

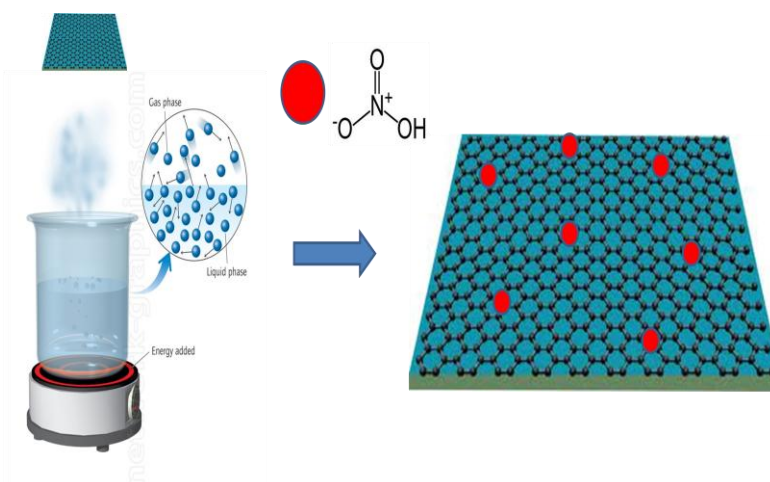
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
“ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ”

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Φασματοσκοπική μελέτη ηλεκτρονικά νοθευμένου γραφενίου με διαδικασίες φυσικής προσρόφησης

ΔΕΛΗΚΟΥΚΟΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ Α.Μ 169

Πτυχιούχος τμήματος Επιστήμης των Υλικών



ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΚΩΝ/ΝΟΣ ΠΑΠΑΓΓΕΛΗΣ, Επ. Καθηγητής Τμήματος Επιστήμης των Υλικών, Πανεπ. Πατρών

ΚΩΝ/ΝΟΣ ΓΑΛΙΩΤΗΣ, Καθηγητής Τμήματος Χημικών Μηχανικών, Πανεπ. Πατρών

ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΤΑΣΗΣ, Επ. Καθηγητής Τμήματος Χημείας, Πανεπ. Ιωαννίνων

Πάτρα 2015

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Επικ. Καθ. Κ. Παπαγγελή για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε για την πραγματοποίηση της παρούσας εργασίας, για την μετάδοση των πολύτιμων γνώσεων του, για την βοήθεια και τη στήριξη που μου πρόσφερε σε όλη την διάρκεια της εκπόνησής της. Τον Δρ. Γ. Παρθένιο και τον Επικ. καθ. Δ. Τάση για την βοήθεια του κατά την διάρκεια της πραγματοποίησης και συγγραφής της παρούσας εργασίας. Επίσης, τον Καθ. Κ. Γαλιώτη για την ενθάρρυνση και τις χρήσιμες συζητήσεις μαζί του. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Ε. Καρούτσο για την βοήθεια του στην λήψη των εικόνων AFM, καθώς και όλα τα μέλη του εργαστηρίου του ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ του "κέντρου γραφενίου" (Forth Graphene Center).

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η απομόνωση απλού γραφιτικού φύλλου (γραφένιο) το 2004 από τον γραφίτη από τους Α. Geim και Κ. Novoselov, η αναγνώριση στην συνέχεια των εκπληκτικών ηλεκτρικών, θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων του, οδήγησαν στην απονομή του Nobel Φυσικής για το 2010 και άνοιξαν νέες ερευνητικές διόδους σε απροσπέλαστους μέχρι τώρα επιστημονικούς τομείς. Ήδη έχει αρχίσει να συζητείται η «μετά Silicon» εποχή, δεδομένου ότι είναι τρομερή η ευκινησία των ηλεκτρονίων, δηλ. η ευκολία με την οποία κινούνται αυτά εντός μετάλλου ή ημιαγωγού, η οποία ξεπερνάει σημαντικά αυτήν στο πυρίτιο.

Το γραφένιο έχει αποκτήσει μεγάλο τεχνολογικό ενδιαφέρον, λόγω του συνδυασμού της υψηλής κινητικότητας των φορέων του μέχρι $2.5 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ και του υψηλού μέτρου ελαστικότητας Young έως και 1TPa. Αυτές οι ιδιότητες καθιστούν το γραφένιο ιδανικό υλικό, υποψήφιο για οπτικό-ηλεκτρονικές συσκευές (opto-electronic devices). Για να επιτευχθούν πλήρεις συσκευές με βάση το γραφένιο, θα πρέπει να μπορούμε να βελτιώσουμε σε μεγάλο βαθμό την διαδικασία μεταφοράς του γραφενίου σε διάφορα υποστρώματα και να μπορούμε να “χειριζόμαστε” την πυκνότητα φορέων. Η διαδικασία ηλεκτρονικής νόθευσης (doping), η οποία περιλαμβάνει τον έλεγχο της μεταφοράς φορτίου και της συγκέντρωσης των φορέων, είναι μια αξιόπιστη προσέγγιση, ώστε να μπορέσουμε να μελετήσουμε τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των κλασικών-παραδοσιακών ημιαγωγικών υλικών. Ως εκ τούτου, η ηλεκτρονική νόθευση είναι ένας βασικός τρόπος διαμόρφωσης των ιδιοτήτων της σύζευξης ηλεκτρονίου και οπής.

Η ηλεκτρονική νόθευση (doping) του γραφενίου, τόσο με χρωστικές ουσίες, όσο και με αρωματικά συστήματα, έχει χρησιμοποιηθεί για τη παρασκευή υλικών με περίσσεια οπών (τύπου-p) ή ηλεκτρονίων (τύπου-n) στην υγρή φάση. Δυστυχώς αυτά τα αντιδραστήρια μπορούν να έχουν παράλληλες επιπτώσεις (δευτερογενή φαινόμενα) στη νόθευση. Αντίθετα η ηλεκτρονική νόθευση, μέσω μεταφοράς φορτίου (charge transfer) από αέρια ή πτητικά υγρά, έχει προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον, λόγω της ευκολίας ελέγχου των δευτερογενών φαινομένων ηλεκτρονικής νόθευσης. Η αλληλεπίδραση με την αδιατάρακτη ηλεκτρονιακή σύζευξη μορίων στην αέρια φάση, παρέχει μια εύκολη και αποτελεσματική μέθοδο για να νοθεύσουμε το γραφένιο, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μελλοντικές εφαρμογές της νανοτεχνολογίας.

Στην παρούσα εργασία, θα εστιάσουμε στο σταδιακό επιφανειακό ηλεκτρονικό ντόπινγκ τύπου-p (p-doping) του γραφενίου, το οποίο έχει παραχθεί με την μέθοδο της μηχανικής αποφλοίωσης και της χημικής εναπόθεσης ατμού (CVD-method) πάνω σε πυρίτιο/διοξείδιο του πυριτίου (Si/SiO_2) πάχους 300nm. Ειδικότερα, μόρια νιτρικού οξέος (HNO_3), τα οποία έχουν θερμανθεί (μετατροπή από την υγρή στην αέρια κατάσταση), εναποτίθενται πάνω στο γραφένιο δημιουργώντας αυτο-οργανωμένα (self-assembled) σύμπλοκα μεταφοράς φορτίου. Ο μηχανισμός μεταφοράς φορτίου μελετήθηκε διεξοδικά με την βοήθεια κυρίως της φασματοσκοπίας Raman. Η φασματοσκοπία Raman, λόγω της ευαισθησίας της στα δομικά και ηλεκτρονιακά χαρακτηριστικά του γραφενίου, έχει αποδειχθεί ότι είναι μια πολύτιμη και μη καταστρεπτική τεχνική για την ανίχνευση, μεταξύ των άλλων της μορφολογίας του γραφενίου πάνω σε διάφορα υποστρώματα, πειράματα τάσης-παραμόρφωσης, στίβαγμα στρωμάτων γραφενίου) και στη μεταφορά φορτίου (charge transfer), μέσω των μεταβολών των χαρακτηριστικών κορυφών G και 2D του γραφενίου.

Περιεχόμενα

1^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: Εισαγωγή

1.1 Γενικά για το γραφένιο.....	7
1.2 Κρυσταλλογραφική δομή του γραφενίου.....	8
1.3 Κατασκευή αντίστροφου πλέγματος του γραφενίου.....	10
1.4 Ηλεκτρονική δομή γραφενίου.....	12
1.5 Παρασκευή και απομόνωση γραφενίου.....	13
1.5.1 Μικρομηχανική αποφλοίωση γραφίτη.....	13
1.5.2 Χημική Εναπόθεση ατμού υδρογονανθράκων σε μεταλλικό υπόστρωμα.....	15
1.5.3 Χημική αποφλοίωση γραφίτη.....	15
1.5.4 Θερμική αποσύνθεση πάνω σε καρβίδιο του πυριτίου (SiC) και άλλες επιφάνειες.....	16
1.5.5 Σύνθεση γραφενίου μέσω χημικών διεργασιών.....	16
1.6 Ιδιότητες γραφενίου.....	19
1.6.1 Μηχανικές ιδιότητες γραφενίου.....	19
1.6.2 Οπτικές ιδιότητες γραφενίου.....	19
1.6.3 Ηλεκτρικές ιδιότητες γραφενίου.....	20
1.6.4.Θερμική αγωγιμότητα γραφενίου.....	20
1.7 Εφαρμογές γραφενίου.....	21

2^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: Τεχνικές χαρακτηρισμού γραφενίου

2.1 Φασματοσκοπία Raman.....	23
2.1.1 Εισαγωγή στην φασματοσκοπία Raman.....	23
2.1.2 Μηχανισμός σκέδασης Raman και Rayleigh.....	25
2.1.3 Στοιχεία δονήσεων πολυατομικών μορίων.....	26
2.1.4 Κλασική θεωρία του φαινομένου Raman.....	27
2.1.5 Χαρακτηριστικές κορυφές Raman γραφενίου.....	32

2.1.6 Προέλευση των χαρακτηριστικών κορυφών G και 2D.....	35
2.1.7 Φάσματα Raman για ένα, δύο και τρία στρώματα γραφενίου.....	36
2.1.8 Προσδιορισμός της διευθέτησης των στρωμάτων γραφενίου με την χρήση της φασματοσκοπίας Raman.....	37
2.2 Οπτική μικροσκοπία.....	39
2.2.1 Γενικές αρχές μικροσκοπίας.....	39
2.2.2 Ο μεγεθυντικός φακός - Απλό μικροσκόπιο.....	40
2.2.3 Σύνθετο οπτικό μικροσκόπιο.....	41
2.2.4 Μέρη οπτικού μικροσκοπίου.....	42
2.2.5 Χαρακτηριστικά αντικειμενικών φακών.....	43
2.2.6 Οπτική παρατήρηση του γραφενίου.....	44
2.3 Μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (Atomic Force Microscope).....	45
2.3.1 Εισαγωγή.....	45
2.3.2 Αρχή λειτουργίας του AFM.....	45
2.4 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS).....	47
2.4.1 Γενικές αρχές της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες X.....	47
2.4.2 Φαινόμενα αρχικής κατάστασης.....	48
2.4.3 Φαινόμενα τελικής κατάστασης.....	48
2.4.4 Περιγραφή της πειραματικής διάταξης XPS.....	49
2.5 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από υπεριώδη ακτινοβολία (UPS).....	50
2.5.1 Εισαγωγή.....	50
2.5.2 Παραγωγή υπεριώδους ακτινοβολίας.....	50
2.5.3 Μέτρηση του έργου εξόδου με την φασματοσκοπία UPS.....	51
3^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: Προετοιμασία δειγμάτων και πειραματική διαδικασία	
3.1 Εισαγωγή.....	53
3.2 Καθαρισμός και προετοιμασία του υποστρώματος πριν την εναπόθεση γραφενίου.....	53
3.3 Παραγωγή δειγμάτων γραφενίου με την μέθοδο της μηχανικής αποφλοώσης.....	55

3.3.1 Μηχανική αποφλοΐωση του γραφίτη με την χρήση κοινής κολλητικής ταινίας.....	55
3.3.2 Μηχανική αποφλοΐωση του γραφίτη με την χρήση εξειδικευμένων ταινιών.....	56
3.4 Οπτική παρατήρηση γραφενίου πάνω σε υπόστρωμα Si/SiO ₂	58
3.4.1 Καταστρώντας ένα φύλλο γραφενίου ορατό με οπτικό μικροσκόπιο.....	58
3.4.2 Επίδραση της αποφλοΐωσης στο σχήμα των παραγόμενων φύλλων γραφενίου.....	59
3.4.3 Παρατήρηση του γραφενίου μέσω της οπτικής μικροσκοπίας.....	60
3.5 Μεταφορά CVD γραφενίου από υπόστρωμα Cu σε Si/SiO ₂ με την βοήθεια πολυμερικού υμενίου PMMA.....	62
3.6 Διαδικασία της επιφανειακής ηλεκτρικής νόθευσης του γραφενίου με μόρια νιτρικού οξέως στην αέρια κατάσταση.....	65

4^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: Φασματοσκοπική μελέτη της ηλεκτρονικής νόθευσης στο γραφένιο

4.1 Εισαγωγή.....	66
4.2 Ηλεκτρονική νόθευση γραφενίου με την βοήθεια εταιρο-ατόμων (hetero atom doping).....	67
4.3 Χημική τροποποίηση γραφενίου.....	68
4.4 Ηλεκτρονική νόθευση γραφενίου μέσω της ρύθμισης ηλεκτροστατικού πεδίου.....	69
4.5 Η επίδραση της θερμοκρασίας και του χημικού περιβάλλοντος στην ηλεκτρονική νόθευση του γραφενίου.....	70
4.5.1 Θερμικές διεργασίες υπό κενό.....	70
4.5.2 Ηλεκτρονική νόθευση γραφενίου υπό την παρουσία διαφόρων ουσιών στην αέρια φάση.....	71
4.6 Παρακολούθηση των φορέων φορτίου με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας Raman σε μια συσκευή ηλεκτροδίου άνω πύλης στην επιφάνεια του γραφενίου.....	73
4.7 Περιορισμός της ηλεκτρονικής διέγερσης κατά τη διάρκεια ηλεκτρονικής νόθευσης.....	77

5^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: Φασματοσκοπική μελέτη ηλεκτρονικά νοθευμένου CVD γραφενίου

5.1 Εισαγωγή.....	79
5.2 Μελέτη και χαρακτηρισμός γραφενίου το οποίο αναπτύχθηκε στην επιφάνεια χαλκού με την μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών.....	79
5.3 Αλληλεπίδραση του γραφενίου με το υπόστρωμα πολυκρυσταλλικού χαλκού.....	82

5.4 Χαρακτηρισμός της επιφάνειας του γραφενίου πάνω σε Si/SiO ₂ αμέσως μετά την μεταφορά του από τον Cu μέσω της φασματοσκοπίας Raman.....	84
5.5 Επίδραση της θερμικής ανόπτησης του γραφενίου πάνω στο Si/SiO ₂	87
5.6 Ηλεκτρονική νόθευση τύπου-p CVD γραφενίου πάνω σε υπόστρωμα Si/SiO ₂ με τη χρήση των τεχνικών UPS και XPS.....	88
5.7 Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός Raman της επιφάνειας του ηλεκτρονικά νοθευμένου CVD γραφενίου πριν και μετά την επικάλυψη με πολυμερικό υμένιο PMMA.....	92
5.8 Ηλεκτρονική νόθευση τύπου-p CVD γραφενίου πάνω σε υπόστρωμα Si/SiO ₂ με αποφυγή των συνθηκών εκρόφησης νιτρικού οξέος.....	94
5.9 Υπολογισμός της συγκέντρωσης των φορέων και της μεταβολής της ενέργειας Fermi.....	98
6° ΚΕΦΑΛΑΙΟ: Ηλεκτρονική νόθευση μηχανικά αποφλοιωμένου γραφενίου ενός και πολλαπλών στρωμάτων	
6.1 Εισαγωγή.....	105
6.2 Μορφολογία της μεμβράνης διαφορετικών στρωμάτων γραφενίου πάνω σε Si/SiO ₂ πριν την ηλεκτρονική νόθευση με ατμούς νιτρικού οξέος.....	105
6.3 Χαρτογράφηση Raman μονού και πολλαπλών στρωμάτων γραφενίου πριν την ηλεκτρονική νόθευση με ατμούς νιτρικού οξέος.....	106
6.4 Ηλεκτρονική νόθευση τύπου-p μεμβράνης γραφενίου διαφορετικών στρωμάτων πάνω σε υπόστρωμα Si/SiO ₂	108
6.5 Μετατροπή της στοίβαξης του τριπλού στρώματος γραφενίου από ABC σε ABA λόγω της ηλεκτρονικής νόθευσης με ατμούς νιτρικού οξέος.....	112
6.6 Η μοριακή απορρόφηση του νιτρικού οξέος προκαλεί την μετατροπή της ρομβοεδρικής (ABC) δομής σε Bernal (ABA).....	115
7° ΚΕΦΑΛΑΙΟ: Συμπεράσματα	
7.1 Συζήτηση και συμπεράσματα	119
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	124
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	130

1^ο

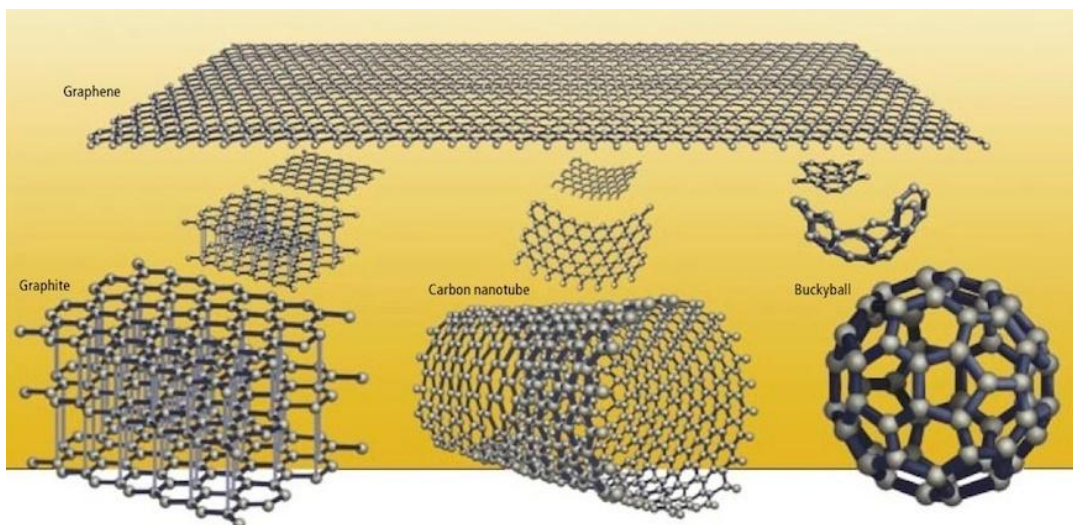
ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ

1.1 Γενικά για το γραφένιο

Το 2004, οι Kostya Novoselov, Andre Geim και οι συνεργάτες τους από το Πανεπιστήμιο του Manchester (UK) ανέφεραν την ύπαρξη ενός δισδιάστατου κρυστάλλου του **Γραφενίου**. Το γραφένιο είναι ένα ταχύτατα ανερχόμενο αστέρι στον ουρανό της επιστήμης των υλικών και της φυσικής συμπυκνωμένης ύλης. Αυτό το απολύτως δισδιάστατο υλικό (two dimensional, 2D), που έχει εξαιρετικά υψηλή κρυσταλλικότητα, παρά την σύντομη ιστορία του, έχει ήδη χρησιμοποιηθεί σε πολλές εφαρμογές, λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων του. Το γραφένιο οδήγησε στην ανάδυση ενός νέου παραδείγματος «σχετικής» φυσικής της συμπυκνωμένης ύλης, εξαιτίας των ασυνήθιστων ηλεκτρονικών του δεσμών [1]. Γενικά, το γραφένιο αντιπροσωπεύει μια νέα κατηγορία υλικών, πάχους ενός μόνο ατόμου άνθρακα, προσφέροντας νέες διεισδύσεις στην φυσική των μικρών διαστάσεων, η οποία δεν έπαψε ποτέ να μας εκπλήσσει και θα συνεχίσει να μας εκπλήσσει με την εξέλιξή της.

Σε αυτό το σημείο, πριν μελετήσουμε τη δομή του γραφενίου, είναι χρήσιμο να καθοριστούν ποιοί είναι οι κρύσταλλοι δύο διαστάσεων (2D). Προφανώς, ένα ατομικό «φύλλο» είναι ένα δισδιάστατο (2D) υλικό, ενώ 100 «φύλλα» πρέπει να θεωρούνται ως ένα λεπτό στρώμα από ένα τρισδιάστατο (3D) υλικό. Δηλαδή θα πρέπει να ξέρουμε πόσα στρώματα χρειάζονται για να θεωρηθεί ένα υλικό τρισδιάστατο (3D). Στην περίπτωση του γραφενίου, η κατάσταση έχει γίνει αρκετά σαφής. Αποδείχτηκε, ότι η ηλεκτρονική δομή μεταβάλλεται γρήγορα με τον αριθμό των στρωμάτων, πλησιάζοντας το όριο τρισδιάστατου υλικού (3D) του γραφίτη σε 10 στρώματα. Ένα στρώμα γραφενίου ή ακόμα και δύο έχουν απλή ηλεκτρονική δομή και έχουν μηδενικό ενεργειακό χάσμα. Για τρία ή περισσότερα στρώματα η ηλεκτρονική δομή γίνεται ολοένα και πιο περίπλοκη. Σε αυτά υπάρχουν αρκετοί φορείς φορτίου, έτσι ώστε οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας να αλληλοκαλύπτονται.

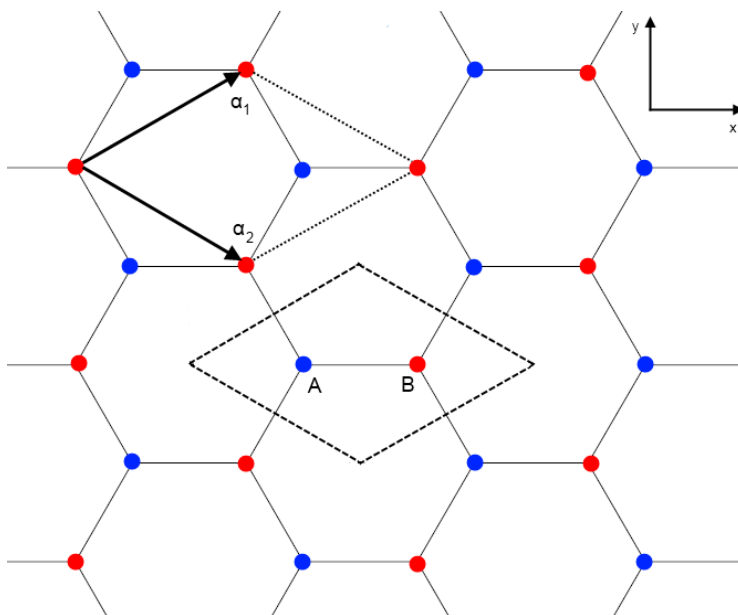


Σχήμα 1.1. Το γραφένιο (2D) αποτελεί τη μητρική δομή για τον σχηματισμό φουλερενίων (0D), νανοσωλήνων άνθρακα (1D) και γραφίτη (3D) [2].

Το γραφένιο αντιστοιχεί σε ένα μονόστιβο φύλλο άνθρακα, που είναι δισδιάστατο (2D) και αποτελεί βασικό δομικό λίθο για την οικοδόμηση νανοϋλικών με βάση τον άνθρακα. Όπως φαίνεται στο σχήμα 1.1, το γραφένιο μπορεί να τυλιχτεί και να σχηματίσει φουλερένια (0D), να καμπτεί σχηματίζοντας νανοσωλήνες άνθρακα (1D), ή τέλος να στοιβαχτεί σε γραφίτη (3D). Οι φυσικοί A.K. Geim και K.S. Novoselov από το πανεπιστήμιο του Manchester, ανακάλυψαν ένα τρόπο απομόνωσης του γραφενίου με τη χρήση κολλητικής ταινίας και μετρώντας τις ηλεκτρικές του ιδιότητες παρατήρησαν εκτός των άλλων, ότι εμφανίζει ασυνήθιστες ηλεκτρονικές ιδιότητες. Για την ανακάλυψη τους αυτήν τιμήθηκαν με το βραβείο Nobel φυσικής το 2010 [2].

1.2 Κρυσταλλογραφική δομή του γραφενίου

Όπως είδαμε, το γραφένιο αποτελεί τη δομική μονάδα για τις αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα. Είναι ένας δισδιάστατος κρύσταλλος με διάταξη των ατόμων σε εξάγωνα. Το πλέγμα δεν είναι τελείως επίπεδο, έχοντας ενδογενείς κυματώσεις της τάξεως μερικών nm, οι οποίες είναι υπεύθυνες για τη δομική σταθερότητα του δισδιάστατου κρυστάλλου [3]. Ωστόσο, το εν λόγω εξαγωνικό πλέγμα δεν είναι πλέγμα Bravais και έτσι, η δομή του γραφενίου περιγράφεται ως τριγωνικό πλέγμα με βάση δύο ατόμων (σχήμα 1.2). Σημειώνουμε ότι στο πλέγμα, τα διανύσματα βάσης $\vec{a}_1$ και $\vec{a}_2$ έχουν ίδιο μήκος και η μεταξύ τους γωνία είναι 60° (ή ισοδύναμα 120°). Σε κάθε μοναδιαία κυψελίδα υπάρχουν δύο μη ισοδύναμα κρυσταλλογραφικά άτομα τα A και B (σχήμα 1.2). Κάθε άτομο άνθρακα στο πλέγμα ενώνεται με τα γειτονικά του, μέσω ισχυρών σ δεσμών στο επίπεδο του γραφενίου, οι οποίοι σχηματίζουν γωνία 120° μεταξύ τους. Η απόσταση μεταξύ γειτονικών ατόμων άνθρακα στο γραφένιο είναι $1.42 \text{ \AA}$.



Σχήμα 1.2. Η μοναδιαία κυψελίδα του γραφενίου με τα άτομα A και B και τα διανύσματα βάσης $\vec{a}_1$ και $\vec{a}_2$ - Σχέσεις (1.1). Η κυψελίδα, που περιγράφεται με τις στικτές γραμμές, αποτελεί εναλλακτική επιλογή.

Στο ευθύ πλέγμα του γραφενίου - επίπεδο xy (σχήμα 1.2) - θεωρούμε δύο διανύσματα βάσης $\vec{a}_1$ και $\vec{a}_2$. Τα διανύσματα αυτά μπορούν να οριστούν ως συνάρτηση της απόστασης μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα ($a_{cc} = 1.42 \text{ \AA}$) ή ως συνάρτηση του μέτρου τους $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3}a_{cc} = 2.46 \text{ \AA}$) ως εξής

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{3a_{cc}}{2}, a_{cc} \frac{\sqrt{3}}{2} \right) = \left(a \frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{a}{2} \right) \text{ και } \vec{a}_2 = \left(\frac{3a_{cc}}{2}, -a_{cc} \frac{\sqrt{3}}{2} \right) = \left(a \frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{a}{2} \right) \quad (1.1)$$

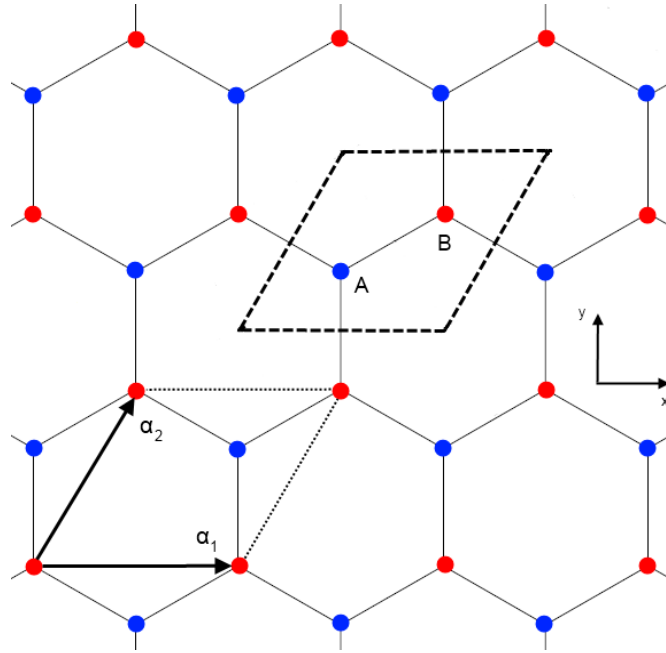
Τα διανύσματα αντίστροφου χώρου $\vec{b}_1$ και $\vec{b}_2$ υπολογίζονται μέσω των παρακάτω σχέσεων:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad \text{και} \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (1.2)$$

όπου το γινόμενο $\vec{a}_1 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$ αντιστοιχεί στον όγκο της μοναδιαίας κυψελίδας του γραφενίου. Μετά από υπολογισμούς, καταλήγουμε στα διανύσματα:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a_{cc}} (1, \sqrt{3}) = \left(\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, \frac{2\pi}{a} \right) \quad \text{και} \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a_{cc}} (1, -\sqrt{3}) = \left(\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, -\frac{2\pi}{a} \right) \quad (1.3)$$

Η επιλογή των διανυσμάτων βάσης $\vec{a}_1$ και $\vec{a}_2$ δεν είναι περιοριστική. Θα μπορούσαμε να θεωρήσουμε οποιοδήποτε ζεύγος διανυσμάτων.



Σχήμα 1.3. Η μοναδιαία κυψελίδα του γραφενίου με τα άτομα A και B και τα διανύσματα βάσης $\vec{a}_1$ και $\vec{a}_2$ - Σχέσεις (1.4).

Πολλές φορές χρησιμοποιούνται τα διανύσματα βάσης, που φαίνονται στο σχήμα 1.3. Τα διανύσματα βάσης στη δεύτερη περίπτωση, έχουν συνιστώσες σε σχέση με το σύστημα συντεταγμένων:

$$\vec{a}_1 = (a_{cc} \sqrt{3}, 0) = (a, 0) \quad \text{και} \quad \vec{a}_2 = \left(a_{cc} \frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{3a_{cc}}{2} \right) = \left(\frac{a}{2}, a \frac{\sqrt{3}}{2} \right) \quad (1.4)$$

Τα αντίστοιχα διανύσματα αντιστρόφου πλέγματος είναι τα:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \left(\frac{1}{a_{cc}\sqrt{3}}, -\frac{1}{3a_{cc}} \right) = \left(\frac{2\pi}{a}, -\frac{2\pi}{a\sqrt{3}} \right) \text{ και } \vec{b}_2 = 2\pi \left(0, \frac{2}{3}a_{cc} \right) = \left(0, \frac{4\pi}{a\sqrt{3}} \right) \quad (1.5)$$

Σημειώνουμε, ότι μεταξύ των διανυσμάτων $\vec{a}_j$ και $\vec{b}_i$ ισχύει η σχέση $\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$ όπου η συνάρτηση δ_{ij} είναι το δέλτα του Kronecker. Για να υπολογίσουμε την γωνία μεταξύ των διανυσμάτων $\vec{b}_1$ και $\vec{b}_2$, χρησιμοποιούμε την σχέση:

$$\cos\theta = \frac{\vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2}{|\vec{b}_1| \cdot |\vec{b}_2|} \quad (1.6)$$

Για τις δύο παραπάνω περιπτώσεις διανυσμάτων αντιστρόφου πλέγματος - σχέσεις (1.3) και (1.5) η γωνία θ ισούται με 120° .

1.3 Κατασκευή αντίστροφου πλέγματος του γραφενίου

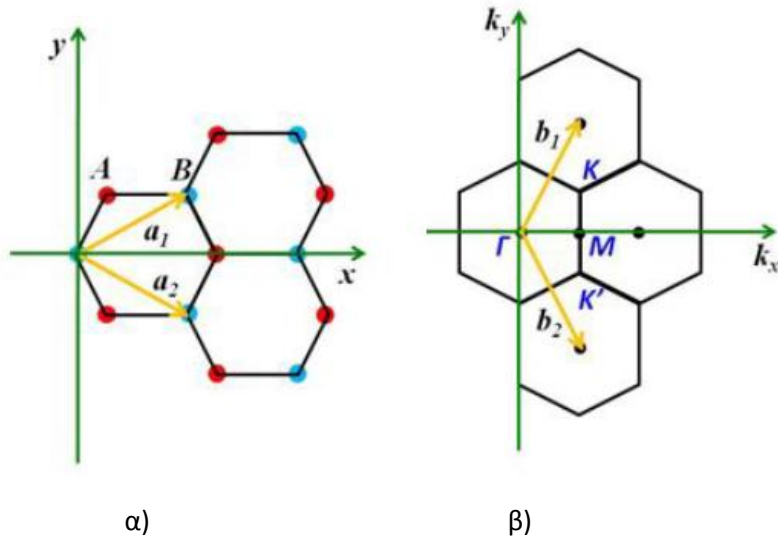
Αφού υπολογίσαμε τα διανύσματα $\vec{b}_1$ και $\vec{b}_2$ καθώς και τη μεταξύ τους γωνία, μπορούμε να προχωρήσουμε στην κατασκευή του αντίστροφου πλέγματος. Το αντίστροφο πλέγμα, από τα πέρατα των διανυσμάτων

$$\vec{G}_{hk} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 \quad (1.7)$$

όπου h, k είναι ακέραιοι αριθμοί (δείκτες Miller). Οι δείκτες Miller είναι ένας συμβολισμός, πού χρησιμοποιούμε για την περιγραφή των επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος. Σημειώνεται, ότι σε ένα συγκεκριμένο (h, k) , αντιστοιχεί ένας άπειρος αριθμός παραλλήλων και ισαπεχόντων επιπέδων. Για παράδειγμα, το διάνυσμα αντιστρόφου πλέγματος που αντιστοιχεί στο $(h, k) \equiv (1, 1)$ είναι το

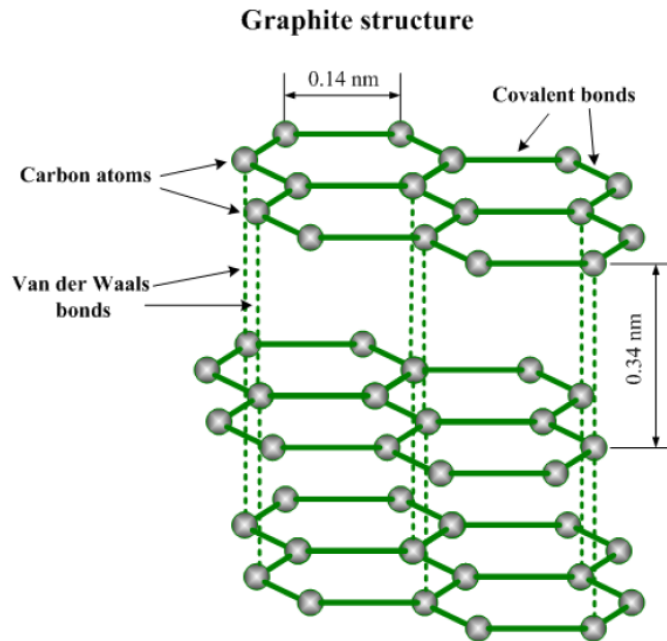
$$\vec{G}_{11} = \left(\frac{2\pi}{a}, \frac{2\pi}{a\sqrt{3}} \right) \text{ και η απόσταση των επιπέδων } d = \frac{2\pi}{|\vec{G}_{11}|} = \frac{a\sqrt{3}}{2}.$$

Τα υψηλής συμμετρίας σημεία στη πρώτη ζώνη είναι το σημείο Γ (κέντρο της ζώνης), το K (γωνία της ζώνης) και το M (άκρο της ζώνης) (σχήμα 1.4β). Στο γραφένιο, τα άτομα άνθρακα του πλέγματος διατάσσονται εξαγωνικά, έχοντας υβριδισμό sp^2 . Το A άτομο άνθρακα της μοναδιαίας κυψελίδας χρησιμοποιεί τα sp^2 υβριδικά τροχιακά του για το σχηματισμό τριών σ δεσμών στο επίπεδο (in-plane). Επιπλέον, ο σχηματισμός των δεσμικών π και αντιδεσμικών π^* τροχιακών γίνεται με την πλάγια αλληλεπικάλυψη του τροχιακού $2p_z$ του ατόμου άνθρακα A με το αντίστοιχο τροχιακό $2p_z$ του ατόμου άνθρακα B . Η συνεχόμενη εναπόθεση 2D φύλλων γραφενίου πάνω σε ένα αρχικό φύλλο έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό πολυστρωματικών φύλλων γραφενίου, n -LG, όπου n ο αριθμός των στρώσεων. Σε όλη τη συνέχεια της εργασίας, η αναφορά στα n -LG θα γίνεται εν συντομία. Για λόγους διευκόλυνσης θα χρησιμοποιούμε τον όρο **γραφένιο** ή αλλιώς **1LG**, για το διστρωματικό φύλλο γραφενίου τον όρο **2LG**, για το τριστρωματικό φύλλο γραφενίου τον όρο **3LG** και για τον γραφίτη υψηλού προσανατολισμού (high oriented pyrolytic graphite, HOPG) τον όρο **γραφίτη** ή αλλιώς **HOPG**. Καθώς διευθετούνται τα φύλλα το ένα πάνω από το άλλο τα $2p_z$ τροχιακά δεν επικαλύπτονται μόνο κατά τον άξονα του επιπέδου, αλλά και κατακόρυφα, με τα $2p_z$ τροχιακά του φύλλου γραφενίου, που βρίσκεται πάνω από αυτό, δηλαδή κατά μήκος του άξονα z .



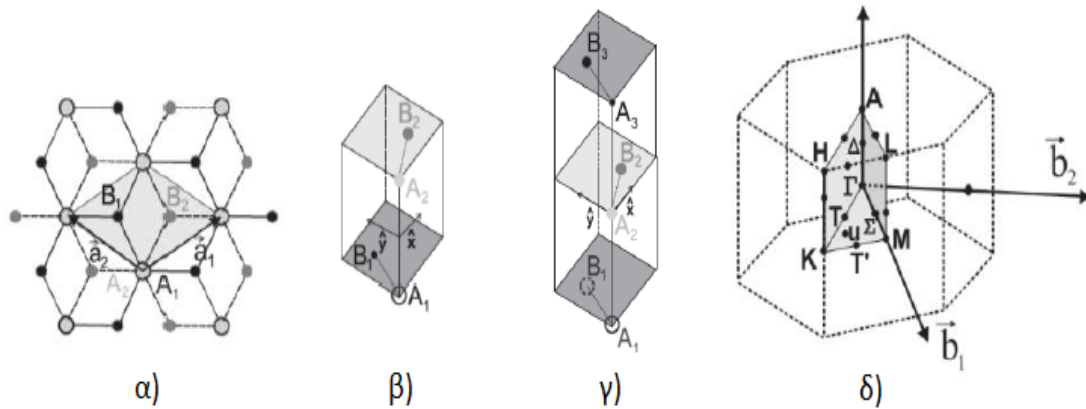
Σχήμα 1.4. α) Η μοναδιαία κυψελίδα του γραφενίου με τα δύο άτομα άνθρακα A και B και τα μοναδιαία διανύσματα $\vec{a}_1$ και $\vec{a}_2$ [4] και β) η ζώνη Brillouin του γραφενίου με τα μοναδιαία διανύσματα $\vec{b}_1$ και $\vec{b}_2$ και τα υψηλής συμμετρίας σημεία σε αυτή Γ , K , K' και M [4].

Οι δεσμοί van der Waals που αναπτύσσονται είναι μικρής ισχύος, σε σχέση με τους ομοιοπολικούς σ δεσμούς, που αναπτύσσονται μεταξύ των ατόμων άνθρακα του ίδιου επιπέδου (σχήμα 1.5). Ο τρόπος διευσθέτησης των φύλλων ποικίλει, με την πιο σταθερή και συνήθη διευσθέτηση να ονομάζεται **Bernal stacking** ή AB stacking, κατά την οποία η απόσταση ανάμεσα στα φύλλα είναι 0.34nm στον z-άξονα (σχήμα 1.5).



Σχήμα 1.5. Οι δεσμοί van der Waals, που αναπτύσσονται μεταξύ των στρωμάτων γραφενίου και οι ομοιοπολικοί δεσμοί, που αναπτύσσονται μεταξύ των ατόμων άνθρακα του ίδιου επιπέδου [5].

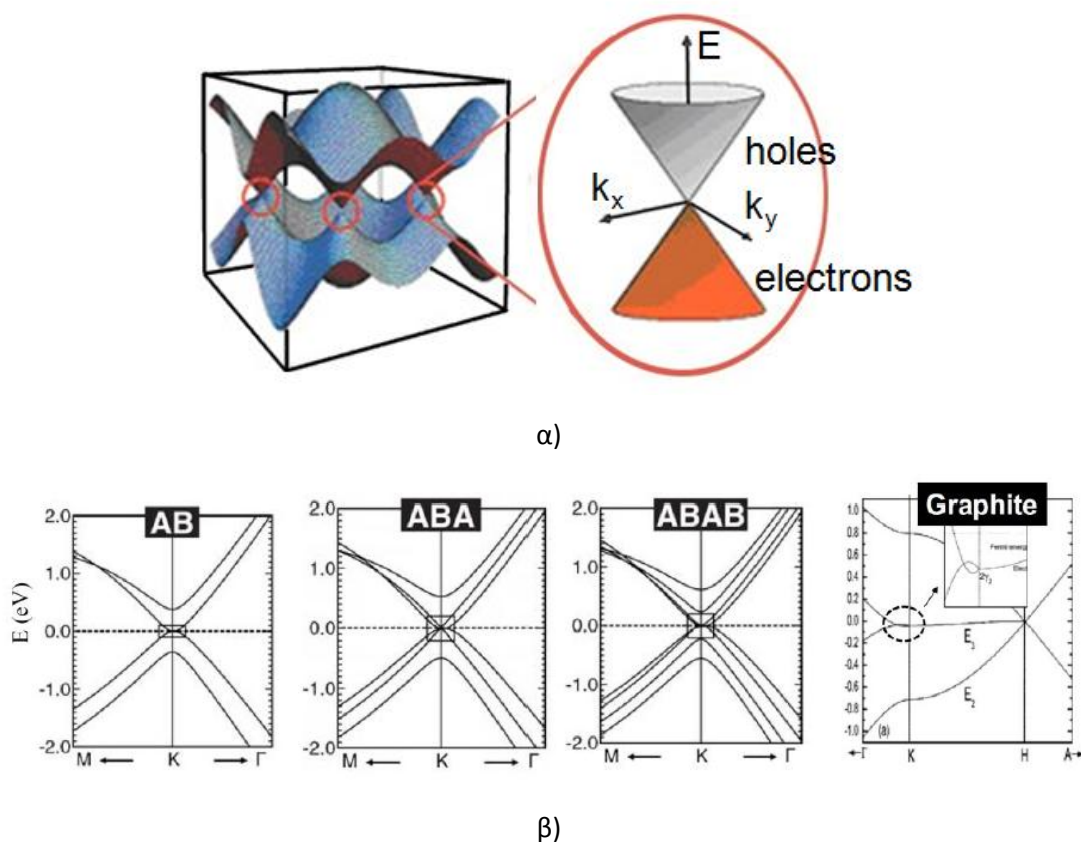
Στην AB στοίβαξη του γραφίτη, η κυψελίδα αποτελείται από τέσσερα άτομα άνθρακα A_1, A_2, B_1, B_2 σε δύο στρώματα, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.6β. Η απόσταση μεταξύ των ατόμων στο ίδιο στρώμα και μεταξύ των στρωμάτων είναι αντίστοιχα $a=0.246\text{nm}$ και $c=0.670\text{nm}$. Για δύο στρώματα γραφενίου (2LG), που λαμβάνονται με την μηχανική αποφλοίωση, εμφανίζεται AB στοίβαξη και ως εκ τούτου, ο αριθμός των ατόμων στην μοναδιαία κυψελίδα είναι ο ίδιος με εκείνο του γραφίτη, δηλαδή ανήκουν τέσσερα άτομα σε αυτήν, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.6α και 1.6β. Για τρία στρώματα γραφενίου (3LG), η στοίβαξη για τα δύο πρώτα στρώματα είναι η ίδια, με εκείνη του διπλού στρώματος γραφενίου και το τρίτο στρώμα έχει ένα άτομο A_3 πάνω από το A_1 και ένα άτομο B_3 πάνω από το B_1 , όπως φαίνεται στο σχήμα 1.6γ. Για τρία και τέσσερα στρώματα γραφενίου ο αντίστροφος χώρος απαιτεί ένα στρώμα για $k_z=0$ και $k_z=\pi/c$, σχηματίζοντας το κατώτερο και το ανώτερο στρώμα της ζώνης Brillouin για τον 3D γραφίτη, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.6δ.



Σχήμα 1.6. α) Ο ευθύς χώρος στο γραφένιο δύο στρωμάτων. Το σκιαγραφημένο μέρος με τις γκρι κουκίδες και τις μαύρες τελείες αντιπροσωπεύουν τα άτομα άνθρακα στο ανώτερο και κατώτερο στρώμα, αντίστοιχα για τα δύο στρώματα γραφενίου (2LG), β) Η μοναδιαία κυψελίδα και τα $\hat{x}$ και $\hat{y}$ μοναδιαία διανύσματα για δύο στρώματα γραφενίου και γ) το ίδιο για τρία στρώματα, ε) Η ζώνη Brillouin του 3D γραφίτη, που δείχνει τα σημεία υψηλής συμμετρίας, καθώς και τα διανύσματα του αντιστρόφου χώρου.

1.4 Ηλεκτρονική δομή γραφενίου

Η ηλεκτρονική δομή του γραφενίου, καθώς και των n -LG, έχει προσδιοριστεί χρησιμοποιώντας διάφορες υπολογιστικές μεθόδους, όπως η προσέγγιση ισχυρής δέσμευσης (tight binding approximation) [6, 7] και από πρώτες αρχές *ab-initio* [8-10]. Εστιάζοντας την προσοχή μας στα σημεία υψηλής συμμετρίας K και K' της 1ης ζώνης Brillouin, παρατηρούμε ότι η ζώνη σθένους και ζώνη αγωγιμότητας (σχήμα 1.7α), που σχηματίζονται από τα δεσμικά π και αντιδεσμικά π^* τροχιακά, βρίσκονται σε επαφή στα εν λόγω σημεία. Το επίπεδο Fermi, στο γραφένιο απουσία προσμίξεων, βρίσκεται στο σημείο επαφής των κώνων, δηλαδή στο σημείο K και K' (σημείο Dirac). Από την ηλεκτρονική δομή του γραφενίου γίνεται αντιληπτό, ότι το γραφένιο είναι ένας ημιαγωγός με μηδενικό ηλεκτρονικό ενεργειακό χάσμα. Τα ηλεκτρόνια στο γραφένιο συμπεριφέρονται ως «massless Dirac fermions» (ηλεκτρόνια χωρίς μάζα ή νετρίνα έχοντας το φορτίο του ηλεκτρονίου) [1]. Η ενεργειακή διασπορά στο σημείο K (σημείο Dirac) είναι γραμμική και περιγράφεται από την εξίσωση Dirac [6]. Καθώς αυξάνεται ο αριθμός των στρώσεων, η μορφή της ηλεκτρονικής δομής των n -LG μεταβάλλεται για Bernal διευθετήσεις. Στην περίπτωση του γραφίτη, η ηλεκτρονική δομή φαίνεται ότι αποτελείται από δύο ενεργειακές καταστάσεις, τόσο στη ζώνη σθένους, όσο και στη ζώνη αγωγιμότητας, όπως στην περίπτωση του 2LG [10, 11]. Παρόλα αυτά, στα σημεία υψηλής συμμετρίας K και K' (σχήμα 1.7β) βλέπουμε ότι η μορφή της ενεργειακής διασποράς σε όλα τα n -LG από γραμμική γίνεται παραβολική και τελικά η ζώνη σθένους και αγωγιμότητας παύουν να είναι σε επαφή αλλά αλληλεπικαλύπτονται.



Σχήμα 1.7. α) Ηλεκτρονική διασπορά για το γραφένιο [4] και β) για το 2LG, 3LG, 4LG και γραφίτη [7, 8].

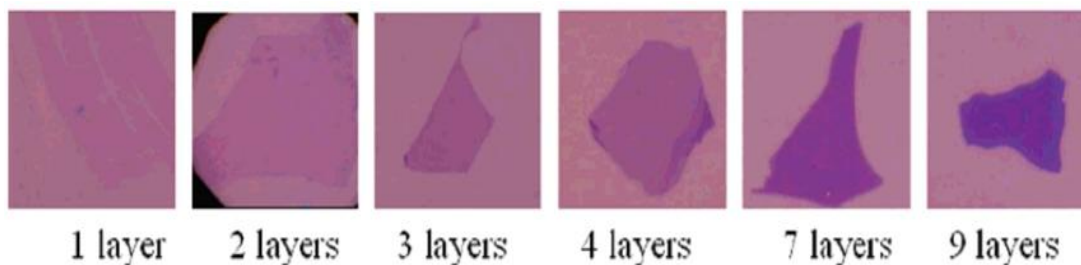
1.5 Παρασκευή και απομόνωση γραφενίου

Το γραφένιο είναι μια μεμβράνη αποτελούμενη από εξάγωνικά διαταγμένα άτομα άνθρακα πάχους ενός μόνο ατόμου. Το 2004, οι φυσικοί A.K. Geim και K.S. Novoselov από το πανεπιστήμιο του Manchester, ανακάλυψαν έναν τρόπο απομόνωσης του γραφενίου, με τη χρήση κολλητικής ταινίας και μετρώντας τις ηλεκτρικές του ιδιότητες παρατήρησαν, εκτός των άλλων, ότι εμφανίζει ασυνήθιστες ηλεκτρονικές ιδιότητες. Για την ανακάλυψη τους αυτήν τιμήθηκαν με το βραβείο Nobel φυσικής το 2010. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι τρόποι, με τους οποίους μπορούμε να παρασκευάσουμε γραφένιο [2].

1.5.1 Μικρομηχανική αποφλοίωση γραφίτη

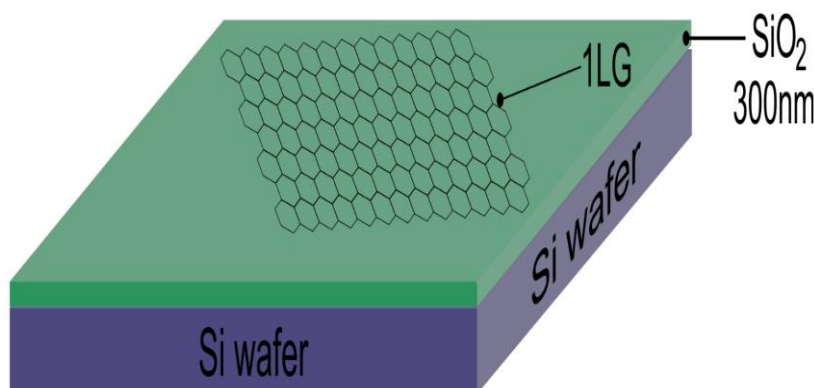
Είναι η τεχνική που ακολουθούν οι περισσότερες ερευνητικές ομάδες για την απομόνωση του γραφενίου [12]. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, κρύσταλλος γραφίτη τοποθετείται ανάμεσα σε κολλητικό φιλμ, που διπλώνεται, ώστε να βρίσκεται εντός των συγκολλητικών επιφανειών. Οι επιφάνειες αυτές στην συνέχεια έρχονται σε επαφή. Κατά την αποκόλλησή τους ο γραφίτης αρχίζει να διαχωρίζεται. Αυτό επαναλαμβάνεται αρκετές φορές και έτσι επιτυγχάνεται ο προοδευτικός διαχωρισμός γραφιτικών επιπέδων. Η διαδικασία σταματάει, όταν ο γραφίτης χάσει την λάμψη του, κάτι που αποτελεί ένδειξη της ύπαρξης γραφίτη με πολύ λίγα γραφιτικά επίπεδα. Το μέρος αυτό του συγκολλητικού φιλμ επικολλάται με προσοχή πάνω σε καθαρή επιφάνεια υποστρώματος οξειδίου του πυριτίου συγκεκριμένου πάχους. Παραμένει για περίπου 10 min, ενώ ταυτόχρονα αφαιρείται με προσοχή ο αέρας μεταξύ του φιλμ και του υποστρώματος. Τέλος αφαιρείται το φιλμ και η περιοχή, που περιέχει τα ελάχιστα γραφιτικά φύλλα

εξετάζεται στο μικροσκόπιο με αντικειμενικό φακό μεγέθυνσης 5x μέχρι 100x. Η εν λόγω διαδικασία, αν και οδηγεί σε εξαιρετικής ποιότητας γραφένιο για βασική έρευνα είναι αρκετά χρονοβόρα και απαιτεί εξειδίκευση. Βασικό πρόβλημα στην τεχνική αυτή, είναι ότι οι κρύσταλλοι γραφενίου πάνω σε ένα υπόστρωμα είναι εξαιρετικά σπάνιοι (κρυμμένοι μέσα σε χιλιάδες στρώματα γραφίτη). Για το χαρακτηρισμό του γραφενίου χρησιμοποιείται η οπτική μικροσκοπία (σχήμα 1.8), η τεχνική AFM (Atomic Force Microscopy) καθώς και η φασματοσκοπία Raman, τις οποίες θα αναλύσουμε εκτενέστερα στη συνέχεια. Είναι γνωστό από την βιβλιογραφία [13], ότι το μοναδικό φύλλο γραφενίου γίνεται αντιληπτό με τη χρήση οπτικής μικροσκοπίας, όταν σε υπόστρωμα Si αναπτυχθεί οξείδιο του πυριτίου (SiO_2) με συγκεκριμένο πάχος (~300 nm) (σχήμα 1.9).



Σχήμα 1.8. Εικόνες από οπτικό μικροσκόπιο, που φαίνονται ένα και περισσότερα στρώματα (layers) γραφενίου πάνω στην επιφάνεια του Si/ SiO_2 [12].

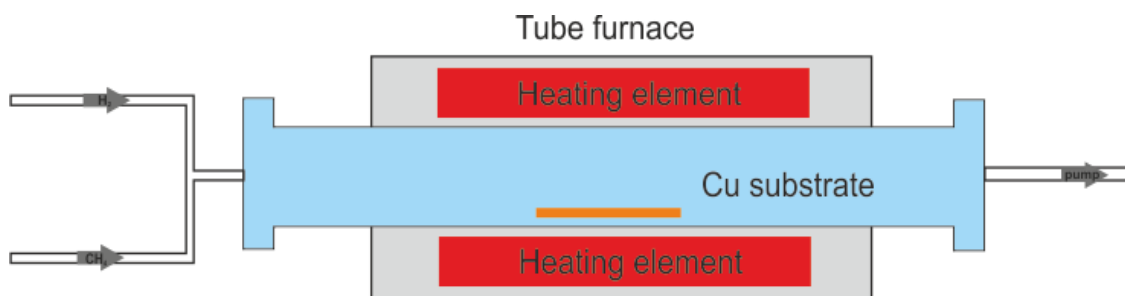
Στην περίπτωση αυτή, δημιουργείται επαρκής οπτική αντίθεση μεταξύ υποστρώματος και φύλλου γραφενίου, που επιτρέπει την παρατήρηση του τελευταίου. Αξίζει να σημειωθεί, ότι αν χρησιμοποιηθούν φίλτρα για τον μονοχρωματισμό του λευκού φωτός του μικροσκοπίου, το πάχος του SiO_2 μπορεί να είναι διαφορετικό για συγκεκριμένο μήκος κύματος παρατήρησης, ώστε να προκύπτει ικανοποιητική οπτική αντίθεση. Σε κάθε όμως περίπτωση, μια μικρή μεταβολή στο πάχος του SiO_2 κάνει αδύνατη την οπτική αναγνώριση του γραφενίου και αποτελεί περιοριστικό παράγοντα στον χειρισμό του. Η ίδια διαδικασία θα ακολουθηθεί και για την τοποθέτηση γραφενίου σε πολυμερικά υπόστρωμα με επικάλυψη από κατάλληλο πολυμερές. Η οπτική αντίθεση (contrast) υποστρώματος/γραφενίου για την οπτική ταυτοποίηση του γραφενίου, επιτυγχάνεται όπως ακριβώς συμβαίνει με το SiO_2 πάχους περίπου 300nm, σε υπόστρωμα Si με λευκό φως, με την μονή διαφορά ότι στην θέση του SiO_2 έχουμε εποξειδική ρητίνη SU8. Η παραπάνω διαδικασία πρέπει να πραγματοποιηθεί σε περιβάλλον ελεγχόμενης καθαρότητας, ώστε να εξασφαλιστεί υψηλός βαθμός καθαρότητας του τελικού προϊόντος.



Σχήμα 1.9. Σχηματική απεικόνιση, στην οποία φαίνεται το γραφένιο πάνω σε υπόστρωμα Si/ SiO_2 .

1.5.2 Χημική εναπόθεση ατμού υδρογονανθράκων σε μεταλλικό υπόστρωμα

Μία πολύ διαδεδομένη τεχνική παρασκευής ενός ή μερικών φύλλων γραφενίου, είναι η χημική εναπόθεση ατμού (Chemical Vapor Deposition, CVD) υδρογονανθράκων σε μεταλλικό υπόστρωμα [12]. Η ανάπτυξη του γραφενίου με την τεχνική CVD δίνει την δυνατότητα παρασκευής γραφενίου μεγάλης έκτασης. Το πιο διαδεδομένο υπόστρωμα είναι αυτό του πολυκρυσταλλικού χαλκού, στο οποίο μπορεί να αναπτυχθεί γραφένιο ή πολύ λίγα φύλλα γραφενίου (2 με 3 φύλλα) πάνω σε πολύ λεπτά φύλλα χαλκού (~30μm πάχους). Το πιο σημαντικό πλεονέκτημα του χαλκού είναι, ότι επιτρέπει την εύκολη μεταφορά του παραχθέντος γραφενίου σε άλλα υποστρώματα, χωρίς να αλλοιώνονται τα κρυσταλλικά του χαρακτηριστικά (βλέπε παράγραφο 3.5). Μια τυπική διαδικασία ανάπτυξης γραφενίου (σχήμα 1.10) περιλαμβάνει τα εξής στάδια:



Σχήμα 1.10. Σχηματική αναπαράσταση της χημικής εναπόθεσης ατμού (CVD) για την παρασκευή γραφενίου.

1) Σε σωλήνα quartz τοποθετείται το υπόστρωμα χαλκού και προσθέτουμε υδρογόνο σε θερμοκρασία των 1000°C και πίεσης 40 mTorr (συνθήκες κενού) [$1\text{Torr}=1.3332\times 10^{-3}\text{ bar} \rightarrow 40\text{mTorr}=5.33\times 10^{-5}\text{ bar}$].

2) Σταθεροποιούμε το υπόστρωμα χαλκού στην θερμοκρασία των 1000°C και προστιθεται 35sccm (standard cubic centimeters per minute) CH_4 για ένα μικρό χρονικό διάστημα σε μια συνολική πίεση 500mTorr. Η διάσπαση του μεθανίου δίνει άτομα άνθρακα, που αλληλεπιδρούν με το μεταλλικό υπόστρωμα και σχηματίζουν τις γραφενικές δομές. Μετά την ψύξη στο φύλλο χαλκού, έχει εναποτεθεί γραφένιο σε όλη του την έκταση, που μπορεί να μεταφερθεί σε άλλο υπόστρωμα.

1.5.3 Χημική αποφλοίωση γραφίτη

Ένας αποδοτικός τρόπος για την παραγωγή απομονωμένων φύλλων γραφενίου, είναι η δημιουργία κολλοειδών αιωρημάτων οξειδίου του γραφενίου (graphite oxide, GO) [14]. Αυτή η προσέγγιση έχει το πλεονέκτημα, ότι παράγεται γραφένιο σε μεγάλη κλίμακα κι έτσι προσφέρεται για ένα πλατύ εύρος εφαρμογών στη νανοτεχνολογία. Σύμφωνα με την τεχνική αυτή στο πρώτο στάδιο, ξεκινώντας από κρυσταλλικό γραφίτη, υποβάλετε το υλικό σε αντίδραση οξείδωσης παρουσία ανόργανων οξέων. Το μέγεθος της οξειδωτικής διεργασίας εξαρτάται από τη χημική προσέγγιση που θα χρησιμοποιηθεί [15]. Το προϊόν που λαμβάνεται, δηλαδή το οξύδιο του γραφενίου, δεν έχει τοπικά συζυγική δομή στο δισδιάστατο πλέγμα. Αντιθέτως ένα κλάσμα ακόρεστων δεσμών έχει μετατραπεί σε κορεσμένους με την ταυτόχρονη παρουσία υδροξυλομάδων και εποξειδικών δακτυλίων. Εξαιτίας της υδροφιλικότητας του οξειδίου του γραφενίου, το υλικό μπορεί να διασπαρθεί εύκολα σε υδατικά μέσα, μέσω χρήσης μπάνιου υπερήχων. Παρόλα αυτά, η χημική οξείδωση του γραφίτη έχει και κάποια μειονεκτήματα, αφού το προκύπτον οξύδιο του γραφενίου μετατρέπεται σε μονωτή, ενώ οι μηχανικές ιδιότητες υποβαθμίζονται λόγω της δημιουργίας ατελειών στο γραφιτικό δίκτυο. Χρησιμοποιώντας το κατάλληλο οξειδωτικό αντιδραστήριο και το χρόνο της οξειδωτικής αντίδρασης, μπορούμε να διατηρήσουμε σε ένα ικανοποιητικό επίπεδο το βαθμό συζυγίας της γραφιτικής επιφάνειας του οξειδίου του γραφενίου. Μετά το στάδιο του σχηματισμού του σταθερού υδατικού αιωρήματος του οξειδίου του γραφενίου, το υλικό υποβάλλεται σε αντίδραση αναγωγής, ώστε να μειωθούν κατά ένα μεγάλο βαθμό οι γραφιτικές ατέλειες. Στη βιβλιογραφία έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα αναγωγικά μέσα, όπως υδραζίνη, νάτριο βοριο-υδρίδιο

κλπ. Με την προσέγγιση αυτή, παράγεται γραφένιο με αυξημένες ηλεκτρικές ιδιότητες, γεγονός που οφείλεται στη σημαντική αποκατάσταση των ατελειών και την αύξηση της συζυγίας. Αν η αντίδραση αναγωγής λάβει χώρα παρουσία κάποιου αμφίφιλου πολυμερούς, οι ανηγμένες (reduced) γραφιτικές δομές μπορούν να σταθεροποιηθούν σε διάφορα οργανικά ή υδατικά μέσα.

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

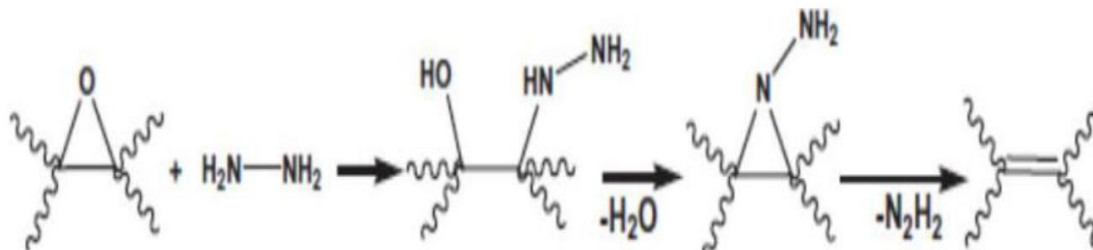
Η παραγωγή γραφίτη, μέσω ανόπτησης σε υπερυψηλό κενό της επιφάνειας του καρβιδίου του πυριτίου, αποτελεί μία σημαντική προσέγγιση ειδικά για την βιομηχανία των ημιαγωγών, καθώς τα προϊόντα που λαμβάνονται δεν χρειάζεται να μεταφερθούν σε άλλη επιφάνεια, ώστε να ενσωματωθούν σε διατάξεις. Όταν το υπόστρωμα SiC θερμαίνεται σε υπερυψηλό κενό, άτομα πυριτίου εξαχνώνονται από την επιφάνειά του. Η απομάκρυνση των ατόμων πυριτίου επιτρέπει στα ανθρακικά άτομα, που βρίσκονται στην επιφάνεια να αλληλεπιδράσουν σχηματίζοντας φύλλα γραφενίου. Το πάχος αυτών των φύλλων εξαρτάται από το χρόνο και τη θερμοκρασία ανόπτησης. Ο σχηματισμός λίγων φύλλων γραφενίου συνήθως απαιτεί μερικά λεπτά ανόπτησης στους 1200°C.

Παρά τα προτερήματα χρήσης αυτής της μεθόδου, υπάρχουν και ορισμένα εμπόδια που οφείλουν να ξεπεραστούν. Για παράδειγμα, η δυσκολία να ελεγχθεί πλήρως το πάχος των υμενίων που παράγονται, όπως επίσης και ο διαφορετικός επιταξιακός ρυθμός ανάπτυξης μεταξύ της πυριτικής και της ανθρακικής πλευράς του SiC (Si-face & C-face).

Παρόμοιες μέθοδοι εφαρμόστηκαν και σε άλλες μεταλλικές επιφάνειες, όπως η (0001) διεύθυνση κρυσταλλών Ρουθηνίου (Ru), όπου η χρήση υπερυψηλού κενού για την παραγωγή επιταξιακών φύλλων γραφενίου, οδήγησε στην ανάπτυξη μακροσκοπικών μόνο-κρυσταλλικών περιοχών. Άλλες μεταλλικές επιφάνειες που χρησιμοποιούνται είναι οι: Ir, Ni, Co, Pt [16].

1.5.5 Σύνθεση γραφενίου μέσω χημικών διεργασιών

Η σύνθεση του γραφενίου μέσω χημικών διεργασιών, περιλαμβάνει την αρχική παρασκευή του οξειδίου του γραφίτη (GO), με τη χρήση της μεθόδου των Hummers-Offeman [15], η οποία περιλαμβάνει την ανάμειξη του γραφίτη σε διάλυμα θειικού οξέως (H_2SO_4), νιτρικού νατρίου (NaNO_3) και υπερμαγγανικού καλίου (KMnO_4). Σε αντίθεση με το αμιγές γραφένιο, η επιφάνεια του οξειδίου του γραφίτη είναι ισχυρά τροποποιημένη με ομάδες υδροξυλίων πάνω στο sp^3 υβριδισμένο ανθρακικό πλέγμα και με καρβονυλικές και καρβοξυλικές ομάδες, προσδεδεμένες στις άκρες των sp^2 ανθρακικών ατόμων. Για αυτό το λόγο, το οξύδιο του γραφίτη είναι μία ιδιαίτερα υδρόφιλη δομή, η οποία με κατάλληλη τροποποίηση μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό οξειδίου του γραφενίου.



Σχήμα 1.11. Η σειρά αντιδράσεων της αναγωγικής διαδικασίας.

Παρά το γεγονός, ότι οξύδιο του γραφίτη και οξύδιο του γραφενίου μοιράζονται παρόμοιες χημικές ιδιότητες όσον αφορά στις επιφανειακά προσδεδεμένες ομάδες που κατέχουν, η δομή τους διαφέρει σημαντικά. Το οξύδιο του γραφενίου είναι ένα μονοστρωματικό υλικό, που προκύπτει από την απολέπιση του οξειδίου του γραφίτη. Επαρκώς ικανοποιητικά διαλύματα αιωρημάτων κολλοειδούς οξειδίου του γραφενίου λαμβάνονται ύστερα από τη χρήση λουτρού υπερήχων, δίνοντας ομογενείς και σταθερές δομές. Το οξύδιο του γραφενίου, εξαιτίας του κατεστραμμένου ανθρακικού δικτύου χαρακτηρίζεται ως μονωτικό υλικό και εμφανίζει σημαντικό αριθμό ατελειών και παραμορφώσεων, οι οποίες μπορούν να αντιστραφούν και να επαναφέρουν την αγωγιμότητα του υλικού σε υψηλά επίπεδα, με

χρήση αναγωγικών μέσων, όπως βλέπουμε και στο σχήμα 1.11. Η χρήση της υδραζίνης (hydrazine) ως ενός ισχυρού αναγωγικού μέσου, αποδεικνύεται ιδιαίτερα αποδοτική, καθώς δεν αντιδρά με το νερό και δημιουργεί πολύ λεπτά υμένια γραφίτη. Η απομάκρυνση των μορίων οξυγόνου κατά την αναγωγή καθιστά το οξείδιο του γραφενίου λιγότερο υδρόφιλο [16].

Μία άλλη προσέγγιση λήψης του οξειδίου του γραφενίου είναι η προσφορά θερμότητας, μέσω της οποίας πραγματοποιείται η απομάκρυνση των υδροξυλομάδων από την επιφάνεια του. Αρκετές χημικές μέθοδοι έχουν ακολουθηθεί κατά καιρούς με σημαντικότερους τη χρήση υδροκινόνης, αέριου υδρογόνου και ισχυρών αλκαλικών διαλυμάτων. Τα τελευταία χρόνια νέες μέθοδοι έχουν προκύψει και διαφέρουν αρκετά από τις προαναφερθείσες. Σε αυτές περιλαμβάνονται το “ξετύλιγμα” των νανοσωλήνων άνθρακα, με χρήση εγχάραξης με πλάσμα σε ροή Αργού (Ar), όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.12. Πολυφλοιοικοί νανοσωλήνες (MWNTs) εισήχθησαν μέσα σε πολύ-μεθακρυλικό μεθυλεστέρα (PMMA) και πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου.



Σχήμα 1.12. Διαδικασία “ξετύλιγματος” των νανοσωλήνων άνθρακα για την παραγωγή γραφενίου [17].

Μετά το ψήσιμο, το σύνθετο τοποθετήθηκε σε διάλυμα KOH, αφήνοντας μία γραμμή από MWNTs εκτεθειμένη σε 10W πλάσματος Ar. Η εκτεθειμένη περιοχή εγχάραχτηκε γρηγορότερα από ότι η περιοχή που περιείχε μόνο το PMMA, οδηγώντας στο σχηματισμό νανο-ραβδίων γραφενίου. Στον πίνακα 1.1, που ακολουθεί παρουσιάζονται οι κυριότερες τεχνικές παραγωγής γραφενίου και γίνεται σύγκριση ως προς ορισμένα χαρακτηριστικά τους.

Πίνακας 1.1. Μέθοδοι παραγωγής γραφενίου και ορισμένα χαρακτηριστικά τους									
	Αναφορά	Ποιότητα Ηλεκτρονικών ιδιοτήτων	Κόστος παραγωγής	Αριθμός παραγόμενων στρωμάτων	Απαιτούμενη εισροή στο σύστημα	Φύση των παραγόμενων στρωμάτων	Μέγεθος στρωμάτων	Συμβατότητα με υπάρχουσες μεθόδους παραγωγής κυκλωμάτων	Πρόδρομη μορφή άνθρακα
Μηχανική Αποφλοιώση	[18]	Υψηλή	Χαμηλό	Μονά και πολλαπλά	Χαμηλή	Ενδογενή	10~150 μm	Μη συμβατό	Γραφίτης
Αιώρηση οξειδίου του γραφενίου σε υγρό ακολουθούμενη από χημική μείωση	[19]	Χαμηλή	Χαμηλό	Μονά και πολλαπλά	Υψηλή	Χημικά τροποποιημένα	Μερικές εκατοντάδες nm	Μη συμβατό	Οξείδιο γραφίτη
Αποφλοιώση υγρής φάσης	[20]	Υψηλή	Χαμηλό	Μονά και πολλαπλά	Υψηλή	Ενδογενή	Δεκάδες μm έως πολύ μικρότερα θραύσματα	Μη συμβατό	Γραφίτης
Επιταξία με θερμική εκρόφηση ατόμων Si από επιφάνεια SiC	[21]	Υψηλή	Υψηλό	Μονά και πολλαπλά	Χαμηλή	Ενδογενή	>50 μm	Συμβατό	Καρβίδιο Πυριτίου
Επιταξία με χημική εναπόθεση ατμού (CVD) σε μέταλλα μετάβασης	[22]	Υψηλή	Υψηλό	Μονά και πολλαπλά	Χαμηλή	Ενδογενή	>100 μm (μπορεί να φτάνουν το μέγεθος του υποστρώματος)	Συμβατό	Υδατάνθρακες
Solvothermal synthesis	[23]	Δεν είναι διαθέσιμη	Χαμηλό	Μονά και πολλαπλά	Υψηλή	Χημικά τροποποιημένα	Δεκάδες μm έως πολύ μικρότερα θραύσματα	Μη συμβατό	Αιθανόλη
Αποδόμηση νανοσωλήνων άνθρακα	[24]	Κατώτερη σε σχέση με την μηχανική αποφλοιώση	Χαμηλό	Μονά και πολλαπλά	Υψηλή	Χημικά τροποποιημένα	Νάνο-κορδέλες με μήκος 4 μm	Μη συμβατό	Νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων

1.6 Ιδιότητες γραφενίου

1.6.1 Μηχανικές ιδιότητες γραφενίου

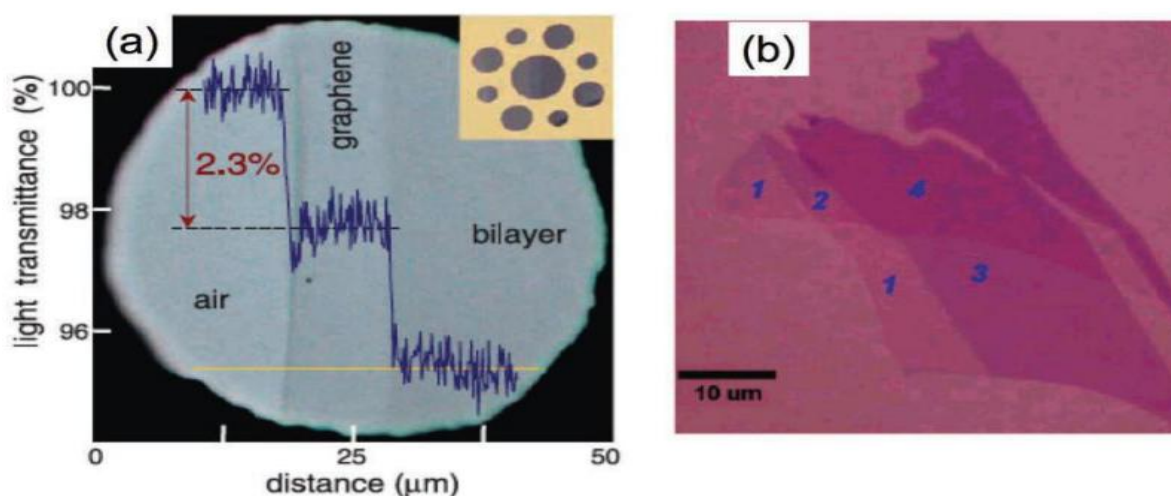
Μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν έδειξαν, ότι το γραφένιο έχει αντοχή εφελκυσμού 200 φορές μεγαλύτερη από εκείνη του ατσαλιού. Για την μέτρηση των μηχανικών του ιδιοτήτων προτιμήθηκε το γραφένιο να μην είναι υποβασταζόμενο σε κάποιο υπόστρωμα, αλλά αιωρούμενο. Για τον λόγο αυτό τοποθετήθηκε γραφένιο σε οπές, που είχαν δημιουργηθεί σε υπόστρωμα πυριτίου/διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2) και με την χρήση ακίδας AFM υπολογίστηκε ότι το μέτρο ελαστικότητας του Young είναι ~ 1 TPa [25], τιμή που διαφέρει αρκετά από εκείνη του ακατέργαστου γραφίτη. Το σημείο θραύσης του γραφενίου κυμαίνεται στα 130 GPa, ενώ το διαμάντι και οι νανοσωλήνες άνθρακα αντίστοιχα κυμαίνονται στα 2.8 και 11-63 GPa. Στον παρακάτω πίνακα 1.2 φαίνεται, ότι το γραφένιο παρουσιάζει την μεγαλύτερη τιμή θερμικής αγωγιμότητας, καθώς και του μέτρου Young, πιστοποιώντας τις μεγάλες δυνατότητες που έχει το υλικό αυτό. Οι μηχανικές αυτές ιδιότητες, σε σχέση με το χαμηλό κόστος παραγωγής του, αποτελεί μεγάλο πόλο έλξης για εφαρμογές μηχανικής ενίσχυσης.

Πίνακας 1.2 Σύγκριση θερμικής αγωγιμότητας και μέτρο Young του γραφενίου με άλλα υλικά.

Υλικό	Θερμική αγωγιμότητα ($\text{W/cm}^2\text{K}$)	Μέτρο του Young (GPa)
Γραφένιο	~ 50	1500
Νανοσωλήνες άνθρακα	~ 35	~ 1000
Διαμάντι	10~22	1050~1200
Si	1.4	131
Ge	0.6	103
SiC	4.1	450

1.6.2 Οπτικές ιδιότητες γραφενίου

Όσον αφορά τις οπτικές ιδιότητες, αυτές είναι σχεδόν διάφανες απορροφώντας το $\sim 2.3\%$ του προσπίπτοντος φωτός, για ένα ευρύ φάσμα μηκών κύματος από το υπέρυθρο έως και το ορατό. Η απορρόφηση αυξάνεται γραμμικά με ταυτόχρονη αύξηση του αριθμού των φύλλων γραφενίου, τα οποία 'στοιβάγονται' προσεγγίζοντας ένα τρισδιάστατο μοτίβο, όπως βλέπουμε και στο σχήμα 1.13 [26].



Σχήμα 1.13. α) Απορρόφηση ενός φύλλου γραφενίου και β) η αύξηση της απορρόφησης ανάλογα με τον αριθμό των φύλλων.

1.6.3 Ηλεκτρικές ιδιότητες γραφενίου

Μια σημαντική αιτία για το ενδιαφέρον που υπάρχει στο γραφένιο, είναι η μοναδική φύση των φορέων φορτίου του (ηλεκτρόνια και οπές). Στην φυσική της συμπεκνωμένης ύλης, η εξίσωση του Schrödinger παίζει κυρίαρχο ρόλο. Είναι αρκετά επαρκής για να περιγράψει τις ηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών. Το γραφένιο αποτελεί μια εξαίρεση, διότι οι φορείς φορτίου του μιμούνται σχετικιστικά σωματίδια και είναι πιο εύκολο και φυσικό να περιγραφούν, ξεκινώντας από την εξίσωση Dirac και όχι από την εξίσωση του Schrödinger. Αν και δεν υπάρχει τίποτα ιδιαίτερα σχετικιστικό για τα ηλεκτρόνια που κινούνται γύρω από τα άτομα άνθρακα, η αλληλεπίδραση τους με το περιοδικό δυναμικό του πλέγματος δημιουργεί ήμι-σωματίδια, που σε χαμηλές ενέργειες περιγράφονται με ακρίβεια από την τριών (3D) διαστάσεων εξίσωση Dirac, με ταχύτητα φωτός $V_f = 10^6 \text{ m s}^{-1}$. Αυτά τα σωματίδια ονομάζονται άμαζα Dirac φερμιόνια και μπορούν να θεωρηθούν ως ηλεκτρόνια, που έχουν χάσει την μάζα ηρεμίας τους, m_0 .

Επιπροσθέτως, η πειραματική ανακάλυψη του γραφενίου μας παρέχει τη δυνατότητα μελέτης φαινομένων κβαντικής ηλεκτροδυναμικής, μελετώντας τις ηλεκτρικές ιδιότητες του. Γενικά το γραφένιο είναι ένας ημιαγωγός μηδενικού χάσματος. Οι φορείς φορτίου μπορούν να ρυθμίζονται συνεχώς μεταξύ των ηλεκτρονίων και τον οπών σε υψηλές συγκεντρώσεις, όπως $n=10^{13} \text{ cm}^{-2}$ και η ευκινησία τους, μ μπορεί να υπερβεί τα $15.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ακόμα και σε συνθήκες περιβάλλοντος. Επιπλέον, η παρατηρούμενη ευκινησία είναι σχεδόν ανεξάρτητη από την θερμοκρασία T . Αυτό σημαίνει, ότι η ευκινησία μ στους 300K εξακολουθεί να είναι περιορισμένη, λόγω της σκέδασης προσμειξεων, και ως εκ τούτου μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά ίσως ακόμα και μέχρι $\approx 100.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Η κινητικότητα μ παραμένει σε υψηλά επίπεδα ακόμα και σε υψηλές συγκεντρώσεις ($n > 10^{12} \text{ cm}^{-2}$), η οποία μεταφράζεται σε βαλλιστική μεταφορά ηλεκτρονίων στην υπομικρομετρική κλίμακα (μέχρι $\approx 0.3 \mu\text{m}$ σε 300K) [27].

1.6.4 Θερμική αγωγιμότητα γραφενίου

Η θερμική αγωγιμότητα είναι ακόμα μία ιδιότητα, που προσδίδεται στα νανοσύνθετα με βάση το γραφένιο. Η αύξηση αυτού του μεγέθους παρατηρείται να είναι λιγότερο έντονη, απ' ότι εκείνη της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, γεγονός που οφείλεται κυρίως στην μικρότερη διαφορά θερμικής αγωγιμότητας μεταξύ του γραφίτη και του πολυμερούς, σε σχέση με την τεράστια διαφορά των συντελεστών ηλεκτρικής αγωγιμότητάς τους. Επιπλέον, δεδομένου ότι η θερμότητα διαδίδεται κυρίως μέσω ταλαντώσεων των μορίων, η κακή σύνδεση των τρόπων ταλάντωσης μεταξύ του πολυμερούς και του υλικού πλήρωσης αποτελεί θερμική αντίσταση. Ακόμα, προσοχή πρέπει να δοθεί, καθώς η υπερβολική επεξεργασία φαίνεται να διαβρώνει τη θερμική αγωγιμότητα των υλικών του άνθρακα, όπως είναι το γραφένιο. Το θερμικά τροποποιημένο γραφένιο (TRG-Thermically Reduced Graphene), με θερμική αγωγιμότητα πολύ καλύτερη των νανοσωλήνων άνθρακα, χρησιμοποιείται περισσότερο για εφαρμογές θερμικής διαχείρισης (θερμοστάτες) για μικροσκοπικές ηλεκτρονικές συσκευές, θερμικών παστών, και θερμικής ενεργοποίησης της ιδιότητας μνήμης σχήματος ορισμένων πολυμερών.

Σε θερμοκρασία δωματίου, η θερμική αγωγιμότητα του γραφενίου μετρήθηκε πρόσφατα να είναι μεταξύ $(4.84 \pm 0.44) \times 10^3$ έως $(5.30 \pm 0.48) \times 10^3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [1]. Οι μετρήσεις αυτές, που πραγματοποιούνται από τεχνική μη οπτικής επαφής, είναι μεγαλύτερες από εκείνες που μετρώνται για νανοσωλήνες άνθρακα ή διαμάντι. Μπορεί να αποδειχθεί με τη χρήση του νόμου των Wiedemann-Franz, ότι η θερμική αγωγιμότητα κυριαρχείται από φωνόνια. Η βαλλιστική θερμική αγωγιμότητα του γραφενίου είναι ισότροπη. Εφόσον η πυκνότητα φορέων στο δείγμα γραφενίου απουσίας ηλεκτρονικής νόθευσης είναι σχετικά χαμηλή, η ηλεκτρονική συνεισφορά στη θερμική αγωγιμότητα, σύμφωνα με το νόμο Wiedemann-Franz είναι αμελητέα. Η θερμική αγωγιμότητα (κ) του γραφενίου λοιπόν, οφείλεται στη κίνηση των φωνονίων, δηλαδή στην αγωγιμότητα λόγω διάχυσης σε υψηλές θερμοκρασίες και στη βαλλιστική αγωγιμότητα (ballistic conduction) σε αρκούντως χαμηλές θερμοκρασίες. Σύμφωνα με προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής (MD), οι οποίες βασίστηκαν στην προσέγγιση Green-Kubo, δείχθηκε μία εξάρτηση του $\kappa=1/T$ από τη θερμοκρασία για γραφένιο χωρίς ατέλειες, καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται πάνω από τους 100K. Σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν η διαμόρφωση του

φύλλου του γραφενίου, όπως στην περίπτωση των νανοραβδίων γραφενίου, καθώς και η τραχύτητα των άκρων (roughness of the edges) του φύλλου και η διάμετρος, στην περίπτωση όπου η αγωγιμότητα ορίζεται από τον μηχανισμό της διάχυσης.

