



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΗΛΕΚΤΡΟΟΠΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Οπτοηλεκτρονικές Ιδιότητες Transistor Επίδρασης Πεδίου από Γραφένιο

Διπλωματική Εργασία

Μάρκος Ε. Κοκαβέσης

Επιβλέπων Ε.Μ.Π.: Δημήτριος Τσαμάκης
Καθηγητής
Επιβλέπων Ε.ΚΕ.Φ.Ε: Παναγιώτης Δημητράκης

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2016



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΗΛΕΚΤΡΟΟΠΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ



Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ
ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΝΑΝΟΕΠΙΣΤΙΜΗΣ ΚΑΙ
ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

Οπτοηλεκτρονικές Ιδιότητες Transistor Επίδρασης Πεδίου από Γραφένιο.

Διπλωματική Εργασία

Μάρκος Ε. Κοκαβέσης

Επιβλέπων : Δημήτριος Τσαμάκης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 30^η Σεπτεμβρίου 2016

.....
Δημήτριος Τσαμάκης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....
Παναγιώτης Δημητράκης
Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος

.....
Ιωάννης Ξανθάκης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2016

.....

Μάρκος Ε. Κοκαβέσης

Διπλωματούχος Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών Ε.Μ.Π.

Copyright © Μάρκος Κοκαβέσης, 2016

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

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

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

*Στην μνήμη του πατέρα μου,
Ευρύλαχου.*

Ευχαριστίες

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Δημήτριο Τσαμάκη για την ευκαιρία που μου έδωσε να φέρω εις πέρας την διπλωματική μου εργασία στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Εθνικού Κέντρου Ερευνών και Φυσικών Επιστημών 'Δημόκριτος'. Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα μου στο ΕΚΕΦΕ, Δρ. Παναγιώτη Δημητράκη, για την συνεχή βοήθεια του, την ενασχολησή του με την διπλωματική μου καθώς και τις συμβουλές του κατά την συγγραφή και την επεξεργασία των μετρήσεων. Ακόμη, από το ΕΚΕΦΕ 'Δημόκριτος', οφείλω να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Παναγιώτη Καρακόλη για την επίλυση αποριών και τεχνικών δυσκολιών που παρουσιάστηκαν.

Πέρα από τα παραπάνω άτομα που βοήθησαν στην εκπόνηση της διπλωματικής θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους μου, Φίλιππο Γοζαδίνο, Γιώργο Γεωργικόπουλο, Βασίλη Καλύβα, Αναστασία Τσαλικίδου, Πολύκαρπο Κόσσυφα, Παναγιώτη Γαλάνη και Γιώργο Μπόσιο, που πορευθήκαμε μαζί κατά την διάρκεια των σπουδών μας και δημιουργήσαμε όμορφες αναμνήσεις.

Τέλος, δεν θα μπορούσα να ξεχάσω την μητέρα μου και τα αδέρφια μου για την διαρκή στήριξη και εμπιστοσύνη που μου έδειξαν καθ' όλα αυτά τα χρόνια και θα μου δείχνουν για όλα τα υπόλοιπα. Συγκεκριμένα, η μητέρα μου Σοφία και η αδερφή μου Κυριακή είναι υπεύθυνες για ότι έχω καταφέρει μέχρι σήμερα και ότι θα έρθει στο μέλλον αφού αποτελούν πάντοτε το κίνητρο μου στην ζωή και τον κύριο λόγο που ξεπερνάω κάθε δυσκολία. *Σας ευχαριστώ που στέκεστε πάντα δίπλα μου σαν βράχοι, σας ευχαριστώ για όλα όσα θυσιάσατε για εμένα, σας ευχαριστώ επειδή είστε πάντα εκεί όση απόσταση και να μας χωρίζει, σας ευχαριστώ απλά επειδή είστε εσείς!*

Περίληψη

Στόχος της παρούσας διπλωματικής αποτέλεσε η μελέτη των Field Effect Transistor Γραφενίου με back gate (ηλεκτρόδιο πύλης στο υπόστρωμα). Συγκεκριμένα σχεδιάστηκε μάσκα λιθογραφίας για τα GFET, εν συνεχεία ακολούθησε η κατασκευή αυτών στον καθαρό χώρο του Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας. Στο επόμενο βήμα οι διατάξεις των GFET χαρακτηρίστηκαν ηλεκτρικά και εξήχθησαν οι καμπύλες λειτουργίας τους. Τέλος, οι διατάξεις υποβλήθηκαν σε έκθεση ακτινοβολίας διάφορων μηκών κύματος (ορατού και υπέρυθρου φωτός) με σκοπό την εξέταση της μεταβολής των χαρακτηριστικών καμπυλών λειτουργίας τους. Οι μεταβολές αυτές παρουσιάζονται συναρτήσει του μήκους κύματος της ακτινοβολίας και προσδίδουν στα GFET ιδιότητες φωτοανιχνευτή.

Λέξεις Κλειδιά

Γραφένιο, Field Effect Transistor Γραφενίου (GFET), Μεταφορά Γραφενίου, Μεταλλική Επαφή, Πλατίνα, Αντίσταση Επαφής, Μάσκα Λιθογραφίας, Φωτοανιχνευτής, Φωτορεύματα, Ακτινοβολία LED, Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός, Σημείο Dirac, Μεταβολή Σημείου Dirac.

Abstract

Purpose of this diploma thesis was the research of back gated Graphene Field Effect Transistors, where the substrate acts as a gate electrode. First step was the design of the lithography mask and then the fabrication process that took place at the clean room of the Institute for Nanoscience and Nanoelectronics. Second step was the electrical characterization of the devices, which led to the obtainment of the characteristic curves. Last step was the exposure of the fabricated GFETs to LED radiation of different wavelengths (visible and infrared light) in order to examine the change of their characteristics. Those changes are presented in comparison to the radiation wavelength and give the GFETs photodetector capabilities.

Keywords

Graphene, Graphene Field Effect Transistor (GFET), Graphene Transfer, Metallic Contact, Platinum, Contact Resistance, Lithography Mask, Photodetector, Photocurrents, LED Radiation, Electrical Characterization, Dirac Point, Dirac Point Shift.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	1
Περίληψη	3
Abstract	5
Περιεχόμενα	7
Κατάλογος Εικόνων	11
Κατάλογος Πινάκων	14
Κεφάλαιο 1^ο : Εισαγωγή	16
1.1 Ιστορική Ανασκόπηση	16
1.2 Γραφένιο	17
1.2.1 Κρυσταλλική Δομή (Honeycomb Lattice)	17
1.3 Ιδιότητες του Γραφενίου	18
1.3.1 Ηλεκτρονικές	19
1.3.2 Οπτοηλεκτρονικές	21
1.3.3 Μηχανικές	22
1.3.4 Θερμικές	23
1.4 Τρόποι Σύνθεσης Γραφενίου	24
1.4.1 Μηχανική Διάσπαση (Mechanical Cleavage)	24
1.4.2 Επιταξιακή Ανάπτυξη σε Κενό (Vacuum Epitaxial Growth Technique)	25
1.4.3 Χημική Εναπόθεση Ατμών (Chemical Vapor Deposition CVD)	26
Κεφάλαιο 2^ο : Μικροηλεκτρονικές Συσκευές Γραφενίου	29
2.1 Εφαρμογές Γραφενίου	29
2.2 Μεταφορά Γραφενίου	30
2.3 Επαφή μετάλλου Γραφενίου	30
2.3.1 Προσδιορισμός τύπου νόθευσης	31
2.3.2 Μοντελοποίηση επιδράσεων μεταλλικής επαφής σε Field Effect Transistor Γραφενίου (GFET)	34

2.4	Field Effect Transistor Γραφενίου	37
2.4.1	Βασικά χαρακτηριστικά μεγέθη MOSFET	37
2.4.2	Αρχιτεκτονικές Field Effect Transistor Γραφενίου και Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός	39
2.5	Field Effect Transistor Γραφενίου ως Φωτοανιχνευτές	41

Κεφάλαιο 3^ο : Παραγωγή Field Effect Transistor Γραφενίου

3.1	Σχεδιασμός Μάσκας Λιθογραφίας E-Beam	42
3.2	Προετοιμασία Δισκιδίου Πυριτίου	44
3.3	Μεταφορά Γραφενίου από το Υπόστρωμα Χαλκού στο Δισκίδιο Πυριτίου	45
3.4	Λιθογραφία E-Beam για την δημιουργία των καναλιών Γραφενίου και διαδικασία τοποθέτησης επαφών πλατίνας	46

Κεφάλαιο 4^ο : Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός των FET Γραφενίου και μελέτη φωτορευμάτων υπό την επίδραση ακτινοβολίας διαφορετικών μηκών κύματος

4.1	Παρουσίαση Μεθοδολογίας Μετρήσεων και Οργάνων	49
4.2	Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός FET Γραφενίου	52
4.2.1	Ηλεκτροστατική νόθευση Γραφενίου	55
4.2.2	Προσδιορισμός Αντίστασης Επαφής Πλατίνας-Γραφενίου	56
4.2.3	Προσδιορισμός Αγωγιμότητας και Κινητικότητας	58
4.3	Πειραματική Μελέτη Οπτοηλεκτρονικών Ιδιοτήτων FET Γραφενίου	61
4.3.1	Πειραματικός προσδιορισμός μήκους κύματος των Light Emitting Diodes (LED)	62
4.3.2	Παρουσίαση και Σχολιασμός Μετρήσεων Ηλεκτρικού Χαρακτηρισμού υπό ακτινοβολία	64
4.3.3	Μεταβολή Ρεύματος Καναλιού Συναρτήσεως	

του μήκους κύματος	67
Κεφάλαιο 5° : Συμπεράσματα	75
5.1 Συμπεράσματα	75
Βιβλιογραφία	77

Κατάλογος Σχημάτων

Εικόνα 1.1:	Εξαγωνικό πλέγμα Γραφενίου.	17
Εικόνα 1.2:	Εξαγωνικό πλέγμα Γραφενίου και η πρώτη ζώνη Brillouin αυτού.	18
Εικόνα 1.3:	Ενεργειακό διάγραμμα Γραφενίου.	19
Εικόνα 1.4:	Ενεργειακή Διασπορά σύμφωνα με το tight-binding μοντέλο.	20
Εικόνα 1.5:	Οπτική διαπερατότητα Γραφενίου.	21
Εικόνα 1.6:	Κυψελίδα Γραφενίου με σημειωμένα τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της.	22
Εικόνα 1.7:	Ειδική θερμότητα Γραφίτη.	24
Εικόνα 1.8:	Η τεχνική της μηχανικής διάσπασης.	25
Εικόνα 1.9:	Χημική Εναπόθεση Ατμών.	26
Εικόνα 1.10:	Σχηματισμός Γραφενίου στην επιφάνεια του μετάλλου-καταλύτη κατά την μέθοδο CVD.	27
Εικόνα 1.11:	Το Γραφένιο όπως το προμηθευόμαστε από την εταιρία παραγωγής Graphenea.	28
Εικόνα 2.1:	Ενεργειακή δομή μεταλλικών επαφών και Γραφενίου.	32
Εικόνα 2.2:	Σχηματική αναπαράσταση της εξισορρόπησης των στάθμεων Fermi κατά την επαφή μετάλλου-Γραφενίου.	32
Εικόνα 2.3:	Αλλαγή της στάθμης Fermi σε συνάρτηση με την απόσταση d .	33
Εικόνα 2.4:	Υπό μελέτη διάταξη GFET.	35
Εικόνα 2.5:	Γραφικές παραστάσεις $\sigma - V_G$.	35
Εικόνα 2.6:	FET Πυριτίου με κανάλι τύπου n.	38
Εικόνα 2.7:	Ισοδύναμο κύκλωμα μικρού σήματος υψηλών συχνοτήτων και χαρακτηριστική λειτουργίας MOSFET.	38
Εικόνα 2.8:	Αρχιτεκτονικές GFET.	39
Εικόνα 2.9:	Χαρακτηριστικές Λειτουργίας GFET	40
Εικόνα 3.1:	Κυψελίδα Μάσκας FET Γραφενίου	43
Εικόνα 3.2:	Κυψελίδα Μάσκας διατάξεων ηλεκτρολύτη Γραφενίου	44
Εικόνα 3.3:	Άποψη του τελικού δείγματος, που προήλθε από την δεύτερη μάσκα, σε οπτικό μικροσκόπιο.	44
Εικόνα 3.4:	Διαδικασία μεταφοράς Γραφενίου μεταξύ υποστρωμάτων	46
Εικόνα 3.5:	Διαδικασία απομόνωσης καναλιών Γραφενίου και προσθήκη επαφών.	47
Εικόνα 3.6:	Άποψη μέρους του τελικού δείγματος κάτω από οπτικό μικροσκόπιο.	47
Εικόνα 3.6:	Άποψη μέρους του τελικού δείγματος κάτω από μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων.	48
Εικόνα 4.1:	HP418A Semiconductor Parameter Analyzer.	50
Εικόνα 4.2:	Micromanipulator Prober.	50
Εικόνα 4.3:	$I_{DS} - V_{DS}$ μικρής διάταξης.	53
Εικόνα 4.4:	$I_{DS} - V_{GS}$ μικρής διάταξης, με το ρεύμα I_G στον δεξιό άξονα.	53

Εικόνα 4.5: $I_{DS} - V_{DS}$ μεγάλης διάταξης.	54
Εικόνα 4.6: $I_{DS} - V_{GS}$ μικρής διάταξης, με το ρεύμα I_G στον δεξιό άξονα.	54
Εικόνα 4.7: $I_{DS} - V_{GS}$ μικρής διάταξης, με το ρεύμα I_G στον δεξιό άξονα για τάση V_{DS} από 0.0V έως -5.0V.	55
Εικόνα 4.8: $I_{DS} - V_{GS}$ μεγάλης διάταξης, με το ρεύμα I_G στον δεξιό άξονα για τάση V_{DS} από 0.0V έως -5.0V.	56
Εικόνα 4.9: $I_{DS} - V_{DS}$ μικρής διάταξης με $V_G = 0V$, με την κόκκινη ευθεία να αποτελεί γραμμική προσέγγιση.	57
Εικόνα 4.10: $I_{DS} - V_{DS}$ μικρής διάταξης με $V_G = 0V$, με την κόκκινη ευθεία να αποτελεί γραμμική προσέγγιση.	57
Εικόνα 4.11: $\sigma - V_{GS}$ μικρής διάταξης.	58
Εικόνα 4.12: $\sigma - V_{GS}$ μεγάλης διάταξης.	59
Εικόνα 4.13: Διάγραμμα κινητικότητας για την μικρή διάταξη	60
Εικόνα 4.14: Διάγραμμα κινητικότητας για την μεγάλη διάταξη	60
Εικόνα 4.15: Διαγράμματα οπτικής έντασης συναρτήσει του μήκους κύματος για τα διάφορα LED.	63
Εικόνα 4.16: $I_{DS} - V_{GS}$ μικρής διάταξης για $V_{DS} = -2.0V$ και για όλα τα μήκη κύματος.	65
Εικόνα 4.17: $I_{DS} - V_{GS}$ μικρής διάταξης για $V_{DS} = -5.0V$ και για όλα τα μήκη κύματος.	65
Εικόνα 4.18: $I_{DS} - V_{GS}$ μεγάλης διάταξης για $V_{DS} = -2.0V$ και για όλα τα μήκη κύματος.	66
Εικόνα 4.19: $I_{DS} - V_{GS}$ μεγάλης διάταξης για $V_{DS} = -2.0V$ και για όλα τα μήκη κύματος.	66
Εικόνα 4.20: $I_{DS} - Wavelength$ για την μικρή διάταξη και για $V_{DS} = -2.0V$.	68
Εικόνα 4.21: $I_{DS} - Wavelength$ για την μικρή διάταξη και για $V_{DS} = -5.0V$.	68
Εικόνα 4.22: $I_{DS} - Wavelength$ για την μεγάλη διάταξη και για $V_{DS} = -2.0V$.	69
Εικόνα 4.23: $I_{DS} - Wavelength$ για την μεγάλη διάταξη και για $V_{DS} = -5.0V$.	69
Εικόνα 4.24: $I_{DS} - Wavelength$ ελάχιστου ρεύματος για την μικρή διάταξη και για $V_{DS} = -2.0V$.	70
Εικόνα 4.25: $I_{DS} - Wavelength$ ελάχιστου ρεύματος για την μικρή διάταξη και για $V_{DS} = -5.0V$.	70
Εικόνα 4.26: $I_{DS} - Wavelength$ ελάχιστου ρεύματος για την μεγάλη διάταξη και για $V_{DS} = -2.0V$.	71
Εικόνα 4.27: $I_{DS} - Wavelength$ ελάχιστου ρεύματος για την μεγάλη διάταξη και για $V_{DS} = -5.0V$.	71
Εικόνα 4.28: $\Delta V_{Dirac} - Wavelength$ για την μικρή διάταξη και $V_{DS} = -2.0V$.	72
Εικόνα 4.29: $\Delta V_{Dirac} - Wavelength$ για την μικρή διάταξη και $V_{DS} = -5.0V$.	73
Εικόνα 4.30: $\Delta V_{Dirac} - Wavelength$ για την μεγάλη διάταξη και $V_{DS} = -2.0V$.	73
Εικόνα 4.31: $\Delta V_{Dirac} - Wavelength$ για την μεγάλη διάταξη και $V_{DS} = -5.0V$.	74

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.1: Χαρακτηριστικά μεγέθη FET	39
Πίνακας 4.1: Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά δείγματος	51
Πίνακας 4.2: Μέσες τιμές κινητικότητας οπών και ηλεκτρονίων για τα διαφορετικά μεγέθη διατάξεων	61
Πίνακας 4.3: Συνθήκες Λειτουργίας LED	61
Πίνακας 4.4: Μήκη Κύματος LED	62

Κεφάλαιο 1^ο

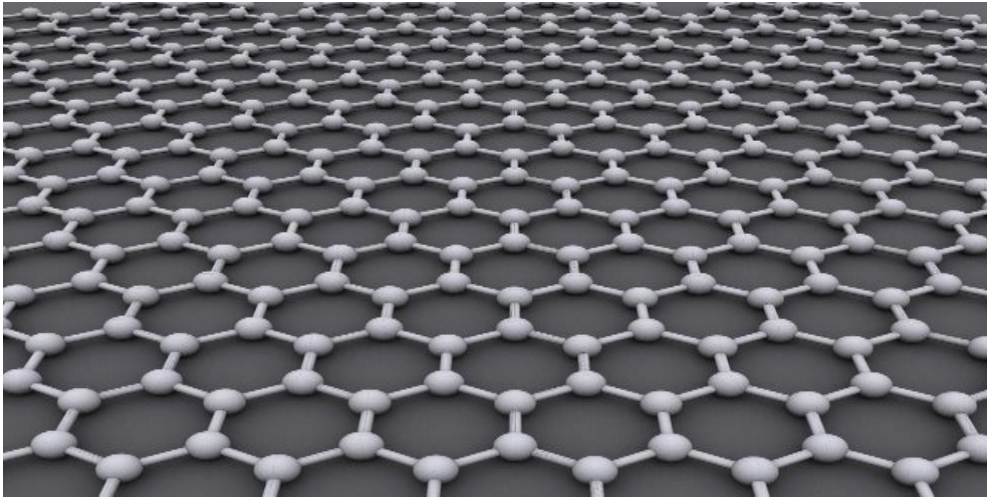
Εισαγωγή

1.1 Ιστορική Ανασκόπηση

Το Γραφένιο μελετήθηκε αρχικά το 1947 ως το υπερβολικά λεπτό στρώμα, του οποίου οι σωροί σχηματίζουν τον Γραφίτη. Το 1984 αποδείχτηκε θεωρητικά πως ουσιαστικά άμαζοι φορείς φορτίου καθιστούν δυνατή την μεταφορά ηλεκτρικού ρεύματος διά μέσω του Γραφενίου. Από το 1970 ξεκίνησαν προσπάθειες ανάπτυξης σωρών Γραφενίου επάνω σε επιφάνειες διαφορετικών υλικών, χωρίς όμως να υπάρξουν ουσιώδη εργαστηριακά αποτελέσματα σχετικά με τις ιδιότητες του αφού αυτό αντιδρούσε ισχυρά με τις διάφορες επιφάνειες. Για πρώτη φορά το 1987 έγινε αναφορά του όρου «Γραφένιο». Το 2003 στο πανεπιστήμιο του Manchester οι ερευνητές Andre Geim και Kostya Novoselov απομόνωσαν, με την χρήση κολλητικής ταινίας (Scotch tape) στρώματα Γραφίτη αποτελούμενα από μικρό αριθμό επιπέδων Γραφενίου. Εν συνεχεία, διαιρώντας επαναλαμβανόμενα τα στρώματα αυτά πέτυχαν την απομόνωση του Γραφενίου. Δημοσίευσαν την δουλειά τους αυτή το 2004, δημιουργώντας παγκόσμια τάση για την μελέτη του Γραφενίου, λαμβάνοντας τελικά το βραβείο Nobel φυσικής εν έτη 2010 [1].

1.2 Γραφένιο

Το Γραφένιο, μια αλλοτροπική μορφή του Άνθρακα που προέρχεται από τον Γραφίτη, αποτελεί το πρώτο υλικό δύο διαστάσεων που απομονώθηκε επιτυχώς έχοντας μονοατομικό πάχος και εξαγωνικό πλέγμα όπως φαίνεται παρακάτω στην Εικόνα 1.1 [2].



Εικόνα 1.1: Εξαγωνικό πλέγμα Γραφενίου [2].

