα 3.1) με αποτέλεσμα να αλλάζει και η ενέργεια του παλμού που «φτάνει» στο υπόστρωμα του δότη.

Τα πειράματα πραγματοποιούνται σε συνθήκες χαμηλής πίεσης, καθώς εκεί αναμένονται τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα μεταφορών βάσει προηγούμενων πειραματικών αποτελεσμάτων της ερευνητικής ομάδας του εργαστηρίου της κ. Ζεργιώτη (ενδεικτικά στην εργασία των Papazoglou et al. [20] όπως φαίνεται στη βιβλιογραφία της παρούσας διπλωματικής εργασίας). Αναλυτικότερα, σε χαμηλές τιμές πίεσης η μεταφορά του υλικού στο υπόστρωμα του αποδέκτη είναι σχετικά ομαλή διαδικασία με καλή επαναληψιμότητα και λιγότερες ατέλειες. Ωστόσο, είναι απαραίτητη η παραμετρική μελέτη της σχέσης μεταξύ της πίεσης εντός του θαλάμου κενού και της ποιότητας και μορφής του μεταφερόμενου υλικού. Για το λόγο αυτό διεξήχθησαν αναλυτικά πειράματα, κατά τα οποία μεταβαλλόταν η πίεση του θαλάμου, «χαλαρώνοντας» και σφίγγοντας (αντίστοιχα) τη βαλβίδα της αντλίας κενού.

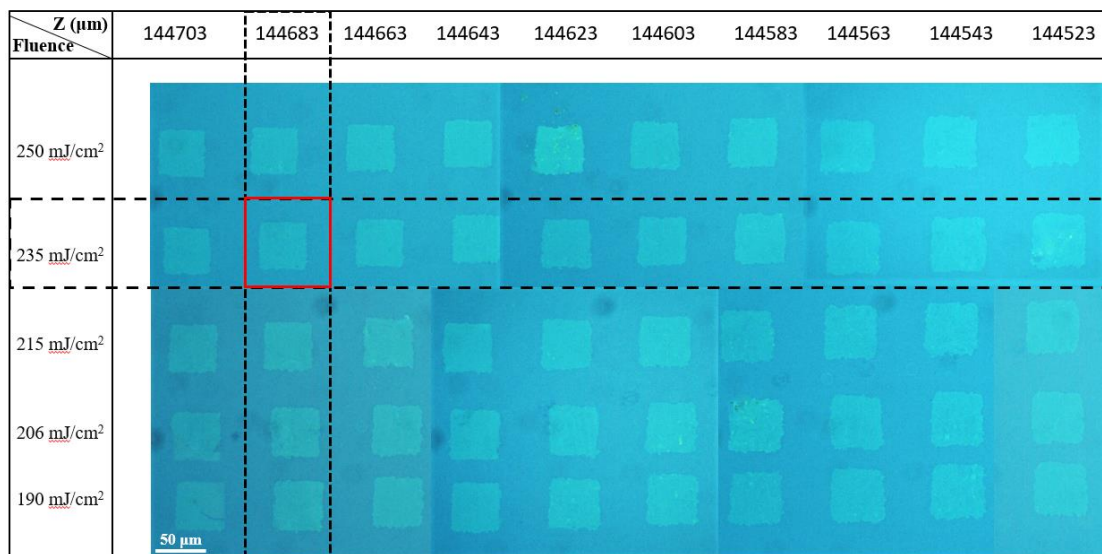
Αρχικά, το πρώτο βήμα είναι η διεξαγωγή πειραμάτων ώστε να βρεθεί η θέση του image plane και η βέλτιστη πυκνότητα ενέργειας της δέσμης. Αναλυτικότερα, με χρήση ενεργόμετρου, μετρήθηκε η ενέργεια της παλμικής ακτινοβολίας LASER για κάθε γωνία περιστροφής του εξασθενητή, προκειμένου να είναι δυνατός ο υπολογισμός της πυκνότητας ενέργειας σε mJ. Αφού γίνει η μέτρηση αυτή για κάθε γωνία, η πυκνότητα ενέργειας δίνεται από τη σχέση 4.2.2.1:

$$Fluence = \frac{Energy}{Spot Area} \text{ σε } \frac{mJ}{cm^2} \quad (4.2.2.1)$$

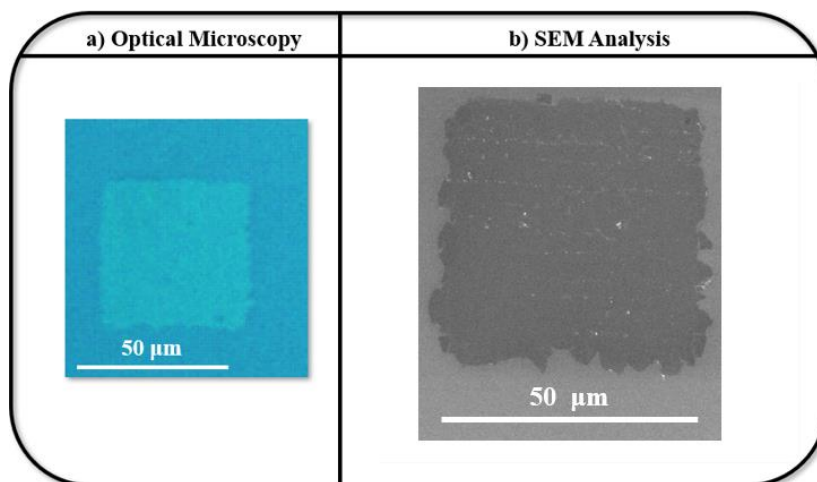
Όπου ως spot area αναφέρεται το εμβαδόν του σποτ της δέσμης (εφόσον το σχήμα του είναι τετραγωνικό με ακμή ίση με 50 μm το εμβαδόν του είναι ίσο με $25 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$).

Στη συνέχεια, για διαφορετικές τιμές πυκνότητας ενέργειας, από 190 έως περίπου 250 mJ/cm^2 , πραγματοποιήθηκε σάρωση κατά τον άξονα z, με βήμα ίσο με 20 μm για να βρεθεί ο συνδυασμός fluence και θέσης (image plane) με τον τρόπο που αναφέρθηκε παραπάνω. Στην Εικόνα 35 παρουσιάζονται οι συνδυασμοί πυκνότητας ενέργειας και θέσης στον άξονα z, όπως αυτές λήφθηκαν από οπτικό μικροσκόπιο, ενώ σε κόκκινο τετράγωνο πλαίσιο φαίνεται το βέλτιστο σχήμα του σποτ και συνεπώς ο συνδυασμός συνθηκών που επιλέχθηκε στα επόμενα πειράματα. Προκειμένου να μελετηθεί η ποιότητα του υλικού στην επιφάνεια του αποδέκτη, για τις βέλτιστες συνθήκες

πειράματος, χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Εικόνα 36 (b)). Το σποτ με τις πιο αιχμηρές ακμές και τις λιγότερες δυνατές ατέλειες (τσακίσεις, ρωγμές, αναδιπλώσεις κτλ.) αντιστοιχεί σε πυκνότητα ενέργειας ίση με $235 \frac{mJ}{cm^2}$. Το γεγονός ότι στο βέλτιστο μεταφερόμενο σποτ υλικού εντοπίζονται μαύρα στίγματα (Εικόνα 36 (b)) οφείλεται σε σωματίδια που υπήρχαν επάνω στην επιφάνεια του δότη και τελικώς παρασύρθηκαν κατά τη μεταφορά. Σε περιπτώσεις όπου είτε η ενέργεια ξεπερνούσε την τιμή των $300 \frac{mJ}{cm^2}$, είτε το z βρισκόταν κοντά στην εστιακή απόσταση του αντικειμενικού φακού, παρατηρείται αύξηση των ρωγμών κατά μήκος του pixel αλλά και των αναδιπλώσεων της ετεροδομής στις άκρες του σποτ, ενώ ακόμα εντοπίστηκαν σημεία καμένου υλικού και συνεπώς καταστροφής του, λόγω της αυξημένης ενέργειας παλμού. Ακόμα, στις περιπτώσεις αυτές μεταφέρονται και σωματίδια άλλων υλικών ενώ παράλληλα μπορεί να αλλοιωθεί και το υπόστρωμα του αποδέκτη.

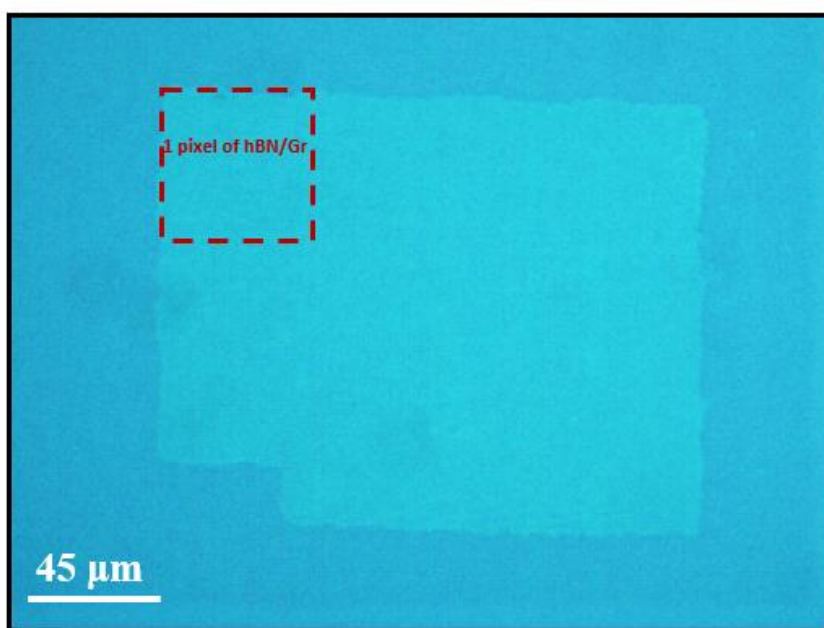


Εικόνα 35: Εύρεση βέλτιστων συνθηκών μεταφοράς της ετεροδομής hBN/Graphene σε υπόστρωμα SiO₂/Si. Ο καλύτερος συνδυασμός συνθηκών εντοπίζεται με κόκκινο πλαίσιο.



Εικόνα 36: Βέλτιστη συνθήκη μεταφοράς της ετεροδομής hBN/Graphene σε υπόστρωμα SiO₂/Si, a) Το σποτ σε μεγέθυνση όπως λήφθηκε από το οπτικό μικροσκόπιο, b) εικόνα του ίδιου σπότ από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

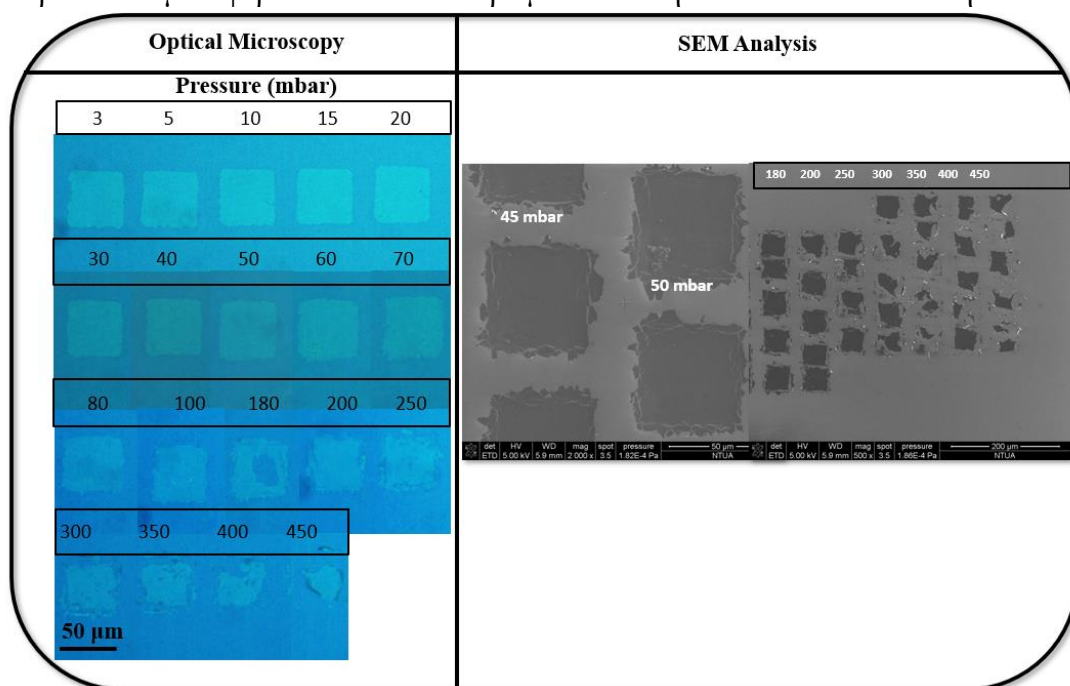
Συνεπώς, μετά το πέρας αυτού του πειράματος, έχει προσδιοριστεί η πυκνότητα της ενέργειας ενός μονού παλμού του LASER, που επιτρέπει την αποκόλληση της ετεροδομής από το υπόστρωμα δότη, ενώ παράλληλα εξασφαλίζει την καλύτερη δυνατή μεταφορά του στο υπόστρωμα SiO₂/Si. Σκοπός όμως της εργασίας αυτής είναι και η μεταφορά μεγαλύτερης επιφάνειας υλικού (αποτελούμενης δηλαδή από επιμέρους pixel υλικού, όπως αυτά της Εικόνας 36) ώστε η λογική που ακολουθείται να είναι εκείνη της ψηφιακής μεταφοράς. Η διαδικασία αυτή στηρίζεται στη λογική πως προκειμένου να μεταφερθεί μεγαλύτερη επιφάνεια ενός δισδιάστατου υλικού (ή ετεροδομής 2D υλικών αντίστοιχα), μπορούν να πραγματοποιηθούν πολλαπλές διαδοχικές εκτυπώσεις μοναδιαίων τμημάτων υλικού, των pixels, μέσω της τεχνικής LIFT. Μειώνοντας την απόσταση μεταξύ των διαδοχικών σποτ, αυτά έρχονται σε επαφή σχηματίζοντας ένα ενιαίο φύλλο υλικού, ενώ όταν ακόμα οι παράμετροι εκτύπωσης είναι βέλτιστες στο φύλλο αυτό απουσιάζουν ατέλειες όπως ρωγμές, τσακίσεις κτλ.. Έτσι, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 37, δίνοντας κατάλληλες εντολές μέσω του προγράμματος LabView, μεταφέρθηκαν διαδοχικά εικονοστοιχεία υλικού με τρόπο τέτοιο ώστε να υπάρξει μικρή επικάλυψη μεταξύ τους (απόσταση μεταξύ των σποτ περίπου ίση με την ακμή, δηλαδή 45 μm). Η συστοιχία των pixel υλικού είχε διαστάσεις 180x180 μm².



Εικόνα 37: Εικόνα συστοιχίας pixel, συνολικού μεγέθους 135x135 μm², της ετεροδομής hBN/Graphene σε υπόστρωμα SiO₂/Si, όπως αυτή λήφθηκε από οπτικό μικροσκόπιο. Σε κόκκινο διακεκομμένο πλαίσιο φαίνεται ένα εκ των τριών σποτ της πρώτης γραμμής της συστοιχίας

Έχοντας βρει λοιπόν τις συνθήκες του πειράματος, πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων κατά την οποία εξετάστηκε η σχέση ανάμεσα στην ποιότητα μεταφορών της ετεροδομής εξαγωνικού νιτριδίου του Βορίου και γραφενίου, με την πίεση εντός του θαλάμου καθώς και με την απόσταση μεταξύ των υποστρωμάτων δότη και αποδέκτη. Αρχικά, χρησιμοποιήθηκε ως αποδέκτης το επίπεδο υπόστρωμα SiO₂/Si, που περιγράφηκε στην ενότητα 4.1, το οποίο έρχεται σε φυσική επαφή με το

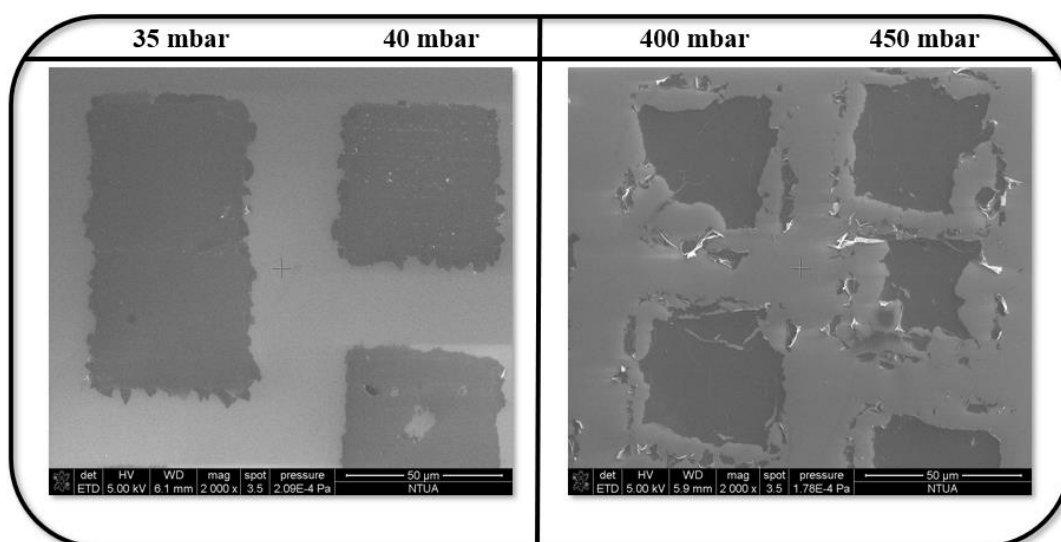
υπόστρωμα του δότη (και η πίεση εντός του κελιού κενού είναι ίση με 1 mbar). Η φυσική επαφή πιθανώς επηρεάζεται από παράγοντες όπως την επιφανειακή τραχύτητα των υποστρωμάτων, καθώς και πιθανές ακαθαρσίες που δεν έχουν απομακρυνθεί πλήρως κατά τον καθαρισμό. Οι τιμές πίεσης που μελετήθηκαν κυμαίνονται από τη φυσική επαφή έως τα 450 mbar, ενώ τα αποτελέσματα των μεταφορών, τόσο από οπτικό μικροσκόπιο όσο από SEM, φαίνονται στην Εικόνα 38. Είναι εμφανές ότι διαφορετική πίεση εντός του θαλάμου κενού οδηγεί σε σημαντικές διαφορές στην ποιότητα της μεταφερόμενης δομής. Αναλυτικότερα, όσο αυξάνεται η πίεση εντός του θαλάμου κενού, τόσο περισσότερες οι αλλοιώσεις στις άκρες των σποτ αλλά και η παραμόρφωσή τους (όπως φαίνεται στην Εικόνα 39, μέσω της σύγκρισης των μεταφερόμενων μονοδιάστατων τμημάτων του υλικού για πιέσεις 45-40 mbar με αυτές που αντιστοιχούν σε πιέσεις της τάξης των 400-450 mbar). Ιδίως, για πιέσεις άνω των 150 mbar (όπως φαίνεται και από ανάλυση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, SEM), παρατηρούνται ρωγμές κατά μήκος του pixel υλικού, καταστρέφοντας παράλληλα και το περίγραμμά του, ενώ σε ακόμα μεγαλύτερες πιέσεις το υλικό δε μπορούσε να μεταφερθεί από το υπόστρωμα του δότη σε αυτό του αποδέκτη.



Εικόνα 38: Παραμετρική ανάλυση για εύρεση βέλτιστων συνθηκών πίεσης μεταξύ δότη και αποδέκτη. Στην αριστερή εικόνα οπτικού μικροσκοπίου φαίνονται pixel μεταφερόμενης ετεροδομής hBN/Graphene σε επίπεδο υπόστρωμα αποδέκτη SiO₂/Si. Στη δεξιά Εικόνα παρουσιάζονται μεταφορές υλικού, σε ορισμένες από τις εξεταζόμενες συνθήκες πίεσης που μελετήθηκαν, όπως αυτές λήφθηκαν από SEM.

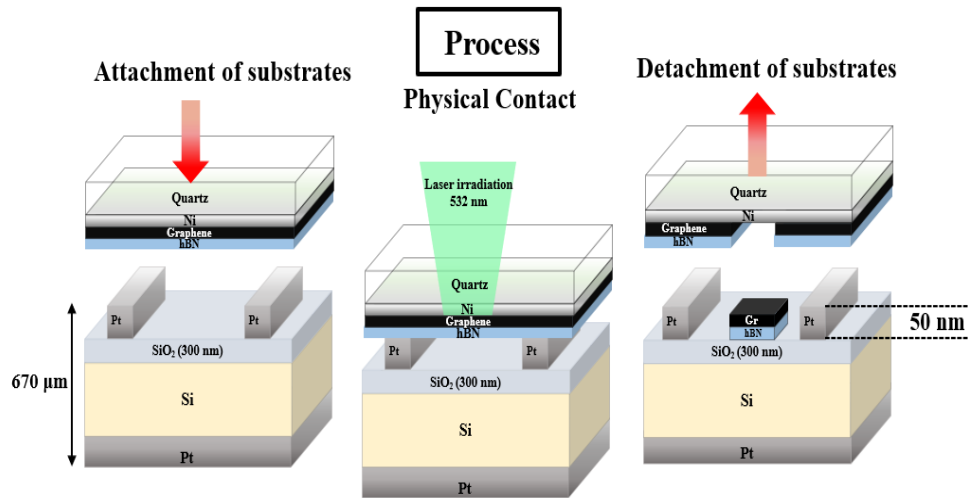
Από το παραπάνω πείραμα προκύπτει το συμπέρασμα ότι η ποιότητα της μεταφοράς είναι καλύτερη σε χαμηλές πιέσεις, ως και 100 mbar, ενώ βελτιστοποιείται όταν η πίεση είναι της τάξης μερικών mbar. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι οι δυνάμεις που εμφανίζονται, λόγω διαφοράς πίεσης με τον περιβάλλοντα χώρο (ατμοσφαιρική πίεση), είναι οι ιδανικές προκειμένου να επιτευχθεί η φυσική επαφή μεταξύ των υποστρωμάτων του δότη και του αποδέκτη. Αναλυτικότερα, όσο αυξάνεται η διαφορά πίεσης μεταξύ του χώρου εκτός του κελιού κενού (ατμοσφαιρική) και εντός (συνθήκες χαμηλής πίεσης), μειώνοντας όλο και περισσότερο την πίεση εντός του κελιού, τόσο

αυξάνεται και η δύναμη που ασκείται στα υποστρώματα του δότη και του αποδέκτη, φέρνοντας τα τελικά σε φυσική επαφή. Έτσι, οι εφαρμοζόμενες κατά μήκος της εκτεθειμένης στην ατμόσφαιρα επιφάνειες δυνάμεις, κατανέμονται με ομοιόμορφο τρόπο, δίχως να προκαλείται αλλοίωση των υποστρωμάτων και των ιδιοτήτων των μεταφερόμενων pixel διαστάτου υλικού (όπως θα δειχθεί στις ενότητες 4.2.3 και 4.4.3 μετά από χαρακτηρισμό μέσω φασματοσκοπίας RAMAN και υπολογισμού της ευκινήσιας). Επομένως, στην παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία αποδείχθηκε πειραματικά πως η πίεση εντός του θαλάμου κενού κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων, οφείλει να είναι της τάξης του 1 mbar, εφόσον εκεί πραγματοποιούνται μεταφορές υψηλής ποιότητας, επιτρέποντας στη συνέχεια την εφαρμογή της τεχνικής LIFT για μεταφορές μεγαλύτερης έκτασης (ψηφιακή δηλαδή εκτύπωση, όπως εξηγήθηκε προηγουμένως στην παρούσα ενότητα) χρήσιμες σε εφαρμογές της μικροηλεκτρονικής (όπως για το σχηματισμό καναλιού σε transistor γραφενίου που θα αναλυθεί σε επόμενη ενότητα, σε αισθητήρες, κυματοδηγούς κτλ.).



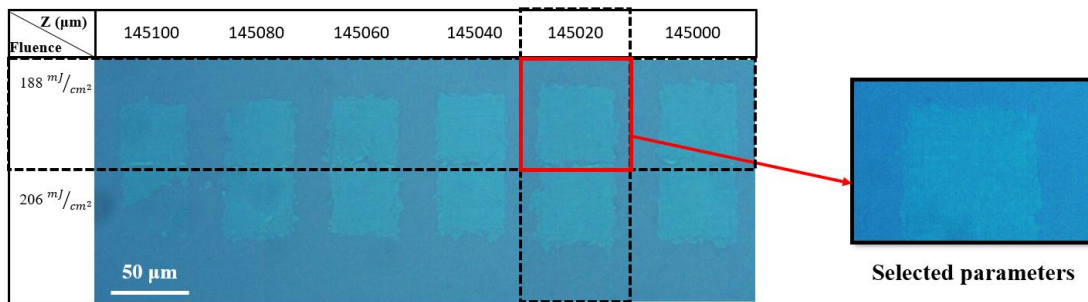
Εικόνα 39: Σύγκριση μεταξύ μεταφερόμενων τετραγωνικών σποτ της ετεροδομής hBN/Graphene σε υπόστρωμα SiO₂/Si. Καθώς αυξάνεται η πίεση αλλοιώνεται σημαντικά η ποιότητα μεταφοράς, γεγονός που είναι εμφανές από τις τσακίσεις, αναδιπλώσεις, ρωγμές και από την καταστροφή του περιγράμματος του pixel υλικού.

Παραμετρική ανάλυση για διαφορετικές συνθήκες πίεσης εντός του θαλάμου κενού, στην περίπτωση όπου η απόσταση δότη και αποδέκτη είναι ίση με 50 nm



Εικόνα 40: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας μεταφοράς της ετεροδομής από το υπόστρωμα του δότη (συστοιχία Quartz/Ni(πάχους 50 nm)/Graphene/hBN) σε αυτό του αποδέκτη (SiO₂/Si), στην περίπτωση όπου η απόσταση των δύο υποστρωμάτων είναι ίση με 50 nm. Ο αποδέκτης που χρησιμοποιήθηκε είναι ένα chip αποτελούμενο από 12 τρανζίστορ επίδρασης πεδίου, κατασκευασμένο από την εταιρία Ossila. Τα ηλεκτρόδια της πηγής και του υποδοχέα είναι κατασκευασμένα από πλατίνα, Pt, ύψους 50 nm, ενώ ακόμα η πύλη του τρανζίστορ βρίσκεται στο κάτω μέρος της διάταξης.