1.7 Εφαρμογές του γραφενίου

Οι ιδιότητες του γραφενίου, το καθιστούν υλικό ελκυστικό για πλήθος εφαρμογών, οι σημαντικότερες των οποίων ίσως είναι στις μελλοντικές ηλεκτρονικές διατάξεις. Η αγωγιμότητα του γραφενίου μπορεί να τροποποιηθεί σε μεγάλο εύρος τιμών, είτε με χημικό τρόπο ή με εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Η ευκινησία φορέων του είναι πολύ υψηλή ($200.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) [28], γεγονός που καθιστά το υλικό ιδανικό για ηλεκτρονικές εφαρμογές υψηλών συχνοτήτων της τάξεως των Terahertz [28]. Πέρα από τις επιδόσεις τέτοιων διατάξεων, σημαντική είναι και η μικρότερη κατανάλωση ενέργειας, καθώς και η ευκολότερη διάχυση της θερμότητας σε σχέση με τις σημερινές πυριτικές διατάξεις. Πρόσφατα, έγινε δυνατή η παραγωγή φύλλων γραφενίου πλάτους 70cm, με χρήση βιομηχανικών μεθόδων. Το γραφένιο όπως είπαμε, είναι διαφανής αγωγός και έτσι θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές, όπως οθόνες αφής (σχήμα 1.14), και ηλιακά κύτταρα, αντικαθιστώντας το εύθραυστο και ακριβό ITO (Indium-Tin-Oxide) [29]. Άλλες πιθανές εφαρμογές περιλαμβάνουν εύκαμπτες ηλεκτρονικές διατάξεις και αισθητήρες αερίων. Οι αισθητήρες αερίων από γραφένιο μπορούν να αναγνωρίσουν μόρια αερίων, όπως NO_2 και NH_3 , ενώ έχουν μεγάλη ευαισθησία στην αναγνώριση μεμονωμένων μορίων. Η επιφάνεια του γραφενίου είναι μεγάλη σε σχέση με τη μάζα του και έτσι είναι κατάλληλο υλικό για πυκνωτές πολύ μεγάλης χωρητικότητας και μπαταρίες [30]. Ακόμα, το κβαντικό φαινόμενο Hall στο γραφένιο θα μπορούσε να αποτελέσει μια νέα μονάδα μέτρησης της αντίστασης [31]. Τέλος, νέοι τύποι σύνθετων υλικών βασισμένοι στο γραφένιο μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε δορυφόρους και αεροσκάφη, λόγω του μικρού βάρους και των εξαιρετικών μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού [31].



Σχήμα 1.14. Φωτογραφίες από πρωτότυπη οθόνη αφής γραφενίου μαζί με τα ηλεκτρονικά κυκλώματα.

2^ο

ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

2.1 Φασματοσκοπία Raman

2.1.1 Εισαγωγή στην φασματοσκοπία Raman

Η σκέδαση Raman είναι ένα από τα φαινόμενα που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση ακτινοβολίας και ύλης. Ένα χαρακτηριστικό γνώρισμα της σκέδασης Raman είναι η αλλαγή στην συχνότητα του σκαδαζόμενου φωτός, δηλαδή η συχνότητα της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι διαφορετική από αυτή της προσπίπτουσας.

Σε μία πρώτη προσέγγιση είναι δυνατόν να θεωρηθεί, ότι η ενέργεια ενός μορίου μπορεί να χωριστεί σε τρεις συνιστώσες: (α) την περιστροφή του μορίου σαν σύνολο, (β) τις δονήσεις των ατόμων που το αποτελούν και (γ) την κίνηση των ηλεκτρονίων του. Ένας διαχωρισμός σαν και αυτόν που αναφέρθηκε, προκύπτει από την παρατήρηση, ότι η κίνηση των ηλεκτρονίων είναι αρκετά πιο γρήγορη από την κίνηση δόνησης των πυρήνων και η τελευταία είναι επίσης πιο γρήγορη από την κίνηση της μοριακής περιστροφής. Η επίδραση ενός ηλεκτρομαγνητικού πεδίου (π.χ. φως από laser) πάνω σε ένα μόριο έχει ως αποτέλεσμα την απορρόφηση ενέργειας από αυτό, όταν ικανοποιείται η συνθήκη:

$$\Delta E = h \cdot \nu \quad (2.1)$$

όπου ΔE είναι η διαφορά ενέργειας μεταξύ δύο κβαντικών καταστάσεων του μορίου, h η σταθερά του Planck ($h = 6.6262 \times 10^{-34}$ J s) και ν η συχνότητα του προσπίπτοντος φωτός. Αν η ποσότητα ΔE ορίζει την διαφορά δύο ενεργειακών επιπέδων, E' και ενός υψηλότερου κβαντικού επιπέδου E'' ,

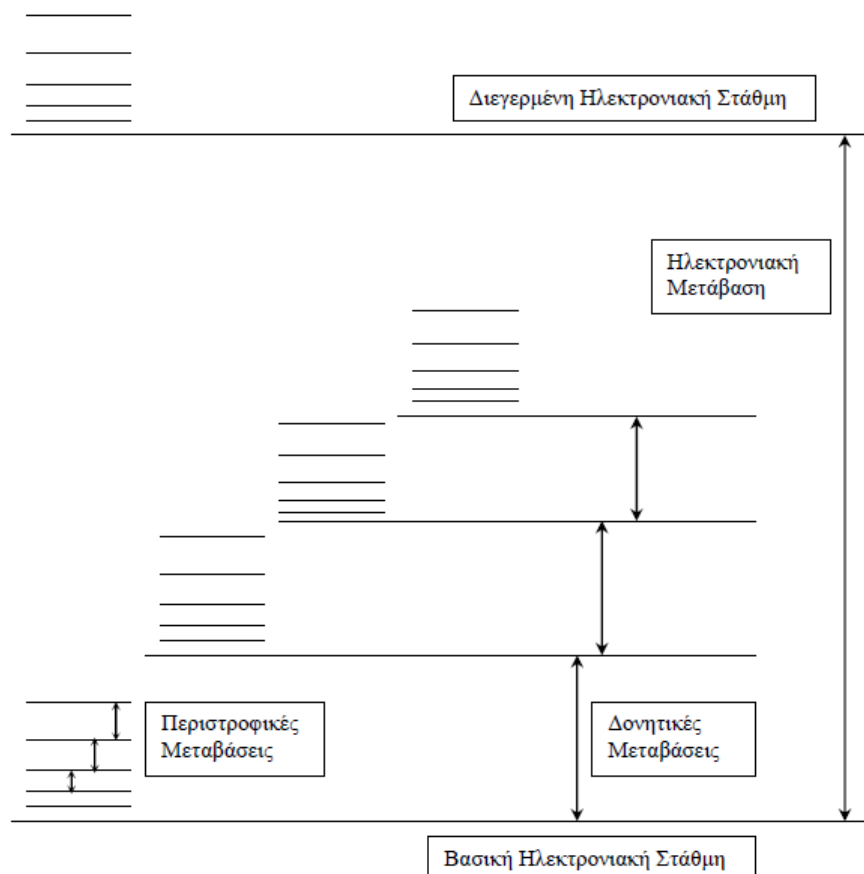
$$\Delta E = E'' - E' \quad (2.2)$$

τότε το μόριο απορροφά ενέργεια, όταν διεγείρεται από το E' στο E'' , ενώ εκπέμπει ακτινοβολία στην αντίθετη περίπτωση ($E'' \rightarrow E'$).

Γίνεται αμέσως αντιληπτό από την σχέση (2.1), ότι το φαινόμενο Raman είναι ένα κβαντικό φαινόμενο και η θεωρία, που το περιγράφει πλήρως, κάνει ευρύτατη χρήση εννοιών της κβαντικής θεωρίας. Παρ' όλα αυτά, είναι δυνατόν να καταλήξει κανείς σε μερικά γενικά συμπεράσματα μέσω μιας κλασικής προσέγγισης του φαινομένου. Οι θεμελιώδεις φυσικές αρχές, που διέπουν την κλασική ερμηνεία του φαινομένου, μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

Η σκέδαση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας προέρχεται από την αλληλεπίδραση των φωτονίων με το ηλεκτρονιακό νέφος. Το προσπίπτον φως πολώνει τα μόρια του μέσου, με το οποίο αλληλεπιδρά, επάγοντας κατά τον τρόπο αυτό ταλαντωμένα ηλεκτρικά δίπολα. Σύμφωνα δε με την κλασική ηλεκτροδυναμική θεωρία, επιταχυνόμενα φορτία έχουν την δυνατότητα να ακτινοβολούν. Η δευτερογενής αυτή ακτινοβολία των διπόλων είναι η σκέδαση. Δεν επάγει όμως το φως οποιαδήποτε ηλεκτρικά δίπολα, διότι υπάρχει σύζευξη των κινήσεων των ηλεκτρονίων και των πυρήνων. Η διαμόρφωση των θέσεων των πυρήνων καθορίζει το ενδομοριακό πεδίο, το οποίο "καταλαβαίνουν" τα ηλεκτρόνια και προσδιορίζει το ταλαντευμένο ηλεκτρικό δίπολο. Η παραμορφωσιμότητα δηλαδή του ηλεκτρονιακού νέφους από το προσπίπτον ηλεκτρικό πεδίο, εξαρτάται από την στιγμιαία διαμόρφωση των πυρηνικών συντεταγμένων. Και η ταλάντωση του ηλεκτρονιακού νέφους με την σειρά της επηρεάζει

την δόνηση των πυρήνων του μορίου. Έτσι το προσπίπτον ηλεκτρικό πεδίο είναι δυνατόν να διεγείρει συγκεκριμένη μορφή δόνησης των πυρήνων γύρω από τις θέσεις ισορροπίας τους, καθώς οι πυρήνες δονούνται, η παραμορφωσιμότητα των ηλεκτρονιακών νεφών μεταβάλλεται με την συχνότητα δόνησης των πυρήνων. Μπορούμε τώρα να δούμε την τάξη των ενεργειακών διαφορών, που προκύπτουν στο σκεδαζόμενο φως. Τα χαμηλότερης ενέργειας περιστροφικά επίπεδα εμφανίζονται στην περιοχή $1-100 \text{ cm}^{-1}$.(*) Το γεγονός ότι τα δονητικά επίπεδα ενός μορίου απέχουν από περιστροφικά, συνεπάγεται ότι οι μεταβάσεις μεταξύ αυτών θα γίνονται σε μεγαλύτερες συχνότητες (σχέση 2.1). Έτσι οι τυπικές τιμές συχνοτήτων (ή κυματαριθμών) στις οποίες παρατηρούνται τα δονητικά φάσματα, κυμαίνονται στο διάστημα $10^2 - 10^4 \text{ cm}^{-1}$.



Σχήμα 2.1. Σχηματικό διάγραμμα των ενεργειακών επιπέδων ενός μορίου. Οι πραγματικές διαφορές ενέργειας των ηλεκτρονιακών επιπέδων είναι πολύ μεγαλύτερες από αυτές του σχήματος, ενώ οι αντίστοιχες των περιστροφικών είναι αρκετά μικρότερες.

Στο σχήμα 2.1 φαίνονται οι πιθανές ενεργειακές μεταβάσεις ενός μορίου. Πρέπει εδώ να τονίσουμε το γεγονός, ότι δεν είναι όλες οι μεταβάσεις αυτές πιθανές. Η διακρίβωση αν μια μετάβαση είναι

* Η συχνότητα ν , ο κυματάριθμος $\tilde{\nu}$, και το μήκος κύματος λ , συνδέονται με την σχέση, $\nu = c \cdot \tilde{\nu} = c/\lambda$, όπου c είναι η

Συχνότητα (Hz ή s^{-1})	Κυματάριθμος (cm^{-1})	Μήκος κύματος (μm)
3×10^{14}	10^4	1
3×10^{13}	10^3	10
3×10^{12}	10^2	10^2

επιτρεπτή ή απαγορευμένη γίνεται, μέσω ειδικών σχέσεων που ονομάζονται κανόνες επιλογής, οι οποίοι καθορίζονται από την συμμετρία του μορίου. Τέτοια θέματα παρ' όλο που δείχνουν αρκετά δύσκολα για πολυατομικά μόρια, αντιμετωπίζονται σχετικά εύκολα με έναν μεθοδικό τρόπο, με την βοήθεια της θεωρίας ομάδων.

Η φασματοσκοπία Raman είναι λοιπόν δυνατόν να δώσει πληροφορίες για μοριακές περιστροφές και δονήσεις και ενίοτε ηλεκτρονικές μεταπτώσεις. Αλλά για κάποιον, που ενέχεται στην επιστήμη των υλικών το ενδιαφέρον του περιορίζεται αποκλειστικά στις δονητικές μεταπτώσεις. Τα μόρια δονούνται αδιάκοπα. Αν θεωρήσουμε ένα ομο-πηρυνικό διατομικό μόριο, όπως το χλώριο Cl_2 , η δυναμική ενέργειά του ως προς το διατομικό (interatomic) διαχωρισμό έχει ένα ελάχιστο και έτσι το μόριο θα κάνει κυκλική περιοδική πορεία γύρω απ' αυτό το ελάχιστο. Η κβαντομηχανική επιπλέον απαιτεί αυτό να γίνεται αδιάκοπα. Η μορφή της συνάρτησης της δυναμικής ενέργειας προσεγγίζει αυτή του Morse (Παράγραφο 2.1.3-σχήμα 2.3). Κοντά στον πυθμένα του φρεατίου δυναμικού, η δυναμική ενέργεια Morse είναι δυνατό να προσομοιωθεί με παραβολή, υποδηλώνοντας ότι το μόριο για μικρές μετατοπίσεις θα δονείται κατά τρόπο προσεγγίζοντα αρμονική κίνηση. Πηγαίνοντας στο άλλο άκρο, μεγάλες μετατοπίσεις οδηγούν σε ασθενή προσέγγιση σε παραβολική συνάρτηση, όπου το πραγματικό δυναμικό εκτρέπεται όλο και πιο πολύ από την παραβολή μέχρι να λάβει χώρα διάσπαση και να δημιουργηθούν δύο ξεχωριστά άτομα χλωρίου. Παρά το γεγονός, ότι αυτό δεν είναι αιτιολογημένο, ας υποθέσουμε ότι η συνάρτηση δυναμικού είναι πράγματι παραβολή. Αυτό σημαίνει, ότι το σύστημα θα δονείται σε μια συχνότητα που δίδεται από τη εξίσωση:

$$\omega_1 = \nu_{\text{vib}} = 1/2\pi (\kappa/\mu)^{1/2} \text{ Hz} \quad (2.3)$$

όπου κ είναι η σταθερά ισχύος και μ η ανοιγμένη μάζα, που σείεται κατά τη δόνηση

$$\mu = m_1 m_2 / m_1 + m_2 \text{ Kg} \quad (2.4)$$

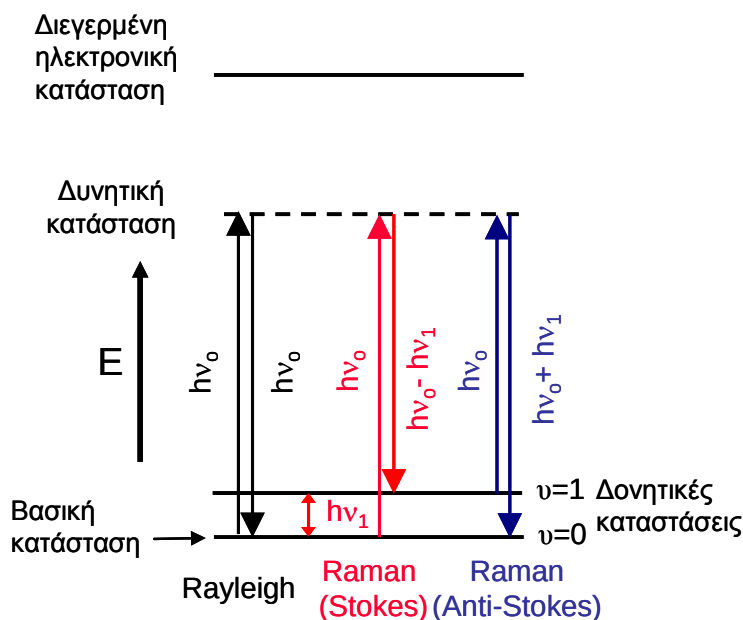
Η σταθερά ισχύος είναι ταυτόσημη με το μέτρο του Young (Young modulus) με συνέπεια να αποτελεί μια ένδειξη μοριακής ακαμψίας ή ακόμη καλύτερα ισχύος δεσμού.

Για ένα κλασικό δονητή, η εξάλειψη όλης της δονητικής ενέργειας θα έχει ως αποτέλεσμα, το μόριο να παραμένει στο ελάχιστο της συνάρτησης δυναμικού, δηλαδή στην ισορροπία διατομικού διαχωρισμού. Αν κάποιος κάνει έγχυση ενέργειας στο σύστημα, θα γίνει επανεκτίμηση της δόνησης, που βαθμιαία θα αυξάνει το πλάτος της, καθώς θα απορροφάται ενέργεια. Όπως όλες οι μορφές μοριακής ενέργειας, η δονητική ενέργεια είναι κβαντισμένη, δηλαδή είναι παρούσα σε αυστηρά καθορισμένα επίπεδα. Αν εξετάσουμε τις απαιτήσεις της Κβαντομηχανικής για να υπάρξει δόνηση, θα δούμε ότι τα επιτρεπόμενα ενεργειακά επίπεδα (στην προσέγγιση απλού αρμονικού ταλαντωτή) θα βρίσκονται για : $E_{\text{vib}} = (V+1/2)h\nu_{\text{vib}}$ J, όπου h η σταθερά του Planck (joule seconds), $\nu_{\text{vib}} = \omega_1$ η συχνότητα δόνησης (hertz) και V ο κβαντικός αριθμός δόνησης. Όπως είπαμε όμως, η συνάρτηση δυναμικού δεν είναι παραβολική. Οπότε η κίνηση δεν είναι αρμονική, αλλά αναρμονική. Εντούτοις, η διαφορά μεταξύ των δύο για μικρές μετατοπίσεις είναι πολύ μικρή. Η αναρμονική συμπεριφορά ελαττώνει την ενέργεια κάθε δονητικού επιπέδου κάτω από αυτό της θεωρητικά αρμονικής συμπεριφοράς και η διαφορά αυτή γίνεται μεγαλύτερη, καθώς αυξάνει η μετατόπιση. Αν τώρα σχεδιάσουμε τα επιτρεπόμενα αυτά επίπεδα στη συνάρτηση ενέργειας παραβολής, θα βρεθούμε σε μια κατάσταση όπως αυτή του σχήματος 2.1 για τα δονητικά επίπεδα.

2.1.2 Μηχανισμός σκέδασης Raman και Rayleigh

Όταν οπτική ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία προσπίπτει σε ένα στερεό μέσο, παρατηρούνται οι εξής διαδικασίες: α) ένα ποσοστό της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ανακλάται στην επιφάνειά του, β) ένα ποσοστό απορροφάται στο εσωτερικό του και παράγει θερμότητα στο μέσο ή/και επανεκπέμπεται μέσω φωτοφωταύγειας (photoluminescence), γ) ένα ποσοστό θα διαπεράσει το μέσο, ενώ δ) ένα ποσοστό της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας θα σκεδαστεί προς όλες τις διευθύνσεις [32] Η συντριπτική πλειοψηφία των σκεδαζόμενων φωτονίων θα σκεδαστεί ελαστικά, δηλαδή με την ίδια συχνότητα με τα προσπίπτοντα φωτόνια. Το είδος αυτό σκέδασης ονομάζεται

σκέδαση Rayleigh. Επιπρόσθετα, ένα πολύ μικρό ποσοστό των σκεδαζόμενων φωτονίων (περίπου 1 κάθε 10^7) θα σκεδαστεί με διαφορετική συχνότητα από αυτή της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, οδηγώντας στη σκέδαση Raman. Στο σχήμα 2.2 παρουσιάζεται μια ποιοτική περιγραφή των μηχανισμών σκέδασης Raman και Rayleigh. Ένα προσπίπτον φωτόνιο ενέργειας $h\nu_0$, αλληλεπιδρά με ένα μόριο, το οποίο απορροφά την ενέργεια του φωτονίου και μεταπίπτει σε μια διεγερμένη δονητική (virtual) κατάσταση με μέσο χρόνο ζωής $\sim 10^{-14}$ s. Αναφέρεται, ότι τυπικοί μέσοι χρόνοι ζωής των ηλεκτρονικών καταστάσεων είναι $\sim 10^{-8}$ s. Το μόριο χάνει ακαριαία την ενέργεια του και μεταπίπτει σε χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο, εκπέμποντας ένα φωτόνιο. Στην σκέδαση Rayleigh το μόριο επιστρέφει στο ενεργειακό επίπεδο από το οποίο διεγέρθηκε. Σε αυτή την περίπτωση, η ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου είναι $h\nu_0$ (ελαστική σκέδαση). Στη Stokes RS το ηλεκτρόνιο δεν μεταπίπτει στη βασική δονητική κατάσταση $v=0$, αλλά στο δονητικό επίπεδο $v=1$. Το σκεδαζόμενο φωτόνιο έχει ενέργεια λιγότερη από το προσπίπτον φωτόνιο την $h\nu_0 - h\nu_1$. Στη Anti-Stokes RS το μόριο απορροφά την ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου, ενώ είναι σε διεγερμένη δονητική κατάσταση, την $v=1$ και κατόπιν μεταπίπτει από τη δονητική κατάσταση στη βασική $v=0$, εκπέμποντας ένα φωτόνιο με ενέργεια $h\nu_0 + h\nu_1$. Σημειώνεται, ότι θεωρώντας τους τρόπους δόνησης των μορίων ως κβαντικούς αρμονικούς ταλαντωτές κατά την RS, είναι επιτρεπτές μεταβάσεις όπου $\Delta v = \pm 1$ (βλέπε σχήμα 2.2). Επίσης, συνήθως η ενέργεια του προσπίπτοντος φωτός κυμαίνεται από 1.2 έως 3 eV (10^4 - $2.5 \cdot 10^4$ cm $^{-1}$) και η δονητική ενέργεια $h\nu_1$ από 10 –έως 3000 cm $^{-1}$ (1 - 370 meV).

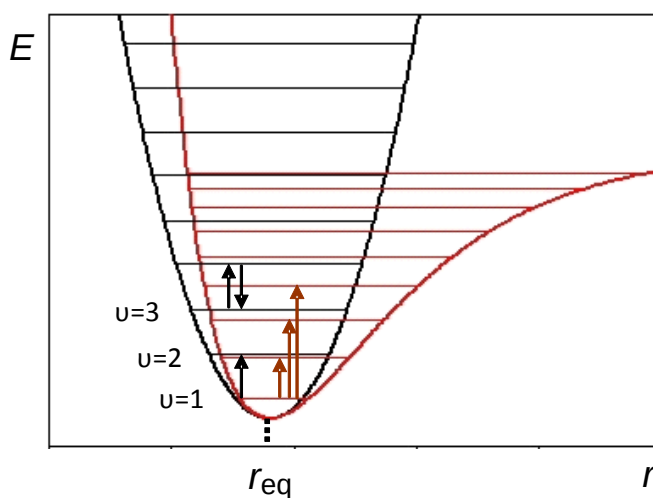


Σχήμα 2.2. Ποιοτικό διάγραμμα περιγραφής των μηχανισμών σκέδασης Rayleigh και Raman [32].

2.1.3 Στοιχεία δονήσεων πολυατομικών μορίων

Ένα μόριο, που αποτελείται από N άτομα έχει $3N$ βαθμούς ελευθερίας (BE). Τρεις από αυτούς αντιστοιχούν στους μεταφορικούς BE του μορίου ως σύνολο [32]. Στη περίπτωση μη γραμμικών μορίων, άλλοι τρεις BE αντιστοιχούν στη περιστροφική κίνηση ολόκληρου του μορίου γύρω από το κέντρο βάρους του. Στα γραμμικά μόρια αντιστοιχούν δύο BE περιστροφικής κίνησης (δεν έχουμε μεταβολή των συντεταγμένων θέσης των ατόμων κατά τη περιστροφή γύρω από τον άξονα του μορίου). Οι υπόλοιποι $3N-6$ (ή $3N-5$ για γραμμικό μόριο) BE αντιστοιχούν στις εσωτερικές κινήσεις των ατόμων του μορίου. Κάθε μία από τις $3N-6$ ή $3N-5$ δονήσεις καλείται κανονικός τρόπος δόνησης (normal mode of vibration) και περιγράφεται από τις κανονικές συντεταγμένες Q (normal coordinates). Ως τρόπος δόνησης ορίζεται η ταλάντωση όλων των ατόμων του μορίου με την ίδια συχνότητα και την ίδια φάση, δηλαδή φθάνουν

ταυτόχρονα όλα τα άτομα στη θέση ισορροπίας. Στην περίπτωση ενός διατομικού μορίου, υπάρχει ένας τρόπος δόνησης ($3 \cdot 2 - 5 = 1$), που είναι ο τρόπος δόνησης έκτασης (stretching mode). Αν r_{eq} είναι η θέση ισορροπίας του μορίου, η κανονική συντεταγμένη Q είναι ίση με $r - r_{eq}$, όπου r_{eq} το στιγμιαίο διάνυσμα θέσης του ενός ατόμου ως προς το άλλο. Το ταλαντωτικό φάσμα ενός διατομικού μορίου προσεγγίζεται ικανοποιητικά, θεωρώντας το δυναμικό αλληλεπίδρασης των ατόμων παραβολικό (σχήμα 2.3). Η ανάλυση του κβαντικού αρμονικού ταλαντωτή δείχνει, ότι τα ενεργειακά επίπεδα χαρακτηρίζονται από τον κβαντικό αριθμό v ($=0, 1, 2, \dots$) και είναι επιτρεπτές μεταβάσεις μεταξύ γειτονικών ενεργειακών επιπέδων. Ισχύει δηλαδή ο κανόνας επιλογής $\Delta v = \pm 1$. Η ενέργεια δόνησης στο ενεργειακό επίπεδο v είναι $E = (v + 1/2) \cdot h\nu$, όπου ν η κλασσική συχνότητα του ταλαντωτή. Στην περίπτωση ενός μη παραβολικού δυναμικού παρατηρούνται εκτός της βασικής συχνότητας (αυτή των κανονικών τρόπων δόνησης) και υπέρτονοι τρόποι δόνησης (overtones), που αντιστοιχούν σε μεταβάσεις με $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \pm 4, \dots$. Επίσης, στην περίπτωση πολυατομικών μορίων παρατηρούνται τρόποι συνδυασμού (combination modes), οι οποίοι αποτελούν αθροίσματα ή διαφορές των βασικών συχνοτήτων και των υπέρτονων από τον ίδιο ή διαφορετικούς ταλαντωτές.



Σχήμα 2.3. Επιτρεπτές μεταβάσεις σε ένα αρμονικό και ένα μη αρμονικό κβαντικό ταλαντωτή.

2.1.4 Κλασική θεωρία του φαινομένου Raman

Η μακροσκοπική περιγραφή του φαινομένου Raman επιτρέπει την ποιοτική κατανόηση των βασικών χαρακτηριστικών των πειραματικών φασμάτων. Η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου E του ηλεκτρομαγνητικού (ΗΜ) πεδίου της διεγείρουσας ακτινοβολίας (π.χ. ενός laser Ar⁺) στη γειτονιά ενός μορίου έχει τη μορφή:

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_L t) \quad (2.5)$$

όπου ν_L η συχνότητα διέγερσης (π.χ. $\nu_L = 514.5$ nm για τη "πράσινη" γραμμή ενός laser Ar⁺). Το εξωτερικό ΗΜ πεδίο ασκεί χρονικά εξαρτώμενες και αντίθετης διεύθυνσης δυνάμεις στα ηλεκτρόνια και τα πρωτόνια του μορίου, με συνέπεια το "κέντρο βάρους" του αρνητικού φορτίου να μετατοπίζεται σχετικά με το αντίστοιχο των θετικών φορτίων. Έτσι δημιουργείται μια επαγόμενη διπολική ροπή, η οποία δονείται με τη συχνότητα ν_L του εξωτερικού ΗΜ πεδίου. Η επαγόμενη διπολική ροπή p_{ind} συνδέεται με το E με τη σχέση:

$$p_{ind} = a \cdot E \quad (2.6)$$

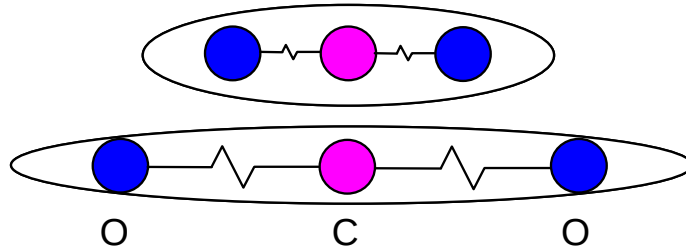
όπου α είναι η πολωσιμότητα του μορίου, που εκφράζει την ευκολία με την οποία πολώνεται το ηλεκτρονικό νέφος υπό την επίδραση ενός ΗΜ πεδίου. Στη γενική περίπτωση η πολωσιμότητα είναι ένας τανυστής 2^{ης} τάξης. Από τις (2.5) και (2.6) προκύπτει ότι:

$$p_{ind} = \alpha \cdot E_o \cos(2\pi\nu_L t) \quad (2.7)$$

Από τον κλασσικό ηλεκτρομαγνητισμό είναι γνωστό, ότι η ένταση ακτινοβολίας ενός δονούμενου διπόλου είναι ανάλογη της τετάρτης δύναμης της συχνότητας δόνησης του διπόλου, καθώς και ανάλογη του τετραγώνου της μέγιστης τιμής του p_{ind} , δηλαδή στην περίπτωση της (2.7) του $\alpha^2 E_o^2$ ($I \sim \nu^4 \alpha^2 E_o^2$). Στα μόρια η πολωσιμότητα δεν είναι σταθερή, αλλά μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια ορισμένων τρόπων δόνησης ή περιστροφής. Για παράδειγμα, κατά τη διάρκεια της δόνησης έκτασης του CO₂ (σχήμα 2.4) το σχήμα του μορίου συμπιέζεται και εκτείνεται. Επειδή η κατανομή του ηλεκτρονικού νέφους δεν είναι ίδια στις δύο οριακές θέσεις της δόνησης, λαμβάνει χώρα μεταβολή της. Στην περίπτωση ενός πολυατομικού μορίου για μικρές μετατοπίσεις από τη θέση ισορροπίας των ατόμων του μορίου, η πολωσιμότητα μπορεί να αναπτυχθεί σε σειρά Taylor ως:

$$a = a_o + \left(\frac{da}{dQ} \right)_o Q + \dots \quad (2.8)$$

όπου a_o είναι η πολωσιμότητα στη θέση ισορροπίας, Q είναι η κανονική συντεταγμένη της δόνησης και $(da/dQ)_o$ η μεταβολή της πολωσιμότητας ως προς την Q στην θέση ισορροπίας των ατόμων που απαρτίζουν το μόριο. Στη συνέχεια θα θεωρηθεί, ότι όροι μεγαλύτεροι της 2^{ης} τάξης ως προς Q στη εξίσωση (2.8) είναι μηδενικοί κατά την εν λόγω ταλάντωση.



Σχήμα 2.4. Δόνηση έκτασης του CO₂

Η προσέγγιση αυτή καλείται αρμονική προσέγγιση. Η Q μεταβάλλεται αρμονικά με το χρόνο σύμφωνα με τη σχέση:

$$Q = Q_o \cos(2\pi\nu_{nib} t) \quad (2.9)$$

όπου ν_{nib} είναι η συχνότητα δόνησης της εν λόγω ταλάντωσης. Από τις (2.8) και (2.9) προκύπτει:

$$a = a_o + \left(\frac{da}{dQ} \right)_o Q_o \cos(2\pi\nu_{nib} t) \quad (2.10)$$

Αντικαθιστώντας την (2.10) στην (2.6) :

$$p_{ind} = a_o \cdot E_o \cos(2\pi\nu_L t) + E_o Q_o \left(\frac{da}{dQ} \right)_o \cos(2\pi\nu_{nib} t) \cos(2\pi\nu_{nib} t) \quad (2.11)$$

και κάνοντας χρήση της τριγωνομετρικής ταυτότητας :

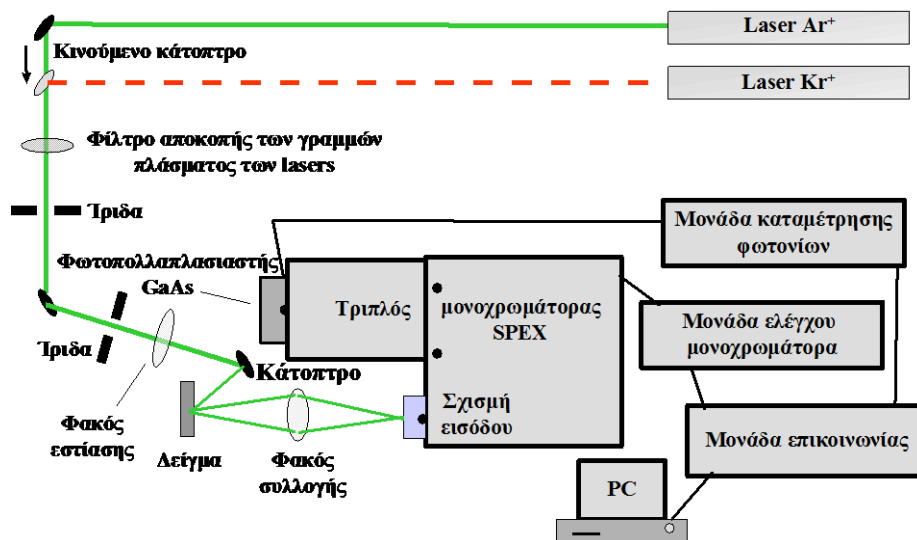
$$\cos A \cdot \cos B = [\cos(A+B) + \cos(A-B)] / 2 \quad (2.12)$$

η (2.11) γίνεται :

$$p_{ind} = a_o \cdot E_o \cos(2\pi\nu_L t) + \frac{E_o Q_o}{2} \left(\frac{da}{dQ} \right)_o \cos[2\pi(\nu_L - \nu_{vib})t] + \frac{E_o Q_o}{2} \left(\frac{da}{dQ} \right)_o \cos[2\pi(\nu_L + \nu_{vib})t] \quad (2.13)$$

Όπως φαίνεται από τη παραπάνω εξίσωση η p_{ind} και κατά συνέπεια η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας αποτελείται από τρεις συνιστώσες. Η πρώτη συνιστώσα που δονείται με συχνότητα ν_L , οδηγεί στη σκέδαση Rayleigh, ενώ οι άλλες δύο που δονούνται σε συχνότητες $\nu_S = \nu_L - \nu_{vib}$ και $\nu_{AS} = \nu_L + \nu_{vib}$ οδηγούν στη Stokes και Anti-Stokes Raman σκέδαση αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί, ότι αν $(da/dQ)_o = 0$ τα πλάτη των συνιστωσών Raman των επαγόμενων διπόλων θα είναι μηδενικά, με συνέπεια να μην εκπέμπεται ακτινοβολία Raman. Ως γενικό συμπέρασμα μπορούμε να πούμε, ότι για να παρατηρηθεί μια μοριακή δόνηση με τη φασματοσκοπία Raman (να είναι δηλαδή ενεργή στο Raman), θα πρέπει να μεταβάλλεται η πολωσιμότητα του μορίου κατά τη διάρκεια της δόνησης. Η κλασσική περιγραφή αποτυγχάνει να εκτιμήσει τη τιμή του λόγου I_S/I_{AS} . Η σωστή τιμή του λόγου υπολογίζεται κβαντομηχανικά και είναι:

$$\frac{I_S}{I_{AS}} = \frac{(\nu + \nu_{vib})^4}{(\nu - \nu_{vib})^4} e^{h\nu_{vib}/kT} \cong e^{h\nu_{vib}/kT} \quad (2.14)$$



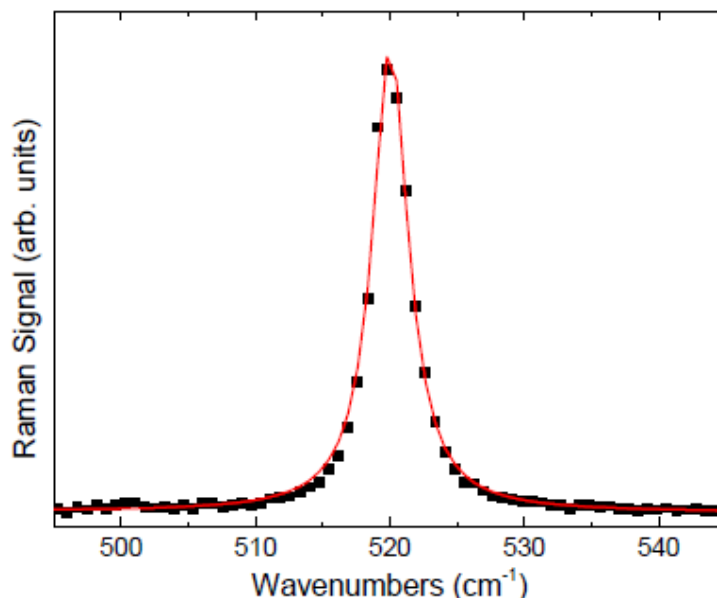
Σχήμα 2.5. Τυπική διάταξη φασματογράφου Raman.

Το γενικό διάγραμμα μιας τυπικής διάταξης Φασματοσκοπίας Raman δίνεται στο σχήμα 2.5. Οι διεγείρουσες πηγές ακτινοβολίας, που χρησιμοποιούνται στη φασματοσκοπία Raman είναι κατ' αποκλειστικότητα laser, ώστε να πετυχαίνεται ικανοποιητικός λόγος σήματος προς θόρυβο εξαιτίας του ασθενικού σήματος Raman. Σημαντική είναι στην RS η δυνατότητα χρήσης διαφόρων γραμμών διέγερσης, διότι μπορεί εύκολα να ταυτοποιηθεί αν μια διέγερση είναι φωνόνιο, να εξαλειφθεί ένας πιθανός φθορισμός ή να αποφευχθεί θέρμανση του δείγματος. Επίσης, μπορεί να αυξηθεί σημαντικά η

ένταση της ακτινοβολίας Raman, όταν το μήκος κύματος του laser προσεγγίζει μια κορυφή ηλεκτρονικής απορρόφησης του υλικού, καθώς και να επιτρέπει τη συλλογή πληροφοριών από διαφορετικά πάχη του υλικού, διότι το βάθος διεισδύσεως μεταβάλλεται με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας [32].

Η προσπίπτουσα δέσμη μετά από διαδοχικές ανακλάσεις στα κάτοπτρα και αφού διέλθει από το συμβολομετρικό φίλτρο και τα διάφορα διαφράγματα, εστιάζεται μέσω του φακού εστίασης πάνω στο δείγμα. Στη συνέχεια, η σκεδαζόμενη ακτινοβολία συλλέγεται με τη βοήθεια του φακού συλλογής και εστιάζεται στην σχισμή εισόδου ενός διπλού μονοχρωμάτορα (με δύο φράγματα περίθλασης). Η ανίχνευση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας γίνεται είτε με φωτοπολλαπλασιαστή, είτε με ανιχνευτή σύζευξης φορτίου (CCD-charge coupled device). Στην διαδρομή της δέσμης είναι δυνατόν να τοποθετηθούν πολωτές (ένας στην προσπίπτουσα και ένας στην σκεδαζόμενη), ώστε να είναι δυνατή η λήψη φασμάτων σε καθορισμένες καταστάσεις πολώσεως. Υπό την προϋπόθεση, ότι το δείγμα είναι κρυσταλλικό και οι σκεδαζουσες επιφάνειές του αποτελούν καθορισμένες κρυσταλλογραφικές έδρες αυτού του τύπου, οι μετρήσεις παρέχουν πληροφορίες για τη συμμετρία των καταγραφέντων τρόπων δόνησης.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιούμε την φασματοσκοπία Raman ως "αισθητήρα" επίδρασης της επιφανειακής ηλεκτρονικής νόθευσης στη κρυσταλλική δομή του γραφενίου. Είναι σημαντικό να αναφέρουμε, ότι κατά την διάρκεια των πειραμάτων μας που πραγματοποιήσαμε, πριν αρχίσουμε τις μετρήσεις Raman βαθμονομούμε το σύστημά μας. Αυτό πετυχαίνεται με την λήψη του φάσματος Raman ενός υλικού αναφοράς, όπως το κρυσταλλικό πυρίτιο (Internal Si). Στο σχήμα 2.6 παρουσιάζεται ένα φάσμα πυριτίου, χρησιμοποιώντας προσπίπτουσα ακτινοβολία λέιζερ με μήκος κύματος $\lambda=785\text{nm}$. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τον φακό 50x και η ένταση του λέιζερ μετρήθηκε $\sim 1.72\text{mW}$. Η θέση της κορυφής βρίσκεται σε κυματάρυθμο $\sim 520.5\text{cm}^{-1}$, έχει FWHM 4.9cm^{-1} και η ένταση (ύψος) της κορυφής είναι ~ 13423.7 Counts.



Σχήμα 2.6. Η κορυφή του πυριτίου που χρησιμοποιήσαμε για την βαθμονόμηση ($\lambda=785\text{nm}$).

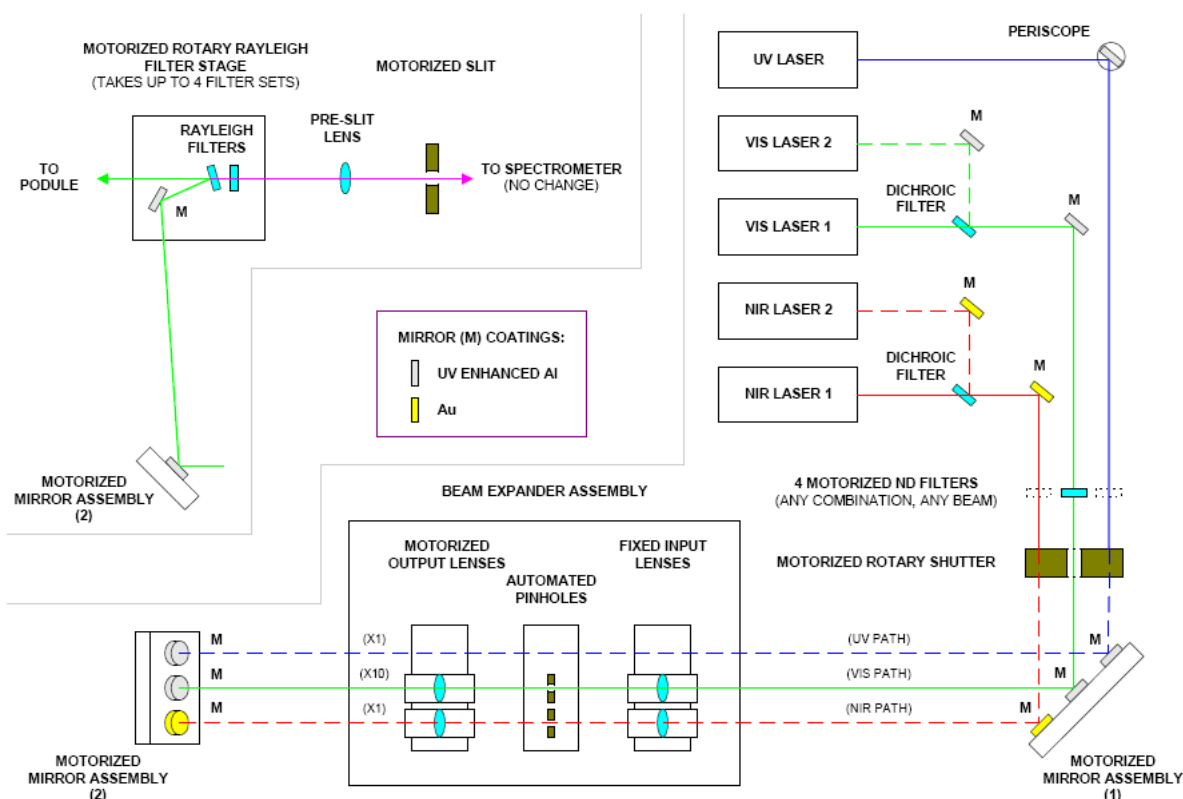
Η πιθανή συχνότητα μετατόπισης, που μπορεί να υπάρχει στην θέση της κορυφής του πυριτίου, είναι εξαιρετικά σημαντική και πρέπει να την λάβουμε υπόψη, μετατοπίζοντας ανάλογα την θέση των κορυφών ενδιαφέροντος. Επίσης, αν η ένταση της κορυφής του πυριτίου είναι ελαττωμένη σημαίνει, ότι το φασματοσκόπιο μας χρειάζεται βελτίωση της ευθυγράμμισης.

Τέλος, είναι σημαντικό να αναφερθεί, ότι η φασματοσκοπία Raman αποτελεί μια μη καταστρεπτική πειραματική μέθοδο χαρακτηρισμού των υλικών, με θεματική ευρύτητα, ανεξάντλητη σε δυνατότητες, ευαίσθητη στις συνθήκες του περιβάλλοντος και άμεσα χρησιμοποιήσιμη σε κάθε μορφής πρωτογενή

στερεά υλικά (bulk materials), υγρά, αέρια, λεπτά υμένια (thin films), τεχνητά σύστημα υλικών, όπως οι ετεροδομές (heterojunctions), οι υπερδομές (superlattices) κ.α.. Η σκέδαση Raman δεν θεωρείται πια ένα απλό φαινόμενο, αλλά μια ολόκληρη μεθοδολογία που εξυπηρετεί έμμεσα ή άμεσα την έρευνα για την δομή των ιδιοτήτων της ύλης. Πλούσια είναι η συνδρομή του φαινομένου Raman σε επιστήμες όπως η Επιστήμη των Υλικών, Φυσική, Χημεία, Βιοχημεία, Βιοφυσική, Βιολογία, Φυσικοχημεία, Μεταλλουργία, Ορυκτολογία, Αρχαιολογία, Περιβάλλον κ.λ.π..

Στο ITE/IECMH υπάρχει ο φασματογράφος Invia Reflex της εταιρίας Renishaw [33]. Το σύστημα αυτό περιλαμβάνει:

- Έναν φασματογράφο εστιακού μήκους 250mm υψηλής απόδοσης (30% throughput), που επιτρέπει συλλογή φασμάτων Raman για συχνότητα μεγαλύτερη των 120 cm^{-1} με laser 514nm και μεγαλύτερη των 100 cm^{-1} (με laser 785 nm). Ο φασματογράφος είναι εφοδιασμένος με δύο φράγματα 1200 gr/mm και 2400 gr/mm . Η συλλογή των φασμάτων γίνεται μέσω ανιχνευτή CCD, με τον οποίο μπορούν να πραγματοποιηθούν και μετρήσεις στο UV.
- Ενσωματωμένο μικροσκόπιο Leica, που επιτρέπει ομοεστιακές (confocal) μετρήσεις με διακριτική ικανότητα $2.5\mu\text{m}$ σε βάθος.
- Διοδικό Laser υψηλής ισχύος $\sim 330\text{ mW}$, που εκπέμπει στα 785nm.
- Ο έλεγχος του γίνεται μέσω υπολογιστή, που διατέθηκε από την εταιρεία, και στηρίζεται στο εξειδικευμένο software της εταιρείας WiRE 3.4.



Σχήμα 2.7. Διάγραμμα πειραματικής διάταξης inVia Raman microscope στο ITE/ΙΕΧΜΗ.

Τα πλεονεκτήματα του συστήματος αυτού είναι :

- Πλήρως αυτοματοποιημένο σύστημα, ιδανικό για «δημόσια χρήση» από όλα τα ενδιαφερόμενα μέλη του Ινστιτούτου.
- Ιδανικό για ασφαλή χρήση ακόμα και από μη εξειδικευμένο προσωπικό.
- Εύκολο στην χρήση του και ιδανικό για πολύ σύντομες μετρήσεις σε κοινά δείγματα.
- Η διαθέσιμη γραμμή laser ($\lambda=785\text{nm}$) είναι μοναδική στο Ινστιτούτο και στην Δυτική Ελλάδα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε βιολογικά δείγματα. Έτσι αυξάνεται το εύρος δειγμάτων που μπορούν να μελετηθούν.

Στο σχήμα 2.7 φαίνονται σχηματικά οι διαδρομές, που μπορεί να ακολουθήσει η δέσμη λέιζερ από την πηγή, μέχρι το δείγμα μας. Η πορεία της δέσμης είναι αρκετά πολύπλοκη περνώντας από αρκετά κάτοπτρα στα οποία η δέσμη εστιάζεται και φιλτράρεται.

Το σύστημα Raman, όπου εκτελέστηκαν τα πειράματα, είναι το inVia Raman microscope της εταιρείας Renishaw (σχήμα 2.8). Τα διαθέσιμα μήκη κύματος της ακτινοβολίας είναι 441,6nm, 514,5nm και 785nm. Περισσότερες πληροφορίες περιέχονται στην ιστοσελίδα της εν λόγω εταιρείας [33]. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στον χώρο του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας/Ερευνητικό Ινστιτούτο Χημικής Μηχανικής (ITE/ΙΕΧΜΗ) που βρίσκεται στην Πάτρα.



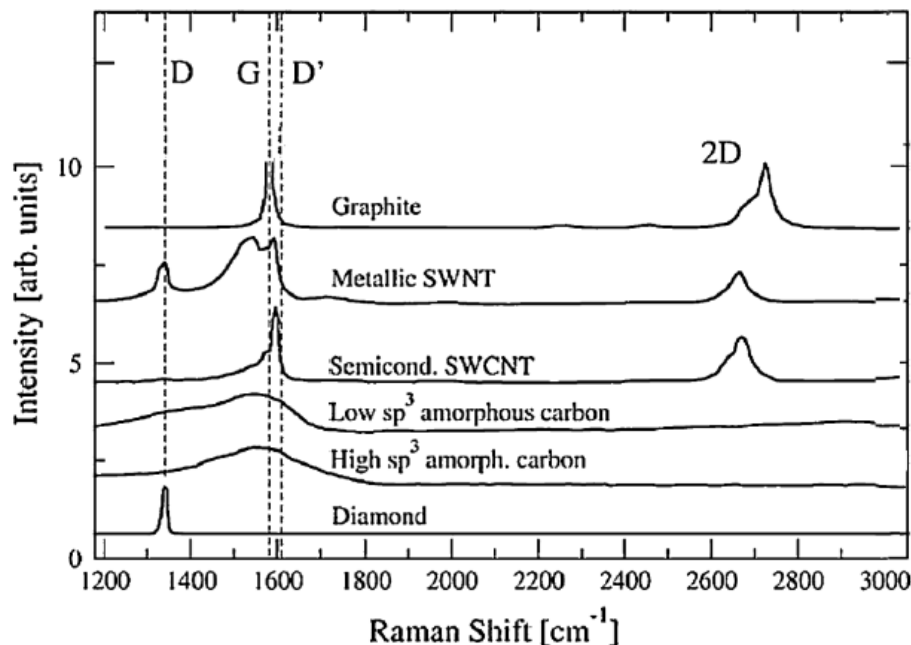
Σχήμα 2.8. Διάταξη φασματοσκοπίας AFM-Raman στο ITE/ΙΕΧΜΗ.

2.1.5 Χαρακτηριστικές κορυφές Raman γραφενίου

Στο σχήμα 2.9 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman μερικών χαρακτηριστικών υλικών, που έχουν ως βάση τον άνθρακα [34], χρησιμοποιώντας μονοχρωματική ακτινοβολία 514.5nm. Οι συχνότητες των κορυφών εμφανίζονται στη περιοχή $800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ και αντιστοιχούν σε διαφορετικούς τρόπους δόνησης ενεργούς στη σκέδαση Raman. Οι κορυφές, που ξεχωρίζουν σε αυτά, είναι η κορυφή G στα $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ και η D στα $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$.

Η κορυφή G αντιστοιχεί στο διπλά εκφυλισμένο τρόπο δόνησης συμμετρίας E_{2g} , η οποία υπάρχει σε όλα τα υλικά που βασίζονται στον άνθρακα. Συνεπώς, αυτά τα φωνόνια είναι σημαντικά για την παρακολούθηση των ιδιοτήτων των στρωμάτων των πολύπλοκων γραφιτικών δομών, όπως οι ίνες άνθρακα. Η κορυφή D οφείλεται στην διαταραχή των sp^2 λοβών και εμφανίζεται, όταν εντοπιστούν

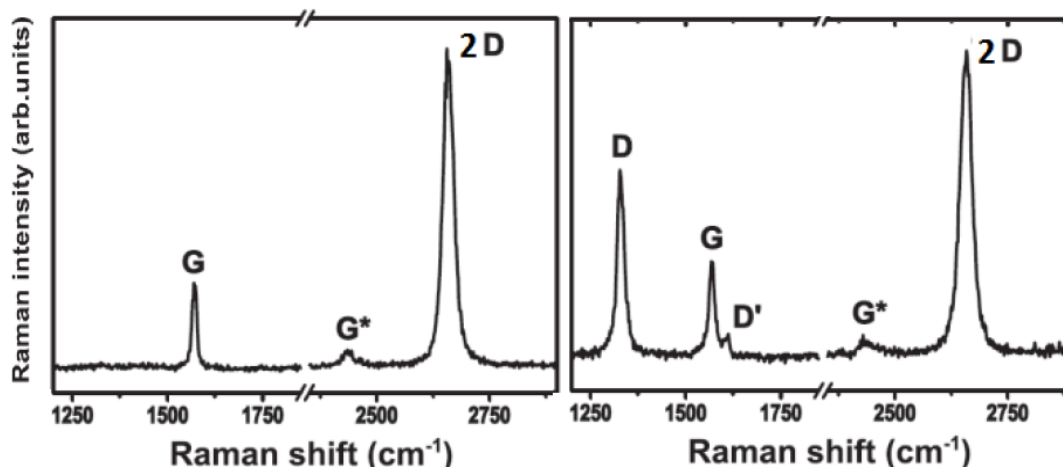
ατέλειες στο υλικό μας. Προέρχεται από το εγκάρσιο οπτικό κλάδο φωνονίων (TO), γύρω από το σημείο υψηλής συμμετρίας K της ζώνης Brillouin, ενεργοποιείται από τον διπλό συντονισμό και έχει ισχυρή διασπορά με την ενέργεια διέγερσης, λόγω ενός είδους ηλεκτρονικής ανωμαλίας (Kohn anomaly) στο σημείο K. Ο διπλός συντονισμός μπορεί επίσης, να λάβει χώρα συνδέοντας τα δύο σημεία, που ανήκουν στον ίδιο κώνο Dirac γύρω από το σημείο K ή το σημείο K'.



Σχήμα 2.9. Χαρακτηριστικά φάσματα Raman γραφίτη, μεταλλικών και ημιαγωγικών νανοσωλήνων άνθρακα, αμόρφων ανθράκων [34] και διαμαντιού [35] για μήκος κύματος ακτινοβολίας 514.5nm.

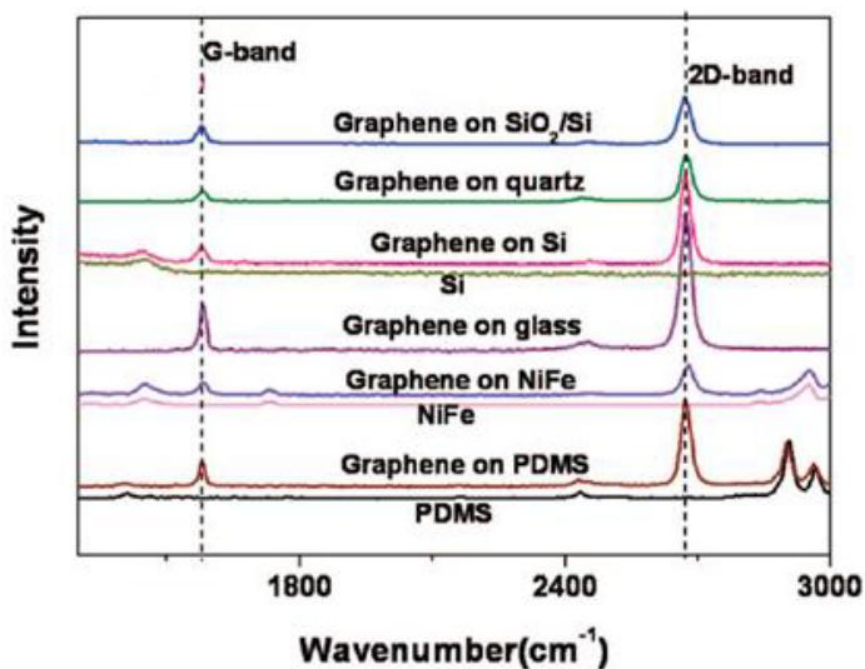
Η κορυφή 2D προέρχεται από το δεύτερης τάξης συντονισμό της κορυφής D. Αυτή είναι μια μονή κορυφή στο ένα στρώμα γραφενίου, ενώ σε δύο στρώματα γραφενίου χωρίζεται σε τέσσερις, αντανakλώντας την εξέλιξη της ηλεκτρονικής δομής των στρωμάτων. Η κορυφή 2D προέρχεται από μια διαδικασία, στην οποία η διατήρηση της ορμής ικανοποιείται από δύο φωνόνια με αντίθετα κυματανύσματα $+q$ και $-q$, τα οποία δεν απαιτούν την παρουσία ατελειών για να ενεργοποιηθούν και έτσι είναι πάντα παρόντα. Στο γραφένιο υψηλής κρυσταλλικής ποιότητας η κορυφή 2D είναι ανιχνεύσιμη, αλλά όχι η κορυφή D. Αυτό συμβαίνει, διότι στο υψηλής ποιότητας γραφένιο υπάρχουν λίγες έως και καθόλου ατέλειες, ώστε να εμφανιστεί η κορυφή D. Σε αντίθεση με την κορυφή G, η κορυφή 2D δείχνει μια σημαντική μεταβολή στο προφίλ της, ανάλογα με τον αριθμό και τον προσανατολισμό των στρωμάτων γραφενίου [παράγραφοι 2.1.7-2.1.8]. Εντούτοις, ενώ ο άμορφος γραφίτης ή ίνα άνθρακα χαμηλού μέτρου ελαστικότητας δείχνουν μια ευρεία και σχεδόν χωρίς ιδιαίτερα χαρακτηριστικά κορυφή 2D, εξαιτίας της πρόσθετης επίδρασης των ατελειών κατά τη διαδικασία του διπλού συντονισμού, ακόμα και αν συγκριθεί ευρύτερα με το γραφένιο, η κορυφή G είναι πάντα παρούσα, λόγω της σχετικής κίνησης των ατόμων άνθρακα και δεν απαιτεί την παρουσία των sp^2 λοβών. Ως εκ τούτου, η κορυφή G είναι ιδανική για συγκριτικές μελέτες στρωματικού εφελκυσμού μεταξύ των διαφόρων γραφιτικών υλικών.

Στο σχήμα 2.10 παρουσιάζονται δύο χαρακτηριστικά φάσματα Raman γραφενίου πάνω σε Si/SiO_2 στη περιοχή $1200-2850\text{ cm}^{-1}$, για ενέργεια μονοχρωματικής ακτινοβολίας 2.41eV (514.5 nm). Όπως βλέπουμε στο φάσμα Raman του γραφενίου (σχήμα 2.10α), οι κύριες χαρακτηριστικές κορυφές, που εμφανίζονται είναι η G στα $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ και η 2D στα $\sim 2680\text{ cm}^{-1}$. Επίσης, υπάρχει μια μικρή κορυφή δεξιάτερα στην 2D η G^* , της οποίας η ένταση είναι ασθενική. Σε περίπτωση, που το πλέγμα του γραφενίου παρουσιάζει ατέλειες (σχήμα 2.10β), τότε εμφανίζονται γύρω από την G, η κορυφή D στα $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$, η θέση της οποίας αντιστοιχεί στο μισό της συχνότητας της 2D και τέλος η κορυφή D' στα $\sim 1610\text{ cm}^{-1}$.



Σχήμα 2.10. Χαρακτηριστικές κορυφές φάσματος Raman, χρησιμοποιώντας ενέργεια μονοχρωματικής ακτινοβολίας 2.41eV (514.5 nm), αριστερά για γραφενίο απουσία ατελειών και δεξιά για γραφενίο με πλεγματικές ατέλειες [4].

Στο σχήμα 2.11 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman γραφενίου πάνω σε διάφορα υποστρώματα χρησιμοποιώντας μονοχρωματική ακτινοβολία μήκους κύματος 532 nm [36]. Παρατηρώντας τα φάσματα, φαίνεται ότι οι κορυφές του γραφενίου δεν επικαλύπτονται από τα φάσματα του εκάστοτε υποστρώματος. Επιπλέον, φαίνεται να υπάρχει μια μικρή μετατόπιση στις συχνότητες των κορυφών, αντίθετα όμως, οι εντάσεις καθώς και τα φασματικά εύρη των χαρακτηριστικών κορυφών επηρεάζονται από την παρουσία του υποστρώματος, λόγω *χημικού εμπλουτισμού (doping)* και μηχανικών τάσεων [37-39]. Στον πίνακα 2.1 συνοψίζονται οι τιμές για τις συχνότητες και τα πλάτη των κορυφών G και 2D πάνω στα διάφορα υποστρώματα.



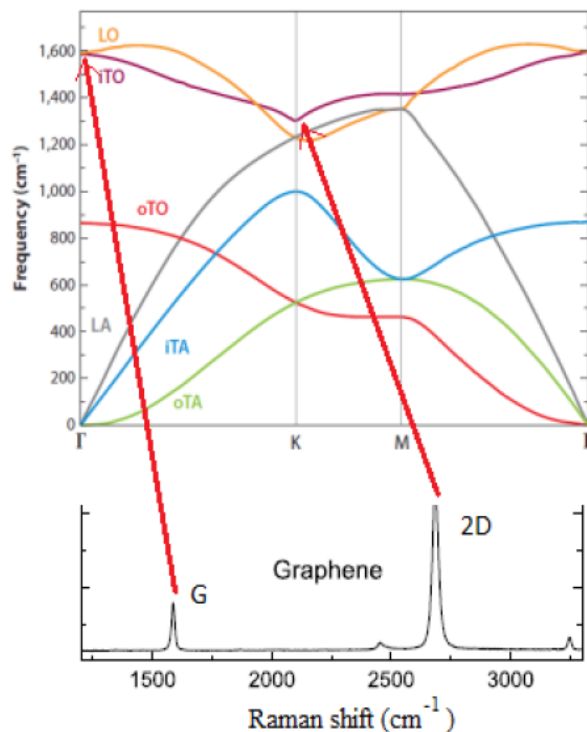
Σχήμα 2.11. Χαρακτηριστικά φάσματα Raman 1LG πάνω σε διάφορα υποστρώματα, χρησιμοποιώντας ενέργεια μονοχρωματικής ακτινοβολίας 2.41 eV (514.5 nm) [36].

Πίνακας 2.1. Οι συχνότητες και τα πλάτη των χαρακτηριστικών κορυφών G και 2D πάνω σε διάφορα υποστρώματα [36].

Υπόστρωμα	$\omega(G) (cm^{-1})$	$FWHM(G) (cm^{-1})$	$\omega(2D) (cm^{-1})$	$FWHM(2D) (cm^{-1})$
Si/SiO ₂	1580.8	14.2	2676.2	31.8
Quartz	1581.9	15.6	2674.6	29.0
Si	1580.0	16.0	2672.0	28.3
PDMS	1581.6	15.6	2673.6	27.0
Glass	1582.5	16.8	2672.8	30.8
NiFe	1582.5	14.9	2678.6	31.4

2.1.6 Προέλευση των χαρακτηριστικών κορυφών G και 2D

Στο σχήμα 2.12 βλέπουμε το χαρακτηριστικό φάσμα διασποράς των φωνονίων του γραφενίου [40], το οποίο είναι σημαντικό για την κατανόηση της προέλευσης των χαρακτηριστικών κορυφών G και 2D. Δεδομένου ότι, η μοναδιαία κυψελίδα του γραφενίου αποτελείται από δύο άτομα άνθρακα [32], υπάρχουν έξι ζώνες διασποράς φωνονίων από τις οποίες οι τρεις είναι ακουστικές (A) και οι άλλες τρεις είναι οπτικές (O). Για έναν ακουστικό (A) και έναν οπτικό (O) κλάδο, οι ατομικές δονήσεις είναι κάθετες στο επίπεδο του γραφενίου και αντιστοιχούν στις εκτός επιπέδου (o, out of plane), ενώ για δύο ακουστικούς και δύο οπτικούς κλάδους, οι δονήσεις είναι εντός του επιπέδου (i, in plane). Οι δονήσεις των φωνονίων ταξινομούνται σε διαμήκειες (L) ή εγκάρσιες (T). Συνεπώς, κατά μήκος των υψηλών κατευθύνσεων συμμετρίας της ζώνης Brillouin ΓΜ και ΓΚ, οι έξι καμπύλες προσδιορίζονται ως LO, iTO, LA, iTA και oTA. Από αυτές, οι εντός επιπέδου iTO και iLO οπτικοί τρόποι (E_{2g} συμμετρία) είναι εκφυλισμένοι στο σημείο Γ [6], ενώ οι καταστάσεις των φωνονίων γύρω από το σημείο K είναι εξίσου σημαντικές, μιας και σχετίζονται με τις κορυφές D και 2D.

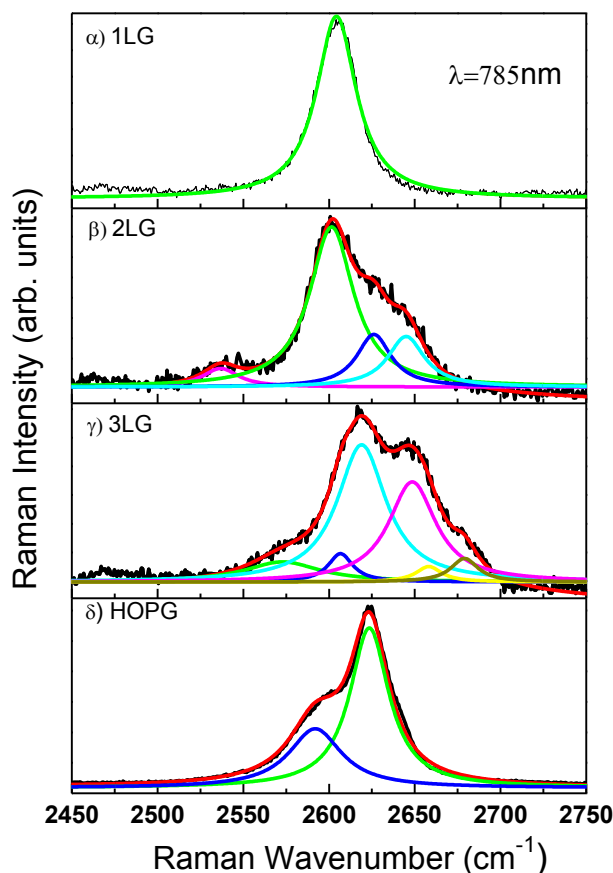


Σχήμα 2.12. Καμπύλες διασποράς φωνονίων του γραφενίου. Από αυτές, οι iTO και iLO οπτικοί τρόποι (E_{2g} συμμετρία) είναι εκφυλισμένοι στο σημείο Γ, ενώ οι καταστάσεις των φωνονίων γύρω από το σημείο K σχετίζονται με την κορυφή 2D [40].

2.1.7 Φάσματα Raman για ένα, δύο και τρία στρώματα γραφενίου

Στο σχήμα 2.13 παρουσιάζονται φάσματα Raman στην περιοχή 2D (2450cm^{-1} - 2750cm^{-1}) γραφενίων ενός, δυο και τριών στρωμάτων, καθώς και του πυρολυτικού γραφίτη ($\lambda=785\text{nm}$). Θα εστιάσουμε την προσοχή μας στην κορυφή 2D διότι, αν και είναι εξαιρετικά πολύπλοκη η μορφή της και υπάρχουν κενά στην πλήρη κατανόηση της, αποτελεί ίσως το πιο αξιόπιστο εργαλείο χαρακτηρισμού των διαφόρων τύπων γραφενίου. Η κορυφή 2D για το μονοστρωματικό γραφένιο αναπαριστάται με μία μόνο λορενσιανή κορυφή (2605cm^{-1}), με μέγιστο πλάτος στο μισό του ύψους (Full Width at Half Maximum, FWHM) περίπου 24cm^{-1} . Αυτό που είναι αξιοσημείωτο σχετικά με αυτό το φάσμα, είναι η αρκετά μεγαλύτερη ένταση της 2D κορυφή σε σχέση με την G κορυφή [4]. Στον γραφίτη η ένταση της 2D είναι μικρότερη από αυτή της G κορυφής.

Όπως είναι προφανές από το σχήμα 2.13β στο 2LG, η 2D αναλύεται σε 4 συνιστώσες κορυφές με συχνοτικές θέσεις 2536.6cm^{-1} , 2602cm^{-1} , 2626.6cm^{-1} και 2646.6cm^{-1} . Η κορυφή στα 2602cm^{-1} κυριαρχεί ως προς την ένταση σε σχέση με τις υπόλοιπες τρεις, ενώ η συχνότητά της είναι κοντά σε αυτή του μονοστρωματικού γραφενίου.



Σχήμα 2.13. Φάσματα Raman στην 2D περιοχή που ελήφθησαν με προσπίπτουσα ακτινοβολία μήκους κύματος $\lambda=785\text{nm}$ για α) ένα, β) δύο, γ) τρία στρώματα γραφενίου και δ) για τον πυρολυτικό γραφίτη (Highly Ordered Pyrolytic Graphite, HOPG).

Στην περίπτωση της διπλοστοιβάδας γραφενίου (2LG) με AB στοίβαγμα ατόμων, οι ζώνες των φωνονίων χωρίζονται σε δύο συνιστώσες με ειδικές συμμετρίες [4]. Τα ηλεκτρόνια στην διπλοστοιβάδα γραφενίου έχουν μια παραβολική σχέση διασποράς $E(k)$, που δείχνει μια k^2 εξάρτηση κοντά στο $k=0$

(δηλαδή $E(k) \sim k^2$ κοντά στο $k=0$) και υπάρχουν δύο ζώνες αγωγιμότητας και δύο ζώνες σθένους. Άρα συνολικά οι μεταβάσεις που μπορούν να γίνουν στην διπλοστοιβάδα γραφενίου είναι τέσσερις. Τα ηλεκτρόνια επίσης επηρεάζονται από την αλληλεπίδραση του ενδιάμεσου στρώματος και χωρίζονται σε συμμετρικές και αντισυμμετρικές. Για την περίπτωση της διπλοστοιβάδας γραφενίου, η διαδικασία διπλού συντονισμού είναι πιο περίπλοκη από ότι στην περίπτωση του μονόστοιβου (1-LG), όπου υπάρχει μόνο μία διαδικασία συντονισμού.

Για το 3LG, το προφίλ της 2D κορυφής είναι αρκετά σύνθετο και μπορεί να αναλυθεί σε έξι συνιστώσες. Κάνοντας την ίδια ανάλυση, με την θεωρία ομάδων για το τριπλό στρώμα γραφενίου μπορεί να αποδειχθεί, πως ο αριθμός των επιτρεπόμενων κορυφών Raman είναι δεκαπέντε [4]. Τρία στρώματα γραφενίου είναι ισομορφικά με την ομάδα σημείων D_{3h} στο σημείο Γ και έχει έξι άτομα στην μοναδιαία κυψελίδα. Για την ορθή ανάλυση της 2D κορυφής στα τρία στρώματα γραφενίου, θα πρέπει να δημιουργήσουμε ένα μοντέλο διπλού συντονισμού με δεκαπέντε μεταβάσεις, οι οποίες είναι πολύ κοντά μεταξύ τους. Πειραματικά έχει διαπιστωθεί, πως ο μικρότερος αριθμός των κορυφών με FWHM περίπου 24cm^{-1} για να προσαρμόζονται σωστά στην 2D κορυφή, είναι έξι με ενέργεια λείζερ 1.58eV ($\lambda=785\text{nm}$), όπως δείχνει το σχήμα 2.13γ. Ένα άλλο σημαντικό που πρέπει να τονίσουμε εδώ είναι, ότι το FWHM σε όλες τις κορυφές είναι περίπου 24, ορίζοντας έτσι μια χαρακτηριστική διάρκεια ζωής της διπλής διαδικασίας συντονισμού.

Τέλος, παρατηρούμε ότι η 2D κορυφή συνεχίζει να εξελίσσεται με την αύξηση του αριθμού των στρωμάτων μέχρι να φτάσουμε στο τελικό υλικό, το οποίο είναι ο γραφίτης (bulk). Σημειώνεται, ότι μέχρι περίπου τα δέκα στρώματα γραφενίου, το φάσμα Raman των αντίστοιχων υλικών είναι διαφορετικό μεταξύ τους. Το φάσμα Raman γραφενίου με μεγαλύτερα από δέκα στρώματα είναι ίδιο με αυτό του γραφίτη. Για τον πυρολυτικό γραφίτη με εξαιρετικά υψηλό προσανατολισμό (Highly oriented pyrolytic graphite), η κορυφή 2D χωρίζεται σε δύο συνιστώσες κορυφές στα 2591.5cm^{-1} και στα 2623.5cm^{-1} (σχήμα 2.13δ).

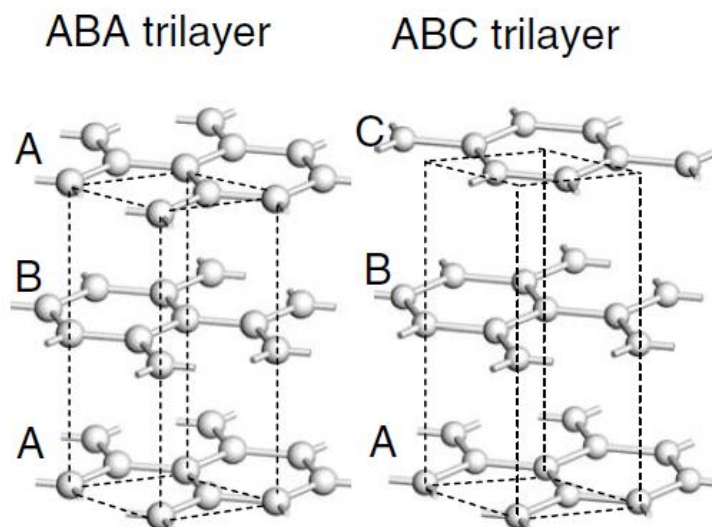
Αυτό που προκαλεί εντύπωση, είναι η εξαιρετική ευαισθησία της φασματοσκοπίας Raman στην ανίχνευση του αριθμού των φύλλων γραφενίου. Αν αναλογιστεί κανείς, ότι αναφερόμαστε σε ένα υλικό με πάχος ίσο με τη διάμετρο ενός ατόμου άνθρακα ενισχύεται ακόμη περισσότερο η δυναμική της τεχνικής. Η σημαντική απορρόφηση της προσπίπτουσας ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (κάθε φύλλο γραφενίου απορροφά το 2.3% αυτής), σε συνδυασμό με το γεγονός, ότι η σκέδαση Raman λαμβάνει χώρα σε συνθήκες συντονισμού, (αυτό συνδέεται με την χαρακτηριστική ηλεκτρονική δομή στην γειτονία των κώνων Dirac) εξηγεί την καταπληκτική ευαισθησία της εν λόγω φασματοσκοπικής τεχνικής.

2.1.8 Προσδιορισμός της διευθέτησης των στρωμάτων γραφενίου με την χρήση της φασματοσκοπίας Raman

Τα γραφίτικα υλικά έδωσαν το έναυσμα για έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον, λόγω των ηλεκτρονικών τους ιδιοτήτων, που οδηγούν σε νέες και καινοτόμες εφαρμογές τους. Με την εντυπωσιακή πρόοδο στην έρευνα για το ένα στρώμα γραφενίου, η προσοχή στράφηκε σε περισσότερα στρώματα γραφενίου. Τα πολυστρωματικά γραφένια (Few Layer Graphenes, FLG), εξαιτίας των διαφορετικών τρόπων επιστοίβαξης των επιμέρους φύλλων, παρέχουν έναν επιπλέον βαθμό ελευθερίας. Οι ευδιάκριτες πλεγματικές συμμετρίες, που συνδέονται με το διαφορετικό στοίβαγμα των στρωμάτων, επηρεάζουν τις ηλεκτρικές ιδιότητες των FLG, καθώς και την κρυσταλλική δομή. Για τρία στρώματα γραφενίου, υπάρχουν δύο ενεργειακά σταθερές κρυσταλλογραφικές διαμορφώσεις: η ABA (Bernal) και η ABC (ρομβοεδρική) (σχήμα 2.14).

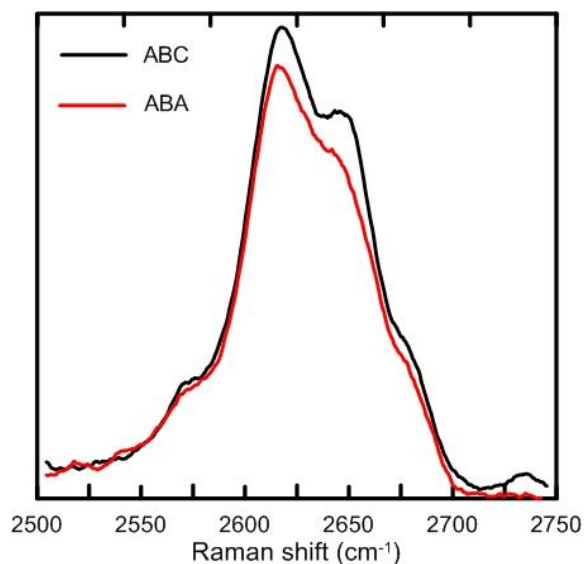
Από μελέτες [41, 42] προκύπτουν διαφορετικές ιδιότητες για τους δύο αυτούς τύπους των τριών στρωμάτων γραφενίου. Στην ABA στοίβαξη η ζώνη αγωγιμότητας και η ζώνη σθένους εφάπτονται και για αυτό το 3LG μπορεί να χαρακτηριστεί ως ημιμέταλλο, ενώ στην στοίβαξη ABC υπάρχει ενεργειακό διάκενο μεταξύ της ζώνης αγωγιμότητας και της ζώνης σθένους και το 3LG χαρακτηρίζεται σαν ημιαγωγός. Με βάση αυτές τις διαφορές, η έρευνα για τα FLG απαιτεί την ανάπτυξη εύκολων και μεγάλης ακρίβειας τεχνικών για τον χαρακτηρισμό της διάταξης των στρωμάτων, καθώς και της χωρικής τους κατανομής. Βρέθηκε [42] πως η διαφορά ανάμεσα στους δύο τρόπους στοίβαξης, ABA και ABC,

βρίσκεται στην διαμόρφωση της κορυφής 2D. Στην ρομβοεδρική (ABC) δομή η 2D κορυφή είναι πιο ασύμμετρη με μία υψηλή κορυφή ακολουθούμενη από μια μικρότερη στα δεξιά.



Σχήμα 2.14. Δομή του πλέγματος των τριών στρώσεων γραφενίου με Bernal-ABA (αριστερά) και με ρομβοεδρικό-ABC (δεξιά) στοίβαγμα.

Στο σχήμα 2.15 φαίνεται η 2D κορυφή Raman για το γραφένιο τριών στρωμάτων και για τους δύο τρόπους στοίβαξης ($\lambda=785\text{nm}$). Για όλες τις ενέργειες της ακτινοβολίας διέγερσης, η ABC δομή εμφανίζει πιο ασύμμετρες και ευρύτερες κορυφές από ότι η ABA. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε μια απότομη κορυφή ακολουθούμενη από μία μικρότερη στα δεξιά για την ABC δομή. Ενώ η κορυφή 2D έχει εφαρμοστεί ευρέως για τον εντοπισμό μονού και διπλού στρώματος γραφενίου, η εφαρμογή της για την ανάλυση διαφόρων δειγμάτων τριών στρωμάτων ήταν πιο περιορισμένη, λόγω της έλλειψης συναίνεσης σχετικά με το σχήμα της 2D κορυφής ($\lambda=785\text{nm}$) [42]. Σε κάποια πειράματα [42] βρέθηκε να είναι πιο ασύμμετρη, ενώ σε άλλα λιγότερο. Τα αποτελέσματα δείχνουν, ότι η μεταβολή αυτή μπορεί να οφείλεται στον τρόπο στοίβαξης των στρωμάτων γραφενίου.



Σχήμα 2.15. Φάσματα Raman της κορυφής 2D της ABA (με κόκκινη γραμμή) και ABC (μαύρη γραμμή) στοίβαξης των στρωμάτων γραφενίου σε μήκος κύματος $\lambda=785\text{nm}$.

2.2 Οπτική μικροσκοπία

Η κύρια απαίτηση από ένα μικροσκόπιο δεν είναι μόνο να μεγεθύνει την εικόνα. Αυτό θα μπορούσε να γίνει π.χ. μεγεθύνοντας μια φωτογραφία. Όμως πέρα από κάποιο όριο δεν μπορούμε να μεγεθύνουμε μια φωτογραφία, χωρίς να χάσουμε σε ευκρίνεια. Συγκρίνοντας δύο μικροσκόπια, ένα τυπικό και ένα επιστημονικό μπορούμε να καταλάβουμε, ότι στην ίδια μεγέθυνση δεν έχουμε την ίδια εικόνα και το κόστος των δύο αυτών μικροσκοπίων διαφέρει αρκετά (500 φορές ακριβότερο). Ο λόγος είναι η καλύτερη ανάλυση (με τον όρο ανάλυση εννοούμε τη μικρότερη απόσταση που δύο διαφορετικά αντικείμενα απέχουν και ξεχωρίζουν μεταξύ τους) [43].

2.2.1 Γενικές αρχές μικροσκοπίας

Ως οπτικά ή φωτονικά αναφέρονται τα μικροσκόπια εκείνα, όπου χρησιμοποιούν το τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που είναι ορατό, δηλαδή από 380–760 nm. Ανάλογα με την διάταξη των φακών και τον τρόπο παρατήρησης, τα οπτικά μικροσκόπια διακρίνονται σε μικροσκόπια φωτεινού πεδίου, αντίθεσης φάσεως, μικροσκόπια σκοτεινού πεδίου, πολωτικά μικροσκόπια, μικροσκόπια αντίθεσης διαφορικής συμβολής, μικροσκόπια φθορισμού και άλλα.

Η μεγέθυνση ενός οπτικού μικροσκοπίου δίνεται από τον τύπο :

$$M=m_1 \cdot m_2 \quad (2.15)$$

όπου m_1 και m_2 είναι οι εγκάρσιες μεγεθύνσεις των δύο φακών, δηλαδή του προσοφθάλμιου και του αντικειμενικού. Οι μεγεθύνσεις m_1 και m_2 αναγράφονται από τον κατασκευαστή στα αντίστοιχα στοιχεία του μικροσκοπίου και με κατάλληλο συνδυασμό επιτυγχάνεται η επιθυμητή ολική μεγέθυνση. Επομένως, θα μπορούσαμε να πούμε, ότι βάζοντας δυνατότερους φακούς θα ήταν δυνατόν να πετύχουμε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις. Πράγματι με αυτό το σκεπτικό, θα βλέπαμε το δείγμα μας μεγαλύτερο, χωρίς όμως να έχουμε πιο μεγάλη ευκρίνεια της εικόνας (άδεια μεγέθυνση), όπως ακριβώς συμβαίνει όταν μεγεθύνουμε πολύ μια φωτογραφία, έτσι που να φαίνονται οι κόκκοι του film (pixel). Υπάρχει με άλλα λόγια, μία μέγιστη χρήσιμη μεγέθυνση, η οποία είναι συνάρτηση της διακριτικής ικανότητας του οργάνου, που ορίζεται ως ικανότητά του να διακρίνει δύο σημειακές φωτεινές πηγές, οι οποίες βρίσκονται πολύ κοντά η μία με την άλλη. Η διακριτική ικανότητα (d) ενός οπτικού συστήματος δίνεται από τον τύπο:

$$d = 0.61 \frac{\lambda}{n \cdot \sin \alpha} \quad (2.16)$$

όπου d είναι η διακριτική ικανότητα, 0.61 ένας σταθερός αριθμός, λ το μήκος κύματος του φωτός (ή της ακτινοβολίας) που χρησιμοποιούμε, n ο δείκτης διάθλασης του μέσου μεταξύ δείγματος και φακού και το α το μισό της γωνίας του φωτεινού κώνου που δέχεται ο φακός.

Η συνάρτηση $n \cdot \sin \alpha$ λέγεται και αριθμητικό άνοιγμα (A) του φακού και εξαρτάται αποκλειστικά από τη κατασκευή του φακού ($A = n \cdot \sin \alpha$). Εφόσον λοιπόν το φως, που χρησιμοποιούν τα οπτικά μικροσκόπια συνήθως έχει ένα μέσο μήκος κύματος $\lambda = 500$ nm και το αριθμητικό άνοιγμα (A) ενός πολύ καλού φακού είναι 1.6, τότε η διακριτική ικανότητα του οπτικού μικροσκοπίου δεν μπορεί να ξεπεράσει τα $d = 200$ nm = 0.2 μ m και η «χρήσιμη μεγέθυνση» περίπου την τιμή 1600X. Ένας πρόχειρος, πρακτικός τρόπος υπολογισμού της χρήσιμης μεγέθυνσης, που μπορεί να μας δώσει ένας αντικειμενικός φακός, δίνεται από τον τύπο: $\chi.μ. = 1000 \cdot A$. Ο τύπος λοιπόν (2.16) μας λέει, πως για να καλυτερέψουμε τη διακριτική ικανότητα θα πρέπει να μικρύνουμε το λ και να αυξήσουμε το A . Επειδή όμως, οι οπτικοί (γυάλινοι) φακοί, από πλευράς ποιότητας κατασκευής, είναι σχεδόν τέλειοι, το A δεν μπορεί να αυξηθεί άλλο. Έτσι, μας μένει μόνο το μήκος κύματος του φωτός (ή της ακτινοβολίας), το οποίο όμως όταν μικρύνει αρκετά, ξεφεύγουμε από την περιοχή της ορατής ακτινοβολίας. Κατά καιρούς γίνανε διάφορες προσπάθειες βελτίωσης της διακριτικής ικανότητας του μικροσκοπίου, χρησιμοποιώντας ακτινοβολίες με μήκος κύματος μικρότερο εκείνου του ορατού φωτός, με αποτέλεσμα την κατασκευή διαφόρων τύπων

μικροσκοπίων, όπως το υπεριώδες μικροσκόπιο, το μικροσκόπιο ακτινών X και άλλων μεταξύ των οποίων και το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο στις διάφορες παραλλαγές του. Στην πράξη, τα μικροσκόπια που συναντάμε συνήθως σε ένα εργαστήριο έχουν φακούς, που στην καλύτερη περίπτωση έχουν αριθμητικό άνοιγμα $A=1.4$. Οι φακοί με μεγαλύτερο αριθμητικό άνοιγμα ($A=1.6$) έχουν δύο μεγάλα μειονεκτήματα, τη πολύ υψηλή τιμή αγοράς, αλλά και το πολύ μικρό βάθος εστίασης, κάτι που τους κάνει ιδιαίτερα δύσχρηστους.