1.2.1 Κρυσταλλική δομή (Honeycomb Lattice)

Η κρυσταλλική μορφή του Γραφενίου οφείλεται στον sp^2 υβριδισμό των ατόμων άνθρακα (οι δεσμοί που σχηματίζονται παρουσιάζουν ενέργεια δεσμού ίση με 5.9 eV [11]) που το αποτελούν [4]. Συγκεκριμένα τα άτομα του άνθρακα σχηματίζουν κυψελίδες εξαγωνικού σχήματος και, κατά συνέπεια, το εξαγωνικό πλέγμα του Γραφενίου (Εικόνα 1.2 αριστερά). Κάθε κυψελίδα του πλέγματος αυτού αποτελείται από έξι άτομα άνθρακα, ενώ το κάθε άτομο άνθρακα συμμετέχει σε τρεις κυψελίδες (σε κάθε άτομο άνθρακα υπάρχουν ομοιοπολικοί δεσμοί με άλλα τρία άτομα άνθρακα). Σημειώνεται πως η δομή αυτή διαφέρει από το πλέγμα Bravais αφού απουσιάζει το κεντρικό άτομο. Η απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών ατόμων στην κυψελίδα και το εμβαδόν αυτής είναι αντίστοιχα [4] :

$$a_0 = 1.42 \text{ \AA} \quad (1.1)$$

$$A_c = 3 \cdot \sqrt{3} \cdot \frac{a_0}{2} = 5.18 \text{ \AA}^2 \quad (1.2)$$

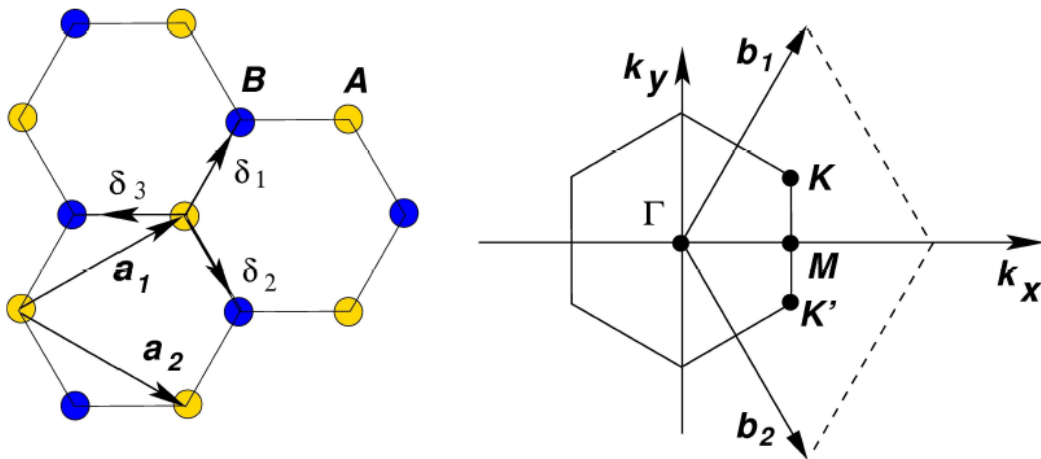
Τα θεμελιώδη διανύσματα της κυψελίδας και τα διανύσματα πλησιέστερων γειτόνων είναι αντίστοιχα [4] :

$$\bar{a}_1 = \frac{\alpha_0}{2} \cdot (3, \sqrt{3}) \text{ και } \bar{a}_2 = \frac{\alpha_0}{2} \cdot (3, -\sqrt{3}) \quad (1.3)$$

$$\bar{\delta}_1 = \frac{\alpha_0}{2} \cdot (1, \sqrt{3}), \bar{\delta}_2 = \frac{\alpha_0}{2} \cdot (1, -\sqrt{3}) \text{ και } \bar{\delta}_3 = \alpha_0 \cdot (-1, 0) \quad (1.4)$$

Η απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών ατόμων, τα θεμελιώδη διανύσματα και τα διανύσματα πλησιέστερων γειτόνων αναπαριστούνται στην Εικόνα 1.2 (αριστερά), ενώ στην Εικόνα 1.2 (δεξιά) διακρίνεται η πρώτη ζώνη Brillouin. Στα άκρα της ζώνης Brillouin διακρίνονται και τα σημεία Dirac K και K' , τα οποία διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο για τις ιδιότητες που χαρακτηρίζουν το Γραφένιο, ενώ οι συντεταγμένες τους στον χώρο ορμής είναι [4] :

$$K = \left(\frac{2\pi}{3\alpha_0}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}\alpha_0} \right) \text{ και } K' = \left(\frac{2\pi}{3\alpha_0}, \frac{-2\pi}{3\sqrt{3}\alpha_0} \right) \quad (1.5)$$



Εικόνα 1.2: Αριστερά: Εξαγωνικό πλέγμα Γραφενίου όπου σημειώνονται τα διανύσματα πλησιέστερων γειτόνων δ_i και τα θεμελιώδη διανύσματα a_i [4]. Δεξιά: Η πρώτη ζώνη Brillouin του Γραφενίου (ίδια μορφολογικά με την μοναδιαία κυψελίδα αλλά με περιστροφή $\pi/2$ [10]), όπου K και K' τα σημεία Dirac [4].

1.3 Ιδιότητες του Γραφενίου

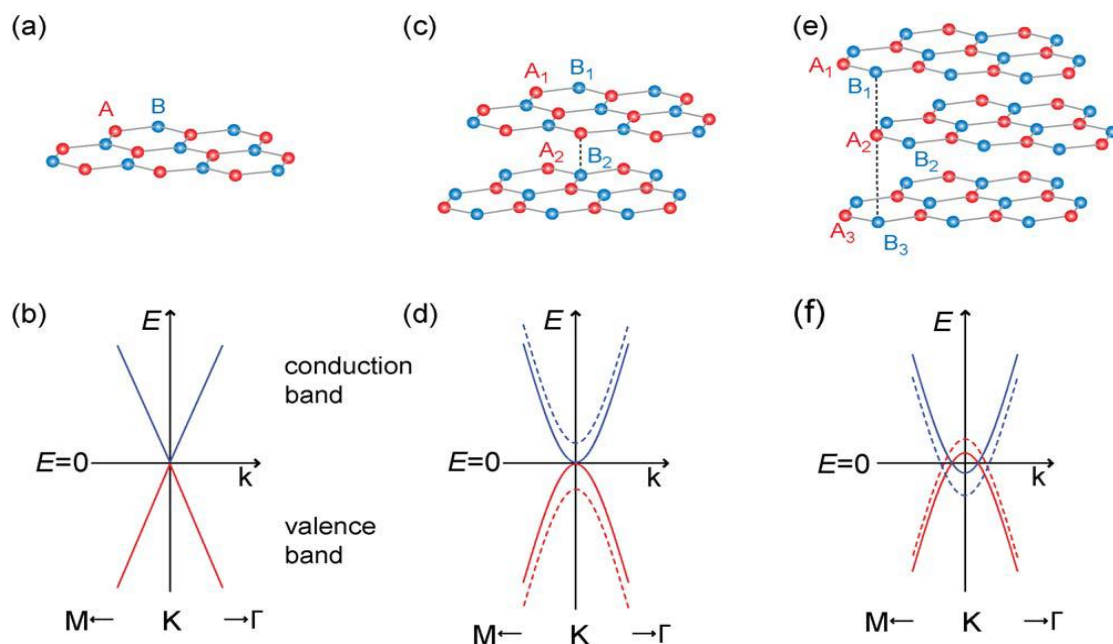
Στις επόμενες παραγράφους θα γίνει αναφορά στις διάφορες ιδιότητες που χαρακτηρίζουν το Γραφένιο (ηλεκτρονικές, μηχανικές, οπτοηλεκτρονικές, θερμικές). Οι ιδιότητες αυτές καθιστούν το Γραφένιο κατάλληλο και πολλά

υποσχόμενο για εφαρμογές σε πληθώρα τεχνολογικών πεδίων, όπως η νανοηλεκτρονική, οι μπαταρίες, οι πυκνωτές (supercapacitors) και οι κυψέλες αποθήκευσης υδρογόνου.

1.3.1 Ηλεκτρονικές

Το Γραφένιο χαρακτηρίζεται ως ήμι-μέταλλο καθώς η Ζώνη Σθένους και η Ζώνη Αγωγιμότητας του ενώνονται στα σημεία Dirac, δηλαδή το ενεργειακό διάκενο είναι μηδενικό, ενώ το έργο εξόδου του ανέρχεται στα $4.5eV$ [25]. Λόγω του μηδενικού ενεργειακού διακένου τα transistor Γραφενίου παρουσιάζουν κακή διακοπτική συχνότητα (δημιουργώντας πρόβλημα στην χρήση σε κυκλώματα λογικής) [5]. Ακόμη το Γραφένιο είναι ηλεκτρικά αγωγίμο, παρουσιάζοντας τρομερά υψηλή ευκινησία φορέων (ξεπερνά θεωρητικά τα $200000 \frac{cm^2}{V \cdot s}$) αλλά και ταχύτητα κορεσμού σχετικά κοντά στην ταχύτητα του φωτός ($5.5 \cdot \frac{10^7 cm}{s}$) [8]. Ακόμη παρουσιάζει εξαιρετική πυκνότητα μεταφοράς ρεύματος ($1.8 \cdot 10^9 \frac{A}{cm^2}$) [12].

Στην Εικόνα 1.3 διακρίνεται μεγέθυνση του ενεργειακού διαγράμματος στην περιοχή ενός σημείου Dirac, του μονοστρωματικού Γραφενίου αλλά και ο τρόπος με τον οποίο αυτό αλλάζει για δύο και τρία στρώματα Γραφενίου. Σημειώνεται πως το Γραφένιο δύο στρωμάτων είναι το μόνο γνωστό υλικό το οποίο παρουσιάζει gate-tunable ενεργειακό διάκενο, αλλά και πως το Γραφένιο τριών στρωμάτων είναι το μόνο γνωστό ήμι-μέταλλο το οποίο παρουσιάζει gate-tunable επικάλυψη μεταξύ της Ζώνης Σθένους και της Ζώνης Αγωγιμότητας [6].



Εικόνα 1.3: α) Μονοστρωματικό Γραφένιο β) Ενεργειακό διάγραμμα μονοστρωματικού Γραφενίου γ) Γραφένιο δύο Στρωμάτων δ) Ενεργειακό διάγραμμα Γραφενίου δύο στρωμάτων ε) Γραφένιο τριών στρωμάτων ς) Ενεργειακό διάγραμμα Γραφενίου τριών Στρωμάτων [6].

Υποθέτοντας πως λαμβάνουν χώρα μεταπήδησεις ηλεκτρονίων αποκλειστικά μεταξύ των πρώτων και δεύτερων γειτόνων (tight-binding Hamiltonian μοντέλο), τότε το ενεργειακό διάγραμμα του Γραφενίου περιγράφεται από την σχέση [4] :

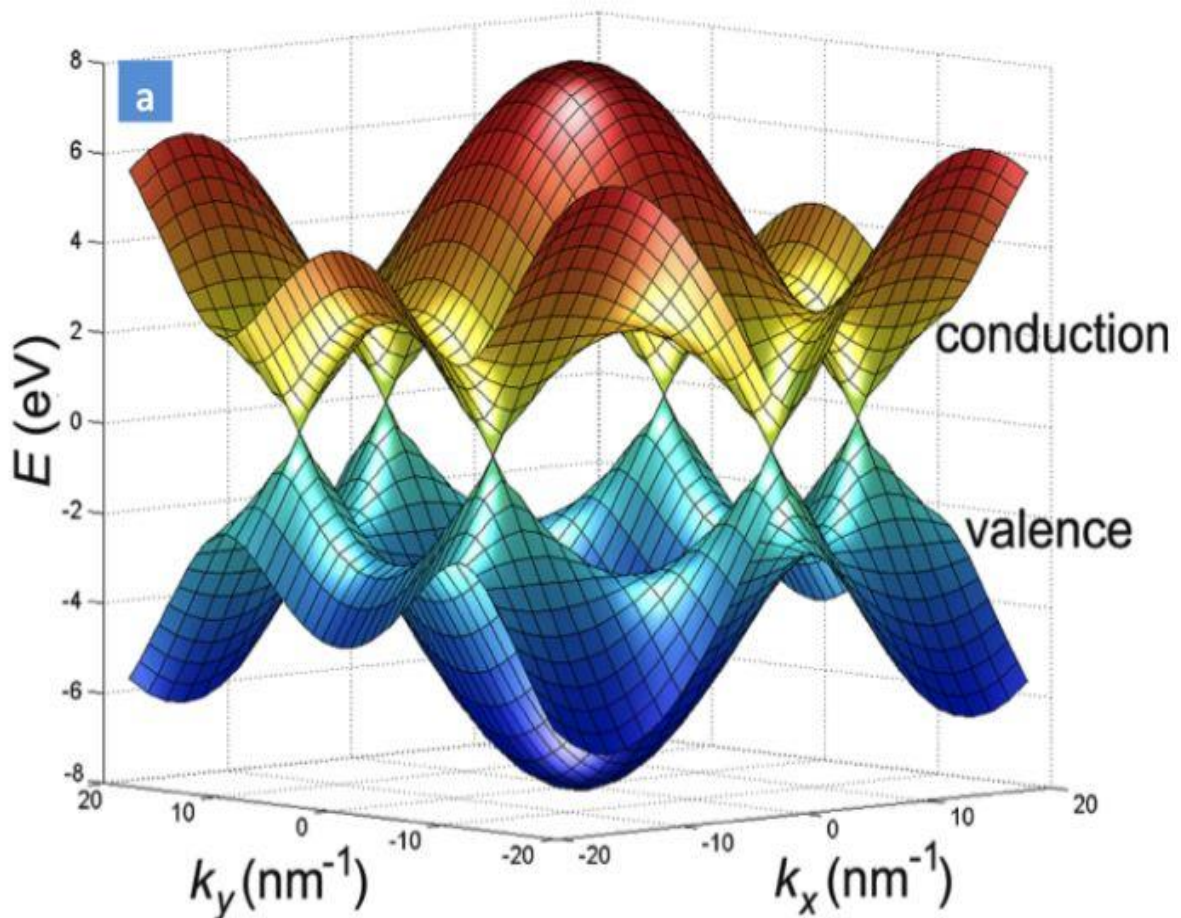
$$E_{\pm}(k) = \pm t\sqrt{3 + f(k)} - t'f(k) \quad (1.6)$$

Όπου
$$f(k) = 2 \cos(\sqrt{3}k_y a_0) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a_0\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a_0\right) \quad (1.7)$$

Στις σχέσεις (1.6) και (1.7) με $t (\approx 2.8eV)$ και t' σημειώνονται οι ενέργειες μεταπήδησης στις θέσεις πλησιέστερων γειτόνων και στις θέσεις των αμέσως πλησιέστερων γειτόνων αντίστοιχα. Τέλος, η ενέργεια μεταπήδησης t' ικανοποιεί την παρακάτω σχέση :

$$0.02t \leq t' \leq 0.2t \quad (1.8)$$

Στην Εικόνα 1.4 παρουσιάζεται το πλήρες ενεργειακό διάγραμμα (ενεργειακή διασπορά) του Γραφενίου όπως αυτό προκύπτει από την εξίσωση (1.6), σε αυτό διακρίνονται και τα έξι σημεία Dirac (ένωση της ζώνης σθένους με την ζώνη αγωγιμότητας).



Εικόνα 1.4: Ενεργειακή διασπορά σύμφωνα με το tight-binding μοντέλο [24].

1.3.2 Οπτοηλεκτρονικές

Στην προηγούμενη παράγραφο έγινε λόγος για τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του Γραφενίου. Οι ιδιότητες αυτές σε συνδυασμό με τα εξαιρετικά οπτικά χαρακτηριστικά του το καθιστούν κατάλληλο για πλήθος οπτοηλεκτρονικών εφαρμογών. Τέτοιες εφαρμογές είναι τα φωτοβολταϊκά κύτταρα, τα light-emitting devices, οι φωτοανιχνευτές, οι οθόνες αφής, οι μετατροπείς οπτικής συχνότητας, οι διάφορες συσκευές υψηλών συχνοτήτων (THz devices) [13].

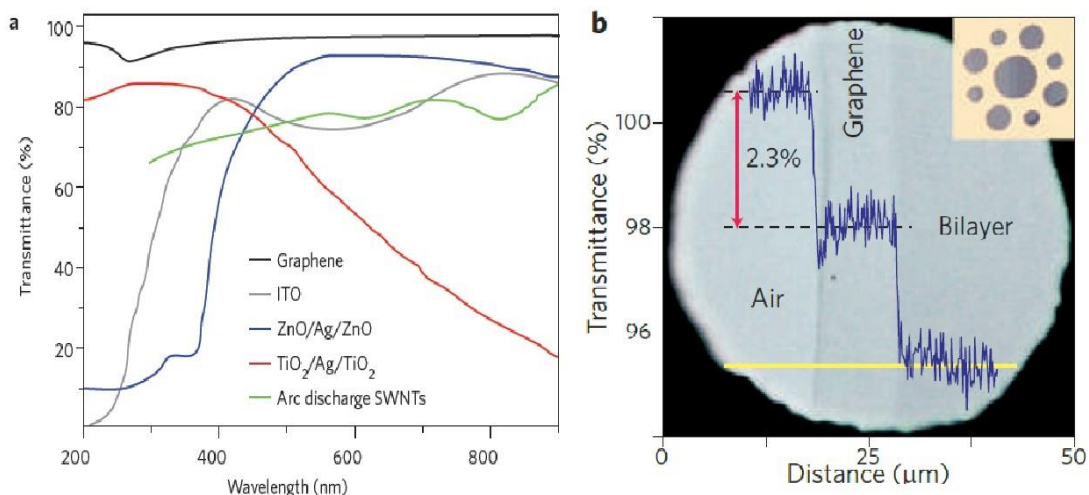
Η καταλληλότητα του Γραφενίου για χρήση στις παραπάνω εφαρμογές οφείλεται στην οπτική διαπερατότητα που αυτό παρουσιάζει. Συγκεκριμένα η οπτική διαπερατότητα του μονοστρωματικού Γραφενίου είναι :

$$T = (1 + 0.5\pi\alpha)^{-2} \cong 97.7\% \quad (1.9)$$

Όπου
$$\alpha = \frac{G_0}{\pi\epsilon_0 c} = \frac{1}{137} \quad (1.10)$$

Και με $G_0 = 6.08 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}$ η οπτική αγωγιμότητα, ϵ_0 η διαπερατότητα του κενού και c η ταχύτητα του φωτός. Από την σχέση (1.9) γίνεται αντιληπτό πως κάθε στρώμα Γραφενίου απορροφά μόλις το 2.3% του προσπίπτοντος φωτός [13].

Στην Εικόνα 1.5a παρουσιάζεται η οπτική διαπερατότητα του μονοστρωματικού Γραφενίου σε αντιπαράθεση με αυτή άλλων διαφανών ημιαγωγών σε συγκεκριμένο εύρος μήκους κύματος φωτός, ενώ στην 1.5b παρουσιάζεται η οπτική διαπερατότητα του μονοστρωματικού Γραφενίου σε αντιδιαστολή με τον αέρα και το διστρωματικό Γραφένιο. Παρατηρείται πως το Γραφένιο παρουσιάζει την μεγαλύτερη τιμή οπτικής διαπερατότητας, η οποία είναι σχεδόν σταθερή από μήκη κύματος 200 nm έως και 1000 nm. Ακόμη, εμφανές είναι πως σε αύξηση του πλήθους των στρωμάτων Γραφενίου αυξάνεται αναλογικά και η αντανάκλαση της οπτικής ακτινοβολίας.



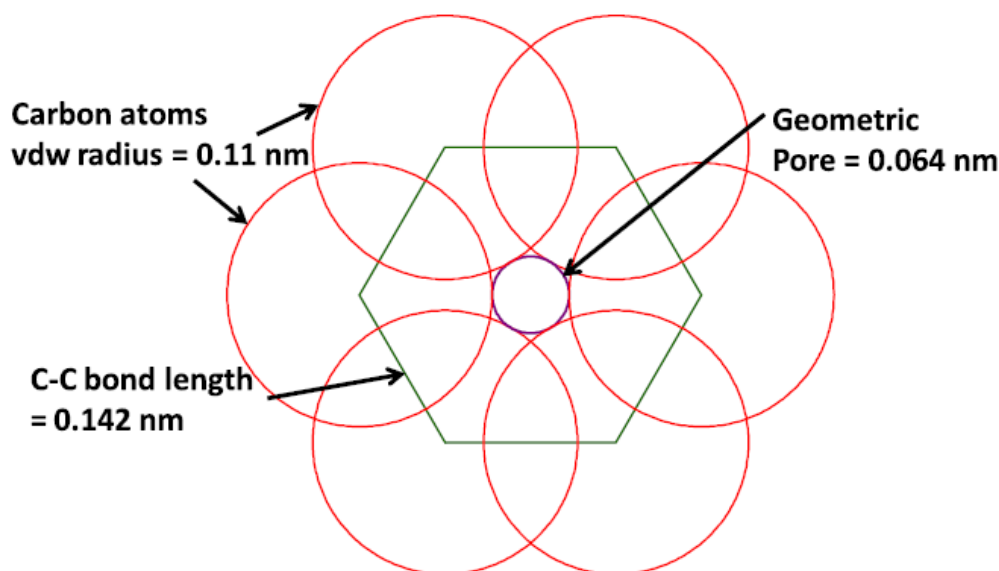
Εικόνα 1.5: **a)** Οπτική διαπερατότητα διαφορών διαφανών ημιαγωγών **b)** Οπτική διαπερατότητα μονοστρωματικού Γραφενίου σε αντίθεση με αυτή του αέρα αλλά και του διστρωματικού Γραφενίου [13].

Παρά την πολύ καλή οπτική διαπερατότητα το μονοστρωματικό Γραφένιο παρουσιάζει μεγάλη αντίσταση φύλλου (της τάξης των $6 \text{ k}\Omega/\blacksquare$), η οποία είναι αναγκαίο να ελαχιστοποιηθεί ώστε να είναι κατάλληλο για χρήση σε οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές. Μια τεχνική που αποσκοπεί σε αυτό είναι η σταθερή χημική νόθευση [13].

1.3.3 Μηχανικές

Το Γραφένιο αποτελεί το ισχυρότερο υλικό που έχει μετρηθεί μέχρι σήμερα καθώς παρουσιάζει πολύ μεγάλη αντοχή σε εξωτερικά ασκούμενες δυνάμεις, συγκεκριμένα έχει μετρηθεί στα 42 N/m [15]. Ακόμη η σταθερά Young για το Γραφένιο έχει μετρηθεί στα $\sim 324 \text{ N/m}$ ή, ισοδύναμα, στο 1 TPa [14, 15]. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά επηρεάζονται έντονα από τις ατέλειες στο εκάστοτε δείγμα Γραφενίου, αφού οφείλονται στους ισχυρούς sp^2 δεσμούς που σχηματίζονται στο δισδιάστατο πλέγμα του [14, 15].

Εκτός από εξαιρετική αντοχή το Γραφένιο παρουσιάζει και εξαιρετική αδιαπερατότητα. Συγκεκριμένα είναι το λεπτότερο υλικό που είναι αδιαπέρατο, αλλά παρουσιάζει και την καλύτερη αδιαπερατότητα μεταξύ των γνωστών στον άνθρωπο υλικών. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην πολύ μεγάλη αντοχή σε εξωτερικά ασκούμενες δυνάμεις, στην υψηλή πυκνότητα ηλεκτρονίων στους αρωματικούς δακτυλίους του αλλά και στην ενέργεια των δεσμών άνθρακα-άνθρακα ($C - C \text{ bond energy} = 5.9 \text{ eV}$ [11]) [16]. Στην Εικόνα 1.6 διακρίνεται μία απομονωμένη κυψελίδα Γραφενίου, ενώ σημειώνονται τα πλήρη γεωμετρικά χαρακτηριστικά αυτής.



Εικόνα 1.6: Κυψελίδα Γραφενίου με σημειωμένα τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της [16].

Όπως διακρίνεται στην Εικόνα 1.6, ο κενός χώρος που μένει ελεύθερος (geometric pore) για να διέλθουν τυχόν άτομα άλλων υλικών έχει διάμετρο μόλις 0.064 nm , υπολογίζοντας τόσο το μέγεθος της εξαγωνικής κυψελίδας αλλά και

την ακτίνα vdw για τα άτομα του Άνθρακα [16]. Συγκρίνοντας την ακτίνα του γεωμετρικού πόρου με αυτή μορίων διάφορων υλικών, βλέπουμε πως ούτε μόρια Υδρογόνου ($H_{radius} = 0.314 \text{ nm}$), αλλά ούτε και Ηλίου ($He_{radius} = 0.280 \text{ nm}$) μπορούν να διαπεράσουν τους αρωματικούς δεσμούς της κυψελίδας του Γραφενίου [16].