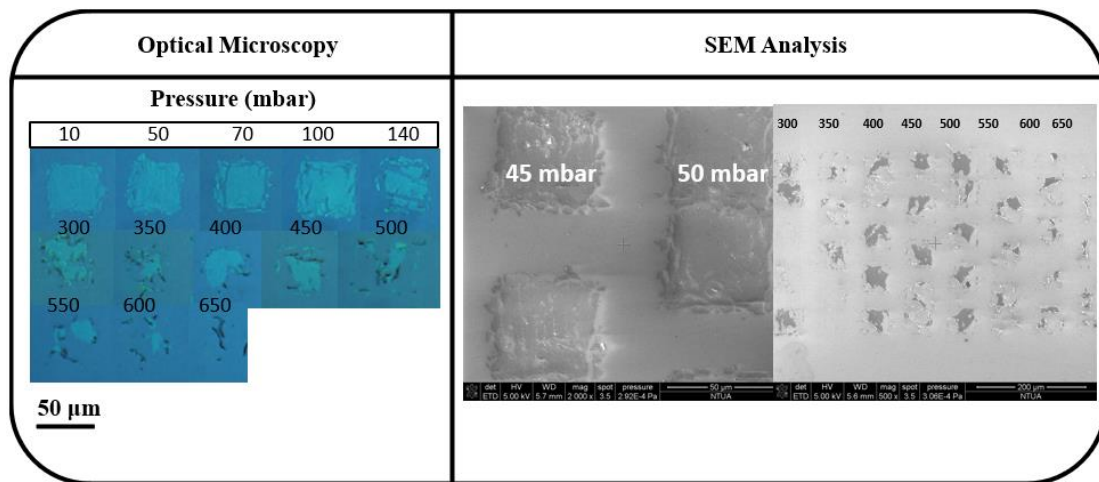
Στη συνέχεια, επαναλήφθηκε το ίδιο πείραμα στην περίπτωση όπου το υπόστρωμα του αποδέκτη, που και σε αυτή την περίπτωση είναι SiO₂/Si, διαθέτει επάνω του δομές ηλεκτροδίων πλατίνας ύψους περίπου ίσου με 50 nm. Ο αποδέκτης αυτός είναι ουσιαστικά ένα πλακίδιο ολοκληρωμένου κυκλώματος (ή αλλιώς chip), αποτελούμενο από δώδεκα το πλήθος διατάξεις τρανζίστορ επίδρασης πεδίου. Το συγκεκριμένο chip θα χρησιμοποιηθεί για το σχηματισμό καναλιού γραφενίου και συνεπώς τη δημιουργία ενός GFET (όπως περιγράφηκε στην ενότητα 3.3) και θα αναλυθεί λεπτομερώς σε επόμενη ενότητα της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Λόγω του ότι τα ηλεκτρόδια στην επιφάνεια του διοξειδίου του πυριτίου έχουν ύψος ίσο με 50 nm, όταν τα υποστρώματα του δότη και αποδέκτη έρθουν σε φυσική επαφή, το μεταφερόμενο μοναδιαίο στοιχείο της ετεροδομής hBN/Graphene θα πρέπει να «διανύσει» απόσταση ίση με το ύψος αυτό, ώστε τελικά να εναποτεθεί στην επιφάνεια του διοξειδίου του πυριτίου (Εικόνα 40). Στην ενότητα αυτή θα εξετασθεί η δυνατότητα πραγματοποίησης μεταφορών της διασδιάστατης αυτής ετεροδομής, από το υπόστρωμα του δότη σε αυτό του αποδέκτη μέσω της τεχνικής LIFT, σε μη μηδενικές αποστάσεις μεταξύ των υποστρωμάτων, καθώς και θα βρεθεί η βέλτιστη δυνατή συνθήκη πίεσης εντός του θαλάμου κενού στην περίπτωση αυτή.



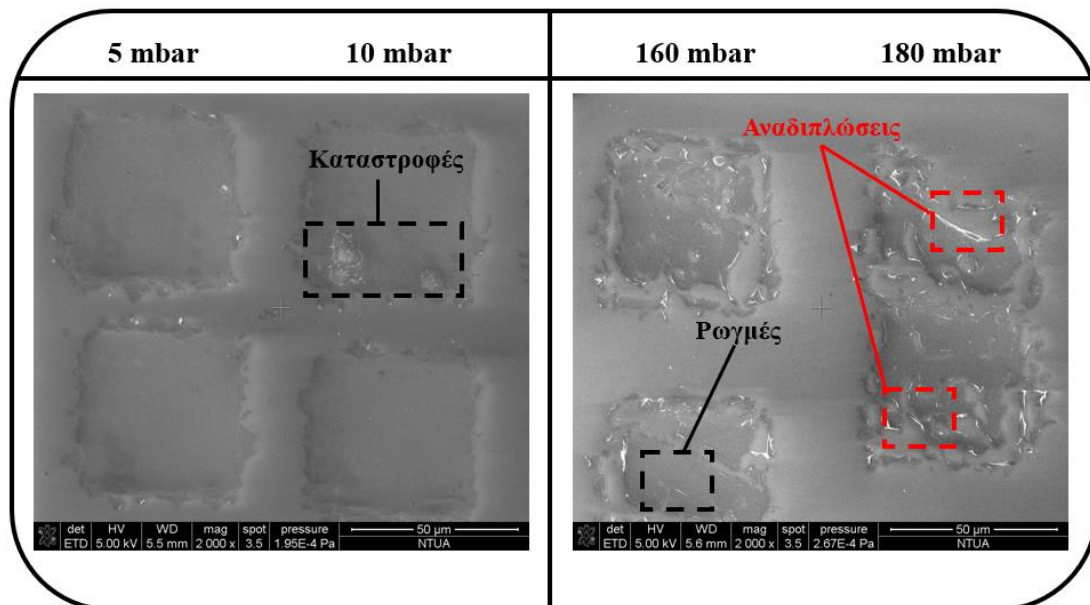
Εικόνα 41: Εύρεση βέλτιστων συνθηκών μεταφοράς της ετεροδομής hBN/Graphene σε υπόστρωμα SiO₂/Si, όταν ως χρησιμοποιήθηκε ως αποδέκτης το chip της εταιρίας Ossila. Ο καλύτερος συνδυασμός συνθηκών εντοπίζεται με κόκκινο πλαίσιο.

Αρχικά, όπως ακριβώς και στην περίπτωση της μηδενικής απόστασης μεταξύ δότη και αποδέκτη, πραγματοποιήθηκαν πειράματα εύρεσης του βέλτιστου συνδυασμού της θέσης του Image plane και της πυκνότητας ενέργειας (Εικόνα 41). Το βήμα αυτό είναι απαραίτητο πριν τη διεξαγωγή των επιθυμητών πειραμάτων ώστε να εξασφαλιστεί η καλύτερη δυνατή ποιότητα μεταφοράς. Είναι εμφανές από την Εικόνα 41 πως και στην περίπτωση όπου η απόσταση μεταξύ δότη και αποδέκτη είναι ίση με 50 nm, είναι εφικτή η ποιοτική μεταφορά της ετεροδομής των δισδιάστατων αυτών υλικών. Η πυκνότητα ενέργειας, ενός μονού παλμού της ακτινοβολίας του LASER που χρησιμοποιήθηκε, που οδήγησε στο πιο ποιοτικό μοναδιαίο στοιχείο του μεταφερόμενου υλικού (όπως αυτό εξηγήθηκε προηγουμένως) στο SiO₂/Si ήταν τα 188 mJ/cm². Ο λόγος για τον οποίο σε ορισμένες συνθήκες (όπως για fluence 206 mJ/cm² και z ίσο με 145100 μm) δε μεταφέρθηκε πλήρως το υλικό, οφείλεται στο ότι στο δεδομένο σημείο του δότη που προσέπεσε η δέσμη του LASER για να ωθηθεί η ετεροδομή στο υπόστρωμα του αποδέκτη, είχε απομακρυνθεί τμήμα αυτού σε προηγούμενη χρήση του υποστρώματος του δότη.

Στη συνέχεια επαναλήφθηκε το πείραμα μεταβολής της πίεσης, μέσω εναλλαγής χαλάρωσης και σφράγισης της βαλβίδας της αντλίας κενού, προκειμένου να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες όταν η απόσταση μεταξύ δότη και αποδέκτη είναι μη μηδενική (Εικόνα 42). Αναλυτικότερα, οι τιμές πίεσεως εντός του θαλάμου κενού που εξετάστηκαν κυμαίνονταν από 1 έως και 650 mbar. Και σε αυτή την περίπτωση αποδέκτη παρατηρείται πως η ποιοτικότερη μεταφορά προκύπτει μόνο σε χαμηλές πιέσεις (1-10 mbar), ενώ σε υψηλότερες καταστρέφεται η δομή του μεταφερόμενου υλικού και καθίσταται όλο και πιο δύσκολη η μεταφορά του.



Εικόνα 42: Παραμετρική ανάλυση για εύρεση βέλτιστων συνθηκών πίεσης μεταξύ δότη και αποδέκτη, όταν η απόσταση μεταξύ των υποστρωμάτων είναι ίση με 50 nm. Στην αριστερή εικόνα οπτικού μικροσκοπίου φαίνονται rixel μεταφερόμενης ετεροδομής hBN/Graphene σε υπόστρωμα αποδέκτη SiO₂/Si, με σχηματισμένες δομές ηλεκτροδίων ύψους 50 nm. Στη δεξιά εικόνα παρουσιάζονται μεταφορές υλικού, σε ορισμένες από τις εξεταζόμενες συνθήκες πίεσης που μελετήθηκαν, όπως αυτές λήφθηκαν από SEM.



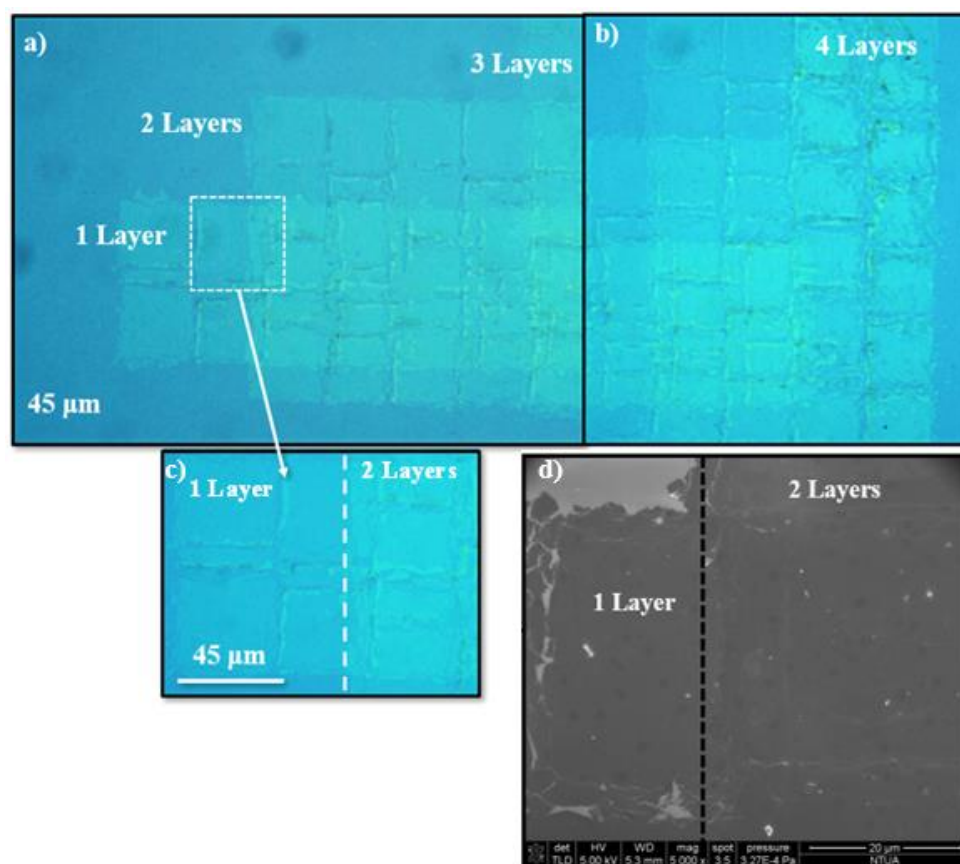
Εικόνα 43: Σύγκριση μεταξύ μεταφερόμενων τετραγωνικών σποτ της ετεροδομής hBN/Graphene σε υπόστρωμα SiO₂/Si, όταν η απόσταση μεταξύ των υποστρωμάτων είναι ίση με 50 nm. Καθώς αυξάνεται η πίεση αλλοιώνεται σημαντικά η ποιότητα μεταφοράς, γεγονός που είναι εμφανές από τις τσακίσεις, αναδιπλώσεις, ρωγμές και από την καταστροφή του περιγράμματος του rixel υλικού.

Στην Εικόνα 43 πραγματοποιείται σύγκριση των μεταφερόμενων μονοδιάστατων τμημάτων του υλικού για πιέσεις 5-10 mbar με αυτές που αντιστοιχούν σε πιέσεις της τάξης των 160-180 mbar, μέσω εικόνων SEM. Ενώ σε χαμηλές πιέσεις τα rixel εμφανίζονται χωρίς ρωγμές, στο εσωτερικό του τετραγώνου, σε υψηλές παρατηρούνται αναδιπλώσεις και τσακίσεις του φύλλου της ετεροδομής για τους λόγους που αναφέρθηκαν προηγουμένως.

Τα πειράματα τόσο για μηδενική απόσταση μεταξύ δότη και αποδέκτη όσο και για απόσταση ίση με 50 nm, παρουσίασαν επαναληψιμότητα. Αναλυτικότερα, προκειμένου να εξετασθεί αυτή η παράμετρος, μέσω Labview ρυθμίστηκαν κατάλληλα

οι συνθήκες σχηματισμού ενός διανύσματος από pixels, διάστασης 370x50 μm^2 , αποτελούμενο από 5 pixels υλικού με απόσταση μεταξύ τους ίσης με 80 μm , για κάθε τιμή πίεσης (μεμονωμένα τέτοια πιξελ παρουσιάζονται στα αριστερά της Εικόνας 42). Με αυτό τον τρόπο ελέγχθηκε η ομοιομορφία των σποτ σε ίδιες συνθήκες πίεσης. Σε ορισμένα pixel υλικού, τόσο σε χαμηλές όσο και σε υψηλές πιέσεις, εμφανίστηκαν καταστροφές εντοπισμένες στο κάτω δεξιά άκρο του pixel. Αυτό οφείλεται σε πιθανές ανομοιομορφίες της κυματικής εικόνας του παλμού, με συνέπεια την καταστροφή ενός μικρού τμήματος του pixel.

4.2.3 Μεταφορά πολυεπίπεδης ετεροδομής hBN/Graphene σε υπόστρωμα SiO₂/Si



Εικόνα 44: Μεταφορά πολυεπίπεδης ετεροδομής hBN/Graphene σε υπόστρωμα SiO₂/Si, a) 3D δομή υλικού αποτελούμενη από έως και τρεις στρώσεις ετεροδομής, b) 3 και 4 στρώσεις της ετεροδομής του hBN/Graphene, c) μεγέθυνση η επαφή του ενός στρώματος της ετεροδομής με το δεύτερο και d) Απεικόνιση από SEM των δύο στρωμάτων υλικού

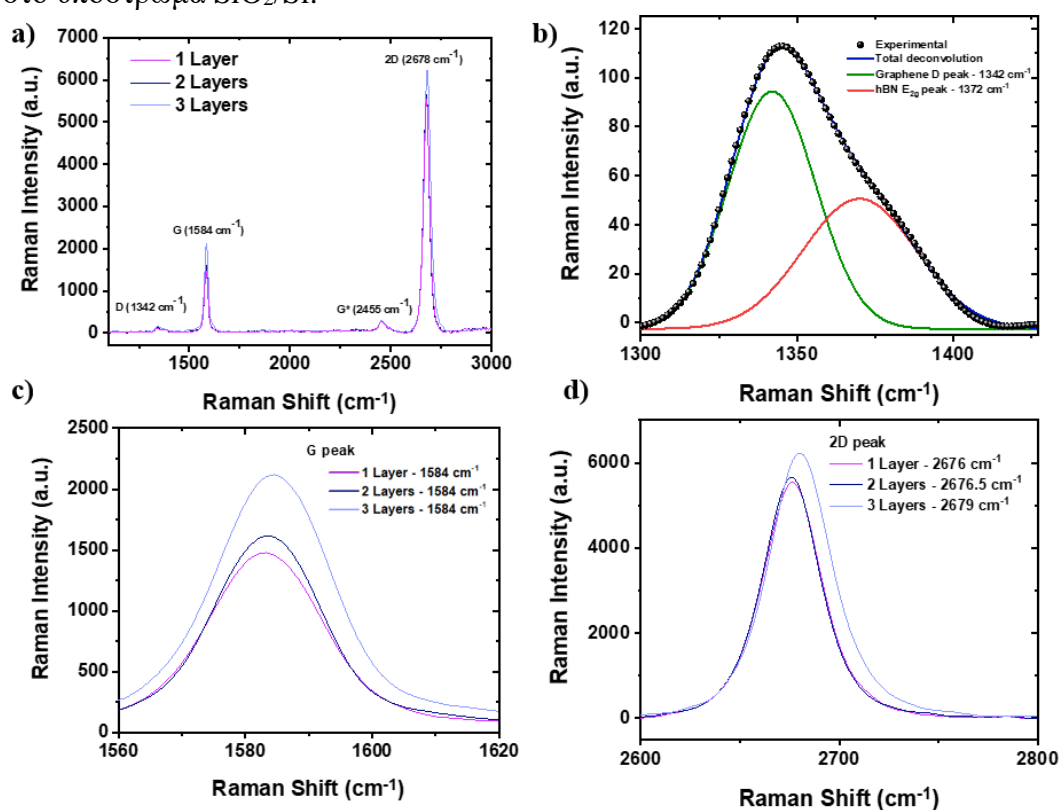
Έχοντας πραγματοποιήσει πειράματα με σκοπό την εύρεση των βασικών παραμέτρων εκτύπωσης με LIFT και έχοντας μεταφέρει υλικό σε μεγαλύτερη έκταση από μόνο ένα pixel, σε επόμενο στάδιο εξετάστηκε η δυνατότητα μεταφοράς πολυεπίπεδης ετεροδομής hBN/γραφενίου, μέσω της τεχνικής LIFT. Πράγματι, όπως φαίνεται στην Εικόνα 44, το πείραμα αυτό επέφερε τα επιθυμητά αποτελέσματα, καθώς φάνηκε πως μέσω της μεταφοράς πολλών στρωμάτων δισδιάστατων φύλλων υλικού είναι εφικτή η τρισδιάστατη εκτύπωση μέσω της τεχνικής LIFT. Στην Εικόνα 44 φαίνονται οι δομές

της γεωμετρίας hBN/γραφένιο για μία, δύο, τρεις και τέσσερις στρώσεις της ετεροδομής επάνω σε υπόστρωμα SiO₂/Si. Αρχικά, επαναλαμβάνεται η διαδικασία που περιγράφηκε στην ενότητα 4.2.2, προκειμένου να εναποτεθεί η μία στρώση συστοιχίας pixels της ετεροδομής επάνω στο υπόστρωμα του αποδέκτη. Δηλαδή, πραγματοποιήθηκε ψηφιακή μεταφορά φύλλου της ετεροδομής, σχήματος ορθογωνίου διαστάσεων 90x360 μm², αποτελούμενου από συνολικά δεκαέξι μοναδιαία τμήματα υλικού, σε υπόστρωμα SiO₂/Si, σε απόσταση 45 μm μεταξύ τους. Οι παλμοί προσέπεσαν επάνω στο δότη με τρόπο τέτοιο ώστε οι ακμές τους να έρχονται σε επαφή, γεγονός όμως, που δεν ισχύει και για τα pixels του δισδιάστατου υλικού, στα οποία παρατηρείται αναδίπλωση των ακμών και συνεπώς τα pixels δεν έρχονται σε επαφή μέσω των ακμών. Σε επόμενο στάδιο, επάνω στη συστοιχία pixel του ενός στρώματος υλικού, χρησιμοποιήθηκε εκ νέου η τεχνική LIFT προκειμένου να μεταφερθεί ένα νέο στρώμα υλικού. Η γεωμετρία του νέου στρώματος αυτού ήταν και αυτή σχήματος ορθογωνίου, διαστάσεων 225x270 μm², αποτελούμενο από συνολικά τριάντα pixels υλικού ακμής 50 μm. Αυτή η διαφοροποίηση στις διαστάσεις, όπως φαίνεται στην Εικόνα 44, μεταξύ των δύο στρωμάτων ετεροδομής επιλέχθηκε με σκοπό την ευκολότερη διάκριση των δύο αυτών δομών και την πραγματοποίηση ανάλυσης RAMAN σε κάθε γεωμετρία ξεχωριστά. Όπως ήταν αναμενόμενο, από τα πειράματα προέκυψε πως δε χρειάζεται μεταβολή των συνθηκών της εκτύπωσης και της πίεσης μεταξύ του δότη και του αποδέκτη. Όπως φαίνεται στο μεγενθυμένο πλαίσιο της Εικόνας 44, τα δύο φύλλα ετεροδομής παρουσιάζουν μεταξύ άλλων και οπτική αντίθεση μεταξύ τους, με το δεύτερο στρώμα να έχει εντονότερη απόχρωση από το πρώτο.

Έχοντας πραγματοποιήσει μεταφορά συστοιχίας hBN/Graphene/hBN/Graphene, στη συνέχεια, ακολουθώντας ακριβώς την ίδια μεθοδολογία, μεταφέρθηκαν τρεις και τελικώς τέσσερις στρώσεις ετεροδομής, διαστάσεων 315x180 μm² και 405x90 αντίστοιχα μm². Οι αναδιπλώσεις που παρατηρούνται στα άκρα των pixels, οφείλονται ενδεχομένως είτε στη φυσική επαφή μεταξύ των στρωμάτων του δότη και αποδέκτη είτε και σε ατέλειες του υλικού του δότη με εντονότερες αυτές στην περίπτωση των τεσσάρων στρωμάτων υλικού, όπως φαίνεται από τα μαύρα στίγματα που εμφανίζονται σε τυχαία σημεία της συστοιχίας των pixels. Η εμφάνιση των δεδομένων ατελειών γίνεται εμφανής στα πλαίσια των μοναδιαίων τμημάτων της δομής. Όπως προαναφέρθηκε σε προηγούμενες ενότητες, η ενέργεια του παλμικού LASER απορροφάται από το DRL (δηλαδή του νικελίου στην περίπτωση των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία), κατά τη διαδικασία του LIFT, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός ακουστικού κύματος στο πλέγμα που διαδίδεται στη διεπιφάνεια με την ετεροδομή hBN/Graphene. Η ενέργεια που προσφέρεται από τον παλμό πρέπει να ξεπερνά την ενέργεια σύνδεσης του δισδιάστατου υλικού με το DRL ώστε να αποκολληθεί από αυτό, καθώς και να είναι ικανή να «σπάσει» τους δεσμούς μεταξύ των ατόμων άνθρακα του γραφένιου και εκείνοι μεταξύ του βορίου και του αζώτου στο hBN ((Praeger, 2020) [56]). Για το λόγο αυτό ενδέχεται να καταστραφεί στο σημείο αυτό ένα τμήμα του προς μεταφορά υλικού. Το πρόβλημα αυτό θα μπορούσε πιθανώς να περιοριστεί, χρησιμοποιώντας ειδικά διαμορφωμένη παλμική

ακτινοβολία LASER με υψηλότερη πυκνότητα ενέργειας στην περιφέρεια του παλμού ((Praeger, 2020) [56]).

Έπειτα, πραγματοποιήθηκε ανάλυση των δομών που κατασκευάστηκαν μέσω φασματοσκοπίας RAMAN (Εικόνα 45), με σκοπό τον ποιοτικότερο χαρακτηρισμό τους και την άντληση περισσότερων στοιχείων για τη διαφοροποίηση των διαφορετικών επιπέδων του υλικού. Τα φάσματα αυτά λήφθηκαν με χρήση LASER μήκους κύματος 532 nm στο Εθνικό Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών ενώ τα αποτελέσματα της ανάλυσης συγκρίθηκαν με αυτά της βιβλιογραφίας (ενότητες 2.2.1, 2.2.5 και 2.3.1) ώστε να αντληθούν οι απαραίτητες πληροφορίες για τη δομή των μεταφερόμενων υλικών. Από τη φασματοσκοπία RAMAN πιστοποιείται πως η μεταφορά της ετεροδομής hBN/Graphene, μέσω της τεχνικής LIFT, δε μεταβάλει τη δομή του υλικού εξασφαλίζοντας την ακεραιότητά του και την ποιοτική, χωρίς πολλές ατέλειες, μεταφορά του. Επιπρόσθετα, μέσω των αποτελεσμάτων της ανάλυσης RAMAN επιβεβαιώνεται η μεταφορά ενός μονοστρωματικού επιπέδου υλικού επάνω στο υπόστρωμα SiO₂/Si.



Εικόνα 45: Φάσματα RAMAN της μεταφερόμενης δομής hBN/Graphene σε υπόστρωμα SiO₂/Si a) πολυεπίπεδη ετεροδομή hBN/Graphene ως και 4 στρωμάτων, b) αποσυνέλιξη της κορυφής D του γραφενίου για την ανίχνευση της χαρακτηριστικής κορυφής E_{2g} του hBN, c) γράφημα της μεταβολής της έντασης της κορυφής G του γραφενίου με αύξηση των στρωμάτων της ετεροδομής και d) γράφημα της μεταβολής της έντασης της κορυφής 2D του γραφενίου με αύξηση των στρωμάτων της ετεροδομής

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 46 (a) παρουσιάζεται το φάσμα RAMAN της ετεροδομής hBN/Graphene στην περίπτωση ενός, δύο, τριών και τεσσάρων στρωμάτων υλικού. Στο φάσμα αυτό εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές D, G και 2D του γραφενίου, σε θέσεις που χαρακτηρίζονται από τιμές κυματάρθμων 1342, 1584 και 2678 cm⁻¹ αντίστοιχα. Όπως αναφέρθηκε και στην ενότητα 2.2.5 η ένταση των κορυφών αυτών αποτελούν εκτίμηση της ποσότητας των στρωμάτων υλικού που

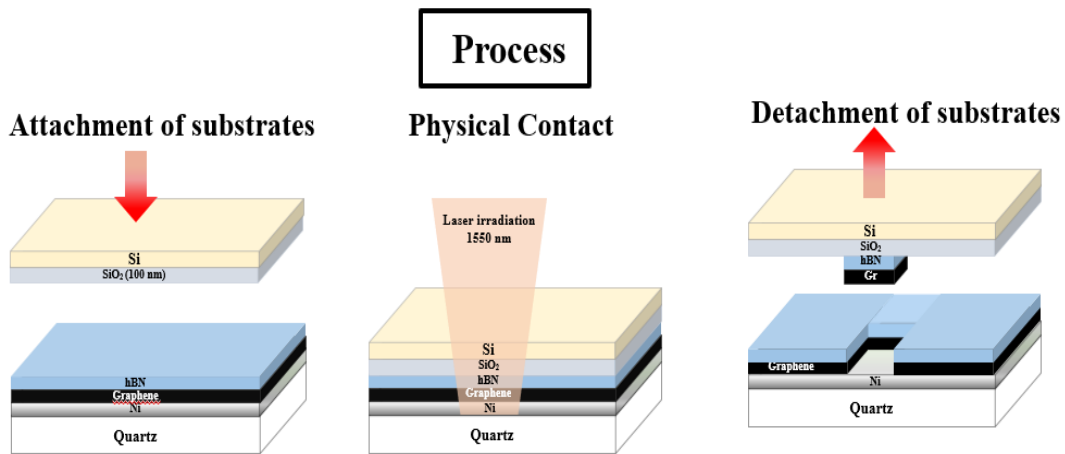
εναποτίθενται σε κάποιο υπόστρωμα, ενώ συγκεκριμένα η κορυφή D συνδέεται με τις ατέλειες στη δομή του υλικού. Η ένταση της κορυφής 2D ως προς της D συνδέεται με το πλήθος των φύλλων του γραφενίου, ενώ συγκεκριμένα ο λόγος της έντασης της κορυφής 2D ως προς της G πιστοποιεί τη μονοστρωματικότητα ή μη της μεταφερόμενης δομής (όταν αυτός ξεπερνά την τιμή 2 (Cheliotis, 2023) [91]).

Αναλυτικότερα, ο λόγος αυτός, I_{2D}/I_G υπολογίστηκε ίσος με 3, στην περίπτωση της πρώτης εναπόθεσης της ετεροδομής, γεγονός που πράγματι επιβεβαιώνει τη μεταφορά ενός στρώματος της ετεροδομής. Ακόμα, όπως αναμένεται και από τη βιβλιογραφία (ενότητες 2.2.1 και 2.2.5) η ένταση των κορυφών αυξάνεται καθώς αυξάνεται το πλήθος των στρωμάτων. Η κορυφή G^* , που όπως προαναφέρθηκε προέρχεται από το συνδυασμό των εγκάρσιων οπτικών και διαμήκων ακουστικών φωνονίων, εμφανίστηκε και αυτή στις μεταφερόμενες δομές στο υπόστρωμα SiO_2/Si και συγκεκριμένα σε τιμή κυματαριθμού 2455 cm^{-1} . Επιπρόσθετα, η ένταση της κορυφής D ήταν σχετικά χαμηλή, γεγονός που πιστοποιεί τις περιορισμένες ατέλειες της μεταφερόμενης δομής.