2.2.2 Ο μεγεθυντικός φακός - Απλό μικροσκόπιο

Ένας μεγεθυντικός φακός ή απλό μικροσκόπιο, είναι ένας συγκλίνων φακός σχετικά μικρής εστιακής απόστασης. Το αντικείμενο που παρατηρείται, τοποθετείται πολύ κοντά στο μάτι και η λειτουργία του μεγεθυντικού φακού είναι να σχηματίσει ένα φανταστικό είδωλο σε απόσταση ίση ή μεγαλύτερη από την ελάχιστη απόσταση ευκρινούς οράσεως (σχήμα 2.16), στην οποία το μάτι μπορεί να το παρατηρήσει άνετα.

Αν το αντικείμενο έχει μέγεθος H και παρατηρείται με γυμνό οφθαλμό (σχήμα 2.16α), θα φαίνεται ευκρινώς και όσο γίνεται μεγαλύτερο, θα βρίσκεται σε απόσταση ίση με την ελάχιστη απόσταση ευκρινούς οράσεως Δ . Σε αυτήν την περίπτωση, η γωνία που υποτείνει το αντικείμενο στο κέντρο του ματιού είναι περίπου ίση με:

$$\theta = \frac{H}{\Delta} \quad (2.17)$$

Αν τώρα ο φακός τοποθετηθεί πολύ κοντά στο μάτι και το αντικείμενο σε απόσταση s από αυτό, τέτοια ώστε να σχηματιστεί ένα είδωλο του αντικειμένου σε απόσταση ίση με Δ (Σχήμα 2.16β), το γωνιακό μέγεθος του ειδώλου θα είναι:

$$\theta' \approx \frac{h}{\Delta} = \frac{H}{s} \quad (2.18)$$

Η μεγέθυνση που επιτυγχάνεται με αυτόν τον τρόπο είναι:

$$M\Delta = \frac{\theta'}{\theta} = \frac{H/s}{H/\Delta} = \frac{\Delta}{s} \quad (2.19)$$

Όμως, σύμφωνα με τον τύπο των φακών, ισχύει η σχέση:

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{-\Delta} + \frac{1}{s} \quad (2.20)$$

και επομένως η μεγέθυνση που επιτυγχάνεται με τον μεγεθυντικό φακό είναι:

$$M\Delta = 1 + \frac{\Delta}{f} \quad (2.21)$$

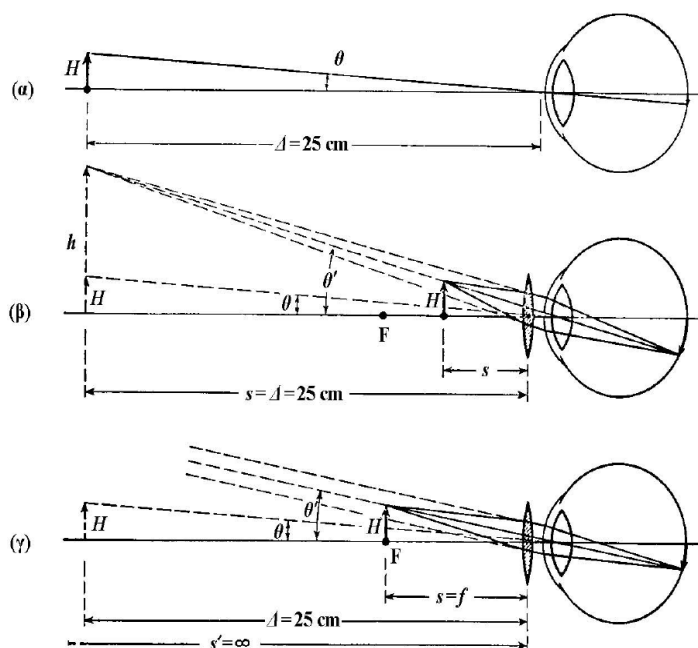
Βεβαίως, το είδωλο του παρατηρούμενου αντικειμένου μπορεί να σχηματιστεί σε οποιαδήποτε άλλη απόσταση από το μάτι, μεγαλύτερη από Δ . Στην άλλη ακραία περίπτωση, που το είδωλο σχηματίζεται σε άπειρη απόσταση από το μάτι (σχήμα 2.16γ), το αντικείμενο πρέπει να τοποθετηθεί στην εστία του φακού και τότε είναι. $\theta' \approx \frac{H}{f}$. Σε αυτή την περίπτωση, η γωνιακή μεγέθυνση που επιτυγχάνεται με τον φακό είναι:

$$M_{\infty} = \frac{\theta'}{\theta} = \frac{H/f}{H/\Delta} \quad \text{ή} \quad M_{\infty} = \frac{\Delta}{f} \quad (2.22)$$

Για άλλες αποστάσεις του ειδώλου από το μάτι, η μεγέθυνση M είναι:

$$\frac{\Delta}{f} < M < 1 + \frac{\Delta}{f} \quad (2.23)$$

Προφανώς, λόγω της εξάρτησης από την ελάχιστη απόσταση ευκρινούς οράσεως Δ , η μεγέθυνση και το όφελος, που προκύπτουν από τη χρήση του μεγεθυντικού φακού, εξαρτώνται από τον παρατηρητή. Για ένα άτομο με υπερμετρωπία, που κανονικά για να παρατηρήσει ένα αντικείμενο πρέπει να το τοποθετήσει σε μεγάλη απόσταση, η χρήση του φακού προσφέρει σημαντικότερο πλεονέκτημα από ότι για ένα άτομο που με γυμνό οφθαλμό μπορεί να παρατηρήσει το αντικείμενο από πολύ μικρότερη απόσταση.



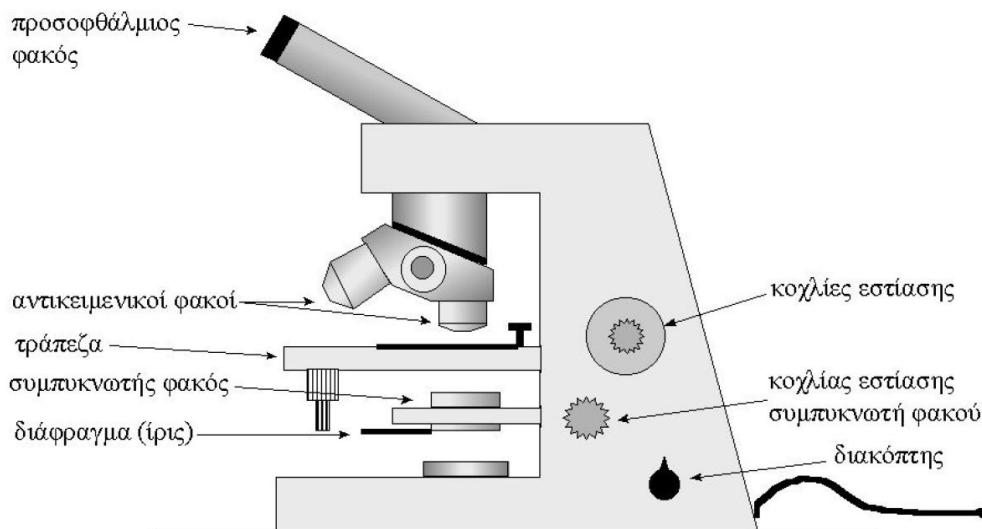
Σχήμα 2.16. Ο μεγεθυντικός φακός, ή απλό μικροσκόπιο.

2.2.3 Σύνθετο οπτικό μικροσκόπιο

Η πρόοδος της ηλεκτρονικής και των μικροϋπολογιστών δεν άφησε ανέπαφη και τη μικροσκοπία. Τα σύγχρονα μικροσκόπια διαθέτουν πλήθος αυτοματισμών και άλλων μηχανισμών, που κάνουν τα μικροσκόπια πιο εύκολα στη χρήση τους ακόμα και από άτομα χωρίς ειδικές γνώσεις. Η χρήση όμως αυτών των μικροσκοπίων περιορίζεται σχεδόν αποκλειστικά στην έρευνα και τη διάγνωση στην ιατρική, λόγω μεγάλου κόστους αγοράς και συντήρησης. Το *σύνθετο μικροσκόπιο* είναι ένα οπτικό όργανο, που χρησιμοποιείται για την παρατήρηση υπό μεγέθυνση αντικειμένων, που βρίσκονται κοντά στον παρατηρητή. Το παρατηρούμενο αντικείμενο τοποθετείται πολύ κοντά σε ένα συγκλίνοντα φακό πολύ μικρής εστιακής απόστασης (τον *αντικειμενικό* ή *αντοφθάλμιο φακό*), ο οποίος σχηματίζει ένα πραγματικό είδωλό του. Το είδωλο αυτό μεγεθύνεται από έναν άλλο συγκλίνοντα φακό (τον *προσοφθάλμιο φακό*), ο οποίος σχηματίζει ένα φανταστικό είδωλο σε μια απόσταση από το μάτι, που βρίσκεται ανάμεσα στην ελάχιστη και τη μέγιστη απόσταση ευκρινούς οράσεως.

2.2.4 Μέρη οπτικού μικροσκοπίου

Για τη σωστή χρήση των μικροσκοπίων είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε τα μέρη από τα οποία αποτελούνται [44-46]. Τα μέρη των μικροσκοπίων χωρίζονται σε μηχανικά και οπτικά μέρη (σχήμα 2.17).



Σχήμα 2.17. Τα τμήματα ενός σύγχρονου οπτικού μικροσκοπίου.

1. **Προσοφθάλμιος φακός**, τοποθετημένος στο πάνω μέρος του σωλήνα. Υπάρχουν τέσσερις τύποι: Huygens, Ramsden, Kellner και αντισταθμιστικοί (compensating). Οι τελευταίοι είναι και οι πιο σύγχρονοι και επιτρέπουν την παρατήρηση χωρίς το μάτι να είναι σε επαφή με φακό. Ο χαραγμένος αριθμός π.χ. 10X δείχνει τη μεγέθυνση του φακού, που αν τον πολλαπλασιάσουμε με τη μεγέθυνση του αντικειμενικού φακού μας δίνει την τελική μεγέθυνση του μικροσκοπίου. Σε όλους σχεδόν τους προσοφθάλμιους φακούς υπάρχει δυνατότητα τοποθέτησης κλίμακας μέτρησης μέσα στο φακό. Ο σωλήνας στην κορυφή του οποίου βρίσκεται ο προσοφθάλμιος φακός (κατακόρυφος στα παλιότερα μικροσκόπια και υπό γωνία στα πιο σύγχρονα), μπορεί να είναι μονός στα μονοφθάλμια μικροσκόπια και διπλός στα διοφθάλμια για πιο άνετη (όχι στερεοσκοπική) παρατήρηση. Ο σωλήνας συνήθως μπορεί να αφαιρεθεί για να τοποθετηθεί σωλήνας άλλου τύπου π.χ. σωλήνας με υποδοχή για φωτογραφική μηχανή video camera κλπ, ή να περιστραφεί για χρήση του μικροσκοπίου από εμπρός ή από πίσω.

2. **Περιστρεφόμενη κεφαλή με τους αντικειμενικούς φακούς**. Συνήθως έχει θέσεις για 3 - 6 φακούς. Σε ορισμένα ερευνητικά μικροσκόπια, η περιστρεφόμενη κεφαλή μπορεί να αφαιρεθεί εύκολα και να αντικατασταθεί με άλλη που έχει διαφορετικό set φακών. Έτσι, σχετικά εύκολα μπορεί το μικροσκόπιο να μετατραπεί σε αντίθετης φάσης φθορισμού κλπ.

3. Η **τράπεζα του μικροσκοπίου** μπορεί να είναι τετράγωνη, σταθερή ή στρογγυλή περιστρεφόμενη (για πολωτικά μικροσκόπια) και με σύστημα μικρομετρικών κοχλίων για τη μετακίνηση του δείγματος. Το υλικό κατασκευής της τράπεζας είναι συνήθως κάποιο μέταλλο, ενώ σε κάποια σύγχρονα μικροσκόπια μπορεί να είναι κεραμικό, που είναι ανθεκτικό σε διάφορες διαβρωτικές ουσίες. Σε ορισμένα μικροσκόπια υπάρχει μηχανισμός αυτόματης μετακίνησης της αντικειμενοφόρου πλάκας, με δυνατότητα συστηματικής σάρωσής της ή και ακόμα με τη δυνατότητα εναλλαγής αντικειμενοφόρων πλακών. Τα συστήματα αυτά είναι ιδιαίτερα χρήσιμα σε αυτοματοποιημένες αιματολογικές και κυτταρολογικές εξετάσεις και βιοψίες. Στην παρούσα εργασία, η χρήση ενός τέτοιου συστήματος σε συνδυασμό με την φασματοσκοπία Raman ήταν απαραίτητη για την διευκόλυνση της χαρτογράφησης (mapping) του γραφενίου.

4. **Μοχλός ρύθμισης της ίριδας (διαφράγματος).** Η ίριδα περιορίζει τον φωτεινό κώνο, που φωτίζει το παρασκεύασμα έτσι ώστε αυτό να δέχεται τις ακτίνες που δεν προέρχονται από περίθλαση ή διάθλαση. Η ίριδα δεν πρέπει ποτέ να χρησιμοποιείται για την αύξηση ή ελάττωση της φωτεινής έντασης. Η ρύθμισή της είναι πολύ σημαντική κυρίως όταν πρόκειται να φωτογραφίσουμε το δείγμα. Ο τρόπος ρύθμισης διαφέρει από κατασκευαστή σε κατασκευαστή και θα πρέπει πάντα να συμβουλευόμαστε τις οδηγίες χρήσης του οργάνου.

5. **Συγκεντρωτής (ή συμπτυνωτής) φακός.** Σκοπός του εξαρτήματος αυτού είναι η εστίαση της φωτεινής πηγής στο επίπεδο του δείγματος. Η κακή ρύθμιση του συμπτυνωτή έχει σαν αποτέλεσμα τον μεγάλο περιορισμό της διακριτικής ικανότητας του οργάνου. Για συνεχή παρατήρηση σε χαμηλή μεγέθυνση (π.χ. 4X ή 10X), ο φακός αυτός μπορεί να αφαιρεθεί.

6. **Κουμπί εστίασης** (μεγάλο εξωτερικό για αδρή εστίαση και μικρό στο κέντρο για λεπτή). Σε πολλά μικροσκόπια υπάρχουν ξεχωριστά αυτοί οι δυο κοχλίες. Η κλίμακα που είναι χαραγμένη στο μικρομετρικό κοχλία εστίασης, μας δείχνει την κατακόρυφη μετακίνηση του αντικειμενικού φακού και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση του ύψους (βάθους) ενός δείγματος.

7. **Βάση μικροσκοπίου με (συνήθως) ενσωματωμένο σύστημα φωτισμού.** Στα περισσότερα μικροσκόπια σήμερα υπάρχει ρεοστάτης για τη ρύθμιση της έντασης του φωτός. Προσοχή όμως, γιατί αλλάζοντας τη φωτεινή ένταση με αυτόν τον τρόπο αλλάζουν και τα μήκη κύματος που απαρτίζουν το φως. Αυτό δεν επηρεάζει την απλή παρατήρηση ή την ασπρόμαυρη φωτογράφιση, επηρεάζει όμως σημαντικά την έγχρωμη φωτογράφιση. Στην τελευταία περίπτωση, χρησιμοποιούμε τον φωτισμό στη μέγιστη ένταση και για τον περιορισμό της φωτεινής έντασης χρησιμοποιούμε ουδέτερα φίλτρα.

2.2.5 Χαρακτηριστικά αντικειμενικών φακών

Τα χαρακτηριστικά των αντικειμενικών φακών είναι η μεγέθυνση, το αριθμητικό άνοιγμα, η ελεύθερη απόσταση εργασίας, το βάθος εστίασης και η διακριτική ικανότητα. Ειδικότερα έχουμε:

1. **Μεγέθυνση:** ονομάζεται η τάξη μεγέθους, με την οποία η παρατηρούμενη εικόνα μεγεθύνεται, καθώς το φως περνά από τον αντικειμενικό φακό. Ανάλογα με το είδος της έρευνας μπορούν να χρησιμοποιηθούν φακοί διαφόρων μεγεθύνσεων. Η μεγέθυνση αναγράφεται στην πλευρά του φακού και τα τυπικά μεγέθη της είναι 5X, 10X μέχρι 125X.

2. **Αριθμητικό άνοιγμα:** ονομάζεται το μέτρο της διακριτικής ικανότητας και καθορίζει το βάθος εστίασης και το εύρος της χρησιμότητας της μεγέθυνσης. Μαθηματικά εκφράζεται από την παρακάτω σχέση:

$$AA = n \cdot \eta\mu\varphi \quad (2.24)$$

όπου n = δείκτης διάθλασης του μέσου μεταξύ τομής (δοκιμίου) – φακού και $\Phi = \frac{1}{2}$ του γωνιακού ανοίγματος του φακού. Η τιμή του αριθμητικού ανοίγματος του φακού, η οποία κυμαίνεται ποσοτικά μεταξύ 0.04 και 1.4, αναγράφεται στην πλευρά του φακού.

3. **Ελεύθερη απόσταση εργασίας:** είναι η απόσταση μεταξύ της επιφάνειας του δοκιμίου και της επιφάνειας του φακού σε θέση εστίασεως και είναι αντιστρόφως ανάλογη της μεγέθυνσης και του αριθμητικού ανοίγματος του φακού.

4. **Βάθος εστίασης:** είναι η περιοχή πριν και μετά τη θέση εστίασεως, μέσα στην οποία το είδωλο είναι ακόμα σαφές. Το βάθος εστίασεως είναι αντιστρόφως ανάλογο της μεγέθυνσης και του αριθμητικού ανοίγματος του φακού.

5. **Διακριτική ικανότητα:** είναι η μικρότερη απόσταση, που μπορούν να έχουν δύο σημεία του παρατηρούμενου αντικειμένου, τα οποία διακρίνονται με το μάτι. Αξίζει να σημειωθεί, ότι η μέγιστη διακριτική ικανότητα του ματιού είναι 0.3 χιλιοστά, όταν η παρατήρηση του αντικειμένου γίνεται από απόσταση 25 εκατοστών (απόσταση ευκρινούς όρασης). Η μαθηματική σχέση, από την οποία υπολογίζεται η διακριτική ικανότητα του μικροσκοπίου είναι:

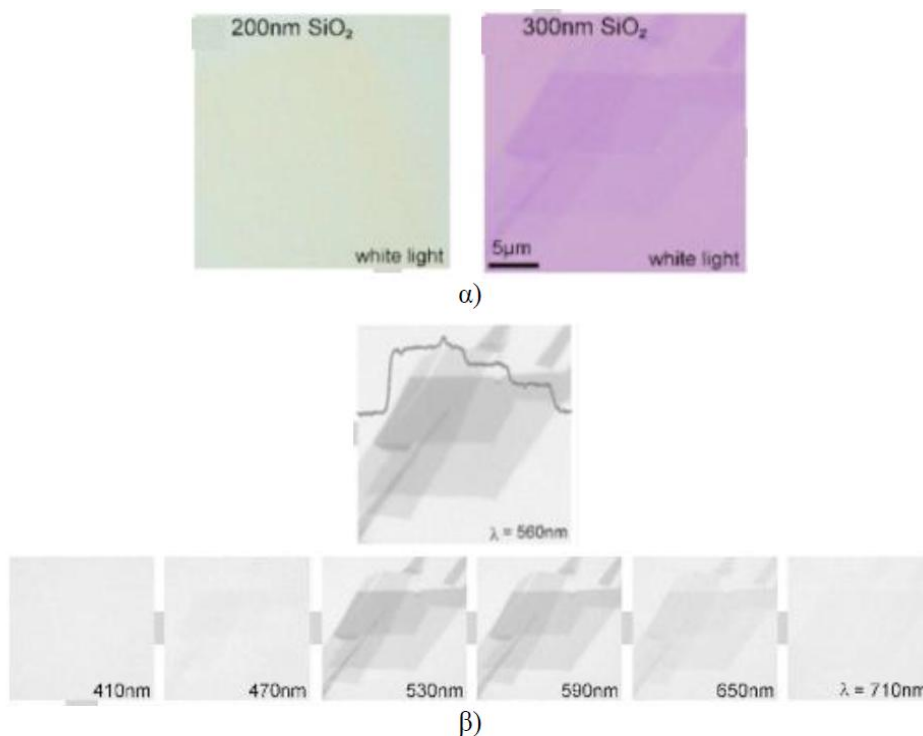
$$D = \frac{\lambda}{2n \frac{\eta \mu \alpha}{2}} \quad (2.25)$$

Όπου λ είναι το μήκος κύματος, n είναι ο δείκτης διάθλασης (η τιμή του για τον αέρα είναι $n=1$) και α είναι η γωνία πρόσπτωσης του φωτός.

6. Μέγιστη διακριτική ικανότητα: είναι η μέγιστη ικανότητα ενός μικροσκοπίου, προκειμένου να παρατηρήσουμε αντικείμενα στον αέρα με χρήση λευκού φωτός ($\lambda=6000^\circ\text{A}$).

2.2.6 Οπτική παρατήρηση του γραφενίου

Στο προηγούμενο κεφάλαιο (παράγραφος 1.5.1) αναφερθήκαμε στη παρασκευή του γραφενίου με τη μέθοδο της μηχανικής αποφλοιώσης. Μετά την επικόλληση – αποκόλληση της ταινίας σε υπόστρωμα Si/SiO₂, η επίπονη διαδικασία του εντοπισμού των περιοχών, που περιέχουν γραφένιο, γίνεται μέσω της οπτικής παρατήρησης.



Σχήμα 2.18. α) Οπτική παρατήρηση n -LG πάνω σε υπόστρωμα Si/SiO₂ πάχους 300 nm και 200 nm και β) η χρήση κατάλληλων φίλτρων στο οπτικό μικροσκόπιο αυξάνει το οπτικό contrast, παρέχοντας έτσι τη δυνατότητα του προσδιορισμού του αριθμού των στρώσεων, n [13, 47].

Η οπτική παρατήρηση χρησιμοποιώντας λευκό φως εξαρτάται από το πάχος του SiO₂, το οποίο πρέπει να είναι περίπου 300 nm για να έχουμε τη μέγιστη οπτική αντίθεση (σχήμα 2.18α) [13, 47]. Επίσης, η χρήση κατάλληλων φίλτρων στο οπτικό μικροσκόπιο αυξάνει την οπτική αντίθεση, παρέχοντας τη δυνατότητα να προσδιοριστεί ο αριθμός των στρώσεων, n (σχήμα 2.18β). Επιπλέον, οι οπτικές μετρήσεις σε n -LG έδειξαν, ότι ένα φύλλο γραφενίου απορροφά μόνο το 2.3% του λευκού φωτός και καθώς αυξάνεται ο αριθμός των στρώσεων n , το ποσοστό αυξάνεται [13, 47]. Η αύξηση αυτή βοηθάει στην οπτική παρατήρηση των n -LG, αλλά παρόλα αυτά ο ακριβής προσδιορισμός του αριθμού των στρώσεων n με βάση την οπτική αντίθεση δεν ενδείκνυται. Η χρήση της Φασματοσκοπίας Raman αποτελεί ίσως το μοναδικό μη καταστροφικό και γρήγορο μέσο καταμέτρησης των στρώσεων n , για την οποία γίνεται εκτενής λόγος στη συνέχεια της εργασίας [34, 39, 48, 49].

2.3 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (Atomic Force Microscopy)

2.3.1 Εισαγωγή

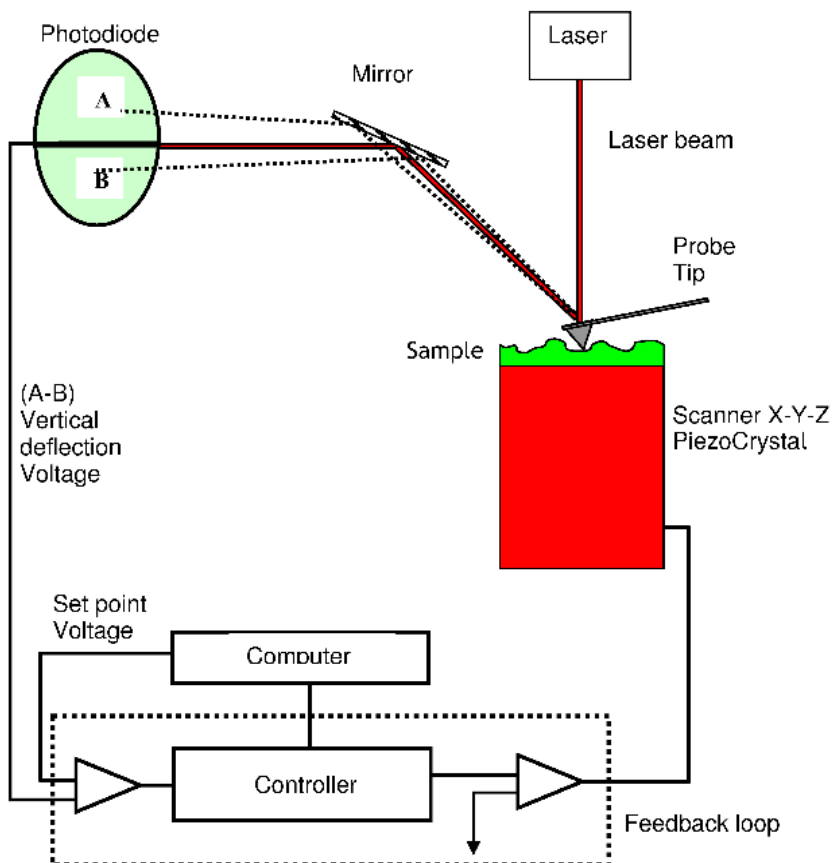
Μια παραλλαγή και εξέλιξη της μικροσκοπίας σάρωσης ακίδας STM (Scanning tunneling microscope) είναι η μικροσκοπία ατομικής δύναμης AFM (Atomic Force Microscopy). Αυτή δεν εξαρτάται από το φαινόμενο σήραγγας, όπως το STM, αλλά η αρχή σύλληψης της περιλαμβάνει τη χρήση του STM για να λάβει πληροφορίες από τις ατομικές δυνάμεις. Το μικροσκόπιο AFM αναπτύχθηκε το 1986 από τους G. Binnig και H. Rohrer. Στην αρχική του μορφή το AFM χρησιμοποιούσε το STM, ούτως ώστε να παρατηρεί τις μικρές αποκλίσεις ενός πολύ μικρού αγωγίμου προβόλου (Cantilever), το οποίο κατέληγε σε μια ακίδα που ήταν σε επαφή με την υπό μελέτη επιφάνεια. Έτσι μεταβολές στις ατομικές δυνάμεις, που προέκυπταν ανάμεσα στην ακίδα και στην επιφάνεια, μπορούσαν να μετασχηματιστούν σε ισοδύναμα ρεύματα σήραγγας ανάμεσα στην ακίδα του προβόλου και στην ακίδα του STM [50].

2.3.2 Αρχή λειτουργίας του AFM

Στην πράξη μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε μικροσκοπία είτε σταθερής, είτε μεταβλητής δύναμης. Στην πρώτη περίπτωση, το κύκλωμα ανάδρασης (σχήμα 2.19) ρυθμίζει τη z θέση του δείγματος, ούτως ώστε να μένει η απόκλιση (ή τη δύναμη) του προβόλου σταθερή, καθώς σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος κατά τις διευθύνσεις x, y . Η τάση ανάδρασης κατά τη διεύθυνση z παριστάνεται σαν συνάρτηση της θέσης x, y με τη βοήθεια υπολογιστή και έτσι έχουμε ως αποτέλεσμα ένα διάγραμμα σταθερής δύναμης, που ισοδυναμεί με απεικόνιση της επιφάνειας του δείγματος. Στην δεύτερη περίπτωση για την απεικόνιση μεταβλητής δύναμης, ο πιεζοκρυστάλλος στο δείγμα χρησιμοποιείται για να κάνει επαφή με το πρόβολο. Ο πιεζοκρυστάλλος σήραγγας, που ελέγχεται από κύκλωμα ανάδρασης, χρησιμοποιείται για να μετρά την απόκλιση του προβόλου, καθώς κινείται πάνω-κάτω ακολουθώντας την τοπογραφία της υπό μελέτη επιφάνειας. Το AFM έχει ένα πολύ σπουδαίο πλεονέκτημα σε σχέση με το STM: Μπορεί να δει την επιφάνεια όλων των υλικών μονωτών και αγωγών (μέταλλα, ημιαγωγούς, κεραμικά, πολυμερή, βιολογικά δείγματα), ενώ το STM περιορίζεται σε αγωγούς και ημιαγωγούς. Επίσης, με τη βοήθεια μαγνητικών ακίδων μπορεί κανείς να δει σιδηρομαγνητικές περιοχές από μαγνητικά υλικά, εκμεταλλευόμενος τις διπολικές δυνάμεις των μαγνητικών πεδίων γύρω από την ύλη. Σύγχρονες διατάξεις μικροσκοπίων AFM έχουν διακριτική ικανότητα 0,02nm και μπορούν να ανιχνεύσουν δυνάμεις μέχρι 1nN. Έτσι η μικροσκοπία αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την εκτέλεση πειραμάτων νανοσκληρομέτρησης. Τέλος, αντίθετα με τις παλιές διατάξεις AFM, σύγχρονα τέτοια μικροσκόπια δεν χρειάζονται την χρήση βοηθητικού STM για την κίνηση του προβόλου, η οποία μπορεί να επιτευχθεί με συμβολομετρία, ανίχνευση χωρητικότητας, οπτικά ευαίσθητες διατάξεις με οπτικές ίνες κλπ [51]. Η διαδικασία για την λήψη της τοπογραφίας με το AFM φαίνεται στο σχήμα 2.19 και μπορεί να περιγραφεί με τα παρακάτω βήματα:

1. Καθώς η ακίδα σαρώνει το δείγμα, λόγω των ανωμαλιών στην επιφάνεια, ασκούνται διαφορετικές δυνάμεις που αναγκάζουν τον πρόβολο (cantilever) να λυγίζει.
2. Μια δέσμη Laser ανακλάται στο πίσω μέρος του προβόλου καταλήγοντας σε μια φωτοδίοδο (σχήμα 2.19). Οι αποκλίσεις της ακίδας (λόγω της τοπογραφίας) ανιχνεύονται και καταγράφονται υπό μορφή τάσης στην έξοδο της φωτοδίοδου. Η δύναμη μεταξύ ακίδας και δείγματος καθορίζεται από την τάση στη φωτοδίοδο.
3. Αρχικά προεπιλέγεται μια τάση (set point), της οποίας η τιμή μεταβάλλεται, εξαιτίας του ανάγλυφου της επιφάνειας κατά την διάρκεια της σάρωσης. Είναι απαραίτητο να επισημάνουμε, ότι η τάση (άρα και η δύναμη μεταξύ δείγματος-ακίδας) πρέπει να διατηρείται σταθερή, προκειμένου να ληφθεί η τοπογραφία της επιφάνειας.

4. Στη συνέχεια η τάση οδηγείται σε έναν ελεγκτή (controller), όπου υπάρχει η δυνατότητα μέσω ενός H/Y να μεταβληθεί. Ο ελεγκτής επικοινωνεί με τον scanner επιβάλλοντάς του να ανέβει ή να κατέβει, ώστε η εν λόγω τάση άρα και δύναμη μεταξύ ακίδας δείγματος να παραμένει σταθερή.



Σχήμα 2.19. Σχηματικό διάγραμμα της αρχής λειτουργίας της μικροσκοπίας AFM [51].

5. Με απλά λόγια, ο πιεζοκρυστάλλος "αντιλαμβάνεται" μέσω του κυκλώματος ανάδρασης, την μετατόπιση της δέσμης του Laser στη φωτοδίοδο και μετακινείται ανάλογα κατά z, ώστε να επαναφέρει την δέσμη στην αρχική της θέση (set point). Έτσι σταθεροποιείται και η δύναμη ακίδας-δείγματος.

6. Η μετατόπιση του πιεζοκρυστάλλου κατά z στην θέση (x,y), καταγράφεται από H/Y και λαμβάνεται η τοπογραφία της επιφάνειας του δείγματος.

Στο σχήμα 2.20 παρουσιάζεται η διάταξη AFM, που χρησιμοποιήσαμε, η οποία βρίσκεται στο τμήμα Επιστήμης των Υλικών (Πανεπιστημίου Πατρών). Στην παρούσα εργασία με την βοήθεια του Δρ. Ε. Καρούτσου, υπεύθυνου του συστήματος AFM, λάβαμε τις φωτογραφίες από το AFM. Περισσότερες πληροφορίες για το AFM περιλαμβάνονται στον ιστότοπο του Τμήματος Επιστήμης των Υλικών (πανεπιστήμιο Πατρών).



Σχήμα 2.20. Μικροσκόπιο ατομικής δύναμης, που βρίσκεται στο Τμήμα Επιστήμης των Υλικών (πανεπιστήμιο Πατρών).

2.4 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS)

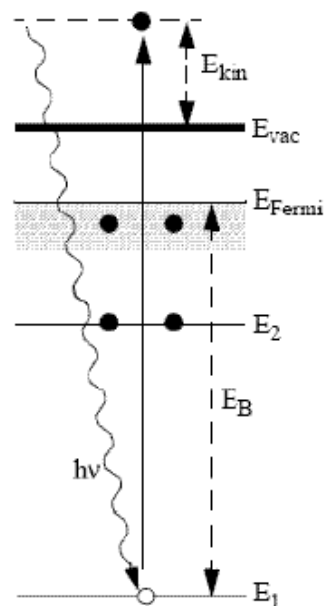
2.4.1 Γενικές αρχές της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες X

Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες-X στηρίζεται στο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, το οποίο ανακάλυψε πρώτος ο Hertz, αλλά ο Einstein διατύπωσε την επιτυχή θεωρία της ερμηνείας του το 1905. Σύμφωνα με το φαινόμενο αυτό, όταν σε ένα υλικό προσπίπτει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, εκπέμπονται ηλεκτρόνια. Τα φωτόνια αλληλεπιδρούν με τα ηλεκτρόνια του υλικού, μεταφέροντας την ενέργειά τους $h\nu$ και διεγείρουν ένα ηλεκτρόνιο από μια κατειλημμένη στάθμη σε μια μη-κατειλημμένη κατάσταση. Εάν η ενέργεια διέγερσης $h\nu$ είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια σύνδεσης του ηλεκτρονίου στο άτομο, τότε το ηλεκτρόνιο θα διαφύγει από το σύστημα με συγκεκριμένη κινητική ενέργεια.

Τη δεκαετία του 1960 η ερευνητική ομάδα του Siegbahn ανέπτυξε μια τεχνική, που βασίζεται στο φαινόμενο αυτό και είναι δυνατόν να δώσει πληροφορίες για ενεργειακές καταστάσεις, με ενεργειακό διαχωρισμό μικρότερο από 1eV, επιτυγχάνοντας έτσι το διαχωρισμό των ατόμων, ανάλογα με τη χημική τους κατάσταση. Η τεχνική αυτή ονομάζεται φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες-X (XPS). Η διαδικασία XPS είναι απλή και φαίνεται στο σχήμα 2.21. Ένα φωτόνιο ενέργειας $h\nu$ διαπερνά την επιφάνεια και μεταφέρει την ενέργειά του σε ένα ηλεκτρόνιο, με ενέργεια σύνδεσης E_1 . Το ηλεκτρόνιο αφήνει το στερεό με κινητική ενέργεια:

$$E_{KIN} = h\nu - E_B \quad (2.26)$$

Σε πρώτη προσέγγιση, η κατανομή των φωτοηλεκτρονίων αντιστοιχεί στην ηλεκτρονιακή κατανομή των ηλεκτρονίων στο στερεό. Στη πραγματικότητα η εικόνα αυτή είναι πιο περίπλοκη, κυρίως γιατί ηλεκτρόνια από διαφορετικές ενεργειακές στάθμες



Σχήμα 2.21 Η διαδικασία της φωτοεκπομπής

έχουν διαφορετική πιθανότητα να πάρουν την ενέργεια των φωτονίων και να διαφύγουν από το στερεό. Επίσης, φαινόμενα τελικής κατάστασης, (που συμβαίνουν μετά τον φωτοϊονισμό), όπως διεγέρσεις πλασμονίων, περιπλέκουν περισσότερο την εικόνα.

Μετά την εξαγωγή τους από το στερεό, τα ηλεκτρόνια συλλέγονται σε ενεργειακό αναλύτη, όπου καταγράφεται ο αριθμός τους ως συνάρτηση της κινητικής τους ενέργειας. Στη σχέση 2.26 η κινητική ενέργεια είναι η ενέργεια, που έχει το ηλεκτρόνιο τη στιγμή που καταγράφεται από τον ανιχνευτή. Δεδομένου ότι το δείγμα, η πηγή παραγωγής ακτινοβολίας και ο ανιχνευτής βρίσκονται σε περιβάλλον υπερυψηλού κενού, όταν το ηλεκτρόνιο εγκαταλείπει το στερεό δεν υφίσταται απώλειες ενέργειας, λόγω κρούσεων με μόρια. Επομένως η κινητική του ενέργεια είναι αυτή, που έχει τη στιγμή που εγκαταλείπει το υλικό. Η κινητική ενέργεια μετريέται με βάση το επίπεδο Fermi του αναλύτη. Το δείγμα και ο ενεργειακός αναλύτης βρίσκονται σε ηλεκτρική επαφή, έτσι ώστε τα επίπεδα Fermi να ευθυγραμμίζονται. Τα ηλεκτρόνια, που βγαίνουν από την επιφάνεια του δείγματος, έχουν ενέργεια που δίνεται από τη σχέση 2.26.

Τελικά, από την κινητική ενέργεια υπολογίζουμε κατευθείαν την ενέργεια σύνδεσης του ηλεκτρονίου στο στερεό. Το μέσο βάθος από το οποίο προέρχονται ηλεκτρόνια, τα οποία δεν έχουν χάσει ενέργεια, ορίζεται ως μη ελαστική μέση ελεύθερη διαδρομή λ και είναι ένα μέγεθος, που χαρακτηρίζει την πιθανότητα μη ελαστικής σκέδασης και εξαρτάται από τη κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων. Σύμφωνα με τη γενικευμένη καμπύλη, που δείχνει την εξάρτηση της μη ελαστικής μέσης ελεύθερης διαδρομής από τη κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων, (που είναι ανεξάρτητη από το υλικό) για ενέργειες μεταξύ 10eV και 1500eV, η μη ελαστική μέση ελεύθερη διαδρομή είναι από 0.3nm μέχρι 2nm (1 έως 6 στρώματα). Χρησιμοποιώντας το χαρακτηριστικό λ για το προς μελέτη υλικό, μπορούμε να ορίσουμε το βάθος ανάλυσης της τεχνικής XPS που χρησιμοποιούμε.

Η μη ελαστική μέση ελεύθερη διαδρομή των ηλεκτρονίων στις επιφανειακά ευαίσθητες τεχνικές κυμαίνεται γενικά από 1–4 nm [52], γεγονός που καθιστά το βάθος ανάλυσης σε κάθε περίπτωση μικρότερο από 12 nm. Δηλαδή οι πληροφορίες που παίρνουμε, προέρχονται από τα πρώτα ατομικά στρώματα του στερεού και όχι από τον κύριο όγκο του (bulk). Για τον λόγο αυτό, η τεχνική XPS είναι επιφανειακά ευαίσθητη.

2.4.2 Φαινόμενα αρχικής κατάστασης

Με τον όρο αυτό εννοούμε φαινόμενα, που σχετίζονται με τη κατάσταση του ατόμου πριν τον φωτοϊονισμό. Εάν η κατάσταση οξείδωσης του ατόμου, στην αρχική του κατάσταση, αλλάζει εξαιτίας σχηματισμού χημικού δεσμού, τότε η ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων θα μεταβληθεί. Η διαφορά στην ενέργεια σύνδεσης ονομάζεται χημική μετατόπιση. Σε μια πρώτη προσέγγιση, όλα τα ηλεκτρόνια "καρδιάς" (εσωτερικά) του στοιχείου υφίστανται την ίδια χημική μετατόπιση. Για παράδειγμα, εάν αυξηθεί η οξειδωτική κατάσταση ενός ατόμου, η ενέργεια σύνδεσης των φωτοηλεκτρονίων, που εκπέμπονται από το στερεό θα αυξηθεί. Έτσι, η ενέργεια σύνδεσης των φωτοηλεκτρονίων από την ενεργειακή στάθμη 1s του άνθρακα αυξάνεται, καθώς τα άτομα οξυγόνου που συνδέονται με τον άνθρακα αυξάνονται ($C-C < C-O < C=O < O-C=O < O-(C=O)O-$). Η εξήγηση είναι, ότι καθώς ο αριθμός των ατόμων οξυγόνου που συνδέονται με το άνθρακα αυξάνεται, ο άνθρακας φορτίζεται περισσότερο θετικά με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων.

2.4.3 Φαινόμενα τελικής κατάστασης

Με τον όρο αυτό εννοούμε φαινόμενα, που συμβαίνουν στο άτομο ακριβώς μετά τον φωτοϊονισμό. Ένα βασικό φαινόμενο τελικής κατάστασης, το οποίο λαμβάνει χώρα με το φωτοϊονισμό, είναι ο διαχωρισμός τροχιακής στροφορμής και στροφορμής του spin. Οι κορυφές, που αντιστοιχούν σε ενεργειακά επίπεδα με αριθμό κβαντικής στροφορμής $l > 1$, δηλαδή εκτός του τροχιακού 1s, εμφανίζονται ως διπλέτες. Αυτό οφείλεται στην αλληλεπίδραση της τροχιακής στροφορμής (l) και της ιδιοστροφορμής του spin (s) του ηλεκτρονίου. Μετά τη φωτοεκπομπή από μια συμπληρωμένη στοιβάδα, το εναπομείνον (αζευγάρωτο) ηλεκτρόνιο έχει δυο πιθανότητες προσανατολισμού. Μια με "spin πάνω" και μια με "spin κάτω". Η αλληλεπίδραση λοιπόν της τροχιακής στροφορμής ($l=1,2,3.../ p,d,f$ τροχιακό) και της

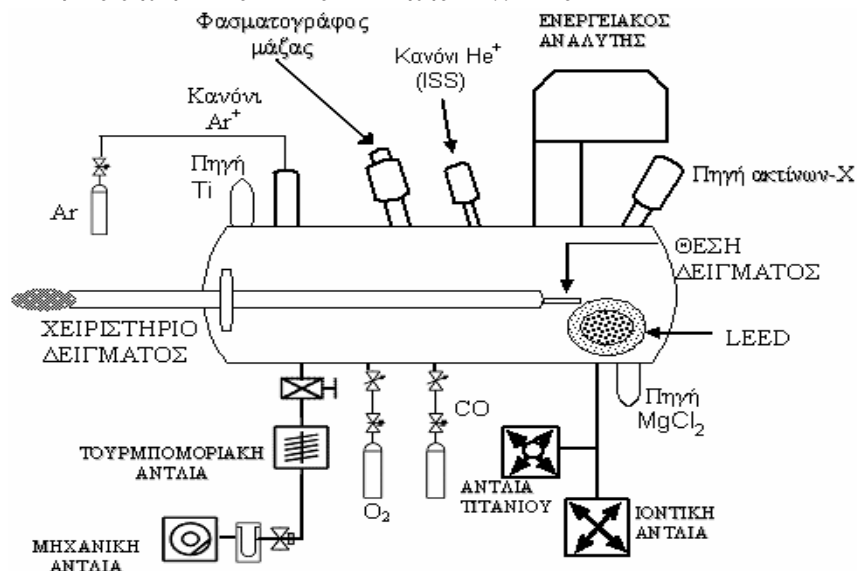
στροφορμής του spin οδηγεί σε διαχωρισμό της αρχικής κατάστασης σε δυο καταστάσεις με διαφορετική ενέργεια.

Η εμφάνιση δορυφορικών κορυφών (shake up/off) είναι επίσης αποτέλεσμα φαινομένων τελικής κατάστασης. Οι πρώτες εμφανίζονται, όταν κατά την εξαγωγή των φωτοηλεκτρονίων από το στερεό χάνεται μέρος της ενέργειας τους για να διεγερθούν ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους σε ένα υψηλότερο μη κατειλημμένο τροχιακό. Αυτές οι κορυφές εντοπίζονται σε μεγαλύτερες ενέργειες σύνδεσης από τις κύριες φωτοκορυφές. Μάλιστα αυτός ο διαχωρισμός μπορεί να φτάσει ακόμα και τα 15 eV. Οι shake off κορυφές εμφανίζονται, όταν κατά την εξαγωγή των φωτοηλεκτρονίων από το στερεό χάνεται μέρος της ενέργειας τους για να διεγερθούν ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους σε ελεύθερες συνεχείς καταστάσεις. Και σε αυτήν την περίπτωση, οι κορυφές shake off εμφανίζονται σε μεγαλύτερες ενέργειες σύνδεσης από την κύρια φωτοκορυφή, όμως δεν είναι τόσο διακριτές όσο οι shake up.

Επίσης οι διεγέρσεις πλασμονίων αποτελούν φαινόμενα τελικής κατάστασης. Κατά τη φωτοεκπομπή υπάρχει πιθανότητα να συμβεί συλλογική ταλάντωση στη "θάλασσα" των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας. Τα φωτοηλεκτρόνια, που είναι υπεύθυνα για αυτήν τη διέγερση, χάνουν μέρος της ενέργειας τους οπότε εμφανίζονται κορυφές σε υψηλότερες ενέργειες σύνδεσης. Αυτό το φαινόμενο παρατηρείται μόνο στα μέταλλα.

2.4.4 Περιγραφή της πειραματικής διάταξης XPS

Η πειραματική διάταξη του συστήματος υπερυψηλού κενού (UHV), που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία (σχήμα 2.22), αποτελείται από δύο θαλάμους υπερυψηλού κενού και ειδική διάταξη ταχείας εισαγωγής του δείγματος από ατμοσφαιρική πίεση στο υπερυψηλό κενό. Το δείγμα τοποθετείται σε ειδική θέση (επίπεδη πλάκα από ανοξείδωτο χάλυβα), η οποία είναι τμήμα κυλινδρικής ράβδου από ανοξείδωτο χάλυβα. Η ράβδος έχει την δυνατότητα κίνησης προς την διεύθυνση x, ενώ πάνω σε αυτή υπάρχουν συνολικά τρεις ξεχωριστές θέσεις υποδοχής δείγματος.



Σχήμα 2.22. Σχηματική απεικόνιση του συστήματος υπερυψηλού κενού (UHV).

Η κίνηση της ράβδου γίνεται πάνω σε μια σειρά από παρεμβάσματα, τα οποία εφαρμόζουν τέλεια στην επιφάνεια της ράβδου, καθιστώντας την έτσι φραγή για την είσοδο και έξοδο κάθε θαλάμου, απομονώνοντας με αυτό τον τρόπο τους θαλάμους μεταξύ τους. Το δείγμα μπορούσε να θερμανθεί μέχρι τους ~800°C από ωμική αντίσταση, η οποία ήταν τοποθετημένη στο εσωτερικό της πλάκας στήριξης, ακριβώς κάτω από το δείγμα. Το δείγμα στερεώνεται πάνω στην πλάκα και σταδιακά εισάγεται από την ατμόσφαιρα στους διάφορους θαλάμους της συσκευής. Ο πρώτος θάλαμος, στον οποίο εισέρχεται το δείγμα (Θάλαμος Ταχείας Εισαγωγής Δείγματος), αντλείται από μηχανική αντλία και έχει πίεση ~1×10⁻³ mbar. Στο θάλαμο αυτό υπάρχει η δυνατότητα να εισαχθούν αέρια, χωρίς να μεταβληθεί η πίεση στους

υπόλοιπους θαλάμους της συσκευής. Ο αμέσως επόμενος θάλαμος (Θάλαμος Προπαρασκευής) αντλείται από σύστημα τουρμπομοριακής και μηχανικής αντλίας και έχει βασική πίεση $<1 \times 10^{-9}$ mbar. Στο θάλαμο αυτό είναι εγκατεστημένο «κανόνι» ιόντων, που χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό του δείγματος, βαλβίδες εισαγωγής αερίων, καθώς και οι πηγές εξάχνωσης διαφόρων υλικών. Τέλος, ο τελευταίος θάλαμος (Θάλαμος Ανάλυσης) αντλείται ξεχωριστά μέσω δεύτερης τουρμπομοριακής αντλίας σε σειρά με μηχανική αντλία, ενώ η βασική πίεση σε αυτόν είναι της τάξεως των $5-10 \times 10^{-10}$ mbar. Στο θάλαμο αυτό υπάρχει εγκατεστημένη η οργανολογία για τις τεχνικές XPS, AES και UPS, καθώς επίσης και διάταξη μέτρησης μεταβολών του δυναμικού επαφής στην επιφάνεια (Kelvin Probe) [52].

2.5 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από υπεριώδη ακτινοβολία (UPS)

2.5.1 Εισαγωγή

Το 1971 οι Eastman και Cashion χρησιμοποίησαν για πρώτη φορά πηγές υπεριώδους ακτινοβολίας (UV), ως ακτινοβολία διέγερσης, για να εξετάσουν με περισσότερη λεπτομέρεια τη ζώνη σθένους. Η φασματοσκοπία, στην οποία χρησιμοποιείται σαν πηγή διέγερσης η υπεριώδης ακτινοβολία, είναι γενικά γνωστή σαν φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους (Ultraviolet Photoelectron spectroscopy, UPS). Τυπικές πηγές φωτός είναι οι λυχνίες εκκένωσης ευγενών αερίων (He, Ar, Ne) και μονοχρωματική ακτινοβολία από διατάξεις σύγχροτρον.

Η αρχή λειτουργίας της τεχνικής UPS είναι ίδια με αυτή της φασματοσκοπίας XPS, δηλαδή απορρόφηση του φωτονίου από το άτομο, που προκαλεί την εκπομπή ηλεκτρονίων, σύμφωνα με την εξίσωση Einstein. Η μόνη διαφορά στις τεχνικές εντοπίζεται στην ενέργεια της διεγείρουσας ακτινοβολίας, που στην περίπτωση του UPS είναι υπεριώδης ακτινοβολία (UV). Λόγω της μικρής ενέργειας των φωτονίων της διεγείρουσας ακτινοβολίας (20-40 eV), από το δείγμα, εκπέμπονται ηλεκτρόνια, που έχουν μικρές ενέργειες σύνδεσης ή όπως συνήθως περιγράφονται, ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους.

Τα ηλεκτρόνια της στοιβάδας σθένους χαρακτηρίζουν την δυνατότητα του στοιχείου να αντιδρά χημικά με άλλα στοιχεία. Όσο μικρότερος ο αριθμός των ηλεκτρονίων, τόσο πιο ασταθές το άτομο και τόσο μεγαλύτερη η πιθανότητα αντίδρασης με άλλα στοιχεία. Επομένως, με την τεχνική UPS είναι δυνατή η λεπτομερής καταγραφή και μελέτη της δομής της ζώνης σθένους μιας επιφάνειας και των μεταβολών αυτής, που συμβαίνουν μετά από την εφαρμογή εξωτερικών διεγέρσεων (π.χ ακτινοβολία, θέρμανση).

Παρά το ότι ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους εκπέμπονται και με την χρήση μαλακών ακτίνων-X, εν τούτοις με την τεχνική UPS η ζώνη σθένους καταγράφεται με μεγαλύτερη ευαισθησία, διότι η ενεργός διατομή ιονισμού (ionization cross-section) για τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους είναι πολύ μεγαλύτερη, όταν χρησιμοποιείται ακτινοβολία με ενέργεια στην περιοχή του υπεριώδους [53].

2.5.2 Παραγωγή υπεριώδους ακτινοβολίας

Η πειραματική διάταξη ενός πειράματος UPS, αποτελείται από την πηγή της υπεριώδους ακτινοβολίας και αναλύτη-ανιχνευτή ηλεκτρονίων, που συλλέγει και καταμετρά τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια. Τα παραπάνω είναι εγκατεστημένα σε θάλαμο UHV. Το σύστημα αναλύτη-ανιχνευτή των ηλεκτρονίων είναι το ίδιο με αυτό, που χρησιμοποιείται στην τεχνική XPS. Ο μηχανισμός παραγωγής της ακτινοβολίας βασίζεται στην αποδιέγερση ατόμων, που διεγέρθηκαν με ηλεκτρική εκκένωση. Κατά την εκκένωση τα άτομα π.χ. He, που βρίσκονται σε διεγερμένη κατάσταση (He^*) αποδιεγείρονται εκπέμποντας ακτινοβολία σύμφωνα με την σχέση:



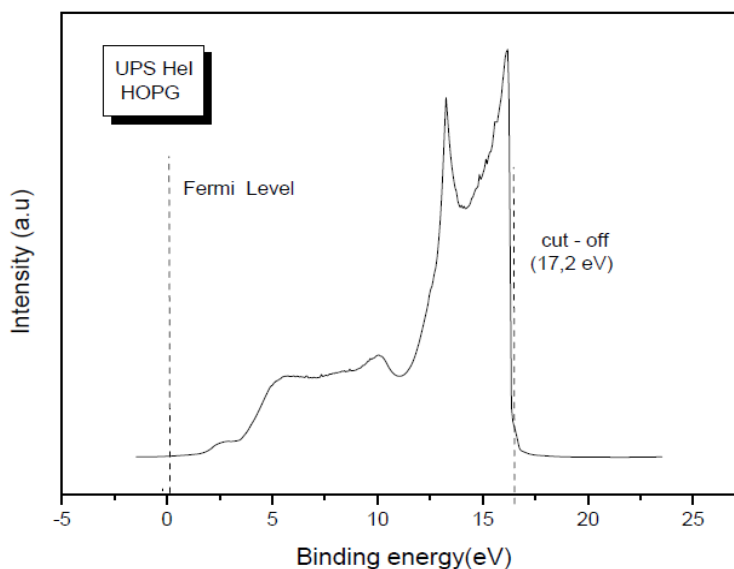
Το φάσμα εκπομπής κυριαρχείται από ακτινοβολία με ενέργεια 21.22 eV, που ονομάζεται και ακτινοβολία He I. Αν η πίεση He στο θάλαμο εκκένωσης ελαττωθεί, τότε αυξάνεται η εκπομπή ακτινοβολίας από την αποδιέγερση ιονισμένων ατόμων (He^+), τα οποία εκπέμπουν σε ενέργεια 40.81 eV (He II) [54]. Το φάσμα εκπομπής μιας λάμπας εκκένωσης περιλαμβάνει και άλλες γραμμές με πολύ

μικρότερη ένταση. Οι κυριότερες από αυτές είναι η He I β και η He I γ , με ενέργειες 23.09 και 23.74 eV αντίστοιχα [52].

2.5.3 Μέτρηση του έργου εξόδου με την φασματοσκοπία UPS

Μια μακροσκοπική ηλεκτρονική ιδιότητα, που μπορεί να μετρηθεί με αρκετή ακρίβεια σε μια αγωγίμη επιφάνεια με τη φασματοσκοπία UPS, είναι το έργο εξόδου, Φ . Αποτελεί μια βασική έννοια για το χαρακτηρισμό και την ταξινόμηση των επιφανειών των στερεών, βάσει της ηλεκτρονιακής τους συμπεριφοράς, δηλαδή της κατανομής των επιφανειακών ηλεκτρικών φορτίων και της επίδρασης επιφανειακών ηλεκτροστατικών δυναμικών σε αυτά. Στη φασματοσκοπία UPS η επιλογή του επιπέδου αναφοράς στην ενέργεια των ηλεκτρονίων, γίνεται όπως και στην φασματοσκοπία XPS, επιλέγοντας δηλαδή ως μηδέν της κλίμακας των ενεργειών σύνδεσης το επίπεδο Fermi του αναλύτη.

Στο σχήμα 2.23 παρουσιάζεται το φάσμα UPS, το οποίο έχει ληφθεί με ακτινοβολία HeI και προέρχεται από το υψηλής διευθέτησης πυρολιτικό γραφίτη. Το έργο εξόδου προσδιορίζεται από το εύρος του φάσματος UPS. Αρχικά εφαρμόζεται στο δείγμα αρνητικό δυναμικό μερικών Volt στην συγκεκριμένη περίπτωση ίσο με 12.29V. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την μετατόπιση ολόκληρου του φάσματος, με σκοπό την ακριβέστερη μέτρηση της ενέργειας στο κατώφλι (cut-off) των δευτερογενών ηλεκτρονίων του δείγματος, το οποίο αντιστοιχεί σε μηδενική κινητική ενέργεια μόλις έξω από το δείγμα.



Σχήμα 2.23. Φάσμα UPS της επιφάνειας του HOPG

Το υποβαλλόμενο δυναμικό αυτό προστίθεται στην κινητική ενέργεια των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων και έτσι αυτά φτάνουν στον αναλύτη με αυξημένη κινητική ενέργεια, σε σχέση με τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, που προέρχονται από τον αναλύτη. Προσθέτοντας, την ακτινοβολία διέγερσης και την ενέργεια στο κατώφλι υψηλών ενεργειών του φάσματος UPS, παίρνουμε την ενεργειακή θέση του επιπέδου κενού. Έτσι, η απόσταση του επιπέδου κενού από το επίπεδο Fermi του δείγματος (και του αναλύτη, εφόσον βρίσκονται σε ηλεκτρική επαφή) ορίζει το έργο εξόδου στην επιφάνεια του δείγματος, το οποίο θα δίνεται από την σχέση:

$$e\Phi = h\nu - (E_f - BE_{\text{cut-off}}) \quad (3.15)$$

Τέλος θα πρέπει να αναφέρουμε, ότι σε όλες τις μετρήσεις με φασματοσκοπίες φωτοηλεκτρονίων, όπως στην απόλυτη μέτρηση των θέσεων των φωτοκορυφών, της ενέργειας ιονισμού και του έργου εξόδου μίας επιφάνειας, θα πρέπει να περιλαμβάνεται ένα σφάλμα της τάξεως των ± 0.1 eV. Όσον αφορά στην εύρεση της θέσης των επιπέδων "καρδιάς" (εσωτερικά επίπεδα) με τη φασματοσκοπία XPS και δεδομένου ότι, ο λόγος της εντάσεως μίας τέτοιας κορυφής ως προς το θόρυβο είναι μεγάλος, τα σφάλματα μπορούν να θεωρηθούν της τάξεως του ± 0.05 eV.

3^ο

ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

3.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται οι διαδικασίες παρασκευής δειγμάτων των δοκιμών προς μελέτη. Αρχικά, θα περιγράψουμε την διαδικασία παραγωγής του γραφενίου μέσω της μικρομηχανικής αποφλοίωσης (micromechanical cleavage) με απώτερο σκοπό την δημιουργία δειγμάτων γραφενίου ενός και πολλαπλών στρωμάτων (μονού-1LG, διπλού-2LG, τριπλού-3LG και πολλαπλών-MLG στρωμάτων) με μέγεθος μεγαλύτερο των $\sim 100\mu\text{m}$. Θα αναφερθούμε στη διαδικασία μεταφοράς του CVD γραφενίου από το χαλκό πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου/οξειδίου του πυριτίου (Si/SiO_2) με την βοήθεια πολυμερικού υμενίου PMMA και στην συνέχεια θα αναλύσουμε τον τρόπο, με τον οποίο πραγματοποιείται η φυσική προσρόφηση (doping) μορίων νιτρικού οξέος (HNO_3) στη κρυσταλλική δομή του γραφενίου (γραφένιο το οποίο έχει παραχθεί μέσω της μηχανικής αποφλοίωσης και της χημικής εναποθέσης ατμών υδρογονανθράκων).

3.2 Καθαρισμός και προετοιμασία του υποστρώματος πριν την εναπόθεση γραφενίου

Προτού πραγματοποιηθεί οποιαδήποτε εναπόθεση πάνω στην επιφάνεια-στόχο, θα πρέπει να έχει εξασφαλιστεί εξ' αρχής η υποδειγματική καθαρότητα της επιφάνειας εναπόθεσης. Επειδή το γραφένιο είναι μια μεμβράνη πάχους ενός ατόμου άνθρακα, είναι ευαίσθητο στις περιβαλλοντικές συνθήκες και για το λόγο αυτό επιβάλλεται, τόσο ο κατάλληλος καθαρισμός των υποστρωμάτων, όσο και η σωστή αποθήκευσή του. Σε ότι αφορά την προεργασία του υποστρώματος, που στην προκειμένη περίπτωση είναι το Si/SiO_2 , ύστερα από ενδεδειγμένες πειραματικές δοκιμές, η βέλτιστη διαδικασία για την προεργασία του υποστρώματος, πριν την μεταφορά του γραφενίου από την ταινία στο υπόστρωμα Si/SiO_2 , έχει ως εξής:

- Αρχικά καθαρίζεται το υπόστρωμα με απιονισμένο νερό και με επιφανειοδραστικές ενώσεις του εμπορίου.
- Στην συνέχεια τρίβουμε ελαφρά την επιφάνεια με βαμβάκι, με αρκετή ποσότητα ακετόνης (acetone).
- Το υπόστρωμα τοποθετείται, σε ένα ποτήρι ζέσεως με ακετόνη στους υπερήχους για δέκα (10) λεπτά.
- Αμέσως μετά, το υπόστρωμα τοποθετείται, σε διαφορετικό ποτήρι ζέσεως με ισοπροπανόλη (isopropanol, IPA) και επαναλαμβάνεται η διαδικασία τοποθέτησης του ποτηριού στους υπερήχους για δέκα (10) λεπτά.
- Πραγματοποιούμε την ίδια διαδικασία σε ένα ποτήρι ζέσεως με τρεις φορές απιονισμένο νερό (3DI).
- Στο τέλος, στεγνώνουμε το υπόστρωμα με αέριο-άζωτο για να μην μείνουν υπολείμματα απιονισμένου νερού, τα οποία προκαλούν ακαθαρσίες στο υπόστρωμα και δυσκολεύουν την παρατήρηση του στο οπτικό μικροσκόπιο.

Εν συνεχεία, εμπλουτίσαμε το πρωτόκολλο καθαρισμού με την προσθήκη ενός ακόμη βήματος για περαιτέρω καθαρότητα του υποστρώματος. Το βήμα αυτό περιλαμβάνει την διεργασία καθαρισμού με

πλάσμα οξυγόνου (oxygen plasma). Επειδή αρκετές φορές οι πλύσεις με διαλύτες, όπως η ακετόνη και η ισοπροπανόλη δεν είναι αρκετές για τον πλήρη καθαρισμό της επιφάνειας των δειγμάτων, χρησιμοποιούμε επιπροσθέτως πλάσμα οξυγόνου για απομάκρυνση τυχόν εναπομεινάντων ακαθαρσιών. Στο σχήμα 3.1 φαίνεται το σύστημα plasma cleaner. Αρχικά ανοίγουμε την ροή του αερίου, που πρόκειται να χρησιμοποιήσουμε (στην συγκεκριμένη περίπτωση αέριο οξυγόνο), ώστε να απομακρυνθούν τυχόν ακαθαρσίες, που έχουν απομείνει στην γραμμή του αερίου. Στη συνέχεια κλείνουμε την θύρα του αντιδραστήρα και αφήνουμε για μερικά λεπτά το αέριο να διαχυθεί στον θάλαμο, ενώ έχουμε ήδη κλείσει και την βελονοειδή βαλβίδα (needle valve), έτσι ώστε να μην υπάρχουν διαρροές. Μετά τον καθαρισμό του αντιδραστήρα, τοποθετούμε τα δείγματα μας στο εσωτερικό του. Στη συνέχεια ανοίγουμε την αντλία κενού και κρατάμε την πόρτα του αντιδραστήρα σφραγισμένη μέχρι να δημιουργηθεί κενό στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Μετά από μερικά λεπτά, ανοίγουμε την βελονοειδή βαλβίδα επιτρέποντας έτσι την εισαγωγή του οξυγόνου στον αντιδραστήρα, περιμένουμε λίγα λεπτά μέχρι να διαχυθεί το αέριο σε όλο τον θάλαμο και κλείνουμε την βελονοειδή βαλβίδα. Αφού ορίσουμε τις παραμέτρους λειτουργίας (RF level), περιμένουμε μέχρι την παρατήρηση μιας μωβ λάμψης, η οποία μας πιστοποιεί πως έχει δημιουργηθεί το plasma [55].

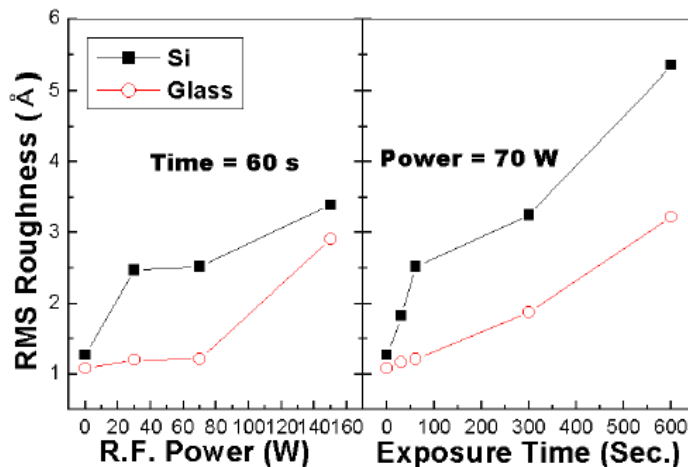


Σχήμα 3.1. Συσκευή πλάσματος cleaner που βρίσκεται στο ITE/ΙΕΧΜΗ.

Η χημική διεργασία στην παραγωγή πλάσματος οξυγόνου περιγράφεται αμέσως παρακάτω. Όταν τα άτομα αερίων υποβάλλονται σε χαμηλή πίεση (κενό), τότε μεταβαίνουν σε υψηλότερες ενέργειες και ιονίζονται. Κατά την επιστροφή στην βασική τους κατάσταση, απελευθερώνουν ένα φωτόνιο, το οποίο προκαλεί την χαρακτηριστική λάμψη. Διαφορετικά αέρια δίνουν διαφορετικό χρώμα λάμψης. Εάν το αέριο είναι οξυγόνο, το πλάσμα που παράγεται είναι αποτελεσματικό, οικονομικό και αποτελεί μη επιβλαβή για το περιβάλλον μέθοδο καθαρισμού. Σε πρώτο στάδιο απομακρύνεται η οργανική μόλυνση, σπάζοντας δεσμούς C-H, C-C, και C-N επιφανειακών ρυπαντών. Μια δεύτερη δράση καθαρισμού πραγματοποιείται από τα είδη οξυγόνου που δημιουργούνται στο πλάσμα όπως O^{2+} , O^{2-} , O^3 , O^+ , O^- , μετασταθή μόρια οξυγόνου και ελεύθερα ηλεκτρόνια. Τα είδη αυτά αντιδρούν με οργανικές προσμίξεις για να σχηματίσουν H_2O , CO , CO_2 και χαμηλότερου μοριακού βάρους υδρογονάνθρακες. Οι ενώσεις αυτές έχουν σχετικά υψηλή πίεση ατμών και εκκενώνονται από το θάλαμο κατά τη διάρκεια της διαδικασίας. Η επιφάνεια, που προκύπτει με αυτό τον τρόπο, είναι εξαιρετικά καθαρή [55].

Κατά την εν λόγω διαδικασία, τοποθετούμε το ήδη καθαρισμένο υπόστρωμα Si/SiO₂ στον θάλαμο του αντιδραστήρα και εφαρμόζουμε κενό, υπό χαμηλό ποσοστό ροής O₂ της τάξεως των 10 psi. Το υπόστρωμα αυτό υποβάλλεται σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στην περιοχή των ραδιοκυμάτων (8-12MHz), δημιουργώντας κατά αυτόν τον τρόπο πλάσμα. Η δημιουργία αυτή ολοκληρώνεται σε θερμοκρασίες πλησίον της ατμοσφαιρικής, εντός του θαλάμου μετά το πέρας πέντε (5) λεπτών. Αφού έχουμε παρατηρήσει την χαρακτηριστική μωβ λάμψη του πλάσματος (oxygen plasma), αφαιρούμε το δείγμα από τον αντιδραστήρα. Ο λόγος για τον οποίο χρησιμοποιήσαμε αυτές τις συνθήκες, οφείλεται

στο γεγονός ότι εκθέτοντας την επιφάνεια Si/SiO₂ για περισσότερο χρόνο ή σε μεγαλύτερη ισχύ πλάσματος, η τραχύτητα της επιφάνειας αυξάνεται [56]. Όπως φαίνεται στο σχήμα 3.2 για την περίπτωση του πυριτίου (Si) και του γυαλιού (glass), η αύξηση της ισχύς και του χρόνου έκθεσης του υποστρώματος σε ατμόσφαιρα πλάσματος οξυγόνου, έχει σαν αποτέλεσμα να αυξάνεται η τραχύτητα της επιφάνειας, κάτι το οποίο δεν είναι επιθυμητό στην περίπτωση εναπόθεσης των φύλλων γραφενίου.



Σχήμα 3.2. Η επιφανειακή τραχύτητα του πυριτίου (Si) και του γυαλιού (glass) σαν συνάρτηση της ισχύς (R.F power) και του χρόνου έκθεσης σε πλάσμα οξυγόνου [56].

3.3 Παραγωγή δειγμάτων γραφενίου με την μέθοδο της μηχανικής αποφλοίσωσης

3.3.1 Μηχανική αποφλοίσωση του γραφίτη με την χρήση κοινής κολλητικής ταινίας

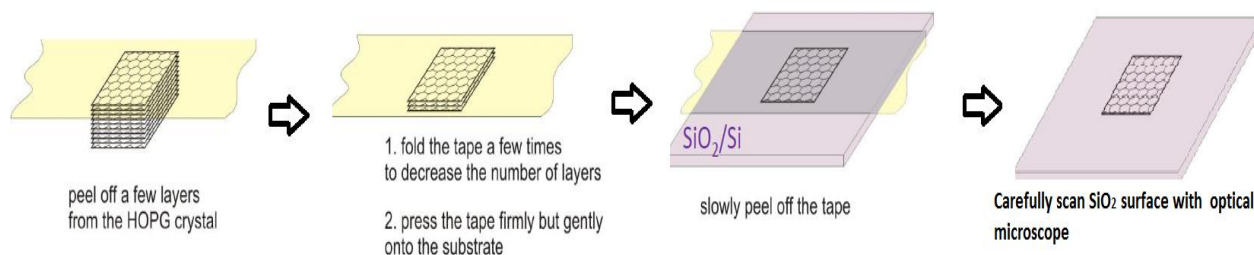
Το γραφένιο μπορεί να απομονωθεί από έναν ήδη υπάρχον κρύσταλλο γραφίτη HOPG (Highly Ordered Pyrolytic Graphite) ή από φύλλα γραφίτη (graphenium flakes), με την μέθοδο της μηχανικής αποφλοίσωσης (mechanical exfoliation method). Χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της μηχανικής αποφλοίσωσης γραφίτη ή φύλλων γραφίτη, με τη χρήση διαφορετικών ειδών κολλητικών ταινιών (adhesive tapes). Βασικός στόχος ήταν η παραγωγή φύλλων γραφενίου με διαστάσεις μεγαλύτερες από 100μm. Σημειώνεται, ότι δείγματα γραφενίου τέτοιων διαστάσεων συναντώνται σπάνια στη βιβλιογραφία (τυπικές τιμές 10-50μm) και η παραγωγή τους είναι αποτέλεσμα ιδιαίτερα επίπονης και ευρηματικής εργασίας.

Το υπόστρωμα, που χρησιμοποιήθηκε για την μηχανική αποφλοίσωση του γραφενίου, ήταν το πυρίτιο με συγκεκριμένο πάχος διοξειδίου του πυριτίου (Si/SiO₂) 300nm. Για να κόψουμε το υπόστρωμα πυριτίου/διοξειδίου του πυριτίου σε συγκεκριμένες διαστάσεις (1cm²), χρησιμοποιήθηκε ένας κόφτης διαμαντιού (diamond scribe). Έχει προσδιοριστεί, ότι το συγκεκριμένο πάχος διοξειδίου του πυριτίου (300nm) είναι ιδανικό ως υπόστρωμα του γραφενίου, διότι επιτρέπει στην δισδιάστατη μονατομική μεμβράνη να είναι ορατή με κοινό οπτικό μικροσκόπιο κάτω από λευκό φως, σε αντίθεση με την επιφάνεια του σκέτου πυριτίου [13]. Η οπτική αντίθεση μεταξύ του γραφενίου και του υποστρώματος θα πρέπει να είναι αρκετά υψηλή, για να μπορέσει να γίνει ορατό με οπτικό μικροσκόπιο, το οποίο στην περίπτωση του διοξειδίου του πυριτίου οφείλεται στους σχετικούς δείκτες διάθλασης μεταξύ γραφενίου, πυριτίου και διοξειδίου του πυριτίου [βλέπε παράγραφο 3.4.1].

Αυτό που πρέπει να τονιστεί είναι, ότι για την αποφλοίσωση μεγάλων δειγμάτων γραφενίου ενός στρώματος (monolayer-1LG) ή ακόμα και περισσότερων στρωμάτων (bilayer-2LG, trilayer-3LG, multilayer-MLG), χρειάζεται να αυξηθούν οι Van Der Waals δυνάμεις μεταξύ του γραφενίου και του SiO₂, όπως περιγράφεται από τη σχέση $G = A_{\text{HAM}} / 12\pi r^2$, όπου A_{HAM} είναι η σταθερά Hamaker (Hamaker constant) και r η απόσταση μεταξύ του γραφενίου και του SiO₂. Όσο η απόσταση r μεταξύ του γραφενίου και του SiO₂ μειώνεται και η σταθερά Hamaker αυξάνεται, με αποτέλεσμα οι δυνάμεις Van Der Waals να

ενισχύονται. Σε σύγκριση με την αμιγή επιφάνεια πυριτίου (Si-terminated surface), η επιφάνεια που εμφανίζονται δεσμοί Si-O (O-terminated surface) έχει μεγαλύτερο A_{HAM} [57]. Εκθέτοντας την επιφάνεια του Si/SiO₂ σε πλάσμα οξυγόνου (oxygen plasma) για δέκα (10) περίπου λεπτά, αυτή καθίσταται O-terminated με αποτέλεσμα να έχουμε καλύτερη συνάφεια (adhesion) του υποστρώματος (Si/SiO₂) και του γραφενίου αμέσως μετά την τοποθέτηση του πάνω σε αυτό και άρα ευνοϊκές συνθήκες για επιτυχή μεταφορά του.

Όσον αναφορά τη διαδικασία της μηχανικής αποφλοιώσης, θα πρέπει να πούμε ότι αποτελεί μια τεχνική, που ακολουθούν οι περισσότερες ερευνητικές ομάδες για την απομόνωση του γραφενίου [1]. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, κρύσταλλος γραφίτη τοποθετείται ανάμεσα σε κολλητικό φιλμ, που διπλώνεται ώστε να βρίσκεται εντός των συγκολλητικών επιφανειών (σχήμα 3.3). Οι επιφάνειες αυτές στην συνέχεια έρχονται σε επαφή. Κατά την αποκόλλησή τους, ο γραφίτης αρχίζει να διαχωρίζεται. Αυτό επαναλαμβάνεται αρκετές φορές και έτσι επιτυγχάνεται ο προοδευτικός διαχωρισμός γραφιτικών επιπέδων. Η διαδικασία σταματάει, όταν ο γραφίτης χάσει την λάμψη του, κάτι που αποτελεί ένδειξη της ύπαρξης γραφίτη με πολύ λίγα γραφιτικά επίπεδα. Το μέρος αυτό του συγκολλητικού φιλμ επικολλάται με προσοχή πάνω σε καθαρή επιφάνεια υποστρώματος SiO₂. Παραμένει για περίπου δέκα λεπτά με μία ώρα, ενώ ταυτόχρονα απομακρύνεται με προσοχή ο αέρας μεταξύ του φιλμ και του υποστρώματος. Τέλος, αφαιρείται το φιλμ και η περιοχή που περιέχει τα ελάχιστα γραφιτικά φύλλα, εξετάζεται στο οπτικό μικροσκόπιο. Η εν λόγω διαδικασία, αν και οδηγεί σε εξαιρετικής κρυσταλλικής ποιότητας γραφένιο κατάλληλο για βασική έρευνα, είναι εξαιρετικά επίπονη και απαιτεί εξειδίκευση. Στη βιβλιογραφία απαντώνται προσπάθειες ερευνητικών ομάδων για την παραγωγή δειγμάτων γραφενίου με μέγεθος μέχρι 50μm. Στην εν λόγω εργασία επιτεύχθηκε, μετά από ενδελεχή προσπάθεια, η παραγωγή υψηλής ποιότητας γραφενίου μεγέθους μεγαλύτερη των 100μm με αρκετά καλή απόδοση.



Σχήμα 3.3. Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας μηχανικής αποφλοιώσης του γραφίτη.

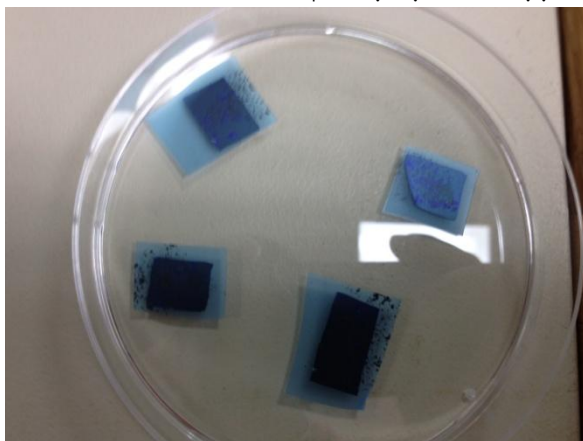
3.3.2 Μηχανική αποφλοιώση του γραφίτη με την χρήση εξειδικευμένων ταινιών

Επιπρόσθετα, χρησιμοποιήθηκαν εκτός από τις κοινές κολλητικές ταινίες του εμπορίου (Scotch®Tapes της 3M) και πιο ειδικευμένες ταινίες, όπως η "High tuck/Low strain" και η "Water Soluble" της εταιρείας NITTO DENKO. Η ιδιαιτερότητα αυτών των ταινιών οφείλεται στο γεγονός, ότι αμέσως μετά την επαφή με το υπόστρωμα (αφού έχει προηγηθεί η αποφλοιώση του γραφίτη), δεν αφαιρούνται μηχανικά αλλά διαλύονται μέσα σε διάλυμα μεθυλ-ισοβουτυλ-κετόνης (methyl-isobutyl-ketone, MIBK). Πιο αναλυτικά η διαδικασία έχει ως εξής :

- Τοποθετούμε φύλλα γραφίτη της εταιρείας "NGS nanographit" πάνω στην ταινία.
- Διπλώνουμε την ταινία τρεις-τέσσερις φορές, με σκοπό να πραγματοποιήσουμε τον διαχωρισμό των γραφιτικών επιπέδων.
- Στην συνέχεια, αφού έχουμε καθαρίσει το υπόστρωμα μας (Si/SiO₂) με το πρωτόκολλο καθαρισμού, που αναφέρθηκε στην παράγραφο 3.2 και κάνοντας πλάσμα οξυγόνου (oxygen

plasma), τοποθετούμε την ταινία με τα φύλλα γραφίτη αμέσως μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας του πλάσματος (σχήμα 3.4α).

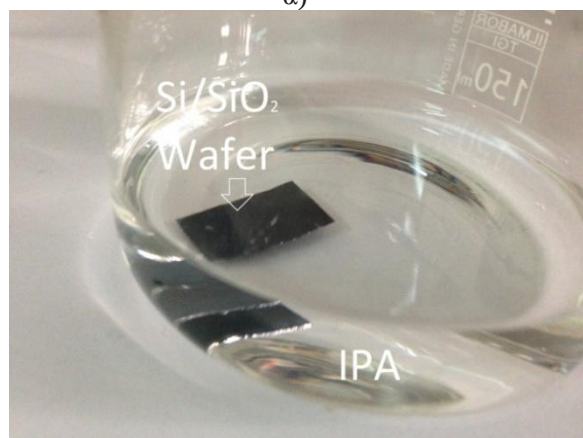
- Αφήνουμε την ταινία πάνω στο υπόστρωμα για τουλάχιστον εικοσιτέσσερις (24) ώρες, ώστε να δημιουργήσουμε καλύτερη συνάφεια (adhesion) του Si/SiO₂ με τα φύλλα του γραφίτη.
- Για να αφαιρέσουμε την ταινία και να καθαρίσουμε την επιφάνεια από τα εναπομείναντα ίχνη κόλλας, εμβαπτίσαμε τα δείγματα μέσα σε διάλυμα μεθυλ-ισοβουτυλ-κετόνης (της εταιρίας SIGMA-ALDRICH) σε θερμοκρασία 60-70°C για δέκα (10) λεπτά (Σχήμα 3.4β). Κάθε δύο (2) λεπτά μεταφέραμε τα δείγματα σε νέο διάλυμα μεθυλ-ισοβουτυλ-κετόνης, με σκοπό την αφαίρεση υπολειμμάτων κόλλας από την ταινία.
- Εμβαπτίζουμε αμέσως μετά τα δείγματα σε διάλυμα ισο-προπυλικής αλκοόλης (IPA) σε θερμοκρασία 50-60°C και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για περαιτέρω καθαρισμό (σχήμα 3.4γ).
- Στο τελευταίο στάδιο αυτής της διαδικασίας, τα δείγματα θερμαίνονται σε θερμοκρασία 120°C για 15 λεπτά στον αέρα (thermal annealing), όπως φαίνεται στο σχήμα 3.4δ.
- Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία, περιμένουμε δύο με τρία λεπτά να πραγματοποιηθεί επαναφορά του υποστρώματος σε θερμοκρασία δωματίου και στην συνέχεια πραγματοποιούμε ένα τελευταίο αποφυλισμό με νέο κομμάτι ταινίας.



α)



β)



γ)



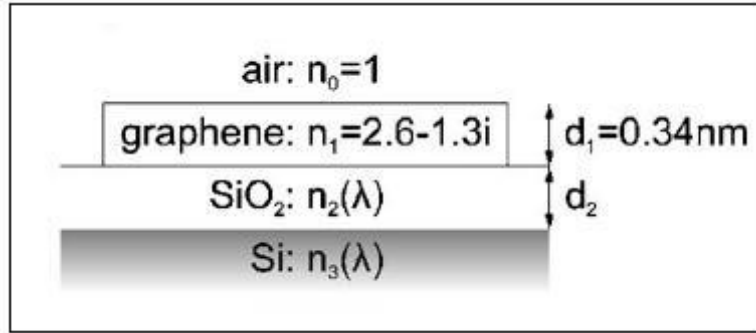
δ)

Σχήμα 3.4. α) Δείγματα Si/SiO₂ αμέσως μετά την τοποθέτηση της ταινίας της εταιρίας NITTO DENKO, β) Δείγμα Si/SiO₂ εμβαπτισμένο σε μεθυλ-ισοβουτυλ-κετόνη, γ) Καθαρισμός του δείγματος σε διάλυμα ισο-προπυλικής αλκοόλης, δ) Θερμική ανόπτιση (thermal annealing) του δείγματος στον αέρα σε θερμοκρασία 120°C.

3.4 Οπτική παρατήρηση γραφενίου πάνω σε υπόστρωμα Si/SiO₂

3.4.1 Καταστρώνοντας ένα φύλλο γραφενίου ορατό με οπτικό μικροσκόπιο

Μέχρι στιγμής, η τεχνική ανίχνευσης του γραφενίου έχει αποδοθεί στο συγκεκριμένο πάχος διοξειδίου του πυριτίου (300nm). Αν διαφοροποιήσουμε αυτό το πάχος κατά 5%, δηλαδή στα 315nm, το φύλλο του γραφενίου παύει να είναι ορατό. Ο P. Blake και οι συνεργάτες του [13], χρησιμοποίησαν τον νόμο του Fresnel για να κατανοήσουν την εξάρτηση της αντίθεσης του γραφενίου στο SiO₂ συγκεκριμένου πάχους, με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας (wavelength λ).



Σχήμα 3.5 Οι τρεις διεπιφάνειες (γραφένιο, SiO₂, Si) που συναντά το φώς κατά την παρατήρηση με οπτικό μικροσκόπιο [13].