Λόγω της υψηλής διαπερατότητας τους οι μεμβράνες Γραφενίου είναι πολλά υποσχόμενες για χρήση σε εφαρμογές προστατευτικών επικαλύψεων (protective coating) και εφαρμογές διαχωρισμού [16].

1.3.4 Θερμικές

Στην παρούσα ενότητα θα γίνει αναφορά στην θερμική συμπεριφορά του Γραφενίου εξετάζοντας τα μεγέθη της ειδικής θερμότητας και της θερμικής αγωγιμότητας [11].

Η ειδική θερμότητα (C) ορίζεται ως η μεταβολή της ενεργειακής πυκνότητας (U) καθώς η θερμοκρασία (T) αλλάζει κατά 1 Kelvin , δηλαδή :

$$C = \frac{dU}{dT} \quad (1.11)$$

Η ειδική θερμότητα καθορίζει τόσο την ποσότητα της θερμικής ενέργειας που αποθηκεύεται σε ένα σώμα όσο και το πόσο γρήγορα αυτό δροσίζει ή θερμαίνει, δηλαδή την θερμική σταθερά χρόνου (τ) του σώματος :

$$\tau = RCV \quad (1.12)$$

Όπου με R συμβολίζουμε την θερμική αντίσταση και με V τον όγκο του σώματος. Για μονοστρωματικό Γραφένιο η θερμική σταθερά χρόνου είναι περίπου 0.1 ns , εκατό φορές μικρότερη από την αντίστοιχη σταθερά άλλων νανοδομών.

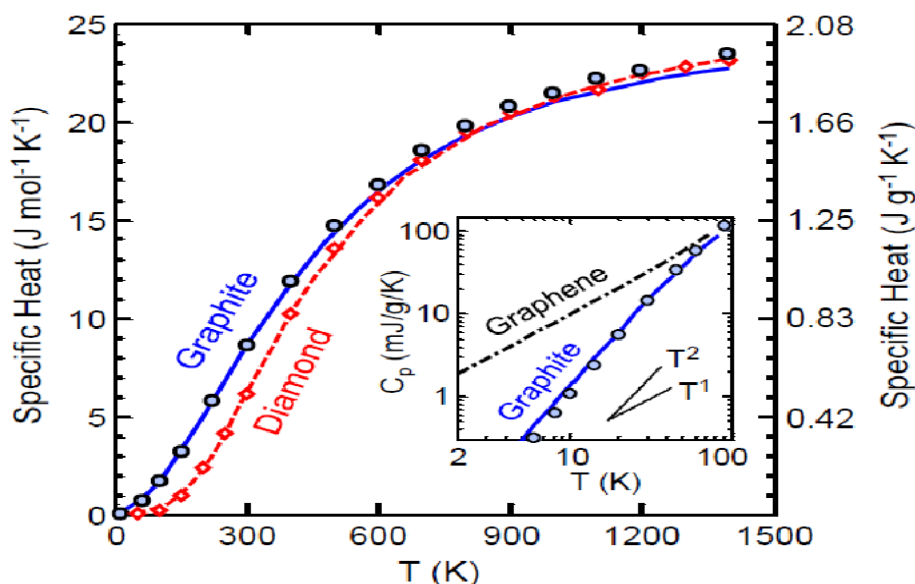
Η ειδική θερμότητα του Γραφενίου, αλλά και του Γραφίτη, μπορεί να παρασταθεί ως το άθροισμα δύο ποσοτήτων, της ειδικής θερμότητας που οφείλεται στα ελεύθερα ηλεκτρόνια (C_e) του υλικού και στην ειδική θερμότητα που οφείλεται στις ταλαντώσεις του πλέγματος (C_p). Επειδή η ειδική θερμότητα του Γραφενίου δεν έχει μετρηθεί άμεσα στην συνέχεια παρουσιάζουμε δεδομένα για τον Γραφίτη. Η C_p είναι αυτή που παρουσιάζει κυρίαρχη συμπεριφορά και μεταβάλλεται σύμφωνα με την θερμοκρασία όπως στην Εικόνα 1.7. Σημειώνουμε πως η C_p είναι σχεδόν σταθερή σε υψηλές θερμοκρασίες ($T > 2100 \text{ K}$), ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες ($T < 50 \text{ K}$) η μεταβολή της είναι γραμμική, όπως παρατηρούμε και από το ένθετο της Εικόνας 1.7.

Η θερμική αγωγιμότητα (κ) ενός υλικού είναι το μέγεθος που συνδέει την ροή θερμότητας (Q) με την βαθμίδα της θερμοκρασίας (∇T) :

$$Q = -\kappa \nabla T \quad (1.13)$$

Το αρνητικό πρόσημο στην σχέση (1.13) δηλώνει πως η θερμότητα ρέει από υψηλές σε χαμηλές θερμοκρασίες. Σημειώνουμε επίσης πως το κ εξαρτάται από την θερμοκρασία.

Για το Γραφένιο η θερμική αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου είναι περίπου $5000 \frac{W}{mK}$, και ανήκει στις υψηλότερες των γνωστών υλικών [12].



Εικόνα 1.7: Ειδική θερμότητα Γραφίτη. Στο ένθεμα παρουσιάζεται η C για χαμηλές θερμοκρασίες τόσο για το Γραφένιο όσο και για τον Γραφίτη [11].

1.4 Τρόποι σύνθεσης Γραφενίου

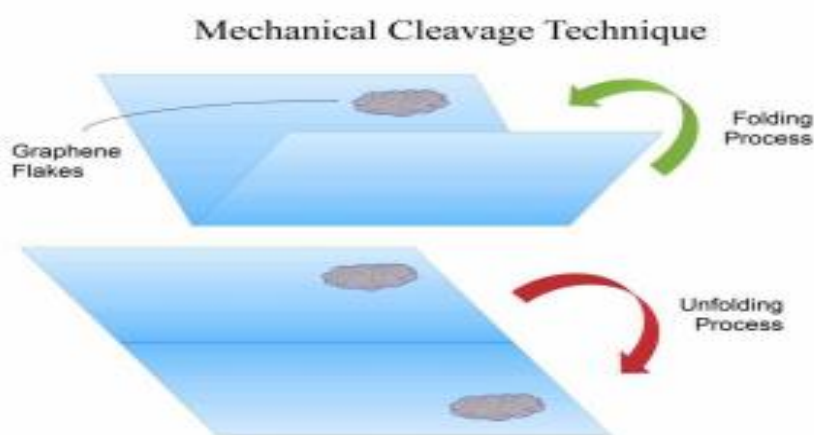
Το Γραφένιο αρχικά απομονώθηκε από κομμάτια γραφίτη με χρήση της μεθόδου “scotch tape” (μηχανική διάσπαση-mechanical cleavage), η οποία παρέχει δείγματα SLG (single layer Graphene) και FLG (few layer Graphene) χωρίς όμως αυτά να έχουν τακτικό μέγεθος. Την επίλυση στο πρόβλημα αυτό έρχονται να δώσουν η μέθοδος της επιταξιακής ανάπτυξης κενού (vacuum epitaxial growth technique) αλλά και η μέθοδος της χημικής εναπόθεσης ατμών (chemical vapor deposition-CVD). Εκτός αυτών, για την παραγωγή μεμβρανών Γραφενίου, γίνεται χρήση μεθόδων χημικής διάσπασης (chemical cleavage) και σύνθεσης με την χρήση χημικών διεργασιών (Graphene synthesis using chemical processes).

1.4.1 Μηχανική Διάσπαση (Mechanical Cleavage)

Η τεχνική της μηχανικής διάσπασης αποτελεί τον πρώτο ιστορικά τρόπο με τον οποίο απομονώθηκαν μονοατομικά μόρια Γραφενίου αλλά και την πιο απλή μεταξύ των τριών κυρίαρχων τεχνικών [17].

Η μηχανική διάσπαση στηρίζεται στους ασθενείς δεσμούς van der Waals που συγκρατούν τα στρώματα Γραφενίου για τον σχηματισμό του γραφίτη [19]. Συνήθως χρησιμοποιείται δείγμα HOPG (highly ordered pyrolytic graphite), το οποίο τοποθετείται σε κολλητική ταινία. Διπλώνοντας επαναλαμβανόμενα την κολλητική ταινία (Εικόνα 1.8) καταλήγουμε σε SLG ή σε FLG (few layers graphene) [18]. Στην συνέχεια της μεθόδου απαραίτητη είναι η έρευνα στο δείγμα Γραφενίου για την εύρεση πιθανά κατάλληλων περιοχών, οι οποίες στην συνέχεια χαρακτηρίζονται με τεχνικές AFM (atomic force microscope) και Raman spectroscopy [19].

Η τεχνική της μηχανικής διάσπασης με κολλητική ταινία αφήνει ίχνη κόλλας στα στρώματα του Γραφενίου. Επιπλέον, δεν είναι κατάλληλη για μαζική παραγωγή και για παραγωγή δειγμάτων μεγάλου μεγέθους [19].



Εικόνα 1.8: Η τεχνική της μηχανικής διάσπασης [18].

1.4.2 Επιταξιακή Ανάπτυξη σε Κενό (Vacuum Epitaxial Growth Technique)

Στην Επιταξιακή Ανάπτυξη σε Κενό, μονοστρωματικό Γραφένιο αναπτύσσεται στην επιφάνεια μονοκρυσταλλικού καρβιδίου του πυριτίου (silicon carbide SiC) το οποίο βρίσκεται σε wafer πυριτίου [18],[19]. Η διάταξη αυτή οδηγεί στον διαχωρισμό ατόμων άνθρακα αλλά και πυριτίου. Εν συνεχεία, με την θέρμανση της διάταξης σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1000K, τα άτομα του πυριτίου εξατμίζονται, αφήνοντας μόνα τους στην επιφάνεια τα άτομα άνθρακα. Τελικά στην επιφάνεια του wafer σχηματίζεται στρώμα Γραφενίου, το οποίο όμως παρουσιάζει δομικές ατέλειες, αφού αρκετά από τα μόρια άνθρακα καίγονται [18]. Το πάχος του στρώματος Γραφενίου ελέγχεται, με μεγάλη δυσκολία, μέσω του χρόνου και της θερμοκρασίας του annealing [19].

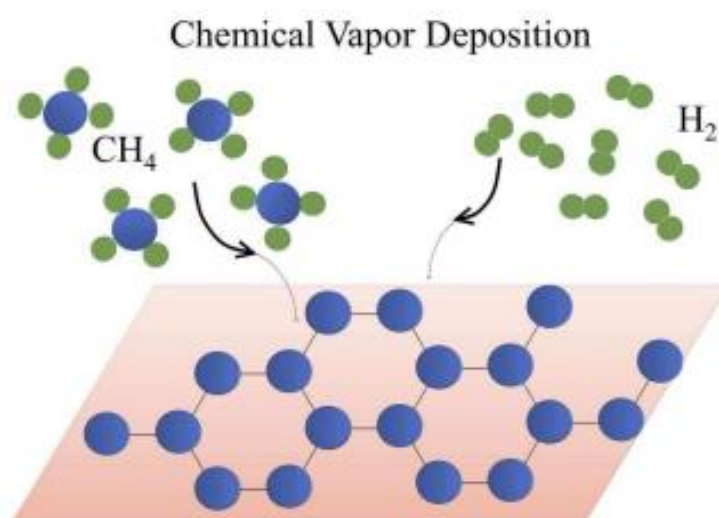
Η μέθοδος της Επιταξιακής Ανάπτυξης σε Κενό χρησιμοποιεί βασικές και γνωστές μεθόδους λιθογραφίας, καθίσταται συνεπώς συμβατή με την τρέχουσα τεχνολογία ημιαγωγών [19],[20].

Το Γραφένιο που παράγεται με χρήση της Επιταξιακής Ανάπτυξης Κενού παρουσιάζει μικρότερες τιμές ευκινησίας από τα δείγματα Γραφενίου που προήλθαν από Μηχανική Διάσπαση, αλλά μεγαλύτερες από αυτά της Χημικής Εναπόθεσης Ατμών [18].

1.4.3 Χημική Εναπόθεση Ατμών (Chemical Vapor Deposition CVD)

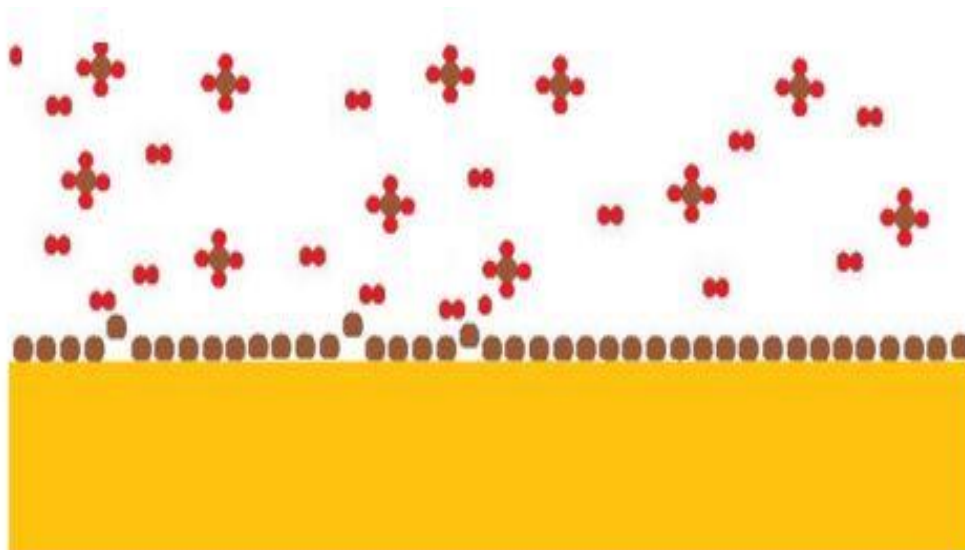
Η μέθοδος της χημικής εναπόθεσης ατμών αποτελεί τον πλέον ανεπτυγμένο τρόπο σύνθεσης Γραφενίου, καθώς βρίσκεται σε θέση να προσφέρει δείγματα με ομοιόμορφη κατανομή πάχους και με ελάχιστες ατέλειες κατάλληλα για εφαρμογές νανοτεχνολογίας. Εκτός αυτού το κόστος των δειγμάτων αυτών είναι αισθητά χαμηλότερο από το κόστος αντίστοιχων δειγμάτων που παράγονται με κάποια από τις άλλες μεθόδους.

Η CVD αποτελείται από χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κάτω από υψηλές θερμοκρασίες (~1000°C). Μέτοχοι στις αντιδράσεις αυτές είναι αέρια υδρογονανθράκων και μια μεταλλική επιφάνεια που δρα ως καταλύτης, κατά μήκος της οποίας σχηματίζεται το φιλμ Γραφενίου (Εικόνα 1.9). Η μεταλλική επιφάνεια συνήθως είναι χαλκός (Cu) ή νικέλιο (Ni), υπάρχουν όμως και αναφορές σε πλατίνα (Pt), κοβάλτιο (Co), ιρίδιο (Ir), ρουθίνιο (Ru), ενώ οι αέριοι υδρογονάνθρακες είναι συνήθως μεθάνιο (CH₄) ή αιθυλένιο (C₂H₄), αν και μπορεί να γίνει χρήση οποιασδήποτε χαμηλού μοριακού βάρους αλκοόλης. Εφόσον το Γραφένιο που παράγεται μέσω της CVD αναπτύσσεται επάνω στην επιφάνεια του καταλυτικού μετάλλου, έχει εμβαδό όσο και αυτή. Συνεπώς η CVD παρέχει δείγματα μεγάλου και απόλυτα καθορισμένου μεγέθους κατάλληλα για περαιτέρω επεξεργασία, εν αντιθέσει με την μέθοδο της μηχανικής διάσπασης [21],[22].



Εικόνα 1.9: Χημική Εναπόθεση Ατμών [18].

Όπως προαναφέρθηκε η CVD βασίζεται στην αντίδραση αέριων υδρογονανθράκων και ενός καταλυτικού μετάλλου (θα υπάρξει περαιτέρω αναφορά την περίπτωση του χαλκού) κάτω από υψηλές θερμοκρασίες (~1000°C). Συγκεκριμένα, αρχικά θερμαίνουμε τον χαλκό στον φούρνο υψηλών θερμοκρασιών, με αποτέλεσμα αυτός να πυρακτωθεί και να αυξηθεί η επιφάνεια του. Στην συνέχεια, υδρογονάνθρακες αλλά και καθαρό υδρογόνο, διοχετεύονται στον φούρνο. Το υδρογόνο ενεργοποιεί μία χημική αντίδραση η οποία έχει ως αποτέλεσμα άτομα άνθρακα, προερχόμενα από τους υδρογονάνθρακες, να εναποτεθούν στην επιφάνεια του μετάλλου (Εικόνα 1.10). Στην συνέχεια ακολουθεί ραγδαία ψύξη του φούρνου ούτως ώστε να διατηρηθεί το μονοατομικό πάχος του στρώματος Γραφενίου που σχηματίστηκε στην επιφάνεια του καταλυτικού μετάλλου. Το σύνολο της διαδικασίας επηρεάζεται τόσο από την επιλογή του μετάλλου, όσο και από την επιλογή του υδρογονάνθρακα. Συγκεκριμένα, όσον αφορά το μέταλλο, καθοριστικό ρόλο διαδραματίζει η ικανότητα αυτού να απορροφά τα άτομα άνθρακα, αφού σε περίπτωση που η απορρόφηση γίνεται πιο εύκολα υπάρχει κίνδυνος το φιλμ Γραφενίου να μην παρουσιάζει μονοατομικό πάχος. Η αυξημένη ποσότητα υδρογονάνθρακα που διοχετεύεται στον φούρνο, αλλά και η κατάλληλη επιλογή αυτού, προσφέρουν μεγαλύτερα αποθέματα ατόμων άνθρακα προς απορρόφηση από την επιφάνεια του μετάλλου. Τέλος, η ποσότητα υδρογόνου στον φούρνο είναι αυτή που καθορίζει πόσο ραγδαία και ενεργή θα είναι η χημική αντίδραση. [22]



Εικόνα 1.10: Σχηματισμός Γραφενίου στην επιφάνεια του μετάλλου-καταλύτη κατά την μέθοδο CVD [22].

Το Γραφένιο στο οποίο γίνεται αναφορά στο πειραματικό μέρος της παρούσας εργασίας προέρχεται από την μέθοδο CVD, όπου την θέση του μετάλλου καταλαμβάνει ο χαλκός. Ο χαλκός αποτελεί ιδανική επιλογή ως υπόστρωμα στην CVD μέθοδο λόγω της τρομερά χαμηλής διαλυτότητας (solubility) που παρουσιάζει ο άνθρακας σε αυτόν [19]. Η χρήση χαλκού προσφέρει χαμηλό κόστος, δημιουργία υψηλής ποιότητας Γραφενίου με

μονοατομικό πάχος σε όλη την επιφάνεια του υποστρώματος και ελαχιστοποιεί τα προβλήματα που παρουσιάζονται κατά την μεταφορά του Γραφενίου σε άλλα υποστρώματα (στην περίπτωση μας οξείδιο του πυριτίου (SiO_2)) [19],[23].



Εικόνα 1.11: Το Γραφένιο όπως παρέχεται από την εταιρία παραγωγής Graphenea.

Στην Εικόνα 1.11 απεικονίζεται το δείγμα Γραφενίου του οποίου έγινε χρήση όπως αυτό παραλαμβάνεται από την εταιρία παραγωγής Graphenea, συγκεκριμένα διακρίνουμε το υπόστρωμα χαλκού, αφού, όπως έχει αναφερθεί, το μονοατομικό Γραφένιο παρουσιάζει πολύ υψηλή οπτική διαπερατότητα ($> 97\%$). Το πάχος του χαλκού ανέρχεται στα $18\mu\text{m}$, ενώ το Γραφένιο παρουσιάζει κάλυψη μεγαλύτερη του 95% και μονοατομικό πάχος ($\sim 0.345\text{nm}$). Το φιλμ Γραφενίου καλύπτεται με PMMA (poly methyl methacrylate) πάχους $60 - 70\text{nm}$. Το PMMA coating αποσκοπεί στην προστασία του Γραφενίου κατά την μεταφορά του σε διαφορετικό υπόστρωμα, αφού το καθιστά πιο ισχυρό [23].

Κεφάλαιο 2^ο

Μικροηλεκτρονικές Συσκευές Γραφενίου

2.1 Εφαρμογές Γραφενίου

Η συστηματική έρευνα των τελευταίων δέκα ετών με αντικείμενο το Γραφένιο έχει αναδείξει την καταλληλότητα του για διάφορες εφαρμογές σε ένα ευρύ φάσμα επιστημονικών πεδίων.

Συγκεκριμένα λόγω των χημικών ιδιοτήτων του Γραφενίου μελετάται η χρήση του στην παραγωγή χημικών αισθητήρων και στην δημιουργία κυψελών αποθήκευσης υδρογόνου. Ακόμη το Γραφένιο συναντάται στην έρευνα για την δημιουργία μηχανικών αισθητήρων αλλά και nanoelectromechanical συστημάτων, λόγω του χαμηλού βάρους που παρουσιάζει σε αντιδιαστολή με την μηχανική αντοχή του. Επιπρόσθετα υπάρχουν εφαρμογές σε laser λόγω της οπτικής διαπερατότητας και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας που παρουσιάζει, για τους ίδιους λόγους ερευνάται και η παραγωγή διαφανών ηλεκτροδίων, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε φωτοβολταϊκά συστήματα αλλά και οθόνες αφής εύκαμπτες (το Γραφένιο αποτελεί ένα εξαιρετικά εύκαμπτο υλικό και συνεπώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε τέτοιες εφαρμογές) ή μη. Τέλος, λόγω της υψηλής ευκινησίας ηλεκτρονίων, της δισδιάστατης φύσης αλλά και της υψηλής αντοχής σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος σε σχέση με το μέγεθος της επιφάνειάς του, το Γραφένιο είναι

κατάλληλο για εφαρμογές nano-καλωδίων, single electron τρανζίστορ και ως υλικό καναλιού σε τρανζίστορ υψηλών συχνοτήτων.

Βέβαια οι εφαρμογές του Γραφενίου δεν σταματούν σε αυτές που αναφέρθηκαν παραπάνω, αφού η επιστημονική έρευνα για αυτό συνεχίζεται ακόμη, με νέες εφαρμογές να κάνουν την εμφάνιση τους με ραγδαίο ρυθμό.

Στο υπόλοιπο του παρών κεφαλαίου θα γίνει αναφορά στην χρήση του Γραφενίου ως υλικό καναλιού σε διαφορετικά είδη τρανζίστορ, αφού πρώτα εξεταστεί ο τρόπος με τον οποίο γίνεται η μεταφορά του στο επιθυμητό υπόστρωμα (στρώμα πυριτίου επάνω σε στρώμα διοξειδίου του πυριτίου) αλλά και πως αυτό αντιδρά με τις μεταλλικές επαφές.