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 45 (c), η κορυφή G αυξάνεται σε ένταση με την αύξηση των στρωμάτων, όπως είναι αναμενόμενο καθώς η διεγείρουσα δέσμη του LASER συναντά περισσότερα άτομα άνθρακα με δεσμό sp^2 όσο μεγαλώνει το πλήθος των στρωμάτων ((Tang, 2010) [81]). Παράλληλα, καθώς αυξάνονται τα στρώματα της ετεροδομής δεν παρατηρείται μετατόπιση της χαρακτηριστικής αυτής κορυφής σε άλλους κυματαριθμούς, καθώς μεταξύ των στρωμάτων γραφενίου παρεμβάλλεται ένα στρώμα hBN. Το αποτελέσμα αυτό είναι το αναμενόμενο καθώς όταν παρεμβάλλεται το hBN μεταξύ των διαδοχικών επιπέδων του γραφενίου, αναμένεται να παθητικοποιεί τις επιφάνειες και τα επίπεδα του γραφενίου δεν αλληλοεπιδρούν μεταξύ τους. Τέλος, όπως φαίνεται στο γράφημα της Εικόνας 45 (d) η κορυφή 2D του γραφενίου αυξάνεται σε ένταση και μετατοπίζεται προς υψηλότερους κυματαριθμούς με αύξηση των στρωμάτων υλικού. Κάτι τέτοιο συμφωνεί με τη θεωρία, όπως αυτή παρουσιάστηκε στην ενότητα 2.2.5.

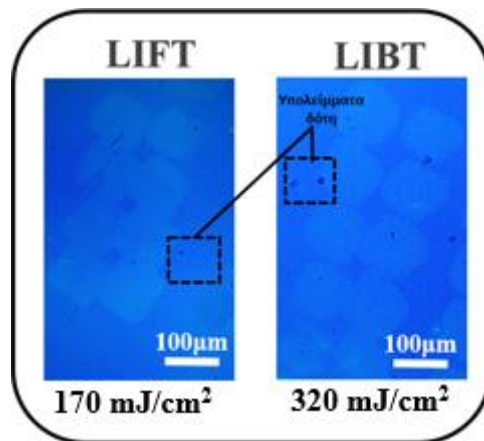
Από τα παραπάνω αποτελέσματα πιστοποιήθηκε η παρουσία του γραφενίου ενώ ακόμα ερμηνεύθηκε και η «συμπεριφορά» κάθε κορυφής σε αύξηση του πλήθους των στρωμάτων. Προκειμένου να εντοπισθεί και το εξαγωνικό νιτρίδιο του βορίου πραγματοποιήθηκε αποσυνέλιξη της κορυφής D, λόγω της επικάλυψης της θεωρητικά αναμενόμενης χαρακτηριστικής κορυφής E_{2g} του hBN. Πράγματι, όπως φαίνεται στην Εικόνα 45 (b), η κορυφή αυτή αντιστοιχεί σε κυματαριθμό 1372 cm^{-1} , ελαφρώς μετατοπισμένη από τη θεωρητικά αναμενόμενη τιμή των 1366 cm^{-1} . Οι υπόλοιπες κορυφές του hBN δεν παρατηρήθηκαν στο δεδομένο φάσμα RAMAN. Οι εντάσεις των κορυφών αυτών αυξάνονται με εναπόθεση περισσότερων στρωμάτων της ετεροδομής, ενώ παράλληλα δεν εμφανίζεται κάποια μετατόπιση στους κυματαριθμούς στους οποίους αυτές αντιστοιχούν. Αυτό οφείλεται στην ύπαρξη του hBN, που απομονώνει τα φύλλα γραφενίου.

4.2.4 Μεταφορές της ετεροδομής hBN/Graphene μέσω των τεχνικών LIFT και LIBT, με πηγή LASER μήκους κύματος 1550 nm



Εικόνα 46: Σχηματική απεικόνιση της μεταφοράς της ετεροδομής hBN/Graphene με χρήση παλμικής δέσμης LASER μήκους κύματος 1550 nm, μέσω της τεχνικής LIBT

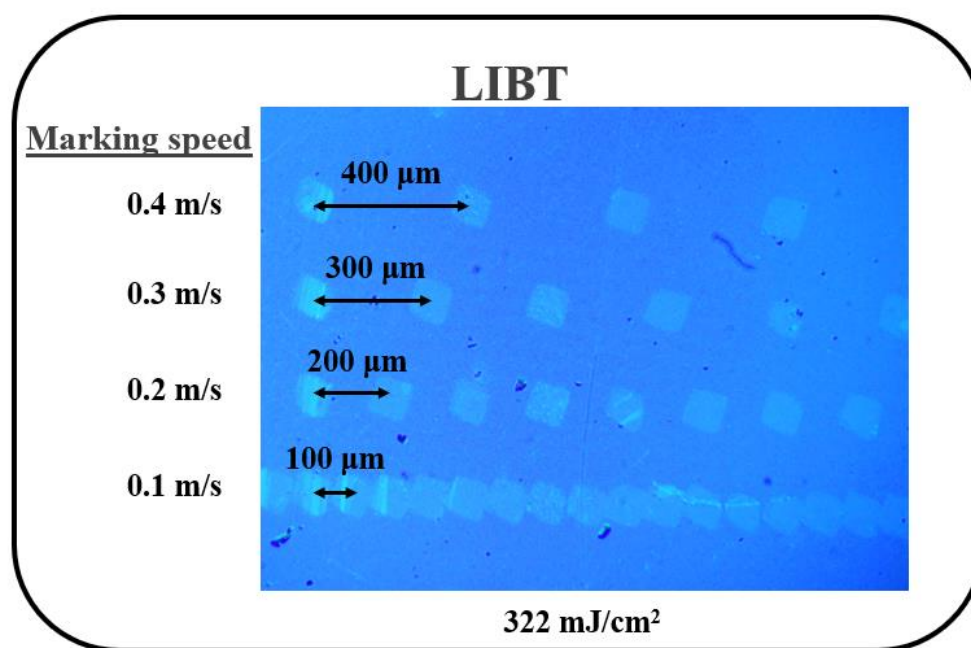
Έχοντας πραγματοποιήσει μεταφορές μέσω της τεχνικής LIFT για πηγή LASER μήκους κύματος ίσου με 532 nm, εξετάστηκε η δυνατότητα μεταφοράς της ετεροδομής με χρήση LASER διαφορετικού μήκους κύματος. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε η διάταξη που περιεγράφηκε στην Ενότητα 3.2, στην οποία η παλμική δέσμη LASER έχει μήκος κύματος ίσο με 1550 nm. Το μήκος κύματος αυτό ενδείκνυται για μεταφορές μέσω της τεχνικής LIBT στην περίπτωση όπου το στρώμα του αποδέκτη είναι το διοξείδιο του πυριτίου, καθώς σε αυτό η δέσμη διαπερνά το SiO₂ πλήρως.



Εικόνα 47: Μεταφερόμενες δομές hBN/Graphene, διαστάσεων 400x200 μm² μέσω των τεχνικών LIFT και LIBT, για μήκος κύματος της δέσμης LASER ίσο με 1550 nm, και μέγεθος παλμού ίσο με 100 μm.

Στην Εικόνα 47 απεικονίζονται μεταφορές της ετεροδομής hBN/Graphene, όπως αυτές λήφθηκαν μέσω οπτικής μικροσκοπίας, με τις τεχνικές LIFT και LIBT (Εικόνα 46). Η ταχύτητα σάρωσης της δέσμης, μέσω του γαλβανομετρικού συστήματος, ρυθμίστηκε στα 0.1 m/s, μέσω κατάλληλου προγράμματος του ηλεκτρονικού υπολογιστή, ενώ το σχήμα της συστοιχίας των pixels υλικού επίσης ρυθμίστηκε από σχεδιαστικό κατάλληλο σχεδιαστικό πρόγραμμα. Το υπόστρωμα του αποδέκτη, στην

περίπτωση της τεχνικής LIFT ήταν και πάλι SiO_2/Si , με πάχος οξειδίου ίσου με 300 nm, ενώ στην περίπτωση της τεχνικής LIBT το συνολικό πάχος του αποδέκτη (SiO_2/Si) ήταν περίπου ίσο με 100 μm . Το Si έχει διαπερατότητα 1 σε ακτινοβολία μήκους κύματος ίσου με 1550 nm, ωστόσο κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιούνται μόνο 100 μm receiver, διότι το υλικό είναι πολυκρυσταλλικό και έτσι αναμένεται να παρουσιάσει μία ασθενή απορρόφηση, η οποία πρέπει να περιορισθεί. Ακόμα, ο λόγος για τον οποίο ο αποδέκτης στην τεχνική LIBT είναι σημαντικά λεπτότερος από ότι στην περίπτωση της LIFT, οφείλεται στο ότι κατά την LIBT η παλμική ακτινοβολία διαπερνά πρώτα το υπόστρωμα του αποδέκτη και μετά το στρώμα του DRL στο υπόστρωμα δότη, συνεπώς το πάχος είναι περιορισμένο ώστε να ελαχιστοποιηθεί η απορρόφησή της από το υλικό και συνεπώς να προστατευθεί από αλλοιώσεις λόγω θερμότητας. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 47, η μεταφορά της ετεροδομής κατέστη δυνατή, για πυκνότητα ενέργειας ίση με 322 mJ/cm^2 όσον αφορά τις μεταφορές με LIBT και 170 mJ/cm^2 όσον αφορά τις μεταφορές με LIFT, με ορισμένες ωστόσο ατέλειες. Αρχικά, το τετραγωνικό σχήμα, ακμής ίσης με 100 μm , του μεταφερόμενου υλικού δεν ήταν αιχμηρό στις άκρες (που είναι το επιθυμητό όπως αναφέρθηκε και στις ενότητες 4.2.2 και 4.2.3), ενώ παράλληλα εμφανίζονται και υπολείμματα από το υλικό του δότη σε αυτό του αποδέκτη (υπό τη μορφή μαύρων στιγμάτων). Επιπρόσθετα, όσον αφορά την τεχνική LIFT, παρατηρούνται ορισμένες ασυνέχειες στα τετραγωνικά pixels.



Εικόνα 48: Μεταφορές hBN/Graphene μέσω τις τεχνικής LIBT για διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης μέσω του GALVO

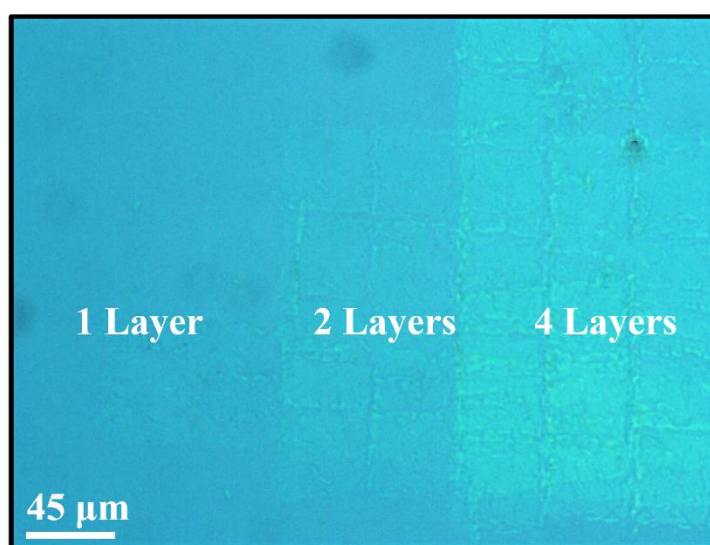
Έπειτα, εξετάστηκε η δυνατότητα «αποτύπωσης γραμμής» αποτελούμενης από μεμονωμένα pixel υλικού μέσω της τεχνικής LIBT. Αναλυτικότερα, μεταβάλλοντας την ταχύτητα σάρωσης της δέσμης LASER, μεταβαλλόταν και η απόσταση μεταξύ των διαδοχικών τετραγωνικών σποτ του υλικού, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 48. Πράγματι, για ταχύτητα ίση με 0.1 m/s τα σποτ εφάπτονται μεταξύ τους στις άκρες

τους (τα κέντρα τους απέχουν μεταξύ τους απόσταση ίση με ένα pixel υλικού, δηλαδή 100 μm), ενώ καθώς αυξάνεται η ταχύτητα σάρωσης αυξανόταν γραμμικά και η απόσταση μεταξύ των pixel. Ωστόσο, για ταχύτητα σάρωσης μεγαλύτερη των 0.5 m/s δεν ήταν εφικτή η μεταφορά των δομών.

4.3 Μεταφορά γραφενίου μέσω των τεχνικών LIFT και LIBT

Ένα ιδιαίτερα ενδιαφέρον ερευνητικά δισδιάστατο υλικό, ιδίως για εφαρμογές της μικροηλεκτρονικής, είναι το γραφένιο ((Praeger, 2020) [56]). Οι ιδιότητές του, όπως αυτές αναφέρθηκαν στην ενότητα 2.2, αποτελούν και βασικό λόγο για τη μελέτη της δυνατότητας μεταφοράς του υλικού από δεδομένα υποστρώματα μέσω του LASER Induced Transfer. Στην παρούσα λοιπόν ενότητα, εμφανίζονται τα πειραματικά αποτελέσματα των μεταφορών του υλικού αυτού, τόσο μέσω της τεχνικής LIFT όσο και μέσω της LIBT, από υπόστρωμα νικελίου αλλά και απευθείας από υπόστρωμα ανάπτυξης, δηλαδή χαλκού. Τα υποστρώματα των δοτών κατασκευάστηκαν από την εταιρία Graphenea co. με τον ίδιο ακριβώς τρόπο που περιγράφηκε στην ενότητα 4.2.1, ενώ ως αποδέκτες χρησιμοποιήθηκαν και σε αυτή την περίπτωση υποστρώματα SiO₂/Si για LIFT και LIBT.

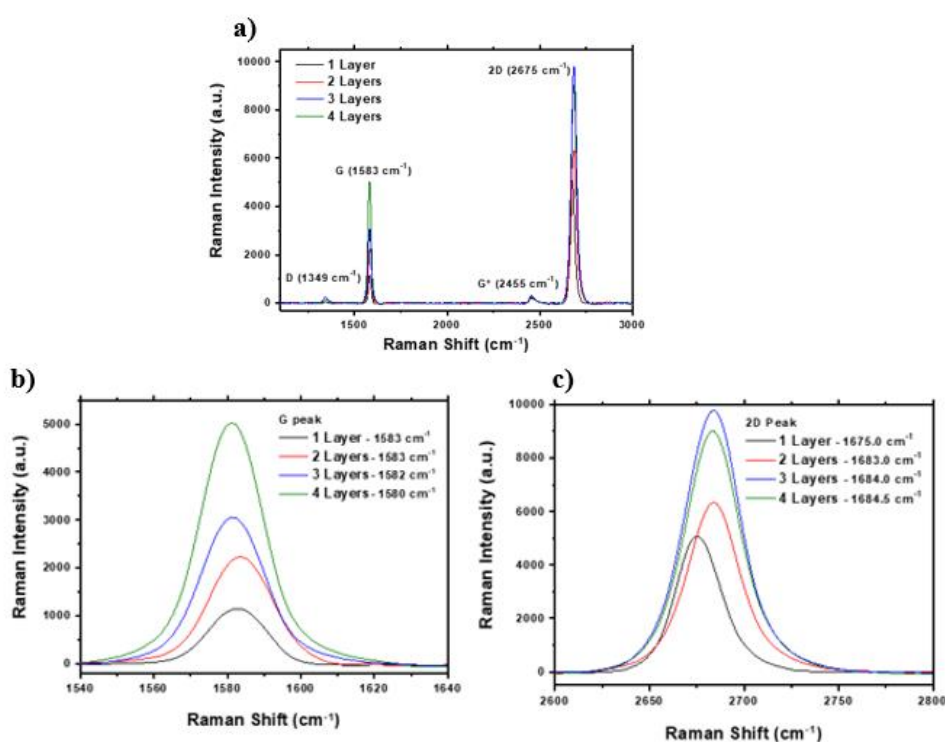
4.3.1 Μεταφορά πολλαπλών στρωμάτων γραφενίου σε υπόστρωμα SiO₂/Si



Εικόνα 49: Μεταφορά πολλαπλών στρωμάτων γραφενίου σε υπόστρωμα SiO₂/Si

Έχοντας προσδιορίσει τις βασικές παραμέτρους μεταφοράς της ετεροδομής hBN και γραφενίου επαναλήφθηκε η ίδια διαδικασία που ακολουθήθηκε στην ενότητα 4.2.3. Τα πειράματα αυτά πραγματοποιήθηκαν με χρήση της διάταξης που περιγράφηκε στην ενότητα 3.1, και συνεπώς η δέσμη LASER που χρησιμοποιήθηκε είχε μήκος κύματος ίσο με 532 nm. Αναλυτικότερα, ο λόγος για τον οποίο οι συνθήκες πίεσης, πυκνότητας ενέργειας του παλμού και θέσης του image plane δε μεταβάλλονται στην περίπτωση που ο δότης αποτελείται από φιλμ μονοστρωματικού γραφενίου, είναι ότι η παλμική

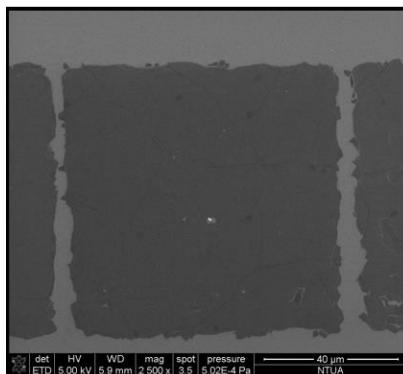
ακτινοβολία απορροφάται από το DRL, που και στις δύο κατηγορίες δοτών ήταν το Νικέλιο, με πάχος και πάλι ίσο με 50 nm. Το υπόστρωμα του δότη αποτελούνταν από το διαπερατό στην παλμική ακτινοβολία του LASER στρώμα Quartz, το DRL Νικελίου πάχους 50 nm, που προαναφέρθηκε, και το μονοστρωματικό φύλλο γραφενίου. Στη συνέχεια λοιπόν, για πυκνότητα ενέργειας ίση με 235 mJ/cm^2 και πίεση εντός του θαλάμου κενού ίση με 1 mbar, εναποτέθηκε για αρχή ένα μονοστρωματικό φύλλο γραφενίου, διαστάσεων $135 \times 360 \mu\text{m}^2$. Έπειτα, διαδοχικά εναποτέθηκαν και άλλα φύλλα γραφενίου επάνω στο μονοστρωματικό, σχηματίζοντας δύο, τρεις και τελικώς τέσσερις στρώσεις υλικού, διαστάσεων $225 \times 270 \mu\text{m}^2$, $315 \times 180 \mu\text{m}^2$ και $405 \times 90 \mu\text{m}^2$ αντίστοιχα (Εικόνα 49). Λόγω ατελειών στην επιφάνεια του δότη, το μεταφερόμενο υλικό παρουσίαζε ορισμένες ασυνέχειες ενώ στα άκρα του υπήρχαν σε μερικά σποτ καταστροφές (για τους λόγους που ήδη αναφέρθηκαν στην ενότητα 4.2.3).



Εικόνα 50: Φάσματα RAMAN της μεταφερόμενης δομής γραφενίου σε υπόστρωμα SiO_2/Si a) πολυεπίπεδη δομή γραφενίου ως και 4 στρωμάτων, b) γράφημα της μεταβολής της έντασης της κορυφής G του γραφενίου με αύξηση των στρωμάτων του υλικού, και c) γράφημα της μεταβολής της έντασης της κορυφής 2D του γραφενίου με αύξηση των στρωμάτων του υλικού

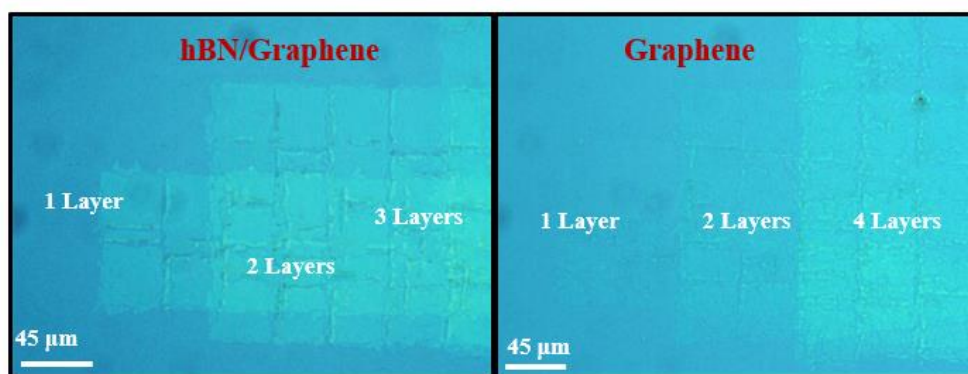
Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός των μεταφερόμενων δομών γραφενίου μέσω φασματοσκοπίας RAMAN (Εικόνα 50), ώστε να εξακριβωθεί η ποιότητά τους και η συμφωνία των κορυφών με τα θεωρητικά αναμενόμενα αποτελέσματα, όπως αυτά προκύπτουν από τη βιβλιογραφία (ενότητα 2.2.1). Πράγματι, στην Εικόνα 50 (a) παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του γραφενίου, D, G, G* και 2D, που αντιστοιχούν σε κυματάρθρωτους 1349 cm^{-1} , 1583 cm^{-1} , 2455 cm^{-1} και 2675 cm^{-1} , στην περίπτωση του ενός στρώματος γραφενίου, ενώ παράλληλα στο ίδιο γράφημα φαίνεται η μεταβολή τους καθώς στη δομή προστίθενται και άλλα στρώματα υλικού. Οι χαρακτηριστικές κορυφές αυτές, συμφωνούν με τις θεωρητικά αναμενόμενες, οι οποίες αντιστοιχούν σε 1350 cm^{-1} , 1582 cm^{-1} και 2455 cm^{-1}

¹ για τις κορυφές D, G και G*, ενώ όσον αφορά την κορυφή 2D, αυτή εμφανίζεται ελαφρώς μετατοπισμένη από την 2690-2700 cm⁻¹, που αναμένεται βάσει βιβλιογραφίας. Ακόμα, εξασφαλίζεται η μονοστρωματικότητα του γραφενίου, όπως αυτή υπολογίσθηκε από το λόγο I_{2D}/I_G, ο οποίος στην περίπτωση εναπόθεσης ενός φύλλου γραφενίου ήταν ίσος με 5.5.



Εικόνα 51: Ανάλυση SEM μεταφερόμενου pixel γραφενίου σε υπόστρωμα SiO₂/Si.

Στις Εικόνες 50 (b) και 50 (c), παρουσιάζονται μεγενθυμένες οι κορυφές G και 2D του γραφενίου, ώστε να παρατηρηθεί ευκολότερα η μεταβολή τους με αύξηση των στρωμάτων εναποτιθέμενου στο υπόστρωμα του αποδέκτη υλικού. Σε αντίθεση με την περίπτωση της ετεροδομής hBN/Graphene, κατά τη μεταφορά όλο και περισσότερων στρωμάτων γραφενίου η κορυφή G μετατοπίζεται σε χαμηλότερους κυματάρθμους, ενώ η έντασή της αυξάνεται (κάτι που συμφωνεί με τη βιβλιογραφία). Στην περίπτωση της κορυφής 2D, όπως και στην ετεροδομή hBN/Graphene, η ένταση αυξάνεται με παράλληλη μετατόπισή της προς υψηλότερους κυματάρθμους.

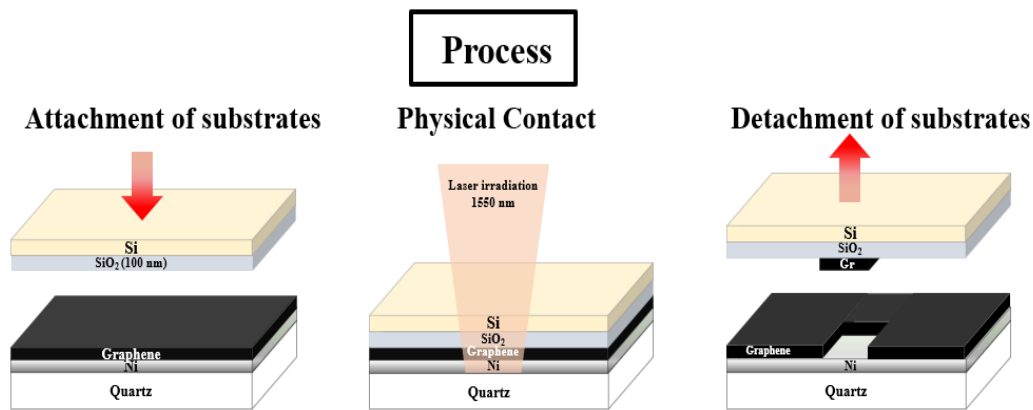


Εικόνα 52: Οπτική αντίθεση μεταξύ εναποτεθειμένης πολυστρωματικής ετεροδομής hBN/Graphene και πολλαπλών στρωμάτων γραφενίου

Στην Εικόνα 52 παρουσιάζονται οι πολυστρωματικές μεταφερόμενες δομές α) hBN/Graphene και β) Γραφενίου, προκειμένου να πραγματοποιηθεί σύγκριση μεταξύ τους. Όπως είναι εμφανές, υπάρχει οπτική αντίθεση μεταξύ των δύο υλικών από την πρώτη κιόλας στρώση. Αναλυτικότερα, η ετεροδομή hBN/Graphene, έχει εντονότερο χρώμα από ότι το γραφένιο, γεγονός που αποτελεί μία οπτική ένδειξη της ύπαρξης του hBN στο υπόστρωμα του διοξειδίου του πυριτίου, πριν πραγματοποιηθεί κάποιος ακριβέστερος χαρακτηρισμός της εναποτεθειμένης δομής. Η εντονότερη οπτικά

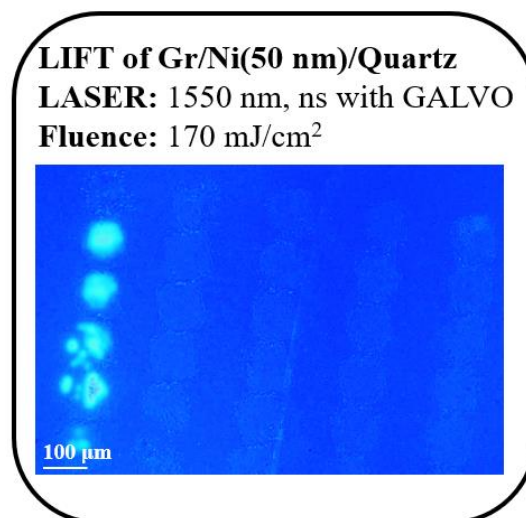
ετεροδομή δεν οφείλεται στη συστοιχία στρωμάτων γραφενίου καθώς από το χαρακτηρισμό RAMAN που πραγματοποιήθηκε, πιστοποιήθηκε η ύπαρξη μονοστρωματικού γραφενίου. Ακόμα, όσο περισσότερα είναι τα επίπεδα της ετεροδομής, τόσο πιο έντονο είναι το χρώμα του υλικού και η οπτική αντίθεση. Ομοίως, όσα περισσότερα τα στρώματα γραφενίου τόσο εντονότερη και οπτική αντίθεση (Εικόνα 52).