Με βάση το σχήμα 3.5, στο οποίο φαίνονται οι τρεις διεπιφάνειες που συναντάει το φώς, η ένταση της ανακλώμενης ακτινοβολίας $I(n_1)$ δίνεται από την σχέση :

$$I(n_1) = \left| (r_1 e^{i(\Phi_1 + \Phi_2)} + r_2 e^{-i(\Phi_1 - \Phi_2)} + r_3 e^{-i(\Phi_1 + \Phi_2)} + r_1 r_2 r_3 e^{i(\Phi_1 - \Phi_2)}) \times (e^{i(\Phi_1 + \Phi_2)} + r_1 r_2 e^{-i(\Phi_1 - \Phi_2)} + r_1 r_3 e^{-i(\Phi_1 + \Phi_2)} + r_2 r_3 e^{i(\Phi_1 - \Phi_2)}) - 1 \right|^2 \quad (3.1)$$

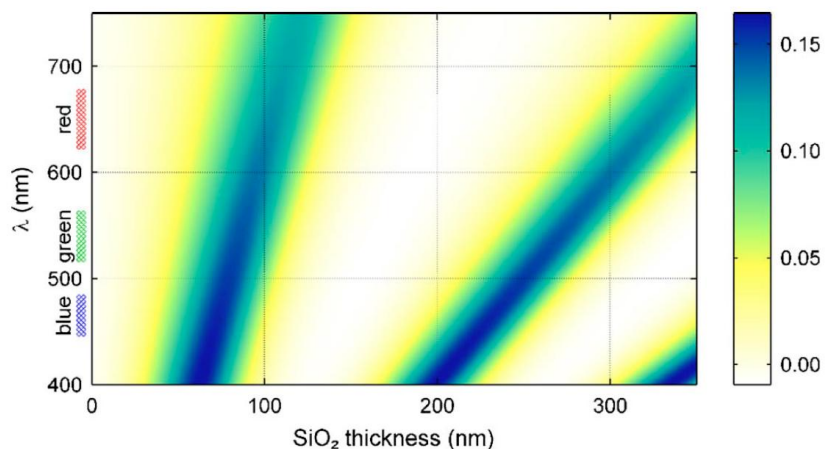
$$\text{όπου : } r_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}, \quad r_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}, \quad r_3 = \frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3} \quad \text{και} \quad \Phi_1 = \frac{2\pi n_1 d_1}{\lambda}, \quad \Phi_2 = \frac{2\pi n_2 d_2}{\lambda}$$

Τα Φ_1 και Φ_2 είναι οι φασικές μετατοπίσεις, λόγω της μεταβολής του οπτικού δρόμου και τα n_0, n_1, n_2, n_3 οι δείκτες διάθλασης των μέσων του σχήματος 3.5. Η οπτική αντίθεση C (contrast) εξαρτάται από την ένταση του ανακλώμενου φωτός, απουσία ($n_1=n_0=1$) και παρουσία ($n_1 \neq 1$) του γραφενίου και δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$C = \frac{I(n_1=1) - I(n_1)}{I(n_1=1)} \quad (3.2)$$

Αν χρησιμοποιηθούν φίλτρα για τον μονοχρωματισμό του λευκού φωτός του μικροσκοπίου, το πάχος του SiO₂ μπορεί να είναι διαφορετικό για συγκεκριμένο μήκος κύματος παρατήρησης, ώστε να προκύπτει ικανοποιητική οπτική αντίθεση. Στο σχήμα 3.6 παρουσιάζεται η οπτική αντίθεση του γραφενίου σαν συνάρτηση του πάχους του SiO₂ και του μήκους κύματος της ακτινοβολίας. Με βάση αυτό το σχήμα μπορούμε να επιλέξουμε κατάλληλα φίλτρα, έτσι ώστε να καταστεί η μεμβράνη του γραφενίου ορατή. Είναι σαφές, πως με την χρήση φίλτρων, το γραφένιο μπορεί να γίνει ορατό σε οποιοδήποτε πάχος διοξειδίου του πυριτίου (εκτός από ~150nm και μικρότερο των 30nm). Σημειώνεται

πως η χρήση πράσινου φίλτρου (φωτός), που είναι πιο άνετο για τον οφθαλμό, καθώς και η μη χρήση φίλτρων, καθιστά ορατό το γραφένιο για πάχη SiO_2 90nm και 300nm.



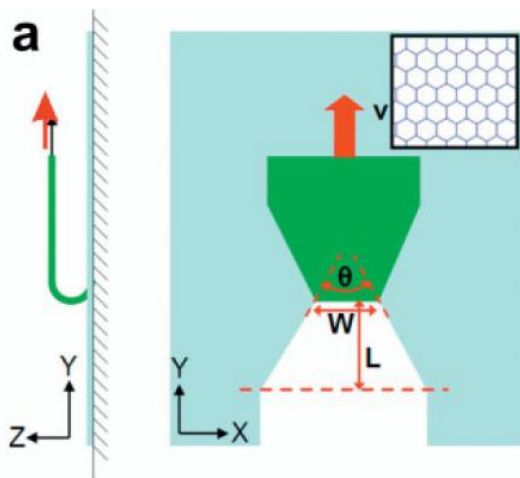
Σχήμα 3.6 Η αντίθεση του γραφενίου σαν συνάρτηση του μήκους κύματος και του πάχους του SiO_2 . Η κλίμακα στα δεξιά δείχνει την αναμενόμενη αντίθεση του γραφενίου [13].

3.4.2 Επίδραση της αποφλοιώσης στο σχήμα των παραγόμενων φύλλων γραφενίου

Η μηχανική αποφλοιώση οδηγεί σε δείγματα γραφενίου, που περιέχουν πολλές γωνίες. Σύμφωνα με τον Sen και τους συνεργάτες του, [58] ο τρόπος σκισίματος του γραφενίου εξαρτάται από την ισχύ πρόσφυσης (adhesion strength) μεταξύ γραφενίου και SiO_2 . Στο σχήμα 3.7 παρουσιάζεται η γεωμετρία σχισίματος κατά την διάρκεια ενός πειράματος μηχανικής αποφλοιώσης. Με τη χρήση θεωρίας συνεχών μέσω, αποδεικνύεται [58] ότι η γωνία σχισίματος δίνεται από την σχέση:

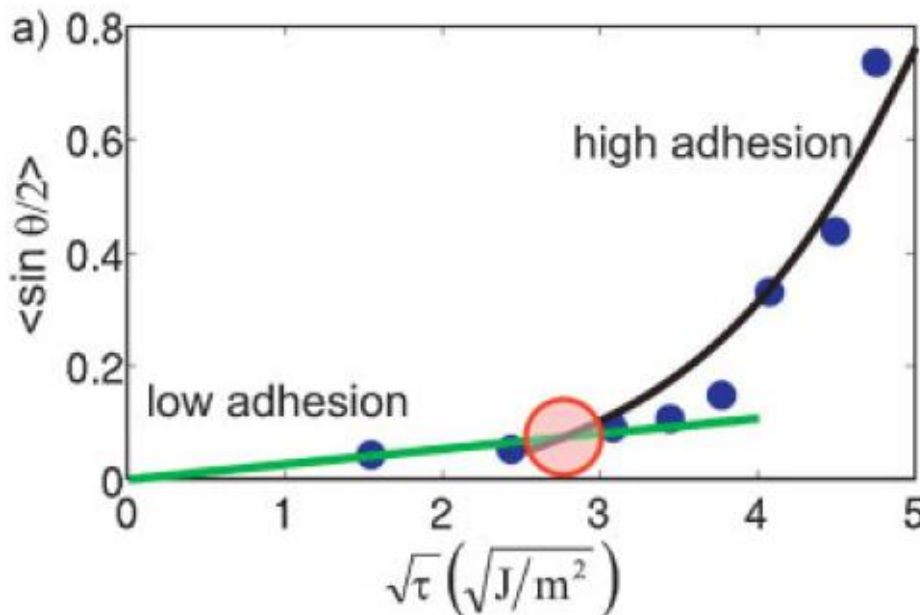
$$\sin \frac{\theta}{2} \propto \frac{(D\tau)^{1/2}}{\gamma t} \quad (4.3)$$

όπου θ είναι η γωνία σχισίματος του γραφενίου, D το μέτρο κάμψης εκτός επιπέδου (out-of-plane bending stiffness) του γραφενίου, τ η διεπιφανειακή αντοχή ανά μονάδα επιφάνειας (adhesion strength per unit area), γ το έργο θραύσης ανά μονάδα επιφάνειας (work of fracture per unit area) και t είναι το πάχος (thickness) του γραφενίου.



Σχήμα 3.7 Σχηματικό διάγραμμα για την μελέτη σχισίματος γραφενίου [58].

Στο σχήμα 3.8 παρουσιάζεται η γωνία σχισίματος ως συνάρτηση της τετραγωνικής ρίζας του τ (adhesion strength per unit area), η οποία έχει προκύψει από ατομικιστικούς υπολογισμούς. Παρατηρούμε την ύπαρξη δύο περιοχών μικρής πρόσφυσης (low adhesion) όπου $\tau \leq 2.8 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ και μεγάλης πρόσφυσης (high adhesion) $\tau > 2.8 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$. Αξίζει να σημειωθεί, ότι η περιοχή υψηλής πρόσφυσης ($\sin\theta/2 \sim \tau^2$) βρίσκεται σε αντιδιαστολή με την πρόβλεψη της θεωρίας συνεχούς μέσου.

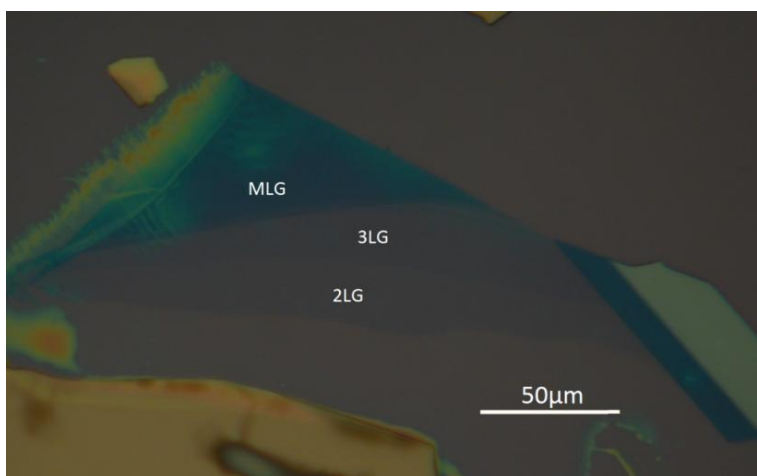


Σχήμα 3.8 Διάγραμμα του ημιτόνου της μισής γωνίας σχισίματος σαν συνάρτηση της τετραγωνικής ρίζας της ενέργειας πρόσφυσης [58].

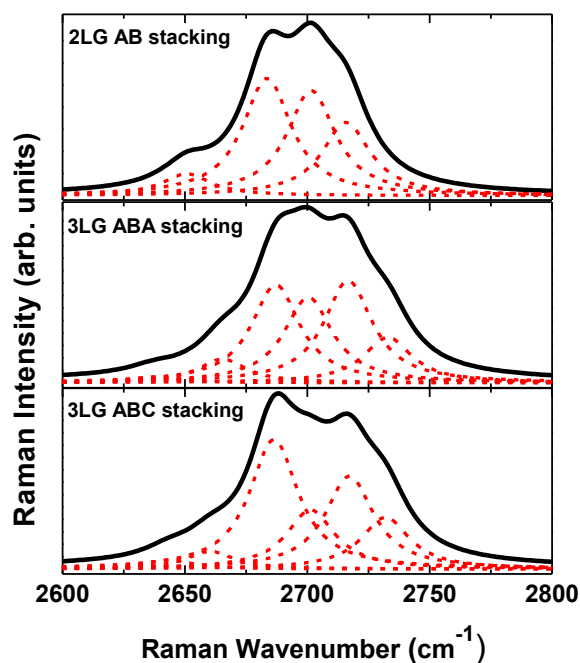
3.4.3 Παρατήρηση του γραφενίου μέσω της οπτικής μικροσκοπίας

Το επόμενο βήμα μετά την τοποθέτηση του γραφενίου πάνω στο Si/SiO₂ με την μηχανική αποφλοιώση (παράγραφος 3.3), είναι η παρατήρησή του στο οπτικό μικροσκόπιο. Αρχικά με τον μεγεθυντικό φακό x10 σαρώνουμε την επιφάνεια του Si/SiO₂ και παρατηρούμε αν η μεταφορά του γραφενίου ήταν επιτυχημένη ή όχι. Η διαδικασία της μηχανικής αποφλοιώσης είναι μια επίπονη διαδικασία. Πολλές φορές χρειάζεται να επαναλάβουμε την ίδια διαδικασία αρκετές φορές, ώστε να μεταφερθεί το γραφένιο. Όταν πραγματοποιηθεί σωστή μεταφορά παρατηρούμε ότι πάνω στο υπόστρωμα υπάρχουν περιοχές, στις οποίες έχουν μεταφερθεί γραφιτικές δομές. Όσο πιο έντονη είναι η οπτική αντίθεση της μεμβράνης πάνω στο SiO₂, τόσο περισσότερα φύλλα γραφενίου έχουμε. Άρα αναζητούνται περιοχές, στις οποίες η μεμβράνη να φαίνεται “αχνά” (μικρή οπτική αντίθεση), με αποτέλεσμα σε εκείνες τις περιοχές να έχουμε τα λιγότερα φύλλα γραφίτη. Στην συνέχεια, “σαρώνουμε” την επιφάνεια με το οπτικό μικροσκόπιο και βρίσκουμε μια περιοχή υποψήφια για την εύρεση λίγων στρωμάτων ή μονοστρωματικού γραφενίου και τότε αλλάζουμε τον μεγεθυντικό φακό σε x50. Ανιχνεύουμε αρκετές τέτοιες περιοχές, όπου υπάρχουν πολλές, διαφορετικού πάχους, γραφιτικές μεμβράνες. Αφού επιλεγεί η υποψήφια γραφιτική δομή, η χρήση της φασματοσκοπίας Raman είναι πολύτιμη για τον χαρακτηρισμό του αριθμού των στρωμάτων και την πιστοίβαξη του (Παράγραφος 2.17-2.1.8).

Στο σχήμα 3.9α φαίνεται μεμβράνη γραφενίου δύο, τριών και πολλών στρωμάτων από οπτικό μικροσκόπιο. Το μέγεθός της είναι περίπου 200x50μm. Τυπικά φάσματα Raman, που πιστοποιούν την παρουσία δύο και τριών στρωμάτων γραφενίου (τύπου ABA και ABC) στη συχνοτική περιοχή της κορυφής 2D, παρουσιάζονται στο σχήμα 3.9β.



α)

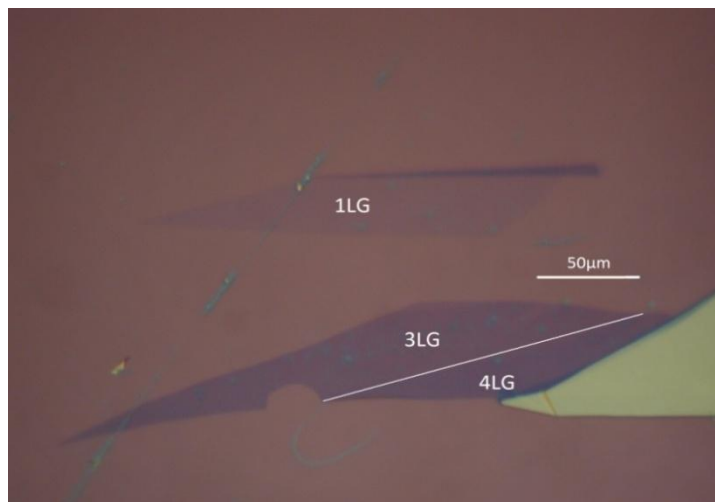


β)

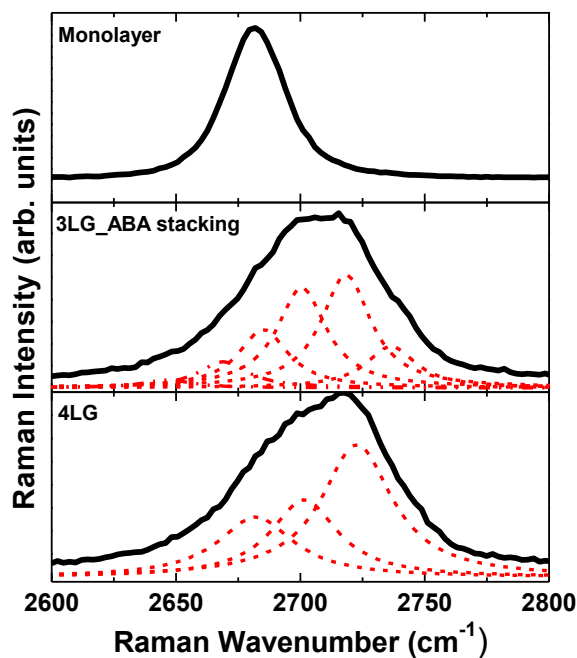
Σχήμα 3.9. α) Οπτική μορφολογία δύο και τριών στρωμάτων γραφενίου πάνω σε υπόστρωμα Si/SiO₂ (φακός 50x). β) Φάσματα Raman της κορυφής 2D για δύο (Bernal AB) και τρία στρώματα γραφενίου ABA και ABC ($\lambda=514.5\text{nm}$).

Αντίστοιχα στο σχήμα 3.10α παρουσιάζεται μια μεμβράνη γραφενίου μονού στρώματος (1LG) μεγέθους 120x40μm, τριπλού και τετραπλού στρώματος (3LG,4LG) με μέγεθος 200x60μm. Τυπικά φάσματα Raman, που πιστοποιούν την παρουσία μονού, τριών και τεσσάρων στρωμάτων γραφενίου στη περιοχή συχνοτήτων της κορυφής 2D, παρουσιάζονται στο σχήμα 3.10γ. **Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε, ότι με τις τεχνικές αποφλοίωσης που αναφέρθηκαν παραπάνω, καταφέραμε να παρασκευάσουμε δείγματα γραφενίου μεγαλύτερα των 100μm καταρρίπτοντας κατά πολύ το μέσο όρο μεγέθους δειγμάτων που απαντώνται στην βιβλιογραφία.** Η επαναληψιμότητα της μεθόδου είναι ένας σημαντικός παράγοντας, έτσι ώστε να υπάρχει μια αρκετά μεγάλη ποικιλία δειγμάτων γραφενίου διαφορετικών στρωμάτων. Σε αυτήν τη παράγραφο, εμφανίζουμε ενδεικτικά δύο δείγματα διαφορετικών

στρωμάτων γραφενίου. Στην πραγματικότητα όμως, παρασκευάσαμε αρκετά περισσότερα δείγματα γραφενίου διαστάσεων μεγαλύτερων των 100μm.



α)



β)

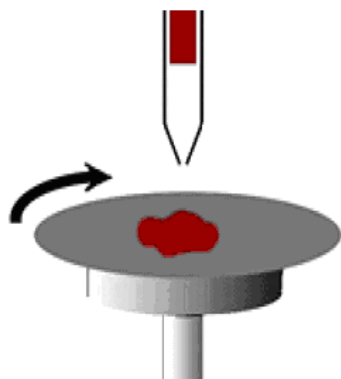
Σχήμα 3.10. α) Οπτική μορφολογία μονού, τριών και τεσσάρων στρωμάτων γραφενίου πάνω σε υπόστρωμα Si/SiO₂ (φακός 50x). β) Φάσματα Raman της κορυφής 2D για ένα, τρία και τέσσερα στρώματα γραφενίου (λ=514.5nm).

3.5 Μεταφορά CVD γραφενίου από υπόστρωμα Cu σε Si/SiO₂ με την βοήθεια πολυμερικού υμενίου PMMA

Μια πολύ βασική διεργασία, εφόσον έχει παρασκευαστεί το γραφένιο με την μέθοδο χημικής εναπόθεσης ατμών υδρογονανθράκων σε μεταλλικό υπόστρωμα (χαλκός, πλατίνα), είναι η μεταφορά του από το μεταλλικό υπόστρωμα πάνω σε πυρίτιο (Si) με επιλεγμένο πάχος διοξειδίου του πυριτίου (SiO₂) 300nm. Η επιτυχής μεταφορά από το υπόστρωμα Cu σε άλλα υποστρώματα είναι εξαιρετικής σημασίας

για την ανάπτυξη συσκευών (devices) και νανοσυνθέτων με βάση το γραφένιο. Βασικό μέλημα είναι η παραγωγή όσο το δυνατό πιο επίπεδου γραφενίου, χωρίς πτυχώσεις και ατέλειες.

Αρχικά, το δείγμα του χαλκού με το γραφένιο τοποθετείται σε ειδική βάση, στην οποία πραγματοποιείται η περιστροφική εναπόθεση (spin-coating) λεπτού υμενίου πολυμερούς. Η τεχνική της περιστροφικής εναπόθεσης λεπτού υμενίου (σχήμα 3.11) χρησιμοποιείται κατά κόρον για την παρασκευή λεπτών πολυμερικών υμενίων. Η διαδικασία περιλαμβάνει την έκχυση διαλύματος πολυμερούς (στην προκειμένη περίπτωση PMMA - Πολυμεθακρυλικός Μεθυλεστέρας) στο κέντρο του υποστρώματος και στη συνέχεια την περιστροφή του υποστρώματος με μεγάλη ταχύτητα (από 1000 rpm έως 3000 rpm) ανάλογα με το επιθυμητό πάχος του υμενίου.



α)



β)

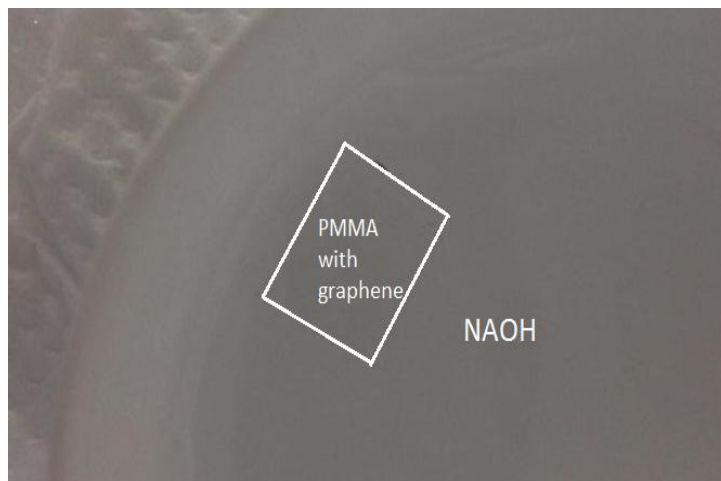
Σχήμα 3.11. α) Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας περιστροφικής εναπόθεσης λεπτού υμενίου, β) Διάταξη spin-coating που χρησιμοποιείται στο εργαστήριο για την επικάλυψη του δοκιμίου χαλκού με PMMA.

Η κεντρομόλος επιτάχυνση προκαλεί την εξάπλωση του πολυμερούς σε όλο το υπόστρωμα, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός λεπτού υμενίου. Η ταχύτητα περιστροφής του υποστρώματος (rpm) είναι ίσως ο πιο σημαντικός παράγοντας, που επηρεάζει το πάχος του υμενίου, διότι μεταβάλλει τη φυγόκεντρο δύναμη που ασκείται στο πολυμερές [59]. Όσο μεγαλύτερη είναι η ταχύτητα περιστροφής, τόσο πιο λεπτό στρώμα δημιουργείται. Το πάχος του φιλμ εξαρτάται τόσο από τις ιδιότητες του πολυμερούς, όπως το ιξώδες, τη ταχύτητα εξάτμισης του διαλύτη και την επιφανειακή τάση όσο και από το χρόνο περιστροφής.

Το πρωτόκολλο που χρησιμοποιήθηκε, αποτελείται από πολλαπλά στάδια επίστρωσης, καθώς έτσι επιτυγχάνεται η παραγωγή μεμβρανών σχετικά μεγάλου πάχους, προκειμένου να καταστεί επιτυχής η μεταφορά επίπεδου και χωρίς πτυχώσεις γραφενίου στο νέο υπόστρωμα. Αρχικά εκχύνεται το PMMA, (το οποίο βρίσκεται σε υγρή μορφή σε διαλύτη ανισόλη) πάνω στο δείγμα του Cu με το γραφένιο και περιστρέφεται η βάση με ταχύτητα 1000rpm για ένα λεπτό. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται συνολικά τέσσερις (4) φορές. Με αυτό τον τρόπο δημιουργείται ένα αρκετά λεπτό και ομοιόμορφο υμένιο PMMA πάνω από το γραφένιο. Στη συνέχεια, εκχύνεται ξανά PMMA πάνω στο δείγμα και περιστρέφεται η βάση με ταχύτητα 500-600rpm για ένα λεπτό. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για συνολικά δεκαπέντε (15) φορές. Έτσι δημιουργείται ένα αρκετά μεγάλου πάχους υμένιο (~500μm), με σκοπό να είναι ορατή η μεμβράνη αμέσως μετά τη διάλυση (dissolution) του χαλκού. Αφού ολοκληρωθεί η παραπάνω διαδικασία, τοποθετείται το δείγμα σε διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) για περίπου τέσσερις ώρες (25ml απιονισμένο νερό σε 1mgr NaOH), με αποτέλεσμα το γραφένιο να παραμένει προσκολλημένο πάνω στο PMMA μετά την αποσύνθεση του Cu (σχήμα 3.12).

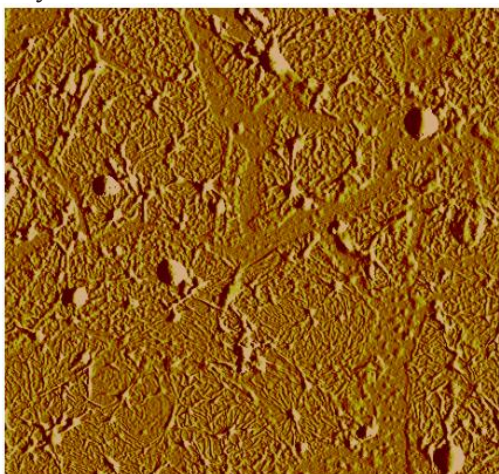
Αμέσως μετά, αφού αποσυντεθεί ο χαλκός, μεταφέρεται η μεμβράνη του PMMA με το γραφένιο σε ένα δοχείο με απιονισμένο νερό μέχρι να καθαριστεί από το διαλύτη. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.12, η μεμβράνη είναι αρκετά διαφανής, με αποτέλεσμα να καθίσταται δύσκολη η διαδικασία μεταφοράς στο υπόστρωμα του Si/SiO₂. Αφού καθαριστεί επιμελώς η επιφάνεια του Si/SiO₂, στην οποία θα μεταφερθεί

το γραφένιο, τοποθετείται η ταινία του PMMA με το γραφένιο στην επιφάνεια του Si/SiO₂ και ασκείται ελαφρά μηχανική πίεση, ώστε να λάβει χώρα καλή επαφή μεταξύ τους. Αυτό αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για την αποδοτική μεταφορά του γραφενίου πάνω στην επιφάνεια του Si/SiO₂. Τελευταίο στάδιο της διαδικασίας είναι η απομάκρυνση του υμενίου PMMA. Αυτό πραγματοποιείται με διάλυση του υμενίου σε ακετόνη και αμέσως μετά το δείγμα υπόκειται σε θερμική ανόπτηση (thermal annealing) σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών για δεκαπέντε (15) λεπτά και θερμοκρασία 295°C±5°C, με σκοπό την απομάκρυνση υπολειμμάτων PMMA.



Σχήμα 3.12. Η μεμβράνη του γραφενίου προσκολλημένη πάνω στο PMMA μέσα σε διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου.

Για την επιβεβαίωση της ορθής μεταφοράς του γραφενίου, εξετάζεται η μορφολογία της επιφάνειας με την βοήθεια της Μικροσκοπίας Ατομικής Δύναμης (AFM). Στο σχήμα 3.13 παρουσιάζεται εικόνα AFM από δείγμα γραφενίου, που έχει μεταφερθεί πάνω σε υπόστρωμα Si/SiO₂. Παρατηρούνται περιοχές με επίπεδο γραφένιο και περιοχές με πτυχώσεις.



Σχήμα 3.13. Εικόνα AFM από δείγμα γραφενίου που έχει μεταφερθεί από υπόστρωμα Cu σε υπόστρωμα Si/SiO₂.

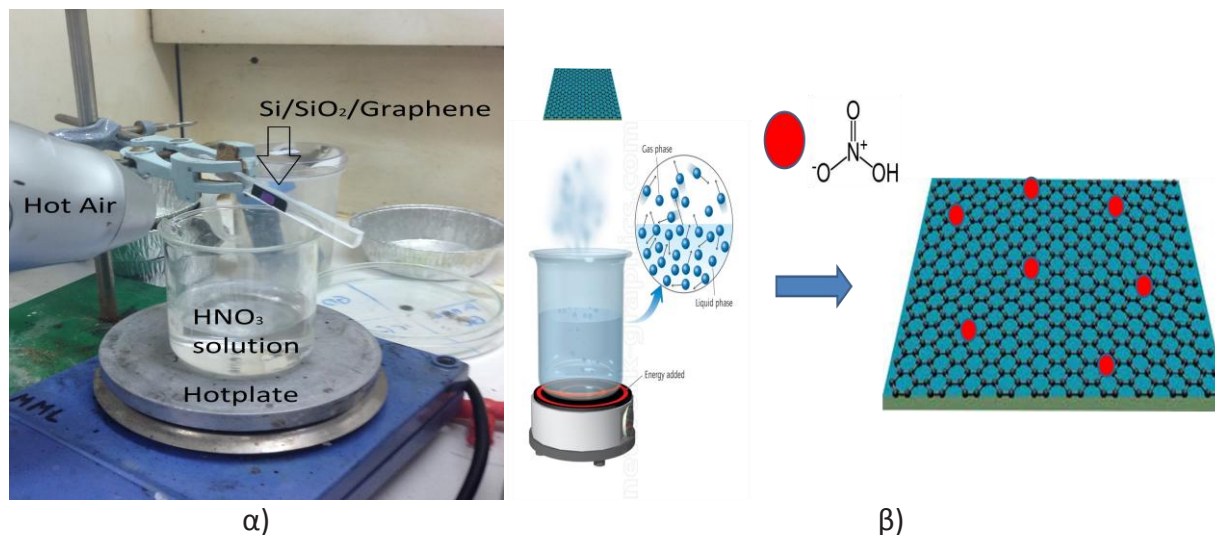
Στην περίπτωση του πρωτογενούς υλικού (CVD γραφένιο πάνω σε υπόστρωμα χαλκού), αλλά και αμέσως μετά την μεταφορά του CVD γραφενίου στην επιφάνεια του Si/SiO₂, πραγματοποιείται συστηματική “χαρτογράφηση” μέσω της φασματοσκοπίας Raman, για να διαπιστωθεί η επίδραση που έχει η μεταφορά στην μεμβράνη του γραφένιο, εάν δηλαδή υπάρχει μηχανική παραμόρφωση, παραμένοντα ηλεκτρικά φορτία ή “πτυχώσεις” [60] (βλέπε κεφάλαιο 5). Προκειμένου να επιτευχθεί το βέλτιστο αποτέλεσμα, αναζητούνται και αναπτύσσονται στο εργαστήριο εναλλακτικοί τρόποι μεταφοράς

του γραφενίου από το υπόστρωμα Cu σε άλλα υποστρώματα με όσο το δυνατόν λιγότερες επιπτώσεις στην μορφολογία της μεμβράνης.

3.6 Διαδικασία της επιφανειακής ηλεκτρικής νόθευσης του γραφενίου με μόρια νιτρικού οξέος στην αέρια κατάσταση

Δείγματα γραφενίου, τα οποία έχουν κατασκευαστεί με τη μέθοδο της μηχανικής αποφλοίωσης και της χημικής εναπόθεσης ατμών υδρογονανθράκων (Chemical Vapor Deposition, CVD), υπόκεινται σε επιφανειακή ηλεκτρονική νόθευση με ατμούς νιτρικού οξέος (HNO_3 65% w/v) της εταιρίας SIGMA-ALDRICH. Η ηλεκτρονική νόθευση (doping) του γραφενίου, τόσο με χρωστικές ουσίες όσο και με αρωματικά συστήματα, έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς για τη κατανόηση της ηλεκτρονικής νόθευσης (doping) τύπου-n ή τύπου-p στην υγρή φάση [61-65]. Δυστυχώς, αυτές οι αντιδραστήριες ενώσεις μπορούν να έχουν παράλληλες επιπτώσεις (δευτερογενή φαινόμενα) στη νόθευση [65]. Αντίθετα, η ηλεκτρονική νόθευση, μέσω μεταφοράς φορτίου (charge transfer) από αέρια ή πτητικά υγρά, έχει προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον, λόγω της ευκολίας ελέγχου των δευτερογενών φαινομένων ηλεκτρονικής νόθευσης (βλέπε παράγραφο 5.6). Η αλληλεπίδραση με την αδιατάρακτη ηλεκτρονική σύζευξη μορίων στην αέρια φάση παρέχει μια εύκολη και αποτελεσματική μέθοδος για να νοθεύσουμε το γραφένιο, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μελλοντικές εφαρμογές.

Στο εργαστήριο αναπτύξαμε έναν απλό και αποτελεσματικό τρόπο για την πραγματοποίηση της ηλεκτρονικής νόθευσης του γραφενίου, αποφεύγοντας τα υπάρχοντα πρωτόκολλα υγρής φάσης. Στο σχήμα 3.14α απεικονίζεται η πειραματική διάταξη, που χρησιμοποιήθηκε για την ηλεκτρονική νόθευση. Εφόσον τα δείγματα του γραφενίου μεταφέρθηκαν σε υπόστρωμα Si/SiO₂ (ή σε PMMA), τοποθετήθηκαν πάνω από πυκνό διάλυμα HNO_3 , το οποίο θερμαίνεται σε θερμοκρασία 120°C (στην ίδια περίπου θερμοκρασία με το σημείο βρασμού του νιτρικού οξέος), ώστε να υπάρχει μια ήπια εξάτμιση. Η θερμοκρασία στη περιοχή των δειγμάτων διατηρήθηκε στους περίπου 75-80°C, με τη βοήθεια θερμού αέρα, προκειμένου να αποφευχθεί η συμπύκνωση των μορίων του HNO_3 . Η αέρια φάση αποτελείται από ένα σύμπλοκο μείγμα HNO_3 , O_2 καθώς και H_2O . Η φυσική προσρόφηση μορίων νιτρικού οξέος προκαλεί ηλεκτρονική νόθευση τύπου p στα δείγματα του γραφενίου, δηλαδή περίσσειμα φορέων οπών στην ηλεκτρονική του δομή. Μια σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας ηλεκτρονικής νόθευσης μορίων νιτρικού οξέος πάνω σε δείγματα Si/SiO₂/γραφενίου παρουσιάζεται στο σχήμα 1.14β. Τα μόρια, τα οποία προσροφώνται πάνω στην επιφάνεια, δεν σχηματίζουν χημικό δεσμό μαζί με το γραφένιο. Αντίθετα, η ηλεκτρονική νόθευση γίνεται μέσω μεταφοράς φορτίου (βλέπε παράγραφο 4.7).



Σχήμα 3.14. α) Εργαστηριακή διάταξη για την ηλεκτρονική νόθευση των δειγμάτων γραφενίου και β) σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας ηλεκτρονικής νόθευσης μορίων νιτρικού οξέος πάνω στο γραφένιο.

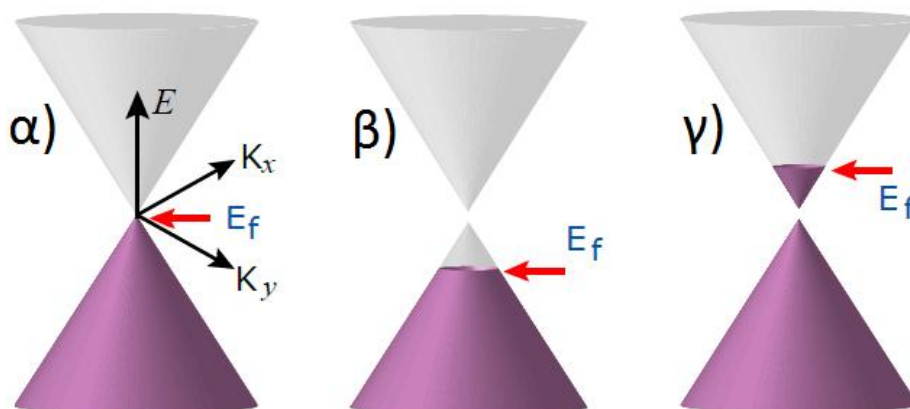
4^ο

ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΝΟΘΕΥΣΗΣ ΣΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ

4.1 Εισαγωγή

Το γραφένιο έχει αποκτήσει μεγάλο τεχνολογικό ενδιαφέρον λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων του όπως η υψηλή ευκινησία των φορέων του ($\sim 2.5 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) και το υψηλό μέτρο ελαστικότητας Young έως και 1TPa. Αυτές οι ιδιότητες καθιστούν το γραφένιο ιδανικό υλικό υποψήφιο για οπτικό-ηλεκτρονικές συσκευές (opto-electronic devices). Πιο συγκεκριμένα, το γραφένιο παρέχει την δυνατότητα εξερεύνησης της μοναδικής ηλεκτρονικής του δομής στον απόλυτα δισδιάστατο χώρο. Ωστόσο, οι περισσότερες ηλεκτρονικές εφαρμογές με βάση το γραφένιο μειονεκτούν λόγω της απουσίας ενός ημιαγωγικού διάκενου (ενεργειακό χάσμα) στο αμιγές (pristine) γραφένιο. Για παράδειγμα, οι συσκευές που έχουν κατασκευαστεί από γραφένιο μηδενικού ενεργειακού χάσματος είναι δύσκολο να απενεργοποιηθούν, χάνοντας το πλεονέκτημα της χαμηλής στατικής κατανάλωσης ισχύος του συμπληρωματικού οξειδίου του μετάλλου (CMOS). Ποσοτικά η αναλογία $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ των τρανζίστορ με βάση το γραφένιο (GFETs) είναι μικρότερη από 100, ενώ σε κάθε MOSFET με βάση το πυρίτιο, η αναλογία είναι πολύ μεγαλύτερη (10^4 - 10^7). Ως εκ τούτου, το άνοιγμα ενός ελεγχόμενου ενεργειακού χάσματος στο γραφένιο, αποτελεί μια σημαντική πρόκληση για τις συσκευές με βάση το γραφένιο. Η νόθευση (doping) θεωρείται ως μία από τις πιο εφικτές μεθόδους για τον έλεγχο των ημιαγωγικών ιδιοτήτων του γραφενίου.



Σχήμα 4.1. Σχηματική αναπαράσταση των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας του α) αμιγούς γραφενίου με μηδενικό ενεργειακό χάσμα. Η ενέργεια Fermi σε αυτήν την περίπτωση βρίσκεται στην ένωση των κώνων. Η δομή των ενεργειακών ζωνών του β) p-doped και γ) n-doped γραφενίου, στις οποίες παρουσιάζεται ενεργειακό χάσμα. Η ενέργεια Fermi βρίσκεται στην ζώνη σθένους και στην ζώνη αγωγιμότητας, αντίστοιχα [66].

Στο σχήμα 4.1α παρουσιάζεται η δομή των ζωνών (band structure) του αμιγούς (pristine) γραφενίου. Όπως φαίνεται και στο σχήμα, κοντά στο σημείο Dirac η σχέση διασποράς ενέργειας-ορμής (είναι γραμμική [18, 67]. Οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας έχουν κωνικό σχήμα και συναντιούνται στο σημείο K της ζώνης Brillouin (αντίστροφος χώρος). Η ενέργεια Fermi (E_f) στο αμιγές γραφένιο βρίσκεται στο σημείο ένωσης των κώνων. Στο σχήμα 4.1β και 4.2γ απεικονίζονται οι δομές των ζωνών (σθένους και αγωγιμότητας) του γραφενίου, στις οποίες η νόθευση έχει πραγματοποιηθεί με ηλεκτρόνια (n-doped) και οπές (p-doped). Παρατηρούμε πως και στις δύο περιπτώσεις υπάρχει μια μεταβολή του επιπέδου Fermi (Ενέργεια Fermi) στην ζώνη σθένους και στην ζώνη αγωγιμότητας αντίστοιχα.

Σε αυτό το κεφάλαιο αρχικά, θα μιλήσουμε για τις πρόσφατες έρευνες προόδου σχετικά με τη νόθευση γραφενίου, η οποία σε γενικές γραμμές χωρίζεται σε τρεις κατηγορίες: Πρώτον, η νόθευση με την βοήθεια ετερό-ατόμου (Hetero atom doping), συμπεριλαμβανομένης της εκκένωσης τόξου, της χημικής εναπόθεσης ατμών, της ηλεκτροθερμικής αντίδρασης και τις προσεγγίσεις ακτινοβολίας ιόντων. Δεύτερον, η χημική τροποποίηση του γραφενίου (molecular doping) και τρίτον μέσο ρύθμισης του ηλεκτροστατικού πεδίου (Electrostatic field tuning). Στη συνέχεια θα αναφερθούμε στην ηλεκτρονική νόθευση του μηχανικά αποφλοιωμένου γραφενίου διαφόρων στρωμάτων (1LG, 2LG, 3LG, MLG) πάνω σε υπόστρωμα PMMA. Εκθέτοντας την επιφάνεια του γραφενίου για τρεις (3) περίπου ώρες σε ατμούς νιτρικού οξέος, προσπαθήσαμε να κατανοήσουμε την αλληλεπίδραση και τη μεταφορά φορτίου των διαφόρων στρωμάτων γραφενίου με τους ατμούς.

4.2 Ηλεκτρονική νόθευση γραφενίου με την βοήθεια ετερο-ατόμων (hetero atom doping)

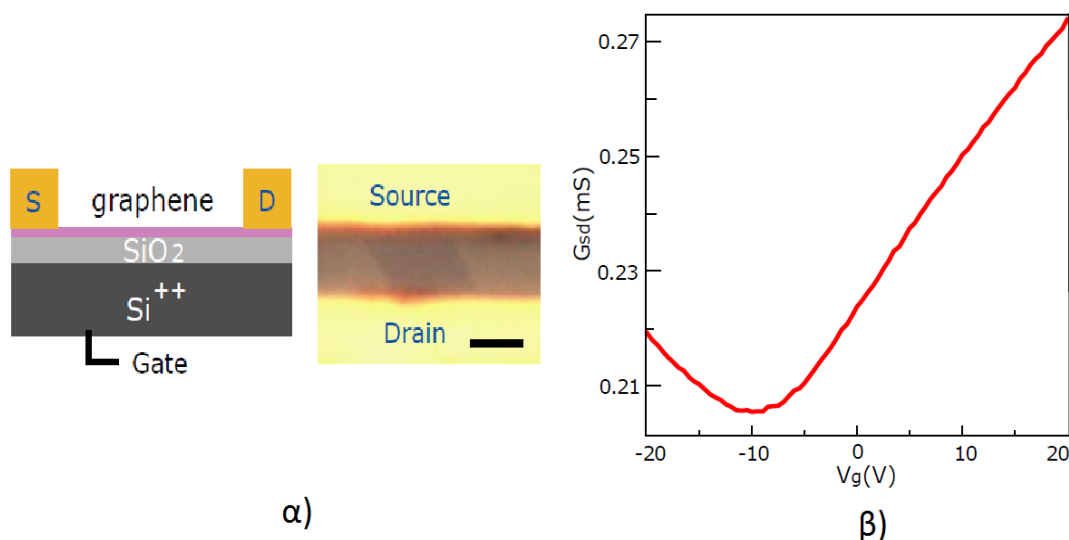
Η νόθευση (doping) είναι η πιο εφικτή μέθοδος για τον έλεγχο των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των συμβατικών ημιαγωγών. Άτομα βορίου (B) και αζώτου (A) είναι υποψήφια για τη πραγματοποίηση νόθευσης, λόγω του παρόμοιου ατομικού μεγέθους τους με τον άνθρακα (C) και της ιδιότητάς τους ως αποδέκτες (hole acceptor) και δότες (electron donor) ηλεκτρονίων αντίστοιχα.

Η νόθευση με την βοήθεια αυτών των ατόμων (βορίου, αζώτου) είναι επίσης μια χρήσιμη μέθοδος για την δημιουργία ενεργειακού χάσματος (bandgap) στο γραφένιο [68, 69]. Η επίδραση των μορίων βορίου και αζώτου στη δομή του γραφενίου καθώς και οι ηλεκτρονικές του ιδιότητες, βασίστηκαν στις πρώτες αρχές της θεωρίας συνάρτησης πυκνότητας (density function theory-DFT), και σε ab initio υπολογισμούς [70]. Τα αποτελέσματα αποκαλύπτουν, ότι η γραμμικότητα στη διασπορά των ζωνών εντός 1 eV της ενέργειας Fermi, είναι σχεδόν αμετάβλητη και για τα δύο άτομα, υποδεικνύοντας ότι, το νοθευμένο γραφένιο παρουσιάζει μια γραμμική σχέση διασποράς παρόμοια με τη δομή του αμιγούς γραφενίου. Παρόλα αυτά δημιουργείται ενεργειακό χάσμα μετά την έκθεση του γραφενίου σε άτομα βορίου και αζώτου, με το επίπεδο Fermi να μετακινείται στη ζώνη σθένους και στη ζώνη αγωγιμότητας αντίστοιχα, όπως δείχνει το σχήμα 4.1.

Πρόσφατα, αρκετές ερευνητικές ομάδες αναφέρουν ότι, η νόθευση του γραφενίου με άτομα βορίου και αζώτου μπορεί να πραγματοποιηθεί κατά την διάρκεια της σύνθεσής του. Για παράδειγμα, η μέθοδος εκκένωσης τόξου εφαρμόστηκε για την παρασκευή νοθευμένου γραφενίου χρησιμοποιώντας υψηλό ρεύμα μεταξύ των ηλεκτροδίων γραφίτη υπό την παρουσία $H_2 + B_2H_6$ και $H_2 + NH_3$ αντίστοιχα [70]. Η ομάδα του Liu παρασκεύασε γραφένιο, νοθευμένο με άτομα αζώτου με την βοήθεια της χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD), χρησιμοποιώντας ένα λεπτό ημέλιο χαλκού (Cu) πάχους 25nm ως καταλύτη πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου (Si), υπό ατμόσφαιρα υδρογόνου H_2 (20% σε αργό) και $CH_4 + NH_3$ ως πηγή άνθρακα (C) και αζώτου (N) αντίστοιχα [71]. Τα στοιχεία της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS) επιβεβαιώνουν την ύπαρξη ατόμων αζώτου στο γραφένιο. Αν και η σύνθεση του γραφενίου με την μέθοδο CVD υπό την παρουσία ατόμων αζώτου ήταν επιτυχημένη, η ευκινησία των φορέων ήταν πολύ μικρότερη από $500 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ σε σχέση με εκείνη του γραφενίου, το οποίο έχει παραχθεί με την μηχανική αποφλοίωση ($5000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) [1].

Το αμιγές (pristine) γραφένιο έχει μια τέλεια κρυσταλλική ομοιομορφία με αποτέλεσμα να καθίσταται δύσκολη η εισαγωγή ξένων ατόμων σε όλο το στρώμα. Η ομάδα του Gong αναφέρει την ύπαρξη N-doped γραφενίου μέσω ανόπτησης αμμωνίας (NH_3) μετά από ακτινοβολήση ιόντων N^+ [72]. Εξαιτίας αυτής της διαδικασίας, δημιουργήθηκαν ατέλειες (defects) στο αμιγές γραφένιο αμέσως μετά την ακτινοβολήση και στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία Raman για την παρακολούθηση της συγκέντρωσης των ατελειών. Μετά την ανόπτηση (annealing) των δειγμάτων σε NH_3 παρατηρήθηκε, με την βοήθεια της φασματοσκοπίας ηλεκτρονίων Auger (AES), η ύπαρξη ατόμων αζώτου (N) στη θέση των ατελειών του γραφενίου. Οι διατάξεις οι οποίες κατασκευάστηκαν με την χρήση N-doped γραφενίου ως υλικό-δίοδος (channel material) μεταξύ της πηγής (source) και του συλλέκτη ηλεκτρονίων (drain), απεικονίζονται στο σχήμα 4.2α. Το διάγραμμα της αγωγιμότητας (G_{SD}) ως συνάρτηση της επιβαλλόμενης τάσης (gate voltage, V_g) παρουσιάζεται στο σχήμα 4.2β, σύμφωνα με το οποίο παρατηρείται μια σαφή μεταβολή της ελάχιστης τιμής της αγωγιμότητας προς αρνητικές τιμές της τάσης (N-doped). Η ευκινησία των φορέων του γραφενίου σε αυτήν την περίπτωση είναι περίπου $6000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, τιμή υψηλότερη από

αυτές που αναφέρθηκαν με την μέθοδο CVD και την μηχανική αποφλοιώση. Τέλος, να αναφέρουμε ότι η συγκέντρωση των ατόμων αζώτου μπορεί να ελεγχθεί μέσω ειδικών συνθηκών της ακτινοβολήσης και της ανόπτησης. Επίσης είναι δυνατή η αντικατάσταση των ατόμων αζώτου με άλλα άτομα (βόριο, οξυγόνο).



Σχήμα 4.2. α) Δομή της διάταξης FET με βάση το γραφένιο (αριστερά) και μια τυπική οπτική εικόνα της συσκευής (δεξιά, η κλίμακα είναι 2μm) και β) Η καμπύλη G_{SD} - V_g της συσκευής του N-doped γραφενίου [72].

4.3 Χημική τροποποίηση γραφενίου

Το γραφένιο, ως δυσδιάστατο (2D) υλικό με μόνο ένα ατομικού πάχους στρώμα, έχει την μεγαλύτερη αναλογία επιφάνειας προς όγκο. Λαμβάνοντας υπόψη τη μοναδική ηλεκτρονιακή του δομή για την κατασκευή FETs, το γραφένιο θα μπορούσε να είναι ευαίσθητο σε μοριακή τροποποίηση (molecular modification). Τα μόρια, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν, είναι είτε δέκτες οπών (hole acceptor), είτε δότες ηλεκτρονίων (electron donor). Με αυτόν τον τρόπο μπορούμε να έχουμε τροποποιημένο-ντοπαρισμένο φύλλο γραφενίου με έναν αρκετά καλό έλεγχο των ηλεκτρικών του ιδιοτήτων.

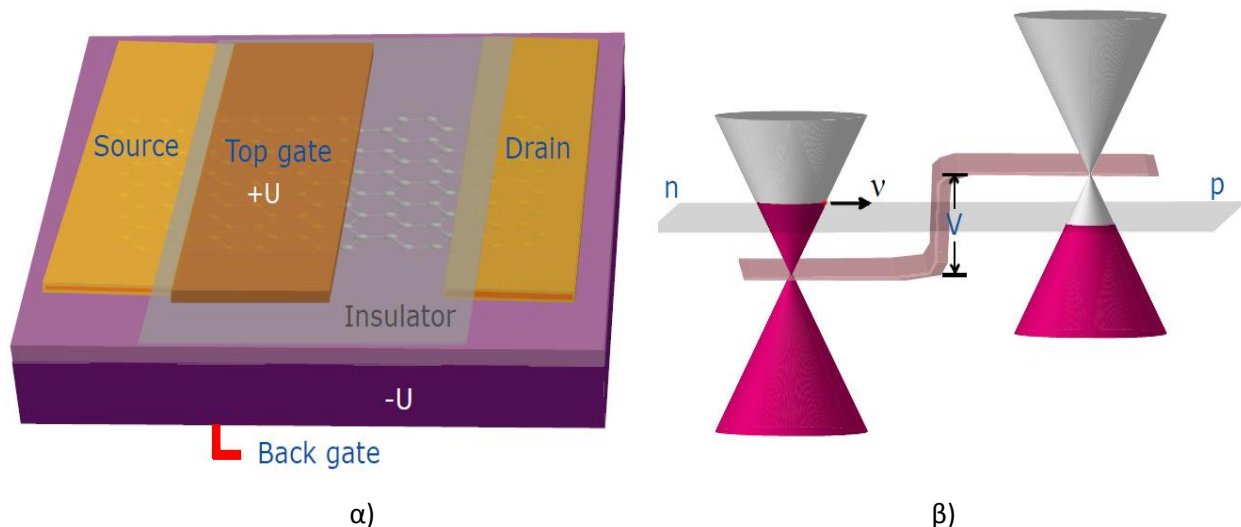
Μερικές ερευνητικές εργασίες έχουν μελετήσει τις ηλεκτρικές ιδιότητες του γραφενίου, το οποίο είχε τροποποιηθεί από μόρια NO₂ και NH₃ [73]. Στην μία περίπτωση, οι φορείς αγωγιμότητας είναι οι οπές (hole acceptor), ενώ στην άλλη οι φορείς αγωγιμότητας είναι τα ηλεκτρόνια (electron donor). Επιπλέον, με τη μοριακή τροποποίηση εισάγονται ακαθαρσίες (impurities), χωρίς όμως να αλλοιώνονται τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά του γραφενίου (ευκινησία φορέων). Με αυτόν τον τρόπο, μπορούμε να δημιουργίσουμε συσκευές με βάση το γραφένιο, με απώτερο σκοπό την ανίχνευση διαφόρων μορίων (π.χ. αερίων).

Τα οργανικά μόρια, είτε αρωματικά είτε μη αρωματικά, προκαλούν το ενδιαφέρον σε αρκετές ερευνητικές ομάδες και είναι πολύ χρήσιμα για τον έλεγχο της νόθευσης του γραφενίου [61, 74-76]. Επιπλέον παρέχουν μια πολλά υποσχόμενη προσέγγιση για τον έλεγχο του τύπου και της συγκέντρωσης των φορέων (ηλεκτρόνια ή οπές). Η ομάδα του Coletti [77] έδειξε ότι, ο αποδέκτης οπών που χρησιμοποίησε (tetrafluorotetracyanoquinodimethane F4-TCNQ), μπορεί να μεταβάλλει το επίπεδο Fermi χωρίς να δημιουργήσει ομοιοπολικό δεσμό με το γραφένιο. Επίσης, άλλα αρωματικά μόρια είναι υποψήφια για τη ρύθμιση της ηλεκτρονικής δομής του γραφενίου, μέσω ισχυρής "π-π" αλληλεπίδρασης μεταξύ αρωματικών δακτυλίων και γραφενίου [78]. Ηλεκτρικά πειράματα σε συσκευές GFETs δείχνουν ότι, τα αρωματικά μόρια με ομάδες πλειονότητας ηλεκτρονίων (electron-donor groups) προκαλούν n-doping, ενώ εκείνα με ομάδες πλειονότητας οπών (hole acceptor groups) προκαλούν p-doping.

Η ηλεκτροχημική μέθοδος έχει επίσης χρησιμοποιηθεί ως ένας τρόπος τροποποίησης των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του γραφενίου. Η ομάδα του Chen μελέτησε την μεταφορά φορτίου τρανζίστορ μονού στρώματος γραφενίου μέσω μιας ηλεκτροχημικής προσέγγισης συντονισμού σε ιοντικά υγρά και σε υδατικά διαλύματα [79]. Οι αλλαγές του τύπου και της συγκέντρωσης των φορέων (ηλεκτρόνια ή οπές) που προκλήθηκαν από το ηλεκτροχημικό ντόπινγκ, μπορούν να ανιχνευθούν άμεσα με τη φασματοσκοπία Raman [38].

4.4 Ηλεκτρονική νόθευση γραφενίου μέσω της ρύθμισης ηλεκτροστατικού πεδίου

Εκτός από τις δύο μεθόδους που αναφέρθηκαν παραπάνω, η ρύθμιση του ηλεκτροστατικού πεδίου (electrostatic field tuning) μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχο των ηλεκτρικών και μαγνητικών ιδιοτήτων του γραφενίου, ελέγχοντας τις αναστρέψιμες μεταβολές της συγκέντρωσης των φορέων και του επιπέδου Fermi, χωρίς να αυξάνονται οι διαταραχές (disorders) και οι ατέλειες (defects) στο γραφένιο [80]. Η χρήση μπροστινής (top-gate) και πίσω (back-gate) πύλης είναι ο πιο διαδεδομένος τρόπος για την πραγματοποίηση αυτής της τεχνικής. Χρησιμοποιώντας αυτή τη μέθοδο, το επίπεδο Fermi του αμιγούς (pristine) γραφενίου μπορεί εύκολα να μετακινηθεί από την ζώνη αγωγιμότητας στην ζώνη σθένους, ακολουθώντας την αλλαγή της τάσης της πύλης (gate voltage) από αρνητική σε θετική, που αντιστοιχεί σε γραφένιο τύπου p και τύπου n (p-type, n-type). Με αυτόν τον τρόπο, μπορεί να δημιουργηθεί ηλεκτροστατικό δυναμικό φράγμα και με τους δύο τύπους πύλης (top or back gate). Όπως απεικονίζεται στο σχήμα 4.3, το γραφένιο τοποθετείται πάνω σε $\text{SiO}_2/\text{p}^{++}\text{Si}$. Το πάνω ηλεκτρόδιο (top-gate) χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή της n-doped περιοχής, ενώ το κάτω ηλεκτρόδιο (back-gate) χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή της p-doped περιοχής. Αυτή η συσκευή παρέχει την δυνατότητα δημιουργίας διόδου επαφών p-n, p-n-p ή n-p-n [81, 82], στην οποία οι φορείς φορτίου θα μπορούν να "ξεπεράσουν" μέσω φαινομένου σήραγγας το εμπόδιο που προκαλείται από την τάση της πύλης (gate voltage). Αν και έχουν αναφερθεί αρκετά καλά αποτελέσματα, θα πρέπει να σημειωθεί ότι, μέχρι στιγμής η ρύθμιση του ηλεκτροστατικού πεδίου δεν μπορεί να δημιουργήσει ενεργειακό χάσμα (bandgap) σε ένα ενιαίο στρώμα γραφενίου [38, 83]. Ως εκ τούτου, η μέθοδος αυτή έχει περιορισμένες εφαρμογές και χρειάζεται αρκετές βελτιώσεις.

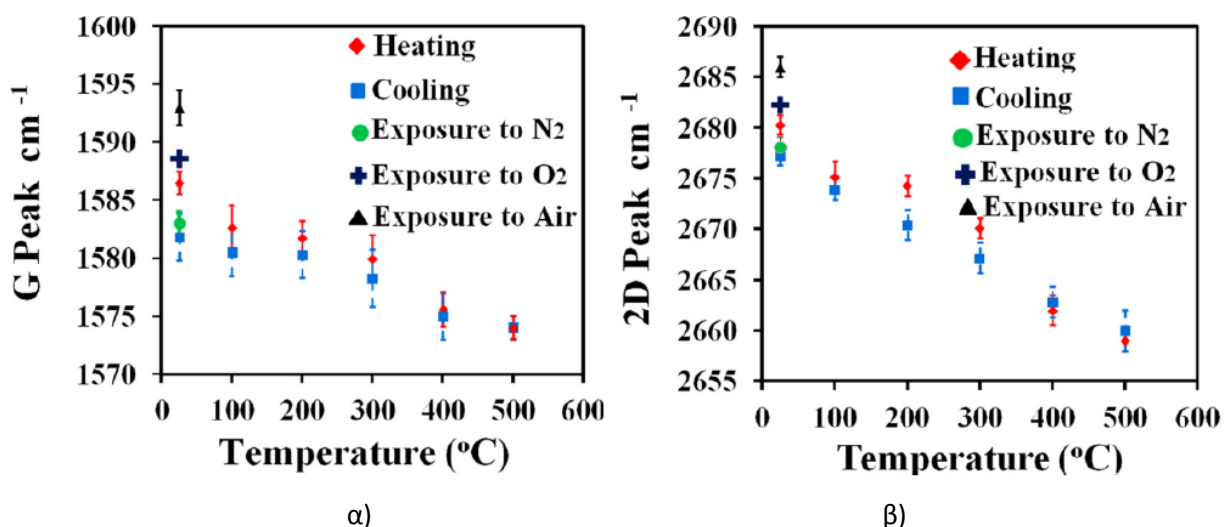


Σχήμα 4.3. Επαφή p-n γραφενίου. α) Μια συσκευή FET με βάση το γραφένιο στο οποίο φαίνονται οι δύο πύλες (graphene-based dual-gate FET device), β) Το ενεργειακό διάγραμμα το οποίο μας δείχνει το φράγμα δυναμικού ύψους V και τη θέση του επιπέδου Fermi ανάλογα το σημείο επαφής της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας.

4.5 Η επίδραση της θερμοκρασίας και του χημικού περιβάλλοντος στην ηλεκτρονική νόθευση του γραφενίου

4.5.1 Θερμικές διεργασίες υπό κενό

Οι ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες του γραφενίου αποδεικνύονται εξαιρετικά ευαίσθητες στις ειδικές συνθήκες του περιβάλλοντος (θερμοκρασία, ατμόσφαιρα κλπ). Παρά το γεγονός, ότι υπήρξαν κάποιες πρόσφατες εργασίες που ασχολήθηκαν με την επίδραση των περιβαλλοντικών συνθηκών στις οπτικοηλεκτρικές ιδιότητες του γραφενίου, που βρίσκεται πάνω σε οποιοδήποτε υπόστρωμα, θα πρέπει να διευκρινιστεί περαιτέρω ο ακριβής ρόλος τους. Οι αλληλεπιδράσεις μεταφοράς φορτίου μεταξύ γραφενίου και των αέριων μορίων μπορούν να δημιουργήσουν αρνητική ή θετική πυκνότητα φορτίου. Τα δείγματα, που παρασκευάζονται με διάφορες μεθόδους, όπως CVD και μηχανική αποφλοίωση, παρουσιάζουν διαφορετικές συμπεριφορές. Ο Eklund και οι συνεργάτες του μελέτησαν τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του μηχανικά αποφλοιωμένου γραφενίου, το οποίο υποστηρίζεται πάνω σε υπόστρωμα Si/SiO₂ υπό συνθήκες υψηλού κενού [84]. Στη συνέχεια εξέθεσαν τα ανωτέρω δείγματα στην ατμόσφαιρα (open air) για παρατεταμένο χρονικό διάστημα και διαπίστωσαν την ύπαρξη ηλεκτρονικής νόθευσης τύπου p. Έτσι πρότειναν, ότι η ύπαρξη ηλεκτρονικής νόθευσης τύπου p πηγάζει από την απορρόφηση μορίων αερίου του περιβάλλοντος, τα οποία αφαιρούν ηλεκτρόνια από την επιφάνεια του γραφενίου. Μετά από θερμική κατεργασία στους 200°C και κάτω από υψηλό κενό, παρατηρήθηκε μια αλλαγή της συμπεριφοράς του γραφενίου από ηλεκτρονική νόθευση τύπου p σε τύπο n με μία περίσσεια ηλεκτρονίων, πυκνότητας περίπου $4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Όταν η θερμοκρασία μειώθηκε στους 25°C υπό συνθήκες συνεχούς κενού, παρατηρήθηκε μερική μείωση της ηλεκτρονικής νόθευσης ηλεκτρονίων (τύπου n). Οι συγγραφείς κάνοντας μία πρώτη προσπάθεια να διερευνήσουν την επίδραση της θερμοκρασίας στο γραφένιο, δημιούργησαν ένα μοντέλο, όπου η πυκνότητα φορτίου να ρυθμίζεται ανάλογα με τις μεταβολές της θερμοκρασίας. Τα ανωτέρω αποτελέσματα προέκυψαν από in situ μετρήσεις φασματοσκοπίας Raman κατά τη διάρκεια της θέρμανσής των συσκευών γραφενίου/Si/SiO₂ υπό κενό [85].



Σχήμα 4.4. α) Η εξάρτηση θερμοκρασίας της κορυφής G με περίπου 12 cm^{-1} και (β) της κορυφής 2D με περίπου 9 cm^{-1} μετατόπιση σε μικρότερους κυματαριθμούς, λόγω της θερμικής ανόπτησης υπό κενό και την εκ νέου έκθεση στον αέρα [86].

Παρατηρήθηκε ότι οι θέσεις των κορυφών G και 2D μετατοπίζονται σε χαμηλότερους κυματαριθμούς, καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται (σχήμα 4.4). Αυτό μπορεί να οφείλεται εν μέρει στην εκρόφηση του οξυγόνου και της υγρασίας, γεγονός που οδηγεί σε ηλεκτρονική νόθευση στο γραφένιο. Προκειμένου να εξεταστούν τα αποτελέσματα, που προέκυψαν μετά από θερμική ανόπτηση, οι διατάξεις

γραφενίου/Si/SiO₂ υποβλήθηκαν σε διαδοχική ανόπτηση από 100 έως 500°C υπό κενό για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα [86]. Έτσι διαπιστώθηκε ότι η ευκινησία των φορέων (ηλεκτρόνια και οπές) των συσκευών γραφενίου άρχισε να ελαττώνεται, όταν θερμάνθηκαν σε θερμοκρασίες άνω των 300°C. Η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιήθηκε, προκειμένου να αξιολογηθεί η δομή και η ηλεκτρονική νόθευση του γραφενίου που υπέστη ανόπτηση. Αρχικά, η απουσία οποιαδήποτε ατέλειας, που σχετίζεται με την κορυφή D του γραφενίου στους περίπου 1300 cm⁻¹, έδειξε με σαφήνεια ότι το πλέγμα του γραφενίου έμεινε αμετάβλητο. Επιπλέον, οι κορυφές G και 2D μετατοπίζονται σε μεγαλύτερους κυματαριθμούς κατά 12 και 10 cm⁻¹ αντίστοιχα, μετά από ανόπτηση στους 400°C. Το φαινόμενο αυτό αποδόθηκε σε ηλεκτρονικά νοθευμένο γραφένιο τύπου n, ενώ η συγκέντρωση των οπών υπολογίζεται να είναι περίπου 1x10¹³ cm⁻². Ο μηχανισμός της ηλεκτρονικής νόθευσης γραφενίου τύπου n, που προέκυψε από τα δείγματα, που είχαν υποστεί θερμική ανόπτηση, θα μπορούσε να εξηγηθεί, λόγω της ενισχυμένης επαφής μεταξύ του γραφενίου και SiO₂ ή ακόμη και από την αύξηση της απορρόφησης των προσμίξεων των αέριων μορίων (νερό και οξυγόνο).

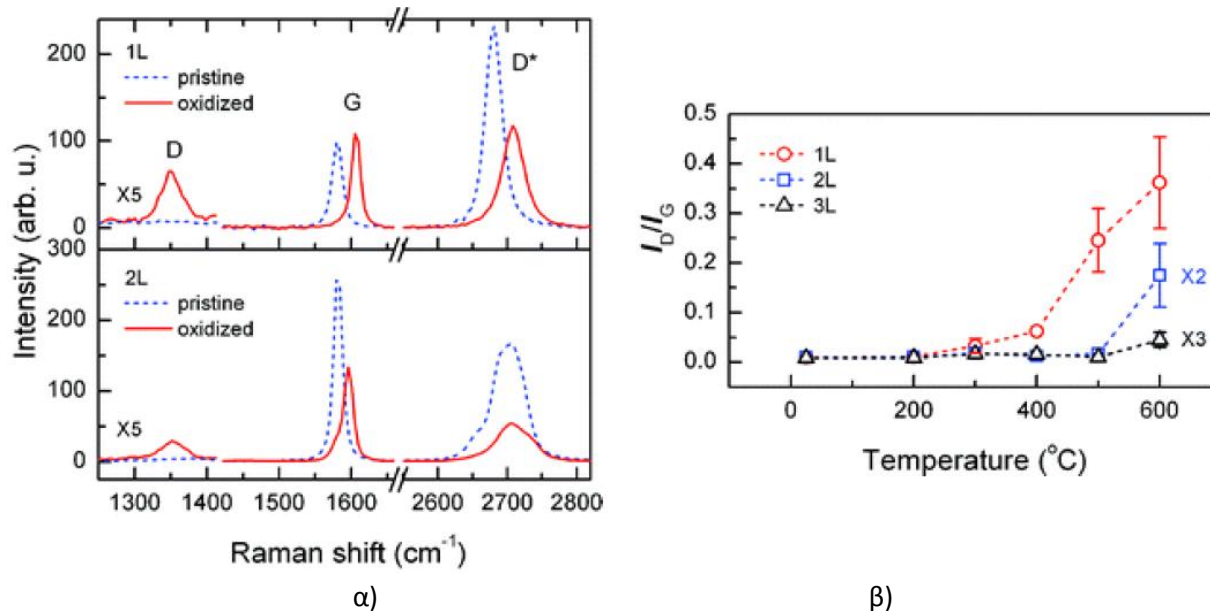
4.5.2 Ηλεκτρονική νόθευση γραφενίου υπό την παρουσία διαφόρων ουσιών στην αέρια φάση

Το αέριο οξυγόνο σε υψηλές θερμοκρασίες έχει βρεθεί να είναι αποτελεσματικά οξειδωτικό για νανοδομές γραφίτη. Γραφένιο μονών και πολλαπλών φύλλων, το οποίο έχει εναποτεθεί πάνω σε SiO₂/ Si, τοποθετήθηκε σε θάλαμο με ροή αερίου O₂/Ar σε θερμοκρασία που κυμαίνεται μεταξύ 200 και 600°C [87]. Η μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) έδειξε, ότι η οξειδωτική δράση επεκτείνεται γρηγορότερα σε μονοστρωματικό γραφένιο, από ό, τι σε γραφένιο πολλαπλών στρώσεων. Με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας Raman εξετάστηκε άμεσα η πυκνότητα των ατελειών στην επιφάνεια του γραφενίου. Ο λόγος των εντάσεων της κορυφής D προς την κορυφή G [I(D)/I(G)] για διαφορετικά στρώματα γραφενίου έδειξε, ότι για δύο και τρία στρώματα γραφενίου πραγματοποιήθηκε αποτελεσματικά η οξείδωση (etched) σε θερμοκρασίες άνω των 500°C (σχήμα 4.5). Στο μονοστρωματικό γραφένιο, ο λόγος αυξάνεται σημαντικά μετά την οξείδωση, σε θερμοκρασίες περίπου πάνω από 350°C. Σημαντικές μεταβολές προς μεγαλύτερους κυματαριθμούς παρατηρήθηκαν στις κορυφές G και 2D μετά από θερμική οξείδωση.

Το μεγαλύτερο μέρος αυτών των μετατοπίσεων, εμφανίζεται μετά την οξείδωση των δειγμάτων στην περιοχή θερμοκρασιών μεταξύ 200 και 300°C, οι οποίες δεν συνδέονται με τη διαδικασία οξείδωσης. Οι συγγραφείς πρότειναν, ότι το δεσμευμένο οξυγόνο σε τέτοιες θερμοκρασίες προκαλεί ισχυρή ηλεκτρονική νόθευση τύπου p στο γραφένιο, μέσω του μηχανισμού μεταφοράς ηλεκτρονίων, με πυκνότητα οπών περίπου 2.3x10¹³ cm⁻². Σε μεταγενέστερη μελέτη, ο Yamamoto και οι συνεργάτες του [88] εναπόθεσαν δείγματα μηχανικά αποφλοιωμένου γραφένιο πάνω σε διάφορα υποστρώματα (εξαγωνικό νιτρίδιο του βορίου, μίκα, Si/SiO₂ και λεπτά υμένα SiO₂) και αξιολόγησαν τη δραστηριότητα του οξυγόνου σε υψηλές θερμοκρασίες (από 350 έως 600°C). Σε αντίθεση από το μονοστρωματικό γραφένιο, το οποίο βρίσκεται πάνω σε SiO₂, η ηλεκτρονική νόθευση τύπου p φύλλων νιτρίδιου του βορίου ήταν σημαντικά περιορισμένη. Αυτό προέκυψε από την μικρή μετατόπιση της κορυφής G μετά την οξείδωση στους 500°C. Επιπλέον, λόγω της ανυπαρξίας ατελειών, η κορυφή D δεν εμφανίζεται, αποδεικνύοντας, ότι το μονοστρωματικό γραφένιο επί του υποστρώματος νιτρίδιου του βορίου δεν έχει οξειδωθεί σε θερμοκρασία 500°C. Η παρατηρούμενη μείωση της αντιδραστικότητας του μονοστρωματικού γραφενίου πάνω σε νιτρίδιο του βορίου, μπορεί επίσης να αποδοθεί στην επιπεδότητα του υποστρώματος ή στη μειωμένη ανομοιογένεια των φορτίων. Οι συγγραφείς διερευνώντας την οξειδωτική δραστηριότητα του μονοστρωματικού γραφενίου, που βρίσκεται σε υπόστρωμα με αυλακώσεις (corrugated substrate), κατέληξαν στο συμπέρασμα, ότι η τραχύτητα των επιφανειών του γραφενίου και του νιτρίδιου του βορίου, παίζει σημαντικό ρόλο μόνο σε θερμοκρασίες πάνω από τους 400°C.

Ο Nourbakhsh και οι συνεργάτες του ερευνήσαν τα φαινόμενα της θερμικής ανόπτησης σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου Ar του μονοστρωματικού γραφενίου, το οποίο βρίσκεται σε επαφή με το SiO₂ [89]. Μετρήσεις Raman συλλέχτηκαν μετά από κάθε διαδικασία ανόπτησης έως 400°C και έδειξαν μια προοδευτική μετατόπιση των κορυφών G και 2D προς μεγαλύτερους κυματαριθμούς, λόγω αύξησης

της θερμοκρασίας. Αυτή η μετατόπιση εξηγήθηκε από την προοδευτική συσσώρευση οπών (holes) στα δείγματα μονοστρωματικού γραφενίου, ως αποτέλεσμα της διαδικασίας ανόπτησης. Η νόθευση, που οφείλεται σε οπές (hole doping) στο γραφένιο, προέρχεται από αλληλεπιδράσεις μεταφοράς φορτίου, με το SiO₂. Η απουσία της κορυφής D στα φάσματα Raman έδειξαν ότι, η θέρμανση σε αδρανή ατμόσφαιρα διατηρεί αμετάβλητο το κρυσταλλικό πλέγμα του μονοστρωματικού γραφενίου.

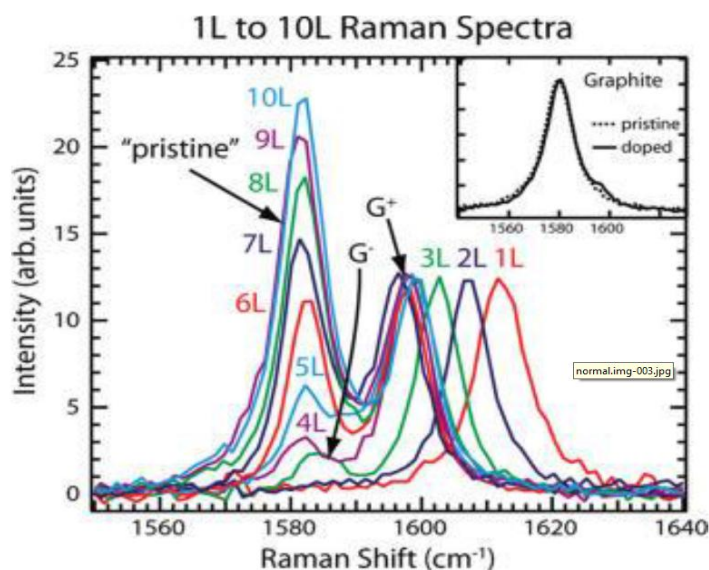


Σχήμα 4.5. Φάσματα Raman του αμιγούς και του οξειδωμένου γραφενίου. (α-πάνω) Φάσματα Raman του μονοστρωματικού (1L) γραφενίου: αμιγές (με διακεκομμένη), και οξειδωμένο στους 500°C για 2 ώρες (P(O₂)=350torr) (στερεό). (α-κάτω) Φάσματα Raman για δύο στρώματα γραφενίου: αμιγές (με διακεκομμένη), και οξειδωμένο στους 600°C για 2 ώρες (P(O₂) = 350 torr) (στερεό). β) Ο λόγος των εντάσεων της κορυφής D προς την κορυφή G (I(D)/I(G)) για ένα (1LG), δύο (2LG) και τρία (3LG) στρώματα γραφενίου, σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας οξείδωσης [87].

Σε ανάλογη εργασία, αέριο NO₂ σε υψηλή πίεση χρησιμοποιήθηκε για να προκαλέσει προσμεϊξεις (hole doping) στο γραφένιο (ένα έως δέκα στρώματα) [90]. Το αέριο NO₂, που προσροφήθηκε, είναι παραμαγνητικό και έχει υψηλή ηλεκτρονική συγγένεια (2,3 eV). Τα φάσματα Raman για 1 έως 10 στρώματα γραφενίου, που εκτίθενται σε NO₂ υπό πίεση 60 Torr, δεν έδειξαν την ύπαρξη της κορυφής D, πράγμα που σημαίνει, ότι τα μόρια του αερίου προσροφήθηκαν φυσικά (χωρίς χημικό δεσμό). Η μεγαλύτερη μετατόπιση της κορυφής G για ένα και δύο στρώματα γραφενίου, προς υψηλότερους κυματαριθμούς, κυμαίνεται περίπου σε 32 και 26 cm⁻¹, αντίστοιχα. Το φάσμα γραφενίου των τριών στρωμάτων χωρίζεται σε δύο επιμέρους κορυφές, εκ των οποίων η μία κορυφή, που βρίσκεται σε μεγαλύτερη συχνότητα έχει μεγαλύτερη ένταση σε σχέση με την άλλη. Αντίθετα σε τέσσερα και παραπάνω στρώματα γραφενίου, η ένταση της κορυφής με την μικρότερη ενέργεια αυξάνεται ανάλογα με το πάχος του γραφενίου (σχήμα 4.6). Τα φάσματα Raman αποδεικνύουν, ότι το NO₂ δεν αποτελεί δομικό στοιχείο του γραφενίου, αλλά απορροφάται μόνο από τις άνω και κάτω επιφάνειες του γραφενίου. Αυτή η μεταβολή στο μονοστρωματικό γραφένιο αντιστοιχεί σε πυκνότητα οπών 4.5x10¹³ cm⁻².

Μια εναλλακτική μέθοδος για την επίτευξη ηλεκτρονικά νοθευμένου γραφενίου είναι η μεταφορά φορτίου μέσω απορρόφησης των μορίων στην αέρια φάση. Η έκθεση σε αλκαλικούς ατμούς, όπως K και Rb, έδειξε ότι είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος για να επιτύχουμε υψηλά επίπεδα νόθευση τύπου n [91]. Ο Parret και οι συνεργάτες του [92] παρατήρησαν την εξέλιξη των φασμάτων Raman ως συνάρτηση με το χρόνο έκθεσης του γραφενίου σε μόρια ρουβιδίου. Τυπικά φάσματα Raman γραφενίου μονού στρώματος έδειξαν την in situ ύπαρξη νοθευμένου γραφενίου τύπου n. Η θέση της κορυφής G δείχνει αρχικά μια σταδιακή μετατόπιση προς μεγαλύτερους κυματαριθμούς, η οποία σταθεροποιείται μετά από 1 ώρα νόθευσης. Όπως ήταν αναμενόμενο, η θέση της κορυφής 2D, όπως και η σχετική της ένταση φαίνονται να μειώνεται συνεχώς.

Οι συγγραφείς επιβεβαίωσαν, ότι η νόθευση που οφείλεται σε αλκαλικά μόρια δημιουργεί αυξημένα επίπεδα νοθευμένου γραφενίου τύπου n σε σχέση με οποιαδήποτε άλλη τεχνική, με μέγιστη συγκέντρωση ηλεκτρονίων περίπου 12×10^{13} ηλεκτρόνια / cm^2 . Στην περίπτωση των δύο στρωμάτων γραφενίου, η εξέλιξη της κορυφής G αποδεικνύει ότι υπάρχει μία κατανομή φορτίου μεταξύ των δύο στρωμάτων. Η κορυφή G, για μικρό χρονικό διάστημα νόθευσης, διασπάται σε δύο επιμέρους κορυφές G^+ και G^- , ενώ για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, η G^- εξαφανίζεται. Οι συγγραφείς κατέληξαν στο συμπέρασμα, ότι αρχικά μόνο το άνω στρώμα του γραφενίου είναι ηλεκτρονικά νοθευμένο, αλλά στη συνέχεια, καθώς ο χρόνος έκθεσης του γραφενίου σε μόρια ρουβιδίου αυξανόταν, υπήρξε μια πιο συμμετρική κατανομή των ηλεκτρονίων στα δύο στρώματα.



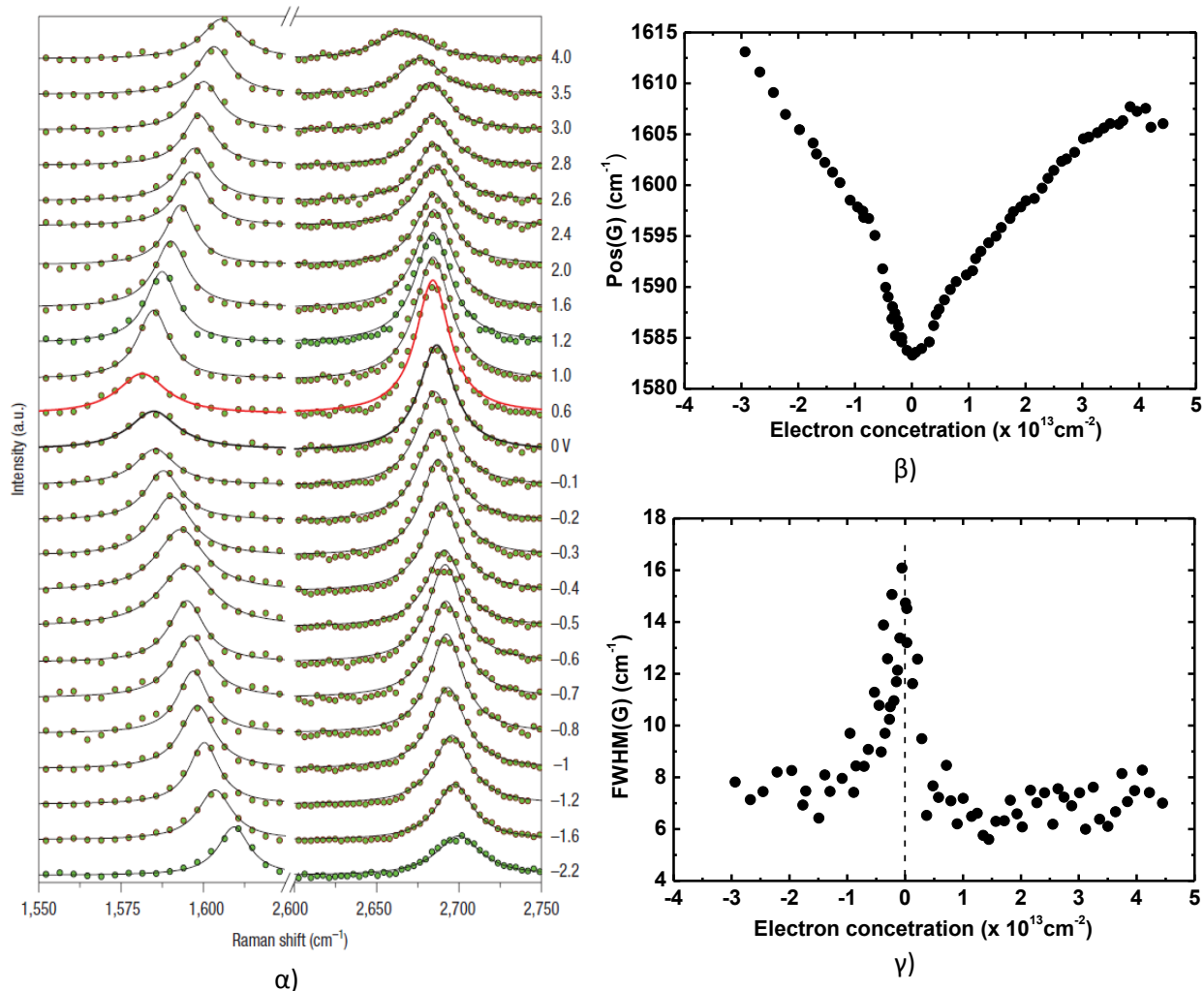
Σχήμα 4.6. Φάσματα Raman για 1 έως 10 στρώματα γραφενίου σε χαλαζία που εκτίθενται σε NO_2 υπό πίεση 60 Torr. Τα φάσματα είναι κανονικοποιημένα στην κορυφή, που έχει την υψηλότερη ένταση. Πάνω δεξιά παρουσιάζεται το φάσμα της κορυφής G του γραφίτη, πριν και μετά την έκθεση σε NO_2 υπό πίεση 60 Torr [90].