2.2 Μεταφορά Γραφενίου

Το Γραφένιο χρίζει ιδιαίτερης προσοχής κατά την μεταφορά του από το υπόστρωμα ανάπτυξης στο επιθυμητό υπόστρωμα για την δημιουργία συσκευών. Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στο μονοατομικό του πάχος και στην προσαρμογή που παρουσιάζει στις ιδιότητες του υποστρώματος ανάπτυξης (roughness). Για την διαδικασία της μεταφοράς έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι, αλλά όχι κάποια ευρέως αποδεκτή, καθώς οι περισσότερες ερευνητικές ομάδες χρησιμοποιούν μεθόδους που αυτές έχουν αναπτύξει ή τροποποιήσει [28].

Η γενική ιδέα πίσω από μεγάλο πλήθος διαδικασιών μεταφοράς Γραφενίου εντοπίζεται στην κάλυψη αυτού με ένα στρώμα πολυμερούς (συνήθως PMMA). Το σύστημα πολυμερούς-Γραφενίου καθιστά πιο εύκολη την μεταφορά σε διαφορετικό υπόστρωμα αφού προσδίδει μεγαλύτερο πάχος και μεγαλύτερη αντοχή στις διαδικασίες της μεταφοράς. Μετά την μεταφορά του συστήματος αυτού ακολουθεί η απομάκρυνση του πολυμερούς από το Γραφένιο, η οποία προϋποθέτει είτε έκθεση σε θερμότητα είτε βύθισμα και έκθεση σε ακετόνη, ανάλογα με το πολυμερές που χρησιμοποιήθηκε. Κατά το τελικό στάδιο προκύπτει το μονοατομικό φιλμ Γραφενίου στην επιφάνεια του επιθυμητού υποστρώματος [28].

2.3 Επαφή μετάλλου Γραφενίου

Η επιλογή κατάλληλου μετάλλου για την δημιουργία επαφών στο Γραφένιο αποτελεί καίριο ζήτημα για την δημιουργία τρανζίστορ υψηλών επιδόσεων, αφού τα διάφορα μεταλλικά στοιχεία τροποποιούν με διαφορετικό τρόπο τις ιδιότητες αυτού. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην νόθευση φορέων που λαμβάνει χώρα στο Γραφένιο όταν αυτό έρχεται σε επαφή με μεταλλικές επιφάνειες. Οι ιδιότητες του Γραφενίου που επηρεάζονται είναι κυρίως οι ηλεκτρονικές, όπως η αντίσταση επαφής και το έργο εξόδου.

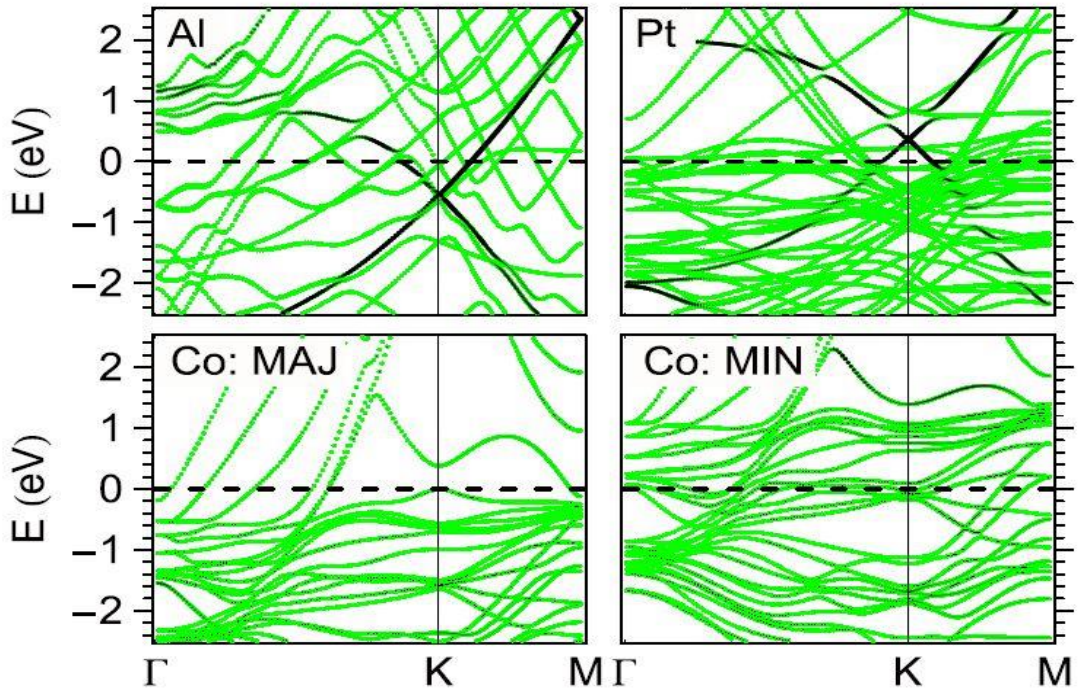
Ανάλογα με το πόσο ένα μέταλλο επηρεάζει τις ιδιότητες του Γραφενίου εντάσσεται είτε στην κατηγορία της ασθενούς απορρόφησης (physisorption)

είτε στην κατηγορία της ισχυρής απορρόφησης (chemisorption) [25]. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν μέταλλα όπως ο Χαλκός (*Cu*), το Αλουμίνιο (*Al*), ο Άργυρος (*Ag*), το Ιρίδιο (*Ir*), ο Χρυσός (*Au*) και ο Λευκόχρυσος (*Pt*), ενώ στην δεύτερη ανήκουν μέταλλα όπως το Νικέλιο (*Ni*), το Κοβάλτιο (*Co*), το Χρώμιο (*Cr*), το Παλλάδιο (*Pd*) και το Τιτάνιο (*Ti*). Η πρώτη κατηγορία μετάλλων επηρεάζει την νόθευση του Γραφενίου αφού υπάρχει μεταφορά φορέων από το μέταλλο ή αντίστροφα. Η δεύτερη κατηγορία μετάλλων διαμορφώνει ισχυρότερους δεσμούς με το Γραφένιο επηρεάζοντας, εκτός από την νόθευση και την ηλεκτρονική δομή αυτού [25].

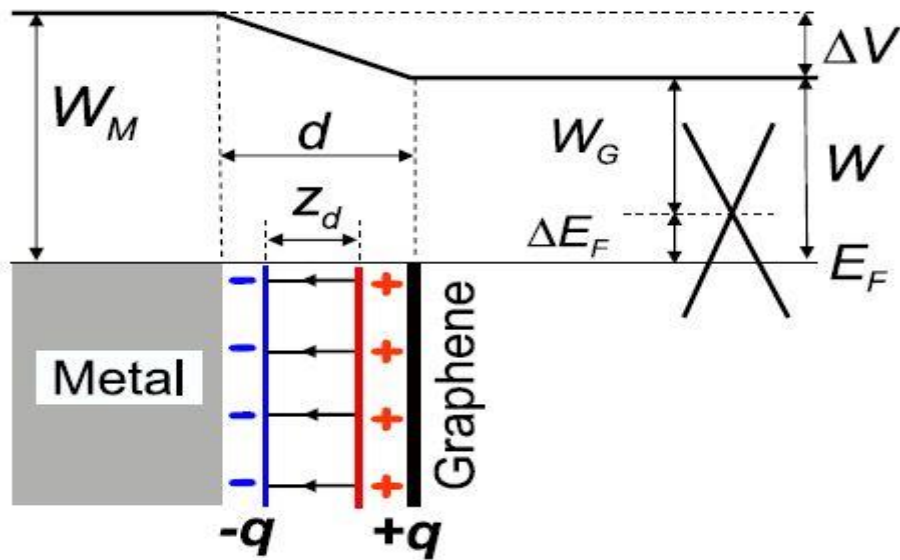
Όπως ανφέρθηκε, κατά την επαφή μετάλλου και Γραφενίου υπάρχει μεταβολή των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων αυτού. Ένα από τα μεγέθη που επηρεάζονται είναι και το έργο εξόδου, κατά συνέπεια η χρήση διαφορετικών μετάλλων επαφής έχει ως αποτέλεσμα να προκύπτουν και διαφορετικά έργα εξόδου. Με τον τρόπο αυτό μεταβάλλεται και η ισχυρότητα των δεσμών (βελτίωση της ενέργειας δεσμών) μεταξύ του μετάλλου επαφής και του Γραφενίου. Συγκεκριμένα για την κατηγορία μετάλλων ασθενούς απορρόφησης, στην οποία η μετάβαση από νόθευση ηλεκτρονίων σε νόθευση οπών πραγματοποιείται όταν το έργο εξόδου του μετάλλου επαφής είναι κατά 0.9 eV υψηλότερο από το αντίστοιχο του ελεύθερου Γραφενίου (ίσο δηλαδή με 5.4 eV), είναι δυνατή η δημιουργία διατάξεων μετάλλου-Γραφενίου-μέταλλου στις οποίες οι δεσμοί με το Γραφένιο γίνονται ισχυρότεροι καθιστώντας δυνατή την χρήση περισσότερων μετάλλων ως υλικό επαφής. Σημειώνεται ότι στις τοπολογίες όπου το ένα μέταλλο είναι το Αλουμίνιο δεν παρουσιάζεται αύξηση της ενέργειας δεσμών λόγω της μεγαλύτερης απόστασης επαφής με το Γραφένιο (3.59 \AA), σε σχέση με μέταλλα όπως ο Χαλκός (2.99 \AA)[25].

2.3.1 Προσδιορισμός τύπου νόθευσης

Όπως έχει ήδη αναφερθεί το Γραφένιο χαρακτηρίζεται από μηδενικό ενεργειακό διάκενο, παρόλα αυτά παρουσιάζει μεταλλική συμπεριφορά λόγω των σημείων Dirac, στα οποία ενώνονται η ζώνη σθένους με την ζώνη αγωγιμότητας. Όταν το Γραφένιο βρίσκεται σε ελεύθερη κατάσταση η στάθμη Fermi συμπίπτει με την στάθμη των κωνικών σημείων Dirac, δημιουργώντας όμως μεταλλικές επαφές, υπάρχει απομάκρυνση αυτής από τα σημεία Dirac με αποτέλεσμα την νόθευση του Γραφενίου είτε με σπές είτε με ηλεκτρόνια. Ο τύπος και η ποσότητα της νόθευσης αλλά και η μετακίνηση της στάθμης Fermi είναι δυνατόν να προσδιοριστούν αν λάβει κανείς υπόψιν τα έργα εξόδου του Γραφενίου και του μετάλλου που χρησιμοποιείται στην επαφή αλλά και τον τύπο της επίδρασης του μετάλλου [26]. Σε περίπτωση που η επίδραση του μετάλλου είναι μεγάλη (ισχυρή απορρόφηση – chemisorption) υπάρχει καταστροφή των σημείων Dirac, ενώ σε περίπτωση μικρής επίδρασης (ασθενής απορρόφηση – physisorption) τα κωνικά σημεία είναι ακόμη διακριτά, όπως γίνεται εμφανές στην Εικόνα 2.1 για Κοβάλτιο (ισχυρή απορρόφηση), Λευκόχρυσο και Αλουμίνιο (ασθενής απορρόφηση).



Εικόνα 2.1: Στην επάνω σειρά διακρίνουμε την ενεργειακή δομή της επαφής Αλουμινίου-Γραφενίου (αριστερά) και της επαφής Λευκόχρυσου-Γραφενίου (δεξιά). Στην κάτω σειρά παρουσιάζεται η ενεργειακή δομή της επαφής Κοβαλτίου-Γραφενίου (αριστερά οι φορείς πλειονότητας και δεξιά οι φορείς μειονότητας). [26]



Εικόνα 2.2: Σχηματική αναπαράσταση της εξισορρόπησης των στάθμεων Fermi κατά την επαφή μετάλλου-Γραφενίου [26].

Σύμφωνα με την Εικόνα 2.2 περιγράφουμε την μετατόπιση της στάθμης Fermi με την παρακάτω σχέση [26] :

$$\Delta E_F(d) = W(d) - W_G \quad (2.1)$$

Στην παραπάνω σχέση με W_G συμβολίζουμε το έργο εξόδου του Γραφενίου, ενώ το $W(d)$, το έργο εξόδου της μεταλλικής επιφάνειας που καλύπτει το Γραφένιο, είναι ίσο με :

$$W(d) = W_M - \Delta V(d) \quad (2.2)$$

Όπου με W_M συμβολίζουμε το έργο εξόδου του μετάλλου και με ΔV την αλλαγή στο ενεργειακό δυναμικό που παράγεται από την αλληλεπίδραση μετάλλου-Γραφενίου. Τέλος, η παράμετρος d αναπαριστά την απόσταση μεταξύ μετάλλου και Γραφενίου και χρησιμοποιείται για να περιγράψει την χημική αλληλεπίδραση των δύο στοιχείων. Αναφορικά με την παράμετρο d , και όπως βλέπουμε στην Εικόνα 2.3, όσο αυτή αυξάνεται τόσο αυξάνεται και η ΔE_F .

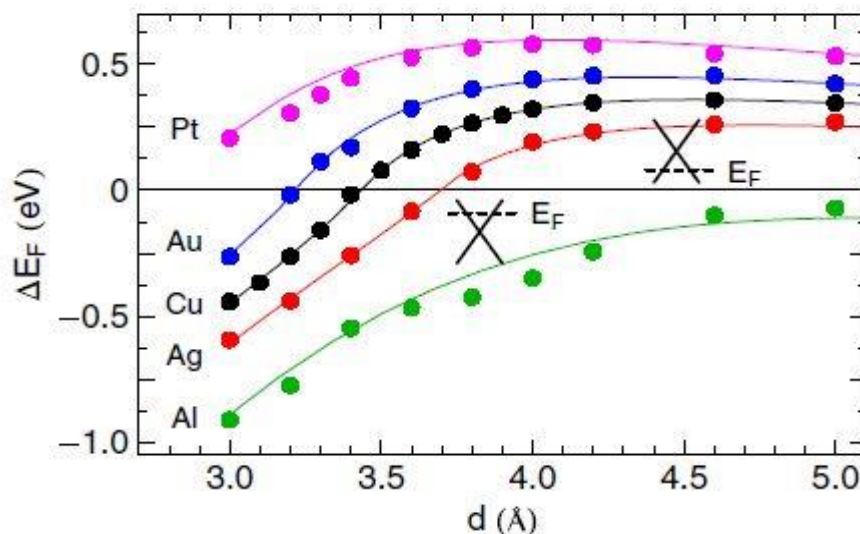
Συνεχίζοντας την περιγραφή της εξίσωσης (2.2) η αλλαγή στο ενεργειακό δυναμικό μοντελοποιείται ως εξής :

$$\Delta V(d) = \Delta_{tr}(d) + \Delta_C(d) \quad (2.3)$$

Στην εξίσωση (2.3) συναντάμε δύο όρους, ο πρώτος (Δ_{tr}) οφείλεται στην διαφορά μεταξύ των έργων εξόδου του Γραφενίου και του μετάλλου ενώ ο δεύτερος (Δ_C) οφείλεται στην χημική αλληλεπίδραση του συστήματος. Ο πρώτος όρος περιγράφεται με την σχέση (2.4) :

$$\Delta_{tr}(d) = \alpha N(d) z_d \quad (2.4)$$

Όπου $\alpha = e^2/(\epsilon_0 A) = 34.93 \text{ eV}/\text{\AA}$, με $A = 5.18 \text{ \AA}^2$ το εμβαδόν της κυψελίδας του Γραφενίου, $N(d)$ τον αριθμό των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται από το Γραφένιο στο μέταλλο (ο αριθμός αυτός λαμβάνει αρνητικό πρόσημο σε περίπτωση που το μέταλλο προσφέρει ηλεκτρόνια στο Γραφένιο) και $z_d = d - d_0$ όπως ορίζεται στην Εικόνα 2.2.



Εικόνα 2.3: Αλλαγή της στάθμης Fermi σε συνάρτηση με την απόσταση d [26].

Συνδυάζοντας τις σχέσεις (2.1) έως και (2.4), αλλά και την σχέση μεταξύ N και ΔE_F ($N = \pm D_0 \Delta E_F^2 / 2$), εξαγάγουμε την σχέση (2.5) :

$$\Delta E_F = \pm \frac{\sqrt{1 + 2\alpha D_0 z d |W_M - W_G - \Delta_C|} - 1}{\alpha D_0 z d} \quad (2.5)$$

Σημειώνουμε ότι το πρόσημο της ΔE_F ακολουθεί το πρόσημο της ποσότητας $W_M - W_G - \Delta_C$. Ακόμη, στα σημεία Dirac και σε περιοχή 1 eV γύρω από αυτά είναι $D_0 = 0.09 / (eV^2 \text{ unit cell})$.

Τέλος, η εξίσωση (2.5) καθιστά δυνατό τον υπολογισμό της μεταβολής της στάθμης Fermi και κατά συνέπεια, εργαζόμενοι με τις προηγούμενες εξισώσεις, του έργου εξόδου του συστήματος μετάλλου-Γραφενίου W , αλλά και του είδους και της συγκέντρωσης της νόθευσης στο Γραφένιο (οπές ή ηλεκτρόνια) [26].

2.3.2 Μοντελοποίηση επιδράσεων μεταλλικής επαφής σε Field Effect Transistor Γραφενίου (GFET)

Για την κατασκευή Field Effect Transistor Γραφενίου είναι απαραίτητη η δημιουργία μεταλλικών επαφών για το source και το drain. Επομένως η επαφή μετάλλου και Γραφενίου είναι αναγκαίο να μελετηθεί και να περιγραφεί με μαθηματικό τρόπο. Προς την κατεύθυνση αυτή θα κινηθούμε ξεκινώντας με την έκφραση της αγωγιμότητας (σ), όπως αυτή προσδιορίζεται από το μοντέλο Drude :

$$\sigma = ne\mu \quad (2.6)$$

Στην σχέση αυτή με n συμβολίζουμε την επιφανειακή πυκνότητα φορέων (οπές ή ηλεκτρόνια), με e το φορτίο του ηλεκτρονίου και με μ την ευκινησία των φορέων. Εφαρμόζοντας τάση V_G το γινόμενο ne εκφράζεται ως εξής :

$$ne = C_0 V_G = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} V_G \quad (2.7)$$

Όπου C_0 η χωρητικότητα του διηλεκτρικού πύλης ανά μονάδα επιφάνειας, ϵ_0 και ϵ_r η διηλεκτρική σταθερά του κενού και η διηλεκτρική σταθερά του υλικού αντίστοιχα, και d το πάχος του διηλεκτρικού πύλης. Η υπό μελέτη διάταξη διακρίνεται στην Εικόνα 2.4 [27].

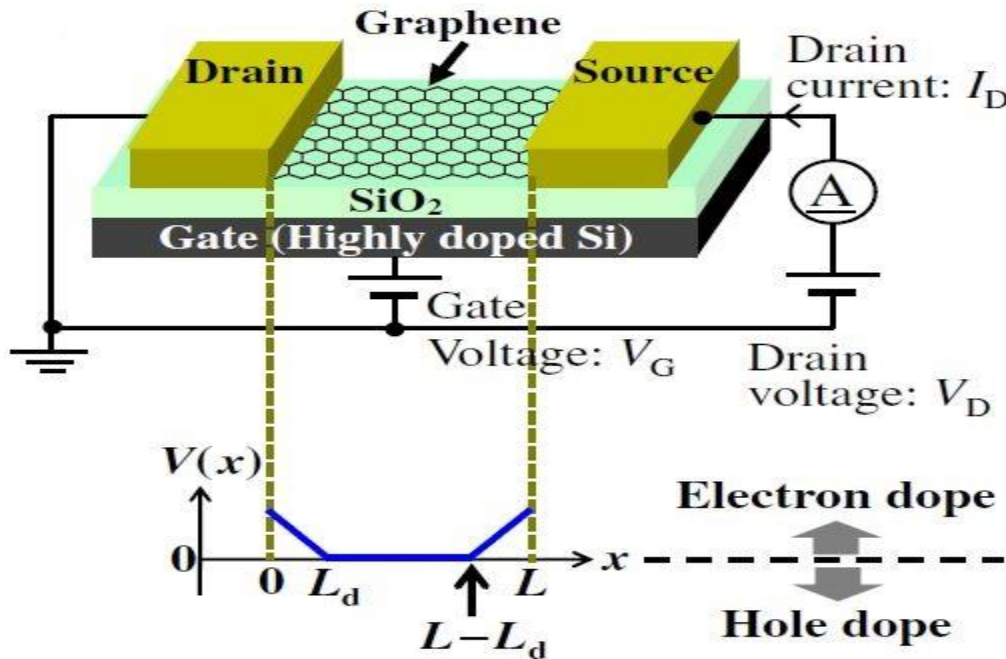
Συνδυάζοντας τις σχέσεις (2.6) και (2.7) λαμβάνουμε την κάτωθι έκφραση :

$$\sigma = \mu \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} V_G \quad (2.8)$$

Η σχέση (2.8) δίνει την δυνατότητα να σχεδιαστεί η γραφική παράσταση $\sigma - V_G$ (η οποία απεικονίζεται στην Εικόνα 2.5), όπως διακρίνεται από αυτήν η

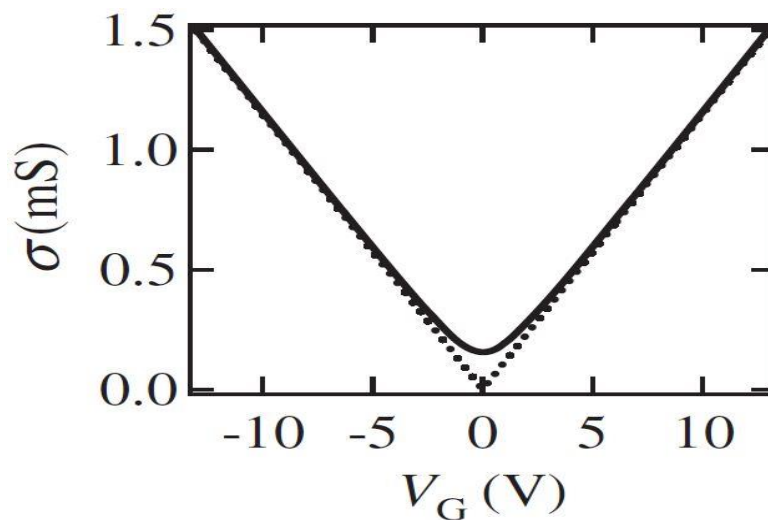
αγωγιμότητα κάτω από μηδενική τάση θεωρητικά είναι μηδέν, κάτι που όμως πρακτικά δεν συμβαίνει. Για τον λόγο αυτό στην έκφραση της αγωγιμότητας εισάγεται ο όρος $\sigma_{min} = 4e^2/h$ (όπου h η σταθερά Planck) λαμβάνοντας την παρακάτω σχέση :

$$\sigma = \sqrt{(ne\mu)^2 + \sigma_{min}^2} = \sqrt{\left(\mu \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} V_G\right)^2 + \sigma_{min}^2} \quad (2.9)$$



Εικόνα 2.4: Υπό μελέτη διάταξη GFET [27].