4.3.2 Μεταφορές γραφενίου μέσω των τεχνικών LIFT και LIBT, με πηγή LASER μήκους κύματος 1550 nm



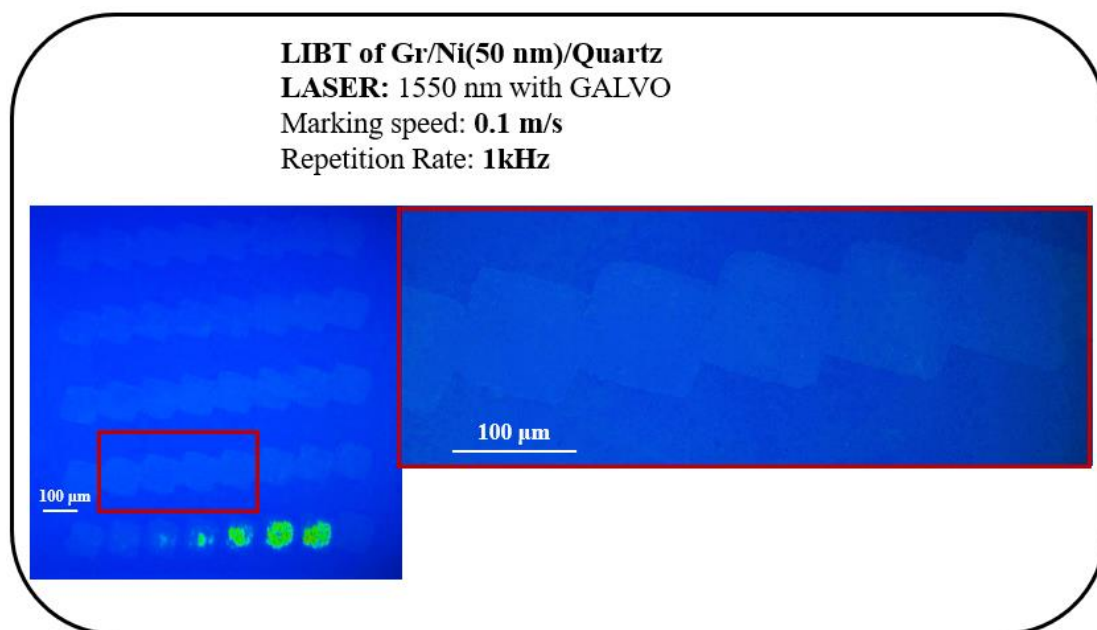
Εικόνα 53: Σχηματική απεικόνιση της μεταφοράς του γραφενίου με χρήση παλμικής δέσμης LASER μήκους κύματος 1550 nm, μέσω της τεχνικής LIBT

Σε συνέχεια των πειραμάτων, ο επόμενος στόχος ήταν η μεταφορά του γραφενίου μέσω των τεχνικών LIFT και LIBT (Εικόνα 53), αλλά για την περίπτωση της παλμικής πηγής LASER της διάταξης που περιγράφηκε στην ενότητα 3.2, δηλαδή εκείνης που αντιστοιχεί σε μήκος κύματος ίσο με 1550 nm, όπως ακριβώς εφαρμόστηκε και στην περίπτωση της ετεροδομής hBN/Graphene.



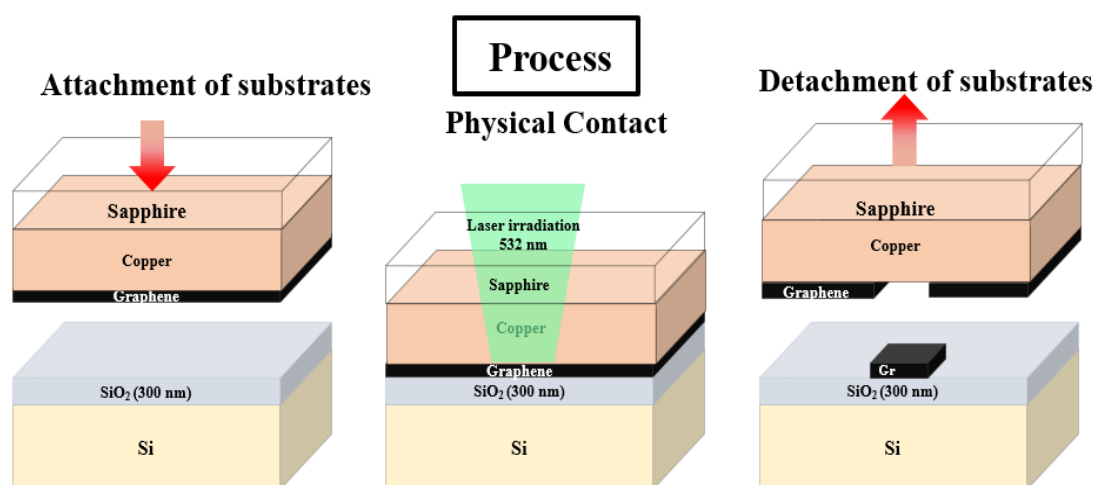
Εικόνα 54: Μεταφορά γραφενίου σε υπόστρωμα SiO₂/Si, συνολικού πάχους 400 μm, μέσω της τεχνικής LIFT για πηγή LASER μήκους κύματος ίσον με 1550 nm

Στις Εικόνες 54 και 55, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μεταφορών μέσω τεχνικών LIFT και LIBT. Όσον αφορά τις μεταφορές με LIFT (Εικόνα 54) παρατηρούνται καψίματα στα σποτ που βρίσκονται στην αρχή κάθε γραμμής, που οφείλονται στον τρόπο με τον οποίο γίνεται η σάρωση της δέσμης LASER από το GALVO. Το υλικό, και στην περίπτωση αυτή, μεταφέρθηκε στο υπόστρωμα του διοξειδίου του πυριτίου με LIFT, όταν η πυκνότητα ενέργειας ήταν ίση με 170 mJ/cm^2 . Έπειτα, για πυκνότητα ενέργειας της δέσμης ίση με 320 mJ/cm^2 , και χρησιμοποιώντας υπόστρωμα διοξειδίου του πυριτίου ανεπτυγμένου σε πυρίτιο, συνολικού πάχους $100 \mu\text{m}$, πραγματοποιήθηκαν μεταφορές γραφενίου μέσω της τεχνικής LIBT. Για το σκοπό αυτό υπόλογίσθηκε εκ νέου η θέση του image plane και δόθηκε κατάλληλη εντολή στο σχεδιαστικό πρόγραμμα, προκειμένου να αποτυπωθεί μια συστοιχία από pixel υλικού, με απόσταση μεταξύ των κέντρων τους στην οριζόντια διεύθυνση ίση με $100 \mu\text{m}$. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 55, η ποιότητα των μεταφερόμενων σποτ είναι ικανοποιητική καθώς δεν παρουσιάστηκαν ασυνέχειες κατά μήκος της δομής τους, ενώ ακόμα δεν παρατηρήθηκαν φθορές στις άκρες της τετραγωνικής διατομής τους. Ωστόσο προκειμένου να είναι ακριβής ο χαρακτηρισμός των δομών αυτών απαιτείται παρατήρησή τους μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης αλλά και φασματοσκοπίας RAMAN. Οι χαρακτηρισμοί αυτοί δεν πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, αποτελούν όμως στόχους για μετέπειτα μελέτη (όπως θα αναφερθεί στο Κεφάλαιο 5).



Εικόνα 55: Μεταφορά γραφενίου σε υπόστρωμα SiO_2/Si , συνολικού πάχους $100 \mu\text{m}$, μέσω της τεχνικής LIBT για πηγή LASER μήκους κύματος ίσου με 1550 nm

4.3.3 Μεταφορά γραφενίου απευθείας από υπόστρωμα ανάπτυξης χαλκού, σε υπόστρωμα SiO₂/Si

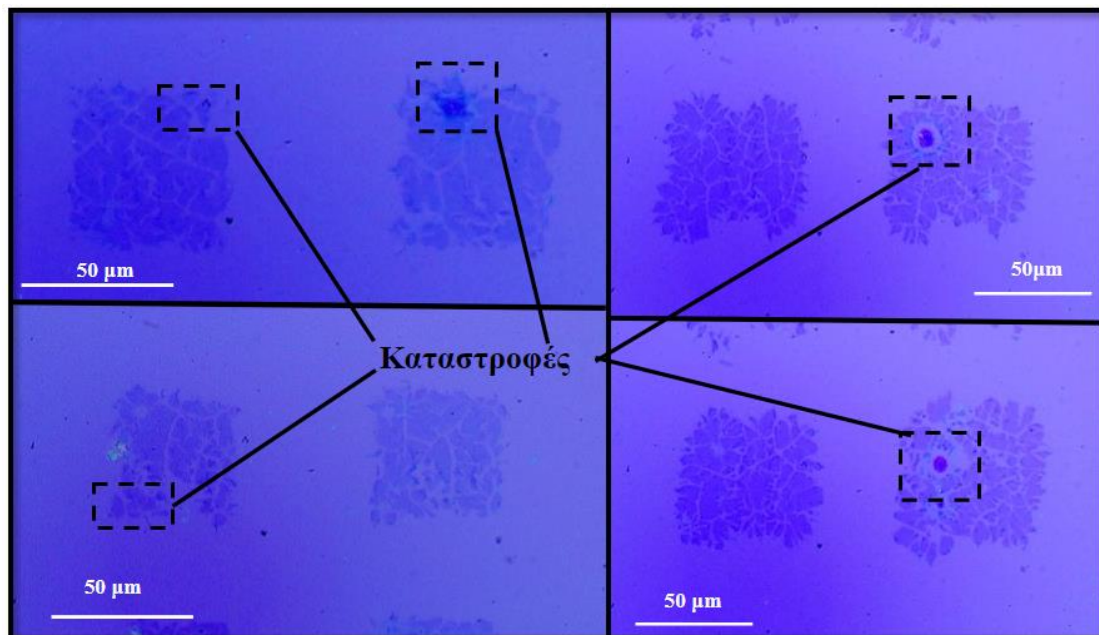


Εικόνα 56: Σχηματική απεικόνιση της μεταφοράς του γραφενίου απευθείας από το υπόστρωμα ανάπτυξης χαλκού, με χρήση παλμικής δέσμης LASER μήκους κύματος 532 nm, μέσω της τεχνικής LIFT

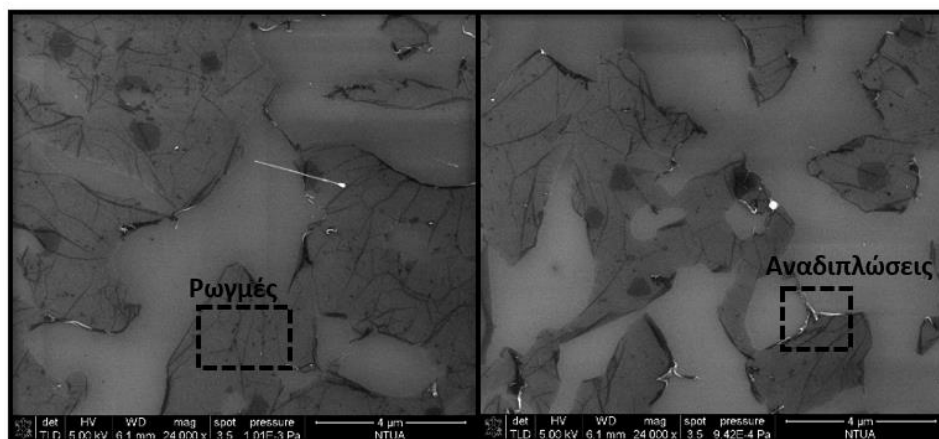
Στα πειράματα που περιγράφηκαν στις προηγούμενες ενότητες στο υπόστρωμα του δότη υπήρχε και DRL Νικελίου, ενώ η εναπόθεση του υλικού πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο που αναλύθηκε στην ενότητα 4.2.1 και στο Κεφάλαιο 2 της παρούσας εργασίας. Πιο συγκεκριμένα, το υλικό εναποτέθηκε σε υπόστρωμα χαλκού με τη μέθοδο CVD, κατόπιν εναποτέθηκε το νικέλιο μέσω sputtering και τέλος ο χαλκός αφαιρέθηκε με χημική εγχάραξη. Ωστόσο, η μεταφορά ενός δισδιάστατου υλικού απευθείας από το υπόστρωμα ανάπτυξης, χωρίς την ανάγκη για περεταίρω επεξεργασία με τεχνικές καθαρού χώρου, αποτελεί ένα εξαιρετικά ενδιαφέρον ερευνητικό αντικείμενο που μειώνει σημαντικά και το κόστος παραγωγής και επεξεργασίας του υλικού. Για το σκοπό αυτό, στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων με στόχο τη μεταφορά ενός ενιαίου μοναδιαίου στοιχείου γραφενίου, απευθείας από υπόστρωμα χαλκού, σε υπόστρωμα διοξειδίου του πυριτίου, πάχους 300 nm, επάνω σε φιλμ πυριτίου, συνολικού πάχους 400 μm, μέσω της τεχνικής LIFT. Η μεταφορά του γραφενίου, μέσω της τεχνικής LIFT, με αυτό τον τρόπο δεν έχει γίνει εφικτή σε άλλες ερευνητικές δημοσιεύσεις, εξ' όσων γνωρίζουμε.

Το υπόστρωμα του δότη που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από συστοιχία στρωμάτων Ζαφειριού (Sapphire), το οποίο είναι διαπερατό από την ακτινοβολία της παλμικής δέσμης LASER των 532 nm που χρησιμοποιήθηκε, χαλκού πάχους 500 nm και γραφενίου (Sapphire/Copper/Graphene). Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 56, το υπόστρωμα του δότη τοποθετείται με την πλευρά του γραφενίου προς τα κάτω, προκειμένου να έρχεται σε επαφή το δισδιάστατο υλικό με το υπόστρωμα του αποδέκτη (όπως ακριβώς γινόταν και στην περίπτωση των προηγούμενων δοτών). Λόγω του ότι πλέον η δέσμη LASER απορροφάται από το αρκετά παχύ στρώμα (συγκριτικά με το πάχος του DRL νικελίου των 50 nm), η ενέργειά της θα πρέπει να

είναι αρκετά μεγάλη προκειμένου να είναι εφικτή η ώθηση του γραφενίου προς το υπόστρωμα του αποδέκτη.



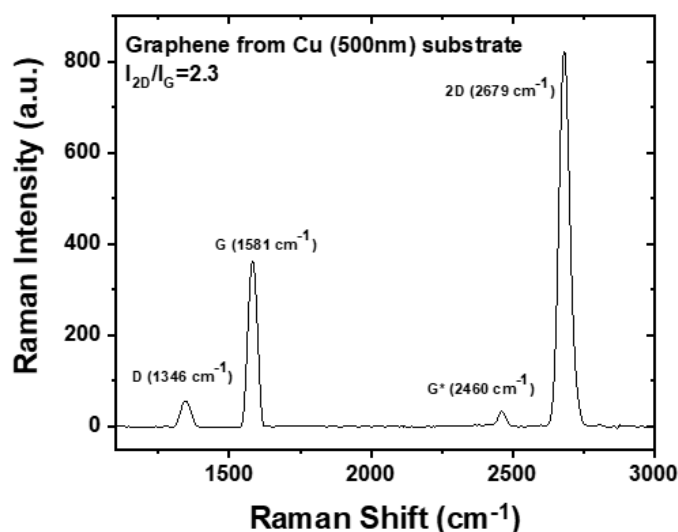
Εικόνα 57: Μεταφορές γραφενίου απευθείας από υπόστρωμα ανάπτυξης χαλκού, σε υπόστρωμα αποδέκτη $\text{SiO}_2(300 \text{ nm})/\text{Si}$, μέσω της τεχνικής LIFT



Εικόνα 58: Ανάλυση SEM μεταφορών γραφενίου από υπόστρωμα ανάπτυξης χαλκού, σε υπόστρωμα αποδέκτη $\text{SiO}_2(300 \text{ nm})/\text{Si}$, μέσω της τεχνικής LIFT.

Προκειμένου να μεταφερθεί σωστά το υλικό από το υπόστρωμα του δότη σε αυτό του αποδέκτη, το πρώτο βήμα ήταν η εύρεση του image plane και της βέλτιστης πυκνότητας ενέργειας της δέσμης. Οι μεταφορές πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες φυσικής επαφής μεταξύ δότη και αποδέκτη (1 mbar). Κατόπιν επανάληψης των μεταφορών για εύρος πυκνότητας ενέργειας της παλμικής δέσμης LASER, από 400 έως περίπου 1100 mJ/cm^2 , η τιμή που επιλέχθηκε ήταν ίση με 890 mJ/cm^2 . Για να εξασφαλισθεί η επαναληψιμότητα όσον αφορά την ποιότητα και τη μορφή των μεταφερόμενων δομών, για τις ίδιες συνθήκες εκτύπωσης, επαναλήφθηκε η μεταφορά πολλών διαδοχικών σποτ γραφενίου. Στην Εικόνα 57 παρουσιάζονται οκτώ μεμονωμένα pixel γραφενίου, που αντιστοιχούν στις συνθήκες εκτύπωσης που

επιλέχθηκαν, όπως αυτά λήφθηκαν από οπτικό μικροσκόπιο. Όπως είναι εμφανές, σε όλα τα σποτ παρουσιάζονται ρωγμές και αναδιπλώσεις. Παρά τις ατέλειές τους τα σποτ αυτά έδωσαν τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα, συγκριτικά με τις υπόλοιπες συνθήκες που εξετάστηκαν.

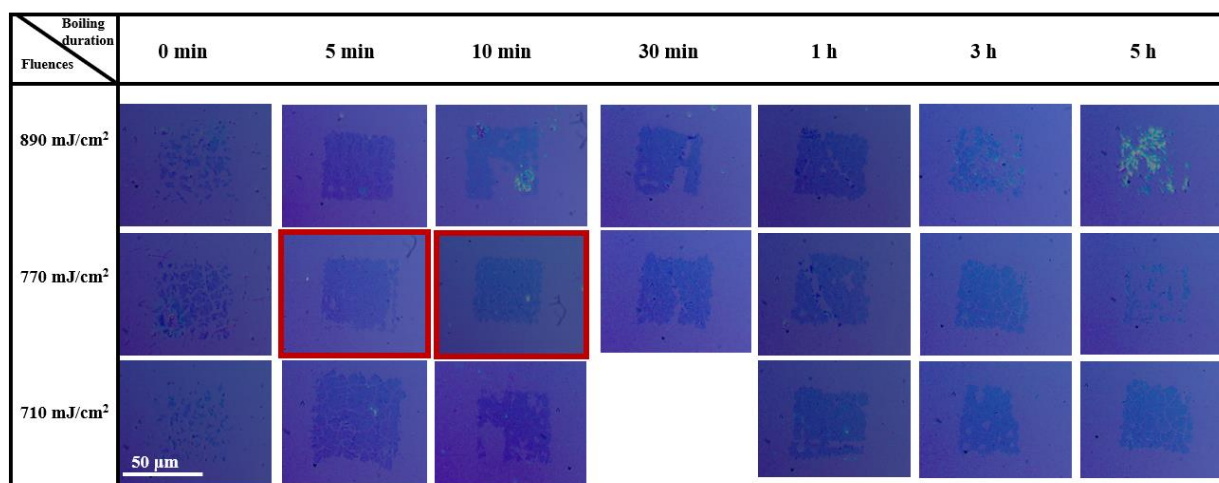


Εικόνα 59: Φάσμα RAMAN σε μεταφερόμενο σποτ γραφενίου σε υπόστρωμα SiO₂(300 nm)/Si

Στη συνέχεια, για ακριβέστερο χαρακτηρισμό των μεταφερόμενων δομών πραγματοποιήθηκε ανάλυση SEM και φασματοσκοπία RAMAN. Αναλυτικότερα, στην Εικόνα 58 παρουσιάζονται περιοχές κατά μήκος ενός σποτ γραφενίου, όπου διακρίνονται λεπτομερώς οι ρωγμές και «τσακίσεις» του υλικού. Με ανοιχτότερη γκρι απόχρωση, απεικονίζεται το υπόστρωμα του διοξειδίου του πυριτίου (όπου πρόκειται για κοκκώδες υλικό), ενώ οι φωτεινότερες αποχρώσεις (σχεδόν λευκές) δηλώνουν προεξοχές της επιφάνειας (και συνεπώς υποδεικνύουν τις αναδιπλώσεις του υλικού). Οι μαύρες κηλίδες που εμφανίζονται σε ορισμένα σημεία της μεταφερόμενης δομής υπήρχαν και στο υπόστρωμα του δότη. Στην Εικόνα 59 εντοπίζεται φάσμα RAMAN σε δεδομένο σημείο του μεταφερομένου γραφενίου. Μέσω του φάσματος αυτού πιστοποιείται η μεταφορά του υλικού, καθώς εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του γραφενίου D, G, G* και 2D σε θέσεις που χαρακτηρίζονται από κυματαριθμούς με τιμές ίσες με 1346 cm⁻¹, 1581 cm⁻¹, 2460 cm⁻¹ και 2679 cm⁻¹ αντίστοιχα. Οι κορυφές αυτές βρίσκονται σε συμφωνία με τις θεωρητικά αναμενόμενες, ενώ ακόμα από το λόγο των εντάσεων των κορυφών 2D και G, ο οποίος είναι ίσος με 2.3 εξασφαλίζεται και η μονοστρωματικότητα του γραφενίου. Η ένταση της κορυφής D είναι σχετικά υψηλή, γεγονός που συνδέεται με την ύπαρξη των προαναφερθεισών ατελειών της μεταφερόμενης δομής.

Βάσει των αποτελεσμάτων των πειραμάτων αυτών συμπεραίνεται ότι απαιτείται η εύρεση ενός τρόπου περαιτέρω επεξεργασίας του δότη, για τη διευκόλυνση της μεταφοράς του γραφενίου απευθείας από το υπόστρωμα ανάπτυξης και του περιορισμού της καταστροφής του κατά την διαδικασία της LIFT. Η δυσκολία μεταφοράς του υλικού έγκειται στους ισχυρούς δεσμούς που αναπτύσσει με το υπόστρωμα του χαλκού και συνεπώς αναζητήθηκε μέθοδος μείωσης αυτής ενέργειας σύνδεσης (binding energy) ((Luo, 2017) [83]).

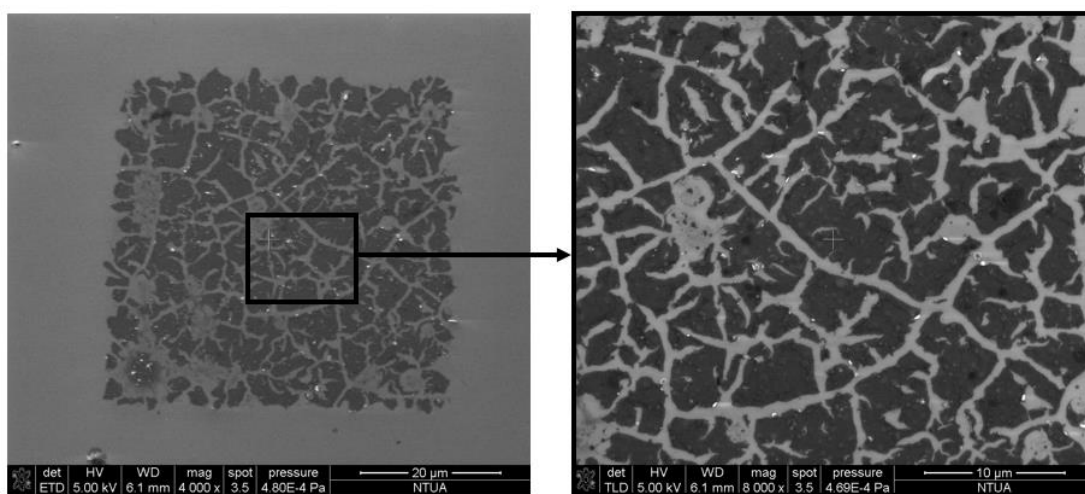
Βάσει βιβλιογραφίας ((Gurta, 2014) [82]), ένας τρόπος μεταφοράς του γραφενίου από το χαλκό είναι η εμβάπτησή του σε διάλυμα απιονισμένου νερού, σε θερμοκρασία κοντά σε αυτή του βρασμού, δηλαδή στους περίπου 90 με 95°C. Αρχικά, σε ποτήρι ζέσεως προστέθηκε διάλυμα υπερκάθαρου νερού και θερμάνθηκε επάνω σε κατάλληλη θερμή πλάκα, μέχρις ότου φτάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία. Έπειτα, το υπόστρωμα του δότη τοποθετήθηκε στο ποτήρι ζέσεως, με τρόπο τέτοιο ώστε να επιπλέει στην επιφάνεια του νερού με την πλευρά του γραφενίου να εφάπτεται σε αυτή του νερού. Ο λόγος για τον οποίο επιλέγεται θερμοκρασία μικρότερη από αυτή του βρασμού, οφείλεται στο ότι σε θερμοκρασία βρασμού δημιουργούνται έντονες φυσαλίδες που ενδέχεται να καταστρέψουν το γραφένιο. Λόγω των ατελειών που παρουσιάζει το πλέγμα του γραφενίου, τα μόρια του νερού τις διαπερνούν και διαχέονται στη διεπιφάνεια του γραφενίου με το χαλκό. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την οξείδωση του χαλκού στην περιοχή της διεπαφής και τον ομοιόμορφο σχηματισμό οξειδίου του χαλκού. Το διάλυμα με το υπόστρωμα του δότη θερμάνθηκε σταθερά σε θερμοκρασία 90 με 95°C, για ποικίλα χρονικά διαστήματα έως και 5 ώρες. Τέλος, το υπόστρωμα του δότη απομακρύνθηκε από το νερό και στεγνώθηκε με αέριο άζωτο. Η ενέργεια σύνδεσης μεταξύ του γραφενίου και του οξειδίου χαλκού είναι μικρότερη από ότι αυτή με το χαλκό ((Luo, 2017) [83]), με αποτέλεσμα τη διευκόλυνση της «αποκόλλησής» του από αυτό κατά την τεχνική LIFT.



Εικόνα 60: Μεταφορές γραφενίου απευθείας από υπόστρωμα ανάπτυξης χαλκού, σε υπόστρωμα αποδέκτη SiO₂(300 nm)/Si, μέσω της τεχνικής LIFT, μετά από οξείδωση του δότη σε διάλυμα υπερκάθαρου νερού για 5 min, 10 min, 30 min, 1h, 3h και 5h

Στην Εικόνα 60 παρουσιάζονται εικόνες οπτικού μικροσκοπίου από τις μεταφορές του γραφενίου από οξειδωμένο υπόστρωμα χαλκού, μετά από 5 λεπτά, 10 λεπτά, 30 λεπτά, 1 ώρα, 3 ώρες και 5 ώρες θέρμανσης σε θερμοκρασία μεταξύ των 90 και 95 °C. Συγκρίνοντας τη μορφή των μεμονωμένων pixels υλικού μετά την εμβάπτιση και θέρμανση του δότη σε διάλυμα υπερκάθαρου νερού, με αυτά στην περίπτωση μη οξειδωμένου δότη παρατηρείται σημαντική μείωση των ρωγμών και τσακίσεων του υλικού. Τα pixels πλέον εμφανίζουν τη χαρακτηριστική τετραγωνική μορφή του παλμού, όμως ακόμα παρατηρούνται ασυνέχειες και σπασίματα στο εσωτερικό τους. Παρόλα αυτά, παρατηρείται ελαφριά μείωση του Fluence που απαιτείται για την

εξαγωγή του γραφενίου από το δότη (από 890 mJ/cm^2 σε 770 mJ/cm^2) και αισθητά λιγότερες ασυνέχειες. Σε κόκκινο πλαίσιο φαίνονται οι συνθήκες που επιλέχθηκαν ως βέλτιστες. Αναλυτικότερα, αυτές περιλαμβάνουν πυκνότητα ενέργειας ίση με 770 mJ/cm^2 και διάρκειες θέρμανσης του δότη σε απιονισμένο νερό για 5 και 10 λεπτά (όπου στην Εικόνα 61 παρουσιάζεται εικόνα SEM ενός τέτοιου pixel). Ωστόσο, παρότι μειώθηκε η απαιτούμενη ενέργεια μεταφοράς του υλικού καθώς και η καταστροφή του μετά την τεχνική LIFT, δεν ήταν εφικτή η μεταφορά πλήρως ενιαίων φύλλων υλικού, όμοιων με αυτά στην περίπτωση χρήσης DRL Νικελίου, γεγονός που δηλώνει πως η οξειδωση του χαλκού μπορεί να βοηθήσει στη μεταφορά του υλικού, όμως δεν είναι αρκετή από μόνη της για να αποτρέψει τις καταστροφές στο πλέγμα του γραφενίου.