Σε μία άλλη μελέτη, οι ερευνητές τροποποίησαν επιτυχώς το γραφένιο, που βρίσκεται σε επαφή με το SiO_2 με νανοσωματίδια χρυσού, μέσω της τεχνικής συσσώματωσης (aggregation) αερίου [93]. Αυτή η μέθοδος βασίζεται στη συμπύκνωση των νανοσωματιδίων χρυσού στην αέρια φάση με τη βοήθεια ενός μεταλλικού συστήματος επίστρωσης. Τα φάσματα Raman ερευνήθηκαν σαν συνάρτηση του χρόνου επίστρωσης και της έντασης του συνεχούς ρεύματος (DC). Η μετατόπιση της κορυφής G προς μικρότερους κυματάρθμους, η αύξηση του μέγιστου πλάτους στο μισό του ύψους (FWHM), καθώς και μία σημαντική μείωση του λόγου $I(2D)/I(G)$ στα δείγματα γραφενίου-Χρυσού (Au) αποτελούν μια ισχυρή ένδειξη της παρουσίας μεταφοράς φορτίου μεταξύ των συστατικών. Συγκεκριμένα, η εναπόθεση των νανοσωματιδίων Au προκαλεί ηλεκτρονική νόθευση τύπου n στο γραφένιο.

4.6 Παρακολούθηση των φορέων φορτίου με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας Raman σε μια συσκευή ηλεκτροδίου άνω πύλης στην επιφάνεια του γραφενίου

Η πρόσφατη ανακάλυψη του γραφενίου έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία αρκετών δισδιάστατων συσκευών με βάση αυτό. Οι συσκευές γραφενίου, που έχουν κατασκευαστεί μέχρι στιγμής, εξαρτώνται από την ύπαρξη άνω (top) και πίσω/κάτω (back) πύλης (άνω και κάτω ηλεκτρόδια) στο SiO_2 . Η δημιουργία ηλεκτροχημικής άνω πύλης (top gate transistors) χρησιμοποιείται ευρέως για τα τρανζίστορς, που βασίζονται στα πολυμερή και έχει επίσης εφαρμοστεί επιτυχώς σε νανοσωληνές άνθρακα [94, 95]. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται ένα τρανζίστορ γραφενίου άνω πύλης, (top-gated graphene transistor), το οποίο μπορεί να φτάσει επίπεδα ηλεκτρονικής νόθευσης έως $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, που είναι πολύ υψηλότερα από εκείνα, τα οποία έχουν αναφερθεί προηγουμένως [38]. Τέτοια υψηλά επίπεδα ηλεκτρονικής νόθευσης μπορούν να επιτευχθούν, λόγω του πολύ λεπτού σε νανοδιαστάσεις στρώματος Debye (Debye layer) [94-

96], που βρίσκεται στις στερεές πολυμερικές ηλεκτρολυτικές πύλες (solid polymer electrolyte gate). Το ανωτέρω στρώμα παρέχει μια πολύ υψηλότερη χωρητικότητα (capacitance), σε σχέση με τις συνηθισμένες πύλες, που χρησιμοποιούνται στο SiSO₂ πάχους περίπου 300nm. Με την βοήθεια άμεσων in situ μετρήσεων Raman μπορεί να ελεγχθεί η ηλεκτρονική νόθευση στο γραφένιο. Η θέση της κορυφής G μεταβάλλεται (αυξάνεται) και το FWHM(G) μειώνεται, τόσο για νόθευση ηλεκτρονίων, όσο και για νόθευση οπών. Όμως η κορυφή 2D δείχνει μια τελείως διαφορετική συμπεριφορά στη νόθευση ηλεκτρονίων και οπών. Ο λόγος των εντάσεων των κορυφών G και 2D δείχνει μια ισχυρή εξάρτηση από την νόθευση, καθιστώντας τον μία ευαίσθητη παράμετρο για τον έλεγχο της νόθευσης.



Σχήμα 4.7. Φάσματα Raman γραφενίου σαν συνάρτηση της τάσης πύλης (gate voltage). α) Φάσματα Raman για τιμές της τάσης V_g μεταξύ $-2.2V$ και $+4.0V$. Οι κουκίδες είναι τα πειραματικά δεδομένα, οι μαύρες γραμμές είναι οι σχεδιασμένες λορενζιανές (lorentzians) κορυφές, και η κόκκινη γραμμή αντιστοιχεί στο σημείο Dirac (αμιγές γραφένιο). Η κορυφή G είναι στα αριστερά, ενώ η κορυφή 2D είναι στα δεξιά, β) η θέση της κορυφής G και γ) το FWHM (G) σαν συνάρτηση της νόθευσης ηλεκτρονίων και οπών. Τα δεδομένα είναι προσαρμοσμένα από την παραπομπή [97].

Η φασματοσκοπία Raman είναι μία ισχυρή μη καταστρεπτική τεχνική για τον προσδιορισμό του αριθμού των στρωμάτων, της δομής, της νόθευσης και των ατελειών του γραφενίου. Οι κυρίαρχες κορυφές Raman, που υπάρχουν στο γραφένιο είναι η κορυφή G στο σημείο Γ ($\sim 1.584 \text{ cm}^{-1}$) και η κορυφή 2D στους $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$, που περιλαμβάνουν φωνόνια στα σημεία $K+\Delta k$ της ζώνης Brillouin [48]. Η τιμή του Δk εξαρτάται από την ενέργεια διέγερσης του λέιζερ, λόγω της διαδικασίας διπλού συντονισμού και

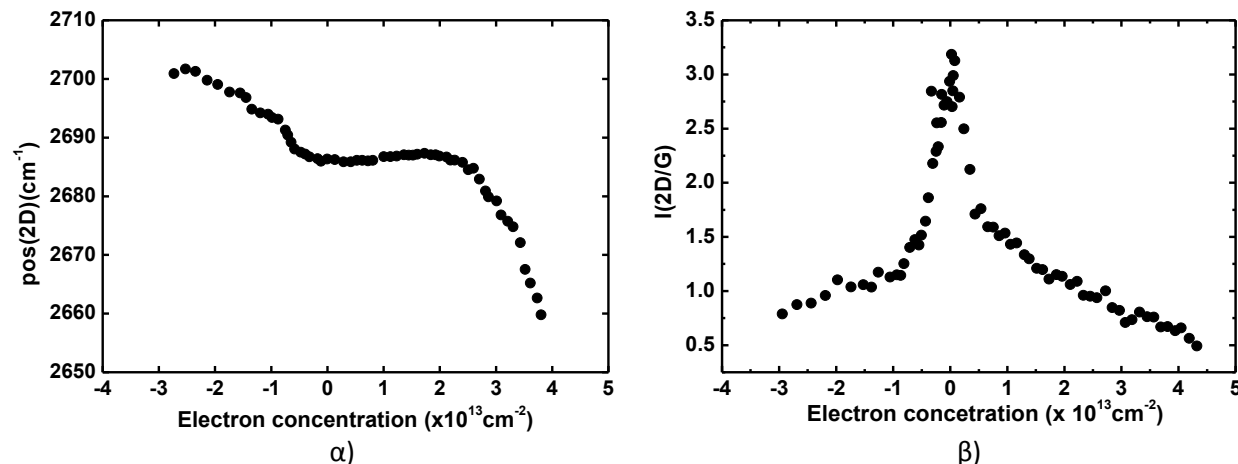
της γραμμικής διασποράς των φωνονίων γύρω από το σημείο K. Τα φαινόμενα της ηλεκτρονικής νόθευσης, που προκαλούνται από τη δημιουργία πίσω πύλης στο SiO₂, έχουν ως αποτέλεσμα την μετατόπιση (αύξηση) της θέσης της κορυφής G και της μείωσης του FWHM(G). Αυτή η μεταβολή φτάνει σε κορεσμό, όταν η ηλεκτρονική νόθευση προκαλεί μια μετατόπιση του επιπέδου Fermi, μεγαλύτερη από το ήμισυ της ενέργειας των φωνονίων [98]. Η ισχυρή σύζευξη (coupling) ηλεκτρονίου-φωνονίου στο γραφένιο και στους μεταλλικούς νανοσωλήνες οδηγεί σε ανωμαλίες Kohn στις διασπορές των φωνονίων [99, 100], η οποία έχει ως αποτέλεσμα την ακαμψία της κίνησης των φωνονίων (phonon softening). Η ακαμψία της κορυφής G οφείλεται στην μη αδιαβατική αφαίρεση της ανωμαλίας Kohn από το σημείο Γ [83]. Το FWHM (G) μειώνεται, εξαιτίας της απαγόρευσης μετάβασης φωνονίων μέσα σε ζευγάρια ηλεκτρονίων-οπών, λόγω της απαγορευτικής αρχής του Pauli, στην περίπτωση όπου το χάσμα ηλεκτρονίων-οπής γίνεται υψηλότερο από την ενέργεια των φωνονίων [83].

Στο σχήμα 4.7α απεικονίζονται τα φάσματα Raman των κορυφών G και 2D για διαφορετικές τιμές της τάσης (top gate voltage). Στο σχήμα 4.7β φαίνεται, πως η θέση της κορυφής G, και το FWHM(G) διαφοροποιούνται ως συνάρτηση της ηλεκτρονικής νόθευσης. Η μετατόπιση της κορυφής G έχει τη μικρότερη τιμή ($\sim 1.583.1 \text{ cm}^{-2}$) σε τάση $V_{\text{TG}} = V_{\text{nTG}} \sim 0.6 \text{ V}$ και αυξάνεται έως 30 cm^{-1} για την ηλεκτρονική νόθευση οπών και μέχρι 25 cm^{-1} για την ηλεκτρονική νόθευση ηλεκτρονίων (σχήμα 4.7β). Η μείωση του FWHM της κορυφής G (σχήμα 4.9γ) και για τις δύο περιπτώσεις είναι παρόμοια όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα που προέκυψαν ανωτέρω παρόλο που εκτείνεται σε ένα πολύ ευρύτερο φάσμα ηλεκτρονικής νόθευσης. Στο σχήμα 4.8α παρουσιάζεται η θέση της κορυφής 2D σα συνάρτηση της ηλεκτρονικής νόθευσης. Οι κορυφές G και 2D δείχνουν μια πολύ διαφορετική συμπεριφορά, λόγω της τάσης της πύλης. Για την ηλεκτρονική νόθευση ηλεκτρονίων, η θέση της κορυφής 2D (σχήμα 4.8α) δεν αλλάζει πολύ ($< 1 \text{ cm}^{-1}$) μέχρι η τάση πύλης να φτάσει την τιμή $\sim 3 \text{ V}$, (που αντιστοιχεί σε $\sim 3.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$). Σε υψηλότερες τάσεις της πύλης, υπάρχει μια σημαντική μεταβολή $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$. Στην περίπτωση της ηλεκτρονικής νόθευσης οπών, η θέση της κορυφής 2D αυξάνεται κατά $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$.

Το σχήμα 4.8β δείχνει τη διακύμανση του λόγου των εντάσεων των κορυφών G και 2D ($I(2D)/I(G)$) σαν συνάρτηση της ηλεκτρονικής νόθευσης. Η εξάρτηση της κορυφής 2D είναι πολύ ισχυρότερη από εκείνη της κορυφής G και ως εκ τούτου, $I(2D)/I(G)$ είναι μια ισχυρή συνάρτηση της τάσης της πύλης. Επιπλέον, αυτή είναι μια νέα, σημαντική παράμετρος για την εκτίμηση της πυκνότητας της νόθευσης. Τα παραπάνω σχήματα (σχήμα 4.7-4.8) δείχνουν ότι ο λόγος $I(2D)/I(G)$ και η θέση της κορυφής G δεν θα πρέπει να χρησιμοποιούνται για να εκτιμηθεί ο αριθμός των στρωμάτων γραφενίου, σε αντίθεση με ότι προτείνεται σε άλλες εργασίες [101, 102]. Η μορφολογία της κορυφής 2D, είναι ο πιο αποτελεσματικός τρόπος για να προσδιοριστεί ο αριθμός των στρωμάτων του γραφενίου.

Στη συνέχεια θα ασχοληθούμε με την μεταβολή της θέσης της κορυφής 2D σαν συνάρτηση της ηλεκτρονικής νόθευσης. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, η μεταβολή της κορυφής 2D διαφέρει πειραματικά και θεωρητικά, σε σχέση με τη μεταβολή της κορυφής G. Η κορυφή 2D προέρχεται από μια δεύτερης τάξης, διπλού συντονισμού (DR) σκέδασης Raman. Η θέση της κορυφής 2D μπορεί να αξιολογηθεί, υπολογίζοντας την ενέργεια των φωνονίων, που εμπλέκονται στην διαδικασία της δεύτερης τάξης DR σκέδασης. Εξαιτίας της τριγωνικής στρέβλωσης των π - π^* κορυφών και της γωνιακής εξάρτησης της σύζευξης ηλεκτρονίου-φωνονίου (EPC) των μητρικών στοιχείων, μόνο τα φωνόνια είναι προσανατολισμένα κατά μήκος της κατεύθυνσης ΓΚΜ και με $q > K$ δίνει μια μη αμελητέα συμβολή στην κορυφή 2D. Η ακριβής τιμή του q είναι σταθερή, λόγω του περιορισμού, ότι η ενέργεια των εισερχόμενων φωτονίων ($\hbar\omega_L$) θα πρέπει να ταιριάζει ακριβώς με μία πραγματική ηλεκτρονική μετάβαση. Συγκεκριμένα, μόνο ένα κυματάνυσμα q' μπορεί να βρεθεί για $\hbar\omega_L = \varepsilon(\pi^*, q') - \varepsilon(\pi^*, q)$, όπου $\varepsilon(n, k)$ είναι η ενέργεια ενός ηλεκτρονίου της ζώνης αναφοράς n , k το κυματάνυσμα, και το q' μετριέται από το σημείο K στην κατεύθυνση ΓΚΜ. Μόλις το q' , έχει καθοριστεί τότε $q = 2q' + K$. Μεταξύ των έξι φωνονίων, που αντιστοιχούν στο q διάνυσμα, το οποίο πληρεί τις προϋποθέσεις του διπλού συντονισμού DR, μόνο ο υψηλότερος οπτικός κλάδος έχει ενέργεια συμβατή με την υπολογισμένη μετατόπιση Raman. Ως εκ τούτου, η θεωρητική θέση της κορυφής 2D αντιστοιχεί σε δύο φορές την ενέργεια των ενεργών φωνονίων κατά Raman.

Προκειμένου τα θεωρητικά αποτελέσματα να είναι συγκρίσιμα με τα πειράματα, που εκτελέστηκαν σε ακτινοβολία μήκους κύματος 514 nm, θεωρούμε $\hbar\omega_L = 2.5$ eV. Αν υποθέσουμε ότι οι π / π^* δεσμοί είναι γραμμικοί, με μια κλίση των 14.1 eV, τότε η ενέργεια λέιζερ επιλέγει ένα φωνόνιο με κυματοδιάνυσμα (wavevector) q με μέτρο 0.844 σε $2\pi/a_0$ μονάδες, όπου a_0 είναι η παράμετρος πλέγματος του γραφενίου. Η εξάρτηση της θέσης της κορυφής 2D από την ηλεκτρονική νόθευση μπορεί να υπολογιστεί, μέσω της θεωρίας συνάρτησης της πυκνότητας (density functional theory-DFT), με αποτέλεσμα να έχουμε τη δυνατότητα παρατήρησης της μεταβολή της ενέργειας του επιπέδου Fermi στις συχνότητες των φωνονίων.

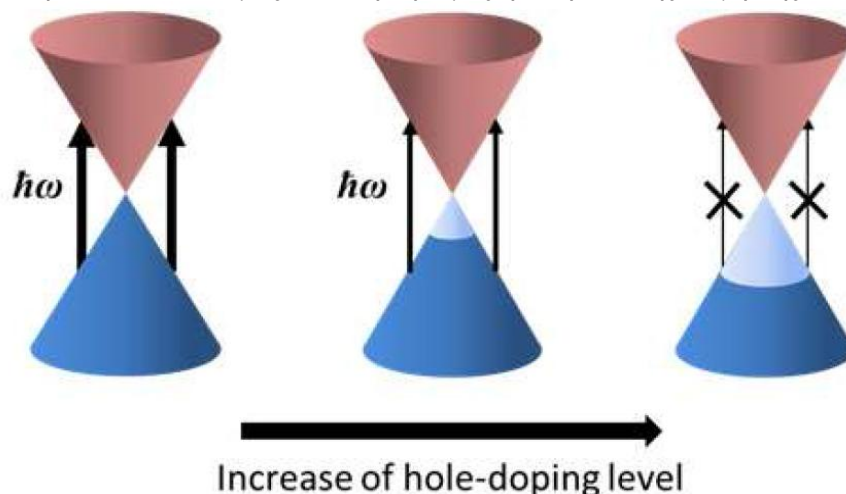


Σχήμα 4.8. α) Η θέση της κορυφής 2D ($\text{pos}(2D)$) σαν συνάρτηση της ηλεκτρονικής νόθευσης. β) Ο λόγος της έντασης της κορυφής 2D ως προς την ένταση της κορυφής G ($I(2D)/I(G)$) του γραφενίου, παρουσιάζει μια εξάρτηση από τη συγκέντρωση των ηλεκτρονίων και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρακολούθηση του επιπέδου της ηλεκτρονικής νόθευσης [38].

Η μετατόπιση της ενέργειας Fermi του γραφενίου, που προκαλείται από την ηλεκτρονική νόθευση, έχει δύο σημαντικές επιπτώσεις: (1) την αλλαγή της ισορροπίας της παράμετρου πλέγματος (equilibrium lattice parameter), με μια επακόλουθη “σκλήρυνση” των φωνονίων και (2) την έναρξη φαινομένων, πέρα από την αδιαβατική Born-Oppenheimer προσέγγιση, που τροποποιούν την διασπορά των φωνονίων κοντά στις ανωμαλίες Kohn (Kohn-anomalies-KBs) [83, 103]. Αυτή η υπέρβαση (ελάττωμα) αλλάζει τα αποτελέσματα, όσο επεκτεινόμαστε (συρρίκνωση) στο κρυσταλλικό πλέγμα. Αυτό έχει ερευνηθεί εκτενώς, ώστε να κατανοήσουμε τις ενώσεις παρεμβολής (intercalation compounds) του γραφίτη [104]. Ο Das και οι συνεργάτες του κατασκεύασαν ένα μοντέλο για την μετατόπιση της ενέργειας Fermi, μεταβάλλοντας τον αριθμό των ηλεκτρονίων του συστήματος. Επειδή η συνολική ενέργεια των φορτισμένων συστημάτων αποκλίνει, η ηλεκτρική ουδετερότητα επιτυγχάνεται με την επιβολή ομοιόμορφου φορτισμένου υποβάθρου. Για την αποφυγή ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του στρώματος γραφενίου και του υποστρώματος, η ισορροπία της παράμετρου πλέγματος των φορτισμένων συστημάτων υπολογίζεται στο όριο της μοναδιαίας κυψελίδας του γραφενίου, που εκτείνεται στο άπειρο. Ένα τέτοιο όριο έχει επιτευχθεί, χρησιμοποιώντας ένα μοντέλο με περιοδικές οριακές συνθήκες, όπου τα στρώματα γραφενίου διασπώνται σε απόσταση $60\text{\AA}$ υπό κενό. Σχετικά με το φορτισμένο γραφένιο, το οποίο είχε την ίδια μοναδιαία κυψελίδα που είχε χρησιμοποιεί για τον προσδιορισμό της αντίστοιχης παράμετρου πλέγματος, πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί στα φωνόνια. Έτσι παρατηρούμε, ότι για το φορτισμένο γραφένιο η συχνότητα των φωνονίων στα όρια της ζώνης συγκλίνει μόνο για απόσταση μεταξύ των στρωμάτων, τόσο μεγάλη, όσο $60\text{\AA}$. Η συχνότητα του E_{2g} ήδη συγκλίνει για απόσταση $7.5\text{\AA}$. Αυτό υποδηλώνει ότι, τα φωνόνια που βρίσκονται στα όρια της ζώνης, είναι πολύ πιο ευαίσθητα στο τοπικό περιβάλλον.

4.7 Περιορισμός της ηλεκτρονικής διέγερσης κατά τη διάρκεια ηλεκτρονικής νόθευσης

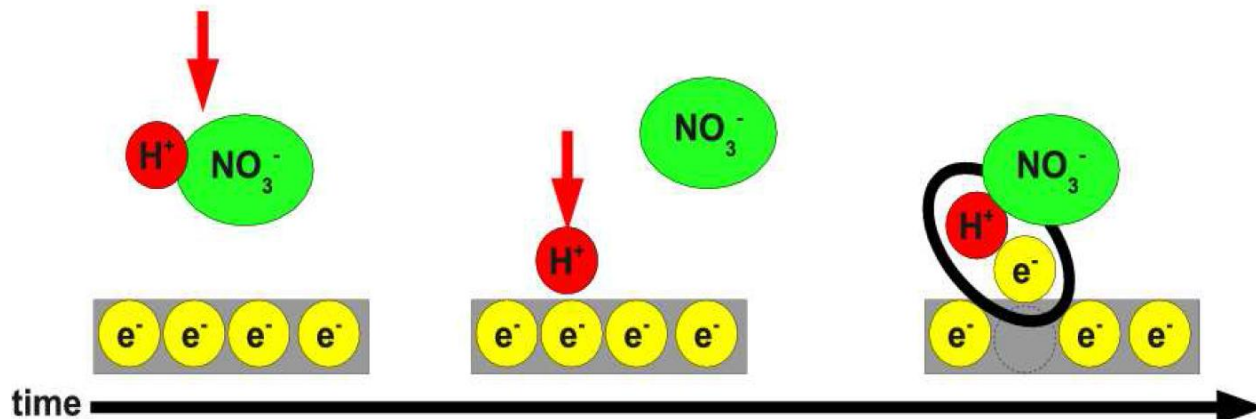
Ένα από τα μεγάλα πλεονεκτήματα των μορίων (absorbers) που προκαλούν κορεσμό στους κλασικούς ημιαγωγούς είναι, ότι οι οπτικές ιδιότητες ενός μεμονωμένου ημιαγωγού μπορούν να διαμορφωθούν κατά την παραγωγή τους. Ο χρόνος χαλάρωσης, η γραμμική απορρόφηση και η απώλεια κορεσμού μπορούν να ρυθμιστούν, για να ανταποκριθούν στις προδιαγραφές σχεδιασμού για μια ποικιλία συστημάτων Laser. Τα μόρια που μπορούν να απορροφηθούν από το γραφένιο (absorbers), για να ανταγωνιστούν τα SESAMs, θα πρέπει να μπορούν να ρυθμιστούν κατά τη διάρκεια της παραγωγής τους. Ένας πιθανός τρόπος για να προσαρμόσουμε τις οπτικές ιδιότητες των ημιαγωγών, είναι να ρυθμίσουμε το επίπεδο Fermi. Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.9., υπάρχει δυνατότητα να εμποδιστεί η απορρόφηση, μετατοπίζοντας το γραφένιο από την ημιμεταλλική στην ημιαγωγική φάση, μέσω ηλεκτρονικής νόθευσης, έτσι ώστε για μια δεδομένη ενέργεια των φωτονίων, τα ηλεκτρόνια να μην μπορούν να διεγερθούν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Αυτό συμβαίνει, είτε επειδή δεν υπάρχουν ηλεκτρόνια στη ζώνη σθένους με την απαιτούμενη ενέργεια για να διεγερθούν, είτε επειδή δεν υπάρχουν επιτρεπτές καταστάσεις με την απαιτούμενη ενέργεια στη ζώνη αγωγιμότητας για να διεγερθούν τα ηλεκτρόνια. Αυτό ονομάζεται "περιορισμός ηλεκτρονικής διέγερσης".



Σχήμα 4.9. Περιορισμός της ηλεκτρονικής διέγερσης κοντά στο σημείο Dirac, λόγω της ηλεκτρονικής νόθευσης οπών (hole-doping). Ο κόκκινος κώνος είναι η ζώνη αγωγιμότητας ενώ ο μπλε κώνος είναι η ζώνη σθένους. Η βαθιά μπλε περιοχή καταλαμβάνεται από ηλεκτρόνια, ενώ η γαλάζια περιοχή διακατέχεται από οπές. Καθώς το επίπεδο Fermi μειώνεται, τόσο λιγότερα ηλεκτρόνια έχουν την απαιτούμενη ενέργεια ώστε να “μεταπηδήσουν” στην ζώνη αγωγιμότητας ($E = -h\omega/4\pi$). Τελικά, όταν δεν έχουν μείνει ηλεκτρόνια με την απαιτούμενη ενέργεια, η απορρόφηση σταματάει. Ανάλογη εικόνα μπορούμε να έχουμε και στην περίπτωση της ηλεκτρονικής νόθευσης από ηλεκτρόνια (electron doping)

Το ερώτημα, που εύλογα προκύπτει είναι πως μπορούμε να μεταβάλλουμε το επίπεδο Fermi στο γραφένιο. Η απάντηση βρίσκεται στο ότι οι φορείς πρέπει να ακινητοποιηθούν αποτελεσματικά μέσω της αφαίρεσης φορέων φορτίων από τη ζώνη σθένους και αγωγιμότητας αντίστοιχα. Οι φορείς φορτίου μπορούν να ακινητοποιηθούν με την προσθήκη στατικών φορτίων στο γραφένιο, τα οποία προσελκύουν φορείς φορτίου αντίθετης πολικότητας. Στο σχήμα 4.10 απεικονίζεται η ηλεκτρονική νόθευση ενός ημιαγωγού, από ένα ισχυρό οξύ, που στην περίπτωσή μας είναι το νιτρικό οξύ (HNO_3). Τα ιόντα H^+ του οξέος έρχονται σε επαφή με το υλικό και προσελκύουν ηλεκτρόνια στην επιφάνεια του ημιαγωγού. Τότε τα ηλεκτρόνια του ημιαγωγού σχηματίζουν δίπολα με τα H^+ ιόντα. Έτσι ο αριθμός των φορέων φορτίου ελαττώνεται, με αποτέλεσμα και το επίπεδο Fermi να μειώνεται. Εξαιτίας του γεγονότος, ότι οι φορείς φορτίου ηλεκτρονίων έχουν αφαιρεθεί, δημιουργείται ηλεκτρονική νόθευση τύπου p (hole-doping, p-doping). Αντίθετα με τα ηλεκτρόνια δημιουργείται ηλεκτρονική νόθευση τύπου n (electron-doping, n-

doping). Μία ανάλογη διαδικασία μπορεί να συμβεί και στο γραφένιο, αν και είναι πολύ πιο δύσκολο να πραγματοποιηθεί η απεικόνισή του, λόγω της δισδιάστατης φύσης του υλικού.



Σχήμα 4.10.. Ηλεκτρονική νόθευση οπών (hole-doping), μέσω ενός ισχυρού οξέος (νιτρικό οξύ). Αρχικά, τα κατιόντα H^+ (κόκκινο) και τα συναφή τους ανιόντα (πράσινο- NO_3^-) εκτίθενται στην επιφάνεια του γραφενίου. Τα κατιόντα προσκολλούνται στο υλικό, προσελκύνοντας ηλεκτρόνια (κίτρινο) από το γραφένιο (γκρι). Τα ηλεκτρόνια σχηματίζουν δίπολα με το ιόντα H^+ , αφήνοντας πίσω στο υλικό οπές, με αποτέλεσμα τη μείωση του επιπέδου Fermi. Στη συνέχεια, οι οπές μπορούν να μετακινηθούν κατά μήκος του υλικού, φέροντας θετικό φορτίο.

Όσο λιγότερα ηλεκτρόνια έχουμε στη ζώνη σθένους, τόσο μικρότερη είναι η πιθανότητα, ενός ηλεκτρονίου να διεγερθεί στη ζώνη αγωγιμότητας, με συνέπεια η απορρόφηση να μειώνεται συνεχώς και το επίπεδο Fermi να μετατοπίζεται μακριά από το σημείο K, ακόμη και όταν η απαγόρευση καταστάσεων δεν έχει λάβει ακόμα πλήρη ισχύ. Αυτό παρέχει ένα εργαλείο για τη συνεχή ρύθμιση της οπτικής απορρόφησης του γραφενίου κατά την παραγωγή του. Επειδή η κατάσταση αποκλεισμού-περιορισμού επηρεάζει όλα τα φωτόνια με ενέργεια μικρότερη από το διπλάσιο της διαφοράς μεταξύ του σημείου K και του επιπέδου Fermi, το ηλεκτρονικά νοθευμένο γραφένιο δεν έχει πλέον μια σταθερή γραμμική απορρόφηση. Το φάσμα της απορρόφησης του ηλεκτρονικά νοθευμένου γραφενίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του επιπέδου Fermi.

Στη παρούσα εργασία θα χαρακτηρίσουμε επιφανειακά ηλεκτρονικά νοθευμένα δείγματα γραφενίου πάνω σε υπόστρωμα Si/SiO₂ με ατμούς νιτρικού οξέος (HNO₃), τα οποία έχουν κατασκευαστεί με την μέθοδο της μηχανικής αποφλοιώσης και της χημικής εναπόθεσης ατμών υδρογονανθράκων (CVD) με την βοήθεια της φασματοσκοπίας Raman, της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες X (XPS) και της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων από υπεριώδεις (UPS). Η διαδικασία της ηλεκτρονικής νόθευσης με ατμούς νιτρικού οξέος παρουσιάστηκε στην παράγραφο 3.6. Θα εστιάσουμε το ενδιαφέρον μας στο σταδιακό επιφανειακό ηλεκτρονικό ντόπινγκ τύπου-p (p-doping) γραφενίου, το οποίο έχει παραχθεί με την μέθοδο χημικής εναπόθεσης ατμού (CVD-method) σε υπόστρωμα χαλκού και έχει μεταφερθεί πάνω σε πυρίτιο/διοξείδιο του πυρίτιου (Si/SiO₂) πάχους 300nm. Ο μηχανισμός μεταφοράς φορτίου μελετήθηκε διεξοδικά με την βοήθεια των τεχνικών που αναφέρθηκαν παραπάνω (Raman, XPS, UPS). Τέλος, πραγματοποιήσαμε σταδιακό επιφανειακό ηλεκτρονικό ντόπινγκ τύπου-p (p-doping) σε γραφένιο (1LG,2LG,3LG) που είχε παραχθεί με την μέθοδο της μηχανικής αποφλοιώσης πάνω σε πυρίτιο/διοξείδιο του πυρίτιου (Si/SiO₂) πάχους 300nm, ώστε να μελετήσουμε τον ρόλο που διαδραματίζει το υπόστρωμα SiO₂ στην ηλεκτρονική νόθευση.

5^ο

ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ ΝΟΘΕΥΜΕΝΟΥ CVD ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

5.1 Εισαγωγή

Μια πολύ διαδεδομένη τεχνική παρασκευής ενός ή μερικών φύλλων γραφενίου, είναι η χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition, CVD) υδρογονανθράκων σε μεταλλικά υποστρώματα Cu, Ni, Pt κ.α.. Το πιο σύνηθες υπόστρωμα εναπόθεσης είναι αυτό του πολυκρυσταλλικού χαλκού, το οποίο μπορεί να είναι σε μορφή υμενίου πάχους $\sim 20\mu\text{m}$ ή επιταξιακό πάνω σε Si [12]. Η τεχνική αυτή βελτιστοποιήθηκε και χρησιμοποιήθηκε από τη Samsung για την παραγωγή ενός προτύπου οθόνης αφής από γραφένιο [105]. Ένα από τα πιο σημαντικά πλεονεκτήματα της χρήσης χαλκού, είναι ότι επιτρέπει την ικανοποιητική μεταφορά του παραχθέντος γραφενίου σε άλλα υποστρώματα, χωρίς να αλλοιώνεται ιδιαίτερα η δομή και η μορφολογία του.

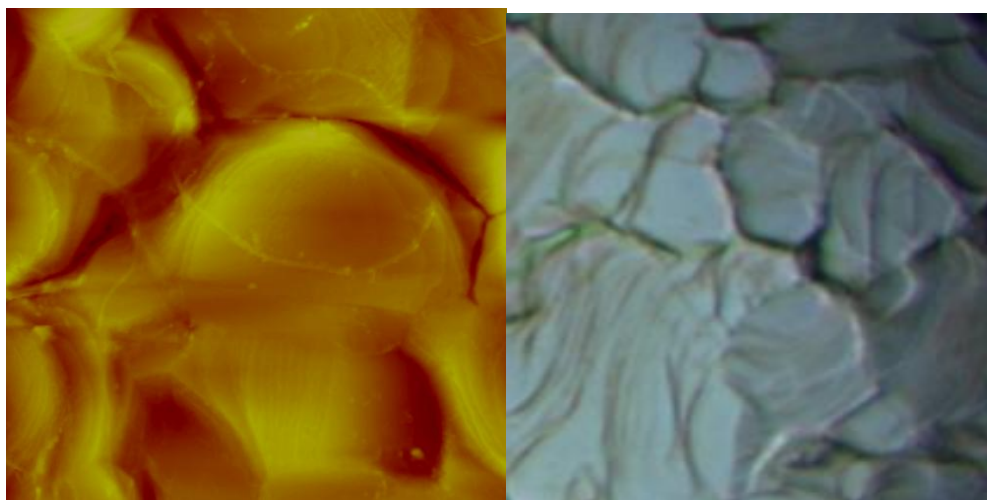
Πρωταρχικός μας στόχος είναι η μελέτη της αλληλεπίδρασης του γραφενίου με το υπόστρωμα του χαλκού και κατ' επέκταση η αλληλεπίδραση του γραφενίου με το υπόστρωμα του Si/SiO₂, αμέσως μετά την μεταφορά του με την βοήθεια πολυμερικού υμενίου PMMA. Σημειώνεται, ότι το γραφένιο συμπεριφέρεται ως μεμβράνη, η οποία επηρεάζεται, τόσο από την επιφάνεια υποστρώματος, όσο και από τις αλληλεπιδράσεις κατά την διάρκεια της μεταφοράς του. Για τους παραπάνω λόγους, γίνεται σάρωση της επιφάνειας του CVD γραφενίου πριν και μετά την μεταφορά, λαμβάνοντας φάσματα Raman από αρκετά σημεία σε μεγάλη έκταση της μεμβράνης. Η χωρική ευκρίνεια της σάρωσης εξαρτάται από την ελάχιστη μετατόπιση που επιτρέπει η μικρομετρική βάση στήριξης. Σε κάθε περίπτωση δεν μπορεί να είναι μικρότερη από την διάμετρο της εστίας της δέσμης laser ($\sim 500\text{nm}^2$).

Στην συνέχεια, λόγω της ύπαρξης υπολειμμάτων PMMA αμέσως μετά την μεταφορά, εκθέσαμε το δείγμα μας σε θερμική ανόπτηση (thermal annealing) σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών για δεκαπέντε (15) λεπτά σε αδρανή ατμόσφαιρα αργού (Ar) και θερμοκρασία $295^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$, με σκοπό την απομάκρυνση αυτών. Χωρική σάρωση της επιφάνειας του γραφενίου με την βοήθεια της φασματοσκοπίας Raman έδειξε, ότι οι ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες του γραφενίου αποδεικνύονται εξαιρετικά ευαίσθητες στις ειδικές συνθήκες του περιβάλλοντος (θερμοκρασία, ατμοσφαιρικός αέρας κλπ). Αμέσως μετά, εκθέσαμε το δείγμα σταδιακά σε ατμούς νιτρικού οξέος (HNO₃), με σκοπό να επιτευχθεί επιφανειακή ηλεκτρονική νόθευση τύπου p. Ο μηχανισμός μεταφοράς φορτίου μελετήθηκε διεξοδικά με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας Raman, της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες X (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy) και της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων από υπεριώδους (UPS, Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) μετά απο κάθε επίπεδο νόθευσης. Τέλος, πραγματοποιήθηκαν πειράματα κάλυψης των ηλεκτρονικά νοθευμένων δειγμάτων γραφενίου, με ένα λεπτό υμένιο PMMA ($\sim 100\text{nm}$), με σκοπό την διατήρηση της επίδρασης της ηλεκτρονικής νόθευσης, χωρίς να αλλοιωθούν τα δομικά χαρακτηριστικά του γραφενίου.

5.2 Μελέτη και χαρακτηρισμός γραφενίου το οποίο αναπτύχθηκε στην επιφάνεια χαλκού με την μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών

Τα δείγματα, τα οποία μελετήσαμε προέρχονται από την εταιρία AIXTRON (UK, www.aixtron.com), με την οποία υπάρχει σημαντική ερευνητική συνεργασία. Μελετώνται δύο τύποι δειγμάτων, όπου το γραφένιο έχει παραχθεί σε φύλλο Cu (copper foil) πάχους $20\mu\text{m}$, και σε Cu, ο οποίος έχει εναποτεθεί με την τεχνική της επιταξιακής εναπόθεσης (sputtering), πάχους 500nm πάνω σε δισκίο (wafer) πυριτίου. Στο σχήμα 5.1α παρουσιάζεται μια εικόνα μικροσκοπίου ατομικής δύναμης (AFM) από την επιφάνεια ενός από τα μελετώμενα δείγματα. Στο σχήμα 5.1β παρουσιάζεται μια εικόνα από οπτικό

μικροσκόπιο, στην οποία φαίνεται η διαμόρφωση και οι "πτυχώσεις" του γραφενίου, καθώς επίσης και τα όρια των κόκκων του πολυκρυσταλλικού χαλκού.



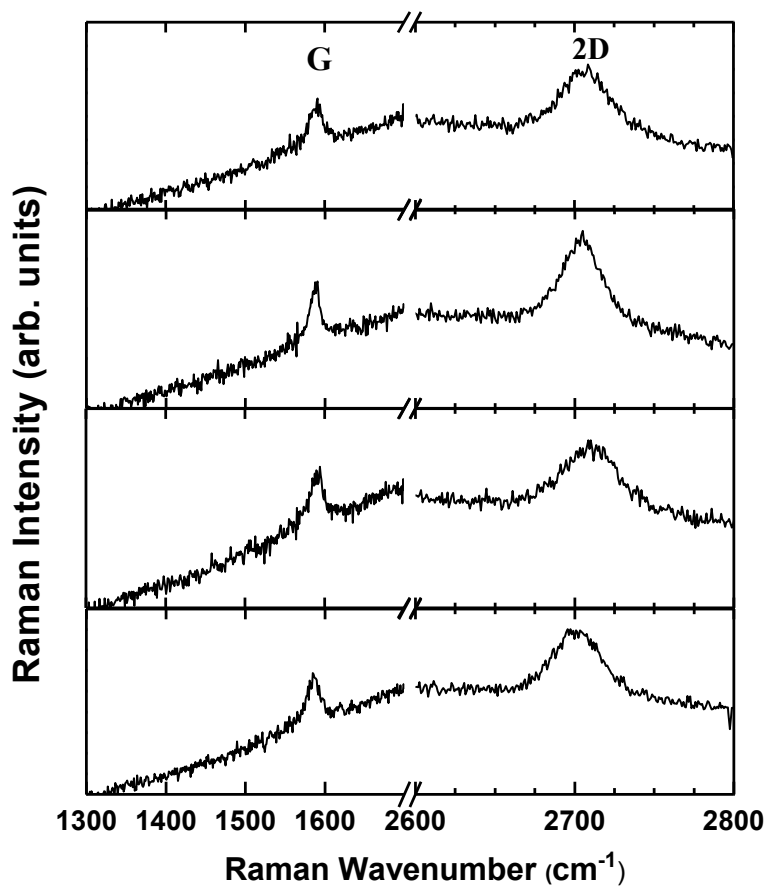
α)

β)

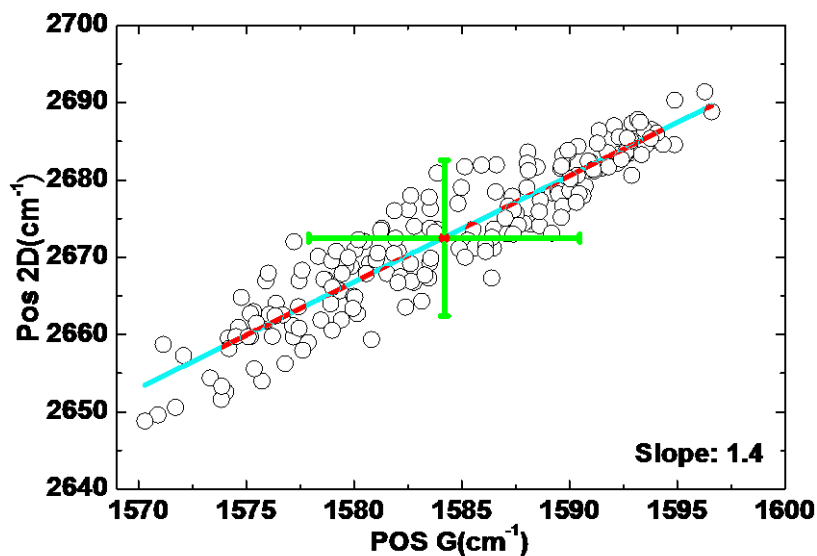
Σχήμα 5.1. Εικόνα α) AFM και β) οπτικού μικροσκοπίου από την επιφάνεια του χαλκού, στην οποία υπάρχει γραφένιο που έχει παραχθεί με χημική εναπόθεση ατμών.

Για την κατανόηση της μορφολογίας, της ηλεκτρονικής νόθευσης και των μηχανικών πεδίων, που αναπτύσσονται στην παραγόμενη μεμβράνη, λαμβάνει χώρα λεπτομερής “χαρτογράφηση” του υλικού με την τεχνική της φασματοσκοπίας Raman. Στο σχήμα 5.2 παρατίθενται ενδεικτικά φάσματα από διάφορα σημεία ενός δείγματος. Στα φάσματα επισημαίνονται οι κορυφές Raman G και 2D του γραφενίου. Παρατηρούμε, ότι τα δείγματα είναι πολύ καλής κρυσταλλικής ποιότητας, διότι δεν εμφανίζεται στα φάσματα η κορυφή D ($\sim 1330\text{cm}^{-1}$), η παρουσία της οποίας αποτελεί ένδειξη ύπαρξης ατελειών στο γραφένιο.

Στο σχήμα 5.3 παρουσιάζονται οι συχνοτικές θέσεις των κορυφών G σε συνάρτηση με τις αντίστοιχες θέσεις των κορυφών 2D σε μία περιοχή του δείγματος διαστάσεων $50 \times 50 \mu\text{m}$ με βήμα $4 \mu\text{m}$. Με πράσινο χρώμα διακρίνουμε τη μέση τιμή των θέσεων των κορυφών μαζί με το αντίστοιχο σφάλμα. Η μέση τιμή αυτών αντιστοιχεί στους 1584.4cm^{-1} κυματαριθμούς για την κορυφή G και στους 2672.5cm^{-1} για την κορυφή 2D. Παρατηρούμε, ότι όλα τα σημεία δεν βρίσκονται κοντά και γύρω από αυτή τη μέση τιμή, αλλά αντιθέτως η θέση της κορυφής G (Pos (G) cm^{-1}) κυμαίνεται από τους 1570cm^{-1} έως τους 1597cm^{-1} κυματαριθμούς και παρόμοια συμπεριφορά παρατηρούμε για την θέση της κορυφής 2D (από 2648cm^{-1} έως 2692cm^{-1}). Οι συχνοτικές θέσεις των κορυφών G και 2D, σύμφωνα με το σχήμα 5.3, υποδεικνύουν μια γραμμική εξάρτηση μεταξύ τους. Η εν λόγω ευθεία έχει κλίση $\text{Pos}(2\text{D})/\text{Pos}(\text{G})=1.4$. Η γραμμική εξάρτηση των κορυφών αποτελεί ένδειξη, ότι το μονό φύλλο γραφενίου αλληλεπιδρά με το υπόστρωμα με συγκεκριμένο τρόπο. Από τη βιβλιογραφία γνωρίζουμε, ότι εάν εφαρμοστεί αμιγώς μηχανική φόρτιση στο γραφένιο η αντίστοιχη κλίση είναι ~ 2.3 [25]. Οποιαδήποτε μεταβολή της τιμής αυτής είναι ένδειξη, ότι το δείγμα μας δεν υφίσταται μόνο μηχανικό φορτίο, αλλά και άλλου είδους αλληλεπιδράσεις (π.χ. λόγω ηλεκτρονικής νόθευσης) [106]. Στο υπόστρωμα του πολυκρυσταλλικού χαλκού υπάρχουν κρυσταλλικές περιοχές με διαφορετικούς προσανατολισμούς. Οι διαφορετικοί προσανατολισμοί, τα όρια των κόκκων, αλλά και η τραχύτητα της επιφάνειας του υποστρώματος αυτού διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στο πώς αναπτύσσεται το φύλλο του γραφενίου (παράγραφος 5.2). Παρακάτω παρατίθεται συγκεντρωτικός πίνακας (Πίνακας 5.1) για τις μέσες τιμές και τα αντίστοιχα σφάλματα των φασματικών χαρακτηριστικών των κορυφών G και 2D, όπου FWHM (Full Width at Half Maximum) το μέγιστο πλάτος στο μισό του ύψους των κορυφών και $I(2\text{D}/\text{G})$ ο λόγος των εντάσεων των κορυφών 2D προς G.



Σχήμα 5.2. Ενδεικτικά φάσματα Raman γραφενίου πάνω σε χαλκό, που ελήφθησαν με προσπίπτουσα ακτινοβολία μήκους κύματος $\lambda=514.5\text{nm}$.



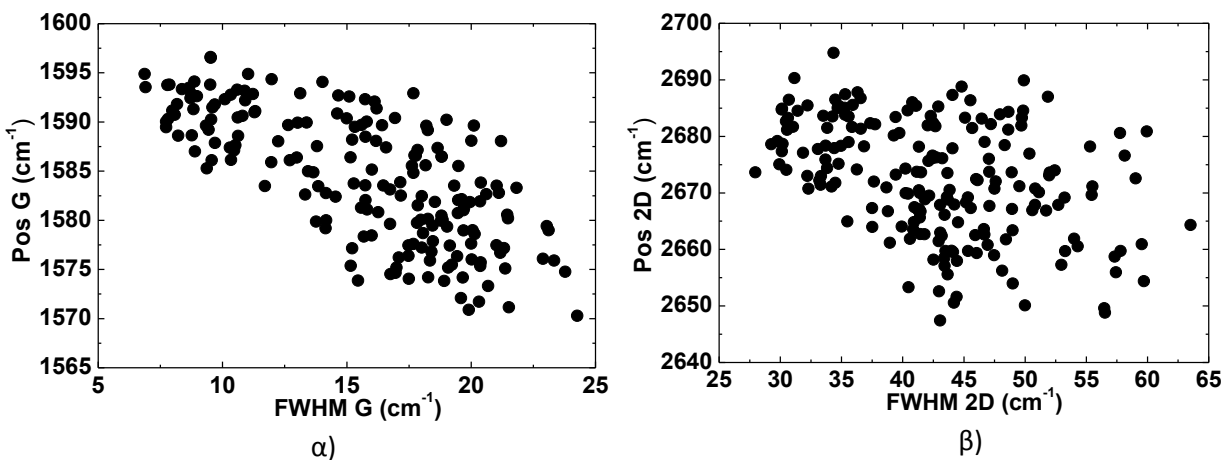
Σχήμα 5.3. Η εξάρτηση της συχνότητας της κορυφής G ως προς τη συχνότητα της κορυφής 2D δείγματος γραφενίου πάνω σε Cu. Τα φάσματα Raman ελήφθησαν από περιοχή $50 \times 50 \mu\text{m}$ με βήμα $4 \mu\text{m}$ ($\lambda=514.5\text{nm}$).

Πίνακας 5.1. Μέσες τιμές και αντίστοιχα σφάλματα των φασματικών χαρακτηριστικών των κορυφών G και 2D δείγματος CVD γραφενίου πάνω σε υπόστρωμα Cu (περιοχή 50μm x 50μm με βήμα 4μm, λ=514.5nm).

Θέση κορυφής G (cm ⁻¹)	Θέση κορυφής 2D (cm ⁻¹)	FWHM(G) (cm ⁻¹)	FWHM(2D) (cm ⁻¹)	I(2D/G)
1584.4±6.5	2672±10.0	15.5±4.4	42.7±7.6	9.6±3.4

5.3 Αλληλεπίδραση του γραφενίου με το υπόστρωμα πολυκρυσταλλικού χαλκού.

Κατά τη χρήση της μεθόδου χημικής εναπόθεσης ατμών για την ανάπτυξη γραφενίου πάνω σε υπόστρωμα χαλκού, γνωρίζουμε ότι η μεταλλική επιφάνεια υπόκειται σε μεγάλες θερμοκρασιακές μεταβολές. Οι μεταβολές αυτές επηρεάζουν σημαντικά τη δομή του γραφενίου. Επίσης, κατά την διαδικασία της μεθόδου CVD, η δημιουργία δεσμών άνθρακα (πύρινων) και η αναπτυξιακή δυναμική του γραφενίου διαδραματίζουν έναν κρίσιμο ρόλο στον καθορισμό της τελικής ποιότητας του γραφενίου (σχηματισμός ορίων κόκκων διαφορετικών διευθύνσεων). Ωστόσο, τα χαρακτηριστικά αυτά εξαρτώνται από την δομή της επιφάνειας του χαλκού, γεγονός που υποδηλώνει ότι το υπόστρωμα έχει μια λεπτομερή επίδραση πάνω στο γραφένιο κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης. Η επιφάνεια του πολυκρυσταλλικού χαλκού περιέχει κρυσταλλίτες με διαφορετικούς προσανατολισμούς, (όπως οι (100) (110) (111), όπου οι αριθμοί εντός των παρενθέσεων αντιστοιχούν στους δείκτες Miller (hkl)), όρια κόκκων και μεγάλη τραχύτητα. Ο προσανατολισμός των κρυσταλλιτών επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τον ρυθμό ανάπτυξης του γραφενίου. Έχει αποδειχθεί ότι, κρυσταλλίτες χαλκού με προσανατολισμό Cu (100) προκαλεί αργή ανάπτυξη του φύλλου γραφενίου με πτυχώσεις και ατέλειες, ενώ η Cu (111) επιφάνεια του προωθεί τη γρήγορη ανάπτυξη γραφενίου με μικρό ποσοστό ατελειών [106, 107]. Είναι συνεπώς προφανές, ότι το υπόστρωμα του χαλκού επηρεάζει σημαντικά την ανάπτυξη του γραφενίου.



Σχήμα 5.4. Η εξάρτηση της συχνότητας της κορυφής α) G και β) 2D ως προς το FWHM(G) και FWHM(2D) αντίστοιχα του δείγματος γραφενίου πάνω σε πολυκρυσταλλικό χαλκό (λ=514.5nm).

Μέσω της φασματοσκοπία Raman μπορούμε να αντλήσουμε πληροφορίες για τη μορφολογία του φύλλου του γραφενίου πάνω στην επιφάνεια του χαλκού. Το FWHM(2D) και το φασματικό προφίλ της κορυφής 2D για το γραφένιο αποτελεί έναν δείκτη ταυτοποίησης του αριθμού των στρωμάτων του γραφενίου (παράγραφος 2.1.7), ενώ το FWHM(G) και η συχνотική θέση της κορυφής G δίνει πληροφορίες για την ηλεκτρονική νόθευση [38, 108] (ηλεκτρική, χημική, επιφανειακή) και την μηχανική παραμόρφωση του πλέγματος [109-111]. Στο σχήμα 5.4α παρουσιάζεται η θέση της κορυφής G σε συνάρτηση με το FWHM(G), στην περιοχή που μελετήσαμε στην προηγούμενη παράγραφο (διαστάσεων 50μm x 50μm με βήμα 4μm). Η μέση τιμή αυτών αντιστοιχεί στους 1584.4cm⁻¹±6.5cm⁻¹ κυματαριθμούς για την κορυφή G και στους 15.5cm⁻¹±4.4cm⁻¹ για το FWHM(G). Παρατηρούμε, ότι το FWHM(G)

κυμαίνεται από τους 7cm^{-1} έως τους 24cm^{-1} κυματαριθμούς και σε συνδυασμό με την συμπεριφορά της θέσης της κορυφής G, μπορούμε να πούμε ότι η περιοχή, στην οποία πραγματοποιήθηκε η χαρτογράφηση του δείγματος αποτελείται από διάφορους κρυσταλλογραφικούς προσανατολισμούς. Στην βιβλιογραφία [106] αναφέρεται, ότι η ανάπτυξη του γραφενίου πάνω σε χαλκό με συγκεκριμένο προσανατολισμό κρυσταλλιτών, παρέχει πιο ομοιογενές και χωρίς πτυχώσεις γραφένιο, σε σύγκριση με το πολυκρυσταλλικό φύλλο χαλκού. Στην περίπτωση του γραφενίου που έχει αναπτυχτεί σε μονοκρυσταλλικό χαλκό με προσανατολισμό (100), το FWHM της κορυφής G, κυμαίνεται από τους 5cm^{-1} έως τους 16cm^{-1} , για χαλκό με προσανατολισμό (110) από 12cm^{-1} έως 27cm^{-1} , ενώ σε προσανατολισμό (111) το FWHM(G) είναι μεταξύ 4cm^{-1} και 11cm^{-1} . Αντίστοιχα στο σχήμα 5.4β παρουσιάζεται η θέση της κορυφής 2D σε συνάρτηση του FWHM(2D). Η μέση τιμή αυτών αντιστοιχεί στους $2672\text{cm}^{-1} \pm 10.0\text{cm}^{-1}$ κυματαριθμούς για τη θέση της κορυφής 2D και στους $42.7\text{cm}^{-1} \pm 7.6\text{cm}^{-1}$ για το FWHM(2D). Και στην περίπτωση της θέσης της κορυφής 2D και του FWHM(2D), παρατηρούμε ένα αρκετά μεγάλο εύρος τιμών, πράγμα το οποίο αποδεικνύει ότι οι διαφορετικοί προσανατολισμοί του χαλκού επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την τελική ποιότητα του γραφενίου [106].

Άλλοι παράγοντες που καθορίζουν την φασματοσκοπική συμπεριφορά του γραφενίου πάνω σε υπόστρωμα Cu, είναι η ύπαρξη αναδιπλώσεων (folded, ripples) που σχηματίζονται κατά την διάρκεια της παρασκευής του [12, 107, 112], η ύπαρξη ηλεκτρονικής νόθευσης (ντόπινγκ) [106] και μηχανικής παραμόρφωσης [109-111] λόγω της μορφολογίας της επιφάνειας του Cu. Σε συνδυασμό με την μεγάλη ποικιλία προσανατολισμού των κρυσταλλιτών του χαλκού, καταλαβαίνουμε ότι οι συχνοτικές θέσεις, αλλά και τα εύρη (FWHM) των κορυφών G και 2D εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες.

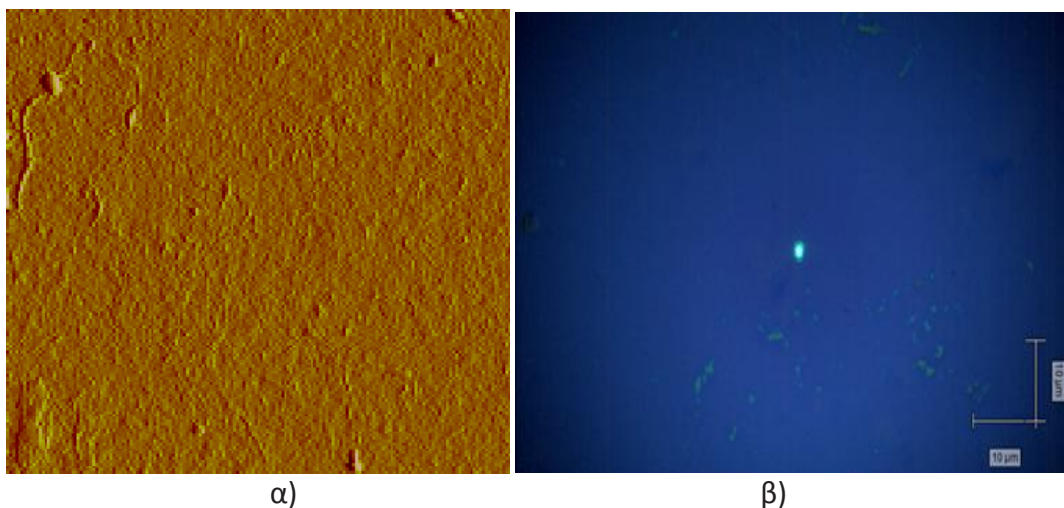
Η παρουσία παραμόρφωσης στο γραφένιο, λόγω της επιφάνειας του Cu, η οποία αποτελείται από βαθμιδωτές επιφάνειες με μεγάλη τραχύτητα ($\sim 100\text{nm}$), υψώματα, κοιλότητες και όρια κόκκων (σχήμα 5.1), αποτελεί ένα σημαντικό παράγοντα, που συμβάλλει αρκετά στη διαμόρφωση των θέσεων και του εύρους των κορυφών Raman G και 2D. Επίσης, η ύπαρξη αναδιπλώσεων στη μεμβράνη του γραφενίου, οι οποίες σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας παρασκευής του (CVD) προκαλούν θλιπτικές και εφελκυστικές παραμορφώσεις στο γραφένιο. Σε πειράματα μονοαξονικής παραμόρφωσης στο γραφένιο [109-111] έδειξαν ότι, η κορυφή G, μετά από ένα επίπεδο παραμόρφωσης ($\sim 0.2\%$) διαχωρίζεται σε δύο επιμέρους κορυφές (G^- και G^+) κάτι το οποίο δεν παρατηρείται στο δείγμα του CVD γραφενίου πάνω σε Cu. Αυτό οφείλεται στο γεγονός, ότι το CVD γραφένιο πάνω στην επιφάνεια του Cu υφίστανται διαξονική παραμόρφωση, η οποία δεν δημιουργεί διαχωρισμό της κορυφής G [113, 114]. Σε πρόσφατη εργασία [106], στην οποία έγιναν μετρήσεις Raman σε CVD γραφένιο πάνω σε πολυκρυσταλλικό Cu δείχνουν μεγάλες και ανομοιόμορφες παραμορφώσεις, ανάλογα με τον προσανατολισμό των κρυσταλλιτών του Cu. Πιο συγκεκριμένα, το γραφένιο πάνω σε Cu με προσανατολισμό κρυσταλλιτών (111), ηφίσταται $\sim 0.3\%$ διαξονικής παραμόρφωσης. Αντίστοιχα, Το γραφένιο το οποίο βρίσκεται πάνω σε Cu με προσανατολισμό κρυσταλλιτών (110), δέχεται θλιπτική διαξονική παραμόρφωση με ένα μεγάλο εύρος τιμών μεταξύ 0.05% και 0.3% , ενώ στην περίπτωση του γραφενίου το οποίο βρίσκεται πάνω σε Cu με προσανατολισμό κρυσταλλιτών (100), δέχεται θλιπτική διαξονική παραμόρφωση της τάξεώς $\sim 0.1\%$ [106]. Επιπλέον, εάν η θλιπτική παραμόρφωση είναι επαρκής για να ξεπεραστούν η van der Waals αλληλεπίδραση μεταξύ γραφενίου και του υποστρώματος Cu, το μονό στρώμα γραφενίου μπορεί να αναδιπλώνει περιοδικά, σχηματίζοντας έτσι ανομοιόμορφη επιφάνεια με “τσαλακώματα” (wrinkles) και “κυματώσεις” (ripples) [12, 107, 112].

Επιπρόσθετος, η ύπαρξη ηλεκτρονικής νόθευσης στο γραφένιο, παίζει έναν εξίσου σημαντικό ρόλο στην τελική διαμόρφωση των θέσεων και του εύρους των κορυφών G και 2D. Κυρίως, η θέση και το FWHM της κορυφής G είναι πολύ ευαίσθητα στην πυκνότητα των φορέων νόθευσης [38, 108]. Το ποσοστό των φορέων νόθευσης στο γραφένιο, διαφέρει ανάλογα τον προσανατολισμό των κρυσταλλιτών του χαλκού [106]. Συγκεκριμένα, μετρήσεις που έγιναν σε CVD γραφένιο πάνω σε Cu (111), παρουσιάζει ηλεκτρονική νόθευση τύπου n (n-doping) με μεταβολή του επιπέδου Fermi κατά 250meV . Στην περίπτωση του γραφενίου πάνω σε Cu (110) το ποσοστό των φορέων νόθευσης (ηλεκτρόνια) είναι πάρα πολύ μικρό, ενώ στο γραφένιο πάνω σε Cu (100), η ηλεκτρονική νόθευση διαφέρει από περιοχή σε περιοχή. Στο μεγαλύτερο ποσοστό του γραφενίου (60%), η ηλεκτρονική νόθευση (n-doped) είναι μηδενική, ενώ στο υπόλοιπο η μετατόπιση του επιπέδου Fermi κυμαίνεται από 250meV μέχρι 350meV .

5.4 Χαρακτηρισμός της επιφάνειας του γραφενίου πάνω στο Si/SiO₂ αμέσως μετά την μεταφορά του από τον Cu μέσω της φασματοσκοπίας Raman

Όπως αναφερθήκαμε στην παράγραφο 3.5, η μεταφορά του γραφενίου από το μεταλλικό υπόστρωμα Cu πάνω σε πυρίτιο (Si) με επιλεγμένο πάχος διοξειδίου του πυριτίου (SiO₂) 300nm είναι εξαιρετικής σημασίας για την ανάπτυξη διατάξεων και συσκευών (devices) με βάση το γραφένιο. Βασική προϋπόθεση είναι η παραγωγή όσο το δυνατό πιο επίπεδου γραφενίου, χωρίς πτυχώσεις και ατέλειες. Μετά το πέρας της διαδικασίας, ένα τελευταίο στάδιο είναι η απομάκρυνση του υμενίου PMMA, που χρησιμοποιήθηκε ως μέσο μεταφοράς. Αυτό πραγματοποιείται με διάλυση του υμενίου σε ακετόνη. Για την επιβεβαίωση της ορθής μεταφοράς του γραφενίου, εξετάστηκε η μορφολογία της επιφάνειας με την βοήθεια της οπτικής μικροσκοπίας, της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM, Atomic Force Microscopy) και της φασματοσκοπίας Raman.

Στο σχήμα 5.5α παρουσιάζεται μια εικόνα μικροσκοπίου ατομικής δύναμης (AFM) από την επιφάνεια του Si/SiO₂ στην οποία έχει εναποτεθεί το γραφένιο. Παρατηρούνται περιοχές με επίπεδο γραφένιο και περιοχές με πτυχώσεις. Στο σχήμα 5.5β παρουσιάζεται μια εικόνα από οπτικό μικροσκόπιο. Όπως φαίνεται και από το σχήμα, η παρατήρηση του CVD γραφενίου πάνω στο Si/SiO₂ με την χρήση οπτικού μικροσκοπίου είναι αρκετά δύσκολη έως και αδύνατη.

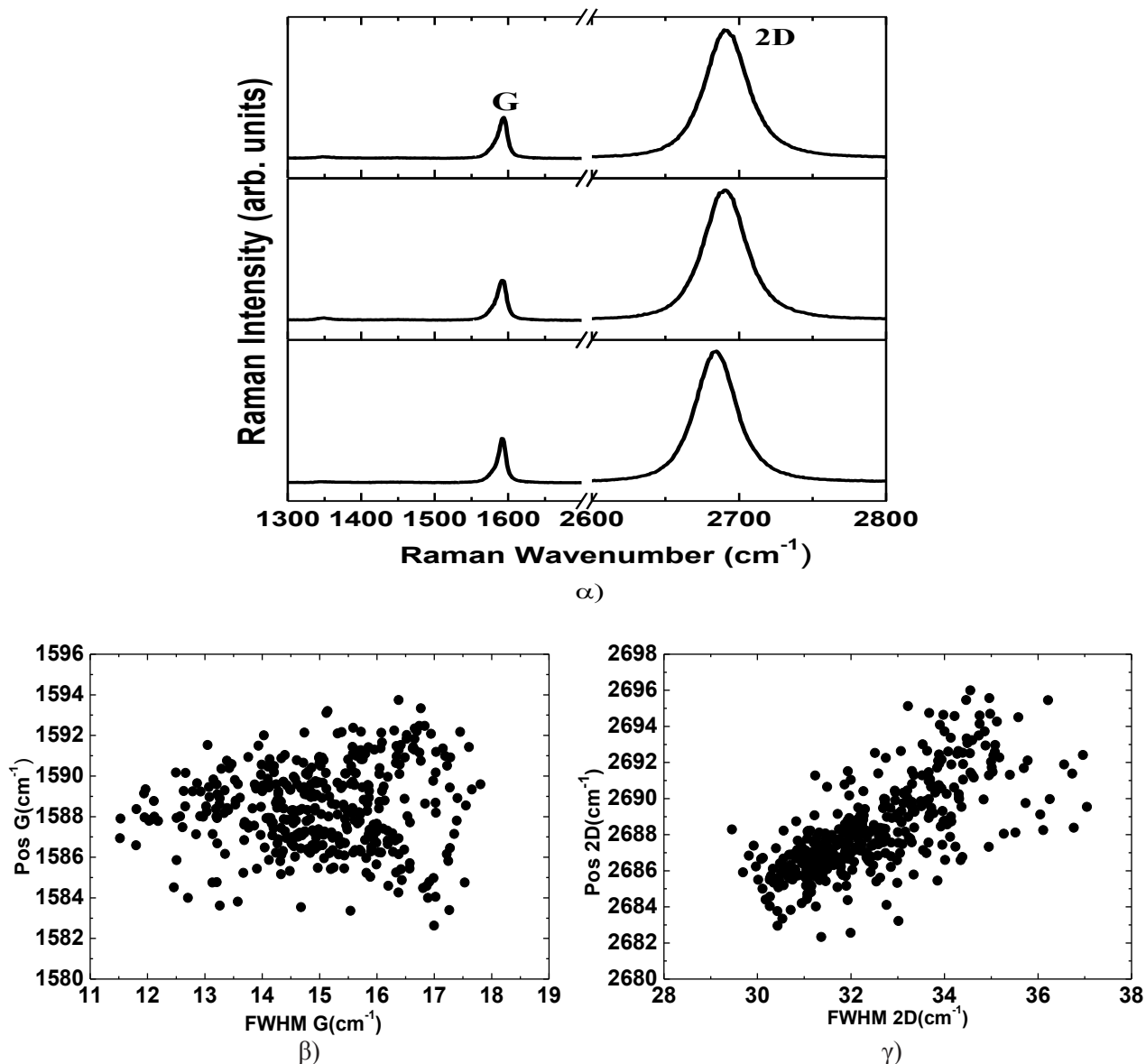


Σχήμα 5.5. Εικόνα **α)** AFM και **β)** οπτικού μικροσκοπίου από την επιφάνεια του Si/SiO₂, που υπάρχει γραφένιο, το οποίο έχει μεταφερθεί από υπόστρωμα χαλκού (Cu).

Όπως και στην περίπτωση του πρωτογενούς υλικού (χαλκός), έτσι και στην περίπτωση του Si/SiO₂ γίνεται συστηματική “χαρτογράφηση” μέσω της φασματοσκοπίας Raman, για να διαπιστωθεί η επίδραση που υφίσταται το γραφένιο λόγω της μεταφοράς του, δηλαδή αν υπάρχει μηχανική παραμόρφωση, παραμένοντα ηλεκτρικά φορτία ή “πτυχώσεις”. Στο σχήμα 5.6α παρατίθενται ενδεικτικά φάσματα από διάφορα σημεία ενός δείγματος Si/SiO₂. Στα φάσματα επισημαίνονται οι κορυφές Raman G και 2D του γραφενίου. Παρατηρούμε, ότι στα δείγματα δεν εμφανίζεται η κορυφή D (~1330cm⁻¹), η απουσία της οποίας αποτελεί ένδειξη της πάρα πολύ καλής μεταφοράς του γραφενίου χωρίς ατέλειες. Επίσης, φαίνεται πως η αναλογία σήμα προς θόρυβο των κορυφών G και 2D του γραφενίου στην επιφάνεια του Si/SiO₂ είναι αρκετά μεγαλύτερη, σε σχέση με εκείνη του γραφενίου το οποίο βρίσκεται πάνω στο υπόστρωμα του χαλκού, με αποτέλεσμα να λαμβάνουμε κορυφές G και 2D με μεγάλη ένταση και αρκετά χαμηλό θόρυβο.

Στο σχήμα 5.6β παρουσιάζεται η θέση της κορυφής G σε συνάρτηση με το FWHM(G) για μια περιοχή του δείγματος διαστάσεων 50μm x 50μm με βήμα 2μm. Η μέση τιμή αυτών αντιστοιχεί στους 1588.1cm⁻¹±2.2cm⁻¹ κυματαριθμούς για την κορυφή G και στους 15.2cm⁻¹±1.6cm⁻¹ για το FWHM(G). Παρατηρούμε, ότι το FWHM(G) κυμαίνεται από τους 9 cm⁻¹ έως τους 19cm⁻¹ κυματαριθμούς, ενώ η θέση της κορυφής G κυμαίνεται από τους 1582cm⁻¹ έως τους 1594cm⁻¹ κυματαριθμούς. Αντίστοιχα στο

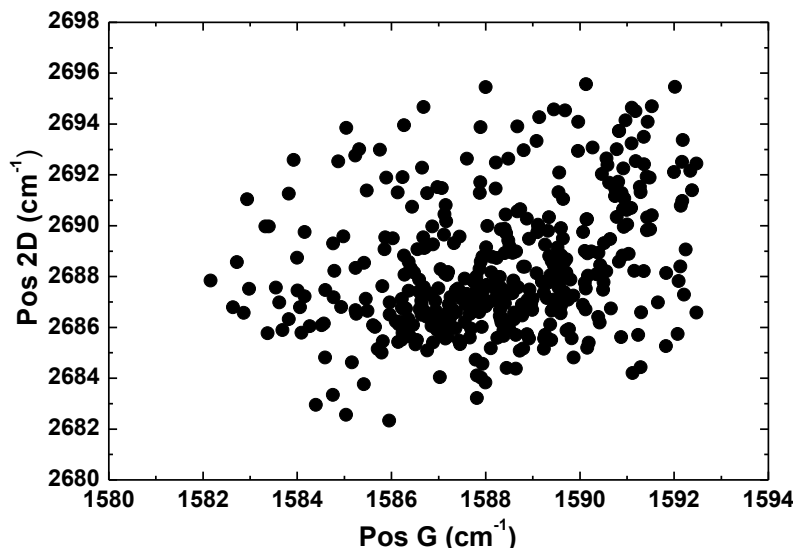
σχήμα 5.4γ απεικονίζεται η θέση της κορυφής 2D σε συνάρτηση του FWHM(2D). Η μέση τιμή αυτών αντιστοιχεί στους $2686.6\text{cm}^{-1} \pm 3.0\text{cm}^{-1}$ κυματαριθμούς για την κορυφή 2D και στους $31.7\text{cm}^{-1} \pm 2.5\text{cm}^{-1}$ για το FWHM(2D). Οι διακυμάνσεις της θέσης και του FWHM(2D) σε αυτήν την περίπτωση είναι από τους 2682cm^{-1} έως τους 2695cm^{-1} κυματαριθμούς και από 29cm^{-1} έως τους 37cm^{-1} κυματαριθμούς, αντίστοιχα.



Σχήμα 5.6. α) Ενδεικτικά φάσματα Raman γραφενίου πάνω σε Si/SiO₂, που ελήφθησαν με προσπίπτουσα ακτινοβολία μήκους κύματος $\lambda=514.5\text{nm}$. Η εξάρτηση της συχνότητας της κορυφής β) G και γ) 2D ως προς το FWHM(G) και FWHM(2D) αντίστοιχα του δείγματος γραφενίου πάνω σε υπόστρωμα Si/SiO₂ ($\lambda=514.5\text{nm}$).

Αυτό που θα πρέπει να τονίσουμε εδώ, είναι ότι το εύρος των θέσεων και των FWHM των κορυφών G και 2D (και τα αντίστοιχα σφάλματα) του γραφενίου πάνω στο υπόστρωμα Si/SiO₂ είναι αρκετά μικρότερο, σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές τους στο υπόστρωμα του χαλκού. Η αλληλεπίδραση του γραφενίου με τα διάφορα υποστρώματα προσδιορίζει τη μορφολογική του κατάσταση (ρυτίδες-wrinkles, τσαλακώματα-crumpling, ιδιομορφίες στην τραχύτητα της επιφάνειας), καθώς και την ηλεκτρική πυκνότητα των φορέων, οι οποίοι επάγονται από την επιφάνεια. Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Raman δείχνουν, ότι η αλληλεπίδραση του γραφενίου με το λείο και χωρίς πτυχώσεις υπόστρωμα του

Si/SiO₂ είναι αρκετά διαφορετική, σε σύγκριση με εκείνη του Cu. Κατά ένα μεγάλο ποσοστό η μείωση του εύρους των κορυφών, οφείλεται στην εξομάλυνση της επιφάνειας του CVD γραφενίου πάνω στο Si/SiO₂ (υπόστρωμα χωρίς κόκκους, πτυχώσεις και μεγάλη τραχύτητα). Επιπροσθέτως, η διαδικασία της μεταφοράς του γραφενίου, μέσω του πολυμερικού ημενίου PMMA, μπορεί να προκαλέσει θλιπτικές τάσεις στο γραφένιο ή και κάποιες αναδιπλώσεις, οι οποίες είναι δυνατόν να επηρεάσουν την μορφολογία της μεμβράνης. Τέλος, είναι δυνατή η ύπαρξη ανομοιογενούς ηλεκτρονικής νόθευσης τύπου p (Παράγραφος 4.6). Παρακάτω παρατίθεται συγκεντρωτικός πίνακας (Πίνακας 5.2) για τις μέσες τιμές και τα αντίστοιχα σφάλματα των φασματικών χαρακτηριστικών των κορυφών G και 2D.



Σχήμα 5.7. Η εξάρτηση της συχνότητας της κορυφής G ως προς τη συχνότητα της κορυφής 2D δείγματος γραφενίου πάνω σε Si/SiO₂. Τα φάσματα Raman ελήφθησαν από περιοχή 50μm x 50μm με βήμα 2μm (λ=514.5nm).

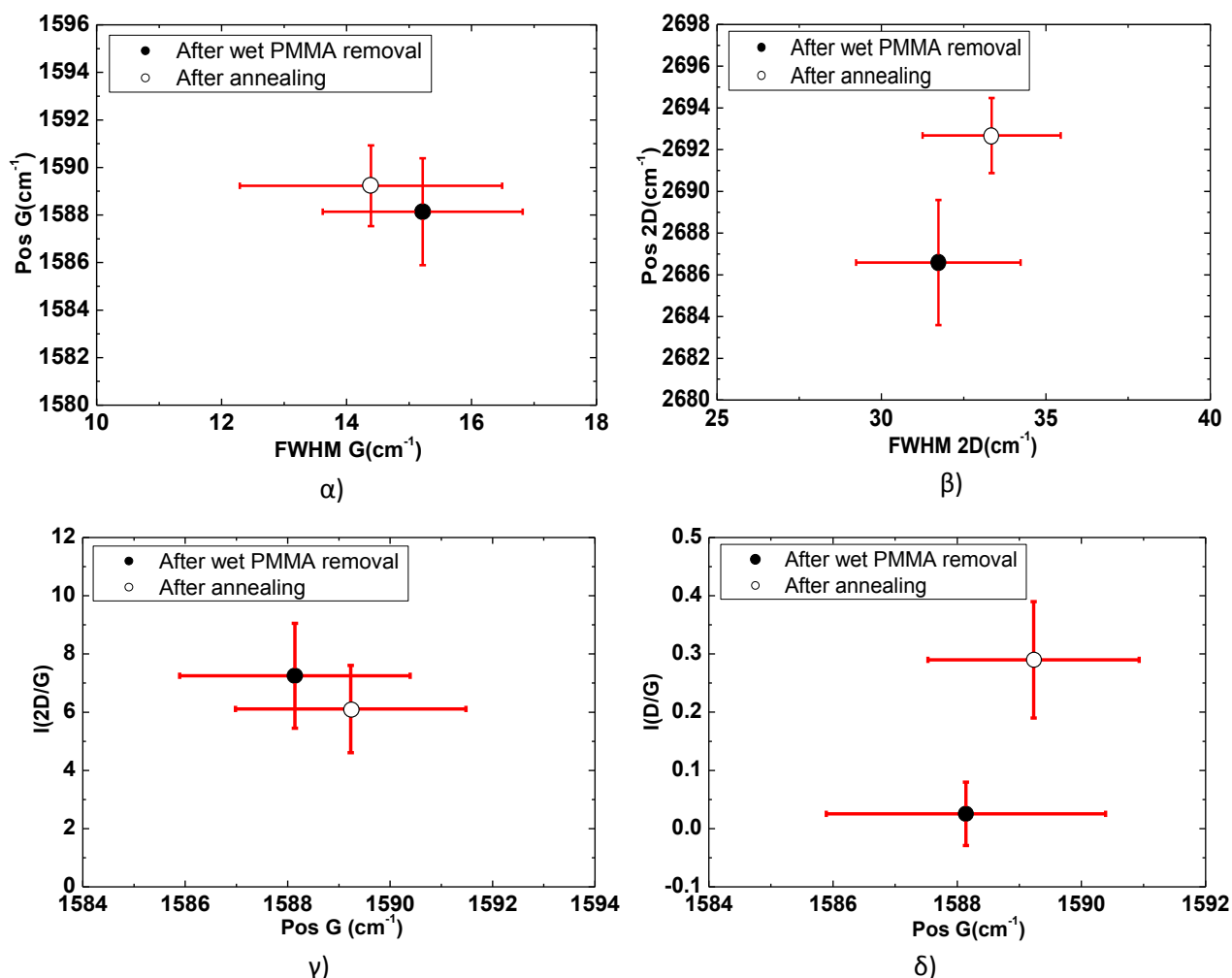
Στο σχήμα 5.7 παρουσιάζονται οι συχνοτικές θέσεις των κορυφών G, σε συνάρτηση με τις αντίστοιχες θέσεις των κορυφών 2D στην ίδια περιοχή του δείγματος διαστάσεων 50μm x 50μm με βήμα 2μm. Με πράσινο χρώμα διακρίνουμε τη μέση τιμή των θέσεων των κορυφών μαζί με το αντίστοιχο σφάλμα. Οι συχνοτικές θέσεις των κορυφών G και 2D, σύμφωνα με το διάγραμμα, υποδεικνύουν μια διαφορετική αλληλεπίδραση (δεν υπάρχει γραμμική εξάρτηση μεταξύ τους), σε σχέση με εκείνη του χαλκού (Σχήμα 5.3). Παρακάτω παρατίθεται ένας συγκριτικός πίνακας (Πίνακας 5.2) στον οποίο υπάρχουν συγκεντρωτικά οι μέσες τιμές και τα αντίστοιχα σφάλματα των φασματικών χαρακτηριστικών των κορυφών G και 2D, CVD γραφενίου πάνω σε υπόστρωμα Cu και Si/SiO₂ αμέσως μετά την μεταφορά, όπου FWHM (Full Width at Half Maximum) το μέγιστο πλάτος στο μισό του ύψους των κορυφών και I(2D)/I(G) ο λόγος των εντάσεων των κορυφών 2D και G.

Πίνακας 5.2. Μέσες τιμές και αντίστοιχα σφάλματα των φασματικών χαρακτηριστικών των κορυφών G και 2D για δείγμα CVD γραφενίου πάνω στη επιφάνεια του Cu και πάνω στην επιφάνεια του Si/SiO₂, αμέσως μετά την μεταφορά (περιοχή 50μm x 50μm με βήμα 2μm, λ=514.5nm).

Δείγμα CVD γραφενίου	Pos (G) (cm ⁻¹)	Pos (2D) (cm ⁻¹)	FWHM(G) (cm ⁻¹)	FWHM(2D) (cm ⁻¹)	I(2D)/I(G)
Πάνω σε υπόστρωμα Cu	1584.4±6.5	2672±10.0	15.5±4.4	42.7±7.6	9.6±3.4
Πάνω σε υπόστρωμα Si/SiO ₂	1588.1±2.2	2686±3.0	15.2±1.6	31.7±2.5	7.2±1.8

5.5 Επίδραση της θερμικής ανόπτησης του γραφενίου πάνω στο Si/SiO₂

Αμέσως μετά τη μεταφορά του CVD γραφενίου από το υπόστρωμα του Cu στο Si/SiO₂, το λεπτό υμένιο PMMA διαλύθηκε με ακετόνη. Με τη βοήθεια της οπτικής φασματοσκοπίας μετά το πέρας της διαδικασίας, παρατηρήσαμε την ύπαρξη περιοχών, στις οποίες υπήρχαν υπολείμματα PMMA πάνω στο δείγμα. Με σκοπό την απομάκρυνση των υπολειμμάτων PMMA, εκθέσαμε το δείγμα μας σε θερμική ανόπτηση (thermal annealing) σε φούρνο για δεκαπέντε (15) λεπτά σε αδρανή ατμόσφαιρα αργού (Ar) και θερμοκρασία 300°C. Οι ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες του γραφενίου αποδεικνύονται εξαιρετικά ευαίσθητες στις ειδικές συνθήκες του περιβάλλοντος (θερμοκρασία, ατμόσφαιρα κλπ).



Σχήμα 5.8. Η εξάρτηση του μέσου όρου της συχνότητας της κορυφής α) G και β) 2D ως προς το FWHM(G) και FWHM(2D) αντίστοιχα, καθώς και οι λόγοι των εντάσεων I(2D)/I(G) και I(D)/I(G) σαν συνάρτηση της θέσης της κορυφής G δείγματος γραφενίου πάνω σε Si/SiO₂, πριν και μετά την διαδικασία της θερμικής ανόπτησης.

Για την κατανόηση της συμπεριφοράς της θερμικής ανόπτησης στη μεμβράνη του CVD γραφενίου, λαμβάνεται χώρα λεπτομερής “χαρτογράφηση” του υλικού με τη τεχνική της φασματοσκοπίας Raman. Στο σχήμα 5.8 παρουσιάζεται η μέση τιμή των συχνотικών θέσεων της κορυφής G (σχήμα 5.8α) και 2D (σχήμα 5.8β), σε συνάρτηση με τα αντίστοιχα FWHM(G) και FWHM(2D) σε μία περιοχή του δείγματος διαστάσεων 50μm x 50μm με βήμα 2μm. Με κόκκινες γραμμές διακρίνουμε τα αντίστοιχα σφάλματα των μεσών τιμών. Πριν τη θερμική ανόπτηση η μέση τιμή της θέσης της κορυφής G αντιστοιχεί στους 1588.1 cm⁻¹±2.2 cm⁻¹ κυματαριθμούς, ενώ μετά αυξάνεται στους 1589.2 cm⁻¹±1.7 cm⁻¹. Ο μέσος όρος του FWHM(G) πριν τη θερμική ανόπτηση βρίσκεται στους 15.2 cm⁻¹±1.6 cm⁻¹, ενώ μετά στους 14.4 cm⁻¹±2.1

cm^{-1} . Αντίστοιχα, η μέση τιμή της κορυφής 2D πριν τη θερμική ανόπτηση αντιστοιχεί στους $2686.6\text{cm}^{-1} \pm 3.0\text{cm}^{-1}$, ενώ μετά την ανόπτηση αυξάνεται στους $2692.7\text{cm}^{-1} \pm 1.8\text{cm}^{-1}$. Ο μέσος όρος του FWHM(2D) πριν την ανόπτηση αντιστοιχεί στους $31.7\text{cm}^{-1} \pm 2.5\text{cm}^{-1}$, ενώ μετά στους $33.3\text{cm}^{-1} \pm 2.1\text{cm}^{-1}$. Στο σχήμα 5.8γ-δ παρουσιάζεται η μέση τιμή του λόγου $I(2D)/I(G)$ και $I(D)/I(G)$ σαν συνάρτηση του μέσου όρου της θέσης της κορυφής G. Στη πρώτη περίπτωση υπάρχει μια μείωση του λόγου $I(2D)/I(G)$ αμέσως μετά τη θερμική ανόπτηση από 7.2 ± 1.8 σε 6.1 ± 1.5 . Ο λόγος $I(D)/I(G)$ πριν την ανόπτηση είναι αρκετά μικρός (0.1 ± 0.07), πράγμα που υποδεικνύει την ύπαρξη λίγων ατελειών στο CVD γραφένιο, λόγω της παρασκευής και της μεταφοράς του στο Si/SiO_2 , ενώ στη συνέχεια αυξάνεται (0.29 ± 0.1), με αποτέλεσμα η διαδικασία θερμικής ανόπτησης να δημιουργεί περισσότερες ατέλειες στο δείγμα. Στον πίνακα 5.3 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές και τα αντίστοιχα σφάλματα των φασματικών χαρακτηριστικών των κορυφών G και 2D του δείγματος πριν και μετά την διαδικασία της θερμικής ανόπτησης.

Πίνακας 5.3. Μέσες τιμές και τα αντίστοιχα σφάλματα των φασματικών χαρακτηριστικών των κορυφών G και 2D για δείγμα CVD γραφενίου πάνω σε Si/SiO_2 πριν και μετά την διαδικασία της θερμικής ανόπτησης (περιοχή $50 \times 50 \mu\text{m}$ με βήμα $2 \mu\text{m}$, $\lambda = 514.5\text{nm}$).