Η γραφική παράσταση των $\sigma - V_G$ όπως προκύπτει από την σχέση (2.9) διακρίνεται στην Εικόνα 2.5 σε αντιδιαστολή με την γραφική όπως αυτή προκύπτει από το θεωρητικό μοντέλο [27].



Εικόνα 2.5: Γραφικές παραστάσεις $\sigma - V_G$. Η συνεχής γραμμή προκύπτει από την εξίσωση (2.8), ενώ η διακεκομμένη από την (2.9) [27].

Το παραπάνω μοντέλο χρίζει περαιτέρω διερεύνησης αφού δεν λαμβάνει υπόψιν την ηλεκτροστατική νόθευση που εμφανίζεται στην περιοχή του Γραφενίου που έρχεται σε επαφή με το μέταλλο και σε μήκος L_d μετά από αυτήν (απεικονίζεται στην Εικόνα 2.4). Η νόθευση αυτή μπορεί να απεικονιστεί στο παραπάνω μοντέλο αν θεωρήσουμε πως η αγωγιμότητα, η πυκνότητα φορέων αλλά και η τάση V_G μεταβάλλονται τοπικά, επομένως η έκφραση (2.9) θα λάβει την ακόλουθη μορφή :

$$\sigma(x) = \sqrt{[n(x)e\mu]^2 + \sigma_{min}^2} = \sqrt{\left(\mu \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} V(x)\right)^2 + \sigma_{min}^2} \quad (2.10)$$

Όπου η τάση $V(x)$ ακολουθεί την σχέση :

$$V(x) = \begin{cases} -\frac{V_D - V_G}{L_D} x + V_D & 0 \leq x \leq L_D \\ V_G & L_D \leq x \leq L - L_D \end{cases} \quad (2.11)$$

Σημειώνεται πως η ηλεκτροστατική νόθευση και το μήκος L_d μεταβάλλονται με αλλαγή της τάσης μεταξύ του ακροδέκτη drain και του ακροδέκτη source.

Σύμφωνα με τις σχέσεις (2.10) και (2.11), και γνωρίζοντας πως ολοκληρώνοντας την $\rho(x) = 1/\sigma(x)$ κατά μήκος του καναλιού (το οποίο έχει μήκος L και πλάτος W), προκύπτει η συνολική αντίσταση επαφής :

$$R = \frac{1}{W} \int_0^L \rho(x) dx = \frac{1}{W} \int_0^L \frac{dx}{\sigma(x)} = \frac{1}{W} \int_0^L \sqrt{\left(\mu \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} V(x)\right)^2 + \sigma_{min}^2} dx = R_U + R_D \quad (2.12)$$

Οι ποσότητες R_U και R_D προκύπτουν μετά τον διαχωρισμό του ολοκληρώματος σύμφωνα με την συνάρτηση που ακολουθεί η $V(x)$, και είναι ίσες με :

$$R_U = \frac{L - 2L_D}{W} \left[\left(\mu \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} V_G\right)^2 + \sigma_{min}^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (2.13)$$

$$R_D = \begin{cases} \frac{2L_D}{W} \left[\left(\mu \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} V_G\right)^2 + \sigma_{min}^2 \right]^{-\frac{1}{2}} & V_G = V_D \\ -\frac{2L_D}{W} \frac{1}{\mu \epsilon_0 \epsilon_r} \frac{d}{V_D - V_G} (\delta_1 - \delta_2) & V_G \neq V_D \end{cases} \quad (2.14)$$

$$\text{Όπου } \delta_1 = \ln \left| V_G + \sqrt{V_G^2 + \left(\frac{1}{\mu \epsilon_0 \epsilon_r} \frac{d}{\sigma_{min}}\right)^2} \right| \text{ και } \delta_2 = \ln \left| V_D + \sqrt{V_D^2 + \left(\frac{1}{\mu \epsilon_0 \epsilon_r} \frac{d}{\sigma_{min}}\right)^2} \right|.$$

Οι σχέσεις (2.12), (2.13) και (2.14) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον θεωρητικό-εμπειρικό υπολογισμό της συνολικής αντίστασης επαφής σε GFET δομές [27].

2.4 Field Effect Transistor Γραφενίου

Η ανάπτυξη των ηλεκτρονικών οφείλεται κατά κύριο λόγο στην κατασκευή των Field Effect Transistor (FET). Συγκεκριμένα οι διαστάσεις των FET υπόκεινται σε συνεχή σμίκρυνση, η οποία οδηγεί στην μείωση του κόστους παραγωγής αυτών αλλά και στην αύξηση των επιδόσεων τους. Παρότι όμως η ανάπτυξη αυτή, της τεχνολογίας των FET καθιστά δυνατόν τα ηλεκτρονικά αγαθά να είναι σε θέση να ακολουθήσουν την ζήτηση της αγοράς για συνεχή αύξηση της υπολογιστικής ισχύος τους, θα έρθει σύντομα ένα σημείο κατώφλι όπου η περαιτέρω μείωση των διαστάσεων θα είναι αδύνατη και, συνεπώς, θα πρέπει να αναλάβει κάποια διαφορετική τεχνολογία. Μια τέτοια τεχνολογία είναι τα Graphene Field Effect Transistors (GFET).

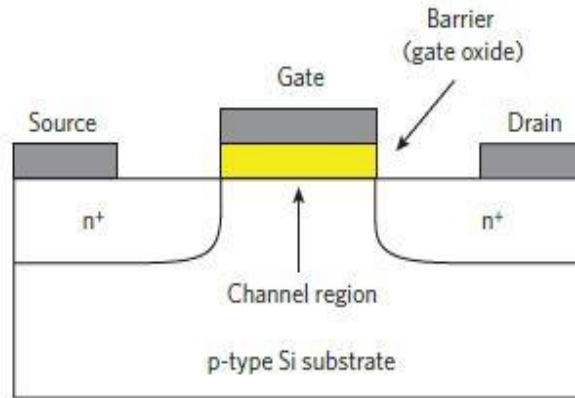
Τα GFET αποτελούν ερευνητικό πόλο έλξης στον τομέα ανάπτυξης ηλεκτρονικών συσκευών, και παρουσιάζουν έντονη προοπτική εφαρμογής στα ηλεκτρονικά ραδιοσυχνότητων (radiofrequency (RF) electronics), ενώ έντονα ερευνάται και η εφαρμογή τους στην ψηφιακή λογική αναζητώντας εντατικά τρόπους για δημιουργία ενεργειακού διάκενου και κατά συνέπεια αύξηση του λόγου *ON – OFF*. Παρακάτω αναφέρονται τα βασικά χαρακτηριστικά μεγέθη ενός FET, αναλύονται οι αρχιτεκτονικές που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή GFET και παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές λειτουργίες τους.

2.4.1 Βασικά χαρακτηριστικά μεγέθη FET

Τα Field Effect Transistors αποτελούνται από τρία ηλεκτρόδια, τα δύο από αυτά (Source και Drain) συνδέονται μεταξύ τους μέσω της περιοχής καναλιού, ενώ το τρίτο (Gate) χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της αγωγής του καναλιού και διαχωρίζεται από το υπόστρωμα Πυριτίου μέσω του οξειδίου πύλης. Στην Εικόνα 2.6 διακρίνουμε ένα FET με κανάλι τύπου n.

Οι βασικές λειτουργίες των FET είναι η ενίσχυση και η δυνατότητα διακοπτικής λειτουργίας, στην πρώτη στηρίζονται σε μεγάλο βαθμό τα RF ηλεκτρονικά ενώ στην δεύτερη η ψηφιακή λογική. Τα χαρακτηριστικά εκείνα μεγέθη των FET που διαδραματίζουν καίριο ρόλο στις δύο αυτές εφαρμογές είναι διαφορετικά.

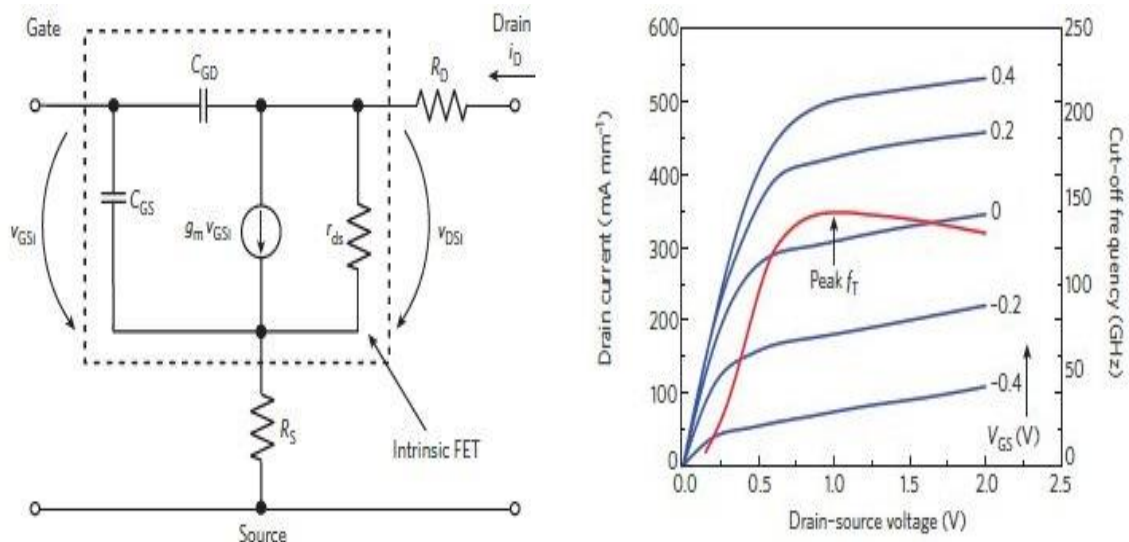
Στην ψηφιακή λογική αναγκαίος είναι ο όσο μεγαλύτερος *ON – OFF* λόγος και συνεπώς η ικανότητα του FET να βρίσκεται σε κατάσταση αποκοπής. Ο *ON – OFF* λόγος ορίζεται ως το ρεύμα που διαρρέει το κανάλι όταν το FET βρίσκεται σε αγωγή ως προς το ρεύμα που διαρρέει το κανάλι όταν το FET βρίσκεται σε αποκοπή. Ακόμη ένα μέγεθος ενδιαφέροντος είναι το subthreshold swing με μονάδα μέτρησης τα $\frac{mV}{dec}$, το οποίο εκφράζει πόσο πρέπει να μεταβληθεί η V_{GS} για να υπάρξει μεταβολή του I_D κατά ένα παράγοντα ίσο με 10, και πρέπει να είναι όσο δυνατόν μικρότερο. Τέλος, μικρό πρέπει να είναι και το scale length λ , γεγονός που γίνεται εφικτό όταν το διηλεκτρικό πύλης είναι λεπτό, όπως και το κανάλι. [30]



Εικόνα 2.6: FET Πυριτίου με κανάλι τύπου n [29].

Τα παραπάνω μεγέθη δεν διαδραματίζουν τόσο καίριο λόγο στα RF ηλεκτρονικά. Σε τέτοιου είδους εφαρμογές σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν μεγέθη σχετικά με το κέρδος και την συχνότητα. Συγκεκριμένα, όσον αφορά το κέρδος, σημαντικά είναι τα μεγέθη του intrinsic gain G_{int} , του κέρδους ρεύματος h_{21} και του κέρδους ισχύος U , τα δύο τελευταία αποτελούν μεγέθη εξαρτώμενα από την συχνότητα. Όσον αφορά την συχνότητα, αναφορά γίνεται κυρίως στην συχνότητα αποκοπής f_T και στην συχνότητα μέγιστων ταλαντώσεων f_{max} , οι συχνότητες αυτές είναι οι μέγιστες στις οποίες το FET συνεχίζει να παρουσιάζει ενισχυτική ικανότητα. Τέλος, σημειώνουμε ότι για την βέλτιστη RF λειτουργία τα FET είναι αναγκαίο να λειτουργούν στην περιοχή κόρου. [30]

Στην παρακάτω εικόνα διακρίνεται η χαρακτηριστική λειτουργίας ενός FET καθώς και το ισοδύναμο κύκλωμα υψηλών συχνοτήτων στην περιοχή κορεσμού (active region), ενώ στον Πίνακα 2.1 δίνονται οι σχέσεις υπολογισμού για τα διάφορα χαρακτηριστικά μεγέθη.



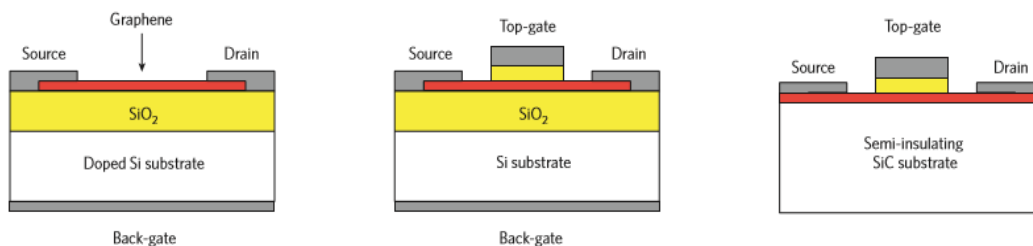
Εικόνα 2.7: Αριστερά το ισοδύναμο κύκλωμα μικρού σήματος υψηλών συχνοτήτων και δεξιά η χαρακτηριστική λειτουργίας και η καμπύλη μεταβολής της συχνότητας αποκοπής σε συνάρτηση με την τάση Drain-Source [29].

Μέγεθος	Σχέση Ορισμού
Χωρητικότητα Gate-Source	$C_{GS} = -\frac{dQ_{ch}}{dV_{GS}}$ με V_{DS} σταθερή
Χωρητικότητα Gate-Drain	$C_{GD} = -\frac{dQ_{ch}}{dV_{DS}}$ με V_{GS} σταθερή
Διαγωγιμότητα	$g_m = \frac{dI_D}{dV_{GS}}$ με V_{DS} σταθερή
Αντίσταση Drain-Source	$\frac{1}{r_{DS}} = \frac{dI_D}{dV_{DS}}$ με V_{GS} σταθερή
Συχνότητα Αποκοπής	$f_T = \frac{g_m}{2\pi} \cdot \frac{1}{(C_{GS} + C_{GD})[1 + g_{DS}(R_S + R_D)] + C_{GD}g_m(R_S + R_D)}$
Ευκινησία Φορέων	$\mu_{FE} = \frac{L_{ch}g_m}{W_{ch}C_GV_{DS}}$

Πίνακας 2.1 : Χαρακτηριστικά μεγέθη FET. [29]

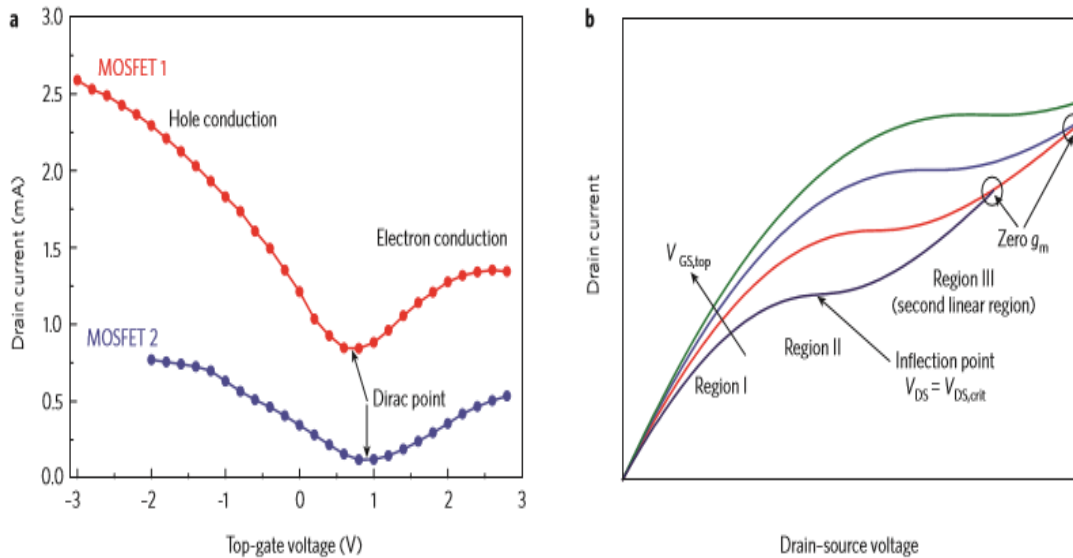
2.4.2 Αρχιτεκτονικές Field Effect Transistor Γραφενίου και Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός

Τα Field Effect Transistor Γραφενίου διακρίνονται σε τρεις διαφορετικές αρχιτεκτονικές, οι οποίες καθορίζονται από την τοπολογία του ηλεκτροδίου πύλης. Το ηλεκτρόδιο πύλης είναι δυνατόν να βρίσκεται σε δύο θέσεις, στην πρώτη θέση το υπόστρωμα επέχει το ρόλο του ηλεκτροδίου (back gated), ενώ στη δεύτερη το ηλεκτρόδιο βρίσκεται επάνω από το κανάλι του GFET (top gated). Η τρίτη αρχιτεκτονική συνδυάζει τις προηγούμενες δύο και για τον λόγο αυτόν τα συγκεκριμένα GFET ονομάζονται dual gated. Τα σχηματικά σε φυσικό επίπεδο των παραπάνω αρχιτεκτονικών απεικονίζονται στην Εικόνα 2.8.



Εικόνα 2.8: Αρχιτεκτονικές GFET, από δεξιά προς τα αριστερά : back gated, dual gated και top gated [29].

Οι τρεις αρχιτεκτονικές που διακρίνονται παραπάνω χαρακτηρίζονται ηλεκτρικά από τις ίδιες χαρακτηριστικές καμπύλες. Οι καμπύλες αυτές παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.9.



Εικόνα 2.9: Χαρακτηριστικές λειτουργίας GFET: **a)** χαρακτηριστική ρεύματος καναλιού συναρτήσεως τάσης πύλης **b)** χαρακτηριστική ρεύματος καναλιού συναρτήσεως τάσης drain-source [29].

Όπως διακρίνεται από την Εικόνα 2.9a η χαρακτηριστική ρεύματος καναλιού συναρτήσεως τάσης πύλης αποτελείται από δύο γραμμικές περιοχές λειτουργίας, οι οποίες ενώνονται σε ένα σημείο καμπής. Το σημείο αυτό ονομάζεται σημείο Dirac και αποτελεί το σημείο όπου ο αριθμός των οπών του καναλιού γίνεται ίσως με αυτόν των ηλεκτρονίων. Δεξιά από το σημείο αυτό υπάρχει αγωγή λόγω ηλεκτρονίων, επομένως το κανάλι είναι τύπου n, και αριστερά από το σημείο αυτό έχουμε αγωγή λόγω οπών, επομένως το κανάλι είναι τύπου p. Σημειώνεται πως το σημείο Dirac στην Εικόνα 2.9a έχει ολισθήσει προς τα δεξιά (από 0V σε 1V). Το γεγονός αυτό οφείλεται στην διαφορά μεταξύ των έργων εξόδου του μετάλλου επαφής και του Γραφενίου, στην τυχόν νόθευση του καναλιού αλλά και στο είδος και στην πυκνότητα των φορτίων που είναι δυνατόν να βρίσκονται στα σημεία επαφής του Γραφενίου και των μεταλλικών επαφών [29].

Στην Εικόνα 2.9b διακρίνουμε τις διάφορες περιοχές λειτουργίας των GFET ανάλογα με την τάση V_{DS} που εφαρμόζεται στα ηλεκτρόδια drain και source. Οι περιοχές αυτές είναι τρεις, στην πρώτη (region I) η V_{DS} λαμβάνει μικρές τιμές και χαρακτηρίζεται από γραμμικότητα και κανάλι εξ' ολοκλήρου τύπου n, στην δεύτερη (region II) το ρεύμα καναλιού φτάνει σε κορεσμό καθώς αυξάνεται η τάση V_{DS} ενώ στην τρίτη (region III) επέρχεται αλλαγή στον τύπο του καναλιού από n σε p και η μορφή είναι και πάλι γραμμική. Τέλος, από το ίδιο διάγραμμα διακρίνεται πως για διαφορετικές τιμές της τάσης πύλης υπάρχει κορεσμός στο ρεύμα του καναλιού.

2.5 Field Effect Transistor Γραφενίου ως Φωτοανιχνευτές

Οι ιδιότητες του Γραφενίου το καθιστούν εξαιρετικό για χρήση σε εφαρμογές οπτοηλεκτρονικής και φωτονικής. Συγκεκριμένα έχουν ήδη αναπτυχθεί αρκετές εφαρμογές, σε ερευνητικό επίπεδο, όπως φωτοβολταϊκά κύτταρα, διαφανή ηλεκτρόδια σε οθόνες αφής, οπτικοί διαμορφωτές και διάφορα laser. Η κύρια ιδιότητα που δίνει την δυνατότητα στο Γραφένιο να αποτελέσει το κυρίαρχο υλικό στις παραπάνω τεχνολογίες είναι η απουσία διάκενου, αφού ενεργοποιεί την απορρόφηση του φωτός και την παραγωγή φωτορευμάτων σε μεγάλη γκάμα ενεργειακού φάσματος. Το ενεργειακό αυτό φάσμα περιλαμβάνει την περιοχή του υπεριώδους ($40 - 390 \text{ nm}$), του ορατού ($390 - 700 \text{ nm}$) και του υπέρυθρου ($700 \text{ nm} - 1 \text{ mm}$). [31]

Εκτός από την απουσία ενεργειακού διάκενου το Γραφένιο παρουσιάζει απορρόφηση φωτονίων ανεξάρτητα από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, παραμετροποιησιμές οπτικές ιδιότητες μέσω ηλεκτροστατικής νόθευσης αλλά και την ιδιότητα περιορισμού ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας σε πρωτοφανή μικρούς όγκους. Τέλος, η υψηλή ευκινησία συνεπάγεται και την ταχύτατη μετατροπή φωτονίων σε ηλεκτρικό ρεύμα ή τάση. [31]

Οι μηχανισμοί που ενεργοποιούν την απορρόφηση φωτονίων και την παραγωγή ρευμάτων στο Γραφένιο περιλαμβάνουν, μεταξύ άλλων, το φωτοβολταϊκό φαινόμενο, το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο και το φαινόμενο της φωτοπύλης. Στην περίπτωση των FET με Back Gate έχουμε απευθείας απορρόφηση από το κανάλι και αύξηση του ρεύματος από τον ακροδέκτη του Drain σε αυτόν του Source χάρις σε φαινόμενα παγίδευσης (trapping) φορέων. Το παραπάνω φαινόμενο μεταβάλλει ουσιαστικά την πυκνότητα φορέων του Γραφενίου και κατά συνέπεια την αγωγιμότητα του. Οι φορείς παγιδεύονται στο κανάλι μετά την δημιουργία ζευγαριών ηλεκτρονίων-οπών στην επιφάνεια αυτού ή την δημιουργία ζευγαριών ηλεκτρονίων-οπών σε νανοσωματίδια, μόρια ή παγίδες φορτίου στην κοντινή γειτονιά του Γραφενίου. [31]

Κεφάλαιο 3^ο

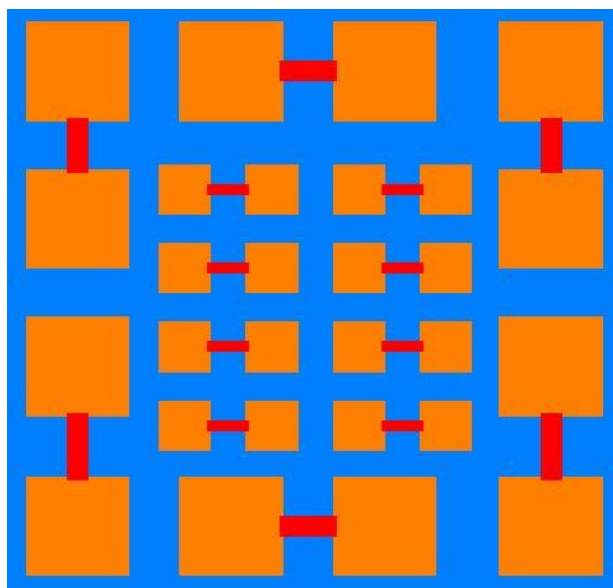
Παραγωγή Field Effect Transistor Γραφενίου

3.1 Σχεδιασμός Μάσκας Λιθογραφίας E-Beam

Στην συγκεκριμένη παράγραφο θα παρουσιαστεί η δημιουργία δύο διαφορετικών μασκών λιθογραφίας E-Beam. Από τις δύο αυτές μάσκες, η πρώτη θα χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή των υπό μελέτη διατάξεων, και η δεύτερη για την παραγωγή διατάξεων FET Γραφενίου διπλής πύλης (Back & Top Gate), στο κανάλι των οποίων θα τοποθετηθεί ηλεκτρολύτης (POM-PMMA), ενώ περιλαμβάνονται και διατάξεις Four Point Probe (αποσκοπούν στον υπολογισμό της αγωγιμότητας του Γραφενίου), η συμπεριφορά των FET αυτών και των υπολοίπων διατάξεων θα μελετηθεί μελλοντικά. Η σχεδίαση των μασκών έγινε στο περιβάλλον KLayout, το οποίο διανέμεται ως ελεύθερο λογισμικό.