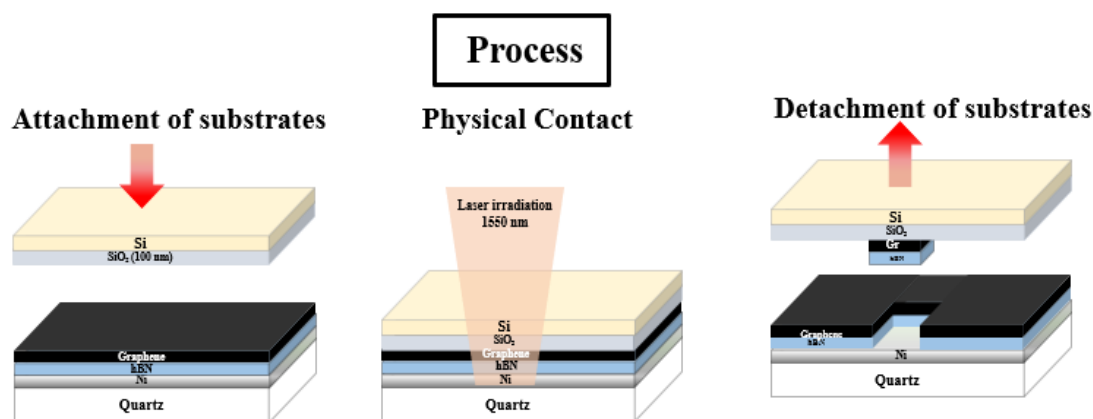


Εικόνα 61: Ανάλυση SEM μεταφερόμενο pixel γραφενίου απευθείας από υπόστρωμα ανάπτυξης χαλκού, μετά από θέρμανση του δότη σε διάλυμα υπερκίθαρου νερού για 5 λεπτά

4.4 Μεταφορά της ετεροδομής Graphene/hBN μέσω των τεχνικών LIFT και LIBT

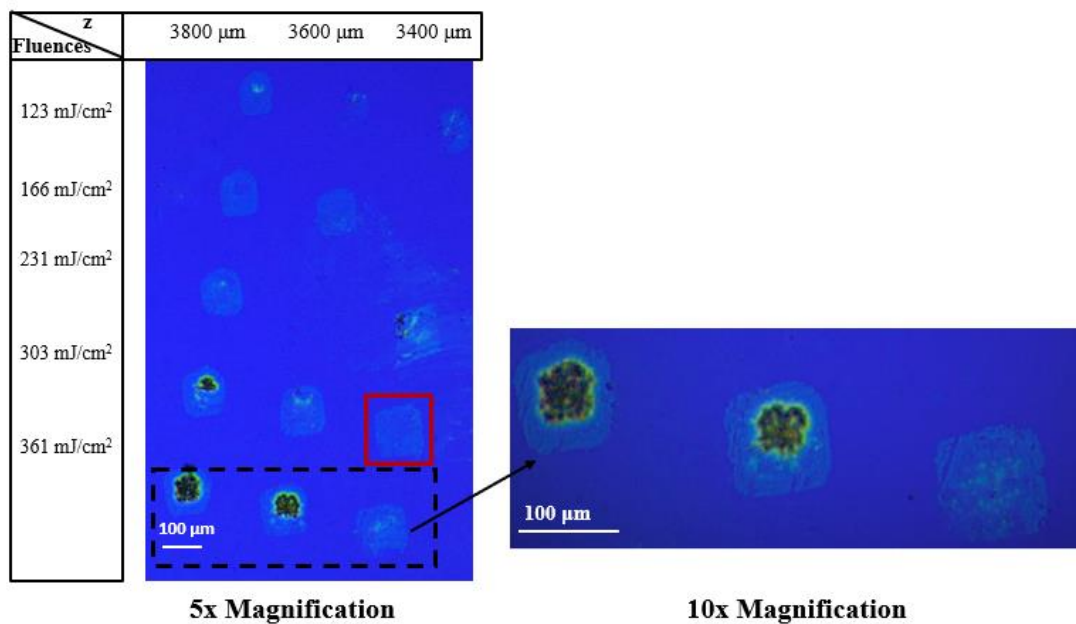
Έχοντας πραγματοποιήσει μεταφορά γραφενίου και ετεροδομής hBN/γραφενίου, ακολούθησαν πειράματα μεταφοράς της ετεροδομής γραφενίου/hBN. Οι συνθήκες μεταφοράς ήταν οι ίδιες με αυτές των δύο προαναφερθεισών υλικών, καθώς και σε αυτή την περίπτωση ο δότης αποτελούταν από DRL Νικελίου, πάχους 50 nm, ενώ ακόμα η προσθήκη ενός επιπλέον μονοδιάστατου στρώματος 2D υλικού, του hBN δεν μεταβάλλει τη θέση του image plane (καθώς το πάχος του επιπλέον στρώματος είναι ίσο με μόλις ένα άτομο). Στη συνέχεια μεταφέρθηκε ένα μονοεπίπεδο στρώμα της ετεροδομής, επάνω σε κατάλληλα σχηματισμένο υπόστρωμα αποτελούμενο από πολλαπλά τρανζίστορ επίδρασης πεδίου, προκειμένου να σχηματιστεί κανάλι γραφενίου και συνεπώς GFET (ενότητα 3.3.2). Στη διάταξη αυτή, στόχος ήταν ο υπολογισμός της ευκινησίας των φορέων στο γραφένιο.

4.4.1 Μεταφορές της ετεροδομής Graphene/hBN μέσω των τεχνικών LIFT και LIBT, με πηγή LASER μήκους κύματος 1550 nm

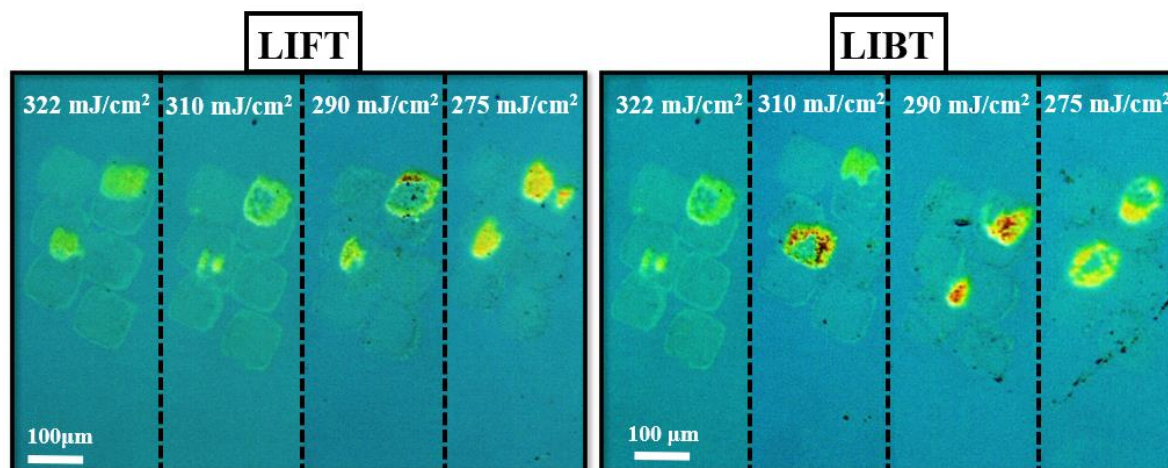


Εικόνα 62: Σχηματική απεικόνιση της μεταφοράς της ετεροδομής Graphene/hBN με χρήση παλμικής δέσμης LASER μήκους κύματος 1550 nm, μέσω της τεχνικής LIFT

Αφού επιτεύχθηκαν οι μεταφορές, μέσω της τεχνικής LIFT, της ετεροδομής γραφενίου και εξαγωγικού νιτριδίου του βορίου, για μήκος κύματος της παλμικής ακτινοβολίας LASER ίσο με 532 nm, εξετάστηκε η δυνατότητα μεταφοράς της ίδια ετεροδομής για μήκος κύματος 1550 nm (στη διάταξη που περιγράφηκε στην ενότητα 3.2) τόσο μέσω της τεχνικής LIFT όσο και μέσω της τεχνικής LIBT (Εικόνες 62, 63 και 64). Αρχικά, όσον αφορά τις μεταφορές με LIFT, εξετάστηκαν διαφορετικοί συνδυασμοί πυκνότητας ενέργειας και θέσεως στη διεύθυνση του κατακόρυφου άξονα, z, προκειμένου να βρεθεί η απαιτούμενη ενέργεια για τη μεταφορά του υλικού, δίχως αλλοίωσή του, αλλά και του image plane. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 63, για πυκνότητα ενέργειας ίση με 360 mJ/cm^2 , το υλικό καταστρέφεται κατά τη διαδικασία του LIFT ενώ παράλληλα μεταφέρεται και καμένο DRL. Το βέλτιστο σχήμα αντιστοιχούσε σε θέση στον κατακόρυφο άξονα ίση με $3400 \mu\text{m}$ (σε απόσταση περίπου ίση με $1000 \mu\text{m}$ από την εστία της δέσμης), ενώ όσον αφορά την πυκνότητα ενέργειας απαιτήθηκαν περισσότερες μεταφορές υλικού σε διαφορετικές συνθήκες. Αναλυτικότερα, στην Εικόνα 66 εντοπίζονται μεταφορές υλικού, μέσω της τεχνικής LIFT, για διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας και ίδια θέση στον άξονα z. Το μέγεθος των σποτ ήταν ίσο με $100 \mu\text{m}$ ενώ η ταχύτητα σάρωσης μέσω του GALVO ρυθμίστηκε στα 0.1 m/s . Οι μεταφορές πραγματοποιήθηκαν στη φυσική επαφή μεταξύ δότη και αποδέκτη. Ομοίως, για ίδιες συνθήκες πίεσης και θέσης στον κατακόρυφο άξονα, πραγματοποιήθηκαν μεταφορές μέσω της τεχνικής LIBT. Τόσο οι μεταφορές της ετεροδομής με LIFT όσο και αυτές με LIBT, δεν είναι ποιοτικές καθώς παρουσιάζονται αλλοιώσεις του υλικού σε ορισμένα σημεία. Ωστόσο, παρά τις ατέλειες αυτές ήταν εφικτή η μεταφορά της ετεροδομής σε υπόστρωμα διοξειδίου του πυριτίου (συνολικού πάχους $400 \mu\text{m}$ για LIFT και $100 \mu\text{m}$ για LIBT). Προκειμένου να βελτιωθεί η μορφή των μεταφερόμενων pixel υλικού, απαιτείται σε μελλοντικό στάδιο παραπάνω διερεύνηση των συνθηκών καθώς και χαρακτηρισμός τους μέσω ανάλυσης SEM και RAMAN.

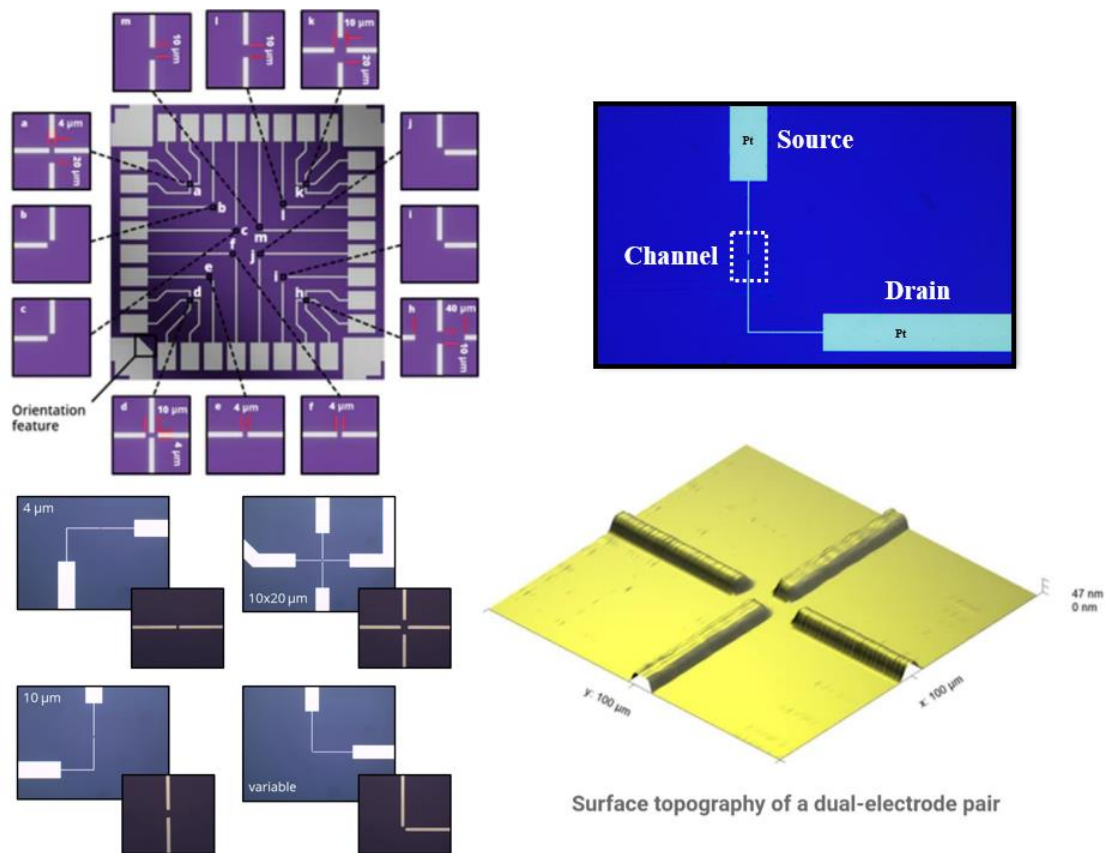


Εικόνα 63: Εύρεση των βέλτιστων συνθηκών μεταφοράς της ετεροδομής Graphene/hBN, με LIFT, για LASER μήκους κύματος 1550 nm και για διαφορετικούς συνδυασμούς πυκνότητας ενέργειας και θέσης στην κατακόρυφη διεύθυνση z.



Εικόνα 64: Αποτελέσματα μεταφορών της ετεροδομής Graphene/hBN με LIFT και LIBT, για μήκος κύματος 1550 nm

4.4.2 Σχηματισμός καναλιού γραφενίου σε τρανζίστορ επίδρασης πεδίου και υπολογισμός της ευκινησίας φορέων του υλικού

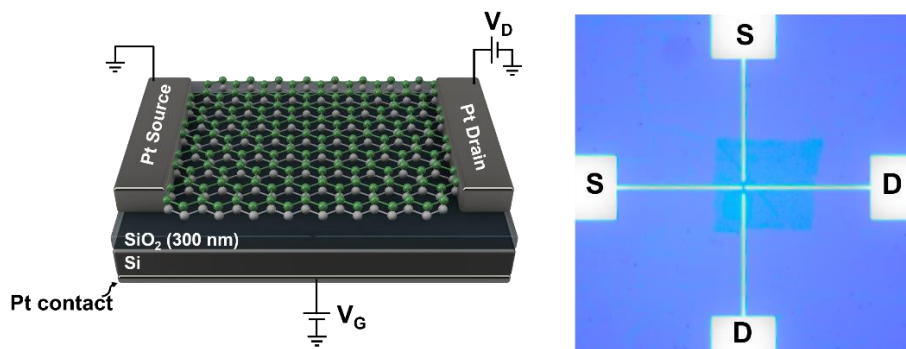


Εικόνα 65: Chip κατασκευασμένο από την εταιρία Ossila, αποτελούμενο από συνολικά 12 τρανζίστορ επίδρασης πεδίου. Τα ηλεκτρόδια είναι κατασκευασμένα από πλατίνα (Pt) ενώ το υπόστρωμα αποτελείται από διοξείδιο του πυριτίου επάνω σε δίσκο πυριτίου. Η διάταξη απαρτίζεται από κάτω πόλη (backgate) επίσης κατασκευασμένη από Pt. Η ετεροδομή γραφενίου/hBN εναποτέθηκε στον κενό χώρο ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια, στο κανάλι.

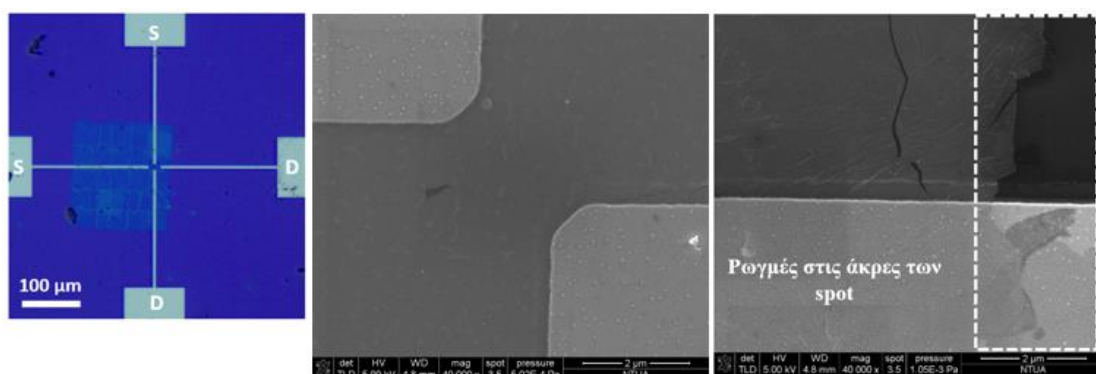
Όπως προαναφέρθηκε σε προηγούμενες ενότητες, οι φυσικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου το καθιστούν ιδανικό υποψήφιο υλικό για χρήση σε εφαρμογές της μικροηλεκτρονικής, όπως σε αισθητήρες και τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (FET). Όσον αφορά τα FET, το γραφένιο θα μπορούσε να λάβει τη θέση του καναλιού μεταξύ των μεταλλικών ηλεκτροδίων της διάταξης, χάρη στην αγωγιμότητα που παρουσιάζει ως υλικό μηδενικού χάσματος αλλά και της υψηλής ευκινησίας φορέων (Κεφάλαιο 2). Ακόμα το hBN μπορεί να χρησιμοποιηθεί λόγω της φύσης του ως μονωτής, και των ιδιοτήτων του όπως την παθητικοποίηση των διεπιφανειών (δηλαδή της προστασίας του υλικού από αλληλεπίδραση μεταξύ άλλων υλικών και συνεπώς αλλοίωσης της απόδοσης της διάταξης) ((Zhang, 2017) [62]). Επιπρόσθετα, το hBN ομαλοποιεί την τραχύτητα της επιφάνειας επάνω στην οποία εναποτίθεται. Έχοντας πιστοποιήσει, λοιπόν τη δυνατότητα μεταφοράς της δισδιάστατης ετεροδομής γραφενίου και εξαγωγικού νιτριδίου του βορίου (Graphene/hBN), μέσω της τεχνικής LIFT, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σχηματισμού καναλιού γραφενίου σε ήδη κατασκευασμένο υπόστρωμα τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (από το οποίο λείπει το κανάλι) για τη δημιουργία ενός GFET (ενότητα 3.3). Στη διάταξη που προέκυψε έγινε

ηλεκτρικός χαρακτηρισμός και τελικώς μετρήθηκε η ευκινησία των φορέων στο γραφένιο.

Το chip που χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα αποδέκτη στα ακόλουθα πειράματα, κατασκευάστηκε από την εταιρία Ossila και απαρτίζεται από δώδεκα το πλήθος διατάξεις FET (Εικόνα 66). Τα ηλεκτρόδια πηγής (source) και υποδοχέα (drain) (συνολικά 32), αλλά και η πύλη (η οποία βρισκόταν στο κάτω μέρος του τσιπ, back-gate, που ερχόταν σε επαφή με την επάνω πλευρά του chip μέσω τεσσάρων γωνιακών μεταλλικών υποδοχών στα άκρα του) συντελούνται από πλατίνα (Pt), ενώ το υπόστρωμα πάνω στο οποίο βρίσκονταν τα ηλεκτρόδια ήταν από διοξείδιο του πυριτίου, πάχους 300 nm, επάνω σε δισκίο πυριτίου n-τύπου. Η πλατίνα εναποτέθηκε επάνω σε ένα στρώμα πρόσφυσης τιτανίου. Στο τσιπ υπάρχουν τρεις διαφορετικές γεωμετρικές ηλεκτροδίων. Αρχικά, τέσσερα διπλά ηλεκτρόδια σε διαμόρφωση γραμμής (in-line), με σταθερό πλάτος καναλιού τεσσάρων και δέκα μm. Ακόμα, περιλάμβανε τέσσερα τετραπλά ηλεκτρόδια σε διαμόρφωση σταυρού, με σταθερό πλάτος καναλιού 4 μm x 10 μm, 4 μm x 20 μm και 110 μm x 40 μm. Τέλος, αποτελούσαν από τέσσερα διπλά ηλεκτρόδια σε κάθετη διάταξη, που επιτρέπει στο πλάτος του καναλιού να είναι ίσο με το μέγεθος του κρυστάλλου. Το πάχος των ηλεκτροδίων ήταν περίπου ίσο με 50 nm.



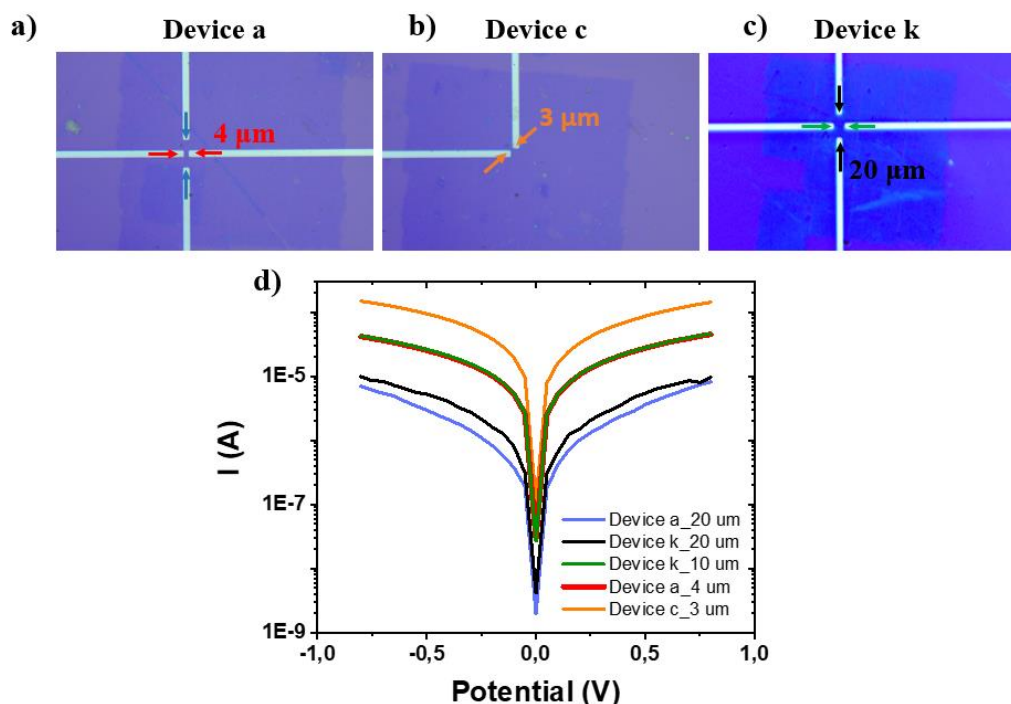
Εικόνα 66: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης του GFET που σχηματίστηκε με μεταφορά της ετεροδομής γραφενίου (άτομα με γκρι απόχρωση) και hBN (άτομα με πράσινη απόχρωση) στη θέση του καναλιού, μέσω της τεχνικής LIFT. Στη δεξιά εικόνα εντοπίζεται το μεταφερόμενο υλικό ως κανάλι της διάταξης, μεταξύ τετραπλών ηλεκτροδίων πλατίνας



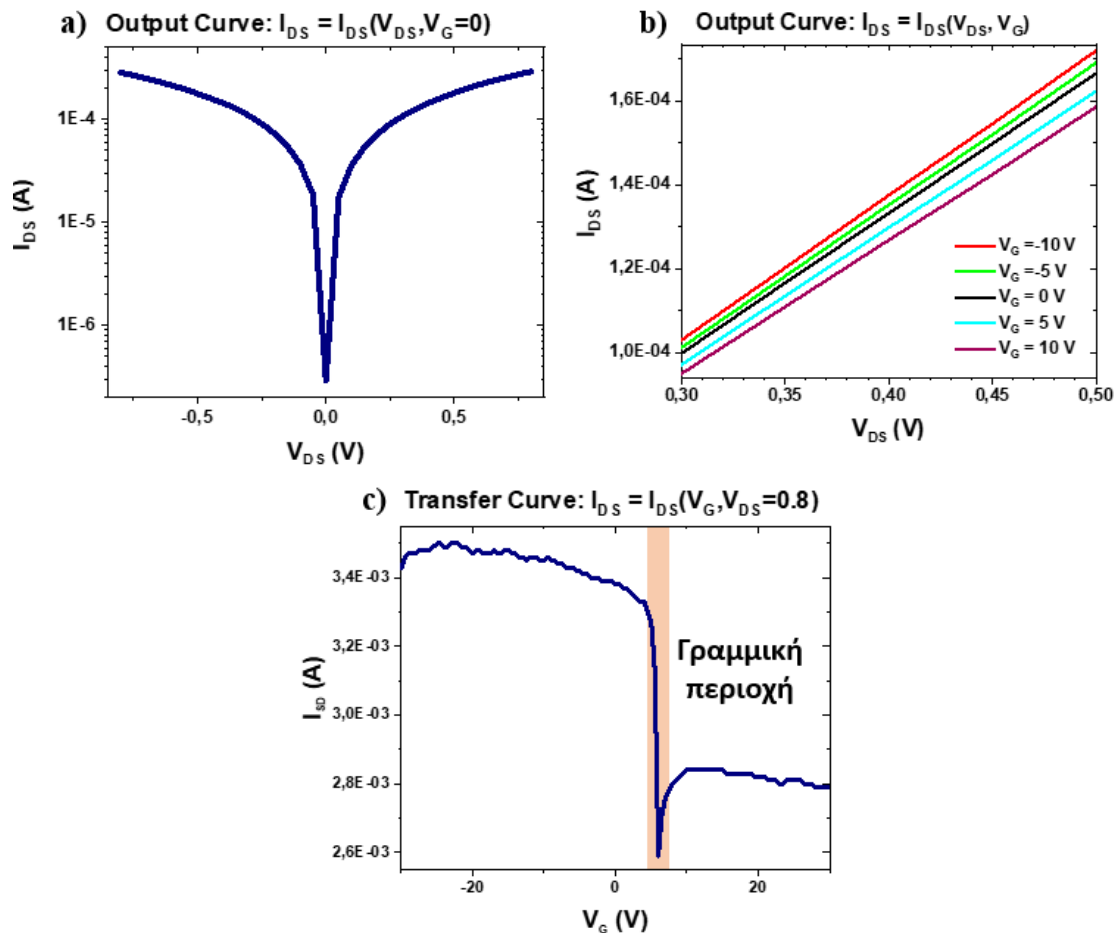
Εικόνα 67: Εικόνες οπτικής μικροσκοπίας και SEM των μεταφερόμενων pixel της ετεροδομής Graphene/hBN, επάνω στη διάταξη m του chip της Ossila

Αρχικά, πριν από οποιαδήποτε μεταφορά, το τσιπ καθαριζόταν με διάλυμα αιθανόλης 99% v/v και έπειτα στεγνωνόταν με αέριο άζωτο. Στη συνέχεια το τσιπ τοποθετήθηκε στη μεταλλική βάση του κελιού κενού, όπου και επιλεγόταν η εκάστοτε διάταξη στην οποία θα πραγματοποιούνταν μετέπειτα εναπόθεση της ετεροδομής στη θέση του καναλιού. Το υπόστρωμα του δότη (Graphene/hBN/Ni(50 nm)/Quartz) ερχόταν σε φυσική επαφή με αυτό του αποδέκτη (πίεση 1 mbar), ενώ και πάλι η πυκνότητα ενέργειας της δέσμης ήταν ίση με 235 mJ/cm^2 . Προκειμένου να καλυφθεί πλήρως ο κενός χώρος μεταξύ των ηλεκτροδίων, όπου αναμενόταν το κανάλι της διάταξης, μεταφέρθηκε συστοιχία από pixels υλικού ώστε να σχηματιστεί ένα ενιαίο στρώμα της ετεροδομής, διαστάσεων $180 \times 180 \mu\text{m}^2$. Στην Εικόνα 67, παρουσιάζεται η διάταξη GFET που προέκυψε μετά την εναπόθεση της ετεροδομής στη διάταξη m του chip. Όπως φαίνεται από την ανάλυση SEM, το φύλλο του υλικού δεν χαρακτηρίζεται από έντονες ατέλειες στην περιοχή του καναλιού, ενώ στις άκρες του σχηματίζονται ρωγμές και αναδιπλώσεις. Στη διάταξη αυτή θα πραγματοποιηθεί στη συνέχεια ηλεκτρικός χαρακτηρισμός για τη μέτρηση της ευκινησίας των φορέων στο γραφένιο.