Δείγμα CVD γραφενίου	Pos (G) (cm^{-1})	Pos (2D) (cm^{-1})	FWHM (G) (cm^{-1})	FWHM (2D) (cm^{-1})	$I(2D)/I(G)$	$I(D)/I(G)$
Πριν από θερμική ανόπτηση	1588.1 ± 2.2	2686.6 ± 3.0	15.2 ± 1.6	31.7 ± 2.5	7.2 ± 1.8	0.1 ± 0.07
Μετά από θερμική ανόπτηση	1589.2 ± 1.7	2692.7 ± 1.8	14.4 ± 2.1	33.3 ± 2.1	6.1 ± 1.5	0.29 ± 0.1

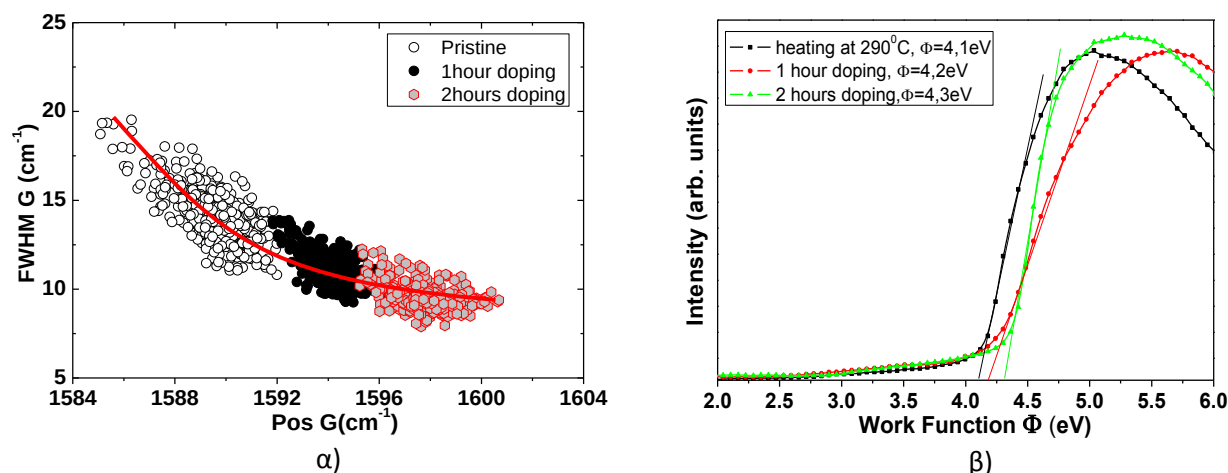
5.6 Ηλεκτρονική νόθευση τύπου-p CVD γραφενίου πάνω σε υπόστρωμα Si/SiO_2 με τη χρήση των τεχνικών UPS και XPS

Το γραφένιο έχει αποκτήσει μεγάλο τεχνολογικό ενδιαφέρον [1], λόγω του συνδυασμού της υψηλής ευκινησίας των φορέων του $\sim 2.5 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ και του υψηλού μέτρου ελαστικότητας του Young ($\sim 1\text{TPa}$). Αυτές οι ιδιότητες καθιστούν το γραφένιο ιδανικό υλικό, υποψήφιο για οπτικό-ηλεκτρονικές διατάξεις (opto-electronic devices). Για να επιτευχθούν πλήρεις διατάξεις με βάση το γραφένιο, θα πρέπει να μπορούμε να βελτιώσουμε σε μεγάλο βαθμό την διαδικασία μεταφοράς του γραφενίου σε διάφορα υποστρώματα και να μπορούμε να νοθεύουμε ελεγχόμενα το γραφένιο. Η διαδικασία ηλεκτρονικής νόθευσης (doping), η οποία περιλαμβάνει τον έλεγχο της μεταφοράς φορτίου και της συγκέντρωσης των φορέων, είναι μια αξιόπιστη προσέγγιση, ώστε να μπορέσουμε να μελετήσουμε τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των κλασικών-παραδοσιακών ημιαγωγικών υλικών. Ως εκ τούτου, η ηλεκτρονική νόθευση είναι ένας βασικός τρόπος διαμόρφωσης των ιδιοτήτων της σύζευξης ηλεκτρονίου και οπής.

Η ηλεκτρονική νόθευση (doping) του γραφενίου, τόσο με χρωστικές ενώσεις, όσο και με αρωματικά συστήματα, έχει χρησιμοποιηθεί για τη κατανόηση της ηλεκτρονικής νόθευσης τύπου-n ή τύπου-p στην υγρή φάση [115, 116]. Δυστυχώς αυτές οι αντιδραστήριες ενώσεις μπορούν να έχουν παράλληλες επιπτώσεις (δευτερογενή φαινόμενα) στη νόθευση. Σε αντίστοιχη εργασία [117], που πραγματοποίησαν εμβάπτιση (dipping) του γραφενίου σε υδατικά μείγματα νιτρικού οξέος διαφόρων αραιώσεων, παρατήρησαν ότι, η συνύπαρξη μορίων νερού σε αυτά, συνεισφέρουν στις συχνοτικές μετατοπίσεις των κορυφών G και 2D. Επιπλέον, η εμβάπτιση δειγμάτων γραφενίου σε υδατικά μείγματα νιτρικού οξέος, μπορεί να προκαλέσει οξειδωτικές διαδικασίες (αύξηση της κορυφής D), λόγω της μεγάλης συγκέντρωσης οξέος στην επιφάνεια του γραφενίου. Αντίθετα η ηλεκτρονική νόθευση, μέσω μεταφοράς φορτίου (charge transfer) από αέρια ή πτητικά υγρά, έχει προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον, λόγω της ευκολίας ελέγχου των δευτερογενών φαινομένων ηλεκτρονικής νόθευσης. Η αλληλεπίδραση με την αδιατάρακτη ηλεκτρονιακή σύζευξη μορίων στην αέρια φάση, παρέχει μια εύκολη και αποτελεσματική

μέθοδος για να νοθεύσουμε το γραφένιο, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μελλοντικές εφαρμογές της νανοτεχνολογίας.

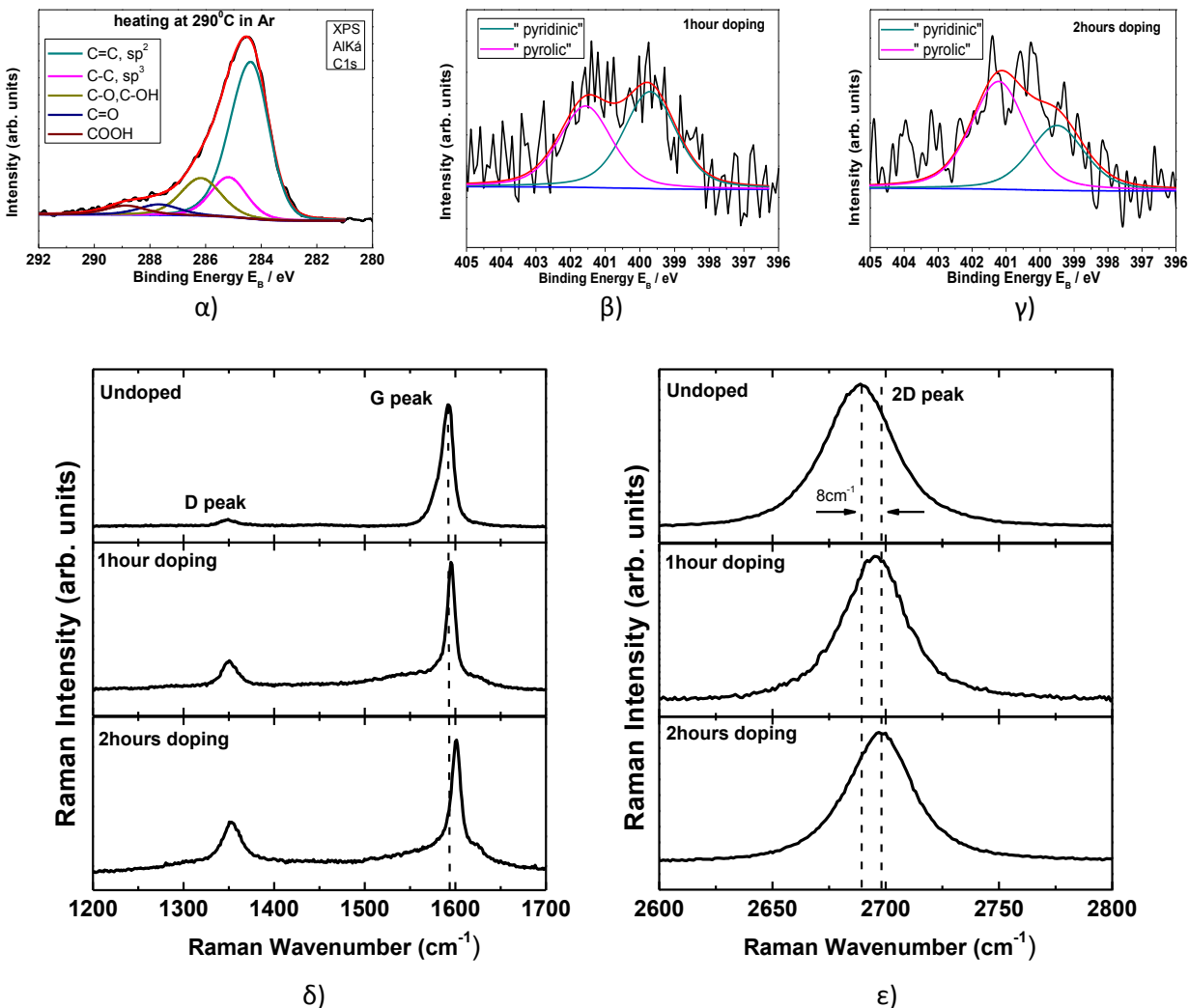
Σε αυτήν την παράγραφο, θα εστιάσουμε στο σταδιακό επιφανειακό ηλεκτρονικό ντόπινγκ τύπου-p (p-doping) του γραφενίου, το οποίο έχει παραχθεί με την μέθοδο χημικής εναπόθεσης ατμού (CVD-method) σε υπόστρωμα χαλκού και έχει μεταφερθεί πάνω σε πυρίτιο/διοξείδιο του πυριτίου (Si/SiO_2) πάχους 300nm. Ειδικότερα, μόρια νιτρικού οξέος (HNO_3), τα οποία έχουν θερμανθεί (μετατροπή από την υγρή στην αέρια φάση), εναποτίθενται πάνω στο γραφένιο δημιουργώντας αυτο-οργανωμένα (self-assembled) σύμπλοκα μεταφοράς φορτίου. Ο μηχανισμός μεταφοράς φορτίου μελετήθηκε διεξοδικά με την βοήθεια της φασματοσκοπίας Raman, της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες-X (XPS) και της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων από υπεριώδεις (UPS). Η φασματοσκοπία Raman, λόγω της ευαισθησίας της στα δομικά και ηλεκτρονικά χαρακτηριστικά του γραφενίου, έχει αποδειχθεί ότι είναι μια πολύτιμη και μη καταστρεπτική τεχνική για την ανίχνευση, μεταξύ των άλλων (μορφολογία γραφενίου πάνω σε διάφορα υποστρώματα, πειράματα τάσης-παραμόρφωσης, στίβγμα στρωμάτων γραφενίου) και την μεταφορά φορτίου (charge transfer), μέσω των μεταβολών των χαρακτηριστικών κορυφών G και 2D του γραφενίου.



Σχήμα 5.9. α) Η θέση της συχνότητας της κορυφής G σαν συνάρτηση του $\text{FWHM}(\text{G})$ του γραφενίου πριν και μετά από δύο στάδια (ανά μία ώρα) έκθεσης στο νιτρικό οξύ ($\lambda_{\text{exc}} = 514.5\text{nm}$), β) περιοχή υψηλών ενεργειών σύνδεσης του φάσματος UPS. Τα φάσματα, που παρουσιάζονται είναι από το γραφένιο, που έχει μεταφερθεί στο υπόστρωμα Si/SiO_2 , το οποίο έχει θερμανθεί στους $290^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ για δεκαπέντε (15) λεπτά σε ατμόσφαιρα αργού και μετά από δύο στάδια έκθεσης στο νιτρικό οξύ.

Στο σχήμα 5.9α παρουσιάζεται η θέση της συχνότητας, σαν συνάρτηση του μέγιστου πλάτους στο μισό του ύψους (Full Width at Half Maximum, FWHM) της κορυφής G, πριν και μετά την έκθεση του γραφενίου στους ατμούς νιτρικού οξέος. Όπως μπορούμε να δούμε από το σχήμα, τα χαρακτηριστικά της συχνότητας της κορυφής G είναι εξαρτώμενα από την ύπαρξη της ηλεκτρονικής νόθευσης. Πιο συγκεκριμένα, στο δείγμα του γραφενίου πριν την διαδικασία της ηλεκτρονικής νόθευσης, η μέση τιμή της θέσης της συχνότητας της κορυφής G εμφανίζεται στους 1589.2cm^{-1} , ενώ το $\text{FWHM}(\text{G})$ είναι 14.4cm^{-1} με τυπική απόκλιση $\pm 1.7\text{cm}^{-1}$ και $\pm 2.1\text{cm}^{-1}$, αντίστοιχα. Μετά από μία ώρα έκθεσης του δείγματος στους ατμούς νιτρικού οξέος, υπάρχει μια σημαντική μετατόπιση της μέσης τιμής της θέσης της συχνότητας της κορυφής G στους $1593.8 \pm 1.6\text{cm}^{-1}$ (μετατόπιση προς μεγαλύτερους κυματαριθμούς). Αντίθετα το $\text{FWHM}(\text{G})$ μειώνεται στους $11.5 \pm 1.5\text{cm}^{-1}$. Στις δύο ώρες έκθεσης του δείγματος στους ατμούς νιτρικού οξέος, η μέση τιμή της θέσης της συχνότητας της κορυφής G εμφανίζεται στους $1598.7 \pm 2.5\text{cm}^{-1}$ και το $\text{FWHM}(\text{G})$ στους $10.2 \pm 2.8\text{cm}^{-1}$. Επομένως, όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος έκθεσης του δείγματος στους ατμούς του νιτρικού οξέος, τόσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση των προσροφημένων μορίων στην επιφάνειά του και κατά συνέπεια τόσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση των δημιουργούμενων

οπών. Οι παρατηρούμενες μεταβολές στη συχνότητα της κορυφής G και του FWHM(G) αποδίδονται στη μετατόπιση της ενέργειας Fermi (E_F) από το σημείο Dirac, ως συνέπεια της χημικής νόθευσης



Σχήμα 5.10. α) Φάσμα XPS της κορυφής C1s του CVD γραφενίου, το οποίο έχει μεταφερθεί πάνω σε Si/SiO₂, αμέσως μετά τη θερμική ανόπτηση. Φάσματα XPS της κορυφής N1s μετά από β) μία και γ) δύο ώρες ηλεκτρονικής νόθευσης με νιτρικό οξύ. Η κορυφή N1s αναλύεται σε δύο συνιστώσες σε ενέργειες δέσμευσης 399.2eV και 401.1eV που αποδίδονται σε "πυριδινικό" και "πυρολικό" δεσμό αζώτου, αντίστοιχα. Φάσματα Raman των κορυφών δ) G και ε) 2D πριν και μετά την έκθεση του γραφενίου στο νιτρικό οξύ ($\lambda_{exc} = 514\text{nm}$).

Με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων από υπεριώδες μελετήθηκε διεξοδικά το έργο εξόδου (work function Φ) του δείγματος, πριν την διαδικασία έκθεσης στο νιτρικό οξύ και μετά από δύο ώρες έκθεσης (σχήμα 5.9β). Όπως φαίνεται στο σχήμα, μετά την έκθεση του δείγματος στο νιτρικό οξύ, το έργο εξόδου αυξάνεται, έχοντας σαν αποτέλεσμα τη μετατόπιση του επιπέδου Fermi προς την ζώνη σθένους. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να τονίσουμε, ότι μετά από κάθε κύκλο (level) έκθεσης του δείγματος στο νιτρικό οξύ, έγιναν μετρήσεις UPS και XPS με αποτέλεσμα την μετατόπιση των θέσεων των κορυφών G και 2D του γραφενίου στις αρχικές τιμές, δηλαδή τις τιμές πριν την έκθεση στο νιτρικό οξύ (Πίνακας 5.4). Αυτό αποδίδεται στις συνθήκες υπερυψηλού κενού, οι οποίες δημιουργούνται μέσα στην οργανολογία UPS και XPS, με αποτέλεσμα την εκρόφηση των μορίων του νιτρικού οξέος. Άρα, εκθέτοντας το δείγμα του CVD γραφενίου (**Δείγμα 1**) για ακόμα μια ώρα στους ατμούς του νιτρικού οξέος, δεν έχουμε συνολικά δύο ώρες έκθεσης, αλλά μια επανάληψη της μίας ώρας νόθευσης, λόγω της

εκροφησης των μορίων του νιτρικού οξέος κατά την διάρκεια των μετρήσεων UPS και XPS. Θα πρέπει εδώ να τονίσουμε, ότι αμέσως μετά τη χρήση των τεχνικών UPS και XPS, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις Raman, οι οποίες έδειξαν την αύξηση των ατελειών του CVD γραφενίου (αύξηση της έντασης της κορυφής D). Εκθέτοντας όμως το δείγμα για ακόμα μία ώρα στους ατμούς του νιτρικού οξέος μετά τη χρήση των τεχνικών UPS και XPS, παρατηρήθηκε μια μεταβολή των κορυφών G και 2D μεγαλύτερη σε σχέση με την πρώτη ώρα νόθευσης (μία ώρα νόθευσης, πριν την χρήση των τεχνικών UPS και XPS). Σε αντίστοιχη εργασία [118] αναφέρεται πως, η ύπαρξη ατελειών στο δείγμα του γραφενίου, ευνοεί την προσρόφιση μορίων νιτρικού οξέος σε εκείνη την περιοχή. Για τον λόγο αυτό, η ύπαρξη περισσότερων ατελειών στο δείγμα μας, αυξάνει την συγκέντρωση των μορίων του νιτρικού οξέος, με αποτέλεσμα τη πρόσθετη μεταβολή των κορυφών G και 2D σε σχέση με πριν. Στην συνέχεια (Παράγραφο 5.8), θα πραγματοποιηθούν πειράματα ηλεκτρονικής νόθευσης του γραφενίου, χωρίς τη χρήση των τεχνικών XPS και UPS, έτσι ώστε να επιτευχθεί το μέγιστο επιτρεπτό επίπεδο νόθευσης, χωρίς την δημιουργία ατελειών στο γραφένιο.

Τα φάσματα XPS, που καταγράφηκαν από το δείγμα, δείχνουν την παρουσία των ακόλουθων στοιχείων: O, O και Si. Μετά από θερμική ανόπτηση στους 290°C σε ατμόσφαιρα αργού, το λεπτό υμένιο PMMA απομακρύνθηκε με πυρόλυση. Η κορυφή C1s (σχήμα 5.10α) είναι χαρακτηριστική για νανοδομές που βασίζονται στο γραφένιο με συστατικά με μεταβλητό υβριδισμό και ειδογένεσης [119]. Μετά από κάθε στάδιο ηλεκτρονικής νόθευσης, το σχήμα της κορυφής C1s παραμένει το ίδιο. Αντιθέτως, τα συστατικά με βάση το άζωτο, εμφανίζονται σε ενέργειες περίπου 400eV. Η κορυφή N1s αναλύεται σε δύο συνιστώσες σε ενέργειες δέσμησης 399.2eV και 401.1eV (σχήμα 5.10β-γ), που αποδίδονται σε "πυριδινικό" και "πυρολικό" δεσμό αζώτου, αντίστοιχα [120]. Αυτές οι δύο διαμορφώσεις του δεσμού, μπορεί να βρίσκονται στα άκρα ή στις ατέλειες του γραφενικού πλέγματος, και φαίνονται ότι σχηματίζονται μετά την έκθεση του γραφενίου σε ατμούς νιτρικού οξέος. Ο ατομικός λόγος N:C για κάθε στάδιο της ηλεκτρονικής νόθευσης παραμένει ο ίδιος (περίπου 0.02), γεγονός που υποδηλώνει πολύ χαμηλό πληθυσμό τμημάτων που περιέχουν άζωτο.

Πίνακας 5.4. Μέσες τιμές και αντίστοιχα σφάλματα των φασματικών χαρακτηριστικών των κορυφών G και 2D και το έργο εξόδου Φ(eV) δείγματος CVD γραφενίου σε Si/SiO₂ για κάθε διαδικασία που πραγματοποιήσαμε (περιοχή 50x50μm με βήμα 2μm, λ=514.5nm).

Δείγμα 1	Pos (G) (cm ⁻¹)	Pos (2D) (cm ⁻¹)	FWHM (G) (cm ⁻¹)	FWHM (2D) (cm ⁻¹)	Φ (eV)	I(D)/I(G)
Μετά από θερμική ανόπτηση	1589.2±1.7	2692.7±1.8	14.4±2.1	33.3±2.1	4.1	0.29±0.10
Μία ώρα ηλεκτρονικής νόθευσης	1593.8±1.6	2695.4±0.5	11.5±1.5	30.6±0.5	4.2	0.44±0.10
Μετά από μετρήσεις XPS-UPS (1)	1589.7±1.2	2693.1±1.4	14.1±1.6	31.8±1.0	-	0.56±0.13
Δύο ώρες ηλεκτρονικής νόθευσης	1598.7±2.5	2695.4±0.5	10.2±2.8	32.9±0.9	4.3	0.60±0.10
Μετά από μετρήσεις XPS-UPS (2)	1590.7±2.2	2693.0±3.0	14.3±2.6	33.7±2.8	-	1.36±0.14

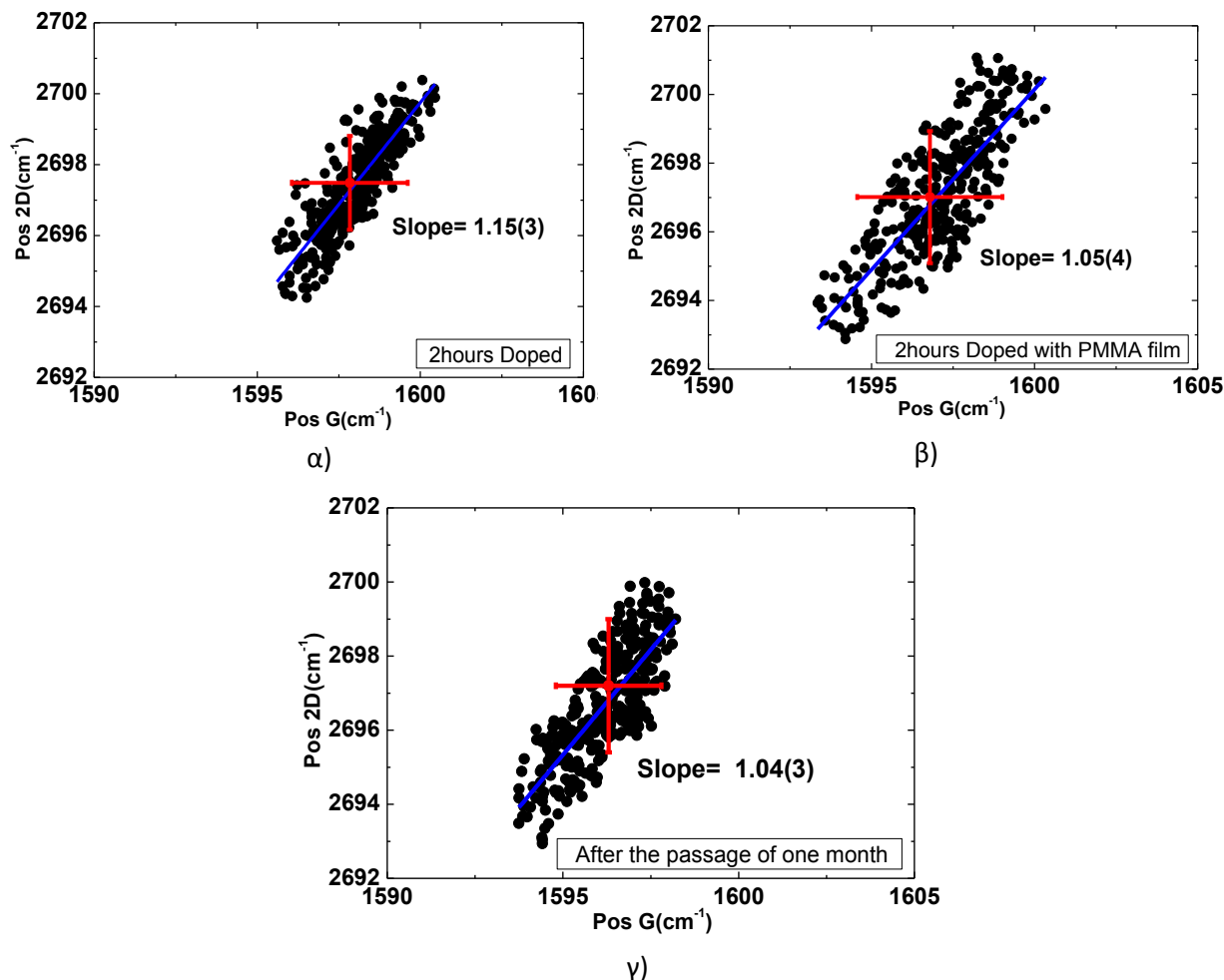
Στο σχήμα 5.10δ-ε παρατίθενται ενδεικτικά φάσματα των κορυφών G (σχήμα 5.10δ) και 2D (σχήμα 5.10ε), πριν και μετά την έκθεση του γραφενίου στο νιτρικό οξύ. Όπως φαίνεται και στο σχήμα, οι θέσεις των κορυφών G και 2D μετακινούνται σε μεγαλύτερους κυματαριθμούς. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, στο αμιγές CVD γραφένιο (πριν από την ηλεκτρονική νόθευση) η θέση της κορυφής G εμφανίζεται στους 1589.6cm^{-1} ενώ το FWHM(G) στους 14.2cm^{-1} . Μετά από μία ώρα έκθεσης του δείγματος στους ατμούς νιτρικού οξέος, η θέση της κορυφής G εμφανίζεται μετατοπισμένη στους 1594.2cm^{-1} ενώ το FWHM(G) στους 11.2cm^{-1} . Στις δύο ώρες έκθεσης, η θέση της κορυφής G εμφανίζεται στους 1599.5cm^{-1} και το FWHM(G) στους 9.4cm^{-1} . Ισοδύναμα η θέση της κορυφής 2D στο αμιγές CVD γραφένιο εμφανίζεται στους 2690cm^{-1} , ενώ μετά από μια και δύο ώρες έκθεσης η θέση της κορυφής 2D μετατοπίζεται στους 2693cm^{-1} και 2698cm^{-1} αντίστοιχα. Στον πίνακα 5.4 παρατίθενται συγκεντρωτικά οι μέσες τιμές και τα αντίστοιχα σφάλματα των φασματικών χαρακτηριστικών των κορυφών G και 2D και του έργου εξόδου $\Phi(\text{eV})$ πριν και μετά από μία και δύο ώρες επιφανειακής ηλεκτρονικής νόθευσης με νιτρικό οξύ.

5.7 Φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός Raman της επιφάνειας του ηλεκτρονικά νοθευμένου CVD γραφενίου πριν και μετά την επικάλυψη με πολυμερικό υμένιο PMMA

Η πραγματοποίηση πειραμάτων κάλυψης των ηλεκτρονικά νοθευμένων δειγμάτων γραφενίου, με ένα λεπτό υμένιο PMMA ($\sim 100\text{nm}$), έχουν ως σκοπό τη διατήρηση της επίδρασης της ηλεκτρονικής νόθευσης. Αυτό αποτελεί μια εύκολη μέθοδος προσρόφησης μορίων νιτρικού οξέος μόνιμα στο γραφένιο ενώ συγχρόνως διατηρείται η δομική του ακεραιότητα. Κάτω από τον αντικειμενικό φακό του μικροσκοπίου της διάταξης φασματοσκοπίας Raman, τοποθετήθηκε δείγμα του ηλεκτρονικά νοθευμένου γραφενίου. Για την εστίαση της δέσμης λέιζερ και τη συλλογή της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε φακός $\times 100$. Με τον ίδιο φακό πραγματοποιήθηκε χωρική σάρωση του δείγματος, μέσω μικρομετρικής τράπεζας με βήμα μετατόπισης και στους δύο άξονες του επιπέδου $2\mu\text{m}$ (περιοχή $40\times 40\mu\text{m}$). Αυτή η διαδικασία γίνεται, για να κατανοήσουμε πως είναι τα φάσματα Raman σε διάφορα σημεία του δείγματος και να διαπιστώσουμε πιθανές διαφορές μεταξύ των σημείων. Οι διαφορές μπορεί να οφείλονται στις μεταβολές, που επάγει η μορφολογία του πολυμερικού υποστρώματος στην επίδραση της διαδικασίας παρασκευής και στην ανομοιογενή ηλεκτρονική νόθευση πάνω στο δείγμα.

Πίνακας 5.5. Μέσες τιμές και τα αντίστοιχα σφάλματα των φασματικών χαρακτηριστικών των κορυφών G και 2D για το ηλεκτρονικά νοθευμένο με νιτρικό οξύ CVD γραφένιο πάνω σε Si/SiO₂ πριν την επικάλυψη, μετά από αυτή και μετά το πέρασ τριάντα (30) ημερών από την επικάλυψη με το λεπτό υμένιο PMMA.

Δείγμα 1	Pos (G) (cm^{-1})	Pos (2D) (cm^{-1})	FWHM (G) (cm^{-1})	FWHM (2D) (cm^{-1})
Μετά από δύο ώρες ηλεκτρονικής νόθευσης	1597.8 $\pm$ 1.8	2697.6 $\pm$ 1.8	9.7 $\pm$ 1.4	32.5 $\pm$ 2.0
Μετά την επικάλυψη με λεπτό υμένιο PMMA ($\sim 100\text{nm}$)	1596.5 $\pm$ 2.2	2696.9 $\pm$ 2.3	10.2 $\pm$ 1.8	32.7 $\pm$ 2.1
Τριάντα μέρες μετά την επικάλυψη με το λεπτό υμένιο	1596.4 $\pm$ 1.5	2696.7 $\pm$ 1.8	11.1 $\pm$ 2.0	33.1 $\pm$ 2.5



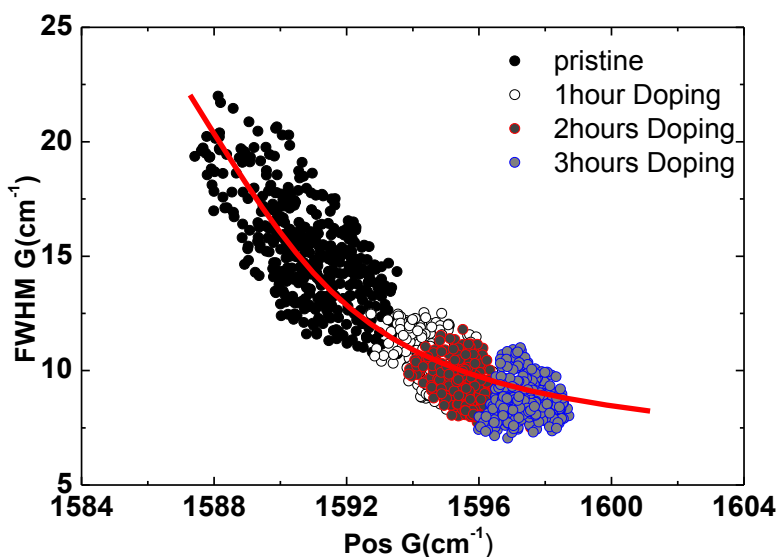
Σχήμα 5.11. Η εξάρτηση της συχνότητας της κορυφής G ως προς τη συχνότητα της κορυφής 2D δείγματος ηλεκτρονικά νοθευμένου CVD γραφενίου πριν την επικάλυψη, μετά από αυτή και μετά το πέρας τριάντα (30) ημερών από την επικάλυψη με το λεπτό υμένιο PMMA ($\lambda_{\text{exc}} = 514.5\text{nm}$).

Στο σχήμα 5.11 παρουσιάζονται οι συχνοτικές θέσεις των κορυφών G σε συνάρτηση με τις αντίστοιχες θέσεις των κορυφών 2D πριν την επικάλυψη (σχήμα 5.11α), μετά την επικάλυψη (σχήμα 5.11β) και μετά το πέρας τριάντα (30) ημερών από την επικάλυψη του ηλεκτρονικά νοθευμένου CVD γραφενίου από το πολυμερές (σχήμα 5.11γ). Με κόκκινο χρώμα διακρίνουμε τη μέση τιμή των θέσεων των κορυφών μαζί με το αντίστοιχο σφάλμα. Η μέση τιμή αυτών πριν την επικάλυψη αντιστοιχεί στους $1597.8\text{cm}^{-1} \pm 1.8\text{cm}^{-1}$ κυματαριθμούς για την κορυφή G και στους $2697.6\text{cm}^{-1} \pm 1.8\text{cm}^{-1}$ για την κορυφή 2D. Παρατηρούμε, ότι υπάρχει μια σχετικά μικρή διασπορά των σημείων καθόλη την έκταση της μεμβράνης. Πιο συγκεκριμένα, η θέση της κορυφής G κυμαίνεται από τους 1595.5cm^{-1} έως τους 1602cm^{-1} κυματαριθμούς, ενώ η θέση της κορυφής 2D από 2694cm^{-1} έως 2700.5cm^{-1} . Οι συχνοτικές θέσεις των κορυφών G και 2D, σύμφωνα με το διάγραμμα, υποδεικνύουν μια σχετικά γραμμική εξάρτηση μεταξύ τους. Η εν λόγω ευθεία έχει κλίση 1.15(3). Μετά την επικάλυψη του δείγματος με το πολυμερικό υμένιο, η μέση τιμή για την κορυφή G αντιστοιχεί στους $1596.5\text{cm}^{-1} \pm 2.2\text{cm}^{-1}$ κυματαριθμούς και για την κορυφή 2D στους $2696.9\text{cm}^{-1} \pm 2.3\text{cm}^{-1}$. Σε αυτή την περίπτωση υπάρχει μια σχετικά μεγαλύτερη διασπορά μεταξύ των σημείων. Η κλίση στο διάγραμμα έχει ελαττωθεί ελαφρά (1.05(4)). Οι μικρές μεταβολές των μέσων όρων στις κορυφές G και 2D, καθώς και η μεγαλύτερη διασπορά των σημείων αμέσως μετά την επικάλυψη του δοκιμίου, οφείλονται στις μηχανικές τάσεις που ασκούνται σε όλη την επιφάνεια της μεμβράνης λόγω του πολυμερούς. Επίσης, παρατηρούμε την διατήρηση της θέσης των κορυφών G και 2D, πράγμα το οποίο σημαίνει, εξακολούθηση του επιπέδου της ηλεκτρονικής νόθευσης στο γραφένιο.

Μετά το πέρας τριάντα (30) ημερών από την επικάλυψη του δείγματος με πολυμερές, η μέση τιμή για την κορυφή G αντιστοιχεί στους $1596.4\text{cm}^{-1} \pm 1.5\text{cm}^{-1}$ και για την κορυφή 2D στους $2696.7\text{cm}^{-1} \pm 1.8\text{cm}^{-1}$, ενώ η κλίση μεταξύ τους παραμένει ίδια (1.04(3)). Με βάση τα παραπάνω διαγράμματα, είναι εύκολα αντιληπτό, πως η επικάλυψη του ηλεκτρονικά νοθευμένου στρώματος γραφενίου με κάποιο λεπτό στρώμα (στην προκειμένη περίπτωση PMMA), μπορεί να διατηρήσει την ηλεκτρονική νόθευση στο γραφένιο μόνιμα, με αποτέλεσμα να καταστεί δυνατή η χρήση του σε αρκετές ηλεκτρονικές συσκευές, επιλύοντας προβλήματα που υπήρχαν χρησιμοποιώντας αμιγές γραφένιο (χωρίς ηλεκτρονική νόθευση). Στο πίνακα 5.5 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι μέσες τιμές και τα αντίστοιχα σφάλματα της θέσης των κορυφών G και 2D, του FWHM(G) και του FWHM(2D), πριν την επικάλυψη, μετά από αυτή και μετά το πέρας τριάντα (30) ημερών από την επικάλυψη με το λεπτό υμένιο PMMA.

5.8 Ηλεκτρονική νόθευση τύπου-p CVD γραφενίου πάνω σε υπόστρωμα Si/SiO₂ με αποφυγή των συνθηκών εκρόφησης νιτρικού οξέος

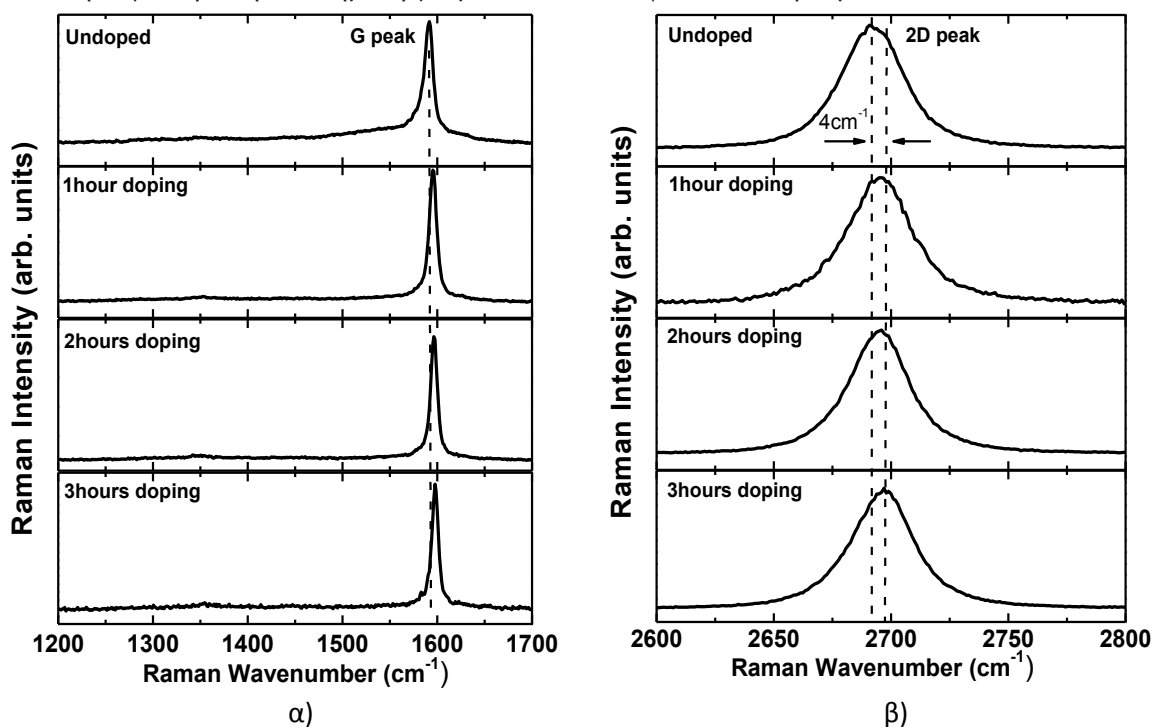
Όπως αναφέραμε στην παράγραφο 5.6 μετά από κάθε στάδιο (ανά μία ώρα) έκθεσης του CVD γραφενίου στους ατμούς νιτρικού οξέος, έγιναν μετρήσεις UPS και XPS (Δείγμα 1). Μετρήσεις Raman έδειξαν, ότι μετά το πέρας του χαρακτηρισμού του δείγματος με τις τεχνικές UPS και XPS επιτυγχάνθηκε μετατόπιση των κορυφών G και 2D του γραφενίου στις αρχικές τιμές, δηλαδή τις τιμές πριν την έκθεση στο νιτρικό οξύ (Πίνακας 5.4). Αυτό, όπως αναφέρθηκε, αποδίδεται στις συνθήκες υπερυψηλού κενού που λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό των διατάξεων UPS και XPS, με αποτέλεσμα την εκρόφηση των μορίων του νιτρικού οξέος και την επιστροφή του CVD γραφενίου στη ηλεκτρονική ουδετερότητα. Για αυτόν τον λόγο, σε αυτήν την ενότητα πραγματοποιήθηκαν πειράματα χημικής νόθευσης CVD γραφενίου με ατμούς νιτρικού οξέος, χωρίς τη χρήση των τεχνικών UPS και XPS (ώστε να αποφύγουμε τις συνθήκες υπερυψηλού κενού), έτσι ώστε να επιτευχθεί το μέγιστο επιτρεπτό επίπεδο νόθευσης (Δείγμα 2).



Σχήμα 5.12. Η θέση της συχνότητας της κορυφής G σαν συνάρτηση του FWHM(G) του γραφενίου πριν και μετά από σταδιακή ηλεκτρονική νόθευση ανά μία ώρα (συνολικά για τρεις ώρες) έκθεσης του γραφενίου στο νιτρικό οξύ ($\lambda_{\text{exc}} = 514.5\text{nm}$).

Ακολουθώντας ακριβώς τις ίδιες διαδικασίες, δηλαδή μεταφορά του CVD γραφενίου από τον χαλκό (Cu) σε πυρίτιο με 300nm πάχος διοξειδίου του πυριτίου και θερμική ανόπτηση σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών για δεκαπέντε (15) λεπτά σε αδρανή ατμόσφαιρα αργού (Ar) και θερμοκρασία $295^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$, διεξάγεται ηλεκτρονική νόθευση τύπου-p με ατμούς νιτρικού οξέος. Στο σχήμα 5.12 παρουσιάζεται η θέση της συχνότητας, σαν συνάρτηση του μέγιστου πλάτους στο μισό του ύψους (Full

Width at Half Maximum, FWHM) της κορυφής G, πριν και μετά από σταδιακή ηλεκτρονική νόθευση ανά μία ώρα (συνολικά για τρεις ώρες) έκθεσης του γραφενίου στο νιτρικό οξύ. Όπως μπορούμε να δούμε από το σχήμα, τα χαρακτηριστικά της συχνότητας της κορυφής G είναι εξαρτώμενα από την ύπαρξη της ηλεκτρονικής νόθευσης κατά τον ίδιο τρόπο με το προηγούμενο δείγμα. Πιο συγκεκριμένα, στο δείγμα του γραφενίου πριν την διαδικασία της ηλεκτρονικής νόθευσης, η μέση τιμή της θέσης της συχνότητας της κορυφής G εμφανίζεται στους 1590.8cm^{-1} , ενώ το $\text{FWHM}(G)$ είναι 13.1cm^{-1} με τυπική απόκλιση $\pm 1.7\text{cm}^{-1}$ και $\pm 1.3\text{cm}^{-1}$, αντίστοιχα. Μετά από μία ώρα έκθεσης του δείγματος στους ατμούς νιτρικού οξέος, υπάρχει μια σημαντική μετατόπιση της μέσης τιμής της θέσης της συχνότητας της κορυφής G στους $1595.2 \pm 0.9\text{cm}^{-1}$ (μετατόπιση προς μεγαλύτερους κυματαριθμούς). Αντίθετα το $\text{FWHM}(G)$ μειώνεται στους $10.0 \pm 1.7\text{cm}^{-1}$. Στις δύο ώρες συνολικής έκθεσης του δείγματος στους ατμούς νιτρικού οξέος, η μέση τιμή της θέσης της συχνότητας της κορυφής G εμφανίζεται στους $1596.5 \pm 1.2\text{cm}^{-1}$ και το $\text{FWHM}(G)$ στους $9.1 \pm 1.5\text{cm}^{-1}$. Εκθέτοντας το δείγμα για ακόμα μια ώρα νόθευσης (συνολικά τρεις ώρες), η μέση τιμή της θέσης της συχνότητας της κορυφής G εμφανίζεται στους $1597.1 \pm 1.1\text{cm}^{-1}$ και το $\text{FWHM}(G)$ στους $8.9 \pm 1.1\text{cm}^{-1}$. Επομένως, όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος έκθεσης του CVD γραφενίου στους ατμούς του νιτρικού οξέος, η μετατόπιση της κορυφής G είναι μικρότερη με αποτέλεσμα, η συγκέντρωση των προσροφημένων μορίων στην επιφάνειά του γραφενίου και κατά συνέπεια η συγκέντρωση των δημιουργούμενων οπών να φτάνει σε κορεσμό.



Σχήμα 5.13. Φάσματα Raman των κορυφών α) G και β) 2D του CVD γραφενίου, το οποίο έχει μεταφερθεί πάνω σε Si/SiO₂, πριν και αμέσως μετά από μία, δύο και τρεις ώρες έκθεσης του δείγματος σε ατμούς νιτρικού οξέος ($\lambda_{\text{exc}} = 514\text{nm}$).

Οι παρατηρούμενες μεταβολές στη συχνότητα της κορυφής G και του $\text{FWHM}(G)$ αποδίδονται στη μετατόπιση της ενέργειας Fermi (E_F) από το σημείο Dirac, ως συνέπεια της χημικής νόθευσης. Μετά από επιπλέον μία ώρα νόθευσης (συνολικά τρεις ώρες) παρατηρήθηκε μια σχετικά μικρή μεταβολή της θέσης της κορυφής G. Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε, ότι μετά από τρεις ώρες συνολικής νόθευσης και μέγιστης μετατόπισης της κορυφής G μέχρι και $+11\text{cm}^{-1}$ (από 1589cm^{-1} μέχρι και 1601cm^{-1}), υπάρχει ένας κορεσμός φορέων φορτίου πάνω στο δείγμα, ο οποίος δεν επιτρέπει την επιπλέον μεταβολή της θέσης της κορυφής G. Στην προσπάθεια να επιτευχθεί επιπλέον μετατόπιση της κορυφής G, εκθέσαμε το δείγμα για ακόμα μία ώρα ηλεκτρονικής νόθευσης (συνολικά για τέσσερις ώρες). Τα αποτελέσματα αυτής της διαδικασίας έδειξαν, μια μικρή μετατόπιση της κορυφής G σε μικρότερους κυματαριθμούς

(μέσος όρος $1595.5 \pm 1.8 \text{ cm}^{-1}$) με ταυτόχρονη δημιουργία αναδιπλώσεων και οι ρωγμών στο γραφένιο (Παράρτημα Π1).

Στο σχήμα 5.13 παρατίθενται ενδεικτικά φάσματα στη συχνωτική περιοχή των κορυφών G (σχήμα 5.13α) και 2D (σχήμα 5.13β), πριν και μετά την σταδιακή έκθεση του γραφενίου στο νιτρικό οξύ. Όπως φαίνεται, οι θέσεις των κορυφών G και 2D μετακινούνται σε μεγαλύτερους κυματαριθμούς. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, στο αμιγές CVD γραφένιο (πριν από την ηλεκτρονική νόθευση) η θέση της κορυφής G εμφανίζεται στους 1590.9 cm^{-1} ενώ το FWHM(G) στους 12.6 cm^{-1} . Μετά από μία ώρα έκθεσης του δείγματος στους ατμούς νιτρικού οξέος, η θέση της κορυφής G εμφανίζεται μετατοπισμένη στους 1595.4 cm^{-1} ενώ το FWHM(G) στους 9.2 cm^{-1} . Στις δύο ώρες έκθεσης, η θέση της κορυφής G εμφανίζεται στους 1596.5 cm^{-1} και το FWHM(G) στους 8.5 cm^{-1} . Ισοδύναμα η θέση της κορυφής 2D στο αμιγές CVD γραφένιο εμφανίζεται στους 2692.1 cm^{-1} , ενώ μετά από τρεις ώρες νόθευσης η θέση της κορυφής 2D έχει μετατοπιστεί στους 2696.3 cm^{-1} . Να σημειώσουμε ότι, χωρίς την χρήση των τεχνικών UPS και XPS, ο λόγος I(D)/I(G) παραμένει σε αρκετά χαμηλά επίπεδα (I(D)/I(G)= 0.15 ± 0.1) γεγονός το οποίο σημαίνει, ότι η διαδικασία ηλεκτρονικής νόθευσης του CVD γραφενίου με ατμούς νιτρικού οξέος δεν δημιουργεί ατέλειες στο δείγμα. Στον πίνακα 5.6 παρατίθενται συγκεντρωτικά οι μέσες τιμές και τα αντίστοιχα σφάλματα των φασματικών χαρακτηριστικών των κορυφών G και 2D πριν και μετά από μία δύο και τρεις ώρες ηλεκτρονικής νόθευσης με τους ατμούς του νιτρικού οξέως.

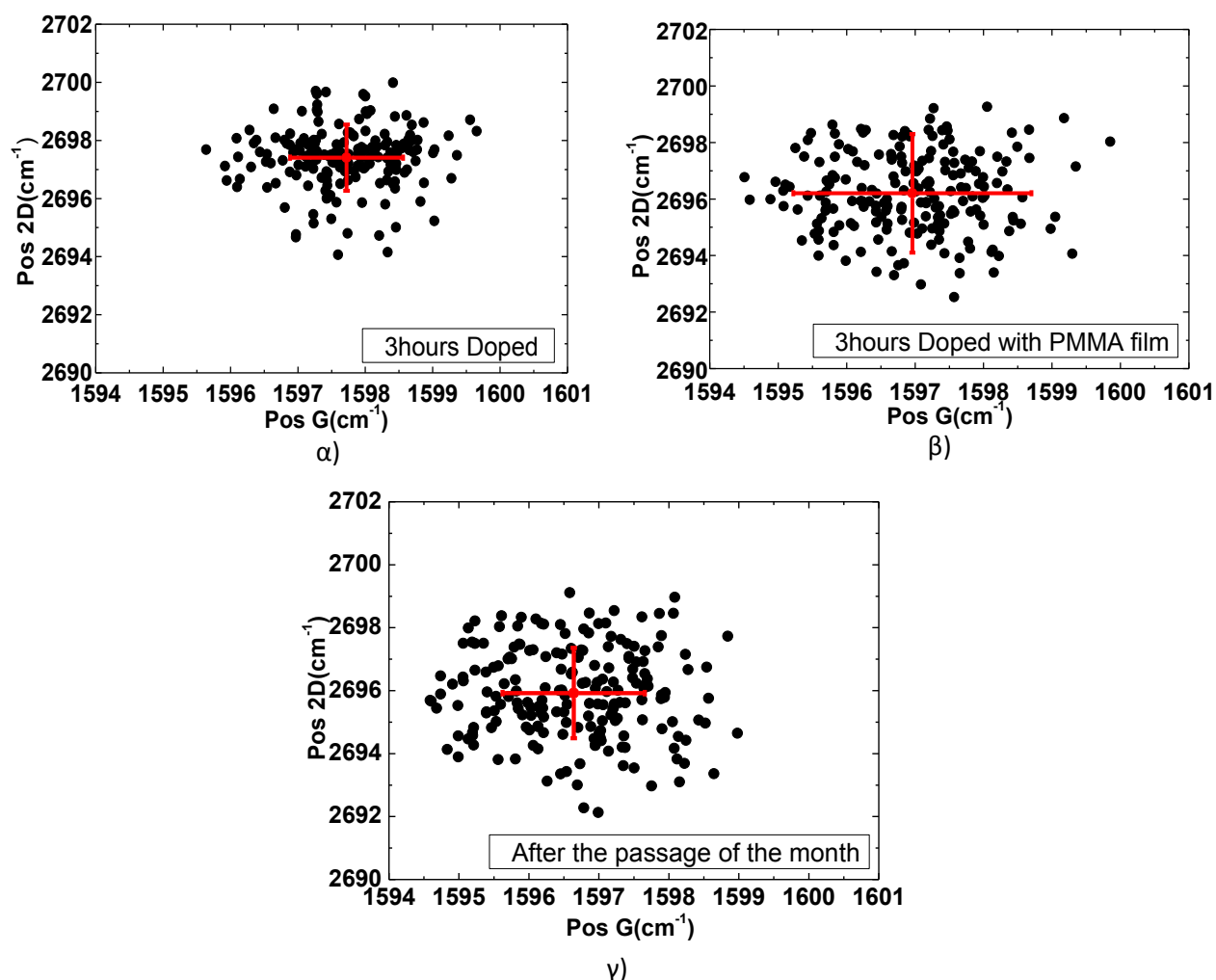
Πίνακας 5.6. Μέσες τιμές και αντίστοιχα σφάλματα των φασματικών χαρακτηριστικών των κορυφών G, D και 2D δείγματος CVD γραφενίου σε Si/SiO₂ για μία, δύο και τρεις ώρες έκθεσης σε ατμούς νιτρικού οξέος (περιοχή $50 \times 50 \mu\text{m}$ με βήμα $2 \mu\text{m}$, $\lambda = 514.5 \text{ nm}$).

Δείγμα 2	Pos (G) (cm^{-1})	Pos (2D) (cm^{-1})	FWHM (G) (cm^{-1})	FWHM (2D) (cm^{-1})	I(D)/I(G)
Μετά από θερμική ανόπτηση	1590.8 ± 1.7	2692.3 ± 1.3	13.1 ± 1.3	32.8 ± 1.1	0.09 ± 0.05
Μία ώρα ηλεκτρονικής νόθευσης	1595.2 ± 0.9	2695.7 ± 1.3	10.0 ± 1.7	29.9 ± 1.2	0.1 ± 0.08
Δύο ώρες ηλεκτρονικής νόθευσης	1596.5 ± 1.2	2693.8 ± 1.8	9.1 ± 1.5	30.3 ± 3.0	0.15 ± 0.09
Τρεις ώρες ηλεκτρονικής νόθευσης	1597.1 ± 1.1	2694.9 ± 1.5	8.9 ± 1.1	30.6 ± 3.2	0.15 ± 0.1

Συγκρίνοντας το δείγμα αυτό (Δείγμα 2) σε σχέση με το δείγμα στο οποίο έγινε η χρήση των τεχνικών UPS και XPS (Δείγμα 1), παρατηρήθηκε πως, εκθέτοντας το δείγμα 2 για συνολικά τρεις ώρες έκθεσης στους ατμούς νιτρικού οξέος, η συνολική μεταβολή των κορυφών G και 2D είναι σχεδόν η ίδια σε σχέση με το δείγμα 1. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω (βλέπε παράγραφο 5.6), κάνοντας μετρήσεις UPS και XPS μετά από κάθε επίπεδο (level) έκθεσης του δείγματος στο νιτρικό οξύ, είχε ως αποτέλεσμα την μετατόπιση των κορυφών G και 2D του γραφενίου στις αρχικές τιμές, δηλαδή σε τιμές των κορυφών G και 2D πριν την έκθεση του γραφενίου στο νιτρικό οξύ (Πίνακας 5.4), λόγω της εκρόφησης των μορίων του νιτρικού οξέος (Παράγραφος 5.6). Επιπροσθέτως, οι συνθήκες υπερπιηλού κενού στο εσωτερικό των τεχνικών UPS και XPS (Δείγμα 1), προκάλεσαν την δημιουργία ατελειών (αύξηση της έντασης της κορυφής D) στο γραφένιο, οι οποίες με την σειρά τους λόγω της μεγάλης τους δραστηριότητας (περίσσεια ηλεκτρινίων) προσελκύουν μόρια νιτρικού οξέος, με αποτέλεσμα να έχουμε την αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων, πραγματοποιώντας επιπλέον νόθευση. Στο δεύτερο δείγμα (Δείγμα 2) λόγο

της μικρής ύπαρξης ατελειών στο γραφένιο (ο λόγος $I(D)/I(G)$ παραμένει μικρός), δεν ευνοείται η αύξηση των μορίων του νιτρικού οξέος λόγω των ατελειών, αλλά ευνοείται μόνο λόγω της αύξησης του χρόνου έκθεσης του γραφενίου στο νιτρικό οξύ.

Και σε αυτή την περίπτωση (στο δείγμα CVD γραφενίου χωρίς την χρήση των τεχνικών UPS και XPS), εκτελέστηκαν πειράματα κάλυψης του ηλεκτρονικά νοθευμένου δείγματος γραφενίου, με ένα λεπτό υμένιο PMMA ($\sim 100\text{nm}$), θέλοντας να διαπιστώσουμε αν διατηρείται η επίδραση της ηλεκτρονικής νόθευσης. Όπως αναφερθήκαμε προηγουμένως, στην προσπάθεια να επιτευχθεί επιπλέον μετατόπιση της κορυφής G και άρα αύξηση της επαγόμενης ηλεκτρονικής πυκνότητα φορέων φορτίου, εκτέθηκε το δείγμα μας (**Δείγμα 2**) για συνολικά για τέσσερις ώρες νόθευσης με αποτέλεσμα την καταστροφή του δείγματος. Για αυτόν το λόγο, πραγματοποιήθηκε εκ νέου ηλεκτρονική νόθευση σε άλλο δείγμα (**Δείγμα 3**). Σε αυτήν την περίπτωση, εκθέσαμε το δείγμα μας (**Δείγμα 3**) στους ατμούς του νιτρικού οξέος, κατευθείαν για τρεις ώρες, χωρίς την ύπαρξη σταδιακής νόθευσης. Μετρήσεις Raman έδειξαν, ότι τα φασματικά χαρακτηριστικά των κορυφών G και 2D μετατοπίζονται κατά τον ίδιο τρόπο σε σχέση με το προηγούμενο δείγμα για τις τρεις ώρες νόθευσης (Πίνακας 5.7). Στην συνέχεια, πραγματοποιήθηκε η κάλυψη του δείγματος με το πολυμερές.



Σχήμα 5.14. Η εξάρτηση της συχνότητας της κορυφής G ως προς τη συχνότητα της κορυφής 2D δείγματος ηλεκτρονικά νοθευμένου CVD γραφενίου πριν την επικάλυψη, μετά από αυτή και μετά το πέρας τριάντα (30) ημερών από την επικάλυψη με το λεπτό υμένιο PMMA ($\lambda_{\text{exc}} = 514.5\text{nm}$).

Στο σχήμα 5.14 παρουσιάζονται οι συχνοτικές θέσεις των κορυφών G σε συνάρτηση με τις αντίστοιχες θέσεις των κορυφών 2D (περιοχή 40×40 με βήμα $1\mu\text{m}$) πριν την επικάλυψη (σχήμα 5.14α),

μετά την επικάλυψη (σχήμα 5.14β) και μετά το πέρας τριάντα (30) ημερών από την επικάλυψη του ηλεκτρονικά νοθευμένου CVD γραφενίου από το πολυμερές (σχήμα 5.14γ). Με κόκκινο χρώμα διακρίνουμε τη μέση τιμή των θέσεων των κορυφών μαζί με το αντίστοιχο σφάλμα. Η μέση τιμή αυτών πριν την επικάλυψη αντιστοιχεί στους $1597.7\text{cm}^{-1} \pm 0.8\text{cm}^{-1}$ κυματαριθμούς για την κορυφή G και στους $2697.4\text{cm}^{-1} \pm 1.1\text{cm}^{-1}$ για την κορυφή 2D. Οι συχνотικές θέσεις των κορυφών G και 2D, σύμφωνα με το διάγραμμα, δεν έχουν γραμμική εξάρτηση μεταξύ τους όπως στο δείγμα 2 (σχήμα 5.11-Παράγραφος 5.7), αλλά ακολουθούν μια τυχαία διασπορά. Μετά την επικάλυψη του δείγματος με το πολυμερικό υμένιο, η μέση τιμή για την κορυφή G αντιστοιχεί στους $1596.9\text{cm}^{-1} \pm 1.7\text{cm}^{-1}$ κυματαριθμούς και για την κορυφή 2D στους $2696.2\text{cm}^{-1} \pm 2.0\text{cm}^{-1}$. Σε αυτή την περίπτωση υπάρχει μια σχετικά μεγαλύτερη διασπορά μεταξύ των σημείων. Οι μικρές μεταβολές των μέσων όρων στις κορυφές G και 2D, καθώς και η μεγαλύτερη διασπορά των σημείων αμέσως μετά την επικάλυψη του δοκιμίου όπως είπαμε κ στην παράγραφο 5.7, οφείλονται στις μηχανικές τάσεις που ασκούνται σε όλη την επιφάνεια της μεμβράνης λόγω της παρουσίας του πολυμερούς. Οι συχνотικές θέσεις των κορυφών G και 2D διατηρούνται πράγμα το οποίο σημαίνει, τη διατήρηση του επιπέδου της ηλεκτρονικής νόθευσης στο γραφένιο πριν και μετά την επικάλυψη με PMMA. Μετά το πέρας τριάντα (30) ημερών από την επικάλυψη του δείγματος με πολυμερές, η μέση τιμή για την κορυφή G αντιστοιχεί στους $1596.6\text{cm}^{-1} \pm 1.0\text{cm}^{-1}$ και για την κορυφή 2D στους $2695.9\text{cm}^{-1} \pm 1.4\text{cm}^{-1}$. Με βάση τα παραπάνω διαγράμματα, είναι εύκολα αντιληπτό, πως και σε αυτή τη περίπτωση η επικάλυψη του ηλεκτρονικά νοθευμένου στρώματος CVD γραφενίου με PMMA, διατηρεί μόνιμα την ηλεκτρονική νόθευση. Στο πίνακα 5.7 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι μέσες τιμές και τα αντίστοιχα σφάλματα της θέσης των κορυφών G και 2D, του FWHM(G) και του FWHM(2D), πριν την επικάλυψη, μετά από αυτή και μετά το πέρας τριάντα (30) ημερών από την επικάλυψη με το λεπτό υμένιο PMMA.

Πίνακας 5.7. Μέσες τιμές και τα αντίστοιχα σφάλματα των φασματικών χαρακτηριστικών των κορυφών G και 2D δείγματος CVD γραφένιο πάνω σε Si/SiO₂ μετά από τρεις ώρες έκθεσης σε ατμούς νιτρικό οξύ, πριν την επικάλυψη, μετά από αυτή και μετά το πέρας τριάντα (30) ημερών από την επικάλυψη με το λεπτό υμένιο PMMA.

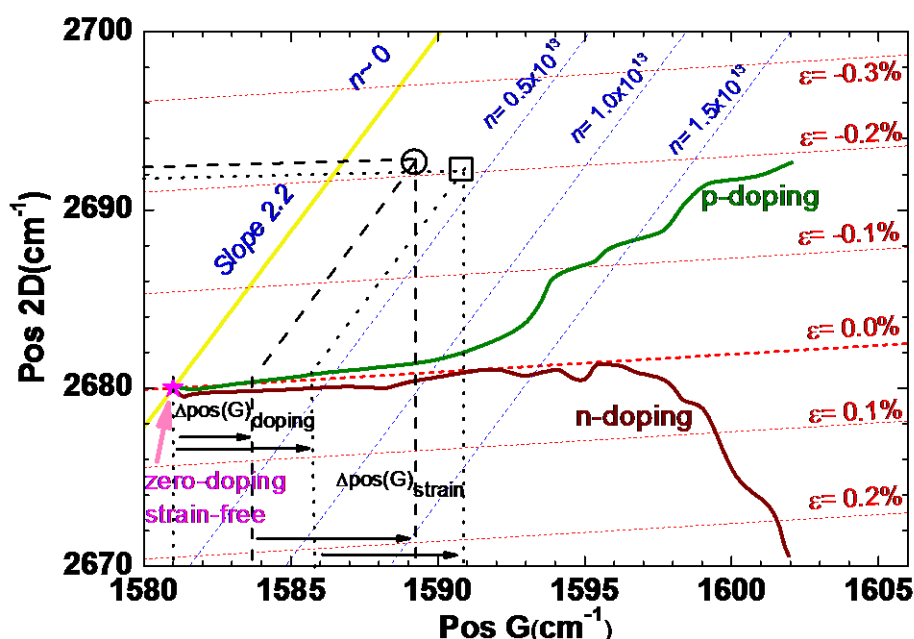
Δείγμα 3	Pos (G) (cm⁻¹)	Pos (2D) (cm⁻¹)	FWHM (G) (cm⁻¹)	FWHM (2D) (cm⁻¹)
Μετά από τρεις ώρες ηλεκτρονικής νόθευσης	1597.7±0.8	2697.4±1.1	8.8±1.5	30.3±1.0
Μετά την επικάλυψη με λεπτό υμένιο PMMA (~100nm)	1596.9±1.7	2696.2±2.0	9.2±1.2	29.4±1.7
Τριάντα μέρες μετά την επικάλυψη με το λεπτό υμένιο	1596.6±1.0	2695.9±1.4	9.3±1.7	30.2±1.2

5.9 Υπολογισμός της συγκέντρωσης των φορέων και της μεταβολής της ενέργειας Fermi

Στην παράγραφο 5.6, υπολογίστηκε πειραματικά το έργο εξόδου (work function, Φ) πριν και μετά την διαδικασία έκθεσης στο νιτρικό οξύ με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους. Τα αποτελέσματα έδειξαν μετατόπιση του επιπέδου Fermi (~200meV) προς την ζώνη σθένους. Όμως, λόγω των συνθηκών υπερυψηλού κενού στο εσωτερικό των τεχνικών UPS και XPS, παρατηρήθηκε εκρόφηση των μορίων του νιτρικού οξέος με αποτέλεσμα την “επιστροφή” του CVD γραφενίου στη ηλεκτρονική ουδετερότητα. Για αυτόν τον λόγο πραγματοποιήθηκαν πειράματα χημικής νόθευσης CVD δείγματος γραφενίου με ατμούς νιτρικού οξέος, χωρίς τη χρήση των τεχνικών XPS και UPS, έτσι ώστε να επιτευχθεί το μέγιστο επιτρεπτό επίπεδο νόθευσης (βλέπε παράγραφος 5.7). Όμως σε αυτήν την περίπτωση δεν μπορούμε να αντλήσουμε άμεσες πληροφορίες σχετικά με την μετατόπιση του επιπέδου Fermi. Επιπλέον, για τον έλεγχο του επιπέδου της ηλεκτρονικής νόθευσης του γραφενίου, είναι

εξίσου σημαντικός ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των φορέων (οπών) αμέσως μετά την διαδικασία της νόθευσης. Σε αυτή την ενότητα, παρουσιάζεται ένας έμμεσος τρόπος υπολογισμού της συγκέντρωσης των φορέων (οπών), καθώς και της μεταβολής του επιπέδου Fermi στην ζώνη σθένους, με την χρήση των μετρήσεων Raman.

Αρχικά, πριν προχωρήσουμε στον υπολογισμό της συγκέντρωσης των οπών και της μεταβολής του επιπέδου Fermi, θα πρέπει οριστούν οι συχνοτικές θέσεις των κορυφών G και 2D για τις οποίες το γραφένιο δεν υφίσταται, ούτε μηχανικό φορτίο, ούτε ηλεκτρονική νόθευση. Στην βιβλιογραφία [121] βρήκαν ότι, γραφένιο το οποίο δεν βρίσκεται σε επαφή με το υπόστρωμα αλλά βρίσκεται στον "αέρα" (free-standing, suspended), δεν υφίσταται μηχανικό φορτίο αλλά ούτε και ηλεκτρονική νόθευση λόγω του υποστρώματος. Η μέση τιμή της συχνοτικής θέσης της κορυφής G, για ακτινοβολία μήκους κύματος 514nm, στο γραφένιο που δεν βρίσκεται σε επαφή με το υπόστρωμα αντιστοιχεί στους 1581cm^{-1} . Αντίστοιχα, η συχνοτική θέση της κορυφής 2D βρίσκεται στους 2680cm^{-1} . Αυτές οι τιμές των θέσεων των κορυφών G και 2D αποτελούν το σημείο αναφοράς στους υπολογισμούς που θα ακολουθήσουν, στις οποίες συγκλίνουν πολλές εργασίες στην βιβλιογραφία [25, 106, 121]



Σχήμα 5.15. Εξάρτηση της θέσης της κορυφής G ως προς τη θέση της κορυφής 2D του γραφενίου πάνω σε Si/SiO₂ λόγω αμιγούς μονοαξονικής φόρτισης με κλίση 2.2 και λόγω ηλεκτρονικής νόθευσης τύπου-n και τύπου-p [38]. Το σύμβολο αστέρι, ανταποκρίνεται στο σημείο εκείνο όπου το γραφένιο δεν υφίσταται θλιπτικές ή εφελκυστικές τάσεις αλλά ούτε και ηλεκτρονική νόθευση λόγω του υποστρώματος [121]. Τα τετράγωνο και κύκλος, αντιστοιχούν στους μέσους όρους της κορυφής G και 2D για τα δείγματα CVD γραφενίου (**Δείγμα 1** και **Δείγμα 2**) αμέσως μετά από θερμική ανόπτηση.

Πειράματα αμιγούς μονοαξονικής φόρτισης [109, 122] έδειξαν ότι, η μεταβολή θέσης της κορυφής 2D με την παραμόρφωση είναι $\partial \text{Pos}(2D) / \partial \varepsilon \sim -60\text{cm}^{-1}/\%$. Αντίστοιχα, ο λόγος της θέσης της κορυφής G με την παραμόρφωση είναι $\partial \text{Pos}(G^+) / \partial \varepsilon \sim -9.6\text{cm}^{-1}/\%$ και $\partial \text{Pos}(G^-) / \partial \varepsilon \sim -31.4\text{cm}^{-1}/\%$, όπου G^+ και G^- είναι οι δύο συνιστώσες της διπλά εκφυλισμένης κορυφής G που εμφανίζονται λόγω της μονοαξονικής φόρτισης [111]. Αντίστοιχα, σε πειράματα αμιγούς διαξονικής φόρτισης [113, 114], η μεταβολή θέσης της θέσης της κορυφής 2D με την παραμόρφωση είναι $\partial \text{Pos}(2D) / \partial \varepsilon \sim -160\text{cm}^{-1}/\%$ ενώ η μεταβολή θέσης της θέσης της κορυφής G με την παραμόρφωση είναι $\partial \text{Pos}(G) / \partial \varepsilon \sim -57.3\text{cm}^{-1}/\%$. Επειδή η σχέση $\text{Pos}(2D)=f(\text{Pos}(G))$ είναι γραμμική μέχρι 1.5% παραμόρφωση, ο λόγος

$\frac{\Delta(\text{Pos}(2D))}{\Delta(\text{Pos}(G))}$ είναι ίσος με $\frac{\text{Pos}(2D)}{\text{Pos}(G)}$. Στην περίπτωση της μονοαξονικής φόρτισης, οι παράμετροι

Gruneisen για τους δύο τρόπους δόνησης είναι ίσοι με $\gamma_G = \frac{1}{\text{Pos}(G)_0} \cdot \frac{\partial \text{Pos}(G)}{\partial(\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp})}$ και

$\gamma_{2D} = \frac{1}{\text{Pos}(2D)_0} \cdot \frac{\partial \text{Pos}(2D)}{\partial(\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp})}$ όπου $\text{Pos}(G)_0$ και $\text{Pos}(2D)_0$ είναι οι συχνοτικές θέσεις των κορυφών G

και 2D του γραφενίου, το οποίο δεν υφίσταται μηχανικό φορτίο αλλά ούτε και ηλεκτρονική νόθευση, και $\varepsilon_{\parallel}$, $\varepsilon_{\perp}$ είναι η παράλληλη και η κάθετη συνιστώσα της υδροστατικής συνεισφορά του εφαρμοζόμενου μονοαξονικού φορτίου [49]. Στην περίπτωση της διαξονικής φόρτισης, έχουμε $\varepsilon_{\parallel} = \varepsilon_{\perp} = \varepsilon$. Οι παράμετροι

Gruneisen για τους δύο τρόπους δόνησης σε αυτήν την περίπτωση είναι ίσοι με

$\gamma_G = \frac{1}{\text{Pos}(G)_0} \cdot \frac{\partial \text{Pos}(G)}{\partial \varepsilon}$ και $\gamma_{2D} = \frac{1}{\text{Pos}(2D)_0} \cdot \frac{\partial \text{Pos}(2D)}{\partial \varepsilon}$. Ο λόγος γ_{2D}/γ_G και για τις δύο

περιπτώσεις ισούνται με $\frac{\gamma_{2D}}{\gamma_G} = \frac{\text{Pos}(G)_0}{\text{Pos}(2D)_0} \cdot \frac{\text{Pos}(2D)}{\text{Pos}(G)} \rightarrow \frac{\text{Pos}(2D)}{\text{Pos}(G)} = \frac{\gamma_{2D}}{\gamma_G} \cdot \frac{\text{Pos}(2D)_0}{\text{Pos}(G)_0}$. Άρα όπως

μπορούμε να δούμε ο λόγος αυτός είναι ανεξάρτητος από τον τύπο της μηχανικής φόρτισης (μονοαξονική ή διαξονική). Με αυτόν τον τρόπο έχουμε ένα επιπλέον εργαλείο φασματοσκοπικού χαρακτηρισμού του γραφενίου με βάση την σχέση του $\text{Pos}(2D)$ ως συνάρτηση του $\text{Pos}(G)$. Επειδή στην βιβλιογραφία υπάρχει μεγάλη διασπορά τιμών για τα γ_G και γ_{2D} , ο λόγος $\text{Pos}(2D)/\text{Pos}(G)$ δηλαδή η κλίση στο διάγραμμα $\text{Pos}(2D)=f(\text{Pos}(G))$, κυμαίνεται από 2.1 μέχρι και 3.0. Για παράδειγμα, με τιμή $\gamma_G=1.94$ και $\gamma_{2D}=2.9$ έχουμε $\gamma_{2D}/\gamma_G=1.49$ και λόγος $\text{Pos}(2D)_0/\text{Pos}(G)_0=1.695$, έχουμε $\text{Pos}(2D)/\text{Pos}(G)=2.52$.

Επίσης, η ύπαρξη φορέων φορτίου στο γραφένιο λόγω της διαδικασίας μεταφοράς του και της επίδρασης του με το υπόστρωμα (Si/SiO₂) θα πρέπει να ληφθεί υπόψη. Η ύπαρξη μηχανικού φορτίου και ηλεκτρονικής νόθευσης στο γραφένιο, επηρεάζει σημαντικά τις συχνοτικές τιμές των θέσεων των κορυφών G και 2D στα φάσματα Raman, σε σχέση με το γραφένιο το οποίο δεν υφίσταται μηχανικό φορτίο αλλά ούτε και ηλεκτρονική νόθευση. Σε πρόσφατη εργασία ελεγχόμενης ηλεκτρονικής νόθευσης, ο Das και οι συνεργάτες του [38], δημιούργησαν καμπύλες βαθμονόμησης των συχνοτικών θέσεων των κορυφών G και 2D σαν συνάρτηση της (αμιγούς) ηλεκτρονικής νόθευσης, ηλεκτρονίων και οπών, στο μονοστρωματικό γραφένιο. Στο σχήμα 5.15, η κόκκινη γραμμή παριστάνει την εξάρτηση των κορυφών G και 2D σαν συνάρτηση της ηλεκτρονικής νόθευσης ηλεκτρονίων (n-doping). Αντίστοιχα, η πράσινη γραμμή δείχνει την εξάρτηση των κορυφών G και 2D σαν συνάρτηση της ηλεκτρονικής νόθευσης οπών (p-doping). Λόγω της ισχυρής ανομοιογένειας στα δείγματα του CVD γραφενίου και έχοντας ένα μεγάλο αριθμό σημείων (πάνω από 500σημεία) θα χρησιμοποιήσουμε τον μέσο όρο των συχνοτικών θέσεων των κορυφών G και 2D (τετράγωνο και κύκλος, σχήμα 5.15) και την τυπική απόκλιση (μέγιστο σφάλμα).

Από το σχήμα 5.15 για αμιγώς ηλεκτρονική νόθευση προκύπτει ότι, η θέση της κορυφής 2D για μικρή συγκέντρωση φορέων (ηλεκτρονίων και οπών) παραμένει σχεδόν αμετάβλητη μέχρι αριθμό φορέων $\sim 1.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Άρα, η συνολική μετατόπιση της κορυφής 2D στα δείγματα μας, οφείλεται σε θλιπτικό μηχανικό φορτίο. Με βάση το σημείο αναφοράς μηδενικής μηχανικής παραμόρφωσης και μηδενικής ηλεκτρονικής νόθευσης (αστέρι) και τις καμπύλες βαθμονόμησης των κορυφών G και 2D για αμιγές μηχανική φόρτιση με κλίσεις 2.2 και 2.5, υπολογίζονται οι εξισώσεις των ευθειών και κατά επέκταση την μεταβολή της κορυφής G, η οποία οφείλεται στο μηχανικό (θλιπτικό) φορτίο. Η εξίσωση της ευθείας με κλίση 2.2 είναι:

$$\text{Pos}(2D)_{\text{Strain}} = 2.2 \cdot \text{Pos}(G)_{\text{Strain}} - 798.2 \text{ cm}^{-1} \quad (5.1)$$

ενώ με κλίση 2.5:

$$\text{Pos}(2D)_{\text{Strain}} = 2.5 \cdot \text{Pos}(G)_{\text{Strain}} - 1272.5 \text{ cm}^{-1} \quad (5.2)$$

όπου -798.2 cm^{-1} και -1272.5 cm^{-1} είναι η τιμές της κορυφής 2D για $\text{Pos}(G)_{\text{strain}}=0$. Η συνολική

μετατόπιση της θέσης της κορυφής G είναι το άθροισμα της μετατόπισης της κορυφής λόγω του μηχανικού φορτίου ($\Delta\text{Pos}(\text{G})_{\text{Strain}}$) και της μετατόπισης λόγω ηλεκτρονικής νόθευσης ($\Delta\text{Pos}(\text{G})_{\text{Doping}}$) :

$$\Delta\text{Pos}(\text{G})_{\text{Total}} = \Delta\text{Pos}(\text{G})_{\text{Strain}} + \Delta\text{Pos}(\text{G})_{\text{Doping}} \quad (5.3)$$

Αρχικά, για το πρώτο δείγμα (σταδιακή ηλεκτρονική νόθευση με ταυτόχρονη χρήση των τεχνικών XPS και UPS **Δείγμα 1**), η μέση τιμή της κορυφής 2D αμέσως μετά τη θερμική ανόπτηση βρίσκεται στους 2692.7cm^{-1} . Η αντίστοιχη τιμή της κορυφής G λόγω μηχανικής φόρτισης, κάνοντας υπολογισμούς με βάση την εξίσωση (5.1) για κλίση 2.2 είναι $\text{Pos}(\text{G})_{\text{Strain}}=1586.7\text{cm}^{-1}$, με μια μεταβολή $\Delta\text{Pos}(\text{G})_{\text{Strain}}=5.7\text{cm}^{-1}$ σε σχέση με το γραφένιο το οποίο δεν βρίσκεται σε επαφή με το υπόστρωμα (suspended graphene). Στο δείγμα μας η τιμή της κορυφής G αμέσως μετά την θερμική ανόπτηση είναι $\text{Pos}(\text{G})_{\text{Total}}=1589.2\text{cm}^{-1}$, με συνολική μεταβολή $\Delta\text{Pos}(\text{G})_{\text{Total}}=8.2\text{cm}^{-1}$. Οπότε η μεταβολή της θέσης της κορυφής G λόγω ηλεκτρονικής νόθευσης με τη χρήση της εξίσωσης (5.3) βρίσκεται στους $\Delta\text{Pos}(\text{G})_{\text{Doping}}=2.5\text{cm}^{-1}$. Αντίστοιχα, με βάση την εξίσωση (5.2) για κλίση 2.5 η μέση τιμή της κορυφής G λόγω μηχανικής φόρτισης είναι $\text{Pos}(\text{G})_{\text{Strain}}=1585.9\text{cm}^{-1}$, με μεταβολή $\Delta\text{Pos}(\text{G})_{\text{Strain}}= 4.9\text{cm}^{-1}$. Σε αυτήν την περίπτωση η μεταβολή της θέσης της κορυφής G λόγω ηλεκτρονικής νόθευσης είναι $\Delta\text{Pos}(\text{G})_{\text{Doping}}=4.9\text{cm}^{-1}$ ($\Delta\text{Pos}(\text{G})_{\text{Doping}}=\Delta\text{Pos}(\text{G})_{\text{Total}}-\Delta\text{Pos}(\text{G})_{\text{Strain}}$).

Πίνακας 5.8. Υπολογισμός της μεταβολής της κορυφής G που οφείλεται σε μηχανικό φορτίο και σε ηλεκτρονική νόθευση για τα ανωτέρω CVD δείγματα (Παράγραφος 5.6 και 5.8), για κλίσεις 2.2 και 2.5 μεταξύ της γραμμικής εξάρτησης των κορυφών G και 2D λόγω μηχανικής φόρτισης.

Δείγμα 1 $\text{Pos} (2\text{D})_{\text{total}}=2692.78\text{cm}^{-1}\pm 1.8\text{cm}^{-1}$	Γραμμική εξάρτησης των κορυφών G και 2D με κλίση 2.2	Γραμμική εξάρτησης των κορυφών G και 2D με κλίση 2.5
$\text{Pos} (\text{G})_{\text{total}} (\text{cm}^{-1})$ μετά από θερμική ανόπτηση	1589.2±1.7	1589.2±1.7
$\Delta\text{Pos} (\text{G})_{\text{total}} (\text{cm}^{-1})$ μετά από θερμική ανόπτηση (cm^{-1})	8.2±1.7	8.2±1.7
$\Delta\text{Pos} (\text{G})_{\text{strain}} (\text{cm}^{-1})$ λόγω μηχανικού φορτίου (cm^{-1})	5.7±1.3	5.1±1.5
$\Delta\text{Pos} (\text{G})_{\text{doping}} (\text{cm}^{-1})$ λόγω ηλεκτρονικής νόθευσης (cm^{-1})	2.5±1.5	3.1±1.6
Δείγμα 2 $\text{Pos} (2\text{D})_{\text{total}}=2692.3\text{cm}^{-1}\pm 1.3\text{cm}^{-1}$	Γραμμική εξάρτησης των κορυφών G και 2D με κλίση 2.2	Γραμμική εξάρτησης των κορυφών G και 2D με κλίση 2.5
$\text{Pos} (\text{G})_{\text{total}} (\text{cm}^{-1})$ μετά από θερμική ανόπτηση	1590.8±1.7	1590.8±1.7
$\Delta\text{Pos} (\text{G})_{\text{total}} (\text{cm}^{-1})$ μετά από θερμική ανόπτηση (cm^{-1})	9.8±1.7	9.8±1.7
$\Delta\text{Pos} (\text{G})_{\text{strain}} (\text{cm}^{-1})$ λόγω μηχανικού φορτίου (cm^{-1})	5.6±0.9	4.9±1.2
$\Delta\text{Pos} (\text{G})_{\text{doping}} (\text{cm}^{-1})$ λόγω ηλεκτρονικής νόθευσης (cm^{-1})	4.2±1.7	4.9±1.8

Οι ίδιοι υπολογισμοί, εκτελέστηκαν και για τον δείγμα σταδιακής ηλεκτρονικής νόθευσης που πραγματοποιήθηκαν χωρίς την χρήση των τεχνικών XPS και UPS. Στο δείγμα αυτό (**Δείγμα 2**) η συνολική μεταβολή της θέσης της κορυφής G μετά την θερμική ανόπτηση είναι $\Delta\text{Pos}(\text{G})_{\text{Total}} = 9.8\text{cm}^{-1}$. Με βάση τις σχέσεις (5.1) και (5.2) λογαριάστηκε η μεταβολή της θέσης της κορυφής G που οφείλεται στο μηχανικό φορτίο και για τις δύο τιμές της κλίσης. Με αυτόν τον τρόπο χρησιμοποιώντας την εξίσωση

(5.3), μπορεί να εκτιμηθεί η μεταβολή της θέσης της κορυφής G που οφείλεται στην ηλεκτρονική νόθευση. Όλα τα αποτελέσματα των υπολογισμών που εκπληρώθηκαν για τα δύο δείγματα καθώς και για τις δύο διαφορετικές τιμές της κλίσης (2.2 και 2.5) της ευθείας $\text{Pos}(2D)=f(\text{Pos}(G))$, βρίσκονται στον πίνακα 5.8.

Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα του σχήματος 4.7β μπορούμε να υπολογίσουμε την μεταβολή της θέσης της κορυφής G λόγω της ηλεκτρονικής νόθευσης. Στο σχήμα 5.16 παρουσιάζεται το διάγραμμα της μεταβολής της θέσης της κορυφής G λόγω της νόθευσης φορτίων σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης των φορέων φορτίου (ηλεκτρονίων και οπών). Με προσαρμογή των δεδομένων κόντα στο σημείο ουδετερότητας (σχήμα 5.16), δημιουργήσαμε δύο πολυώνυμα δευτέρου βαθμού με σκοπό την ανάπτυξη εξισώσεων που να δείχνουν την εξάρτηση της μεταβολής της θέσης της κορυφής G σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης φορέων. Έτσι για την ηλεκτρονική νόθευση ηλεκτρονίων, το πολυώνυμο δευτέρου βαθμού έχει την μορφή:

$$\Delta\text{Pos}(G)_{\text{electron Doping}} = -0.994 \cdot n_e^2 + 9.99 \cdot n_e + 2.71 \quad (5.4)$$

ενώ για την νόθευση οπών, το πολυώνυμο έχει την μορφή:

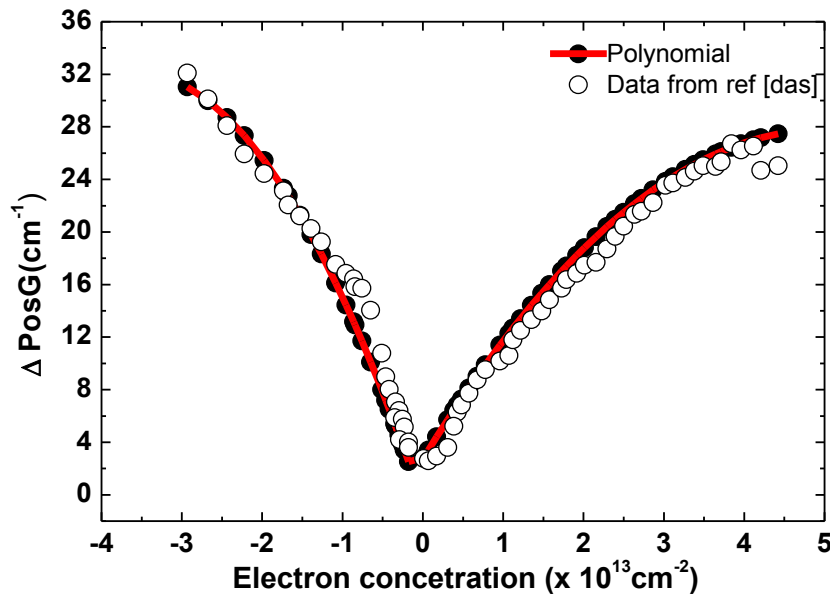
$$\Delta\text{Pos}(G)_{\text{Hole Doping}} = -2.515 \cdot n_h^2 - 18.18 \cdot n_h - 0.638 \quad (5.5)$$

όπου n_e είναι η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων και n_h η συγκέντρωση των οπών ($\times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$).