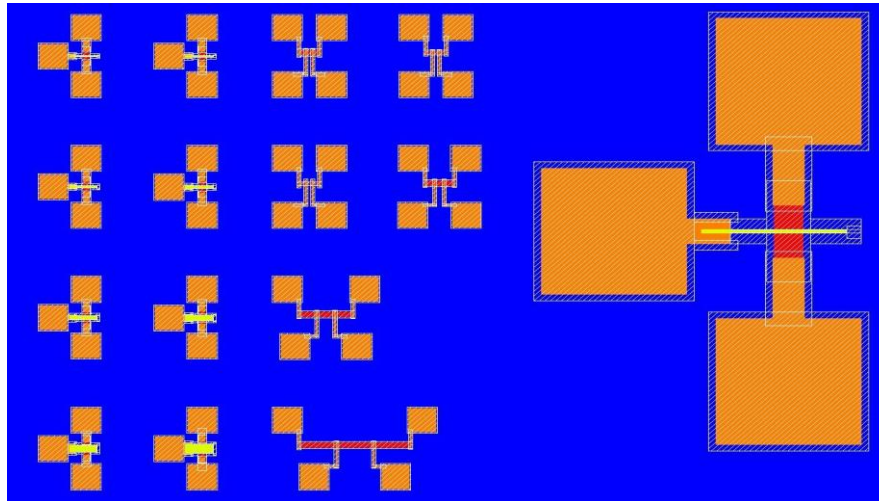
Η κυψελίδα (επαναλαμβάνεται σε όλη την επιφάνεια του δείγματος) της πρώτης από τις δύο μάσκες απεικονίζεται στην Εικόνα 3.1. Με μπλε χρώμα διακρίνεται το υπόστρωμα Πυριτίου, με πορτοκαλί οι μεταλλικές επαφές Πλατίνας και με κόκκινο το κανάλι Γραφενίου. Διακρίνουμε δύο είδη διατάξεων, τα μεγαλύτερα έχουν μέγεθος επαφών $200\mu m \times 200\mu m$ και μέγεθος καναλιού

110 μm \times 40 μm , ενώ τα μικρότερα έχουν αντίστοιχα μεγέθη 100 μm \times 100 μm και 80 μm \times 20 μm . Τέλος, σημειώνεται πως η απόσταση που υπάρχει επικάλυψη Γραφενίου-Πλατίνας ανέρχεται στα 5 μm .

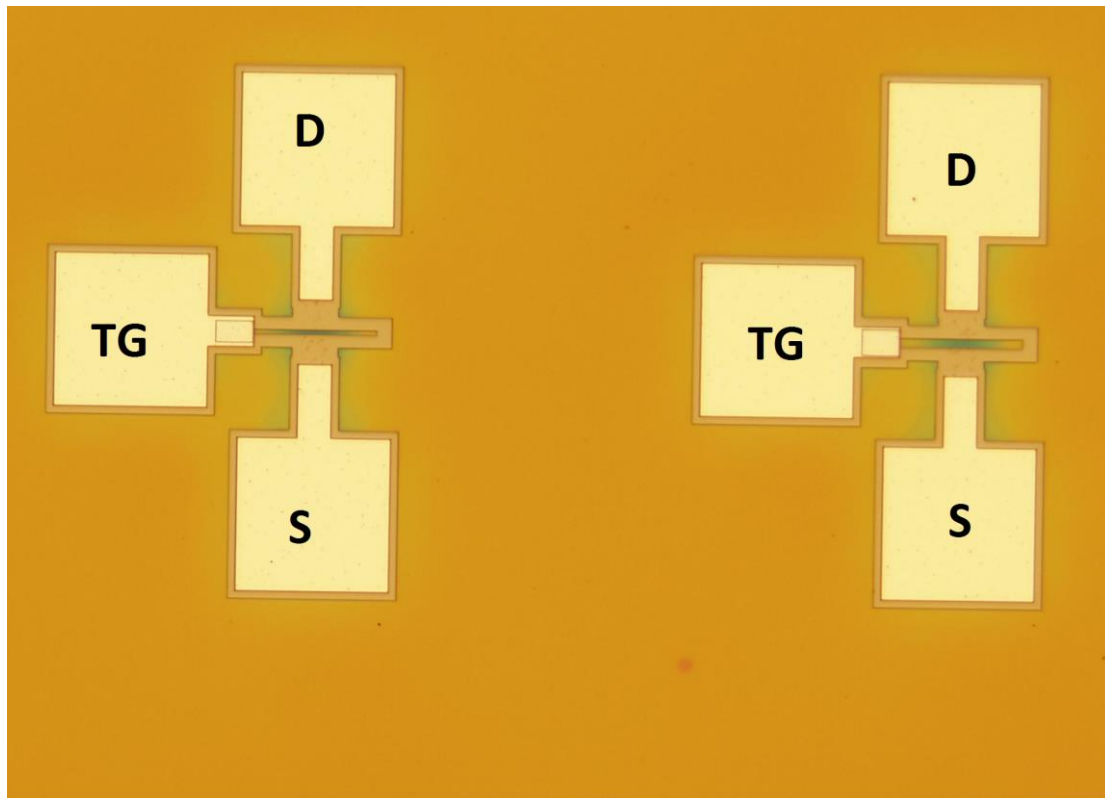


Εικόνα 3.1: Κυψελίδα Μάσκας FET Γραφενίου.

Η δεύτερη μάσκα διακρίνεται στην Εικόνα 3.2. Τα διάφορα στρώματα απεικονίζονται με τα ίδια χρώματα όπως και στην πρώτη μάσκα. Εκτός αυτών προστίθενται δύο ακόμη στρώματα, με κίτρινο χρώμα αναπαρίσταται ένα βοηθητικό στρώμα που αντιστοιχεί στην περιοχή στην οποία θα παραμείνει τελικά ο ηλεκτρολύτης (ο ηλεκτρολύτης απλώνεται σε όλη την επιφάνεια του δείγματος με *spattering*), ενώ με λευκή σκιαγράφιση απεικονίζεται η αρνητική λιθογραφία που αποσκοπεί στην απομόνωση των διατάξεων από το σώμα του ηλεκτρολύτη, καθώς λόγω του αργού της διαδικασίας αυτός δεν αφαιρείται από όλη την επιφάνεια του δείγματος. Όπως διακρίνουμε, η σχεδιασθείσα κυψελίδα αποτελείται από διατάξεις FET με διαφορετικό πλάτος POM-PMMA και από διατάξεις Four Point Probe διαφορετικού μήκους και πλάτους Γραφενίου, ενώ όλες οι επαφές έχουν διαστάσεις 100 μm \times 100 μm και αποτελούνται από Αλουμίνιο. Τέλος, στην Εικόνα 3.3 παρουσιάζεται φωτογραφία από οπτικό μικροσκόπιο μέρους του τελικού δείγματος (η διαδικασία παραγωγής δεν θα αναλυθεί στην παρούσα εργασία).



Εικόνα 3.2: Αριστερά : Κυψελίδα Μάσκας FET Γραφενίου με ηλεκτρολύτη και διατάξεων Four Point Probe Δεξιά : Διάταξη FET Γραφενίου με ηλεκτρολύτη.



Εικόνα 3.3: Άποψη του τελικού δείγματος, που προήλθε από την δεύτερη μάσκα, σε οπτικό μικροσκόπιο.

3.2 Προετοιμασία Δισκιδίου Πυριτίου

Η διαδικασία δημιουργίας των υπό μελέτη διατάξεων έλαβε χώρα σε δισκίδιο Πυριτίου (Si) τύπου $n++$ με νόθευση $10^{15} \frac{atoms}{cm^3}$ και προσανατολισμό (100).

Αρχικά το δισκίδιο Πυριτίου προετοιμάστηκε για την είσοδο του στον καθαρό χώρο με την διενέργεια καθαρισμού σε διάλυμα Piranha για περίπου

τριάντα λεπτά. Το διάλυμα Piranha που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από θειικό οξύ (H_2SO_4) και υπεροξειδίο του υδρογόνου (H_2O_2) και παρουσιάζει αναλογία δοσολογίας ένα προς ένα. Κατά την παρασκευή του η πρόσθεση του H_2O_2 στο H_2SO_4 είναι αναγκαίο να γίνεται με πολύ βραδαίους ρυθμούς καθώς η αντίδραση είναι εξαιρετικά εξώθερμη. Η θερμοκρασία του διαλύματος σε κάθε περίπτωση θα ξεπερνάει τους $100^\circ C$ και, συνεπώς, θα πρέπει να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου πριν την χρήση του στο δισκίδιο Πυριτίου. Το διάλυμα Piranha χρησιμοποιείται για την εξάλειψη των οργανικών καταλοίπων σε δισκίδια τα οποία θα εισαχθούν στον καθαρό χώρο, ενώ ακόμη καθιστά την επιφάνεια αυτών υδρόφιλη.

Στην συνέχεια το δισκίδιο πέρασε από ξηρή θερμική οξειδωση για την δημιουργία του διηλεκτρικού πύλης, του στρώματος διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2). Προτιμήθηκε ξηρή έναντι υγρής θερμικής οξειδωσης αφού η τελευταία προσφέρει καλύτερη ποιότητα οξειδίου με λιγότερες ατέλειες και μεγαλύτερη διηλεκτρική σταθερά, σε μεγαλύτερο χρόνο ανάπτυξης αλλά και σε μικρότερο πάχος οξειδίου. Η ξηρή θερμική οξειδωση του παρόντος δισκιδίου έλαβε χώρα στους $900^\circ C$ για χρόνο είκοσι οχτώ λεπτών, ενώ το πάχος του οξειδίου ανέρχεται περίπου στα 104\AA .

Στο επόμενο στάδιο γίνεται και πάλι καθαρισμός του δισκιδίου σε διάλυμα Piranha αναλογίας ένα προς ένα για χρόνο τριάντα λεπτών με σκοπό να διασφαλιστεί η υδροφιλικότητα της επιφάνειας του και συνεπώς η αποτελεσματικότερη εναπόθεση της ρητίνης λιθογραφίας. Η ρητίνη που χρησιμοποιήθηκε ήταν η *PMMA UV5 Shipley*. Η τοποθέτηση της ρητίνης αυτής είναι το πρώτο από τέσσερα βήματα που σκοπό έχουν την δημιουργία των Alignment Marks. Το δεύτερο βήμα είναι ο σχεδιασμός αυτών με την χρήση λιθογραφίας δέσμης ηλεκτρονίων (E-beam lithography), το τρίτο βήμα αποτελεί η εγχάραξη με πλάσμα οξυγόνου σε βάθος $3\mu m$ στο υπόστρωμα, ενώ το τελευταίο βήμα περιλαμβάνει την αφαίρεση της προαναφερθείσας ρητίνης είτε σε θάλαμο υπερήχων και περιβάλλον ακετόνης με διάρκεια έκθεσης περίπου τριάντα λεπτών, είτε με απλή έκθεση σε περιβάλλον ακετόνης για πολύ μεγαλύτερο όμως χρονικό διάστημα (περίπου οχτώ ώρες). Τέλος, επαναλαμβάνεται ο καθαρισμός του δισκιδίου σε διάλυμα Piranha ώστε να διασφαλίσουμε την υδροφιλικότητα του, και συνεπώς η μεταφορά του Γραφενίου να γίνει με μεγαλύτερη ευκολία.

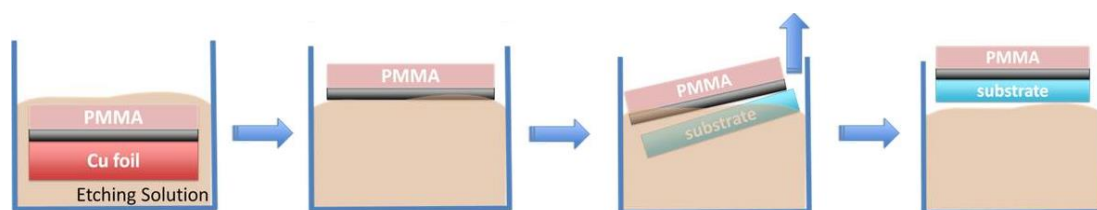
3.3 Μεταφορά Γραφενίου από το Υπόστρωμα Χαλκού στο Δισκίδιο Πυριτίου

Όπως έχει αναφερθεί το Γραφένιο που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή των υπό μελέτη διατάξεων έχει παραχθεί με την μέθοδο CVD και βρίσκεται στην επιφάνεια χαλκού πάχους $18\mu m$. Συνεπώς πριν την εναπόθεση του στο δισκίδιο, που θα αποτελέσει το υπόστρωμα, θα πρέπει να αφαιρεθεί από τον χαλκό. Η αφαίρεση του Γραφενίου καθίσταται δυνατή χάρις σε ένα διάλυμα εγχάραξης, το οποίο είναι αναγκαίο να μην αφήνει κατάλοιπα στο Γραφένιο αλλά και να μην αντιδράει με αυτό. Ακόμη η διαδικασία της εγχάραξης

είναι απαραίτητο να χαρακτηρίζεται από ταχύτητα. Τα τρία αυτά χαρακτηριστικά ικανοποιούνται σε μεγάλο βαθμό από το διάλυμα *Ammonium Persulfate* ($(NH_4)_2S_2O_8$) (etching solution), το οποίο και χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διαδικασία. Συγκεκριμένα, το διάλυμα εγχάραξης αποτελείται από 4.56gr $(NH_4)_2S_2O_8$ σε 100ml απιονισμένου νερού.

Πριν την εγχάραξη το Γραφένιο κόβεται στις κατάλληλες για το δισκίδιο διαστάσεις, και στην συνέχεια βυθίζεται σε 25ml του παραπάνω διαλύματος. Ο χρόνος που απαιτείται για την αφαίρεση του Χαλκού ανέρχεται στα πενήντα λεπτά. Μετά το πέρας του χρόνου αυτού το Γραφένιο (μαζί με το προστατευτικό τμήμα *PMMA* που το καλύπτει) έχει ανέλθει στην επιφάνεια του διαλύματος, έχοντας αποκολληθεί από τον χαλκό. Στην συνέχεια ακολουθεί σταδιακή προσθήκη απιονισμένου νερού ώστε να διαλυθεί το μείγμα που χρησιμοποιήθηκε για την εγχάραξη, καθώς και ο Χαλκός.

Τέλος, στο δοχείο, το οποίο περιέχει πλέον απιονισμένο νερό με το φιλμ Γραφενίου να επιπλέει στην επιφάνεια του, εισάγεται το δισκίδιο Πυριτίου και με κατάλληλες κινήσεις έρχεται σε επαφή με το φιλμ του Γραφενίου, το οποίο και προσκολλάται στην επιφάνεια του. Το δείγμα αφαιρείται από το δοχείο και αφήνεται να στεγνώσει για εικοσιτέσσερις ώρες. Το τελευταίο βήμα πριν την λιθογραφία, αποτελεί η αφαίρεση του προστατευτικού στρώματος *PMMA* με αργή διαδικασία (διάρκεια εικοσιτεσσάρων ωρών) σε διάλυμα ακετόνης, αφού η έκθεση σε υπερήχους θα κατέστρεφε το Γραφένιο. Η διαδικασία που περιγράφεται παραπάνω απεικονίζεται στην Εικόνα 3.4.



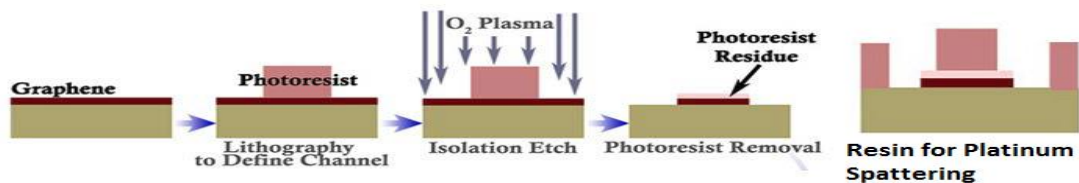
Εικόνα 3.4: Διαδικασία μεταφοράς Γραφενίου μεταξύ υποστρωμάτων.

3.4 Λιθογραφία E-Beam για την δημιουργία των καναλιών Γραφενίου και διαδικασία τοποθέτησης επαφών Πλατίνας

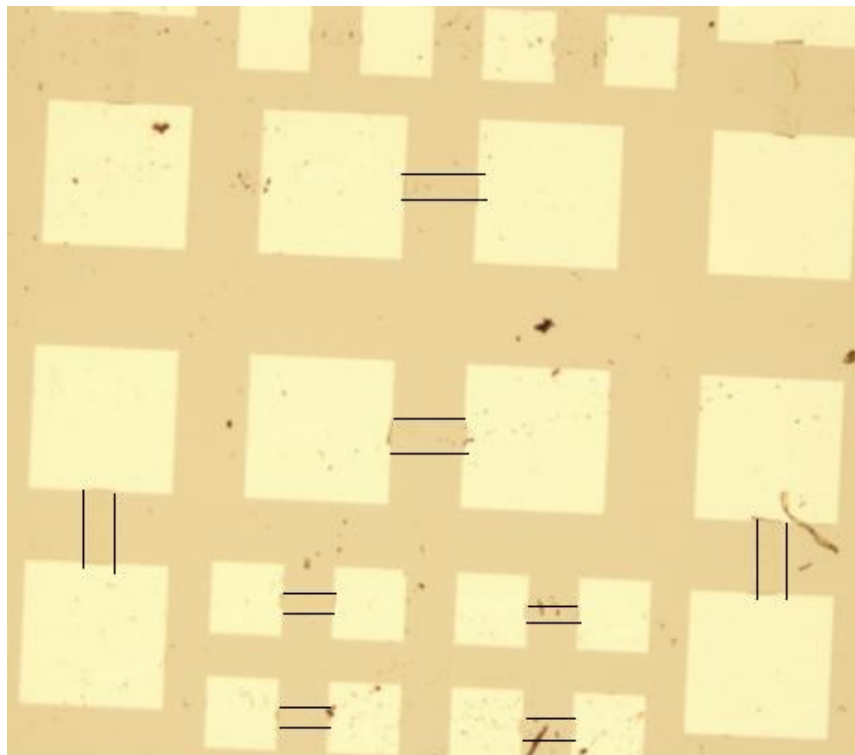
Αρχικά πριν την λιθογραφία τοποθετείται στην επιφάνεια του Γραφενίου ρητίνη *ARN*, η οποία έχει ως στόχο την προστασία του Γραφενίου στα σημεία που θέλουμε να παραμείνει, ώστε να λειτουργήσει ως κανάλι. Εν συνεχεία ακολουθεί η λιθογραφία E-Beam, η οποία διατρέχει με δέσμη ηλεκτρονίων μόνο την περιοχή που θα εντοπίζονται τα κανάλια. Με τον τρόπο αυτό αφαιρείται η ρητίνη *ARN* από όλη την υπόλοιπη επιφάνεια, αφήνοντας εκτεθειμένο το Γραφένιο, το οποίο εν συνεχεία θα αφαιρεθεί με χρήση πλάσματος οξυγόνου (ισχύος 50W, πίεσης 100 mTorr και ροής 50sccm). Τέλος, η ρητίνη που βρίσκεται στην επιφάνεια των καναλιών αφαιρείται με αργή διαδικασία, περίπου δώδεκα ωρών.

Στο επόμενο βήμα προστίθεται ρητίνη σε όλη την επιφάνεια του δείγματος και εν συνεχεία αφαιρείται στα σημεία που θα τοποθετηθεί η Πλατίνα. Η πλατίνα τοποθετείται στο δείγμα με την τεχνική του *Spattering* και παρουσιάζει πάχος $30nm$.