Εκτός από τη διάταξη m, εναποτέθηκε κανάλι γραφενίου και στις a, c και k (Εικόνα 68). Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των διατάξεων που προέκυψαν πραγματοποιήθηκε σε ειδική διάταξη ηλεκτρικών μετρήσεων του τομέα Φυσικής της ΣΕΜΦΕ. Το chip τοποθετήθηκε επάνω σε μια μεταλλική βάση (back gate), ενώ δύο ακίδες τοποθετήθηκαν πάνω στις επαφές πλατίνας, με τη πρώτη στο ηλεκτρόδιο πηγής, το οποίο και γειώθηκε και τη δεύτερη στο ηλεκτρόδιο υποδοχής. Οι ακίδες με τη σειρά τους συνδέθηκαν με κατάλληλο όργανο μέτρησης (HP4140B pico-amprometer), το οποίο συνδέεται με ηλεκτρονικό υπολογιστή. Οι μετρήσεις ρεύματος-τάσης ελέγχονται μέσω του προγράμματος LabView™ της National Instruments.



Εικόνα 68: (a), (b), (c) Σχηματισμός διατάξεων GFET σε ήδη υπάρχοντες συσκευές FET επάνω στο chip της εταιρίας Ossila, (d) Χαρακτηριστικές Output καμπύλες των GFET που κατασκευάστηκαν



Εικόνα 69: Ηλεκτρικές μετρήσεις στη διάταξη GFET *m*. *a*) Output χαρακτηριστική στην περίπτωση όπου η τάση πύλης είναι μηδενική, *b*) Μορφή των χαρακτηριστικών Output καμπύλων για διαφορετικές τιμές της τάσης πύλης και *c*) Transfer χαρακτηριστική, από τη γραμμική περιοχή της οποίας υπολογίσθηκε η ευκινησία φορέων στο γραφένιο

Προκειμένου να είναι λειτουργική η διάταξη, το στρώμα του υλικού όφειλε να είναι ενιαίο, δίχως ρωγμές κατά μήκος του, καθώς και να «ακουμπά» επάνω στα ηλεκτρόδια του source και drain. Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των διατάξεων αυτών στηρίζεται στη μελέτη των καμπύλων Output και Transfer (ενότητα 3.3). Για το σκοπό αυτό το έχοντας, όπως προαναφέρθηκε, γειώσει το ηλεκτρόδιο της πηγής, εφαρμόστηκε τάση στο υποδοχέα και στην πύλη. Στην περίπτωση των Output χαρακτηριστικών (Εικόνα 68 (d) και 72 (a), σε λογαριθμική κλίμακα και (b)), εφαρμόζεται σταθερή τάση στην πύλη, ενώ μεταβάλλεται η διαφορά δυναμικού μεταξύ source και drain. Όπως φαίνεται στα γραφήματα των Εικόνων 68 (d) και 72 (a), οι καμπύλες παρουσιάζουν συμμετρική συμπεριφορά για θετικές και αρνητικές διαφορές δυναμικού μεταξύ πηγής και υποδοχέα, ενώ οι τιμές των ρευμάτων είναι της τάξης των 10^{-5} και 10^{-4} A. Ακόμα, στην Εικόνα 69 (b) παρατηρείται γραμμική αύξηση της τιμής του ρεύματος με αύξηση της τιμής της τάσης (όπου ο λόγος στον οποίο οφείλεται η μεγαλύτερη τιμή ρεύματος για την αρνητικότερη τιμή τάσης είναι η αντίστροφη πολικότητα κατά την εφαρμογή της διαφοράς δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων). Ακόμα, στην Εικόνα 68 (d) παρατηρείται μείωση της τιμής του ρεύματος με αύξηση του μεγέθους του καναλιού της διάταξης. Κάτι τέτοιο είναι αναμενόμενο καθώς όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος του καναλιού τόσο αυξάνεται και η αντίσταση του υλικού (Urban, 2020) [93].

Μήκος του καναλιού (μm)	Πλάτος του καναλιού (μm)	Κλίση κλάδου οπών (A/V)	Κλίση κλάδου ηλεκτρονίων (A/V)	Ευκινησία οπών (cm ² /Vs)	Ευκινησία ηλεκτρονίων (cm ² /Vs)
2.83	0.873	1.8 * 10 ⁻³	1.6 * 10 ⁻³	1.82 * 10 ³	1.44 * 10 ³

Πίνακας 1: Υπολογισμός της ευκινησίας των φορέων στο γραφένιο, στη διάταξη n, βάσει της κλίσης της Transfer χαρακτηριστικής καμπύλης στη γραμμική περιοχή

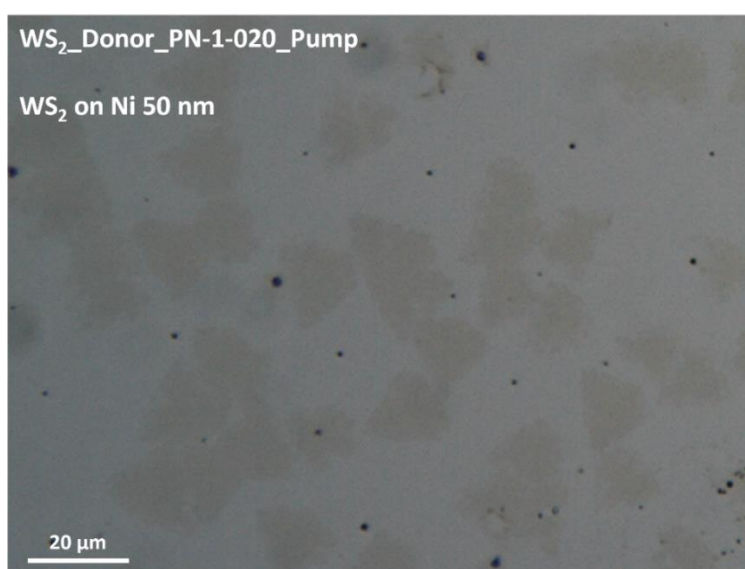
Όσο καλύτερη είναι η ποιότητα της μεταφοράς καθώς και η ένωση μεταξύ των pixel (όσες να μην υπάρχουν ασυνέχειες που μειώνουν την αγωγιμότητα της διάταξης), τόσο αυξάνονται και οι τιμές του ρεύματος. Στην Εικόνα 69 (c) παρουσιάζεται η χαρακτηριστική Transfer καμπύλη του GFET, η οποία προκύπτει εφαρμόζοντας σταθερή τάση μεταξύ source-drain και μεταβάλλοντας την τάση στην πύλη. Είναι εμφανές πως η μορφή της συγκεκριμένης καμπύλης καταδεικνύει την ασύμμετρη και αμφίπολη συμπεριφορά της διάταξης. Ο κλάδος των οπών εμφανίζεται ισχυρότερος από αυτόν των ηλεκτρονίων, ενώ η ελάχιστη τιμή ρεύματος δεν αντιστοιχεί σε τάση πύλης ίση με 0 V, αλλά μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες τιμές τάσης. Αναλυτικότερα, στην καμπύλη αυτή το σημείο Dirac (η ερμηνεία του οποίου έχει δοθεί στην ενότητα 3.3), δηλαδή το σημείο ελαχιστοποίησης της τιμής του ρεύματος μεταξύ πηγής και υποδοχέα, μετά το οποίο παρατηρείται σταδιακή αύξηση του ρεύματος μέχρι τη σταθεροποίησή του στα περίπου $2.8 * 10^{-3}$ A, εντοπίζεται στα περίπου 8 V. Το μήκος του καναλιού ήταν περίπου ίσο με 2.83 μm ενώ το πλάτος του ήταν περίπου ίσο με 0.873 μm (Πίνακας 1). Η μετατόπιση του ελάχιστου του ρεύματος προς τα δεξιά υποδηλώνει την ύπαρξη κάποιας συγκέντρωσης των φορέων p-τύπου, που μπορεί να οφείλεται σε ατέλειες του PMMA ((Bartolomeo, 2015) [95]). Το διηλεκτρικό υλικό μεταξύ τους είναι το SiO₂, με διηλεκτρική σταθερά 3.9 και πάχος 300 nm (που ισοδυναμεί με την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων). Με τα παραπάνω στοιχεία μπορεί να υπολογισθεί η χωρητικότητα ανά μονάδα επιφάνειας του GFET που απαιτείται για τον υπολογισμό της ευκινησίας, η οποία ισούται με $1.15 * 10^{-8}$ F/cm². Η ευκινησία υπολογίστηκε μέσω της σχέσης (2.5.1.1), $\mu = \frac{2L}{w} \frac{1}{c_i} \left(\frac{\partial I_{DS}^{1/2}}{\partial V_{GS}} \right)_{V_{DS}}$. Η κλίση

προσδιορίστηκε από τη γραμμική περιοχή του γραφήματος της χαρακτηριστικής καμπύλης Transfer, τόσο στον κλάδο των οπών ίση με $1.8 * 10^{-3}$ A/V, όσο και στον κλάδο των ηλεκτρονίων ίση με $1.6 * 10^{-3}$ A/V. Από τα παραπάνω η ευκινησία των οπών προέκυψε ίση με $1.82 * 10^3$ cm²/Vs ενώ των ηλεκτρονίων $1.44 * 10^3$ cm²/Vs. Οι τιμές της ευκινησίας των φορέων που υπολογίστηκαν μετά τη μεταφορά με LIFT δεν είναι ιδιαίτερα υψηλές συγκρινόμενες με άλλες τιμές στη βιβλιογραφία [3.719 cm²V⁻¹s⁻¹ των οπών και 1.653 cm²V⁻¹s⁻¹ των ηλεκτρονίων, σε γραφένιο μεταφερόμενο από PMMA ((Leong, 2019) [94])], ωστόσο είναι σημαντικά υψηλότερες από τιμές σε άλλες διατάξεις GFET που έχουν κατασκευασθεί με τον ίδιο τρόπο, δηλαδή μέσω της τεχνικής LIFT και συναντώνται στη βιβλιογραφία [$10-15$ cm²V⁻¹s⁻¹ των οπών και 5 cm²V⁻¹s⁻¹ των ηλεκτρονίων ((Smits, 2017) [55])]. Επίσης, σύμφωνα με τον κατασκευαστή, μετά από wet transfer το υλικό χαρακτηρίζεται από ευκινησία

ηλεκτρονίων ελαφρώς μεγαλύτερη από $2000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, γεγονός που σημαίνει πως μετά τη LIFT η ευκινησία των φορέων του υλικού είναι συγκρίσιμη με αυτή του κατασκευαστή. Κατά συνέπεια, το αποτέλεσμα της μεταφοράς είναι η εισαγωγή περιορισμένων ατελειών στο γραφένιο, διατηρώντας ουσιαστικά τις ιδιότητές του. Όσον αφορά την ασυμμετρία που εμφανίζεται μεταξύ της περιοχής που αντιστοιχεί στις οπές και εκείνης που αντιστοιχεί στα ηλεκτρόνια, αυτή αποδίδεται κυρίως στη μη ισορροπημένη έγχυση φορέων από τις μεταλλικές επαφές.

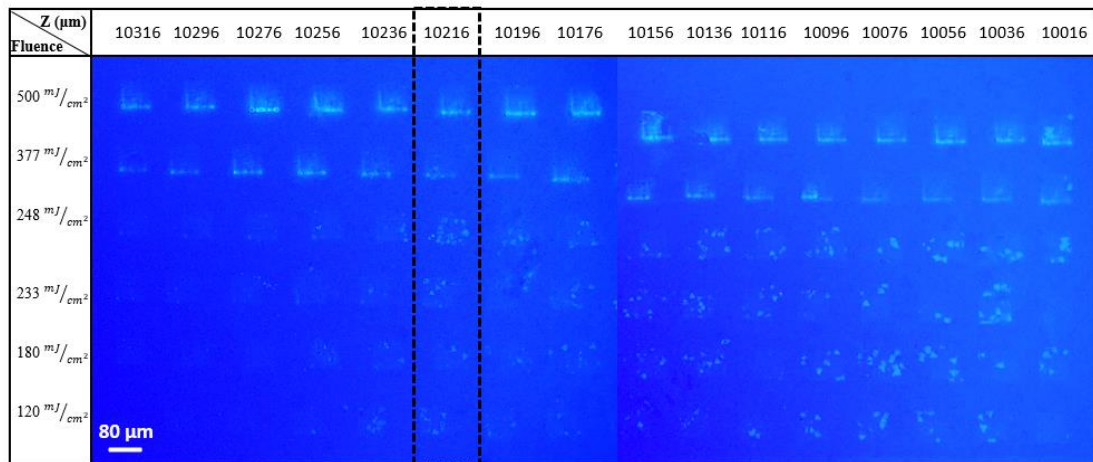
4.5 Μεταφορά του WS_2 σε υποστρώματα διοξειδίου του πυριτίου, μέσω της τεχνικής LIFT

Τα διχαλκογονίδια μετάλλων μετάπτωσης (TMD's), όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 2 της παρούσας εργασίας είναι ενώσεις που αποτελούνται από ένα στοιχείο μετάπτωσης (όπως το μολυβδαίνιο, το βολφράμιο ή το νιόβιο) και ένα στοιχείο χαλκογόνου (όπως το θείο, το σελήνιο ή το τελλούριο). Συνήθως σχηματίζουν στρωματοειδείς δομές, όπου τα επιμέρους στρώματα συγκρατούνται μεταξύ τους από σχετικά ασθενείς δυνάμεις van der Waals. Η χρήση των υλικών αυτών στον τομέα της μικροηλεκτρονικής παρουσιάζει ολοένα και μεγαλύτερο ερευνητικό ενδιαφέρον, σε εφαρμογές όπως τα FET (προσφέροντας υψηλό λόγο on-off, χαμηλή κατανάλωση ισχύος και δυναμικά καλύτερη απόδοση από τις παραδοσιακές τεχνολογίες πυριτίου) ((Cong, 2018) [96]), εύκαμπτά ηλεκτρονικά ((Cong, 2018) [96]), ενώ σε συνδυασμό με άλλα δισδιάστατα υλικά, όπως με το γραφένιο και το hBN, θα μπορούσαν να σχηματίσουν ετεροδομές με ρυθμισμένες ηλεκτρονικές και οπτικές ιδιότητες ((Zeng, 2018) [97]). Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκε η δυνατότητα μεταφοράς του δισουλφιδίου του βολφραμίου (WS_2) μέσω της τεχνικής LIFT, με σκοπό τη μελλοντική του αξιοποίηση σε εφαρμογές της μικροηλεκτρονικής.

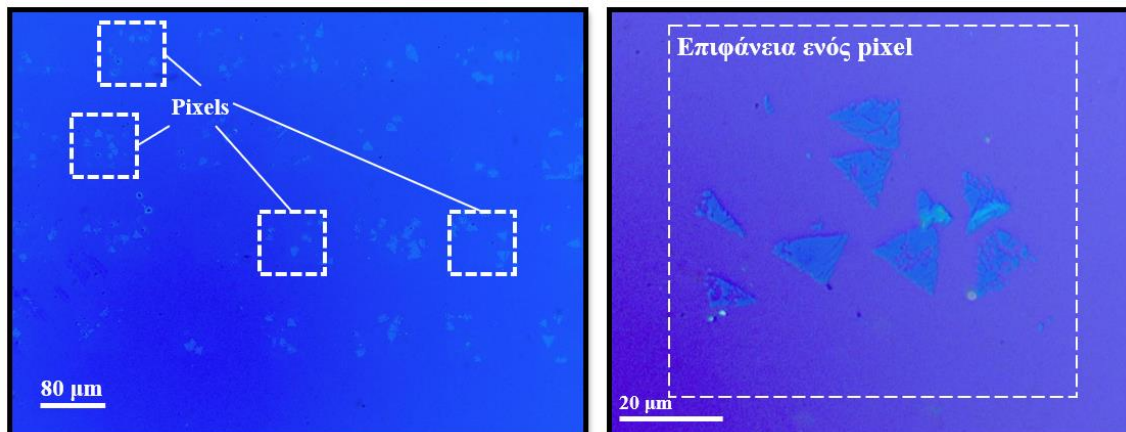


Εικόνα 70: Τριγωνική δομή των νιφάδων WS_2 επάνω στο υπόστρωμα του δότη ($\text{Quartz}/\text{Ni}(50 \text{ nm})/\text{WS}_2$), όπως αυτές λήφθηκαν από οπτικό μικροσκόπιο

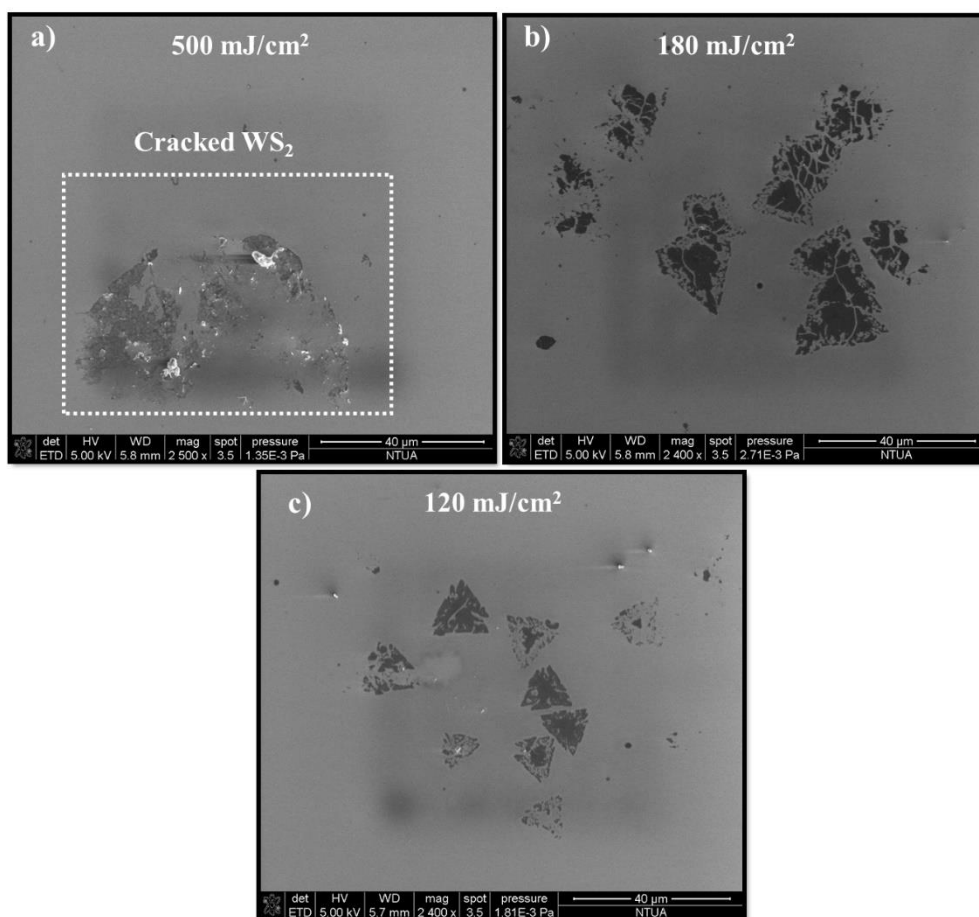
Το υπόστρωμα του δότη που χρησιμοποιήθηκε στη μεταπτυχιακή αυτή διπλωματική εργασία, κατασκευάστηκε από το πανεπιστήμιο του Bar-Pan στο Ισραήλ μέσω CVD και υγρής μεταφοράς υποβοηθούμενης από πολυμερές. Αποτελείται από συστοιχία στρωμάτων υλικών, όπως και στην περίπτωση του γραφενίου και των ετεροδομών του με το hBN, Quartz, DRL Νικελίου πάχους 50 nm και το εναποτιθέμενο 2D υλικό. Στην Εικόνα 74 παρουσιάζεται η μορφή του WS₂ επάνω στο υπόστρωμα του δότη που χρησιμοποιήθηκε για τη μεταφορά. Είναι εμφανές ότι το υλικό σχηματίζει τριγωνικές νιφάδες επάνω στο DRL του Νικελίου, ενώ ακόμα παρατηρούνται ρωγμές τόσο κατά μήκος της κάθε νιφάδας όσο και στα άκρα τους. Ακόμα, οι νιφάδες του υλικού βρίσκονται τυχαία κατανεμημένες επάνω στο DRL και οι διαστάσεις τους κυμαίνονταν από 10 έως και 30 μm περίπου.



Εικόνα 71: Εύρεση των συνθηκών μεταφοράς του WS₂ μέσω της τεχνικής LIFT



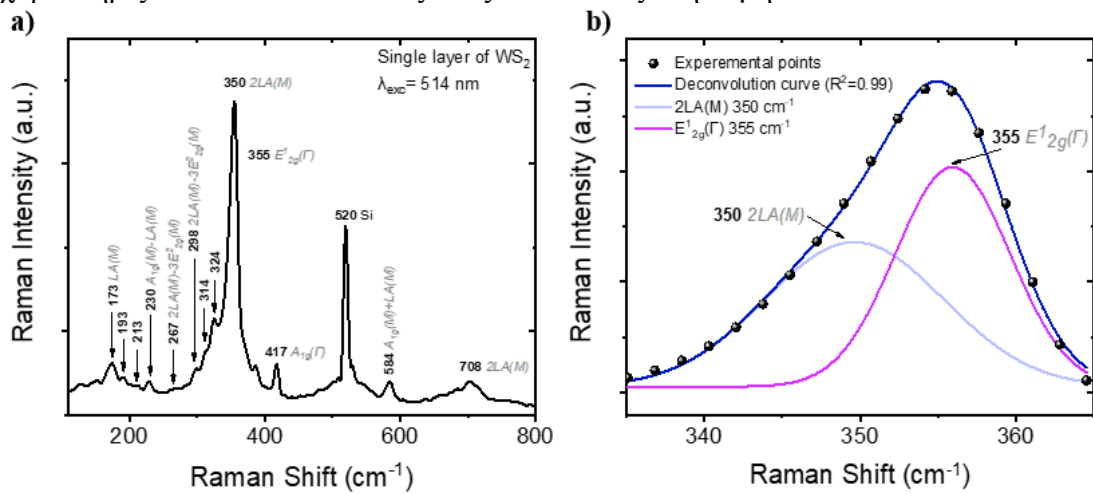
Εικόνα 72: Μεταφορές WS₂ επάνω σε υπόστρωμα SiO₂(300 nm)/Si, μέσω της τεχνικής LIFT. Στη δεξιά εικόνα φαίνεται η μεταφορά του υλικού στις βέλτιστες συνθήκες



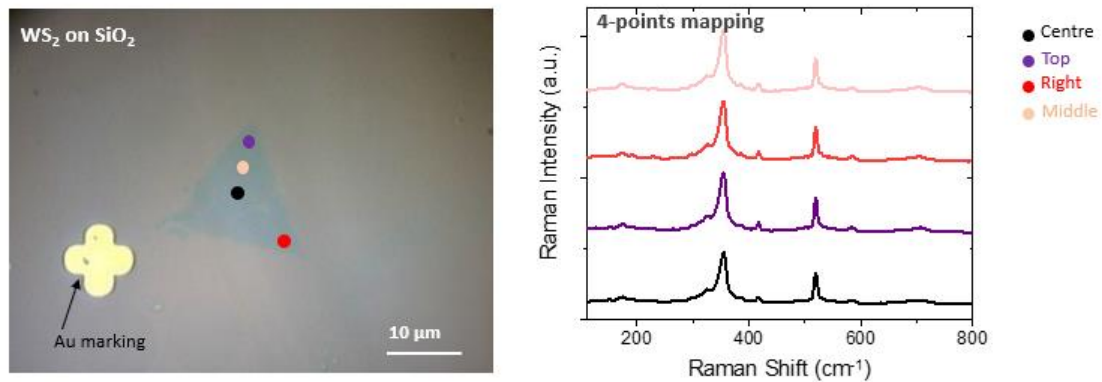
Εικόνα 73: Ανάλυση SEM μεταφερόμενων, με την τεχνική LIFT WS_2 , για διαφορετικές τιμές πυκνότητα ενέργειας (a) 500 mJ/cm^2 , b) 180 mJ/cm^2 και c) 120 mJ/cm^2

Το υπόστρωμα του αποδέκτη που επιλέχθηκε ήταν όμοιο με αυτά που χρησιμοποιήθηκαν σε προηγούμενα πειράματα, δηλαδή διοξείδιο του πυριτίου, πάχους 300 nm , επάνω σε δισκίο πυριτίου. Αφού πρώτα ελέγχθηκε, μέσω οπτικού μικροσκοπίου, η περιοχή του δότη με τις περισσότερες νιφάδες υλικού (μέσω οπτικού μικροσκοπίου), ακολούθησε η εύρεση της βέλτιστης πυκνότητα ενέργειας της δέσμης και της θέσης του image plane (Εικόνα 75). Στην Εικόνα 75 παρουσιάζονται οι μεταφορές, μέσω της τεχνικής LIFT, μεμονομένων pixels, μεγέθους $80 \mu\text{m}$, αποτελούμενων από τυχαία καταναμημένες τριγωνικές νιφάδες υλικού, επάνω στο υπόστρωμα του αποδέκτη, οι οποίες είναι ευδιάκριτες λόγω οπτικής αντίθεσης με το διοξείδιο του πυριτίου. Είναι εμφανές ότι για τιμές πυκνότητας ενέργειας άνω των 250 mJ/cm^2 το υλικό αλλοιώνεται (παρουσία ρωγμών, καψιμάτων και αναδιπλώσεων) λόγω της πολύ υψηλής ενέργειας της δέσμης (Εικόνα 77 (a)). Στην Εικόνα 77 (b) και c) παρουσιάζεται ανάλυση SEM, των μεταφερόμενων νιφάδων υλικού σε πυκνότητες ενέργειας 180 και 120 mJ/cm^2 . Οι βέλτιστες μεταφορές που πραγματοποιήθηκαν αντιστοιχούσαν σε πυκνότητα ενέργειας ίση με 120 mJ/cm^2 , καθώς στην τιμή αυτή παρουσιάστηκαν οι λιγότερες ατέλειες του υλικού ενώ ακόμα εμφανίστηκαν και σχεδόν ενιαία τρίγωνα του WS_2 , με λιγότερες ρωγμές στο εσωτερικό τους. Ωστόσο σε καμία από τις μεταφορές που πραγματοποιήθηκαν δεν παρατηρήθηκαν ακέραιες

νιφάδες υλικού, γεγονός που οφείλεται στο ότι το υλικό που αναπτύχθηκε στο δότη χαρακτηριζόταν και αυτό από τις ίδιες αλλοιώσεις στη δομή του.