Με την χρήση της εξίσωσης 5.5, γνωρίζοντας την μεταβολή της κορυφής G που οφείλεται στην ηλεκτρονική νόθευση, μπορούμε να βρούμε τις λύσεις του πολυωνύμου, δηλαδή τη συγκέντρωση των οπών στο δείγμα. Η μία εκ των δύο λύσεων, δίνει τιμή συγκέντρωσης αρκετά μεγάλη σε σχέση με τα μεγέθη του άξονα x του σχήματος 5.16 και για αυτόν τον λόγο απορρίπτετε. Αμέσως μετά γνωρίζοντας τη συγκέντρωση των οπών μπορούμε να λογαριάσουμε την μεταβολή της ενέργειας Fermi στην ζώνη σθένους. Η σχέση που συνδέει τη συγκέντρωση των οπών με την ενέργεια Fermi δίνεται από τον τύπο [38, 106]

$$E_F(n_h) = \hbar |v_f| \sqrt{\pi n_h} \quad (5.6)$$

Όπου $\hbar$ είναι η ανοιγμένη σταθερά του Plank ($\hbar/2\pi = 6.582 \times 10^{-16} \text{ eV}\cdot\text{s}$), και $|v_f|$ είναι το μέτρο της ταχύτητας Fermi ($1.1 \times 10^6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$).



Σχήμα 5.16. Η μεταβολή της θέσης της κορυφής G σαν συνάρτηση της νόθευσης ηλεκτρονίων και οπών. Τα δεδομένα είναι προσαρμοσμένα από την παραπομπή das και τα πολυώνυμα από τις σχέσεις 5.4 και 5.5.

Η ενέργεια Fermi λόγω της διαδικασίας της μεταφοράς του CVD γραφενίου και της διαδικασίας της θερμικής ανόπτησης υφίσταται μετατόπιση. Για το πρώτο δείγμα (**Δείγμα 1**), η ενέργεια Fermi μετά και από την διαδικασία της θερμικής ανόπτησης έχει μεταβληθεί κατά $172\text{meV}\pm 26\text{meV}$ για κλίση 2.2 (μεταξύ των κορυφών G και 2D για αμιγώς μηχανική φόρτιση) και κατά $185\text{meV}\pm 34\text{meV}$ για κλίση 2.5. Αντίστοιχα, ο αριθμός των φορέων (n_h) μετά από θερμική ανόπτηση υπολογίστηκε $n_h = 0.18\pm 0.05 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ για κλίση 2.2 και $n_h = (0.21\pm 0.08) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ για κλίση 2.5. Μετά από δύο ώρες συνολικής νόθευσης με τους ατμούς του νιτρικού οξέος, η ενέργεια Fermi έχει μεταβληθεί κατά συνολικά $358\text{meV}\pm 40\text{meV}$ (για κλίση 2.2 και $367\text{meV}\pm 46\text{meV}$ για κλίση 2.5). Οι συνολικού φορείς οπών πάνω στο CVD γραφένιο υπολογίζονται να είναι $n_h = (0.78\pm 0.17) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (κλίση 2.2) και $n_h = (0.82\pm 0.20) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (κλίση 2.5). Για το δεύτερο δείγμα (**Δείγμα 2**), η ενέργεια Fermi μετά και από την διαδικασία της θερμικής ανόπτησης έχει μεταβληθεί κατά $211\text{meV}\pm 35\text{meV}$ για κλίση 2.2 και $229\text{meV}\pm 39\text{meV}$ για κλίση 2.5. Αντίστοιχα, ο αριθμός των φορέων μετά από θερμική ανόπτηση υπολογίστηκε $n_h = (0.27\pm 0.08) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ για κλίση 2.2 και $n_h = (0.32\pm 0.09) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ για κλίση 2.5. Μετά από τρεις ώρες συνολικής νόθευσης με τους ατμούς του νιτρικού οξέος, η ενέργεια Fermi έχει μεταβληθεί κατά συνολικά $332\text{meV}\pm 18\text{meV}$ (για κλίση 2.2 και $344\text{meV}\pm 18\text{meV}$ για κλίση 2.5). Οι συνολικού φορείς οπών πάνω στο CVD γραφένιο υπολογίζονται να είναι $n_h = (0.67\pm 0.08) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (κλίση 2.2) και $n_h = (0.72\pm 0.08) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (κλίση 2.5). Η μεγαλύτερη συνολική μεταβολή της ενέργειας Fermi (E_F) και κατ'επέκταση η μεγαλύτερη συγκέντρωση των οπών (n_h) στο πρώτο δείγμα σε σχέση με το δεύτερο, οφείλεται στην ύπαρξη ατελειών στο CVD γραφένιο (λόγω των διαδικασιών της θερμικής ανόπτησης), οι οποίες όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 5.8 προσελκύουν περισσότερα μόρια νιτρικού οξέος. Όλα τα αποτελέσματα των υπολογισμών της συγκέντρωσης των οπών και της μεταβολής της ενέργειας Fermi για τα δύο δείγματα καθώς και για τις δύο διαφορετικές τιμές της κλίσης μεταξύ της γραμμικής εξάρτησης των κορυφών G και 2D λόγω μηχανικής φόρτισης, βρίσκονται στον πίνακα 5.9.

Πίνακας 5.9. Υπολογισμός της μέσης συγκέντρωσης των οπών και της μέσης μεταβολής της ενέργειας Fermi που οφείλεται στην ηλεκτρονική νόθευση για τα ανωτέρω CVD δείγματα (Παράγραφος 5.6 και 5.8), για κλίσεις 2.2 και 2.5 μεταξύ της γραμμικής εξάρτησης των κορυφών G και 2D λόγω μηχανικής φόρτισης.

Δείγμα 1 (κλίση 2.2) $\text{Pos (G)}_{\text{total}} = 1589.2\text{cm}^{-1}$	Μετά από θερμική ανόπτηση	Μετά από μία ώρα ηλεκτρονικής νόθευσης	Μετά από δύο ώρες ηλεκτρονικής νόθευσης	
$\Delta\text{Pos (G)}_{\text{doping}} (\text{cm}^{-1})$	2.5 ± 1.5	7.1 ± 1.6	11.95 ± 2.5	
$n_h (\times 10^{13}\text{cm}^{-2})$	0.18 ± 0.05	0.45 ± 0.1	0.78 ± 0.17	
$\Delta E_F (\text{meV})$	172 ± 26	272 ± 29	358 ± 40	
Δείγμα 1 (κλίση 2.5) $\text{Pos (G)}_{\text{total}} = 1589.2\text{cm}^{-1}$	Μετά από θερμική ανόπτηση	Μετά από μία ώρα ηλεκτρονικής νόθευσης	Μετά από δύο ώρες ηλεκτρονικής νόθευσης	
$\Delta\text{Pos (G)}_{\text{doping}} (\text{cm}^{-1})$	3.1 ± 1.6	7.7 ± 1.6	12.6 ± 2.5	
$n_h (\times 10^{13}\text{cm}^{-2})$	0.21 ± 0.08	0.50 ± 0.10	0.82 ± 0.20	
$\Delta E_F (\text{meV})$	185 ± 34	286 ± 30	367 ± 46	
Δείγμα 2 (κλίση 2.2) $\text{Pos (G)}_{\text{total}} = 1590.8\text{cm}^{-1}$	Μετά από θερμική ανόπτηση	Μετά από μία ώρα ηλεκτρονικής νόθευσης	Μετά από δύο ώρες ηλεκτρονικής νόθευσης	Μετά από τρεις ώρες ηλεκτρονικής νόθευσης
$\Delta\text{Pos (G)}_{\text{doping}} (\text{cm}^{-1})$	4.2 ± 1.7	8.58 ± 0.9	9.93 ± 1.1	10.5 ± 1.1
$n_h (\times 10^{13}\text{cm}^{-2})$	0.27 ± 0.08	0.54 ± 0.06	0.63 ± 0.08	0.67 ± 0.08
$\Delta E_F (\text{meV})$	211 ± 35	298 ± 16	322 ± 20	332 ± 18

Δείγμα 2 (κλίση 2.5) $\text{Pos (G)}_{\text{total}}$ $=1590.8\text{cm}^{-1}$	Μετά από θερμική ανόπτηση	Μετά από μία ώρα ηλεκτρονικής νόθευσης	Μετά από δύο ώρες ηλεκτρονικής νόθευσης	Μετά από τρεις ώρες ηλεκτρονικής νόθευσης
$\Delta\text{Pos (G)}_{\text{doping}} (\text{cm}^{-1})$	4.9 ± 1.8	9.28 ± 0.9	10.6 ± 1.1	11.2 ± 1.1
$n_h (\times 10^{13}\text{cm}^{-2})$	0.32 ± 0.09	0.59 ± 0.09	0.69 ± 0.08	0.72 ± 0.08
$\Delta E_F (\text{meV})$	229 ± 39	312 ± 17	337 ± 20	344 ± 18

6^ο

ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΝΟΘΕΥΣΗ ΜΗΧΑΝΙΚΑ ΑΠΟΦΛΟΙΩΜΕΝΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΕΝΟΣ ΚΑΙ ΠΟΛΛΑΠΛΩΝ ΣΤΡΩΜΑΤΩΝ

6.1 Εισαγωγή

Μετά από την παρασκευή του γραφενίου διαφορετικών στρώματων (ένα-1LG, δύο- 2LG, τρία 3LG στρώματα) με την μέθοδο της μηχανικής αποφλοίωσης πάνω στο υπόστρωμα οξειδίου του πυριτίου (Παράγραφος 3.3), πραγματοποιήθηκε το πείραμα της έκθεσης του δείγματος στους ατμούς του νιτρικού οξέος (HNO_3) με σκοπό την βαθμιαία ηλεκτρονική νόθευση τύπου-p των εν λόγω δειγμάτων.

Πρωταρχικό μας στόχος είναι η μελέτη της αλληλεπίδρασης του γραφενίου διαφορετικών στρώματων με το υπόστρωμα του Si/SiO_2 , αμέσως μετά την διαδικασία παρασκευής τους. Η μεμβράνη του γραφένιο επηρεάζεται, τόσο από την επιφάνεια του υποστρώματος, όσο και από τις αλληλεπιδράσεις κατά την διάρκεια της μηχανικής αποφλοίωσης. Επιπλέον σημαντικό ρόλο στις ιδιότητές της μεμβράνης παίζει και ο τρόπος επιστοίβαξης (stacking) των τριών φύλλων γραφενίου (Βλέπε παράγραφο 2.1.8). Για τους παραπάνω λόγους, γίνεται σάρωση της επιφάνειας των διαφορετικών στρώματων γραφενίου πριν την διαδικασία της ηλεκτρονικής νόθευσης, λαμβάνοντας φάσματα Raman από αρκετά σημεία σε μεγάλη έκταση του δείγματος. Αμέσως μετά, εκθέσαμε το δείγμα σταδιακά σε ατμούς νιτρικού οξέος (HNO_3), με σκοπό να επιτευχθεί επιφανειακή ηλεκτρονική νόθευση τύπου p. Ο μηχανισμός μεταφοράς φορτίου μελετήθηκε διεξοδικά με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας Raman

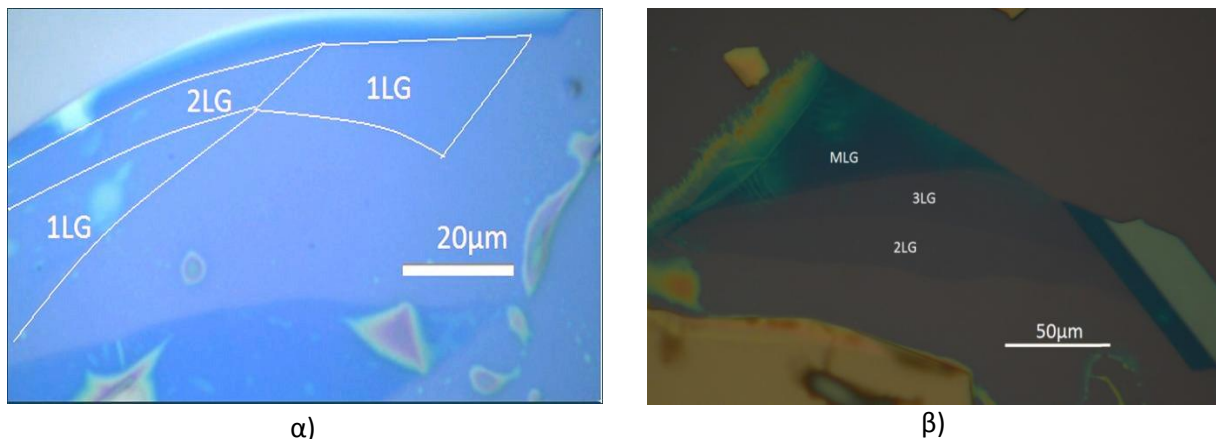
Χαρτογραφώντας λεπτομερώς την περιοχή του τριπλού στρώματος γραφενίου πριν και μετά την ηλεκτρονική νόθευση παρατηρήθηκε ότι, η προσρόφηση των αέριων μορίων του νιτρικού οξέος πάνω στο δείγμα, προκαλεί τον μετασχηματισμό της ρομβοεδρική-ABC στοίβαξης του τριπλού στρώματος γραφενίου σε Bernal-ABA στοίβαξη. Η δομή του τριπλού στρώματος γραφενίου με στοίβαξη ABA είναι θερμοδυναμικά πιο σταθερή σε σχέση με την ρομβοεδρική-ABC. Ωστόσο, η θερμική μετάβαση από στοίβαξη ABC σε ABA δεν συμβαίνει για θερμοκρασίες μικρότερες των 1000°C [102, 123]. Σε αυτή την ενότητα, παρουσιάζεται η μετάβαση της ABC στοίβαξης του τριπλού στρώματος γραφενίου σε ABA, λόγω της ύπαρξης μορίων νιτρικού οξέος σε θερμοκρασία $75-80^\circ\text{C}$, τα οποία είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του γραφενίου (3LG).

6.2 Μορφολογία της μεμβράνης διαφορετικών στρώματων γραφενίου πάνω σε Si/SiO_2 πριν την ηλεκτρονική νόθευση με ατμούς νιτρικού οξέος

Κάτω από τον αντικειμενικό φακό του μικροσκοπίου της διάταξης φασματοσκοπίας Raman, τοποθετούμε το δοκίμιο Si/SiO_2 με την μεμβράνη που αποτελείται από διαφορετικά στρώματα γραφενίου (1LG, 2LG, 3LG). Για την οπτική παρατήρηση του γραφενίου χρησιμοποιήθηκε μια αλληλουχία αντικειμενικών φακών με μεγέθυνση x10, x20, x50. Για την εστίαση της δέσμης λέιζερ και τη συλλογή της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε ο φακός x100. Με τον ίδιο φακό πραγματοποιήθηκε, χωρική σάρωση της μεμβράνης γραφενίου σε διάφορα σημεία των διαφορετικών φύλλων γραφενίου, μέσω μικρομετρικής τράπεζας με βήμα μετατόπισης και στους δύο άξονες του επιπέδου $\sim 1\mu\text{m}$. Αυτή η διαδικασία γίνεται για να κατανοήσουμε, την μορφολογία των φασμάτων Raman σε διάφορα σημεία του δείγματος και να διαπιστώσουμε πιθανές διαφορές μεταξύ των σημείων (πιθανή διασπορά στις κορυφές G και 2D ή ακόμα και μεταβολές στον τρόπο στοίβαξης των στρώματων). Οι διαφορές μπορεί να οφείλονται στις μεταβολές, που επάγει η μορφολογία υποστρώματος, στην επίδραση της διαδικασίας

παρασκευής και στην μεταβολή του τρόπου στοίβαξης των γραφιτικών επιπέδων που συνθέτουν το γραφένιο (δύο και τριών στρωμάτων).

Στο σχήμα 6.1α δίνονται προσεγγιστικά με λευκή γραμμή τα όρια του γραφενίου μονού και διπλού στρώματος, πριν τη διαδικασία της ηλεκτρονικής νόθευσης. Στο σχήμα 6.1β παρουσιάζεται το δείγμα του γραφενίου δύο και τριών στρωμάτων, πριν από την ηλεκτρονική νόθευση με νιτρικό οξύ (HNO_3 -65% w/v). Παρατηρούμε, πως η μορφολογία της μεμβράνης πάνω στην επιφάνεια του Si/SiO₂ είναι αρκετά διαφορετική σε σχέση με εκείνη πάνω στο PMMA (Παράγραφος 4.10).



Σχήμα 6.1. Οπτική μορφολογία της μεμβράνης α) ενός β) δύο και τριών στρωμάτων γραφενίου πάνω σε υπόστρωμα Si/SiO₂ πριν την ηλεκτρονική νόθευση με ατμούς νιτρικού οξέος.

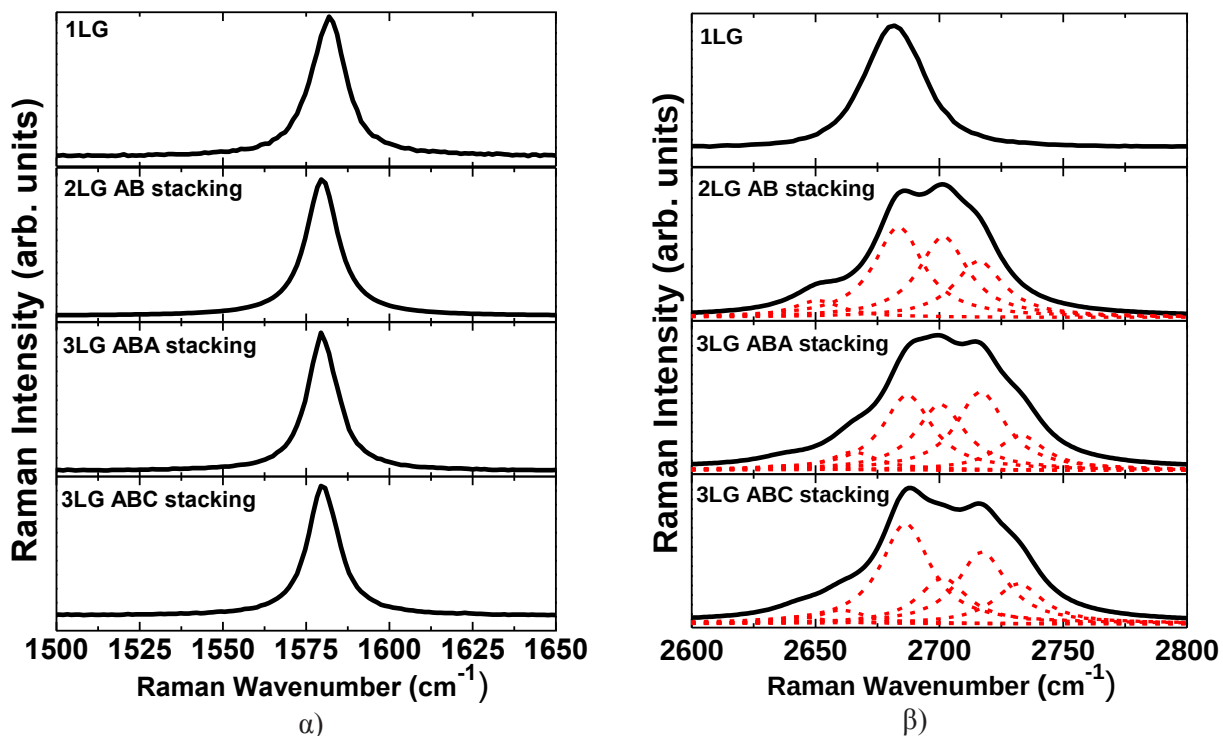
6.3 Χαρτογράφηση Raman μονού και πολλαπλών στρωμάτων γραφενίου πριν την ηλεκτρονική νόθευση με ατμούς νιτρικού οξέος

Όπως ειπώθηκε προηγουμένως, χαρτογραφήσαμε λεπτομερώς, με τη χρήση φασματοσκοπίας Raman, την επιφάνεια του γραφενίου πριν καθώς και μετά από σταδιακή ηλεκτρονική νόθευση με ατμούς νιτρικού οξέος (ανά μία ώρα με συνολικά δύο ώρες έκθεσης). Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν οι συχνοτικές περιοχές, που αντιστοιχούν στους τρόπους δόνησης G, 2D και τον επαγόμενο από ατέλειες τρόπο δόνησης D (disorder-induced mode, D-band). Το κάθε φάσμα Raman προκύπτει από τον μέσο όρο ενός (1) φάσματος δέκα (10) δευτερολέπτων διάρκειας το καθένα.

Στο σχήμα 6.2 παρατίθενται ενδεικτικά φάσματα των κορυφών G (σχήμα 6.2α) και 2D (σχήμα 6.2β), που πιστοποιούν την παρουσία ενός (1LG), δυο (2LG) και τριών (3LG) στρωμάτων γραφενίου τύπου ABA και ABC πριν την έκθεση του γραφενίου στο νιτρικό οξύ ($\lambda=514.5\text{nm}$). Θα εστιάσουμε την προσοχή μας στην κορυφή 2D διότι, αν και είναι πολύπλοκο το προφίλ της, αποτελεί ίσως το πιο αξιόπιστο εργαλείο χαρακτηρισμού των διαφόρων τύπων γραφενίου. Όπως αναλύσαμε στην παράγραφο 2.1.8, η κορυφή 2D για το μονοστρωματικό γραφένιο αναπαριστάται με μία μόνο λορεντζιανή κορυφή (2681cm^{-1}), με μέγιστο πλάτος στο μισό του ύψους (Full Width at Half Maximum, FWHM) περίπου 24cm^{-1} . Αυτό που είναι αξιοσημείωτο σχετικά με αυτό το φάσμα, είναι η κατά τέσσερις φορές μεγαλύτερη ένταση της 2D κορυφής σε σχέση με την G κορυφή [4], ενώ στον γραφίτη η ένταση της 2D είναι μικρότερη από αυτή της G κορυφής. Στο 2LG, η 2D αναλύεται σε τέσσερις συνιστώσες κορυφές με συχνοτικές θέσεις 2648.8cm^{-1} , 2682.7cm^{-1} , 2701.1cm^{-1} και 2715.2cm^{-1} . Η κορυφή στα 2682.7cm^{-1} κυριαρχεί ως προς την ένταση σε σχέση με τις υπόλοιπες τρεις, ενώ η συχνότητα της είναι κοντά σε αυτή του μονοστρωματικού γραφενίου.

Στην περίπτωση του διστρωματικού γραφενίου (2LG) με AB επιστοιβάξη, οι ζώνες των φωνονίων χωρίζονται σε δύο συνιστώσες με ειδικές συμμετρίες [4]. Τα ηλεκτρόνια στην διπλοστοιβάδα γραφενίου έχουν μια παραβολική σχέση διασποράς $E(k)$, που δείχνει μια k^2 εξάρτηση κοντά στο $k=0$ (δηλαδή $E(k)\sim k^2$ κοντά στο $k=0$) και υπάρχουν δύο ζώνες αγωγιμότητας και δύο ζώνες σθένους. Άρα συνολικά οι μεταβάσεις που μπορούν να γίνουν στην διπλοστοιβάδα γραφενίου είναι τέσσερις. Τα ηλεκτρόνια επίσης επηρεάζονται από την αλληλεπίδραση του ενδιάμεσου στρώματος και χωρίζονται σε συμμετρικές και

αντισυμμετρικές. Για την περίπτωση της διπλοστοιβάδας γραφενίου, η διαδικασία διπλού συντονισμού είναι πιο περίπλοκη από ότι στην περίπτωση του μονόστοιβου (1-LG), όπου υπάρχει μόνο μία διαδικασία συντονισμού. Για το 3LG, το προφίλ της 2D κορυφής είναι αρκετά σύνθετο και μπορεί να αναλυθεί σε έξι συνιστώσες. Κάνοντας την ίδια ανάλυση, με την θεωρία ομάδων για το τριπλό στρώμα γραφενίου μπορεί να αποδειχθεί, πως ο αριθμός των επιτρεπόμενων κορυφών Raman είναι δεκαπέντε [4]. Τα τρία στρώματα γραφενίου είναι ισομορφικά με την ομάδα σημείων D_{3h} στο σημείο Γ και έχει έξι άτομα στην μοναδιαία κυψελίδα. Για την ορθή ανάλυση της 2D κορυφής στα τρία στρώματα γραφενίου, θα πρέπει να δημιουργήσουμε ένα μοντέλο διπλού συντονισμού με δεκαπέντε μεταβάσεις, οι οποίες είναι πολύ κοντά μεταξύ τους. Πειραματικά έχει διαπιστωθεί, πως ο μικρότερος αριθμός των κορυφών με $\text{FWHM} \sim 24\text{cm}^{-1}$ για να προσαρμόζονται σωστά στην 2D κορυφή, είναι έξι. Ένα άλλο σημαντικό που πρέπει να τονίσουμε εδώ είναι, ότι το FWHM σε όλες τις κορυφές είναι περίπου 24, ορίζοντας έτσι μια χαρακτηριστική διάρκεια ζωής της διπλής διαδικασίας συντονισμού.



Σχήμα 6.2. Φάσματα Raman που ελήφθησαν με προσπίπτουσα ακτινοβολία μήκους κύματος $\lambda=514.5\text{nm}$ στην συχνοτική περιοχή α) G και β) 2D για το γραφένιο ενός, δύο και τριών στρωμάτων γραφενίου με στοιβάξη ABA και ABC.

Το γραφένιο πολλαπλών στρωμάτων (Few Layer Graphenes, FLG), εξαιτίας των διαφορετικών τρόπων επιστοιίβαξης των επιμέρους φύλλων, παρέχουν έναν επιπλέον βαθμό ελευθερίας. Για τρία στρώματα γραφενίου, υπάρχουν δύο ενεργειακά σταθερές κρυσταλλογραφικές διαμορφώσεις: η ABA (Bernal) και η ABC (ρομβοεδρική). Στην ABA επιστοιίβαξη η ζώνη αγωγιμότητας και η ζώνη σθένους εφάπτονται και για αυτό το 3LG μπορεί να χαρακτηριστεί ως ημιμέταλλο, ενώ στην στοιίβαξη ABC υπάρχει ενεργειακό διάκενο μεταξύ της ζώνης αγωγιμότητας και της ζώνης σθένους ($\sim 5\text{meV}$) και το 3LG χαρακτηρίζεται σαν ημιαγωγός. Βρέθηκε [42] πως η διαφορά ανάμεσα στους δύο τρόπους στοιίβαξης, ABA και ABC, βρίσκεται στην διαμόρφωση της κορυφής 2D. Στην ρομβοεδρική (ABC) δομή η 2D κορυφή είναι πιο ασύμμετρη με μία υψηλή κορυφή ακολουθούμενη από μια μικρότερη στα δεξιά (σχήμα 6.2β). Για όλες τις ενέργειες της ακτινοβολίας διέγερσης, η ABC δομή εμφανίζει πιο ασύμμετρες και ευρύτερες κορυφές από ότι η ABA. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε μια απότομη κορυφή ακολουθούμενη από μία μικρότερη στα δεξιά για την ABC δομή. Ενώ η κορυφή 2D έχει εφαρμοστεί ευρέως για τον εντοπισμό μονού και διπλού στρώματος γραφενίου, η εφαρμογή της για την ανάλυση διαφόρων

δειγμάτων τριών στρωμάτων ήταν πιο περιορισμένη, λόγω της έλλειψης συναίνεσης σχετικά με το σχήμα της 2D κορυφής ($\lambda=514.5\text{nm}$). Τα αποτελέσματα δείχνουν [42], ότι η μεταβολή αυτή μπορεί να οφείλεται στον τρόπο στοίβαξης των στρωμάτων γραφενίου.

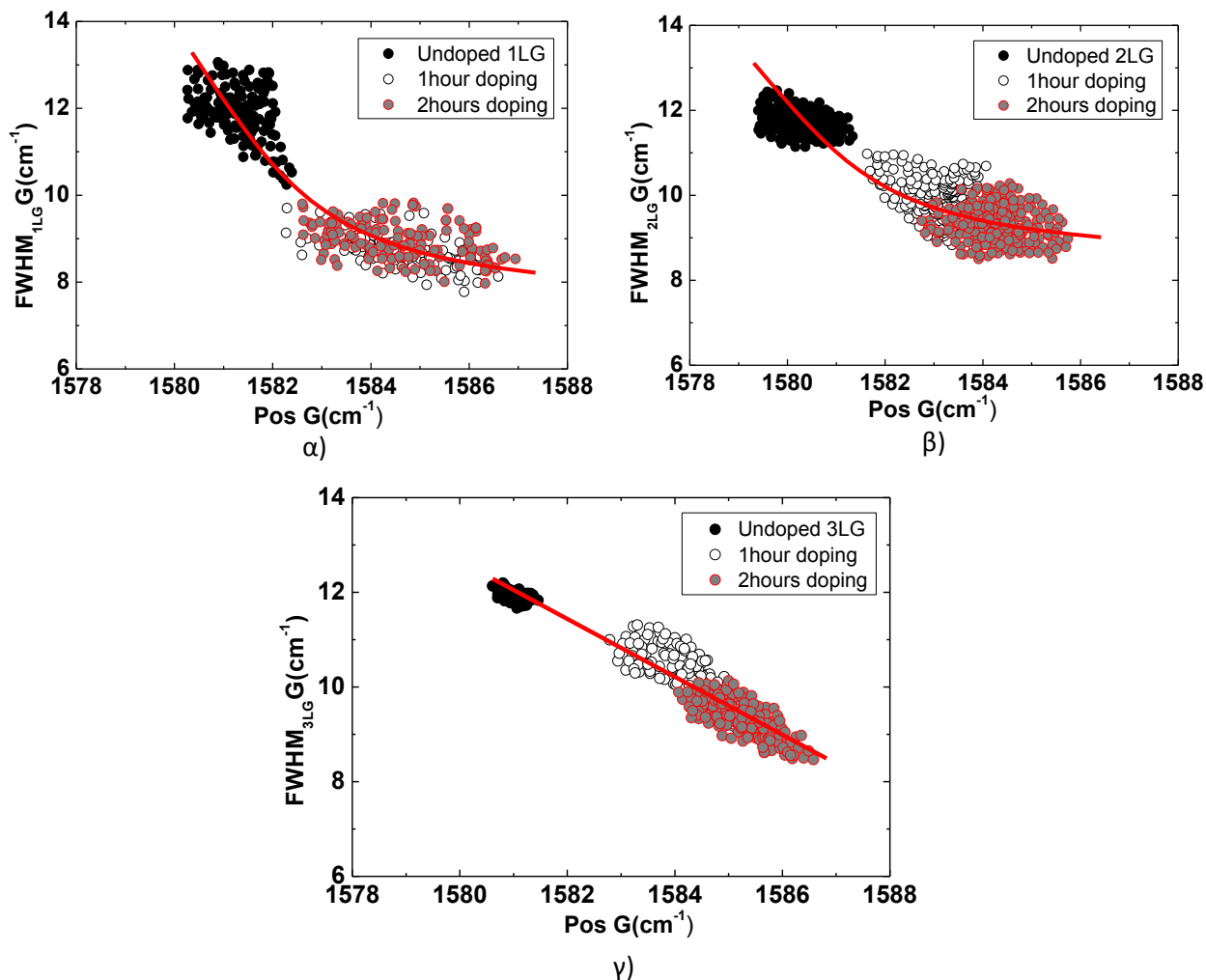
6.4 Ηλεκτρονική νόθευση τύπου-p μεμβράνης γραφενίου διαφορετικών στρωμάτων πάνω σε υπόστρωμα Si/SiO₂

Ακολουθώντας ακριβώς την ίδια διαδικασία με εκείνη του CVD γραφενίου (Κεφάλαιο 5), διεξάγεται ηλεκτρονική νόθευση τύπου p με ατμούς νιτρικού οξέος σε ένα, δύο και τρία στρώματα γραφενίου τα οποία έχουν παραχθεί με την διαδικασία της μηχανικής αποφλοιώσης, πάνω σε υπόστρωμα Si/SiO₂. Ειδικότερα, μόρια νιτρικού οξέος (HNO₃), τα οποία έχουν θερμανθεί (μετατροπή από την υγρή στην αέρια κατάσταση), εναποτίθενται πάνω στο γραφένιο δημιουργώντας αυτο-οργανωμένα (self-assembled) σύμπλοκα μεταφοράς φορτίου.

Στο σχήμα 6.3 παρουσιάζεται η θέση της συχνότητας, σαν συνάρτηση του μέγιστου πλάτους στο μισό του ύψους (Full Width at Half Maximum, FWHM) της κορυφής G, για ένα (σχήμα 6.3α), δύο (σχήμα 6.3β) και τρία (σχήμα 6.3γ) στρώματα γραφενίου πριν και μετά από σταδιακή ηλεκτρονική νόθευση ανά μία ώρα (συνολικά για δύο ώρες) έκθεσης του γραφενίου στο νιτρικό οξύ. Τα χαρακτηριστικά της συχνότητας της κορυφής G για το ένα στρώμα γραφενίου είναι εξαρτώμενα από την ύπαρξη της ηλεκτρονικής νόθευσης κατά τον ίδιο τρόπο με το CVD γραφένιο (μεταβολή της θέσης της κορυφής G σε μεγαλύτερους κυματαριθμούς με ταυτόχρονη μείωση του $\text{FWHM}_{\text{ILG}}(\text{G})$). Πριν την διαδικασία της ηλεκτρονικής νόθευσης, η μέση τιμή της συχνотικής θέσης της κορυφής G εμφανίζεται στους 1581.2cm^{-1} , ενώ το $\text{FWHM}_{\text{ILG}}(\text{G})$ είναι 12.2cm^{-1} με τυπική απόκλιση $\pm 0.7\text{cm}^{-1}$ και $\pm 0.5\text{cm}^{-1}$, αντίστοιχα. Μετά από μία ώρα έκθεσης του δείγματος στους ατμούς νιτρικού οξέος, υπάρχει μια σημαντική μετατόπιση της μέσης τιμής της συχνотικής θέσης της κορυφής G στους $1584.6\pm 0.9\text{cm}^{-1}$ (μετατόπιση προς μεγαλύτερους κυματαριθμούς). Αντίθετα το $\text{FWHM}_{\text{ILG}}(\text{G})$ μειώνεται στους $8.8\pm 1.0\text{cm}^{-1}$. Στις δύο ώρες συνολικής έκθεσης του δείγματος στους ατμούς νιτρικού οξέος, η μέση τιμή της θέσης της συχνότητας της κορυφής G εμφανίζεται στους $1584.6\pm 1.5\text{cm}^{-1}$ και το $\text{FWHM}_{\text{ILG}}(\text{G})$ στους $9.0\pm 0.5\text{cm}^{-1}$. Παρατηρήθηκε, ότι αμέσως μετά από συνολικά δύο ώρες έκθεσης του δείγματος στους ατμούς νιτρικού οξέος, η θέση της κορυφής G και το $\text{FWHM}_{\text{ILG}}(\text{G})$ παραμένουν σχεδόν αμετάβλητα, σε σχέση με την μία ώρα νόθευσης. Στη προσπάθεια να επιτευχθεί επιπλέον μετατόπιση της κορυφής G, εκθέσαμε το δείγμα μας για ακόμα μία ώρα ηλεκτρονικής νόθευσης (συνολικά για τρεις ώρες). Το αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας προκάλεσε αναδίπλωση του δείγματος, σχηματίζοντας έτσι δείγμα με περισσότερα στρώματα γραφενίου λόγω των αναδιπλώσεων (Παράρτημα Π2).

Όπως φαίνεται και στο σχήμα 6.3, καθώς αυξάνεται ο αριθμός των στρωμάτων γραφενίου, η εξάρτηση της θέσης της κορυφής G με το $\text{FWHM}(\text{G})$ εμφανίζεται να διαφέρει. Ειδικότερα, για τα δύο στρώματα γραφενίου (2LG), πριν την διαδικασία της ηλεκτρονικής νόθευσης, η μέση τιμή της συχνότητας της κορυφής G εμφανίζεται στους 1580.2cm^{-1} , ενώ το $\text{FWHM}_{2\text{LG}}(\text{G})$ είναι 11.7cm^{-1} με τυπική απόκλιση $\pm 0.5\text{cm}^{-1}$ και $\pm 0.3\text{cm}^{-1}$, αντίστοιχα. Μετά από μία ώρα έκθεσης του δείγματος στους ατμούς νιτρικού οξέος, υπάρχει μια μετατόπιση της μέσης τιμής της συχνотικής θέσης της κορυφής G στους $1583.1\pm 0.6\text{cm}^{-1}$. Αντίθετα το $\text{FWHM}_{2\text{LG}}(\text{G})$ μειώνεται στους $10.0\pm 0.6\text{cm}^{-1}$. Στις δύο ώρες συνολικής έκθεσης του δείγματος στους ατμούς νιτρικού οξέος, η μέση τιμή της θέσης της κορυφής G εμφανίζεται στους $1584.2\pm 0.8\text{cm}^{-1}$ και το $\text{FWHM}_{2\text{LG}}(\text{G})$ στους $9.5\pm 0.7\text{cm}^{-1}$. Η εξάρτηση της συχνотικής θέσης της κορυφής G με το $\text{FWHM}_{3\text{LG}}(\text{G})$, στην περίπτωση των τριών στρωμάτων γραφενίου (3LG) είναι αρκετά διαφορετική σε σχέση με εκείνη του μονού και του διπλού στρώματος γραφενίου (γραμμική εξάρτηση). Σε αυτήν την περίπτωση, πριν την διαδικασία της ηλεκτρονικής νόθευσης, η μέση τιμή της συχνότητας της κορυφής G εμφανίζεται στους 1581.0cm^{-1} , ενώ το $\text{FWHM}_{3\text{LG}}(\text{G})$ είναι 11.9cm^{-1} με τυπική απόκλιση $\pm 0.2\text{cm}^{-1}$ και $\pm 0.2\text{cm}^{-1}$, αντίστοιχα. Τα σημεία εμφανίζουν μια αρκετά μικρή διασπορά μεταξύ τους. Μετά από μία ώρα έκθεσης του δείγματος στους ατμούς νιτρικού οξέος, υπάρχει μια μετατόπιση της μέσης τιμής της συχνотικής θέσης της κορυφής G στους $1584.4\pm 0.5\text{cm}^{-1}$. Αντίθετα το $\text{FWHM}_{3\text{LG}}(\text{G})$ μειώνεται στους $10.2\pm 0.5\text{cm}^{-1}$. Στις δύο ώρες συνολικής έκθεσης του δείγματος στους ατμούς νιτρικού οξέος, η

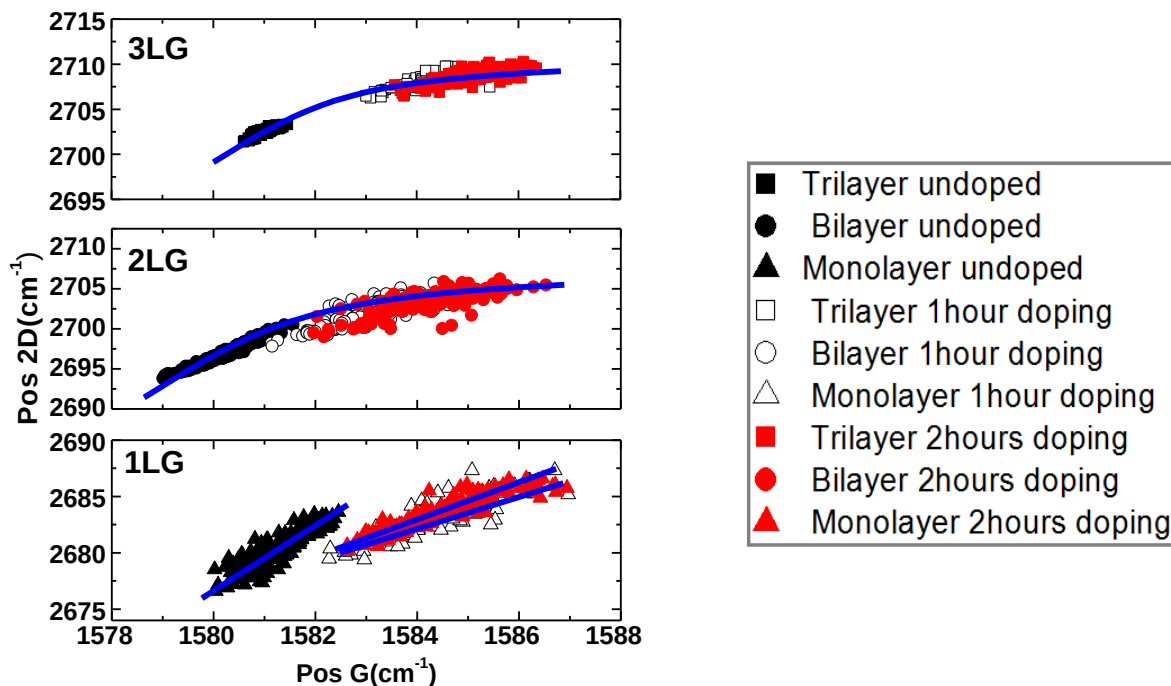
μέση τιμή της θέσης της κορυφής G εμφανίζεται στους $1585.1 \pm 0.8 \text{ cm}^{-1}$ και το $\text{FWHM}_{3\text{LG}}(\text{G})$ στους $9.5 \pm 0.6 \text{ cm}^{-1}$.



Σχήμα 6.3. Η θέση της συχνότητας της κορυφής G σαν συνάρτηση του $\text{FWHM}(\text{G})$ του γραφενίου για ένα, δύο και τρία στρώματα γραφενίου πριν και μετά από σταδιακή ηλεκτρονική νόθευση ανά μία ώρα (για συνολικά δύο ώρες) έκθεσης του γραφενίου στο νιτρικό οξύ ($\lambda_{\text{exc}} = 514.5 \text{ nm}$).

Στο μονό στρώμα του γραφενίου, πριν την έκθεση στους ατμούς του νιτρικού οξέως παρατηρείται η ύπαρξη ανομοιογενούς ηλεκτρονικής νόθευσης (αύξηση της θέσης της κορυφής G και μείωση του $\text{FWHM}(\text{G})$), ενώ στο διπλό στρώμα γραφενίου φαίνεται να υπάρχει μια διαξονική μηχανική φόρτωση (γραμμική σχέση μεταξύ των συχνοτικών θέσεων των κορυφών G και 2D). Αμέσως μετά από την έκθεση των διαφορετικών στρωμάτων γραφενίου (1LG, 2LG, 3LG) στους ατμούς του νιτρικού οξέως, η συχνοτική θέση της κορυφής G αυξάνεται με ταυτόχρονη μείωση του FWHM της. Πειράματα ελεγχόμενης ηλεκτρονικής νόθευσης για ένα και δύο στρώματα γραφενίου [108], έδειξαν μια μεταβολή της θέσης της κορυφής G σε μεγαλύτερους κυματάρθμους με ταυτόχρονη μείωση του $\text{FWHM}(\text{G})$ (Παράρτημα Π2). Η μεταβολή των χαρακτηριστικών της κορυφής G με την ηλεκτρονική νόθευση για τα τρία στρώματα γραφενίου (3LG), φαίνεται να διαφέρει σε σχέση με το μονό και το διπλό στρώματα γραφενίου και είναι ένα ζήτημα το οποίο δεν έχει μελετηθεί στην βιβλιογραφία για τον λόγο ότι η G και περισσότερο η κορυφή 2D είναι διαπλατισμένη με αποτέλεσμα να μην υπάρχει ακριβής καμπύλη βαθμονόμησης για τον υπολογισμό του μηχανικού φορτίου και της ηλεκτρονικής νόθευσης. Το σημαντικό στην παρούσα εργασία είναι ότι, η ηλεκτρονική νόθευση με ατμούς νιτρικού οξέως,

πραγματοποιείται στο ίδιο δείγμα στο οποίο υπάρχουν ένα, δύο και τρία στρώματα γραφενίου έτσι ώστε να είμαστε απόλυτα βέβαιοι πως και τα τρία δείγματα δέχονται ακριβώς την ίδια ποσότητα νόθευσης. Στη προσπάθεια να επιτευχθεί επιπλέον μετατόπιση της κορυφής G εκθέσαμε το δείγμα για ακόμα μία ώρα ηλεκτρονικής νόθευσης (συνολικά για τρεις ώρες). Το αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας προκάλεσε αναδίπλωση του δείγματος, σχηματίζοντας έτσι περισσότερα από ένα στρώματα δείγμα, με τελικό αποτέλεσμα το συνολικό “τσαλάκωμα” των μεμβρανών (Παράρτημα Π3). Για αυτό τον λόγο, χρειάζεται η πραγματοποίηση επιπλέον πειραμάτων, έτσι ώστε να επιτευχθεί το μέγιστο επιτρεπτό επίπεδο ηλεκτρονικής νόθευσης.



Σχήμα 6.4. Η θέση της συχνότητας της κορυφής G σαν συνάρτηση της θέσης της κορυφής 2D για ένα (1LG), δύο (2LG) και τρία (3LG) στρώματα γραφενίου πριν και μετά από σταδιακή ηλεκτρονική νόθευση ανά μία ώρα (συνολικά για δύο ώρες) έκθεσης του γραφενίου στο νιτρικό οξύ ($\lambda_{\text{exc}} = 514.5\text{nm}$).

Στο σχήμα 6.4 παρουσιάζεται η θέση της συχνότητας της κορυφής G, σαν συνάρτηση της συχνοτικής θέσης της κορυφής 2D για ένα, δύο και τρία στρώματα γραφενίου πάνω σε Si/SiO₂ πριν και μετά από σταδιακή ηλεκτρονική νόθευση ανά μία ώρα (συνολικά για δύο ώρες) έκθεσης του γραφενίου στο νιτρικό οξύ. Τα φασματικά χαρακτηριστικά των κορυφών G και 2D μεταβάλλονται από την ύπαρξη της ηλεκτρονικής νόθευσης. Αρχικά, με την βοήθεια της φασματοσκοπία Raman πραγματοποιήθηκε χαρτογράφηση στις περιοχές του μονού (περιοχή 40μm x 20μm ανά 1μm), διπλού (περιοχή 70μm x 20μm ανά 1μm) και του τριπλού στρώματος (περιοχή 60x15μm ανά 1μm) γραφενίου πριν την διαδικασία της ηλεκτρονικής νόθευσης με τους ατμούς του νιτρικού οξέος. Τα αποτελέσματα έδειξαν, ότι σε όλα τα στρώματα του γραφενίου (μονό, διπλό, τριπλό) πριν την διαδικασία της νόθευσης υπάρχει μια γραμμική εξάρτησης μεταξύ της θέσης της κορυφής G και της θέσης της κορυφής 2D. Για το ένα στρώμα γραφενίου, η διασπορά των σημείων της χαρτογράφησης είναι αρκετά μεγάλη (από 1580cm⁻¹ μέχρι 1582.5cm⁻¹ για την κορυφή G και από 2676cm⁻¹ μέχρι 2682.5cm⁻¹ για την κορυφή 2D). Η παρατηρούμενη διασπορά, αποδίδεται στην ύπαρξη ανομοιογενούς ηλεκτρονικής νόθευσης στο γραφένιο. Η κλίση της ευθείας Pos(2D)/POS(G) (ω_{2D}/ω_G) είναι 2.1 ± 0.17 . Για τα δύο στρώματα γραφενίου απουσία νόθευσης, η διασπορά των σημείων της χαρτογράφησης κυμαίνεται από 1579cm⁻¹ μέχρι 1581.5cm⁻¹ για την κορυφή G και από 2693cm⁻¹ μέχρι 2701.5cm⁻¹ για την κορυφή 2D ($\omega_{2D}/\omega_G = 2.6 \pm 0.17$). Στην περίπτωση των τριών στρωμάτων γραφενίου, η διασπορά των σημείων είναι αρκετά

μικρότερη σε σχέση με εκείνη του μονού και του διπλού στρώματος γραφενίου. Και σε αυτή την περίπτωση υπάρχει γραμμική εξάρτηση μεταξύ της θέσης της κορυφής G και την κορυφή 2D με κλίση 1.9 ± 0.12 . Μετά από μία ώρα έκθεσης του γραφενίου διαφορετικών στρωμάτων (1LG, 2LG, 3LG) στους ατμούς του νιτρικού οξέος, υπάρχει μια μετατόπιση της θέσης της κορυφής G και 2D προς μεγαλύτερους κυματοαριθμούς. Η εξάρτηση μεταξύ της θέσης της κορυφής G και της κορυφής 2D μετά από μία ώρα ηλεκτρονικής νόθευσης, για τα διαφορετικά στρώματα γραφενίου παραμένει γραμμική, με κλίση μεταξύ τους μικρότερη σε σχέση με εκείνη πριν την ηλεκτρονική νόθευση. Για το ένα στρώμα γραφενίου η κλίση είναι $\omega_{2D}/\omega_G = 1.7 \pm 0.08$, για τα δύο στρώματα $\omega_{2D}/\omega_G = 1.8 \pm 0.15$ ενώ για τα τρία στρώματα $\omega_{2D}/\omega_G = 1.04 \pm 0.2$. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 6.4, για συνολικά δύο ώρες ηλεκτρονικής νόθευσης του δείγματος στους ατμούς νιτρικού οξέος, δεν πραγματοποιήθηκε επιπλέον μεταβολή των κορυφών G και 2D για τα διαφορετικά στρώματα γραφενίου (1LG, 2LG, 3LG). Η κλίση μεταξύ των κορυφών G και 2D μετά από συνολικά δύο ώρες νόθευσης μειώνεται επιπλέον σε σχέση με πριν (για μία ώρα νόθευση). Πιο συγκεκριμένα για το ένα στρώμα γραφενίου έχουμε κλίση $\omega_{2D}/\omega_G = 1.5 \pm 0.09$, για τα δύο στρώματα $\omega_{2D}/\omega_G = 1.4 \pm 0.13$, ενώ για τα τρία στρώματα $\omega_{2D}/\omega_G = 0.8 \pm 0.16$. Στο πίνακα 6.1 παρατίθενται συγκεντρωτικά οι μέσες τιμές και τα αντίστοιχα σφάλματα των φασματικών χαρακτηριστικών των κορυφών G και 2D καθώς και οι κλίσεις για όλα τα στρώματα γραφενίου (1LG, 2LG, 3LG) πριν και μετά από μία και δύο ώρες συνολικής ηλεκτρονικής νόθευσης με τους ατμούς του νιτρικού οξέος.

Πίνακας 6.1. Μέσες τιμές και αντίστοιχα σφάλματα των φασματικών χαρακτηριστικών των κορυφών G και 2D για ένα, δύο, και τρία στρώματα γραφενίου πάνω σε υπόστρωμα Si/SiO₂ για συνολικά μία και δύο ώρες έκθεσής τους σε ατμούς νιτρικού οξέος.

Μονό στρώμα γραφένιο (1LG)	POS (G) (cm ⁻¹)	POS (2D) (cm ⁻¹)	FWHM (G) (cm ⁻¹)	FWHM (2D) (cm ⁻¹)	I(2D)/I(G)	ω_{2D}/ω_G
Πριν την ηλεκτρονική νόθευση	1581.2±0.7	2680.2±0.5	12.2±0.5	22.2±0.6	9.4±0.6	2.1±0.17
Μία ώρα ηλεκτρονικής νόθευσης	1584.6±0.9	2683.5±1.8	8.8±1.0	23.1±0.6	8.7±0.6	1.7±0.08
Δύο ώρες ηλεκτρονικής νόθευσης	1584.6±1.5	2683.5±2.0	9.0±0.5	23.1±0.6	8.2±0.4	1.5±0.09
Δύο στρώματα γραφένιου (2LG)	POS (G) (cm ⁻¹)	POS (2D) (cm ⁻¹)	FWHM (G) (cm ⁻¹)	FWHM (2D) (cm ⁻¹)	I(2D)/I(G)	ω_{2D}/ω_G
Πριν την ηλεκτρονική νόθευση	1580.2±0.5	2696.7±1.6	11.7±0.3	48.8±0.2	5.7±0.1	2.6±0.17
Μία ώρα ηλεκτρονικής νόθευσης	1583.1±0.6	2702.2±1.4	10.0±0.6	49.1±0.3	4.6±0.3	1.8±0.15
Δύο ώρες ηλεκτρονικής νόθευσης	1584.2±0.8	2703.4±1.4	9.5±0.7	50.4±0.3	4.4±0.3	1.4±0.13

Τρία στρώματα γραφενίου (3LG)	POS (G) (cm ⁻¹)	POS (2D) (cm ⁻¹)	FWHM (G) (cm ⁻¹)	FWHM (2D) (cm ⁻¹)	I(2D/G)	ω _{2D} /ω _G
Πριν την ηλεκτρονική νόθευση	1581.2±0.2	2702.5±0.4	11.9±0.2	56.1±0.3	4.6±0.4	1.9±0.12
Μία ώρα ηλεκτρονικής νόθευσης	1584.4±0.5	2708.4±0.7	10.2±0.5	56.6±0.2	3.8±0.1	1.04±0.2
Δύο ώρες ηλεκτρονικής νόθευσης	1585.1±0.8	2708.8±0.8	9.5±0.6	54.4±0.3	3.4±0.1	0.8±0.16

6.5 Μετατροπή της στοίβαξης του τριπλού στρώματος γραφενίου από ABC σε ABA κατά τη διάρκεια της ηλεκτρονικής νόθευσης με ατμούς νιτρικού οξέος

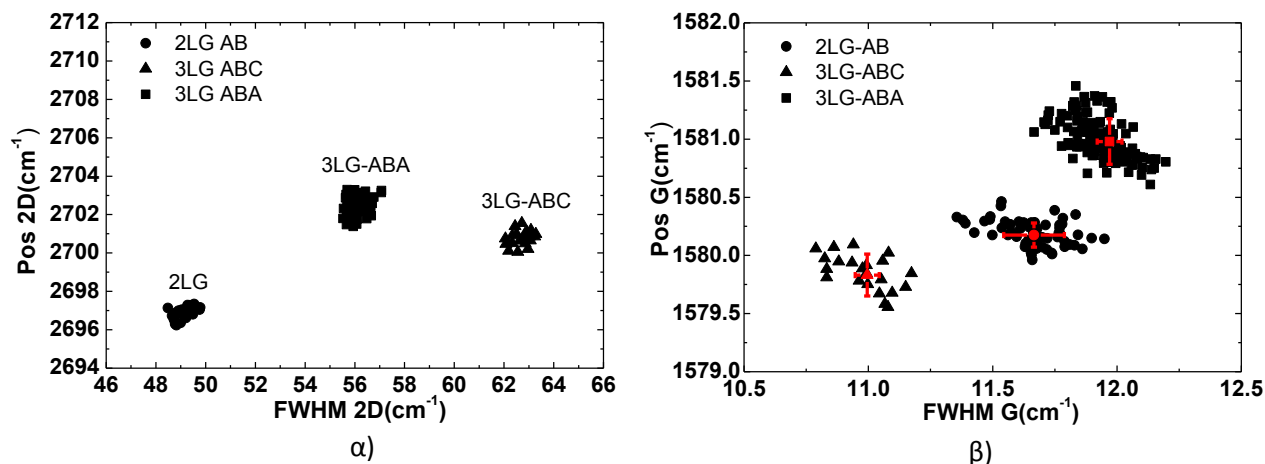
Όπως αναφέρθηκε παραπάνω (βλέπε παράγραφο 6.3) η μορφολογία της κορυφής 2D δείχνει μια σημαντική μεταβολή στο προφίλ της, ανάλογα με τον αριθμό και τον τρόπο επιστοίβαξης των στρωμάτων γραφενίου. Χαρτογραφώντας λεπτομερώς την επιφάνεια του διπλού και του τριπλού στρώματος γραφενίου (περιοχή 80μm x 40μm ανά 2μm) στη συχνοτική περιοχή των κορυφών G και 2D, πραγματοποιήθηκε διαχωρισμός των φασμάτων (G και 2D), ανάλογα με τον αριθμό των στρωμάτων (δύο και τρία στρώματα) και της επιστοίβαξής τους (3LG_{ABA}, 3LG_{ABC}), ώστε να διαπιστωθούν τυχών διαφορές στην θέση και στην μορφολογία της. Στο σχήμα 6.5α παρουσιάζεται η θέση της κορυφής 2D σαν συνάρτηση του FWHM(2D), για δύο (2LG_{AB}) και τρία στρώματα (3LG_{ABA}, 3LG_{ABC}) γραφενίου. Γνωρίζοντας ότι η κορυφή 2D για το 2LG και για το 3LG αποτελούνται από τέσσερις (4) και έξι (6) συνιστώσες κορυφές αντίστοιχα, υπολογίστηκε το κεντρώδες της κορυφής (μέση τιμή της Pos_{2D}) μέσω της σχέσης:

$$\langle \omega_{2D} \rangle = \frac{\int \omega \cdot I(\omega) d\omega}{\int I(\omega) d\omega} \quad (6.1)$$

δηλαδή η καθεμία από τις τέσσερις (για τα δύο στρώματα γραφενίου) και τις έξι (για τα τρία στρώματα γραφενίου) συνιστώσες της 2D συμμετέχει με ένα στατιστικό βάρος ανάλογο της έντασης της. Αυτός ο υπολογισμός πραγματοποιήθηκε για όλα τα σημεία της χαρτογράφησης. Για το συνολικό FWHM της κορυφής 2D, χρησιμοποιήθηκε μία μόνο lorentσιανή κορυφή. Για τα δύο στρώματα γραφενίου η μέση τιμή για την κορυφή 2D αντιστοιχεί στους 2696.7cm⁻¹±1.6cm⁻¹ κυματαριθμούς ενώ για το FWHM_{2LG}(2D) στους 48.8cm⁻¹±0.2cm⁻¹.

Με βάση την χαρτογράφηση που πραγματοποιήθηκε για τα τρία στρώματα γραφενίου, παρουσιάστηκαν δυο διακριτές περιοχές με διαφορετική θέση και FWHM (2D) της κορυφής 2D. Στο σχήμα 6.5α φαίνεται, πως οι δύο διαφορετικές διαμορφώσεις της κορυφής 2D για τα τρία στρώματα γραφενίου (3LG_{ABA} και 3LG_{ABC}) διαφέρουν ως προς το κεντρώδες και στο FWHM(2D). Για τα τρία στρώματα γραφενίου με στοίβαξη ABA η μέση τιμή για την κορυφή 2D αντιστοιχεί στους 2705.5cm⁻¹±0.4cm⁻¹ κυματαριθμούς ενώ το FWHM_{ABA}(2D) στους 56.1cm⁻¹±0.3cm⁻¹. Αντίστοιχα για τα τρία στρώματα γραφενίου με στοίβαξη ABC η μέση τιμή για την κορυφή 2D αντιστοιχεί στους 2700.7cm⁻¹±0.5cm⁻¹ κυματαριθμούς ενώ το FWHM_{ABC} στους 62.6cm⁻¹±0.6cm⁻¹. Η διαφορά στην θέση της κορυφής 2D είναι σχετικά μικρή μεταξύ τους αλλά η διαφορά του FWHM (2D) για τους δύο διαφορετικούς τρόπους στοίβαξης είναι αρκετά μεγάλη (~+7cm⁻¹). Άρα πέρα από την διαφορετική μορφολογία της κορυφής 2D, το FWHM της κορυφής 2D για τα τρία στρώματα γραφενίου, είναι δυνατόν να αποτελέσει έναν εύκολο τρόπο διαχωρισμού των δύο διαφορετικών διαμορφώσεων στοίβαξης (ABA και ABC). Αντίστοιχα στο σχήμα 6.5β παρουσιάζεται η θέση της κορυφής G σαν συνάρτηση του FWHM (G), για

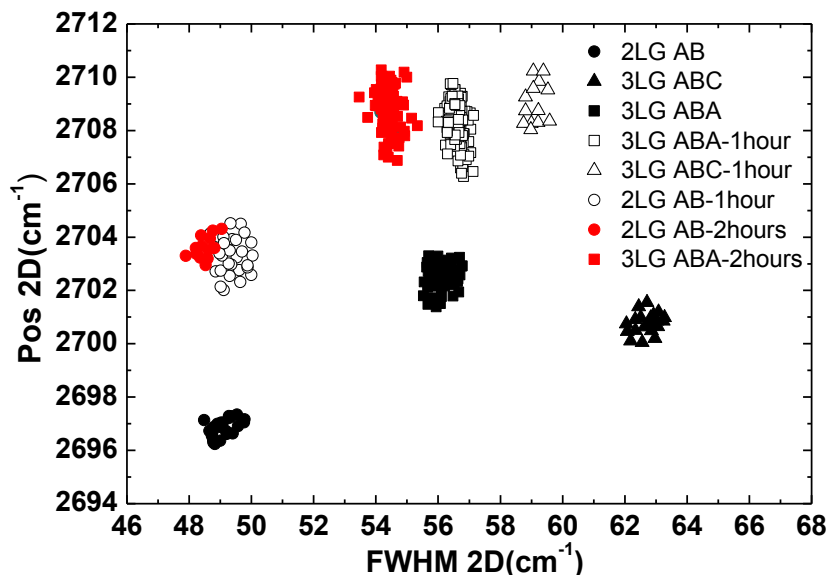
δύο ($2LG_{AB}$) και τρία στρώματα ($3LG_{ABA}$, $3LG_{ABC}$) γραφενίου. Και σε αυτήν την περίπτωση υπάρχουν μικρές διαφορές, ανάλογα τον αριθμό των στρωμάτων ($2LG$ - $3LG$) και του τρόπου επιστοίβαξης (ABA και ABC). Για τα δύο στρώματα γραφενίου η μέση τιμή για την κορυφή G αντιστοιχεί στους $1580.2\text{cm}^{-1} \pm 0.5\text{cm}^{-1}$ κυματαριθμούς ενώ για το $FWHM_{2LG}(G)$ στους $11.7\text{cm}^{-1} \pm 0.3\text{cm}^{-1}$. Για τα τρία στρώματα γραφενίου με στοίβαξη ABA η μέση τιμή για την κορυφή G αντιστοιχεί στους $1581.0\text{cm}^{-1} \pm 0.2\text{cm}^{-1}$ κυματαριθμούς ενώ το $FWHM_{3LG-ABA}(G)$ στους $12.0\text{cm}^{-1} \pm 0.3\text{cm}^{-1}$. Αντίστοιχα για τα τρία στρώματα γραφενίου με στοίβαξη ABC η μέση τιμή για την κορυφή G αντιστοιχεί στους $1579.7\text{cm}^{-1} \pm 0.1\text{cm}^{-1}$ κυματαριθμούς ενώ το $FWHM_{3LG-ABC}(G)$ στους $10.8\text{cm}^{-1} \pm 0.1\text{cm}^{-1}$.



Σχήμα 6.5. Η εξάρτηση της θέσης της συχνότητας της κορυφής α) 2D και β) G ως προς το $FWHM(2D)$ και $FWHM(G)$ αντίστοιχα, δείγματος γραφενίου δύο και τριών στρωμάτων (με στοίβαξη ABA και ABC) πάνω σε Si/SiO_2 ($\lambda=514.5\text{nm}$).

Με την βοήθεια της εξάρτησης της συχνοτικής θέσης της κορυφής 2D με το $FWHM(2D)$ για δύο και τρία στρώματα γραφενίου, μελετήθηκε η σταδιακή ηλεκτρονική νόθευση τύπου-p (p-doping) του γραφενίου πάνω σε πυρίτιο/διοξείδιο του πυριτίου (Si/SiO_2) πάχους 300nm με ατμούς νιτρικού οξέος και κατά επέκταση η μεταβολή της στοίβαξης του τριπλού στρώματος γραφενίου από ABC σε ABA. Στο σχήμα 6.6 παρουσιάζεται η θέση της συχνότητας της κορυφής G, σαν συνάρτηση του μέγιστου πλάτους στο μισό του ύψους $FWHM(G)$, πριν και μετά από σταδιακή ηλεκτρονική νόθευση ανά μία ώρα (συνολικά για δύο ώρες) έκθεσης του γραφενίου στο νιτρικό οξύ, για δύο και τρία στρώματα γραφενίου (ABA και ABC).

Όπως φαίνεται από το σχήμα 6.6, τα χαρακτηριστικά της συχνότητας της κορυφής 2D μεταβάλλονται από την ύπαρξη της ηλεκτρονικής νόθευσης. Μετά από μία ώρα έκθεσης του δείγματος στους ατμούς νιτρικού οξέος, υπάρχει μια μετατόπιση της μέσης τιμής της θέσης της κορυφής 2D προς μεγαλύτερους κυματαριθμούς. Πιο συγκεκριμένα, για τα δύο στρώματα γραφενίου η μέση τιμή της θέσης της συχνότητας της κορυφής 2D εμφανίζεται στους 2702.2cm^{-1} , ενώ το $FWHM_{2LG}(2D)$ παραμένει σχετικά σταθερό στους 49.1cm^{-1} με τυπική απόκλιση $\pm 1.4\text{cm}^{-1}$ και $\pm 0.3\text{cm}^{-1}$, αντίστοιχα. Για τα τρία στρώματα γραφενίου με στοίβαξη ABA, μετά από μία ώρα έκθεσης στους ατμούς νιτρικού οξέος, η μέση τιμή για την κορυφή 2D αντιστοιχεί στους $2708.4\text{cm}^{-1} \pm 0.7\text{cm}^{-1}$ κυματαριθμούς ενώ το $FWHM_{ABA}(2D)$ στους $56.6\text{cm}^{-1} \pm 0.6\text{cm}^{-1}$ ενώ για τρία στρώματα γραφενίου με στοίβαξη ABC, η μέση τιμή για την κορυφή 2D αντιστοιχεί στους $2708.2\text{cm}^{-1} \pm 0.8\text{cm}^{-1}$. Το $FWHM_{ABC}(2D)$ σε αυτή την περίπτωση μειώνεται στους $59.6\text{cm}^{-1} \pm 0.9\text{cm}^{-1}$. Όπως είναι αντιληπτό και από το σχήμα 6.6, η μέση τιμή της θέσης της κορυφής 2D, για τα τρία στρώματα γραφενίου με στοίβαξη ABC, αμέσως μετά από μία ώρα έκθεσης του δείγματος στους ατμούς νιτρικού οξέος, έχει την ίδια τιμή εκείνη για τα τρία στρώματα γραφενίου με στοίβαξη ABA. Επιπλέον, το $FWHM_{ABC}$ μειώνεται από τους $62.6\text{cm}^{-1} \pm 0.6\text{cm}^{-1}$ κυματαριθμούς στους $59.6 \pm 0.9\text{cm}^{-1}$ πλησιάζοντας την τιμή του $FWHM_{ABA}$ ($56.6\text{cm}^{-1} \pm 0.6\text{cm}^{-1}$). Δηλαδή, παρατηρείται μια ξεκάθαρη μετάβαση από την ABC επιστοίβαξη στην ABA.

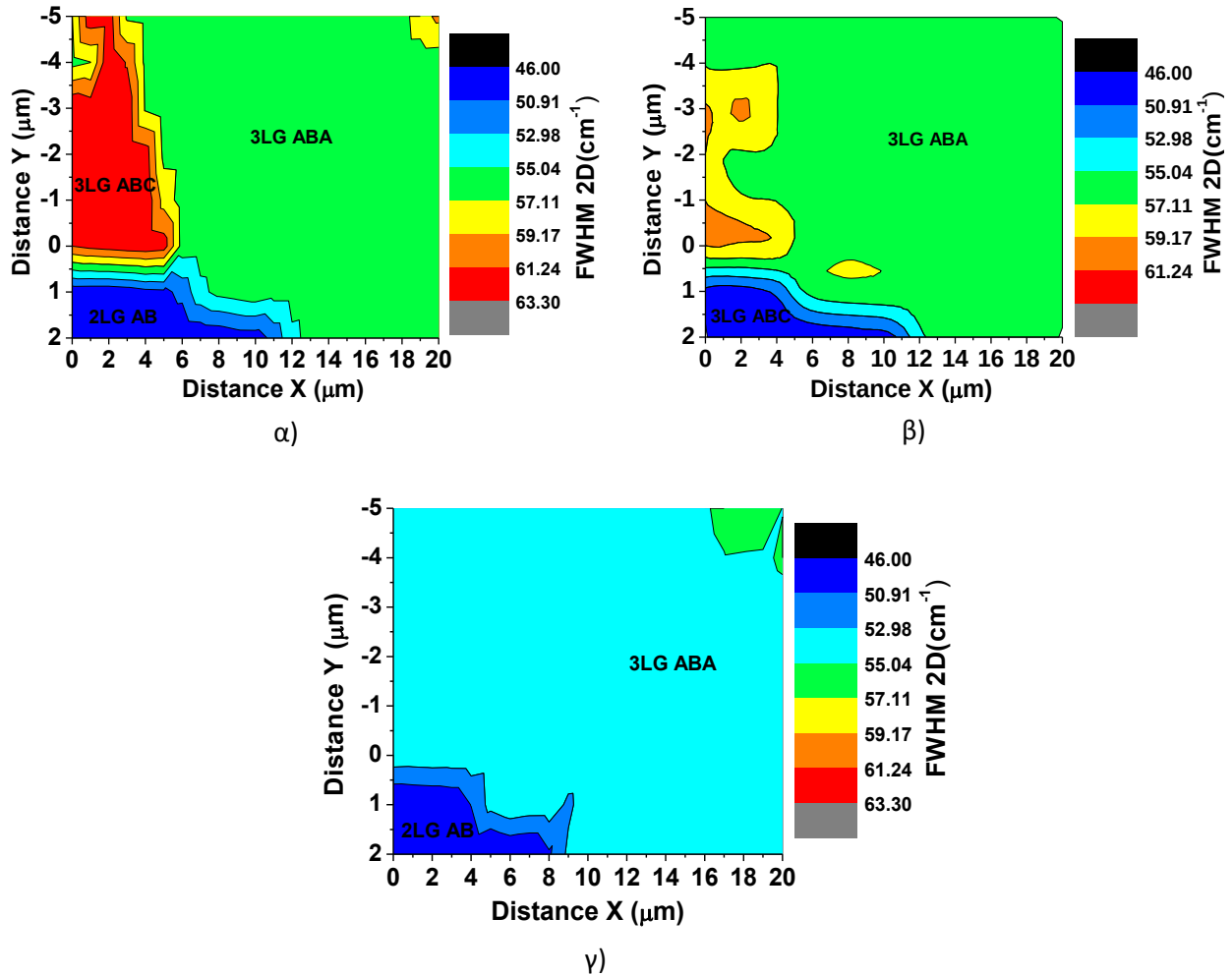


Σχήμα 6.6. Η θέση της συχνότητας της κορυφής 2D σαν συνάρτηση του FWHM(2D) του γραφενίου δύο και τριών στρωμάτων πριν και μετά από σταδιακή ηλεκτρονική νόθευση ανά μία ώρα (συνολικά για δύο ώρες) έκθεσης του γραφενίου στο νιτρικό οξύ (περιοχή 80x40μm ανά 2μm, $\lambda_{exc} = 514.5\text{nm}$).

Μετά από δύο ώρες συνολικής έκθεσης του δείγματος στους ατμούς νιτρικού οξέος, η μέση τιμή της συχνοτικής θέσης της κορυφής 2D, για τα δύο στρώματα γραφενίου, εμφανίζεται στους $2703.4\text{cm}^{-1} \pm 1.4\text{cm}^{-1}$, ενώ το $\text{FWHM}_{2\text{LG}}(2\text{D})$ παραμένει στους $48.9\text{cm}^{-1} \pm 0.4\text{cm}^{-1}$. Για τα τρία στρώματα γραφενίου με στοιβαξη ABA, η μέση τιμή για την κορυφή 2D αντιστοιχεί στους $2708.8\text{cm}^{-1} \pm 0.8\text{cm}^{-1}$ κυματαριθμούς ενώ το $\text{FWHM}_{\text{ABA}}(2\text{D})$ στους $54.4\text{cm}^{-1} \pm 0.3\text{cm}^{-1}$. Στην περιοχή των τριών στρωμάτων γραφενίου με στοιβαξη ABC, η μέση τιμή για την κορυφή 2D αντιστοιχεί στους $2708.4\text{cm}^{-1} \pm 0.8\text{cm}^{-1}$ κυματαριθμούς ενώ το $\text{FWHM}_{\text{ABC}}(2\text{D})$ στους $54.4\text{cm}^{-1} \pm 0.3\text{cm}^{-1}$, δηλαδή ακριβώς ίδιες τιμές με εκείνες των τριών στρωμάτων με στοιβαξη ABA. Επομένως, μετά από δύο ώρες συνολικής ηλεκτρονικής νόθευσης, παρατηρήθηκε μια πλήρης μετάβαση της στοιβαξης των τριών στρωμάτων από ABC σε ABA. Επιβεβαίωση αυτής της μετάβασης αποτελεί η μορφολογία της κορυφής 2D (Παράρτημα Π4), η οποία μετά το πέρας δύο ωρών ηλεκτρονικής νόθευσης με ατμούς νιτρικού οξέος έχει ακριβώς τα ίδια φασματικά χαρακτηριστικά με εκείνη του τριπλού στρώματος με στοιβαξη ABA.

Στο σχήμα 6.7 παρουσιάζεται η χωρική χαρτογράφηση του FWHM (2D) για μια περιοχή 20μm x 7μm πριν και μετά από σταδιακή ηλεκτρονική νόθευση ανά μία ώρα (συνολικά για δύο ώρες) έκθεσης διπλού και του τριπλού στρώματος γραφενίου στο νιτρικό οξύ. Η απόσταση μεταξύ των σημείων της χαρτογράφησης είναι ~500nm. Πριν την διαδικασία της ηλεκτρονικής νόθευσης (σχήμα 6.7α), παρατηρούνται διακριτές περιοχές στις οποίες το FWHM της κορυφής 2D διαφέρει αρκετά. Η μπλε περιοχή (κάτω αριστερά) με $\text{FWHM} \sim 48.5\text{cm}^{-1}$ αντιστοιχεί στο διπλό στρώμα γραφενίου (2LG). Με πράσινο χρώμα παρουσιάζεται η περιοχή στην οποία η κορυφή 2D έχει $\text{FWHM} \sim 56\text{cm}^{-1}$ και αντιστοιχεί στα τρία στρώματα γραφενίου με στοιβαξη ABA. Η περιοχή στην οποία το FWHM της κορυφής 2D είναι αρκετά υψηλό (~62.5 cm^{-1}) σημειώνεται με κόκκινο χρώμα και αντιστοιχεί στα φάσματα γραφενίου τριών στρωμάτων με στοιβαξη ABC. Μετά από μια ώρα ηλεκτρονικής νόθευσης (σχήμα 6.7β) φαίνεται ότι, η περιοχή με στοιβαξη ABC του τριπλού στρώματος γραφενίου μετατρέπεται σε ABA (αλλαγή της μορφολογίας της κορυφής 2D με ταυτόχρονη μείωση του FWHM). Στις συνολικά δύο ώρες ηλεκτρονικής νόθευσης, καθ'όλη την έκταση του τριπλού στρώματος γραφενίου το FWHM της κορυφής 2D είναι ~54 cm^{-1} , υποδηλώνοντας έτσι την πλήρες μετατροπή του τριπλού στρώματος γραφενίου με στοιβαξη ABC σε ABA. Στο διπλό στρώμα γραφενίου, δεν υπάρχει καμία μετατόπιση του FWHM της κορυφής 2D, τόσο πριν όσο και μετά την διαδικασία της ηλεκτρονικής νόθευσης. Επίσης παρατηρείται μια επέκταση του τρίτου στρώματος στο διπλό στρώμα γραφενίου περιορίζοντας το στην αριστερή άκρη

της χαρτογράφησης. Αξίζει να σημειωθεί πως η μετακίνηση του τρίτου στρώματος γραφενίου στους δύο άξονες X και Y δεν είναι η ίδια. Στον άξονα τον X το τριπλό στρώμα γραφενίου μετακινήθηκε κατά $\sim 3.5\mu\text{m}$ ενώ στον άξονα Y κατά $\sim 1\mu\text{m}$.

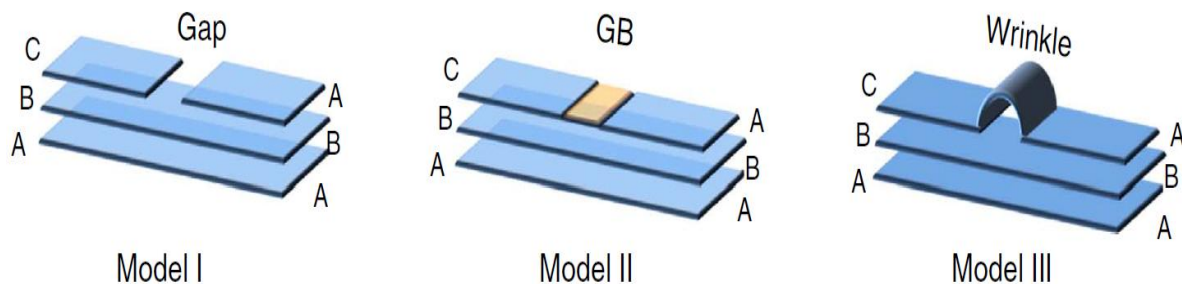


Σχήμα 6.7. Χωρική χαρτογράφηση του FWHM(2D) στην περιοχή του διπλού και του τριπλού στρώματος γραφενίου (περιοχή $20 \times 7 \mu\text{m}$ ανά 500nm) πριν και μετά από σταδιακή ηλεκτρονική νόθευση ανά μία ώρα (για συνολικά δύο ώρες) έκθεσης του γραφενίου στο νιτρικό οξύ ($\lambda_{\text{exc}} = 514.5 \text{nm}$), στην οποία παρουσιάζεται η πλήρης μετάβαση της στοιβαξης των τριών στρωμάτων από ABC σε ABA (στις δύο ώρες συνολικής νόθευσης).

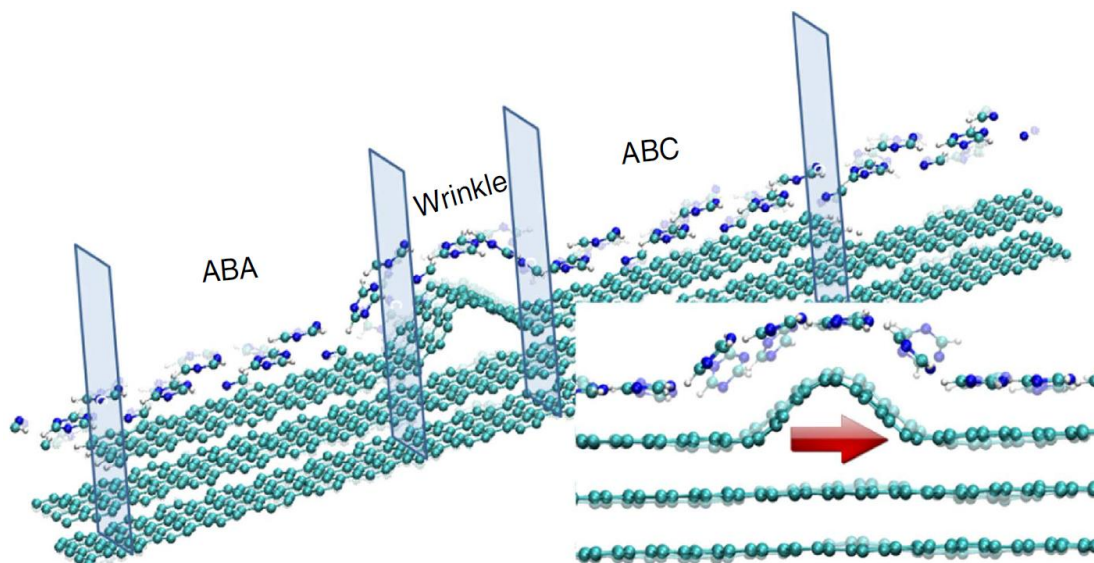
6.6 Η μοριακή απορρόφηση του νιτρικού οξέος προκαλεί την μετατροπή της ρομβοεδρικής (ABC) δομής σε Bernal (ABA)

Το μονό (1LG) και το διπλό στρώμα (2LG) του γραφενίου, έχουν κινήσει μεγάλο τεχνολογικό ενδιαφέρον λόγω των μοναδικών ηλεκτρονικών τους ιδιοτήτων [1, 18, 124, 125], έχοντας υψηλές προοπτικές για διάφορες εφαρμογές όπως η κατασκευή διατάξεων υψηλής συχνότητας [126], ευέλικτων ηλεκτρονικών διατάξεων (flexible electronics) [22, 127], και αισθητήρων (sensors) αερίων [73]. Περισσότερα από δύο στρώματα γραφενίου (FLGs, Few layer graphene sheets), συμπεριλαμβανομένου και των τριών στρωμάτων γραφενίου (3LG), έχουν πρόσφατα προκαλέσει μεγάλο τεχνολογικό ενδιαφέρον [128-130] λόγω της διαφορετικής ηλεκτρονικής τους δομής που εμφανίζουν οι διαφορετικοί τρόποι στοιβαξης των επιμέρους στρωμάτων του γραφενίου, η οποία παρέχει μια επιπλέον παράμετρο για τον έλεγχο των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων τους [42, 123, 131]. Η ρομβοεδρική ABC και η Bernal (ABA)

στοίβαξη είναι οι δύο πιο θερμοδυναμικά σταθερές κρυσταλλογραφικές διαμορφώσεις. Αυτές οι δύο διαμορφώσεις του τριπλού στρώματος γραφενίου, παρουσιάζουν διαφορετική ηλεκτρονική συμπεριφορά [132]. Το τριπλό στρώμα γραφενίου με στοίβαξη ABA είναι θερμοδυναμικά πιο σταθερή δομή σε σχέση με την ABC στοίβαξη [133, 134]. Το κατώφλι της ενέργειας για να γίνει η μετάβαση από ABC σε ABA έχει υπολογιστεί περίπου 2 meV ανά άτομο [135]. Σε πρόσφατη εργασία, επιβεβαιώνεται ότι η δομή του τριπλού στρώματος γραφενίου με στοίβαξη ABC παραμένει σταθερή, μετά από θερμική ανόπτηση στους 800°C [123].



α)



β)

Σχήμα 6.8. α) Σχηματική απεικόνιση στην οποία φαίνονται οι τρεις δυνατοί τρόποι αναπαράστασης των τριών στρωμάτων γραφενίου με στοίβαξη ABA και ABC. Μοντέλο 1: Οι δύο τρόποι στοίβαξης (ABA και ABC) διαχωρίζεται μεταξύ τους από ένα διάκενο (gap), Μοντέλο 2: Οι δύο τρόποι στοίβαξης διαχωρίζεται μεταξύ τους λόγω της ύπαρξης ατελειών (grain boundary, GB) και Μοντέλο 3: Οι δύο τρόποι στοίβαξης διαχωρίζεται λόγω της ύπαρξης μιας κυμάτωσης (wrinkle) [136]. β) Σχηματική αναπαράσταση της μετατροπής του τριπλού στρώματος γραφενίου με στοίβαξη ABC σε ABA (Μοντέλο 3). Σε αυτήν την περίπτωση πραγματοποιείται μετακίνηση της κυμάτωσης (αναδίπλωσης) προς την ABC δομή με αποτέλεσμα την κίνηση του τρίτου στρώματος (C layer) και τελικά την μετατροπή της στοίβαξης από ABC σε ABA.