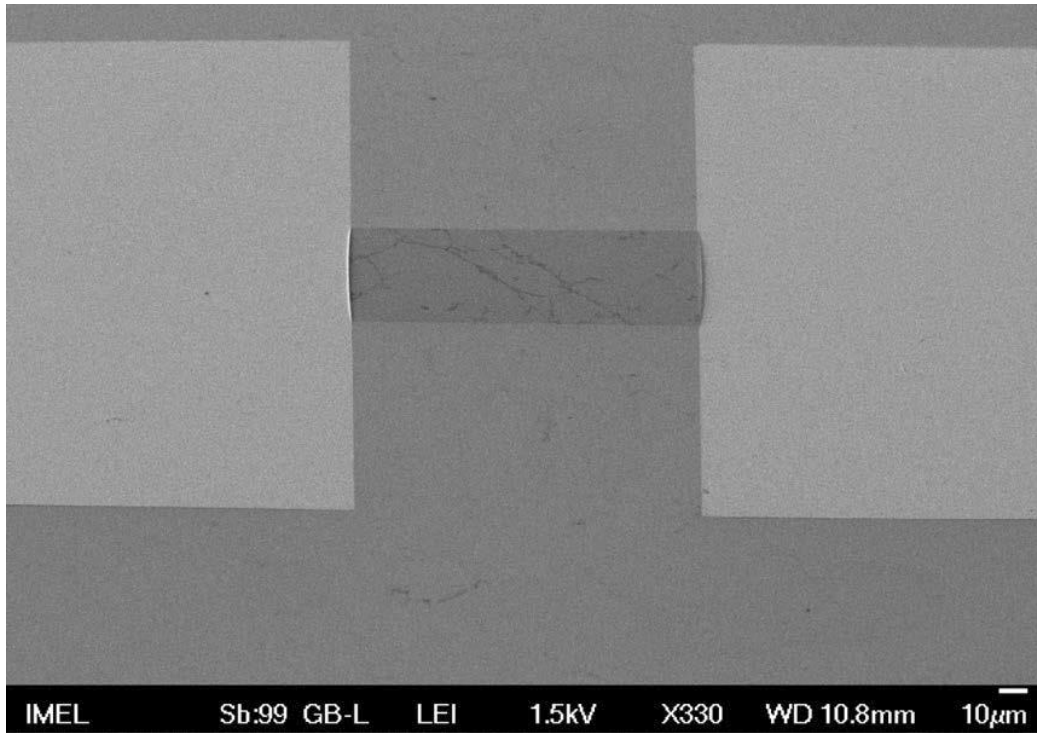
Τέλος, αφαιρείται η ρητίνη που υπάρχει στην επιφάνεια του δείγματος με αργή διαδικασία σε ακετόνη, όπως και προηγουμένως, αφού όπως έχει προαναφερθεί η αφαίρεση με υπερήχους κατέστρεφε το Γραφένιο. Στην Εικόνα 3.5 δίνεται ένα απλό διάγραμμα της παραπάνω διαδικασίας ενώ στις Εικόνες 3.6 και 3.7 διακρίνονται φωτογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο και από μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων αντίστοιχα (*Scanning Electron Microscopy (SEM)*). Στην Εικόνα 3.7 παρατηρείται πως η Πλατίνα δεν έχει καθίσει επάνω στο Γραφένιο αλλά ανασηκώνεται ελάχιστα, το γεγονός αυτό οφείλεται στην διαφορά έργου εξόδου των δύο υλικών.



Εικόνα 3.5: Διαδικασία απομόνωσης καναλιών Γραφενίου και προσθήκης επαφών [30].



Εικόνα 3.6: Αποψη μέρους του τελικού δείγματος κάτω από οπτικό μικροσκόπιο, έχουν επισημανθεί με μαύρες γραμμές τα κανάλια Γραφενίου.



Εικόνα 3.7: Άποψη μέρους του τελικού δείγματος κάτω από μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων.

Κεφάλαιο 4^ο

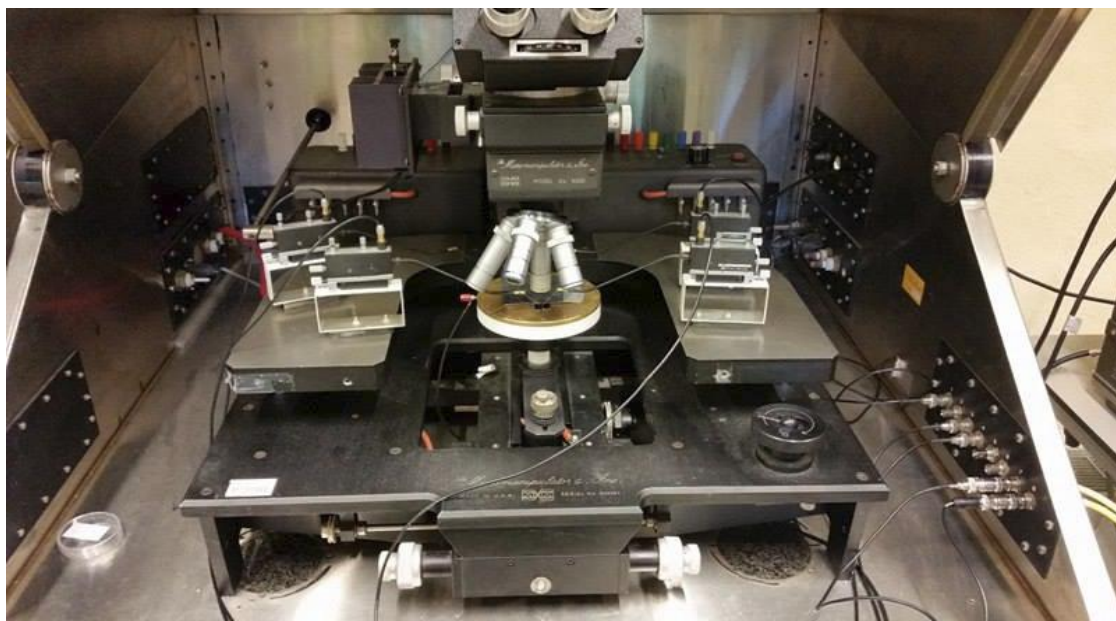
Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός των FET Γραφενίου και μελέτη φωτορευμάτων υπό την επίδραση ακτινοβολίας διαφορετικών μηκών κύματος

4.1 Παρουσίαση Μεθοδολογίας Μετρήσεων και Οργάνων

Οι μετρήσεις ηλεκτρικού χαρακτηρισμού έλαβαν χώρα στο ομώνυμο εργαστήριο του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος. Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για την λήψη των μετρήσεων και την δημιουργία ασφαλών συνθηκών για το υπό μελέτη δείγμα διακρίνονται στις Εικόνες 4.1 και 4.2. Στην πρώτη απεικονίζεται ο HP 418A Semiconductor Parameter Analyzer (SPA) και στην δεύτερη ο Prober με σταθμό οπτικού μικροσκοπίου, στην βάση του οποίου δημιουργείται κενό για την ακινητοποίηση του δείγματος με σκοπό την προστασία από τις ακίδες του Prober αλλά και την διασφάλιση επαφής αυτών στα επιθυμητά σημεία. Η βάση του Prober λειτουργεί και ως ακροδέκτης επαφής με το υπόστρωμα, διασφαλίζοντας με τον τρόπο αυτό την σύνδεση του Gate στον SPA.



Εικόνα 4.1: HP418A Semiconductor Parameter Analyzer.



Εικόνα 4.2: Micromanipulator Prober.

Έχοντας αποκτήσει ηλεκτρική πρόσβαση στο Gate, εναπομένει η σύνδεση στον SPA των Source και Drain. Αυτό πραγματοποιείται χάρις στις ακίδες του Prober οι οποίες τοποθετούνται πάντοτε σε παρακολούθηση από το οπτικό μικροσκόπιο. Στην συνέχεια η διάταξη βρίσκεται σε θέση να υποβληθεί στην διαδικασία μετρήσεων.

Η διαδικασία μετρήσεων περιλαμβάνει την εξαγωγή καμπυλών $I_{DS} - V_{DS}$ για διαφορετικές τιμές του V_{GS} , καθώς και καμπυλών $I_{DS} - V_{GS}$ για διαφορετικές τιμές του V_{DS} , ενώ ταυτόχρονα μετράται και το ρεύμα προς το Gate (η διαρροή ρεύματος I_{GS}) για λόγους πληρότητας. Συγκεκριμένα για την λήψη των πρώτων καμπυλών γίνεται σάρωση της V_{DS} από $-4.0 V$ έως $4.0 V$, μετρώντας ταυτόχρονα τα ρεύματα, και η σάρωση αυτή επαναλαμβάνεται για V_{GS} από $-3.0 V$ έως $4.0 V$ με βήμα $1.0 V$, ενώ για την λήψη των δεύτερων καμπυλών γίνεται σάρωση της V_{GS} από $-1.0 V$ έως $4.0 V$, μετρώντας ταυτόχρονα τα ρεύματα, και η σάρωση αυτή επαναλαμβάνεται για V_{DS} από $0.0 V$ έως $-5.0 V$ με βήμα $-0.5 V$. Επιπλέον, διαγράμματα $I_{DS} - V_{GS}$ λαμβάνονται και για V_{GS} από $-5.0 V$ έως $5.0 V$ και για V_{DS} από $0.0 V$ έως $1.0 V$ με βήμα $0.1 V$ για την καλύτερη απεικόνιση της μετατόπισης του σημείου Dirac στο κεφάλαιο του ηλεκτρικού χαρακτηρισμού των διατάξεων. Σημειώνουμε εδώ πως οι σαρώσεις κατά την μελέτη φωτορευμάτων μεταβλήθηκαν σε διπλές, δηλαδή από την αρχική στην τελική τάση και από την τελική στην αρχική, ώστε να γίνουν εμφανή τα αποτελέσματα των φαινομένων παγίδευσης. Τέλος, στον Πίνακα 4.1 παραθέτονται τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά του δείγματος, χάρις στα οποία υπολογίζουμε την χωρητικότητα του ηλεκτροδίου πύλης η οποία δίνεται από την σχέση :

$$C_G = \frac{\epsilon_{ox}WL}{t_{ox}} \quad (4.1)$$

όπου W και L λαμβάνουν τις τιμές που δίνονται στην Παράγραφο 3.1. Σημειώνουμε πως η χωρητικότητα ανά μονάδα επιφάνειας είναι ίδια και για τα δύο μεγέθη FET και ίση με $3.45 \cdot 10^{-3} \frac{F}{m^2}$.

Μέγεθος	Τιμή	Μονάδα Μέτρησης
Διαπερατότητα του κενού ϵ_0	8.854	$\frac{pF}{m}$
Διαπερατότητα SiO_2 ϵ	3.9	καθαρός αριθμός
Πάχος διηλεκτρικού πύλης t_{ox}	10	nm

Πίνακας 4.1: Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά δείγματος.

4.2 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός FET Γραφενίου

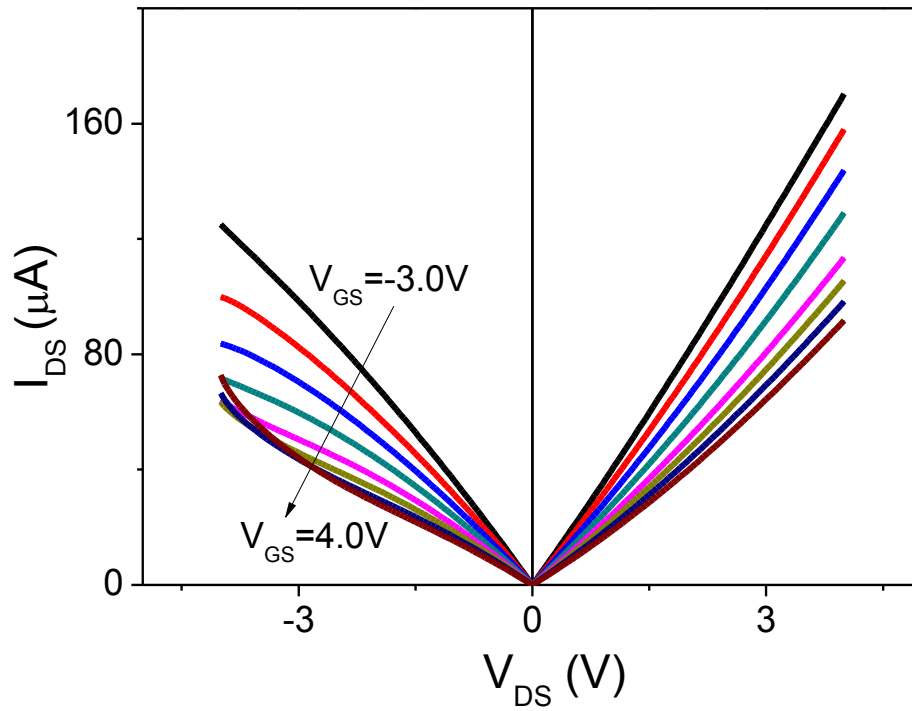
Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός περιλαμβάνει τον πειραματικό προσδιορισμό των καμπυλών $I_{DS} - V_{DS}$ και $I_{DS} - V_{GS}$, με διαδικασία που έχει προαναφερθεί, και την εξαγωγή συγκεκριμένων χαρακτηριστικών από αυτές με την βοήθεια του OriginLab Pro. Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι η αντίσταση επαφής Πλατίνας-Γραφενίου, η αγωγιμότητα καναλιού και η ευκινησία (mobility) των φορέων στο Γραφένιο.

Αφού μελετήθηκε η πλειοψηφία των FET που βρίσκονται επί του δείγματος και διαπιστώθηκε συνέπεια μεταξύ των χαρακτηριστικών καμπυλών τους (ίδια μορφή και ίδιο μέγεθος ρεύματος) θα επιλεγθούν δύο για την εξαγωγή των παραμέτρων που αναφέρθηκαν παραπάνω. Το ένα εκ αυτών παρουσιάζει μέγεθος επαφών και καναλιού $100\mu m \times 100\mu m$ και $80\mu m \times 20\mu m$ αντίστοιχα, ενώ το δεύτερο $200\mu m \times 200\mu m$ και $110\mu m \times 40\mu m$. Οι καμπύλες $I_{DS} - V_{DS}$ και $I_{DS} - V_{GS}$ για τα δύο αυτά GFET παρουσιάζονται στις Εικόνες 4.3 έως και 4.6, ενώ επάνω στα γραφήματα $I_{DS} - V_{GS}$ απεικονίζεται και το ρεύμα I_{GS} για λόγους πληρότητας, το οποίο όπως διακρίνουμε είναι αμελητέο αφού βρίσκεται στην τάξη των pA σε αντίθεση με το I_{DS} που βρίσκεται στην τάξη των μA (διαφορά δύο τάξεων μεγέθους). Σημειώνεται πως όπου το ρεύμα I_{DS} ήταν αρνητικό έχει γίνει χρήση της απόλυτης τιμής του.

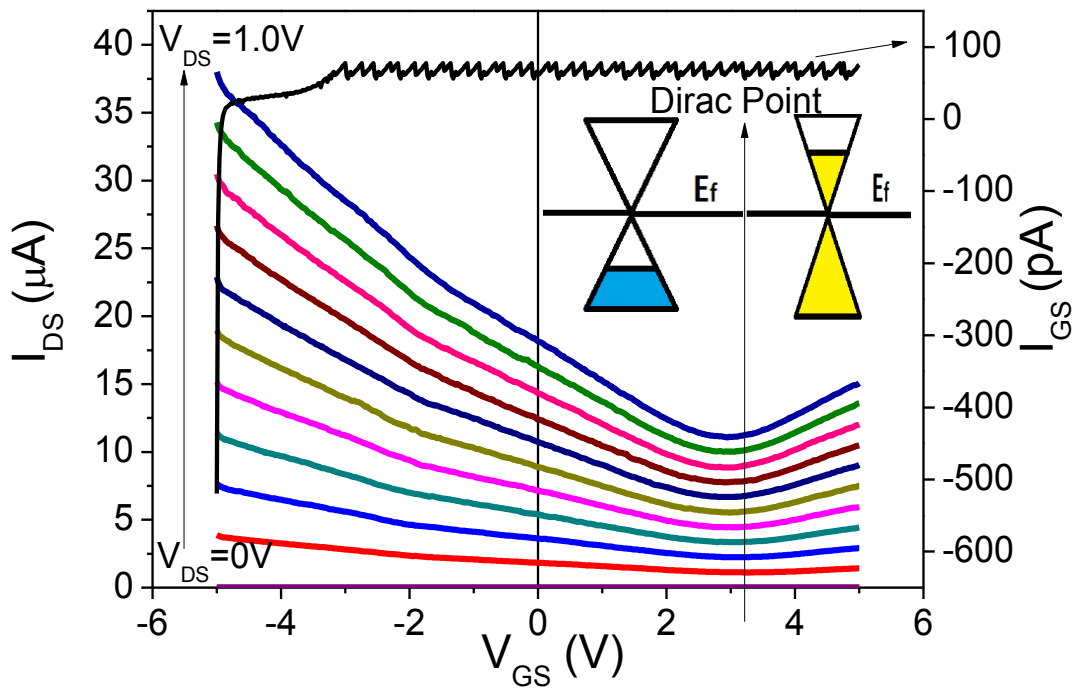
Από τα διαγράμματα των παρακάτω εικόνων χαρακτηρίζεται η λειτουργία των GFET. Συγκεκριμένα από τις Εικόνες 4.3 και 4.5 διακρίνεται πως καθώς η τάση πύλης αυξάνεται το ρεύμα που διαπερνά το κανάλι μειώνεται. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην αλλαγή των φορέων ρεύματος, αφού όσο η τάση πύλης λαμβάνει αρνητικές τιμές η αγωγή του ρεύματος οφείλεται σε οπές, ενώ όταν λάβει θετικές τιμές αυξάνεται η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων (και αντίστοιχα μειώνεται η συγκέντρωση των οπών) και συνεπώς η αγωγή ρεύματος οφείλεται σε αυτά.

Η προαναφερθείσα συμπεριφορά γίνεται πιο εύκολα αντιληπτή από τα διαγράμματα $I_{DS} - V_{GS}$ των Εικόνων 4.4 και 4.6. Στα διαγράμματα αυτά διακρίνεται πως για δεδομένη τάση V_{DS} , έχουμε μείωση του ρεύματος καθώς αυξάνεται η τάση V_{GS} , αυτό οφείλεται στο γεγονός μείωσης των οπών, οι οποίες οφείλονται για την αγωγή μέχρι και για τάση $V_{GS} = 3.1V$. Η τάση αυτή αντιστοιχεί στο σημείο Dirac, το οποίο έχει μετατοπιστεί λόγω της επαφής με την Πλατίνα, πέρα από το οποίο η αγωγή του ρεύματος οφείλεται σε ηλεκτρόνια, και όπως φαίνεται από τα διαγράμματα το ρεύμα ξεκινά πάλι να αυξάνεται. Η συμπεριφορά αυτή επαναλαμβάνεται για κάθε τάση V_{DS} , με μοναδική διαφορά πως το ρεύμα αυξάνεται καθώς αυτή αυξάνεται.

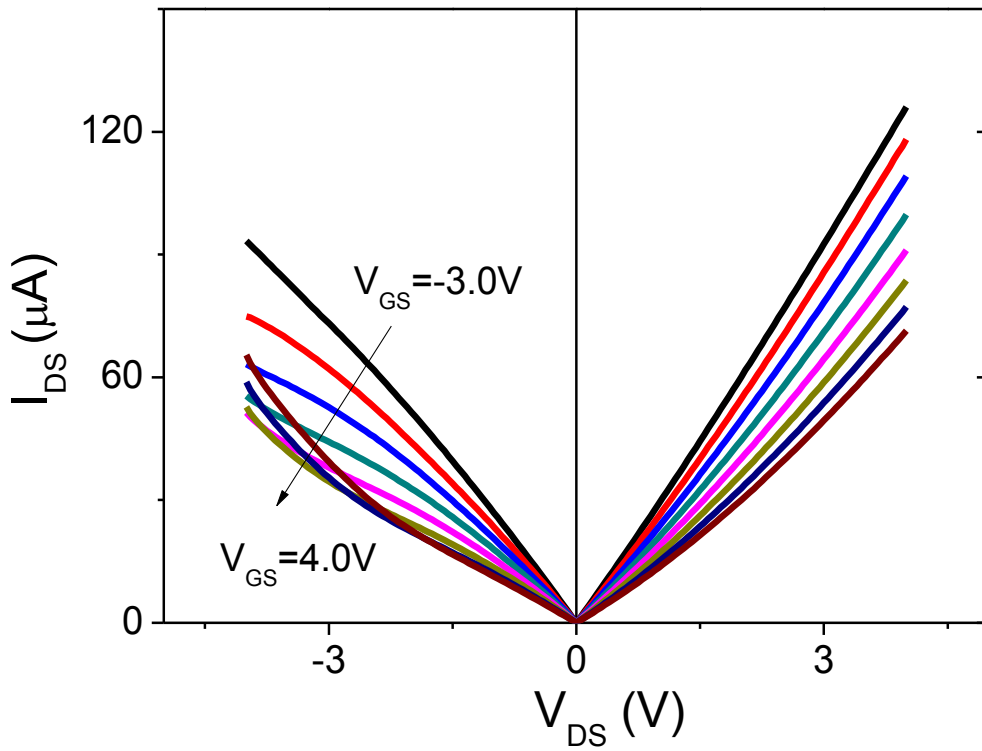
Ακόμη, από τα παρακάτω διαγράμματα παρατηρείται πως δεν υπάρχει περιοχή αποκοπής στην χαρακτηριστική λειτουργίας του GFET, γεγονός αναμενόμενο αφού το Γραφένιο παρουσιάζει μηδενικό ενεργειακό διάκενο. Τέλος, τα διαγράμματα αυτά συμφωνούν με τα αναμενόμενα θεωρητικά διαγράμματα της παραγράφου 2.4.2.



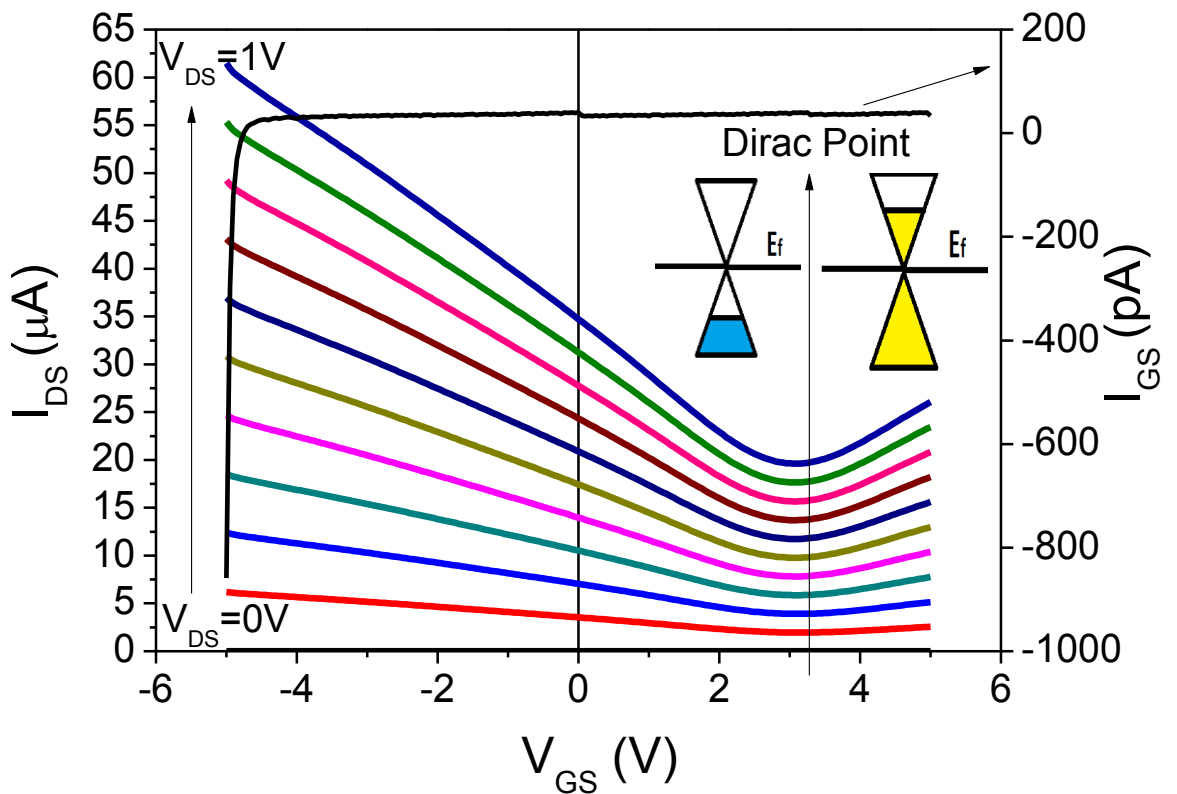
Εικόνα 4.3: $I_{DS} - V_{DS}$ μικρής διάταξης.