Εικόνα 74: Φάσμα RAMAN μεταφερομένων νιφάδων WS₂ σε υπόστρωμα SiO₂(300 nm)/Si, μέσω της τεχνικής LIFT σε διαφορετική τριγωνική νιφάδα υλικού και b) αποσυνέλιξη της κορυφής 2LA για τον εντοπισμό και της κορυφής E¹_{2g}



Εικόνα 75: Φάσματα RAMAN για τη χαρτογράφηση μιας τριγωνικής νιφάδας WS₂

Σε επόμενο βήμα, πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός των μεταφερομένων δομών μέσω φασματοσκοπίας RAMAN, προκειμένου να πιστοποιηθεί η ποιότητα του υλικού μετά την αλληλεπίδραση του με τη δέσμη LASER, κατά την τεχνική LIFT. Αρχικά, επιλέχθηκε τριγωνική νιφάδα με όσο το δυνατό λιγότερες ατέλειες (Εικόνα 75), σε μεταφορές που αντιστοιχούσαν στις βέλτιστες συνθήκες (Εικόνα 74 (a) και (b)). Όπως φαίνεται στο φάσμα RAMAN που λήφθηκε για συχνότητες από 0 έως 800 cm⁻¹, εμφανίστηκαν οι χαρακτηριστικές κορυφές του WS₂, 2LA και E¹_{2g}, σε μετατοπίσεις RAMAN 349 και 355 cm⁻¹ αντίστοιχα, ενώ ακόμα εντοπίζεται και η κορυφή A_{1g} στα 416 cm⁻¹. Υπενθυμίζεται (καθώς αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 2 της παρούσας εργασίας), η κορυφή 2LA αντιστοιχεί σε δονήσεις ατόμων μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα κατά μήκος της διεύθυνσης διάδοσης του κύματος (διαμήκεις ακουστικοί τρόποι) ενώ είναι ευαίσθητη στο πάχος του στρώματος και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των στρωμάτων, η E¹_{2g} συνδέεται με την εκτός επιπέδου δόνηση των ατόμων θείου έναντι του επιπέδου του βολφραμίου ενώ ακόμα μετατοπίζεται σε υψηλότερες συχνότητες (upshift) καθώς μειώνεται ο αριθμός των στρωμάτων και τέλος η κορυφή A_{1g} σχετίζεται με την εντός

του επιπέδου δόνηση των ατόμων θείου έναντι των ατόμων βολφραμίου και η συχνότητά της επηρεάζεται από την καταπόνηση και το ντόπινγκ στο υλικό.

Έπειτα, κατόπιν επανάληψης μεταφορών (τριγωνική νιφάδα WS₂ Εικόνας 75) για τις βέλτιστες συνθήκες πυκνότητας ενέργειας, 120 mJ/cm², πίεσης, 1 mbar και στη θέση του image plane, λήφθηκε εκ νέου φάσμα RAMAN εμπεριέχοντας αυτή τη φορά και συχνότητες ως 800 cm⁻¹. Λόγω του ότι το υλικό σε εκείνο το σημείο παρουσίαζε τις λιγότερες ατέλειες, το φάσμα RAMAN εμπεριείχε όλες τις χαρακτηριστικές κορυφές του WS₂. Αναλυτικότερα, και πάλι εντοπίζονται οι κορυφές 2LA και E¹_{2g} σε συχνότητες 350 και 355 cm⁻¹ αντίστοιχα, ενώ ακόμα εμφανίζονται και οι LA(M), 173 cm⁻¹, A_{1g}(M)-LA(M), 230 cm⁻¹, 2LA(M)-3E²_{2g}(M), 267 και 2LA(M)-2E²_{2g}(M), 298 cm⁻¹, A_{1g}(Γ), A_{1g}(M)+LA(M), 584 και 2LA(M) στα 708 cm⁻¹ αντίστοιχα. Τέλος, στην ίδια τριγωνική νιφάδα λήφθηκε φάσμα RAMAN από τέσσερα διαφορετικά σημεία της, προκειμένου να γίνει χαρτογράφηση (mapping) του υλικού (Εικόνα 75, Πίνακας 2) και να ληφθούν λεπτομερείς πληροφορίες σχετικά με την κατανομή των διαφόρων χημικών και μοριακών συστατικών του δείγματος. Παρατηρείται λοιπόν ότι οι κορυφές αυτές εντοπίζονται στα ίδια ακριβώς σημεία σε κάθε περιοχή του υλικού.

Κορυφή	Μετατόπιση RAMAN (cm ⁻¹)			
	Κέντρο	Επάνω κορυφή	Δεξιά	Μέση
LA(M)	173	173	173	173
A _{1g} (M)-LA(M)	230	230	230	230
2LA(M)-3E ² _{2g} (M)	267	267	265	265
2LA(M)-2E ² _{2g} (M)	298	298	298	298
2LA(M)	350	350	350	350
E ¹ _{2g} (Γ)	355	355	355	355
A _{1g} (Γ)	417	417	417	417
Si	520	520	520	520
A _{1g} (M)+LA(M)	584	584	584	584
4LA	708	708	708	708

Πίνακας 2: Χαρτογράφηση μέσω RAMAN μεταφερόμενης νιφάδας WS₂ μέσω της τεχνικής LIFT σε υπόστρωμα SiO₂/Si

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Έχοντας ολοκληρώσει την περιγραφή τόσο της θεωρίας πίσω από τα δισδιάστατα υλικά όσο και των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, τα συμπεράσματα τα οποία προκύπτουν θα αναλυθούν σε αυτή την ενότητα. Αρχικά, τα δισδιάστατα υλικά αποτελούν εξαιρετική επιλογή, για εφαρμογές της μικροηλεκτρονικής, λόγω των φυσικοχημικών, οπτικών, μηχανικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων τους. Στη μεταπτυχιακή αυτή εργασία, μελετήθηκε η δυνατότητα μεταφοράς μέσω των τεχνικών LIFT και LIBT, για μήκη κύματος 532 και 1550 nm, του γραφενίου, της ετεροδομής γραφενίου/hBN, της ετεροδομής hBN/γραφενίου καθώς και του δισουλφιδίου του βολφραμίου WS₂, ενώ ακόμα σχηματίστηκαν κανάλια γραφενίου σε chip τύπου FET, με ηλεκτρόδια κατασκευασμένα από πλατίνα, για τη μέτρηση της ευκινησίας των φορέων στο γραφένιο. Τα προς μελέτη υλικά μεταφέρθηκαν από υποστρώματα δοτών, αποτελούμενων από DRL Νικελίου, ενώ στην περίπτωση του γραφενίου πραγματοποιήθηκε μεταφορά απευθείας από υπόστρωμα ανάπτυξης χαλκού.

Τα υλικά μεταφέρθηκαν σε υποστρώματα διοξειδίου του πυριτίου ανεπτυγμένα σε Καθαρό χώρο επάνω σε δισκία πυριτίου, και χαρακτηρίστηκαν μέσω οπτικής μικροσκοπίας, ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης καθώς και μέσω φασματοσκοπίας RAMAN. Από τα αποτελέσματα των μεταφορών και χαρακτηρισμών πιστοποιείται η ποιοτική μεταφορά των δισδιάστατων αυτών υλικών, χωρίς την πρόκληση σημαντικών ατελειών, κατά την αλληλεπίδρασή τους με παλμική δέσμη LASER (κατά τη μεταφορά με LIFT και LIBT αντίστοιχα). Ακόμη, ήταν εφικτή η κατασκευή μεγάλων επιφανειών αποτελούμενων από τετραγωνικά τμήματα δισδιάστατων υλικών, μεγέθους 50x50 μm², μέσω του σχηματισμού ενιαίων φύλλων υλικού. Από τη φασματοσκοπία RAMAN όσον αφορά το γραφένιο, γραφένιο/hBN, hBN/γραφένιο, εξασφαλίστηκε χαμηλή ένταση της κορυφής D, που δηλώνει τις περιορισμένες ατέλειες και αλλοιώσεων των μεταφερόμενων υλικών, ενώ ακόμα εντοπίστηκαν και οι χαρακτηριστικές κορυφές του hBN, που λόγω επικάλυψης με την κορυφή D του γραφενίου είναι ιδιαίτερα δύσκολος ο προσδιορισμός τους. Επιπρόσθετα, από ηλεκτρικό χαρακτηρισμό στη διάταξη GFET που προέκυψε, η τιμή της ευκινησίας των φορέων του γραφενίου υπολογίστηκε στα 1440 cm²/Vs για τα ηλεκτρόνια και 1800 cm²/Vs για τις οπές, τιμές που βρίσκονται αρκετά κοντά σε εκείνες που δίνει ως αναφορά και η εταιρία παρασκευής του υλικού (Graphenea.co). Γεγονός που δηλώνει πως η μεταφορά με το LIFT δεν εισάγει τόσο μεγάλο αριθμό ατελειών, ώστε να μειωθεί δραματικά η ευκινησία και να αλλοιωθεί η ποιότητα του υλικού.

Ωστόσο, παρά τις επιτυχείς μεταφορές εκκρεμούν ορισμένα ζητήματα. Αρχικά, παρότι πραγματοποιήθηκε μεταφορά γραφενίου απευθείας από υπόστρωμα ανάπτυξης χαλκού, μειώνοντας σημαντικά τα ενδιάμεσα κοστοβόρα βήματα για την τελική κατασκευή των δομών, αυτό χαρακτηριζόταν από πολλές ατέλειες (ρωγμές,

σπασίματα, αναδιπλώσεις), χωρίς να είναι εφικτή η μεταφορά ενός ενιαίου pixel υλικού. Για το σκοπό αυτό, μελλοντικός στόχος είναι η εύρεση τρόπων περαιτέρω μείωσης της ενέργειας σύνδεσης μεταξύ χαλκού και γραφενίου, ώστε να διευκολυνθεί η «αποκόλληση» του υλικού κατά τη μεταφορά με LIFT. Το βήμα αυτό είναι ήδη υπό μελέτη, και θα μπορούσε να γίνει με χρήση χημικών διαλυμάτων έναντι του απιονισμένου νερού. Επιπρόσθετα, όσον αφορά τη μέτρηση της ευκινησίας, θα μπορούσε να αυξηθεί μέσω εναπόθεσης ποιοτικότερων φύλλων υλικού επάνω σε διαφορετικού τύπου ηλεκτρόδια, όπως χρυσού. Ένα ακόμα αντικείμενο υπό μελέτη είναι και η μέτρηση της ευκινησίας σε FET με κανάλι από WS₂, καθώς σημαντική θα ήταν και η θεωρητική μελέτη (μέσω DFT και μοριακής δυναμικής (molecular dynamics)) των ιδιοτήτων του υλικού. Τέλος, η ίδια η τεχνική του LIFT χρήζει βελτιώσεων, όπως αύξησης της ταχύτητας εκτύπωσης, ώστε να μπορεί να ανταγωνισθεί περισσότερο τις διεργασίες του καθαρού χώρου στον τομέα της βιομηχανικής παραγωγής.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Piqué, A., Serra, P., (2018). LASER Printing of Functional Materials, 3D Microfabrication, Electronics and Biomedicine, Weinheim Germany, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*
- [2] LNF University of Michigan Wiki. (2020, May 6). Ανακτήθηκε στις 6/6/2021 από https://inf-wiki.eecs.umich.edu/wiki/Direct_writing
- [3] Hon, K. K. B., Li, L., & Hutchings, I. M. (2008). Direct writing technology—Advances and developments. *CIRP annals*, 57(2), 601-620.
- [4] Lewis, J. A., Gratson, G. M. (2004). Direct Writing in Three Dimensions. *Materials Today*, 7, pp. 32-39. doi: [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00344-X](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00344-X)
- [5] Roy, S. (2007). Fabrication of micro-and nano-structured materials using mask-less processes. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(22), R413.
- [6] Fischer, A. C., Mantysalo, Niklaus, F. (2020). Chapter 21-Inkjet printing, LASER-based micromachining, and micro 3D printing technologies for MEMS. Στο Tilli, M., Paulasto-Krockel, M., Petzold, M., Theuss, H., Motooka, T., Lindroos, V. *Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies (Third Edition)* (pp. 531-545), Elsevier
- [7] Hon, K. K. B., Li, L., & Hutchings, I. M. (2008). Direct writing technology—Advances and developments. *CIRP annals*, 57(2), 601-620.
- [8] Lau, G. K., Shrestha, M. (2017, June 21), Ink-Jet Printing of Micro-Electro-Mechanical Systems (MEMS). Ανακτήθηκε στις 16/6/2021 από <https://www.mdpi.com/2072-666X/8/6/194/htm>, doi: <https://doi.org/10.3390/mi8060194>.
- [9] Lan, L., Zou, J., Congbiao, J., Liu, B., Wang, L., Peng, J. (2017). Inkjet printing for electroluminescent devices: emissive materials, film formation, and display prototypes. *Frontiers of Optoelectronics*, 10, doi: 10.1007/s12200-017-0765-x
- [10] Li, X., & Guan, Y. (2020). Theoretical fundamentals of short pulse laser–metal interaction: A review. *Nanotechnology and Precision Engineering*. doi:10.1016/j.npe.2020.08.001.
- [11] Kaselouris, E., Nikolos, I. K., Orphanos, Y., Bakarezos, E., Papadogiannis, N. A., Tatarakis, M., & Dimitriou, V. (2013). A review of simulation methods of laser matter interactions focused on nanosecond laser pulsed systems. *Journal of Multiscale Modelling*, 5(04), 1330001.
- [12] Valeur B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. (2001).
- [13] Li, X., & Guan, Y. (2020). Theoretical fundamentals of short pulse laser–metal interaction: A review. *Nanotechnology and Precision Engineering*. doi:10.1016/j.npe.2020.08.001.
- [14] Chichkov, B. N., Momma, C., Nolte, S., Alvensleben, F., Tünnermann, A. (1996) Femtosecond, picosecond and nanosecond LASER ablation of solids, (pp. 109–115), *Appl. Phys. A*, 63
- [15] LaHaye, N. L., Harilal, S. S., Diwakar, P. K., & Hassanein, A. (2013). The effect of laser pulse duration on ICP-MS signal intensity, elemental fractionation, and detection limits in fs-LA-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28(11), 1781-1787
- [16] Zhang, D., & Guan, L. (2014). *Laser Ablation. Comprehensive Materials Processing*, 125–169. doi:10.1016/b978-0-08-096532-1.00406-4
- [17] Baseman, R.J., Froberg, N.M., Andreshak, J.C., and Schlesinger, Z. (1990). Minimum fluence for LASER blow-off of thin gold films at 248 and 532 nm. *Appl. Phys. Lett.*, 56, 1412
- [18] Kaur, K. (2011), LASER-induced forward transfer techniques for printing functional materials and photonic devices (PhD thesis), University of Southampton
- [19] Nagel, M., Lippert, T., (2012), 5.4 LASER-Induced Forward Transfer for the Fabrication of Devices. Στο Singh, A. C., Zeng, H., Guo, C., Cai, W. *Nanomaterials: Processing and Characterization with LASERS (First Edition)*, (pp. 255-316), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA
- [20] S. Papazoglou, D. Kaltsas, A. Logotheti, et al. (2021), “A direct transfer solution for digital laser printing of CVD graphene,” *2D Mater.*, vol. 8, no. 4, p. 045017, 2021. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ac1ab6>.
- [21] Morales, M., Munoz-Martin, D., Marquez, A., Lauzurica, S., Molpeceres, C. (2018). Chapter 13 - LASER-Induced Forward Transfer Techniques and Applications. Στο Lawrence, J., *Advances in LASER Materials Processing (Second Edition)*, Woodhead Publishing Series in Welding and Other Joining Technologies, (pp. 339-379), 978-0-08-101252-9
- [22] Serra, P., Piqué, A. (2019). LASER-Induced Forward Transfer: Fundamentals and Applications, *Advanced Materials and Technologies*, 4(1). Ανακτήθηκε από doi: <https://doi.org/10.1002/admt.201800099>
- [23] Baseman, R.J., Froberg, N.M., Andreshak, J.C., and Schlesinger, Z. (1990). Minimum fluence for LASER blow-off of thin gold films at 248 and 532 nm. *Appl. Phys. Lett.*, 56, 1412

- [24] Mogyorósi, P., Szörényi, T., Bali, K., Tóth, Z., and Hevesi, I. (1989). Pulsed LASER ablative deposition of thin metal films. *Appl. Surf. Sci.*, 36, 157
- [25] Kántor, Z., Tóth, Z., Szörényi, T., and Tóth, A.L. (1994) Deposition of micrometer-sized tungsten patterns by LASER transfer technique. *Appl. Phys. Lett.*, 64, 3506
- [26] Banks, D. P. (2008) Femtosecond LASER induced forward transfer techniques for the deposition of nanoscale, intact, and solid-phase material (PhD thesis). University of Southampton
- [27] Papazoglou, S., Zergioti, I. (2017). LASER Induced Forward Transfer (LIFT) of nano-micro patterns for sensor applications, (pp 25-34), 182, 0167-9317, *Elsevier Science LTD*
- [28] Tolbert, W. A., Lee, I. Y. S., Doxtader, M. M., Ellis, E. W., Dlott, D. D. (1993). High-Speed Color Imaging by LASER-Ablation Transfer with a Dynamic Release Layer-Fundamental Mechanisms. *Journal of Imaging Science and Technology*, 37:411
- [29] Fardel, R., Nagel, M., Nuesch, F., Lippert, T., Wokaun, A. (2007) LASER forward transfer using a sacrificial layer: Influence of the material properties, *Appl. Surf. Sci.* 254, 1322–1326
- [30] Brown, M.S., Kattamis, N.T., Arnold, C. B. (2010). Time-resolved study of polyimide absorption layers for blister-actuated LASER-induced forward transfer, *J. Appl. Phys.* 107, 083103
- [31] Nagel, M., Fardel, R., Feurer, P., Häberli, M., Nüesch, F. A., Lippert, T., Wokaun, A. (2008). Aryltriazene photopolymer thin films as sacrificial release layers for LASER-assisted forward transfer systems: study of photoablative decomposition and transfer behavior. *Appl Phys A* 92, 781-789
- [32] Palla-Papavlu, A., Dinca, V., Paraico, I., Moldovan, A., Shaw-Stewart, J., Schneider, C. W., Kovacs, E., Lippert, T., Dinescu, M. (2010). LASER induced forward transfer of soft materials, *J. Appl. Phys.*, 108, 033111
- [33] Chrisey, D.B., Pique, A., Modi, R., Wu, H.D., Auyeung, R.C.Y., and Young, H.D. (2000). Direct writing of conformal mesoscopic electronic devices by MAPLE-DW. *Appl. Surf. Sci.*, 168, 345–352.
- [34] Wang, J., Auyeung, R.C.Y., Kim, H., Charipar, N.A., Piqué, A. (2010). Three-dimensional printing of interconnects by LASER direct-write of silver nanopastes, (pp. 4462–4466), 22, *Adv. Mater.*, Ανακτήθηκε από doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201001729>
- [35] Piqué, A., Chrisey, D.B., Auyeung, R.C.Y., Fitz-Gerald, J., Wu, H.D., McGill, R.A., Lakeou, S., Wu, P.K., Nyuyen, V., and Duignan, M. (1999). A novel LASER transfer process for direct writing of electronic and sensor materials. *Appl. Phys. A*, 69 (Suppl), S279–S284
- [36] Colina, M., Morales-Vilches, A., Voz, C., Martin, I., Ortega, P., Orpella, A, Lopez, G., Alcubilla, R. (2015). LASER induced forward transfer for front contact improvement in silicon heterojunction solar cells, (pp. 89–95), 336 *Appl. Surf. Sci.*. Ανακτήθηκε από doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.09.172>.
- [37] Palla-Papavlu, A., Patrascioiu, A., Di Pietrantonio, F., Fernandez-Pradas, J. M., Cannata, D., Benetti, M., D’Auria, S., Verona, E., Serra, P., (2014) *Sens. Actuators, B*, 192, 369 Morales, M., Munoz-Martin, D., Marquez, A., Lauzurica, S., Molpeceres, C. (2018). Chapter 13 - LASER-Induced Forward Transfer Techniques and Applications. Στο Lawrence, J., *Advances in LASER Materials Processing (Second Edition)*, Woodhead Publishing Series in Welding and Other Joining Technologies, (pp. 339-379), 978-0-08-101252-9
- [38] Praeger, M., Papazoglou, S., Pesquera, A., Zurutuza, A., Levi, A., Naveh, D., Zergioti, I., Eason, R. W., Mills, B. (2020). LASER-induced backward transfer of monolayer graphene, 533, *Applied Surface Science*, 0169-4332
- [39] Akinwande, D., Brennan, C. J., Bunch, J. S., Egberts, P., Felts, J. R., Gao, H., ... & Zhu, Y. (2017). A review on mechanics and mechanical properties of 2D materials—Graphene and beyond. *Extreme Mechanics Letters*, 13, 42-77.
- [40] Eui-Hyeok Yang and Dibakar Datta and Junjun Ding and Grzegorz Hader. (2020). *Synthesis, Modeling, and Characterization of 2D Materials, and Their Heterostructures*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2018-0-02288-4>.
- [41] Mas-Ballesté, R., Gómez-Navarro, C., Gómez-Herrero, J., & Zamora, F. (2011). 2D materials: to graphene and beyond. *Nanoscale*, 3(1), 20–30. <https://doi.org/10.1039/C0NR00323A>
- [42] Chowdhury, S., & Balasubramanian, R. (2014). Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater. In *Advances in Colloid and Interface Science* (Vol. 204). <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.12.005>
- [43] 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).
- [44] 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)
- [45] M. O. Goerbig, Electronic properties of graphene in a strong magnetic field, *Rev. Mod. Phys.* 83(4), 1193 (2011) doi:10.1103/RevModPhys.83.1193

- [46] Malard, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., & Dresselhaus, M. S. (2009). Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473(5-6), 51–87. doi:10.1016/j.physrep.2009.02.003
- [47] Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., A. K. Geim, A. K. (2006). Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters*, 97(18). doi:10.1103/physrevlett.97.187401
- [48] Le, H. D., Ngo, T. T. T., Le, D. Q., Nguyen, X. N., & Phan, N. M. (2013). Synthesis of multi-layer graphene films on copper tape by atmospheric pressure chemical vapor deposition method. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 4(3), 035012.
- [49] Chen, J. H., Jang, C., Xiao, S., Ishigami, M., & Fuhrer, M. S. (2008). Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂. *Nature nanotechnology*, 3(4), 206-209.
- [50] Bhuyan, M.S.A., Uddin, M.N., Islam, M.M. *et al.* Synthesis of graphene. *Int Nano Lett* 6, 65–83 (2016). <https://doi.org/10.1007/s40089-015-0176-1>.
- [51] Geim, A.K.: Graphene: status and prospects. *Sci* 324, 1530–1534 (2009). doi:10.1126/science.1158877
- [52] X. Li, W. Cai, L. Colombo and R. S. Ruoff, *Nano Lett.*, 2009, 9, 4268
- [53] Ullah, S., Yang, X., Ta, H. Q., Hasan, M., Bachmatiuk, A., Tokarska, K., ... & Rummeli, M. H. (2021). Graphene transfer methods: A review. *Nano Research*, 1-17.
- [54] Kang, J., Shin, D., Bae, S., & Hong, B. H. (2012). Graphene transfer: key for applications. *Nanoscale*, 4(18), 5527-5537.
- [55] E. C. P. Smits, A. Walter, D. M. de Leeuw, and K. Asadi (2017), "Laser induced forward transfer of graphene," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 111, no. 17, p. 173101. <https://doi.org/10.1063/1.5001712>.
- [56] Praeger, M. *et al.* (2020), Laser-induced backward transfer of monolayer graphene. *Appl Surf Sci* 533, 147488.
- [57] Yang, N., Yang, D., Zhang, G., Chen, L., Liu, D., Cai, M., & Fan, X. (2018). The effects of graphene stacking on the performance of methane sensor: a first-principles study on the adsorption, band gap and doping of graphene. *Sensors*, 18(2), 422.
- [58] D. Graf *et al.*, *Nano Letters*. 7, 238 (2007)
- [59] Wang, H.; Zhao, Y.; Xie, Y.; Ma, X.; Zhang, X. (2017), Recent progress in synthesis of two-dimensional hexagonal boron nitride. *J. Semicond.*, 38 (3), No. 031003.
- [60] Knobloch, T. *et al.* (2021) The performance limits of hexagonal boron nitride as an insulator for scaled CMOS devices based on two-dimensional materials. *Nature Electronics* 4:2 4, 98–108 (2021).
- [61] Molaei, M. J., Younas, M., & Rezakazemi, M. (2021). A comprehensive review on recent advances in two-dimensional (2D) hexagonal boron nitride. *ACS Applied Electronic Materials*, 3(12), 5165-5187.
- [62] Zhang, K., Feng, Y., Wang, F., Yang, Z., & Wang, J. (2017). Two dimensional hexagonal boron nitride (2D-hBN): synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(46), 11992-12022
- [63] PEASE, R. (1950), Crystal Structure of Boron Nitride. *Nature* 165, 722–723. <https://doi.org/10.1038/165722b0>
- [64] Chugh, D., Jagadish, C., & Tan, H. (2019). Large-area hexagonal boron nitride for surface enhanced Raman spectroscopy. *Advanced Materials Technologies*, 4(8), 1900220.
- [65] Eliel, G. S. N., Moutinho, M. V. O., Gadelha, A. C., Righi, A., Campos, L. C., Ribeiro, H. B., ... & Pimenta, M. A. (2018). Intralayer and interlayer electron–phonon interactions in twisted graphene heterostructures. *Nature communications*, 9(1), 1221
- [66] Rastogi, P. K., Sahoo, K. R., Thakur, P., Sharma, R., Bawari, S., Podila, R., & Narayanan, T. N. (2019). Graphene–hBN non-van der Waals vertical heterostructures for four-electron oxygen reduction reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(7), 3942-3953.
- [67] Krečmarová, M. *et al.* Optical Contrast and Raman Spectroscopy Techniques Applied to Few-Layer 2D Hexagonal Boron Nitride. *Nanomaterials* 9, 1047 (2019).
- [68] Eckmann, A. *et al.* (2013) Raman fingerprint of aligned graphene/h-BN superlattices. *Nano. Lett.* 13, 5242–5246
- [69] Li, L. H., & Chen, Y. (2016). Atomically thin boron nitride: unique properties and applications. *Advanced Functional Materials*, 26(16), 2594-2608.
- [70] Kim, K. K., Lee, H. S., & Lee, Y. H. (2018). Synthesis of hexagonal boron nitride heterostructures for 2D van der Waals electronics. *Chemical Society Reviews*, 47(16), 6342-6369.
- [71] Lan, C., Li, C., Ho, J. C., & Liu, Y. (2021). 2D WS₂: from vapor phase synthesis to device applications. *Advanced Electronic Materials*, 7(7), 2000688.
- [72] Klein, A., Tiefenbacher, S., Eyert, V., Pettenkofer, C., & Jaegermann, W. (2001). Electronic band structure of single-crystal and single-layer WS₂: Influence of interlayer van der Waals interactions. *Physical Review B*, 64(20), 205416.