Στην παρούσα εργασία, αέρια μόρια νιτρικού οξέος εναποτίθενται πάνω στο γραφένιο τριπλού στρώματος (3LG), το οποίο έχει παραχθεί με την μέθοδο της μηχανικής αποφλοιώσης. Η θερμοκρασία στη περιοχή του δείγματος διατηρήθηκε περίπου στους 75-80°C, με τη βοήθεια θερμού αέρα, προκειμένου να αποφευχθεί η συμπύκνωση των αερίων μορίων (HNO₃) της νόθευσης. Μετά την έκθεση

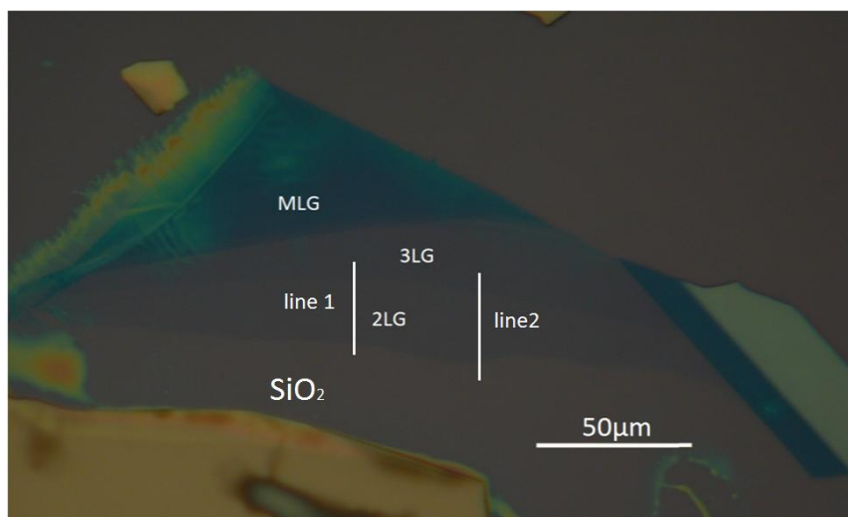
του δείγματος γραφενίου τριών στρώματων στους ατμούς του νιτρικού οξέος, παρατηρήθηκε η μετατροπή της περιοχής του τριπλού στρώματος γραφενίου με στοίβαξη ABC σε ABA. Αυτό επιβεβαιώθηκε από την αλλαγή των φασματικών χαρακτηριστικών της κορυφής 2D (Παράρτημα Π4). Ο Zhang και οι συνεργάτες του [136] με βάση τα πειραματικά τους δεδομένα έδειξαν ότι, η μεταβολή της στοίβαξης του τριπλού στρώματος γραφενίου ξεκινάει από τα όρια των περιοχών ABA και ABC. Με βάση την συνάρτηση πυκνότητας και λαμβάνοντας υπόψη τις αλληλεπιδράσεις Van Der Waals μετά την έκθεση του τριπλού στρώματος γραφενίου σε αέρια μόρια τριαζίνης διατηρώντας την θερμοκρασία στους 150°C έδειξαν ότι, η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δύο τρόπων στοίβαξης ABA και ABC είναι μεγαλύτερη, με αποτέλεσμα να παρέχεται μια κινητήρια δύναμη για την μετατροπή της στοίβαξης από ABC σε ABA. Δημιουργώντας τρία διαφορετικά θεωρητικά μοντέλα, προσπάθησαν να εξηγήσουν τον τρόπο με τον οποίο πραγματοποιείται αυτός ο μετασχηματισμός. Στο πρώτο μοντέλο (Model I) υπάρχει ένα μικρό κενό (gap μερικά Å) μεταξύ των δύο τρόπων στοίβαξης, στο οποίο λείπει το τρίτο στρώμα (άρα στο κενό έχουμε διπλό στρώμα γραφενίου με στοίβαξη Bernal-AB). Στο δεύτερο μοντέλο (Model II) λόγω της αλλαγής στην στοίβαξη, υπάρχουν όρια κόκκων (grain boundary, GB) μεταξύ της ABA και ABC στοίβαξης (πεντάγωνα, επτάγωνα και περιστασιακά οκτάγωνα συνδεδεμένα άτομα άνθρακα). Ενώ στο τρίτο μοντέλο (Model III) μεταξύ των δύο τρόπων στοίβαξης υπάρχει μια μικρή κυμάτωση (wrinkle) της τάξεως των μερικών νανομέτρων (σχήμα 6.8α).

Και για τις τρεις διαφορετικές διαμορφώσεις, υπολογίστηκαν οι ενέργειες σχηματισμού (formation energies) τόσο για την περιοχή με στοίβαξη ABC όσο και για περιοχή με στοίβαξη ABA. Στην πρώτη περίπτωση (Model I), όπου υπάρχει κενό μεταξύ των δύο τρόπων στοίβαξης, η ενέργεια σχηματισμού ήταν αρκετά μεγάλη με αποτέλεσμα να καθιστάτε λιγότερο σταθερή διαμόρφωση σε σχέση με τις άλλες δύο διαμορφώσεις. Στο δεύτερο μοντέλο, η μετακίνηση των ατελειών στα όρια των δύο διαμορφώσεων είναι αρκετά δύσκολη, διότι απαιτείται η συνεχή διάσπαση και επανασύνδεση δεσμών άνθρακα του τρίτου στρώματος (C layer). Η διάδοση και η συνένωση των κενών θέσεων στην περιοχή των ατελειών, απαιτούν θερμοκρασία περίπου 2000K [137], η οποία είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με την θερμοκρασία που χρησιμοποιείται στην εργασία μας. Ως εκ τούτου, το μοντέλο αυτό είναι εξαιρετικά απίθανο και μπορεί να αποκλεισθεί. Στην περίπτωση στην οποία οι δύο τρόποι στοίβαξης διαχωρίζονται μεταξύ τους μέσω μιας αναδίπλωσης η οποία σχηματίζεται στο τρίτο στρώμα (model III), η ενέργεια του τριπλού στρώματος ελαχιστοποιήθηκε, δείχνοντας έτσι μια αρκετά σταθερή δομή.

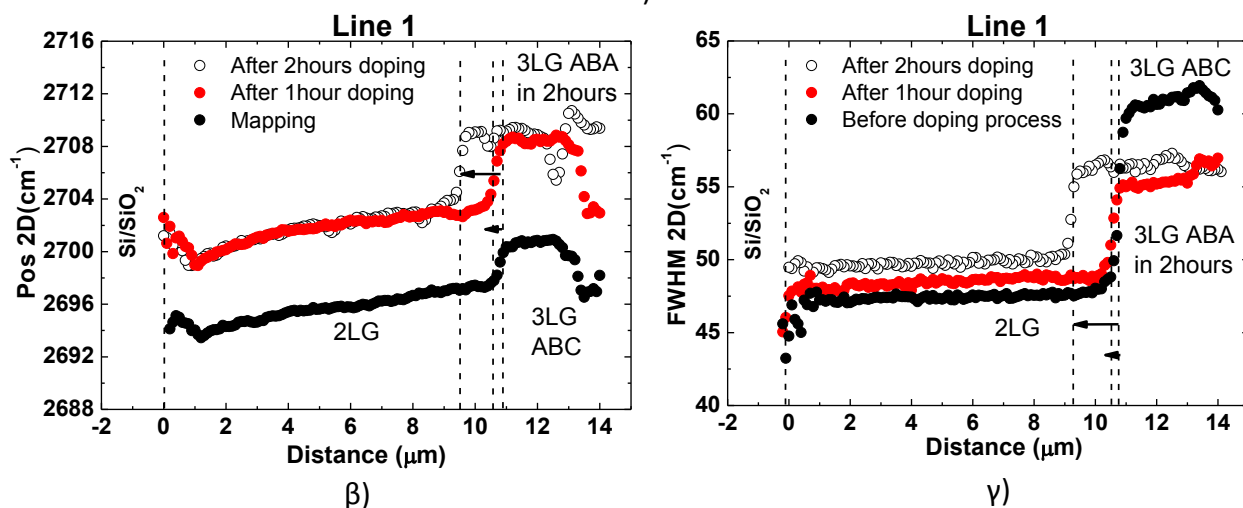
Προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής (σχήμα 6.8β) έδειξαν ότι, κατά την προσρόφιση μορίων τριαζίνης στο τριπλό στρώμα του γραφενίου, η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δύο τρόπων στοίβαξης ABA και ABC γίνεται μεγαλύτερη, με αποτέλεσμα να παρέχεται μια κινητήρια δύναμη στην αναδίπλωση, τέτοια ώστε η αναδίπλωση να κινείται προς την κατεύθυνση της ABC περιοχής και προκαλώντας αστάθεια (ABC). Σε σύγκριση με την σταθερή περιοχή με στοίβαξη ABA, το ατομικό πλέγμα του τρίτου στρώματος στην περιοχή του τριπλού στρώματος γραφενίου με στοίβαξη ABC παρουσιάζει μια προφανή ολίσθηση. Τα άτομα του ανώτερου στρώματος (C layer) στην ABC περιοχή, μετακινούνται από την αρχική τους θέση, προκαλώντας την κίνηση της αναδίπλωσης με τελικό αποτέλεσμα την μετατροπή της ABC στοίβαξης σε ABA.

Στην περίπτωση του δείγματος του διπλού και του τριπλού στρώματος γραφενίου (Σχήμα 6.1β) ελήφθησαν φάσματα Raman σαρώνοντας δύο γραμμές (σχήμα 6.9α, παράρτημα 5), ξεκινώντας από το οξείδιο του πυριτίου (0μm) με κατεύθυνση αρχικά τα δύο στρώματα και στην συνέχεια τα τρία στρώματα γραφενίου με στοίβαξη ABC, πριν και μετά από δύο ώρες (ανά μία ώρα) συνολικής ηλεκτρονικής νόθευσης με ατμούς νιτρικού οξέος. Η συνέχεια του πειράματος πραγματοποιήθηκε έτσι ώστε η συλλογή των φασμάτων να γίνεται από τα ίδια σημεία. Στο σχήμα 6.9β και 6.9γ δίνεται το διάγραμμα της θέσης της κορυφής 2D και του FWHM(2D) για κάθε σημείο σάρωσης της πρώτης γραμμής ως συνάρτηση της απόστασης του από το σημείο αναφοράς (Si/SiO₂), πριν και μετά από δύο ώρες (ανά μία ώρα) ηλεκτρονικής νόθευσης. Η μέση απόσταση μεταξύ των σημείων που λαμβάνονται τα φάσματα ήταν 100nm. Η θέση της κορυφής 2D μεταβάλλεται προς μεγαλύτερους κυματαριθμούς και το FWHM(2D) έχει μια μικρή σχετικά μεταβολή. Όπως φαίνεται και στο σχήμα (σχήμα 6.9β-γ), αρχίζοντας την χαρτογράφηση από το ίδιο σημείο για κάθε επίπεδο της νόθευσης, παρατηρήθηκε μια αλλαγή στην

περιοχή μετάβασης μεταξύ των δύο και των τριών στρωμάτων γραφενίου. Μετά από δύο ώρες ηλεκτρονικής νόθευσης, το τριπλό στρώμα γραφενίου αρχίζει να εμφανίζεται περίπου $1\mu\text{m}$ νωρίτερα σε σχέση με πριν. Αυτό σημαίνει ότι, το τρίτο στρώμα του τριπλού στρώματος γραφενίου μετακινήθηκε κατά $\sim 1\mu\text{m}$ προς την περιοχή του διπλού στρώματος γραφενίου, το οποίο έρχεται σε συμφωνία με την χαρτογράφηση του σχήματος 6.7. Η συνολική μετατόπιση του τρίτου στρώματος γραφενίου κατά $1\mu\text{m}$, είναι πιθανόν να οφείλεται στην μετατόπιση των αναδιπλώσεων ("ξεδίπλωμα" των αναδιπλώσεων) που υπάρχουν στα όρια των περιοχών του τριπλού στρώματος γραφενίου με στοίβαξη ABC και ABA. Καθώς μετακινείται η αναδίπλωση προς το τριπλό στρώμα του γραφενίου με στοίβαξη ABC μετατρέποντας το σε ABA, εκτίνεται και η συνολική έκταση του τριπλού στρώματος του γραφενίου. Βέβαια ο μηχανισμός μετατροπής της επιστοίβαξης του τριπλού στρώματος γραφενίου χρειάζεται περαιτέρω διεργασία, όμως ξεπερνάει τα όρια της παρούσης εργασίας.



α)



Σχήμα 6.9. α) Οπτική μορφολογία της μεμβράνης δύο και τριών στρωμάτων γραφενίου πάνω σε υπόστρωμα Si/SiO₂ στην οποία φαίνονται οι δύο γραμμές χαρτογράφησης (line 1 και line 2), πριν και μετά από δύο ώρες (ανά μία ώρα) συνολικής ηλεκτρονικής νόθευσης με ατμούς νιτρικού οξέος. β) Η θέση και γ) το FWHM της κορυφής 2D ως συνάρτηση της θέσης των σημείων σάρωσης στην επιφάνεια της μεμβράνης του γραφενίου (2LG-3LG) για την πρώτη γραμμή (line 1) όπου φαίνεται η μετακίνηση του τρίτου στρώματος (c layer) προς το διπλό στρώμα του γραφενίου κατά $\sim 1\mu\text{m}$, μετά από δύο ώρες ηλεκτρονικής νόθευσης με ατμούς νιτρικού οξέος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

7.1 Συζήτηση και συμπεράσματα

Το γραφένιο έχει αποκτήσει μεγάλο τεχνολογικό ενδιαφέρον, λόγω του συνδυασμού της υψηλής ευκινησίας των φορέων του $\sim 2.5 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και του υψηλού μέτρου ελαστικότητας του Young ($\sim 1 \text{ TPa}$). Αυτές οι ιδιότητες καθιστούν το γραφένιο ιδανικό υλικό, υποψήφιο για οπτικό-ηλεκτρονικές διατάξεις (opto-electronic devices) υψηλών συχνοτήτων, εύκαμπτων συσκευών, και αισθητήρων. Η μέθοδος της μηχανικής αποφλοιώσης και της χημικής εναπόθεσης ατμών υδρογονανθράκων (CVD), αποτελούν τις δύο βασικότερες και πιο διαδεδομένες τεχνικές παραγωγής γραφενίου. Για να επιτευχθούν πλήρεις διατάξεις με βάση το γραφένιο, θα πρέπει να βελτιωθεί περαιτέρω η διαδικασία παρασκευής αλλά και η διαδικασία μεταφοράς του γραφενίου σε διάφορα υποστρώματα ώστε να μπορούμε να διαχειριζόμαστε εύκολα τις ηλεκτρονικές του ιδιότητες με ταυτόχρονη διατήρηση της δομικής του ακεραιότητας.

Η απομόνωση φύλλων γραφενίου διαφορετικών στρωμάτων (1LG, 2LG, 3LG, MLG) με διαστάσεις μεγαλύτερες από $100 \mu\text{m}$, με την μέθοδο της μηχανικής αποφλοιώσης (mechanical exfoliation method), συναντώνται σπάνια στη βιβλιογραφία (τυπικές τιμές $10\text{-}50 \mu\text{m}$) και η παραγωγή τους είναι αποτέλεσμα ιδιαίτερα επίπονης και ευρηματικής εργασίας. Βασική προϋπόθεση ώστε να επιτευχθεί το βέλτιστο μέγεθος των φύλλων γραφενίου πάνω στην επιφάνεια "στόχο", αποτελεί η υποδειγματική καθαρότητα της επιφάνειας εναπόθεσης. Αυτό επιτεύχθηκε ακολουθώντας ένα συγκεκριμένο πρωτόκολλο καθαρισμού της επιφάνειας εναπόθεσης, το οποίο αποτελείται από αρκετά στάδια. Στην παρούσα εργασία, η χρήση τόσο κοινών κολλητικών ταινιών του εμπορίου όσο και πιο εξειδικευμένων ("High tuck/Low strain", "Water Soluble"), μας οδήγησαν στην δημιουργία εξαιρετικής κρυσταλλικής ποιότητας μεμονωμένων μεμβρανών γραφενίου μονού, διπλού και τριπλού στρώματος γραφενίου, μεγέθους μέχρι $\sim 250 \mu\text{m}$. Ακόμα παρασκευάσαμε μεμβράνες γραφενίου στις οποίες υπάρχουν συνεχόμενες δομές από διάφορα στρώματα γραφενίου (ladder-like samples). Ο τρόπος με τον οποίο αφαιρείται "μηχανικά" η ταινία, στο τελευταίο στάδιο της διαδικασίας, διαδραματίζει έναν εξίσου σημαντικό ρόλο για την δημιουργία δειγμάτων γραφενίου μεγάλου μεγέθους ($>100 \mu\text{m}$). Ενδελεχείς προσπάθειες έδειξαν ότι, αφαιρώντας την κολλητική ταινία με διατημητικό τρόπο, παράλληλα προς την επιφάνεια του υποστρώματος (και όχι ορθή-κάθετη απομάκρυνση της ταινίας), οδηγεί σε αποτελεσματικότερο αποφυλλισμό των στρωμάτων γραφενίου από το γραφίτη.

Στην περίπτωση του CVD γραφενίου, χαρτογραφήσαμε την επιφάνεια του πάνω στο υπόστρωμα του χαλκού με την χρήση της φασματοσκοπίας Raman, παρατηρήθηκε μια μεγάλη διασπορά στις φασματικές θέσεις των κορυφών G και 2D. Πιο συγκεκριμένα, η θέση της κορυφής G κυμαίνεται από τους 1570 cm^{-1} έως τους 1597 cm^{-1} κυματαριθμούς με μέση τιμή $1584.4 \text{ cm}^{-1} \pm 6.5 \text{ cm}^{-1}$, ενώ η θέση της κορυφής 2D από τους 2648 cm^{-1} έως 2692 cm^{-1} κυματαριθμούς με μέση τιμή $2672.0 \text{ cm}^{-1} \pm 10 \text{ cm}^{-1}$. Η ποιότητα του γραφενίου το οποίο παράγεται με την μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών υδρογονανθράκων (CVD method) εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες όπως οι διαφορετικοί προσανατολισμοί των κρυσταλλιτών, τα όρια των κόκκων, αλλά και η τραχύτητα της επιφάνειας του υποστρώματος του χαλκού. Επίσης, η παρουσία παραμόρφωσης στο γραφένιο, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών και της απότομης ψύξης κατά την διαδικασία παρασκευής του, αποτελεί ένα σημαντικό παράγοντα που συμβάλλει σημαντικά στη διαμόρφωση των θέσεων και του εύρους των κορυφών Raman G και 2D. Επιπροσθέτως, η ύπαρξη φορέων φορτίου (ηλεκτρονική νόθευση) στο γραφένιο, που προέρχονται από το υπόστρωμα του χαλκού και λόγω της ύπαρξης μορίων του περιβάλλοντος (H_2O , O_2 , N_2), παίζει έναν εξίσου σημαντικό ρόλο στην τελική διαμόρφωση των συχνοτικών θέσεων και του εύρους των κορυφών G και 2D.

Εφόσον το γραφένιο έχει παρασκευαστεί με την μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών υδρογονανθράκων, πραγματοποιήσαμε τη μεταφορά του από το υπόστρωμα του χαλκού (Cu) πάνω σε υπόστρωμα Si/SiO₂. Με την βοήθεια ενός λεπτού υμενίου PMMA (~500nm), το οποίο εκχύνεται πάνω στην επιφάνεια του CVD γραφενίου με την μέθοδο της περιστροφικής εναπόθεσης, μπορέσαμε να απομονώσουμε το CVD γραφένιο από το υπόστρωμα του χαλκού και να το τοποθετήσουμε πάνω στην επιφάνεια "στόχο" (στην παρούσα εργασία πάνω σε Si/SiO₂). Βασικό μέλημα της όλης διαδικασίας είναι η παραγωγή όσο το δυνατό πιο επίπεδου γραφενίου, χωρίς πτυχώσεις και ατέλειες. Η μορφολογία της επιφάνειας του CVD γραφενίου, αμέσως μετά την μεταφορά, μελετήθηκε με την βοήθεια της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM), της οπτικής μικροσκοπίας και της φασματοσκοπίας Raman. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι, το γραφένιο μεταφέρθηκε επιτυχώς, αποφεύγοντας την δημιουργία ατελειών και πτυχώσεων στο κρυσταλλικό του πλέγμα (λόγος I(G)/I(D)=0.05).

Οι ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες του γραφενίου αποδεικνύονται εξαιρετικά ευαίσθητες στις ειδικές συνθήκες του περιβάλλοντος (θερμοκρασία, ατμόσφαιρα κλπ). Οι αλληλεπιδράσεις μεταφοράς φορτίου μεταξύ γραφενίου και διαφόρων μορίων ή ατόμων μπορούν να επάγουν πρόσθετους φορείς φορτίου στην δομή του γραφενίου. Αμέσως μετά την μεταφορά του CVD γραφενίου πάνω στο υπόστρωμα του Si/SiO₂, απομακρύναμε το λεπτό υμένιο του PMMA με ακετόνη. Με αυτόν τον τρόπο όμως παραμένουν μικρές περιοχές στις οποίες υπάρχουν υπολείμματα του πολυμερούς. Στην συνέχεια, εκθέσαμε τα δείγματα του CVD γραφενίου σε θερμική ανόπτηση στους 300°C σε αδρανή ατμόσφαιρα αργού (Ar), για την απομάκρυνση των υπολειμμάτων του PMMA. Αμέσως μετά την θερμική ανόπτηση παρατηρήθηκε μια αλλαγή των φασματικών χαρακτηριστικών του γραφενίου σε σχέση με πριν. Πριν τη θερμική ανόπτηση η μέση τιμή της θέσης της κορυφής G αντιστοιχεί στους 1588.1 cm⁻¹±2.2 cm⁻¹ κυματαριθμούς, ενώ μετά αυξάνεται στους 1589.2 cm⁻¹±1.7 cm⁻¹. Αντίστοιχα, η μέση τιμή της κορυφής 2D πριν τη θερμική ανόπτηση αντιστοιχεί στους 2686.6 cm⁻¹±3.0 cm⁻¹, ενώ μετά την ανόπτηση αυξάνεται στους 2692.7 cm⁻¹±1.8 cm⁻¹. Αυτές οι μεταβολές στις θέσεις των κορυφών G και 2D, οφείλονται σε ατέλειες που δημιουργούνται, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας στο εσωτερικό του φούρνου, οι οποίες με την σειρά τους προκαλούν μεταβολές στην κρυσταλλική δομή του γραφενίου. Επιπροσθέτως, η απομάκρυνση του γραφενίου από τον φούρνο, οδήγησε στην αύξηση της ηλεκτρονικής νόθευσης τύπου p, η οποία αποδίδεται στην απορρόφηση αερίων μορίων του περιβάλλοντος, τα οποία αφαιρούν ηλεκτρόνια από την επιφάνεια του γραφενίου, με τελικό αποτέλεσμα την μετατόπιση των φασματικών χαρακτηριστικών κορυφών του γραφενίου.

Η διαδικασία της ηλεκτρονικής νόθευσης (doping), η οποία περιλαμβάνει τον έλεγχο της μεταφοράς φορτίου και της συγκέντρωσης των φορέων, αποτελεί μια αξιόπιστη προσέγγιση, ώστε να μπορέσουμε να μελετήσουμε τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των κλασικών-παραδοσιακών ημιαγώγιμων υλικών. Στην παρούσα εργασία εστιάσαμε, στην σταδιακή ηλεκτρονική νόθευση τύπου-p (p-doping) του γραφενίου, το οποίο έχει παραχθεί με την μέθοδο της μηχανικής αποφλοιώσης (1LG, 2LG, 3LG) και της χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) σε υπόστρωμα χαλκού το οποίο έχουν μεταφερθεί πάνω σε πυρίτιο με διοξείδιο του πυριτίου (Si/SiO₂) πάχους 300nm. Στο εργαστήριο αναπτύξαμε έναν απλό και αποτελεσματικό τρόπο πραγματοποίησης ηλεκτρονικής νόθευσης του γραφενίου με μόρια νιτρικού οξέος στην αέρια φάση, αποφεύγοντας τα υπάρχοντα πρωτόκολλα υγρής φάσης που απαντώνται στην βιβλιογραφία. Στην εργασία μας, μόρια νιτρικού οξέος (HNO₃), τα οποία έχουν θερμανθεί (μετατροπή από την υγρή στην αέρια κατάσταση), εναποτίθενται πάνω στο γραφένιο δημιουργώντας αυτο-οργανωμένα (self-assembled) σύμπλοκα μεταφοράς φορτίου. Στην συνέχεια μελετήσαμε διεξοδικά τον μηχανισμό μεταφοράς με την βοήθεια της φασματοσκοπίας Raman, της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες X (XPS) και της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων από υπεριώδες (UPS) μετά από κάθε ώρα νόθευσης.

Η φασματοσκοπία Raman, λόγω της ευαισθησίας της στα δομικά και ηλεκτρονικά χαρακτηριστικά του γραφενίου, έχει αποδειχθεί ότι είναι μια πολύτιμη και μη καταστρεπτική τεχνική για την ανίχνευση, μεταξύ των άλλων (μορφολογία γραφενίου πάνω σε διάφορα υποστρώματα, πειράματα τάσης-παραμόρφωσης, επιστοίβαξη στρωμάτων γραφενίου) και στη μεταφορά φορτίου (charge transfer), μέσω των μεταβολών των χαρακτηριστικών κορυφών G και 2D του γραφενίου. Πιο συγκεκριμένα, στο δείγμα του CVD γραφενίου πάνω σε υπόστρωμα Si/SiO₂ πριν την διαδικασία της ηλεκτρονικής νόθευσης, η

μέση τιμή της θέσης της συχνότητας της κορυφής G εμφανίζεται στους $1589.2\text{cm}^{-1} \pm 1.7\text{cm}^{-1}$, ενώ το FWHM(G) είναι $14.4\text{cm}^{-1} \pm 2.1\text{cm}^{-1}$. Μετά από δύο ώρες συνολικής έκθεσης του δείγματος στους ατμούς νιτρικού οξέος, υπάρχει μια σημαντική μετατόπιση της μέσης τιμής της συχνότητας της θέσης της κορυφής G στους $1598.7 \pm 2.5\text{cm}^{-1}$ (μετατόπιση προς μεγαλύτερους κυματαριθμούς). Αντίθετα το FWHM(G) μειώνεται στους $10.2 \pm 2.8\text{cm}^{-1}$. Αντίστοιχα, η μέση τιμή της συχνότητας της θέσης της κορυφής 2D, πριν την διαδικασία της ηλεκτρονικής νόθευσης, εμφανίζεται στους $2692.7\text{cm}^{-1} \pm 1.8\text{cm}^{-1}$, ενώ το FWHM(G) στους $33.2\text{cm}^{-1} \pm 2.1\text{cm}^{-1}$. Μετά από δύο ώρες συνολικής έκθεσης του δείγματος στους ατμούς νιτρικού οξέος, η μέση τιμή της συχνότητας της κορυφής 2D εμφανίζεται στους $1598.7 \pm 2.5\text{cm}^{-1}$, ενώ το FWHM(2D) παραμένει σταθερό στους $32.9\text{cm}^{-1} \pm 0.9\text{cm}^{-1}$. Η μεταβολή των συχνοτικών θέσεων των κορυφών G και 2D δείχνουν ότι, λαμβάνει χώρα η μεταφορά φορτίου μεταξύ του γραφενίου και των μορίων του νιτρικού οξέος.

Μετρήσεις της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες X (XPS) που πραγματοποιήσαμε έδειξαν ότι, η κορυφή N1s του δεσμού άνθρακα-αζώτου, παραμένει σε πολύ χαμηλά επίπεδα (ατομικός λόγος N:C= 0.02), πράγμα το οποίο υποδηλώνει τον πολύ χαμηλό πλήθος δεσμών άνθρακα-αζώτο. Αυτοί οι δεσμοί είναι πιθανόν να βρίσκονται στα άκρα ή στις ατέλειες του γραφιτικού πλέγματος. Αντίστοιχα μετρήσεις με την φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από υπεριώδες (UPS) έδειξαν μια μετατόπιση του επιπέδου Fermi προς την ζώνη σθένους, με αύξηση του έργου εξόδου από 4.1eV σε 4.3eV, αμέσως μετά από δύο ώρες έκθεσης του CVD γραφενίου στους ατμούς του νιτρικού οξέος. Επίσης παρατηρήθηκε ότι, αμέσως μετά τη χρήση των τεχνικών UPS και XPS υπήρξε μια μετατόπιση των θέσεων των κορυφών G και 2D του γραφενίου στις αρχικές τιμές δηλαδή στις τιμές που είχαν πριν την έκθεσης του γραφενίου στους ατμούς του νιτρικού οξέος. Επίσης παρατηρήθηκε αύξηση του αριθμού των ατελειών (αύξηση της έντασης της κορυφής D). Αυτό αποδίδεται στις συνθήκες υπερυψηλού κενού, οι οποίες δημιουργούνται μέσα στο θάλαμο όπου λαμβάνονται τα φάσματα XPS/UPS, οι οποίες προκαλούν την εκρόφιση των μορίων του νιτρικού οξέος και την δημιουργία ατελειών στο πλέγμα του γραφενίου. Για τον λόγο αυτόν, πραγματοποιήσαμε πειράματα ηλεκτρονικής νόθευσης του γραφενίου, χωρίς τη χρήση των τεχνικών XPS και UPS, όπου έγινε προσπάθεια να επιτευχθεί το μέγιστο επιτρεπτό επίπεδο νόθευσης, χωρίς την δημιουργία ατελειών στο γραφένιο. Επίσης θα πρέπει να τονίσουμε ότι, μετά από τρεις ώρες ηλεκτρονικής νόθευσης με ατμούς του νιτρικού οξέος, λόγω της μικρής μετατόπισης των φασματικών χαρακτηριστικών των κορυφών G και 2D (σε σχέση με τις δύο ώρες), φτάνουμε σε κορεσμό των φορέων φορτίου οπών.

Στην συνέχεια πραγματοποιήσαμε πειράματα κάλυψης των ηλεκτρονικά νοθευμένων δειγμάτων γραφενίου, με ένα λεπτό υμένιο PMMA (~100nm). Σκοπός αυτής της διαδικασίας ήταν να διατηρήσουμε την επίδραση της ηλεκτρονικής νόθευσης μόνιμα στο γραφένιο με ταυτόχρονη διατήρηση της δομικής του ακεραιότητας. Μετρήσεις Raman, αμέσως μετά την κάλυψη έδειξαν μια πολύ μικρή μετατόπιση των συχνοτικών θέσεων των κορυφών G και 2D με ταυτόχρονη αύξηση της διασποράς των σημείων (πίνακας 5.5 και 5.7), οι οποίες οφείλονται στις μηχανικές τάσεις που ασκούνται σε όλη την επιφάνεια της μεμβράνης, λόγω των αλληλεπιδράσεων του με το πολυμερές. Μετά το πέρας τριάντα (30) ημερών από την επικάλυψη του δείγματος με το PMMA, οι συχνοτικές θέσεις των κορυφών G και 2D, στην ίδια περιοχή χαρτογράφησης, παρέμειναν αμετάβλητες. Με αυτόν τον τρόπο, η επικάλυψη του ηλεκτρονικά νοθευμένου στρώματος γραφενίου με κάποιο λεπτό στρώμα (στην προκειμένη περίπτωση PMMA), μπορεί να διατηρήσει την ηλεκτρονική νόθευση στο γραφένιο μόνιμα, με αποτέλεσμα να καταστεί δυνατή η χρήση του σε αρκετές ηλεκτρονικές διατάξεις, επιλύοντας τα προβλήματα που υπήρχαν χρησιμοποιώντας αμιγές γραφένιο (χωρίς ηλεκτρονική νόθευση).

Για τα δείγματα του CVD γραφενίου αμέσως μετά την διαδικασία της ηλεκτρονικής νόθευσης, καταφέραμε να αντλήσουμε πληροφορίες σχετικά με την μετατόπιση του επιπέδου Fermi προς την ζώνη σθένους και του υπολογισμού της συγκέντρωσης των φορέων φορτίου (στην προκειμένη περίπτωση φορέων οπών). Με την χρήση των μετρήσεων Raman και χρησιμοποιώντας τις εξαρτήσεις των συχνοτικών θέσεων των κορυφών G και 2D του γραφενίου λόγω της αμιγούς μηχανική φόρτιση και της αμιγούς ηλεκτρονικής νόθευσης, διαχωρίσαμε και υπολογίσαμε έμμεσα το ποσοστό του μηχανικού φορτίου και της ηλεκτρονικής νόθευσης που υφίσταται το γραφένιο, αμέσως μετά τη διαδικασία μεταφοράς και της αλληλεπίδρασης του με το υπόστρωμα του Si/SiO₂. Στην συνέχεια για κάθε επίπεδο

αμιγούς ηλεκτρονικής νόθευσης, υπολογίσαμε τη συγκέντρωση των οπών και τη μεταβολή της ενέργειας Fermi προς την ζώνη σθένους. Η ενέργεια Fermi μετά από την διαδικασία της μεταφοράς του CVD γραφενίου και την διαδικασίας της θερμικής ανόπτησης, έχει μεταβληθεί κατά 172meV. Αντίστοιχα, ο αριθμός των φορέων (n_h) υπολογίστηκε $n_h = 0.18 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$. Μετά από την μέγιστη ώρα ηλεκτρονικής νόθευσης του γραφενίου με τους ατμούς του νιτρικού οξέος, η ενέργεια Fermi έχει μεταβληθεί κατά συνολικά 367meV. Ενώ η μέγιστη συγκέντρωση φορέων υπολογίστηκε $\sim n_h = 1.00 \times 10^{13}$.

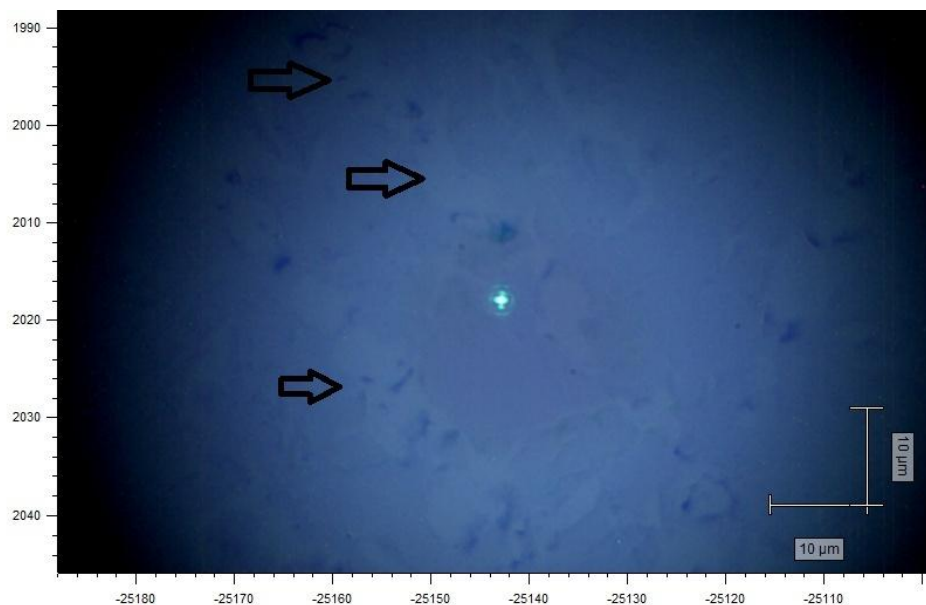
Στη επόμενη ενότητα της παρούσας εργασίας, επαναλάβαμε την διαδικασία της ηλεκτρονικής νόθευσης με ατμούς νιτρικού οξέος σε δείγματα γραφενίου μονού, διπλού και τριπλού στρώματος (1LG, 2LG, 3LG), τα οποία είχαν παρασκευάσει με την μέθοδο της μηχανικής αποφλοίωσης. Αμέσως μετά την έκθεση των στρωμάτων γραφενίου (1LG, 2LG, 3LG) στους ατμούς του νιτρικού οξέος, η συχνотική θέση της κορυφής G αυξήθηκε με ταυτόχρονη μείωση του FWHM(G). Στα τρία στρώματα γραφενίου, η μεταβολή της κορυφής G με την ηλεκτρονική νόθευση φάνηκε να διαφέρει σε σχέση με το μονό και το διπλό στρώματα γραφενίου και είναι ένα ζήτημα το οποίο δεν έχει μελετηθεί στην βιβλιογραφία για τον λόγο ότι η κορυφή 2D είναι διαπλατυσμένη με αποτέλεσμα να μην υπάρχει ακριβή καμπύλη βαθμονόμησης για τον υπολογισμό του μηχανικού φορτίου και της ηλεκτρονικής νόθευσης. Το σημαντικό στην παρούσα εργασία είναι ότι, η ηλεκτρονική νόθευση με ατμούς νιτρικού οξέος, πραγματοποιείται σε δείγμα γραφενίου στο οποίο υπάρχουν συνεχόμενα ένα, δύο και τρία στρώματα γραφενίου έτσι ώστε να είμαστε απόλυτα βέβαιοι πως και τα τρία δείγματα δέχονται ακριβώς την ίδια ποσότητα νόθευσης.

Συγκρίνοντας την διαδικασία της ηλεκτρονικής νόθευσης στο CVD γραφένιο σε σχέση με το γραφένιο (1LG) που έχει παρασκευάσει με την μέθοδο της μηχανικής αποφλοίωσης, παρατηρήσαμε μια παρόμοια μεταβολή της συχνотικής θέσης της κορυφής G (αύξηση της συχνотικής θέσης) με ταυτόχρονη μείωση του FWHM(G). Όμως οι συχνотικές θέσεις αναφοράς των κορυφών G και 2D, πριν την διαδικασίας της ηλεκτρονικής νόθευσης διαφέρουν αρκετά. Στο CVD γραφένιο οι συχνотικές θέσεις των κορυφών G και 2D βρίσκονται σε μεγαλύτερους κυματαριθμούς ($1589.2 \text{cm}^{-1} \pm 1.7 \text{cm}^{-1}$ για την κορυφή G και $2692.7 \text{cm}^{-1} \pm 1.8 \text{cm}^{-1}$ για την κορυφή 2D) από τις αντίστοιχες του γραφενίου (1LG) το οποίο έχει παρασκευάσει με την μέθοδο της μηχανικής αποφλοίωσης ($1581.2 \text{cm}^{-1} \pm 0.7 \text{cm}^{-1}$ για την κορυφή G και $2680.2 \text{cm}^{-1} \pm 0.5 \text{cm}^{-1}$ για την κορυφή 2D), οι οποίες (μέσες τιμές) βρίσκονται πολύ κοντά στις τιμές του γραφενίου το οποίο δεν υφίσταται μηχανικό φορτίο αλλά ούτε ηλεκτρονική νόθευση από το υπόστρωμα. Στο CVD γραφένιο, η υπαρξη μηχανικής φόρτισης και φορέων φορτίου (ηλεκτρονική νόθευση) λόγω των διαδικασιών μεταφοράς και θερμικής ανόπτησης, έχουν σαν αποτέλεσμα την μετατόπιση των συχνотικών κορυφών G και 2D προς μεγαλύτερους κυματαριθμούς.

Τέλος, με βάση την χαρτογράφηση που πραγματοποιήσαμε για τα τρία στρώματα γραφενίου, παρουσιάστηκαν δυο διακριτές περιοχές με διαφορετική συχνотική μορφολογία, θέση και FWHM της κορυφής 2D. Αυτές οι δύο διαφορετικές διαμορφώσεις της κορυφής 2D για τα τρία στρώματα γραφενίου, οφείλονται στους δύο διαφορετικούς τρόπους στοιβαξης των στρωμάτων γραφενίου (ABA και ABC). Για τα τρία στρώματα γραφενίου με στοιβαξη ABA η μέση τιμή για την κορυφή 2D αντιστοιχεί στους $2705.5 \text{cm}^{-1} \pm 0.4 \text{cm}^{-1}$ κυματαριθμούς ενώ το $\text{FWHM}_{\text{ABA}}(2D)$ στους $56.1 \text{cm}^{-1} \pm 0.3 \text{cm}^{-1}$. Αντίστοιχα για τα τρία στρώματα γραφενίου με στοιβαξη ABC η μέση τιμή για την κορυφή 2D αντιστοιχεί στους $2700.7 \text{cm}^{-1} \pm 0.5 \text{cm}^{-1}$ κυματαριθμούς ενώ το FWHM_{ABC} στους $62.6 \text{cm}^{-1} \pm 0.6 \text{cm}^{-1}$. Όπως παρατηρείται, το FWHM της κορυφής 2D για τα τρία στρώματα γραφενίου, είναι δυνατόν να αποτελέσει έναν εύκολο τρόπο διαχωρισμού των δύο διαφορετικών διαμορφώσεων στοιβαξης, πέρα από την διαφορετική φασματική μορφολογία της. Διαφορές μικρότερης έκτασης παρατηρούνται και στην φασματική θέση και στο FWHM της κορυφής G, ανάλογα με τον τρόπο επιστοιβαξης και τον αριθμό των στρωμάτων του γραφενίου. Αμέσως μετά από μία ώρα έκθεσης του δείγματος στους ατμούς νιτρικού οξέος, η συχνотική θέση της κορυφής 2D του τριπλού στρώματος γραφενίου με στοιβαξη ABC έχει την ίδια τιμή εκείνη για τα τρία στρώματα γραφενίου με στοιβαξη ABA. Επιπλέον, το FWHM_{ABC} μειώνεται από τους $62.6 \text{cm}^{-1} \pm 0.6 \text{cm}^{-1}$ κυματαριθμούς στους $59.6 \pm 0.9 \text{cm}^{-1}$ πλησιάζοντας την τιμή του FWHM_{ABA} ($56.6 \text{cm}^{-1} \pm 0.6 \text{cm}^{-1}$). Παρατηρείται δηλαδή μια ξεκάθαρη μετάβαση από την ABC επιστοιβαξη στην ABA. Μετά από δύο ώρες συνολικής ηλεκτρονικής νόθευσης, ο μέσος όρος της συχνотικής θέσης της κορυφής 2D και του $\text{FWHM}(2D)$ για τους δύο διαφορετικούς τρόπους επιστοιβαξης είναι ακριβώς ο ίδιος. Δηλαδή,

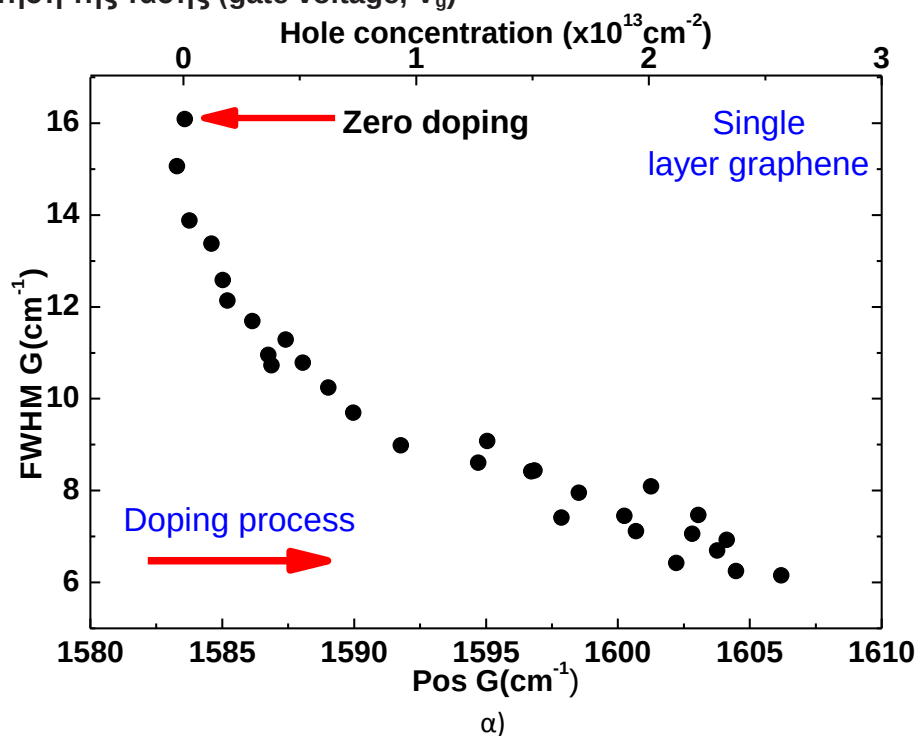
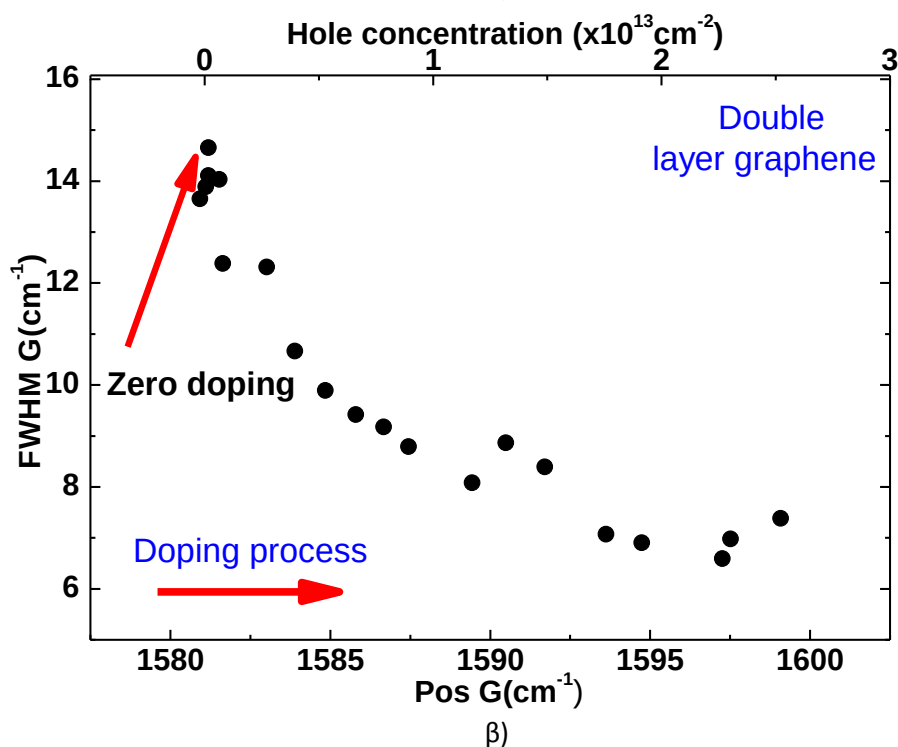
παρατηρήθηκε μια πλήρης μετάβαση της στοίβαξης των τριών στρωμάτων από ABC σε ABA. Επιβεβαίωση αυτής της μετάβασης αποτελεί η μορφολογία της κορυφής 2D (Παράρτημα Π4), η οποία μετά το πέρας δύο ωρών ηλεκτρονικής νόθευσης με ατμούς νιτρικού οξέως, έχει ακριβώς τα ίδια φασματικά χαρακτηριστικά με εκείνη του τριπλού στρώματος με στοίβαξη ABA. Επίσης παρατηρήσαμε μια επέκταση του τρίτου στρώματος στο διπλό στρώμα γραφενίου. Η μετακίνηση του τρίτου στρώματος γραφενίου στους δύο άξονες X και Y δεν είναι η ίδια. Στον άξονα τον X το τριπλό στρώμα γραφενίου μετακινήθηκε κατά $\sim 3.5 \mu\text{m}$ ενώ στον άξονα Y κατά $\sim 1 \mu\text{m}$. Η συνολική μετατόπιση του τρίτου στρώματος γραφενίου κατά $1 \mu\text{m}$, είναι πιθανόν να οφείλεται στην μετατόπιση των αναδιπλώσεων ("ξεδίπλωμα" των αναδιπλώσεων) που υπάρχουν στα όρια των περιοχών του τριπλού στρώματος γραφενίου με στοίβαξη ABC και ABA. Καθώς μετακινείται η αναδίπλωση προς το τριπλό στρώμα του γραφενίου με στοίβαξη ABC μετατρέποντας το σε ABA, εκτίνεται και η συνολική έκταση του τριπλού στρώματος του γραφενίου. Βέβαια ο μηχανισμός μετατροπής της επιστοίβαξης του τριπλού στρώματος γραφενίου χρειάζεται περαιτέρω διεργασία, όμως ξεπερνάει τα όρια της παρούσης εργασίας

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1: Δείγμα CVD γραφενίου μετά από τέσσερις ώρες ηλεκτρονικής νόθευσης



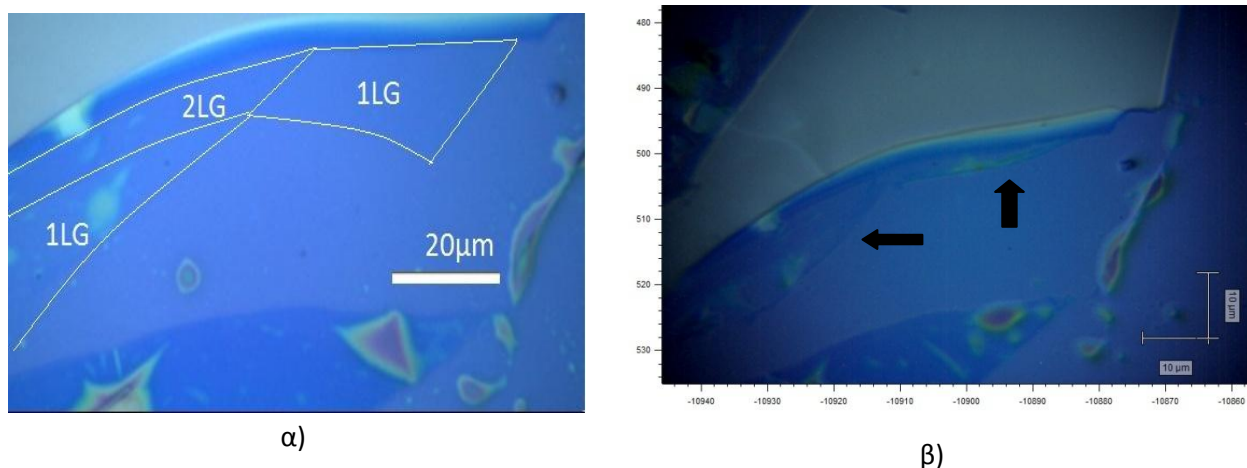
Σχήμα Π.1. Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου δείγματος CVD γραφενίου μετά από συνολικά τέσσερις ώρες ηλεκτρονικής νόθευσης. Το αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας ήταν η δημιουργία αναδιπλώσεων και ρωγμών (ατελειών) στο δείγμα (όπως υποδεικνύονται με μαύρα βέλη).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2: Διάγραμμα Pos(G) με FWHM(G) για ένα και δύο στρώματα γραφενίου σαν συνάρτηση της τάσης (gate voltage, V_g)

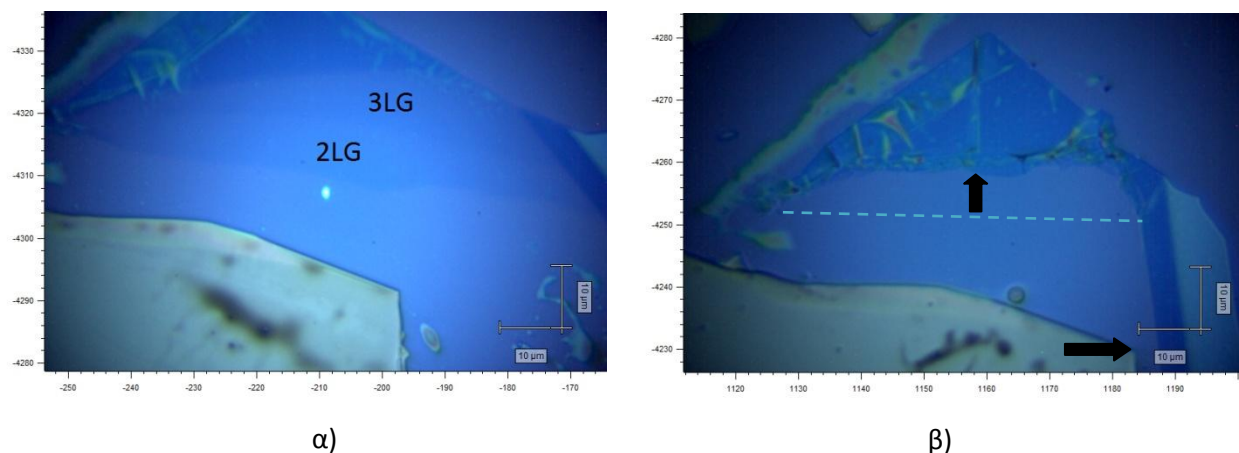


Σχήμα Π.2.1. Η συχνотική θέση της κορυφής G σαν συνάρτηση του FWHM σε πειράματα ελεγχόμενης ηλεκτρονικής νόθευσης για ένα και δύο στρώματα γραφενίου. Η θέση της κορυφής G μεταβάλλεται σε μεγαλύτερους κυματαριθμούς με μια ταυτόχρονη μείωση του FWHM, καθώς αυξάνονται οι φορείς φορτίου

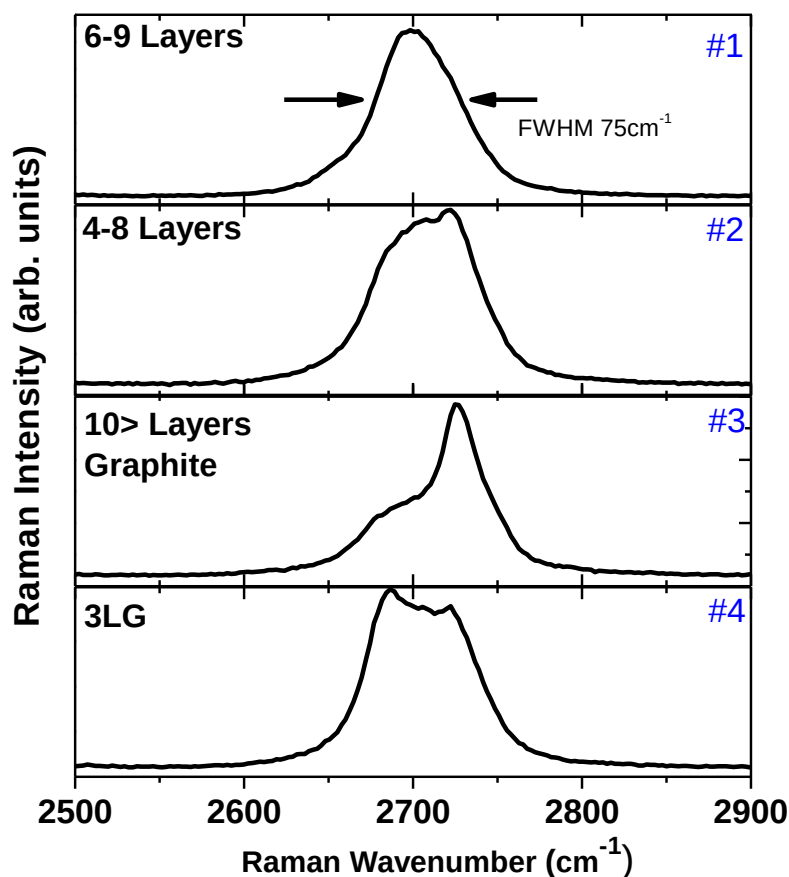
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3: Δείγμα γραφενίου διαφορετικών στρωμάτων το οποίο έχει παραχθεί με την διαδικασία της μηχανικής αποφλοίωσης μετά από τρεις ώρες ηλεκτρονικής νόθευσης



Σχήμα Π.3.1. Οπτική μορφολογία της μεμβράνης ενός και δύο στρωμάτων γραφενίου πάνω σε υπόστρωμα Si/SiO₂ α) πριν και β) μετά από συνολικά τρεις ώρες ηλεκτρονικής νόθευσης με ατμούς νιτρικού οξέος. Μετά από τρεις ώρες ηλεκτρονικής νόθευσης, τα στρώματα του γραφενίου, αναδιπλώθηκαν με αποτέλεσμα την μετακίνηση τους προς την περιοχή του γραφίτη και τον σχηματισμό περισσότερων στρωμάτων γραφενίου, λόγω των αναδιπλώσεων.

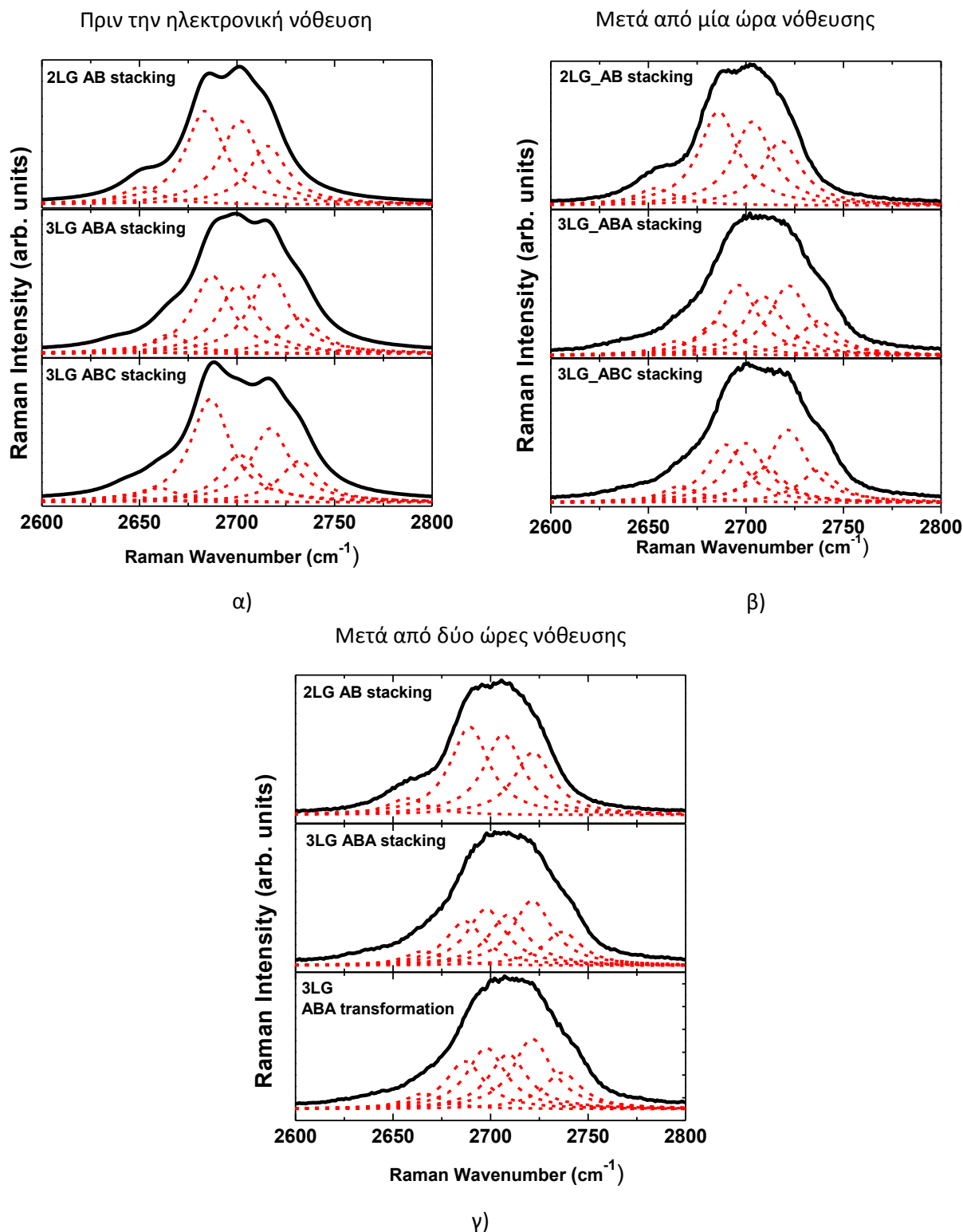


Σχήμα Π.3.2 Οπτική μορφολογία της μεμβράνης δύο και τριών στρωμάτων γραφενίου πάνω σε υπόστρωμα Si/SiO₂ α) πριν και β) μετά από συνολικά τρεις ώρες ηλεκτρονικής νόθευσης με ατμούς νιτρικού οξέος. Μετά από τρεις ώρες ηλεκτρονικής νόθευσης, στα δύο και στα τρία στρώματα γραφενίου, άρχισαν να δημιουργούνται αναδιπλώσεις, σχηματίζοντας περισσότερα στρώματα γραφενίου (τέσσερα και άνω), με τελικό αποτέλεσμα την ολική μετακίνηση της μεμβράνης προς τα πάνω. Επίσης υπάρχει μια εμφανή μετακίνηση του γραφίτη από την αρχική του θέση.



Σχήμα Π.3.3. Φάσματα Raman της κορυφής 2D της μεμβράνης του γραφενίου δύο και τριών στρωμάτων αμέσως μετά από τρεις ώρες έκθεσης του στους ατμούς του νιτρικού οξέος ($\lambda_{\text{exc}}=514\text{nm}$) όπου φαίνεται ότι, η μορφολογία της κορυφής 2D είναι διαφορετική σε σχέση με εκείνη των δύο και τριών στρωμάτων γραφενίου. Τα φασματικά χαρακτηριστικά της κορυφής 2D σε αρκετά σημεία είναι τα ίδια σε σχέση με εκείνα του γραφίτη (#3) που σημαίνει ότι σε εκείνη την περιοχή έχουμε παραπάνω από δέκα στρώματα γραφενίου. Σε άλλα σημεία της μεμβράνης η κορυφή 2D χαρακτηρίζεται από μια πλατιά μονή λορεντζιανή κορυφή (#1) με αρκετά μεγάλο FWHM $\sim 75\text{cm}^{-1}$ η οποία δεν αντιστοιχεί σε ένα στρώμα γραφενίου διότι όπως είναι γνωστό το FWHM της κορυφής 2D για το ένα στρώμα γραφενίου είναι περίπου $\sim 24\text{cm}^{-1}$, άρα το φάσμα της 2D κορυφής αντιπροσωπεύει περισσότερα από τρία στρώματα γραφενίου (6-9) ενώ μετρήσεις σε άλλη περιοχή δείχνουν την παρουσία 4-8 στρωμάτων (#2). Η μορφολογία της κορυφής 2D σε αυτήν την περίπτωση (#2) ταιριάζει περισσότερο σε εκείνη των τεσσάρων στρωμάτων γραφενίου.

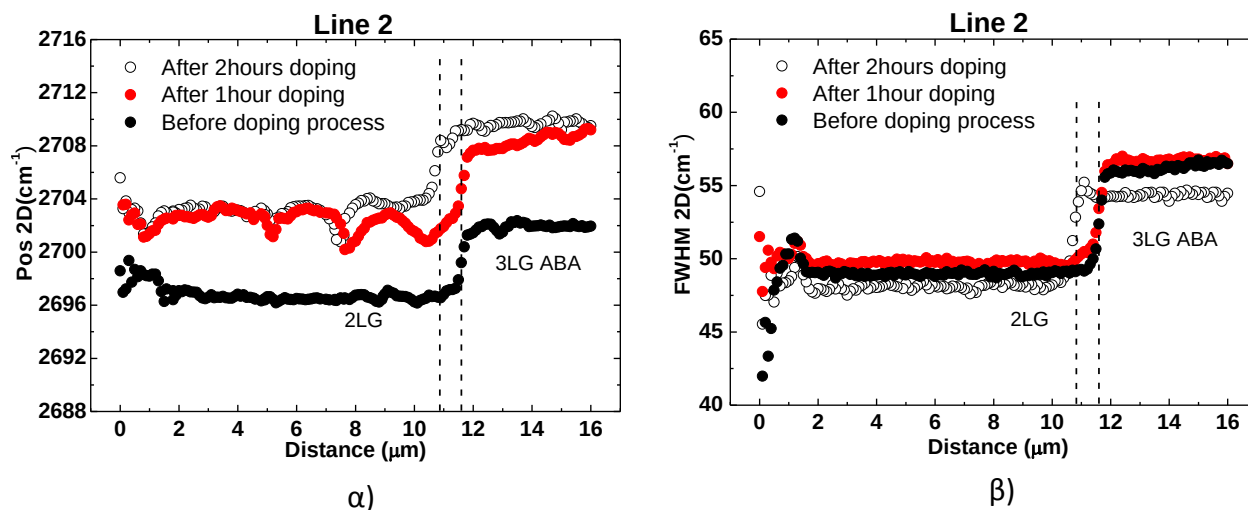
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4: Φάσματα Raman της κορυφής 2D του διπλού και τριπλού στρώματος γραφενίου πριν και μετά από μια και δύο ώρες ηλεκτρονικής νόθευσης



Σχήμα Π.4.1. Φάσματα Raman της κορυφής 2D του διπλού και του τριπλού στρώματος (με στοίβαξη ABA και ABC) γραφενίου πάνω σε Si/SiO₂, α) πριν και αμέσως μετά από β) μία και β) δύο ώρες έκθεσης του δείγματος σε ατμούς νιτρικού οξέος ($\lambda_{\text{exc}}=514\text{nm}$). Η μορφολογία της κορυφής 2D του τριπλού

στρώματος γραφενίου με στοίβαξη ABC μετασχηματίζεται σε ABA μετά από δύο ώρες έκθεσης στους ατμούς του νιτρικού οξέος.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 5: Η συχνотική θέση και το FWHM της κορυφής 2D σαν συνάρτηση της απόστασης από το σημείο αναφοράς (Si/SiO₂)



Σχήμα Π.5.1.α) Η θέση και β) το FWHM της κορυφής 2D ως συνάρτηση της θέσης των σημείων σάρωσης στην επιφάνεια της μεμβράνης του γραφενίου (2LG-3LG) για την δεύτερη γραμμή (line 2) όπου φαίνεται η μετακίνηση του τρίτου στρώματος (c layer) προς το διπλό στρώμα του γραφενίου κατά ~1μm, μετά από δύο ώρες ηλεκτρονικής νόθευσης με ατμούς νιτρικού οξέος.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Geim, A.K. and K.S. Novoselov, *The rise of graphene*. Nat Mater, 2007. **6**(3): p. 183-191.
2. Geim, A.K., *Graphene: Status and prospects*. Science, 2009. **324**(5934): p. 1530-1534.
3. Fasolino, A., J.H. Los, and M.I. Katsnelson, *Intrinsic ripples in graphene*. Nat Mater, 2007. **6**(11): p. 858-861.
4. Malard, L.M., et al., *Raman spectroscopy in graphene*. Physics Reports, 2009. **473**(5–6): p. 51-87.
5. <http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=graphite>.
6. G.D. R. Saito, M.S.D., *Physical Properties of Carbon Nanotube*, Imperial College Press, 1998.
7. Partoens, B. and F.M. Peeters, *From graphene to graphite: Electronic structure around the K point*. Physical Review B, 2006. **74**(7): p. 075404.
8. Latil, S. and L. Henrard, *Charge Carriers in Few-Layer Graphene Films*. Physical Review Letters, 2006. **97**(3): p. 036803.
9. Katsnelson, M.I., *Graphene: carbon in two dimensions*. Materials Today, 2007. **10**(1–2): p. 20-27.
10. Slonczewski, J.C. and P.R. Weiss, *Band structure of graphite*. Physical Review, 1958. **109**(2): p. 272-279.
11. McClure, J.W., *Diamagnetism of Graphite*. Physical Review, 1956. **104**(3): p. 666-671.
12. Li, X., et al., *Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils*. Science, 2009. **324**(5932): p. 1312-1314.
13. Blake, P., et al., *Making graphene visible*. Applied Physics Letters, 2007. **91**(6).
14. Park, S. and R.S. Ruoff, *Chemical methods for the production of graphenes*. Nat Nano, 2009. **4**(4): p. 217-224.
15. W. S. Hummers et al, J., 1339 (1958).
16. Singh, V., et al., *Graphene based materials: Past, present and future*. Progress in Materials Science, 2011. **56**(8): p. 1178-1271.
17. Gong, J., *Graphene-Synthesis, characterization, properties and applications*. 2011.
18. Castro Neto, A.H., et al., *The electronic properties of graphene*. Reviews of Modern Physics, 2009. **81**(1): p. 109-162.
19. Stankovich, S., et al., *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*. Carbon, 2007. **45**(7): p. 1558-1565.
20. Hernandez, Y., et al., *High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite*. Nature Nanotechnology, 2008. **3**(9): p. 563-568.
21. Sutter, P.W., J.-I. Flege, and E.A. Sutter, *Epitaxial graphene on ruthenium*. Nat Mater, 2008. **7**(5): p. 406-411.
22. Kim, K.S., et al., *Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes*. Nature, 2009. **457**(7230): p. 706-710.
23. Choucair, M., P. Thordarson, and J.A. Stride, *Gram-scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication*. Nat Nano, 2009. **4**(1): p. 30-33.
24. Novoselov, K.S., et al., *Two-dimensional atomic crystals*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2005. **102**(30): p. 10451-10453.
25. Lee, C., et al., *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*. Science, 2008. **321**(5887): p. 385-388.
26. Zhu, Y., et al., *Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications*. Advanced Materials, 2010. **22**(35): p. 3906-3924.
27. Bae, S., et al., *Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes*. Nat Nano, 2010. **5**(8): p. 574-578.

28. Lin, Y.M., et al., *100-GHz transistors from wafer-scale epitaxial graphene*. Science, 2010. **327**(5966): p. 662.
29. Tzalenchuk, A., et al., *Towards a quantum resistance standard based on epitaxial graphene*. Nat Nano, 2010. **5**(3): p. 186-189.
30. R. Feynman, "*There's Plenty of Room at the Bottom*". Annual meeting of American Physical Society, California Institute of Technology (1959).
31. Stankovich, S., et al., *Graphene-based composite materials*. Nature, 2006. **442**(7100): p. 282-286.
32. in "*Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy (Third Edition)*", N.B. Colthup, L.H. Daly, and S.E. Wiberley, Editors. 1990, Academic Press: San Diego. p. 543-547.
33. <http://www.renishaw.com>.
34. Ferrari, A.C., *Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects*. Solid State Communications, 2007. **143**(1-2): p. 47-57.
35. Solin, S.A. and A.K. Ramdas, *Raman Spectrum of Diamond*. Physical Review B, 1970. **1**(4): p. 1687-1698.
36. Wang, Y.y., et al., *Raman Studies of Monolayer Graphene: The Substrate Effect*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(29): p. 10637-10640.
37. Pisana, S., et al., *Breakdown of the adiabatic Born-Oppenheimer approximation in graphene*. Nature Materials, 2007. **6**(3): p. 198-201.
38. Das, A., et al., *Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor*. Nature Nanotechnology, 2008. **3**(4): p. 210-215.
39. Ferrari, A.C. and D.M. Basko, *Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene*. Nat Nano, 2013. **8**(4): p. 235-246.
40. Pimenta, M.A., et al., *Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2007. **9**(11): p. 1276-1290.
41. Klimov, P.V., "*Raman spectroscopy of graphene trilayers with different stacking orders*". University of New Mexico, (2009).
42. Lui, C.H., et al., *Imaging stacking order in few-layer graphene*. Nano Letters, 2011. **11**(1): p. 164-169.
43. <http://www.microscopyu.com/articles/optics/components.html>.
44. M. Young, "*Οπτική και Lasers*". Αθήνα 1986.
45. E. Hecht, "*Optics*". Addison-Wesley, 1998.(3th edition).
46. F. A. Jenkins, H.E.W., (McGraw-Hill)., "*Fundamentals of Optics*". 1957(3th edition).
47. Nair, R.R., et al., *Fine structure constant defines visual transparency of graphene*. Science, 2008. **320**(5881): p. 1308.
48. Ferrari, A.C., et al., *Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers*. Physical Review Letters, 2006. **97**(18): p. 187401.
49. Mohiuddin, T.M.G., et al., *Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Gruneisen parameters, and sample orientation*. Physical Review B, 2009. **79**(20): p. 205433.
50. Binnig, G., C.F. Quate, and C. Gerber, *Atomic Force Microscope*. Physical Review Letters, 1986. **56**(9): p. 930-933.
51. <http://www.matersci.upatras.gr/node/357>.
52. D.Briggs, E.H., London, UK, "*Handbook of X-ray and Ultraviolet photoelectron Spectroscopy*". Eds.Heyden,London, UK, (1977).
53. Dang, Z.M., L. Wang, and L.P. Zhang, *Surface functionalization of multiwalled carbon nanotube with trifluorophenyl*. Journal of Nanomaterials, 2006. **2006**: p. 1-5.
54. G.Ertl, J.K., "*Low Energy Electrons and Surface Chemistry*". (Germany-1985).
55. *Plasma Cleaner Manual*, http://en.wikipedia.org/wiki/Plasma_cleaning.
56. Choi, S.W., et al., *Effect of oxygen plasma treatment on anodic bonding*. Journal of the Korean Physical Society, 2001. **38**(3): p. 207-209.
57. Hossain, M.Z., *Chemistry at the graphene-SiO2 interface*. Applied Physics Letters, 2009. **95**(14).

58. Sen, D., et al., *Tearing Graphene Sheets From Adhesive Substrates Produces Tapered Nanoribbons*. Small, 2010. **6**(10): p. 1108-1116.
59. S.N.M. Bajurietal, *1st National Conference of Electronic Design*. (2005).
60. Frank, O., et al., *Development of a universal stress sensor for graphene and carbon fibres*. Nature Communications, 2011. **2**: p. 255.
61. Pinto, H., et al., *P-type doping of graphene with F4-TCNQ*. Journal of Physics Condensed Matter, 2009. **21**(40).
62. Hsieh, D., et al., *Observation of Time-Reversal-Protected Single-Dirac-Cone Topological*. Physical Review Letters, 2009. **103**(14): p. 146401.
63. Chen, W., et al., *Surface transfer doping of semiconductors*. Progress in Surface Science, 2009. **84**(9-10): p. 279-321.
64. Oostinga, J.B., et al., *Gate-induced insulating state in bilayer graphene devices*. Nature Materials, 2008. **7**(2): p. 151-157.
65. Farmer, D.B., et al., *Chemical Doping and Electron–Hole Conduction Asymmetry in Graphene Devices*. Nano Letters, 2008. **9**(1): p. 388-392.
66. Beidou Guo, L.F., Baohong Zhang, Jian Ru Gong *Graphene Doping: A Review* ., Insicences J. , 2011. **1**(2).
67. Novoselov, K.S., et al., *Electronic properties of graphene*. physica status solidi (b), 2007. **244**(11): p. 4106-4111.
68. Ci, L., et al., *Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains*. Nat Mater, 2010. **9**(5): p. 430-435.
69. Kotakoski, J., et al., *B and N ion implantation into carbon nanotubes: Insight from atomistic simulations*. Physical Review B, 2005. **71**(20): p. 205408.
70. Panchakarla, L.S., et al., *Synthesis, Structure, and Properties of Boron- and Nitrogen-Doped Graphene*. Advanced Materials, 2009. **21**(46): p. 4726-4730.
71. Wei, D., et al., *Synthesis of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and Its Electrical Properties*. Nano Letters, 2009. **9**(5): p. 1752-1758.
72. Guo, B., et al., *Controllable N-Doping of Graphene*. Nano Letters, 2010. **10**(12): p. 4975-4980.
73. Schedin, F., et al., *Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene*. Nat Mater, 2007. **6**(9): p. 652-655.
74. Hsieh, D., et al., *A tunable topological insulator in the spin helical Dirac transport regime*. Nature, 2009. **460**(7259): p. 1101-1105.
75. Chen, W., et al., *Surface transfer doping of semiconductors*. Progress in Surface Science, 2009. **84**(9-10): p. 279-321.
76. Oostinga, J.B., et al., *Gate-induced insulating state in bilayer graphene devices*. Nat Mater, 2008. **7**(2): p. 151-157.
77. Coletti, C., et al., *Charge neutrality and band-gap tuning of epitaxial graphene on SiC by molecular doping*. Physical Review B, 2010. **81**(23): p. 235401.
78. Dong, X., et al., *Doping Single-Layer Graphene with Aromatic Molecules*. Small, 2009. **5**(12): p. 1422-1426.
79. Chen, F., et al., *Electrochemical Gate-Controlled Charge Transport in Graphene in Ionic Liquid and Aqueous Solution*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(29): p. 9908-9909.
80. Ahn, C.H., et al., *Electrostatic modification of novel materials*. Reviews of Modern Physics, 2006. **78**(4): p. 1185-1212.
81. Young, A.F. and P. Kim, *Quantum interference and Klein tunnelling in graphene heterojunctions*. Nat Phys, 2009. **5**(3): p. 222-226.
82. Bahat-Treidel, O., et al., *Klein Tunneling in Deformed Honeycomb Lattices*. Physical Review Letters, 2010. **104**(6): p. 063901.
83. Pisana, S., et al., *Breakdown of the adiabatic Born-Oppenheimer approximation in graphene*. Nat Mater, 2007. **6**(3): p. 198-201.

84. Romero, H.E., et al., *n-Type Behavior of Graphene Supported on Si/SiO₂ Substrates*. ACS Nano, 2008. **2**(10): p. 2037-2044.
85. Sojoudi, H., et al., *Impact of post-growth thermal annealing and environmental exposure on the unintentional doping of CVD graphene films*. Journal of Vacuum Science & Technology B, 2012. **30**(4): p. 041213.
86. Cheng, Z., et al., *Toward Intrinsic Graphene Surfaces: A Systematic Study on Thermal Annealing and Wet-Chemical Treatment of SiO₂-Supported Graphene Devices*. Nano Letters, 2011. **11**(2): p. 767-771.
87. Liu, L., et al., *Graphene Oxidation: Thickness-Dependent Etching and Strong Chemical Doping*. Nano Letters, 2008. **8**(7): p. 1965-1970.
88. Yamamoto, M., et al., *Charge Inhomogeneity Determines Oxidative Reactivity of Graphene on Substrates*. ACS Nano, 2012. **6**(9): p. 8335-8341.
89. Nourbakhsh, A., et al., *Tuning the Fermi Level of SiO₂-Supported Single-Layer Graphene by Thermal Annealing*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(15): p. 6894-6900.
90. Crowther, A.C., et al., *Strong Charge-Transfer Doping of 1 to 10 Layer Graphene by NO₂*. ACS Nano, 2012. **6**(2): p. 1865-1875.
91. Howard, C.A., M.P.M. Dean, and F. Withers, *Phonons in potassium-doped graphene: The effects of electron-phonon interactions, dimensionality, and adatom ordering*. Physical Review B, 2011. **84**(24): p. 241404.
92. Parret, R., et al., *In Situ Raman Probing of Graphene over a Broad Doping Range upon Rubidium Vapor Exposure*. ACS Nano, 2013. **7**(1): p. 165-173.
93. Armas, L.E.G., et al., *Graphene modification with gold nanoparticles using the gas aggregation technique*. Diamond and Related Materials, 2012. **23**(0): p. 18-22.
94. Nguyen, K.T., A. Gaur, and M. Shim, *Fano Lineshape and Phonon Softening in Single Isolated Metallic Carbon Nanotubes*. Physical Review Letters, 2007. **98**(14): p. 145504.
95. Das, A., et al., *Doping in Carbon Nanotubes Probed by Raman and Transport Measurements*. Physical Review Letters, 2007. **99**(13): p. 136803.
96. Lu, C., et al., *Polymer Electrolyte-Gated Carbon Nanotube Field-Effect Transistor*. Nano Letters, 2004. **4**(4): p. 623-627.
97. Das, A., et al., *Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor*. Nat Nano, 2008. **3**(4): p. 210-215.
98. Yan, J., et al., *Electric Field Effect Tuning of Electron-Phonon Coupling in Graphene*. Physical Review Letters, 2007. **98**(16): p. 166802.
99. Piscanec, S., et al., *Kohn Anomalies and Electron-Phonon Interactions in Graphite*. Physical Review Letters, 2004. **93**(18): p. 185503.
100. Piscanec, S., et al., *Optical phonons in carbon nanotubes: Kohn anomalies, Peierls distortions, and dynamic effects*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 2007. **75**(3).
101. Gupta, A., et al., *Raman Scattering from High-Frequency Phonons in Supported n-Graphene Layer Films*. Nano Letters, 2006. **6**(12): p. 2667-2673.
102. Graf, D., et al., *Spatially Resolved Raman Spectroscopy of Single- and Few-Layer Graphene*. Nano Letters, 2007. **7**(2): p. 238-242.
103. Lazzeri, M. and F. Mauri, *Nonadiabatic Kohn Anomaly in a Doped Graphene Monolayer*. Physical Review Letters, 2006. **97**(26): p. 266407.
104. Pietronero, L. and S. Strässler, *Bond-Length Change as a Tool to Determine Charge Transfer and Electron-Phonon Coupling in Graphite Intercalation Compounds*. Physical Review Letters, 1981. **47**(8): p. 593-596.
105. Chen, Y.P. and Q. Yu, *Nanomaterials: Graphene rolls off the press*. Nat Nano, 2010. **5**(8): p. 559-560.
106. Frank, O., et al., *Interaction between graphene and copper substrate: The role of lattice orientation*. Carbon, 2014. **68**(0): p. 440-451.

107. Wu, Y., et al., *Crystal Structure Evolution of Individual Graphene Islands During CVD Growth on Copper Foil*. Advanced Materials, 2013. **25**(46): p. 6744-6751.
108. Das, A., et al., *Phonon renormalization in doped bilayer graphene*. Physical Review B, 2009. **79**(15): p. 155417.
109. Tsoukleri, G., et al., *Subjecting a Graphene Monolayer to Tension and Compression*. Small, 2009. **5**(21): p. 2397-2402.
110. Frank, O., et al., *Compression Behavior of Single-Layer Graphenes*. ACS Nano, 2010. **4**(6): p. 3131-3138.
111. Frank, O., et al., *Development of a universal stress sensor for graphene and carbon fibres*. Nat Commun, 2011. **2**: p. 255.
112. Tsen, A.W., et al., *Polycrystallinity and stacking in CVD graphene*. Accounts of Chemical Research, 2013. **46**(10): p. 2286-2296.
113. Ding, F., et al., *Stretchable Graphene: A Close Look at Fundamental Parameters through Biaxial Straining*. Nano Letters, 2010. **10**(9): p. 3453-3458.
114. Zabel, J., et al., *Raman Spectroscopy of Graphene and Bilayer under Biaxial Strain: Bubbles and Balloons*. Nano Letters, 2012. **12**(2): p. 617-621.
115. Lee, W.H., et al., *Simultaneous Transfer and Doping of CVD-Grown Graphene by Fluoropolymer for Transparent Conductive Films on Plastic*. ACS Nano, 2012. **6**(2): p. 1284-1290.
116. Lv, R. and M. Terrones, *Towards new graphene materials: Doped graphene sheets and nanoribbons*. Materials Letters, 2012. **78**(0): p. 209-218.
117. Sangchul, L., et al., *Flexible organic solar cells composed of P3HT:PCBM using chemically doped graphene electrodes*. Nanotechnology, 2012. **23**(34): p. 344013.
118. Park, S., et al., *P-Type doping of epitaxial graphene by p-tert-butylcalix[4]arene*. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2010. **31**(10): p. 2809-2812.
119. Siokou, A., et al., *Surface refinement and electronic properties of graphene layers grown on copper substrate: An XPS, UPS and EELS study*. Applied Surface Science, 2011. **257**(23): p. 9785-9790.
120. Liu, H., Y. Liu, and D. Zhu, *Chemical doping of graphene*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(10): p. 3335-3345.
121. Berciaud, S., et al., *Probing the Intrinsic properties of exfoliated graphene: Raman spectroscopy of free-standing monolayers*. Nano Letters, 2009. **9**(1): p. 346-352.
122. Mohiuddin, T.M.G., et al., *Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, G' Raman parameters, and sample orientation*. Physical Review B, 2009. **79**(20): p. 205433.
123. Haering, R.R., *BAND STRUCTURE OF RHOMBOHEDRAL GRAPHITE*. Canadian Journal of Physics, 1958. **36**(3): p. 352-362.
124. Ohta, T., et al., *Controlling the electronic structure of bilayer graphene*. Science, 2006. **313**(5789): p. 951-954.
125. Zhang, W. and L.-J. Li, *Observation of Phonon Anomaly at the Armchair Edge of Single-Layer Graphene in Air*. ACS Nano, 2011. **5**(4): p. 3347-3353.
126. Wu, Y., et al., *High-frequency, scaled graphene transistors on diamond-like carbon*. Nature, 2011. **472**(7341): p. 74-78.
127. Eda, G., G. Fanchini, and M. Chhowalla, *Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material*. Nat Nano, 2008. **3**(5): p. 270-274.
128. Mak, K.F., J. Shan, and T.F. Heinz, *Electronic Structure of Few-Layer Graphene: Experimental Demonstration of Strong Dependence on Stacking Sequence*. Physical Review Letters, 2010. **104**(17): p. 176404.
129. Craciun, M.F., et al., *Trilayer graphene is a semimetal with a gate-tunable band overlap*. Nat Nano, 2009. **4**(6): p. 383-388.

130. Lui, C.H., et al., *Observation of an electrically tunable band gap in trilayer graphene*. Nat Phys, 2011. **7**(12): p. 944-947.
131. Grüneis, A., et al., *Tight-binding description of the quasiparticle dispersion of graphite and few-layer graphene*. Physical Review B, 2008. **78**(20): p. 205425.
132. Zhang, L., et al., *The experimental observation of quantum Hall effect of $l=3$ chiral quasiparticles in trilayer graphene*. Nature Physics, 2011.
133. Cousins, C.S.G., *Elasticity of carbon allotropes. IV. Rhombohedral graphite: Elasticity, zone-center optic modes, and phase transformation using transferred Keating parameters*. Physical Review B, 2003. **67**(2): p. 024110.
134. Charlier, J.C., X. Gonze, and J.P. Michenaud, *First-principles study of the stacking effect on the electronic properties of graphite(s)*. Carbon, 1994. **32**(2): p. 289-299.
135. Aoki, M. and H. Amawashi, *Dependence of band structures on stacking and field in layered graphene*. Solid State Communications, 2007. **142**(3): p. 123-127.
136. Zhang, W., et al., *Molecular adsorption induces the transformation of rhombohedral- to Bernal-stacking order in trilayer graphene*. Nat Commun, 2013. **4**.
137. Wang, B., Y. Puzyrev, and S.T. Pantelides, *Strain enhanced defect reactivity at grain boundaries in polycrystalline graphene*. Carbon, 2011. **49**(12): p. 3983-3988.