- [73] Berkdemir, A., Gutiérrez, H., Botello-Méndez, A. *et al.* (2013) Identification of individual and few layers of WS₂ using Raman Spectroscopy. *Sci Rep* **3**, 1755. <https://doi.org/10.1038/srep01755>
- [74] Wang, H.; Zhao, Y.; Xie, Y.; Ma, X.; Zhang, X. (2017), Recent progress in synthesis of two-dimensional hexagonal boron nitride. *J. Semicond.*, 38 (3), No. 031003.
- [75] W. Zhang, Z. Huang, W. Zhang, Y. Li, *Nano Res.* **2014**, 7, 1731.
- [76] Wang, X., Kang, K., Fu, S., Godin, K., Chen, S., & Yang, E. H. (2019). Effects of Wet Transfer on Photoluminescence of WS₂. In *APS March Meeting Abstracts* (Vol. 2019, pp. L33-008)
- [77] Ανακτήθηκε στις 1/6/2023 από το σύνδεσμο: https://www.tutorialspoint.com/basic_electronics/basic_electronics_mosfet.htm.
- [78] Ανακτήθηκε στις 1/6/2023 από το σύνδεσμο: <https://www.electrical4u.com/mosfet-characteristics/>
- [79] Schwierz, F. (2010). Graphene transistors. *Nature nanotechnology*, 5(7), 487-496. Eckmann, A. *et al.* (2013) Raman fingerprint of aligned graphene/h-BN superlattices. *Nano. Lett.* 13, 5242–5246
- [80] S. Vaziri, “Fabrication and Characterization of Graphene Field Effect Transistors,” Royal Institute of Technology, 2011
- [81] Tang, B., Guoxin, H., & Gao, H. (2010). Raman spectroscopic characterization of graphene. *Applied Spectroscopy Reviews*, 45(5), 369-407.
- [82] Gupta, P., Dongare, P. D., Grover, S., Dubey, S., Mangain, H., Bhattacharya, A., & Deshmukh, M. M. (2014). A facile process for soak-and-peel delamination of CVD graphene from substrates using water. *Scientific reports*, 4(1), 3882.
- [83] Luo, D., You, X., Li, B. W., Chen, X., Park, H. J., Jung, M., ... & Ruoff, R. S. (2017). Role of graphene in water-assisted oxidation of copper in relation to dry transfer of graphene. *Chemistry of Materials*, 29(10), 4546-4556
- [84] Selimis, A., Mironov, V., Farsari, M., (2015). Direct LASER writing: Principles and materials for scaffold 3D printing. Στο Kerner, D., Perez-Murano, F., Choi, J. W., Vieu, C., Gentili, M., Takai, M., *et al.* *Micro and Nanofabrication Breakthroughs for Electronics, MEMS and Life Sciences*, 132, (pp. 83-89), Elsevier
- [85] Dean, C., Young, A. F., Wang, L., Meric, I., Lee, G. H., Watanabe, K. & Hone, J. (2012). Graphene based heterostructures. *Solid State Communications*, 152(15), 1275-1282.
- [86] Lafkioti, M., Krauss, B., Lohmann, T., Zschieschang, U., Klauk, H., Klitzing, K. V., & Smet, J. H. (2010). Graphene on a hydrophobic substrate: doping reduction and hysteresis suppression under ambient conditions. *Nano letters*, 10(4), 1149-1153.
- [87] Young, A. F., Dean, C. R., Meric, I., Sorgenfrei, S., Ren, H., Watanabe, K & Kim, P. (2012). Electronic compressibility of layer-polarized bilayer graphene. *Physical Review B*, 85(23), 235458.
- [88] Robertson, J. (2004). High dielectric constant oxides. *The European Physical Journal - Applied Physics*, 28(3), 265-291. doi:10.1051/epjap:2004206
- [89] Malitson, I. H. (1965). Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica. *Josa*, 55(10), 1205-1209.
- [90] Johnson, P. B., & Christy, R. W. (1974). Optical constants of transition metals: Ti, v, cr, mn, fe, co, ni, and pd. *Physical review B*, 9(12), 5056.
- [91] I. Cheliotis, A. Logotheti, F. Zacharatos, A. Pesquera, A. Zurutuza, D. Naveh, L. Tsetseris, I. Zergioti, "Laser induced transfer of 2D materials for optoelectronic applications," Proc. SPIE 12410, Nanoscale and Quantum Materials: From Synthesis and Laser Processing to Applications 2023, 1241004 (15 March 2023); <https://doi.org/10.1117/12.2648065>
- [92] Brown, M. S. & Arnold, C. B. (2010) Fundamentals of Laser-Material Interaction and Application to Multiscale Surface Modification. Springer Series in Materials Science 135, 91–120.
- [93] Urban, F., Lupina, G., Grillo, A., Martucciello, N. and di Bartolomeo, A., “Contact resistance and mobility in back-gate graphene transistors,” Nano Express 1(1), 010001 (2020)
- [94] Leong, W. S., Wang, H., Yeo, J., Martin-Martinez, F. J., Zubair, A., Shen, P. C., ... & Kong, J. (2019). Paraffin-enabled graphene transfer. *Nature communications*, 10(1), 867.
- [95] Bartolomeo, A. di, Giubileo, F., Romeo, F., Sabatino, P., Carapella, G., Iemmo, L., Schroeder, T. and Lupina, G., “Graphene field effect transistors with niobium contacts and asymmetric transfer characteristics,” Nanotechnology 26(47), 475202 (2015)
- [96] Cong, C., Shang, J., Wang, Y., & Yu, T. (2018). Optical properties of 2D semiconductor WS₂. *Advanced Optical Materials*, 6(1), 1700767.
- [97] Zeng, Q., & Liu, Z. (2018). Novel optoelectronic devices: transition-metal-dichalcogenide-based 2D heterostructures. *Advanced Electronic Materials*, 4(2), 1700335.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Τυπική διάταξη για Direct Writing. Ο ηλεκτρονικός υπολογιστής ελέγχει τη συσκευή αποτύπωσης σχεδίων, προκειμένου να σχεδιαστεί το επιθυμητό σχήμα σε ένα δεδομένο υπόστρωμα. [2].....	11
Εικόνα 2: Subtractive Direct Writing Techniques. Στα αριστερά παρουσιάζεται η λιθογραφία με δέσμη εστιασμένων ιόντων [6]ενώ στα δεξιά η τυπική διάταξη της άμεσης γραφής με LASER μέσω πολυφωτονικού ιονισμού [84].....	13
Εικόνα 3: Τυπικές διατάξεις inkjet εκτυπωτών. Στην αριστερή εικόνα (σχήμα a) διακρίνουμε τον εκτυπωτή συνεχούς εκτόξευσης μελάνης ενώ στη δεξιά εικόνα (σχήμα b) αυτόν της εκτόξευσης σταγόνων με θερμική κεφαλή. [8]	13
Εικόνα 4: DoD Inkjet Printer με πιεζοηλεκτρική κεφαλή [9]	14
Εικόνα 5: Σχηματική απεικόνιση της τεχνικής LIFT [18]	19
Εικόνα 6: Τεχνική LIFT. Η δέσμη LASER (a) προσπίπτει μέσα από κατάλληλα οπτικά εξαρτήματα (πχ μάσκα) (b) και έπειτα διαπερνά τη διαπερατή μεμβράνη του στρώματος του δότη (στρώμα φορέων) (d). Στη συνέχεια απορροφάται από το υλικό του δότη (σε υγρή ή στερεά κατάσταση) (e) και όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία ξεπεράσει ένα κατώφλι, το υλικό εκτοξεύεται (f) και προωθείται στο στρώμα του αποδέκτη (g) [19]	19
Εικόνα 7: Τυπική Διάταξη LIFT [22].....	20
Εικόνα 8: Τεχνική Solid-Phase LASER-Induced Forward Transfer [21]	21
Εικόνα 9: DRL-LIFT. Ένα ενδιάμεσο στρώμα υλικού τοποθετείται μεταξύ του διαφανούς υποστρώματος και του στρώματος του δέκτη. Η δέσμη του LASER προσπίπτει σε αυτό, και έπειτα από την απορρόφησή του από το ενδιάμεσο στρώμα ακολουθεί η εξάχνωσή του. Τέλος, με αυτό τον τρόπο δημιουργούνται οι κατάλληλες συνθήκες ώθησης του τμήματος του υλικού του δέκτη κάτω από το DRL, και το υλικό εναποτίθεται στο στρώμα του αποδέκτη [27].....	22
Εικόνα 10: DRL-LIFT σε πραγματικό χρόνο ([22], [32]).....	24
Εικόνα 11: Η τεχνική LIBT. (a) πριν την ακτινοβολία, (b) κατά τη διάρκεια της ακτινοβολίας, (c) η μεταφορά του υλικού από το στρώμα του αποδέκτη σε αυτό του δότη, (d) εναπόθεση του υλικού [38].....	25
Εικόνα 12: Δομές πλέγματος και ζωνών του γραφενίου. (α) Honeycomb πλέγμα, αποτελούμενο από τα υποπλέγματα A και B, (b) ζώνη Brillouin του γραφενίου, (c) Ενεργειακή διασπορά, όπου οι κώνοι Dirac συναντιούνται στα σημεία K και K' και (d) η γραμμική δομή της ζώνης κοντά στα σημεία Dirac ([44], [45]).....	29
Εικόνα 13: Τυπικό φάσμα RAMAN μονοεπίπεδου στρώματος γραφενίου για μήκος κύματος διέγερσης 514.5 nm [46]	30
Εικόνα 14: Φάσμα RAMAN μονοεπίπεδου στρώματος γραφενίου στο οποίο εμφανίζεται και η κορυφή G^* στα 2450 cm^{-1} [46].....	30
Εικόνα 15: Τρόποι στοιβαξης πολλών επιπέδων γραφενίου [57]	34
Εικόνα 16: Φάσμα RAMAN γραφενίου ενός, δύο, τριών και τεσσάρων στρωμάτων [58] ...	34
Εικόνα 17: (a) Η κρυσταλλική δομή νανοφύλλων hBN, (b)Το κρυσταλλικό πλέγμα του hBN με στοιβαξη τύπου AAA, όπου τα άτομα βορίου και αζώτου εναλλάσσονται μεταξύ τους κατά τη στοιβαξη [59].....	35
Εικόνα 18: Φάσματα RAMAN ατομικά λεπτών BN για μήκος κύματος διέγερσης του LASER 514.5 nm. Το αριστερό ένθετο δείχνει αλλαγές στην ένταση με τον αριθμό των στρωμάτων N. Στα δεξιά της εικόνας απεικονίζεται ο ρυθμός φωνονίων (phonon mode) που είναι υπεύθυνος για την κορυφή Raman. b) Θέση της κορυφής Raman για διαφορετικές τιμές του N. Η διακεκομμένη γραμμή είναι η μετατόπιση Raman που προβλέπεται για το μονοστρωματικό	

BN, σε σύγκριση με την τιμή του όγκου (γκρίζα γραμμή) [64], c)-e) Φάσματα RAMAN της ετεροδομής Gr/hBN (με το γραφένιο πάνω από το hBN) για διαφορετικές γωνίες μεταξύ των δύο υλικών [65], f) Φάσματα RAMAN exfoliated hBN και Gr/hBN μετά από διέγερση με LASER μήκους κύματος 632.8 nm. Το ένθετο γράφημα δείχνει την αναλυμένη κορυφή E2g του hBN και την κορυφή D του γραφενίου [66].....	36
Εικόνα 19: Κρυσταλλική δομή του WS ₂ (a) Η στρωματοποιημένη δομή του,(b) κάτοψη του πλέγματος, (c) μοναδιαία κυψελίδα σε δομή τριγωνικού πρίσματος και (d) μοναδιαία κυψελίδα της οκταεδρικής δομής [71]	39
Εικόνα 20: Φάσμα RAMAN μονοστρωματικού WS ₂ για μήκος κύματος διέγερσης ίσο με 514.5 nm (e) και 488 nm (f) [73].....	41
Εικόνα 21: Μηχανισμοί ανάπτυξης WS ₂ [71].....	42
Εικόνα 22: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης εναπόθεσης δισδιάστατων υλικών μέσω της τεχνικής LIFT, με μήκος κύματος της πηγής LASER στα 532 nm	44
Εικόνα 23: Παραλληλοποίηση της δέσμης με χρήση τηλεσκοπίου	45
Εικόνα 24: Σχηματική απεικόνιση της οπτικής αναπαράστασης της μάσκας. Οι όροι h _o και h _i αναφέρονται στην κατακόρυφη διάσταση του ανοίγματος της μάσκας και στη διάσταση της προβολής αυτής πάνω στο δότη αντίστοιχα.....	46
Εικόνα 25: Πραγματική εικόνα της διάταξης LIFT στα 532 nm	47
Εικόνα 26: Απεικόνιση του κελιού κενού που χρησιμοποιήθηκε στη διάταξη με LASER μήκους κύματος ίσου με 532 nm.....	48
Εικόνα 27: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για LIFT και LIBT με μήκος κύματος πηγής LASER 1550 nm	48
Εικόνα 28: Δομή ενός n-καναλιού MOSFET [77].....	50
Εικόνα 29: MOSFET n-καναλιού τύπου ενίσχυσης. Στο αριστερό μέρος της εικόνας φαίνεται η Transfer χαρακτηριστική ενώ στο δεξί η Output χαρακτηριστική [78]	51
Εικόνα 30: Τύποι MOSFET με κανάλι γραφενίου [79]	52
Εικόνα 31: Χαρακτηριστικές καμπύλες σε GFET (a) Καμπύλη μεταφοράς – Transfer Curve για δύο GFET με λόγους I _{on-off} 3 (MOSFET 1) και 7(MOSFET 2) αντίστοιχα (b) Καμπύλη εξόδου – Output Curve για διαφορετικές τιμές της εφαρμοζόμενης τάσης στην πύλη (η τιμή της V _{GS} αυξάνεται κατά τη μετάβαση από τη μπλε καμπύλη στην πράσινη) [79].....	53
Εικόνα 32: Καμπύλη μεταφοράς σε GFET [80].....	53
Εικόνα 33: Σχηματική απεικόνιση του υποστρώματος του δότη Quartz/Ni(50 nm)/Monolayer Graphene/Monolayer hBN	57
Εικόνα 34: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας μεταφοράς της ετεροδομής από το υπόστρωμα του δότη (συστοιχία Quartz/Ni(πάχους50 nm)/Graphene/hBN σε αυτό του αποδέκτη (SiO ₂ /Si) μέσω της τεχνικής LIFT. Αρχικά τα υποστρώματα των υλικών έρχονται σε επαφή (attachment of substrates) ενώ στη συνέχεια παλμική δέσμη LASER, μήκους κύματος 532 nm, αλληλεπιδρά με το Νικέλιο με τελικό αποτέλεσμα την ώθηση ενός pixel της ετεροδομής προς το υπόστρωμα του αποδέκτη. Τέλος, τα υποστρώματα των υλικών διαχωρίζονται (detachment of substrates) και ελέγχονται τα αποτελέσματα της μεταφοράς των υλικών στο υπόστρωμα του αποδέκτη.	58
Εικόνα 35: Εύρεση βέλτιστων συνθηκών μεταφοράς της ετεροδομής hBN/Graphene σε υπόστρωμα SiO ₂ /Si. Ο καλύτερος συνδυασμός συνθηκών εντοπίζεται με κόκκινο πλαίσιο. 60	
Εικόνα 36: Βέλτιστη συνθήκη μεταφοράς της ετεροδομής hBN/Graphene σε υπόστρωμα SiO ₂ /Si, a) Το σποτ σε μεγέθυνση όπως λήφθηκε από το οπτικό μικροσκόπιο, b) εικόνα του ίδιου σπότη από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).	60
Εικόνα 37: Εικόνα συστοιχίας pixel, συνολικού μεγέθους 135x135 μm ² , της ετεροδομής hBN/Graphene σε υπόστρωμα SiO ₂ /Si, όπως αυτή λήφθηκε από οπτικό μικροσκόπιο. Σε	

κόκκινο διακεκομμένο πλαίσιο φαίνεται ένα εκ των τριών σποτ της πρώτης γραμμής της συστοιχίας	61
Εικόνα 38: Παραμετρική ανάλυση για εύρεση βέλτιστων συνθηκών πίεσης μεταξύ δότη και αποδέκτη. Στην αριστερή εικόνα οπτικού μικροσκοπίου φαίνονται rixel μεταφερόμενης ετεροδομής hBN/Graphene σε επίπεδο υπόστρωμα αποδέκτη SiO ₂ /Si. Στη δεξιά Εικόνα παρουσιάζονται μεταφορές υλικού, σε ορισμένες από τις εξεταζόμενες συνθήκες πίεσης που μελετήθηκαν, όπως αυτές λήφθηκαν από SEM.	62
Εικόνα 39: Σύγκριση μεταξύ μεταφερόμενων τετραγωνικών σποτ της ετεροδομής hBN/Graphene σε υπόστρωμα SiO ₂ /Si. Καθώς αυξάνεται η πίεση αλλοιώνεται σημαντικά η ποιότητα μεταφοράς, γεγονός που είναι εμφανές από τις τσακίσεις, αναδιπλώσεις, ρωγμές και από την καταστροφή του περιγράμματος του rixel υλικού.	63
Εικόνα 40: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας μεταφοράς της ετεροδομής από το υπόστρωμα του δότη (συστοιχία Quartz/Ni(πάχους50 nm)/Graphene/hBN σε αυτό του αποδέκτη (SiO ₂ /Si), στην περίπτωση όπου η απόσταση των δύο υποστρωμάτων είναι ίση με 50 nm. Ο αποδέκτης που χρησιμοποιήθηκε είναι ένα chip αποτελούμενο από 12 τρανζίστορ επίδρασης πεδίου, κατασκευασμένο από την εταιρία Ossila. Τα ηλεκτρόδια της πηγής και του υποδοχέα είναι κατασκευασμένα από πλατίνα, Pt, ύψους 50 nm, ενώ ακόμα η πύλη του τρανζίστορ βρίσκεται στο κάτω μέρος της διάταξης.	64
Εικόνα 41: Εύρεση βέλτιστων συνθηκών μεταφοράς της ετεροδομής hBN/Graphene σε υπόστρωμα SiO ₂ /Si, όταν ως χρησιμοποιήθηκε ως αποδέκτης το chip της εταιρίας Ossila. Ο καλύτερος συνδυασμός συνθηκών εντοπίζεται με κόκκινο πλαίσιο.....	65
Εικόνα 42: Παραμετρική ανάλυση για εύρεση βέλτιστων συνθηκών πίεσης μεταξύ δότη και αποδέκτη, όταν η απόσταση μεταξύ των υποστρωμάτων είναι ίση με 50 nm. Στην αριστερή εικόνα οπτικού μικροσκοπίου φαίνονται rixel μεταφερόμενης ετεροδομής hBN/Graphene σε υπόστρωμα αποδέκτη SiO ₂ /Si, με σχηματισμένες δομές ηλεκτροδίων ύψους 50 nm. Στη δεξιά εικόνα παρουσιάζονται μεταφορές υλικού, σε ορισμένες από τις εξεταζόμενες συνθήκες πίεσης που μελετήθηκαν, όπως αυτές λήφθηκαν από SEM.	66
Εικόνα 43: Σύγκριση μεταξύ μεταφερόμενων τετραγωνικών σποτ της ετεροδομής hBN/Graphene σε υπόστρωμα SiO ₂ /Si, όταν η απόσταση μεταξύ των υποστρωμάτων είναι ίση με 50 nm. Καθώς αυξάνεται η πίεση αλλοιώνεται σημαντικά η ποιότητα μεταφοράς, γεγονός που είναι εμφανές από τις τσακίσεις, αναδιπλώσεις, ρωγμές και από την καταστροφή του περιγράμματος του rixel υλικού.	66
Εικόνα 44: Μεταφορά πολυεπίπεδης ετεροδομής hBN/Graphene σε υπόστρωμα SiO ₂ /Si, a) 3D δομή υλικού αποτελούμενη από έως και τρεις στρώσεις ετεροδομής, b) 3 και 4 στρώσεις της ετεροδομής του hBN/Graphene, c) μεγέθυνση η επαφή του ενός στρώματος της ετεροδομής με το δεύτερο και d) Απεικόνιση από SEM των δύο στρωμάτων υλικού.....	67
Εικόνα 45: Φάσματα RAMAN της μεταφερόμενης δομής hBN/Graphene σε υπόστρωμα SiO ₂ /Si a) πολυεπίπεδη ετεροδομή hBN/Graphene ως και 4 στρωμάτων, b) αποσυνέλιξη της κορυφής D του γραφενίου για την ανίχνευση της χαρακτηριστικής κορυφής E2g του hBN, c) γράφημα της μεταβολής της έντασης της κορυφής G του γραφενίου με αύξηση των στρωμάτων της ετεροδομής και d) γράφημα της μεταβολής της έντασης της κορυφής 2D του γραφενίου με αύξηση των στρωμάτων της ετεροδομής	69
Εικόνα 46: Σχηματική απεικόνιση της μεταφοράς της ετεροδομής hBN/Graphene με χρήση παλμικής δέσμης LASER μήκους κύματος 1550 nm, μέσω της τεχνικής LIBT	71
Εικόνα 47: Μεταφερόμενες δομές hBN/Graphene, διαστάσεων 400x200 μm ² μέσω των τεχνικών LIFT και LIBT, για μήκος κύματος της δέσμης LASER ίσο με 1550 nm, και μέγεθος παλμού ίσο με 100 μm.....	71

Εικόνα 48: Μεταφορές hBN/Graphene μέσω τις τεχνικής LIBT για διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης μέσω του GALVO	72
Εικόνα 49: Μεταφορά πολλαπλών στρωμάτων γραφενίου σε υπόστρωμα SiO ₂ /Si	73
Εικόνα 50: Φάσματα RAMAN της μεταφερόμενης δομής γραφενίου σε υπόστρωμα SiO ₂ /Si a) πολυεπίπεδη δομή γραφενίου ως και 4 στρωμάτων , b) γράφημα της μεταβολής της έντασης της κορυφής G του γραφενίου με αύξηση των στρωμάτων του υλικού, και c) γράφημα της μεταβολής της έντασης της κορυφής 2D του γραφενίου με αύξηση των στρωμάτων του υλικού	74
Εικόνα 51: Ανάλυση SEM μεταφερόμενου pixel γραφενίου σε υπόστρωμα SiO ₂ /Si.	75
Εικόνα 52: Οπτική αντίθεση μεταξύ εναποτεθειμένης πολυστρωματικής ετεροδομής hBN/Graphene και πολλαπλών στρωμάτων γραφενίου	75
Εικόνα 53: Σχηματική απεικόνιση της μεταφοράς του γραφενίου με χρήση παλμικής δέσμης LASER μήκους κύματος 1550 nm, μέσω της τεχνικής LIBT	76
Εικόνα 54: Μεταφορά γραφενίου σε υπόστρωμα SiO ₂ /Si, συνολικού πάχους 400 μm, μέσω της τεχνικής LIFT για πηγή LASER μήκους κύματος ίσου με 1550 nm	76
Εικόνα 55: Μεταφορά γραφενίου σε υπόστρωμα SiO ₂ /Si, συνολικού πάχους 100 μm, μέσω της τεχνικής LIBT για πηγή LASER μήκους κύματος ίσου με 1550 nm	77
Εικόνα 56: Σχηματική απεικόνιση της μεταφοράς του γραφενίου απευθείας από το υπόστρωμα ανάπτυξης χαλκού, με χρήση παλμικής δέσμης LASER μήκους κύματος 532 nm, μέσω της τεχνικής LIFT	78
Εικόνα 57: Μεταφορές γραφενίου απευθείας από υπόστρωμα ανάπτυξης χαλκού, σε υπόστρωμα αποδέκτη SiO ₂ (300 nm)/Si, μέσω της τεχνικής LIFT	79
Εικόνα 58: Ανάλυση SEM μεταφορών γραφενίου από υπόστρωμα ανάπτυξης χαλκού, σε υπόστρωμα αποδέκτη SiO ₂ (300 nm)/Si, μέσω της τεχνικής LIFT	79
Εικόνα 59: Φάσμα RAMAN σε μεταφερόμενο σποτ γραφενίου σε υπόστρωμα SiO ₂ (300 nm)/Si	80
Εικόνα 60: Μεταφορές γραφενίου απευθείας από υπόστρωμα ανάπτυξης χαλκού, σε υπόστρωμα αποδέκτη SiO ₂ (300 nm)/Si, μέσω της τεχνικής LIFT, μετά από οξειδωση του δότη σε διάλυμα υπερκάθαρου νερού για 5 min, 10 min, 30 min, 1h, 3h και 5h	81
Εικόνα 61: Ανάλυση SEM μεταφερόμενο pixel γραφενίου απευθείας από υπόστρωμα ανάπτυξης χαλκού, μετά από θέρμανση του δότη σε διάλυμα υπερκάθαρου νερού για 5 λεπτά	82
Εικόνα 62: Σχηματική απεικόνιση της μεταφοράς της ετεροδομής Graphene/hBN με χρήση παλμικής δέσμης LASER μήκους κύματος 1550 nm, μέσω της τεχνικής LIBT	83
Εικόνα 63: Εύρεση των βέλτιστων συνθηκών μεταφοράς της ετεροδομής Graphene/hBN, με LIFT, για LASER μήκους κύματος 1550 nm και για διαφορετικούς συνδυασμούς πυκνότητας ενέργειας και θέσης στην κατακόρυφη διεύθυνση z.	84
Εικόνα 64: Αποτελέσματα μεταφορών της ετεροδομής Graphene/hBN με LIFT και LIBT, για μήκος κύματος 1550 nm	84
Εικόνα 65: Chip κατασκευασμένο από την εταιρία Ossila, αποτελούμενο από συνολικά 12 τρανζίστορ επίδρασης πεδίου. Τα ηλεκτρόδια είναι κατασκευασμένα από πλατίνα (Pt) ενώ το υπόστρωμα αποτελείται από διοξείδιο του πυριτίου επάνω σε δίσκο πυριτίου. Η διάταξη απαρτίζεται από κάτω πύλη (backgate) επίσης κατασκευασμένη από Pt. Η ετεροδομή γραφενίου/hBN εναποτέθηκε στον κενό χώρο ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια, στο κανάλι.	85
Εικόνα 66: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης του GFET που σχηματίστηκε με μεταφορά της ετεροδομής γραφενίου (άτομα με γκρι απόχρωση) και hBN (άτομα με πράσινη απόχρωση) στη θέση του καναλιού, μέσω της τεχνικής LIFT. Στη δεξιά εικόνα εντοπίζεται το μεταφερόμενο υλικό ως κανάλι της διάταξης, μεταξύ τετραπλών ηλεκτροδίων πλατίνας	86

Εικόνα 67: Εικόνες οπτικής μικροσκοπίας και SEM των μεταφερόμενων pixel της ετεροδομής Graphene/hBN, επάνω στη διάταξη m του chip της Ossila	86
Εικόνα 68: (a), (b), (c) Σχηματισμός διατάξεων GFET σε ήδη υπάρχοντες συσκευές FET επάνω στο chip της εταιρίας Ossila, (d) Χαρακτηριστικές Output καμπύλες των GFET που κατασκευάστηκαν.....	87
Εικόνα 69: Ηλεκτρικές μετρήσεις στη διάταξη GFET m. a) Output χαρακτηριστική στην περίπτωση όπου η τάση πύλης είναι μηδενική, b) Μορφή των χαρακτηριστικών Output καμπύλων για διαφορετικές τιμές της τάσης πύλης και c) Transfer χαρακτηριστική, από τη γραμμική περιοχή της οποίας υπολογίσθηκε η ευκινησία φορέων στο γραφένιο.....	88
Εικόνα 70: Τριγωνική δομή των νιφάδων WS ₂ επάνω στο υπόστρωμα του δότη (Quartz/Ni(50 nm)/WS ₂), όπως αυτές λήφθηκαν από οπτικό μικροσκόπιο	90
Εικόνα 71: Εύρεση των συνθηκών μεταφοράς του WS ₂ μέσω της τεχνικής LIFT	91
Εικόνα 72: Μεταφορές WS ₂ επάνω σε υπόστρωμα SiO ₂ (300 nm)/Si, μέσω της τεχνικής LIFT. Στη δεξιά εικόνα φαίνεται η μεταφορά του υλικού στις βέλτιστες συνθήκες.....	91
Εικόνα 73: Ανάλυση SEM μεταφερόμενου, με την τεχνική LIFT WS ₂ , για διαφορετικές τιμές πυκνότητα ενέργειας (a) 500 mJ/cm ² , b) 180 mJ/cm ² και c) 120 mJ/cm ²	92
Εικόνα 74: Φάσμα RAMAN μεταφερομένων νιφάδων WS ₂ σε υπόστρωμα SiO ₂ (300 nm)/Si, μέσω της τεχνικής LIFT σε διαφορετική τριγωνική νιφάδα υλικού και b) αποσυνέλιξη της κορυφής 2LA για τον εντοπισμό και της κορυφής E ¹ _{2g}	93
Εικόνα 75: Φάσματα RAMAN για τη χαρτογράφηση μιας τριγωνικής νιφάδας WS ₂	93