Εικόνα 4.4: $I_{DS} - V_{GS}$ μικρής διάταξης, με το ρεύμα I_G στον δεξιό άξονα.



Εικόνα 4.5: $I_{DS} - V_{DS}$ μεγάλης διάταξης.

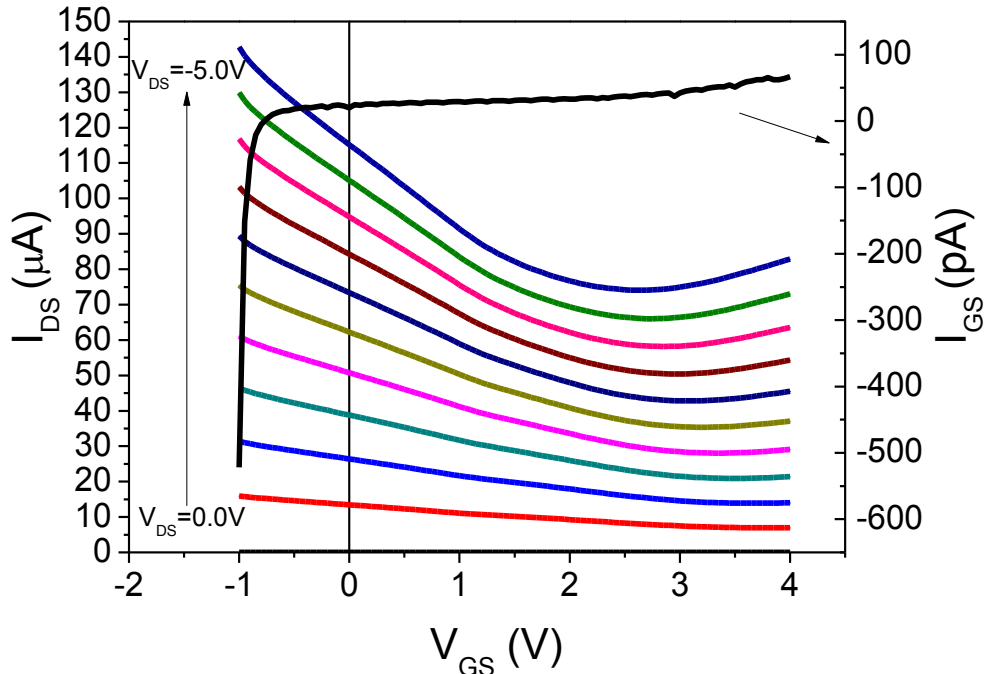


Εικόνα 4.6: $I_{DS} - V_{GS}$ μεγάλης διάταξης, με το ρεύμα I_G στον δεξιό άξονα.

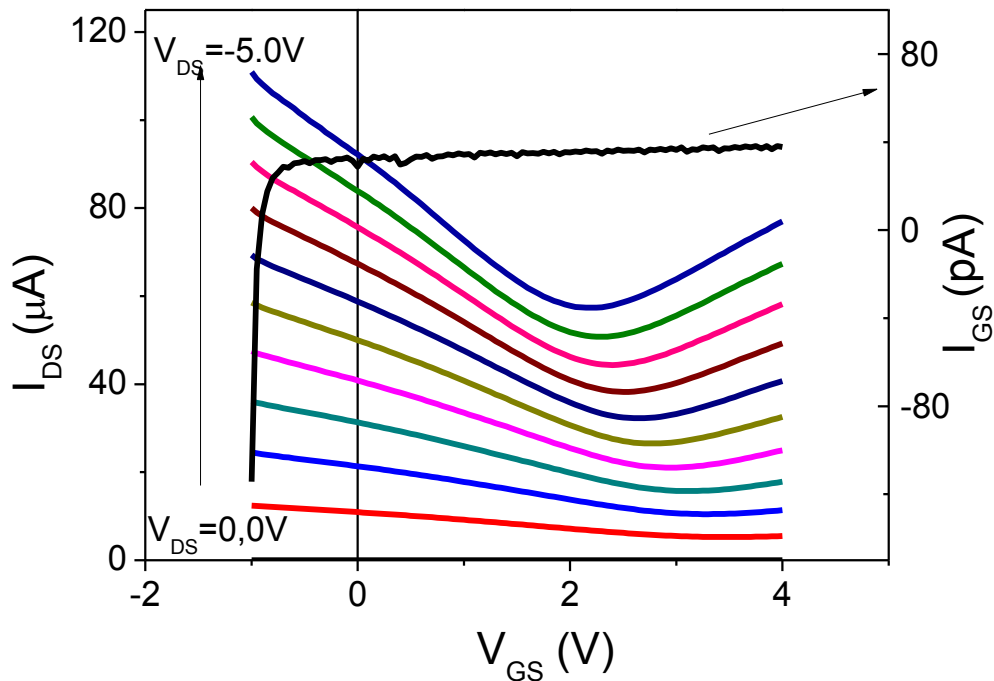
4.2.1 Ηλεκτροστατική νόθευση Γραφενίου

Όπως έχει αναφερθεί στην παράγραφο 2.3.2 στις επαφές του Γραφενίου με το μέταλλο (Πλατίνα στην παρούσα μελέτη) δημιουργείται νόθευση ηλεκτροστατικού χαρακτήρα η οποία εισχωρεί και σε ένα μικρό μήκος του καναλιού. Η νόθευση αυτή γίνεται εμφανής στα διαγράμματα των Εικόνων 4.7 και 4.8 για την μικρή και μεγάλη, αντίστοιχα, διάταξη. Τα διαγράμματα αυτά αποτελούν χαρακτηριστικές $I_{DS} - V_{GS}$ οι οποίες επαναλαμβάνονται για τάση V_{DS} από 0.0 V έως -5.0 V με βήμα 0.5 V .

Από τα παρακάτω διαγράμματα γίνεται εμφανές πως το σημείο Dirac παρουσιάζει μία ολίσθηση προς τα αριστερά καθώς η τάση V_{DS} πηγαίνει προς αρνητικότερες τιμές. Η ολίσθηση αυτή αντικατοπτρίζει την ηλεκτροστατική νόθευση που δημιουργείται λόγω της αύξησης της τάσης V_{DS} και της μεταλλικής επαφής, στα άκρα του Γραφενίου. Εύκολα φαίνεται πως η ηλεκτροστατική αυτή νόθευση αποτελεί νόθευση οπών αφού το σημείο Dirac ολισθαίνει προς τα αριστερά. Η ολίσθηση είναι εντονότερη στην μεγαλύτερη διάταξη, γεγονός που οφείλεται στην μεγαλύτερη επιφάνεια του καναλιού και κατά συνέπεια στο μεγαλύτερο μήκος ηλεκτροστατικής νόθευσης L_D . Τέλος, αναμενόμενη είναι η αλλαγή στον τύπο της ηλεκτροστατικής νόθευσης για τάση V_{DS} που πηγαίνει προς τα θετικά.



Εικόνα 4.7: $I_{DS} - V_{GS}$ μικρής διάταξης, με το ρεύμα I_G στον δεξιό άξονα για τάση V_{DS} από 0.0 V έως -5.0 V .



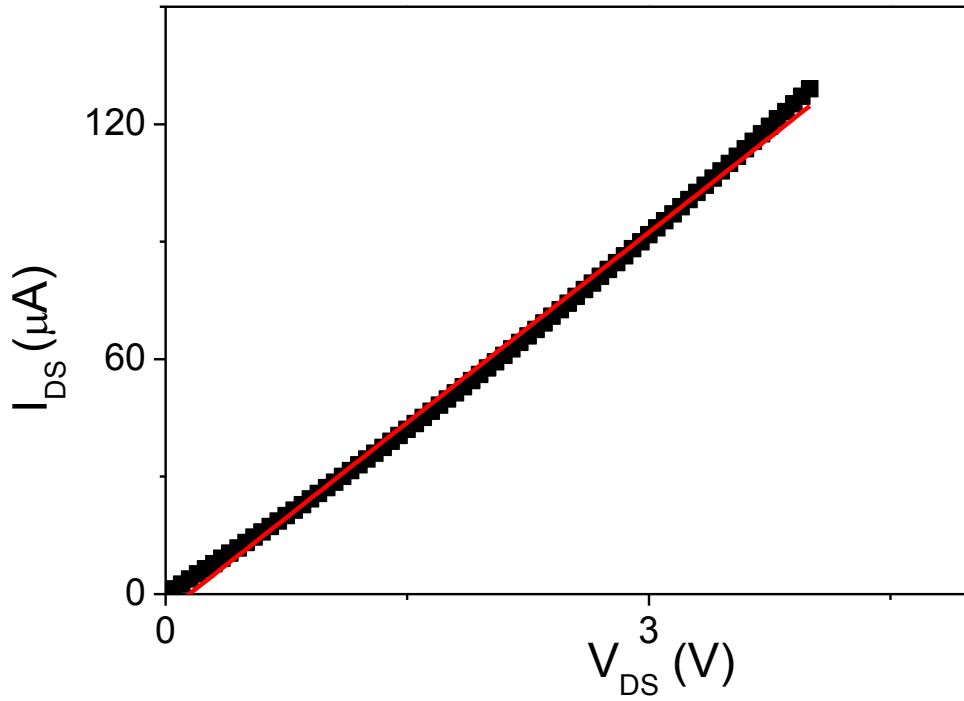
Εικόνα 4.8: $I_{DS} - V_{GS}$ μεγάλης διάταξης, με το ρεύμα I_G στον δεξιό άξονα για τάση V_{DS} από $0.0V$ έως $-5.0V$.

4.2.2 Προσδιορισμός Αντίστασης Επαφής Πλατίνας-Γραφενίου

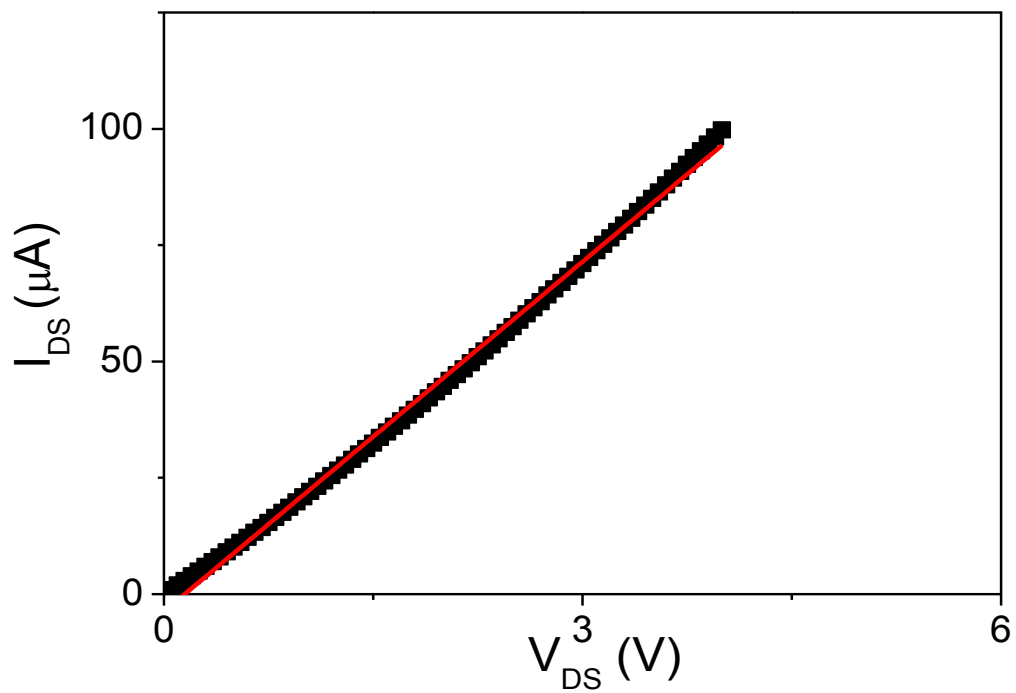
Στην παρούσα παράγραφο παρουσιάζεται ο υπολογισμός της αντίστασης επαφής που αναπτύσσεται μεταξύ Πλατίνας και Γραφενίου για τις δύο προαναφερθείσες διατάξεις.

Προς την κατεύθυνση αυτή απομονώνεται από τα διαγράμματα $I_{DS} - V_{DS}$ η καμπύλη για μηδενική τάση πύλης και για θετική V_{DS} [32]. Την καμπύλη αυτή προσεγγίζουμε με ευθεία της μορφής $y = \alpha x + \beta$, όπου το αντίστροφο της κλίσης α είναι η ζητούμενη αντίσταση. Τα συγκεκριμένα διαγράμματα διακρίνονται στις Εικόνες 4.9 και 4.10 σε συνδυασμό με την ευθεία προσέγγισης. Οι αντιστάσεις επαφής ανέρχονται σε $30.91k\Omega$ και σε $39.91k\Omega$ αντίστοιχα για την μικρή και μεγάλη διάταξη, ενώ το σφάλμα της μεθόδου ελαχίστων τετραγώνων ανέρχεται στα $5.4k\Omega$ και $6.6k\Omega$ αντίστοιχα. Η αντίσταση επαφής, και επομένως η Πλατίνα ως μέταλλο επαφής, είναι αυτή που ευθύνεται για την μετατόπιση του σημείου Dirac από τα $0.0V$ στα $3.1V$.

Τέλος, σημειώνεται πως τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν και με τις υπόλοιπες διατάξεις, τόσο για τις μεγάλες όσο και για τις μικρές, που μετρήθηκαν και δεν παρουσιάζονται εδώ.



Εικόνα 4.9: $I_{DS} - V_{DS}$ μικρής διάταξης με $V_G = 0V$, με την κόκκινη ευθεία να αποτελεί γραμμική προσέγγιση.



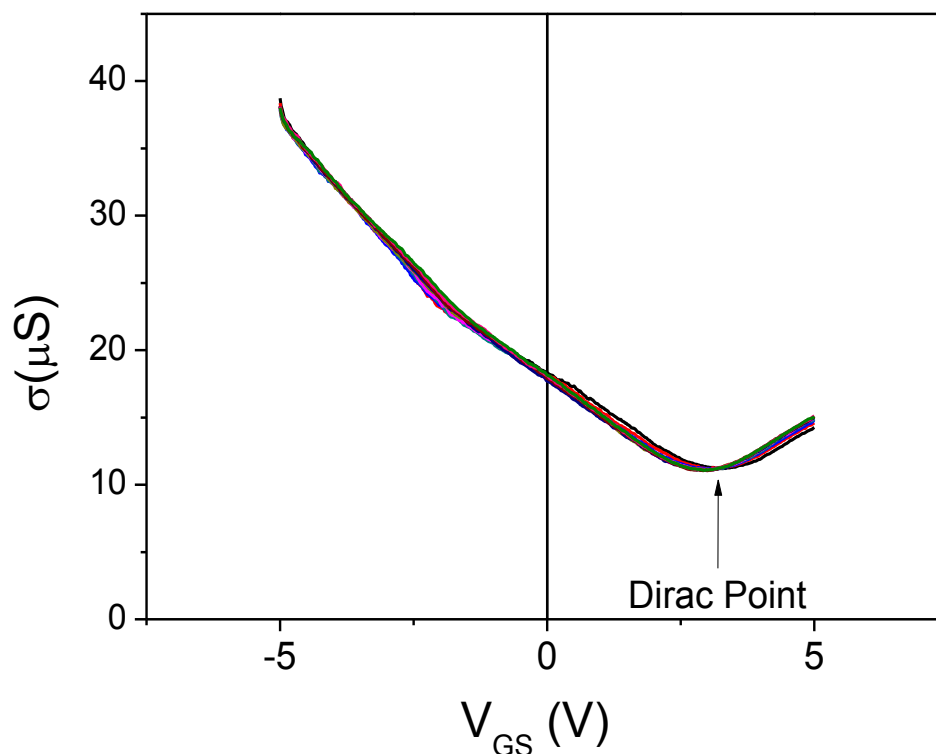
Εικόνα 4.10: $I_{DS} - V_{DS}$ μεγάλης διάταξης με $V_G = 0V$, με την κόκκινη ευθεία να αποτελεί γραμμική προσέγγιση.

4.2.3 Προσδιορισμός Αγωγιμότητας και Ευκινησίας

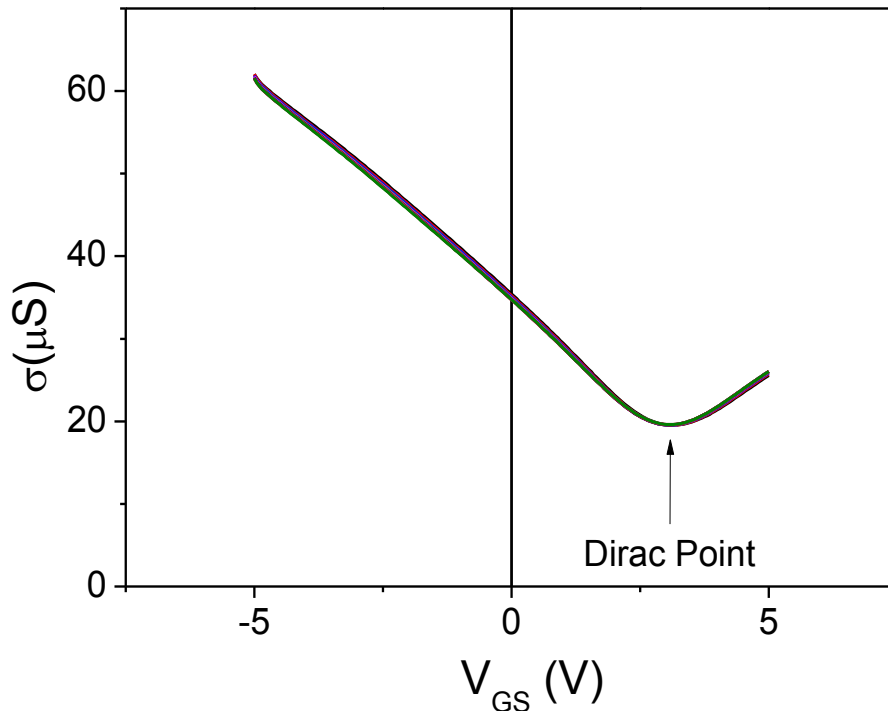
Σύμφωνα με τις παραπάνω μετρήσεις εύκολος είναι ο υπολογισμός της αγωγιμότητας του καναλιού Γραφενίου αλλά και της ευκινησίας των φορέων αυτού.

Αρχικά, μέσω των διαγραμμάτων των Εικόνων 4.4 και 4.6 σε συνδυασμό με την σχέση $\sigma = \frac{I_{DS}}{V_{DS}}$ σχεδιάζονται τα διαγράμματα των Εικόνων 4.11 και 4.12 για την μικρή και μεγάλη διάταξη αντίστοιχα. Στα διαγράμματα αυτά διακρίνεται η αγωγιμότητα του καναλιού Γραφενίου συναρτήσει της τάσης V_{GS} για τις διαφορετικές τιμές της τάσης V_{DS} , η οποία όπως διακρίνεται παίζει αμελητέο ρόλο στην μεταβολή της ευκινησίας.

Στα παρακάτω διαγράμματα διακρίνεται έντονα το σημείο Dirac για τάση $V_{GS} = 3.1V$, για τάσεις μικρότερες από την τάση αυτή οι φορείς πλειονότητας είναι οι οπές, ενώ στην τάση αυτή ο αριθμός των οπών γίνεται ίσος με τον αριθμό των ηλεκτρονίων, και πέρα από το σημείο αυτό οι φορείς πλειονότητας είναι τα ηλεκτρόνια. Επιπρόσθετα, τα διαγράμματα αυτά δείχνουν για άλλη μια φορά πως δεν μπορεί να επιτευχθεί αποκοπή (διακοπτική ικανότητα) σε διατάξεις GFET, αφού η αγωγιμότητα του καναλιού δεν μηδενίζεται.



Εικόνα 4.11: $\sigma - V_{GS}$ μικρής διάταξης.

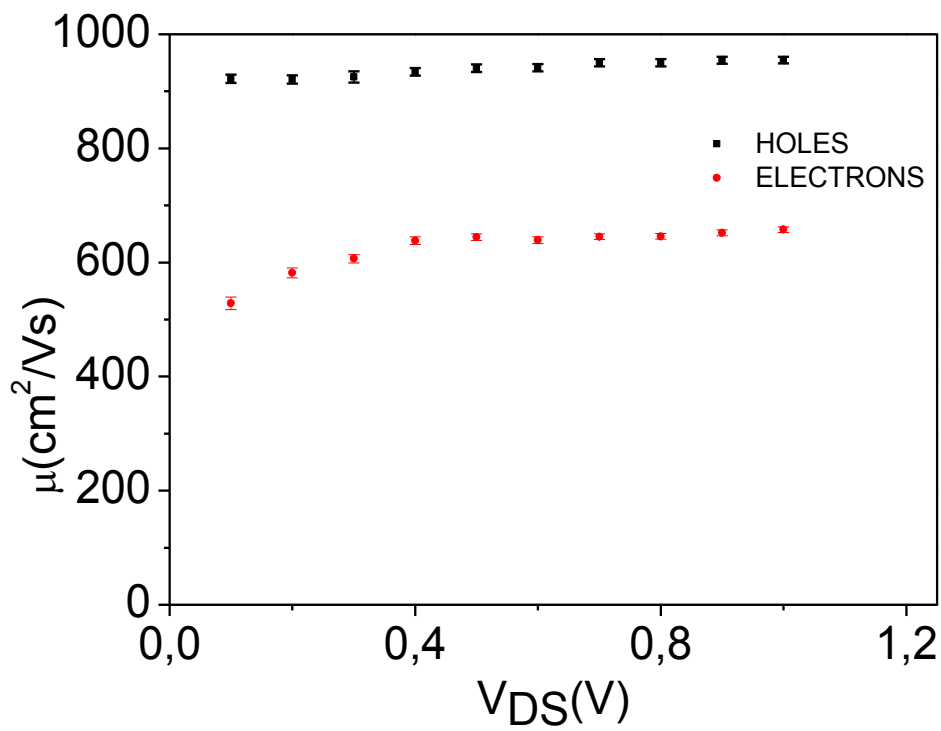


Εικόνα 4.12: $\sigma - V_{GS}$ μεγάλης διάταξης.

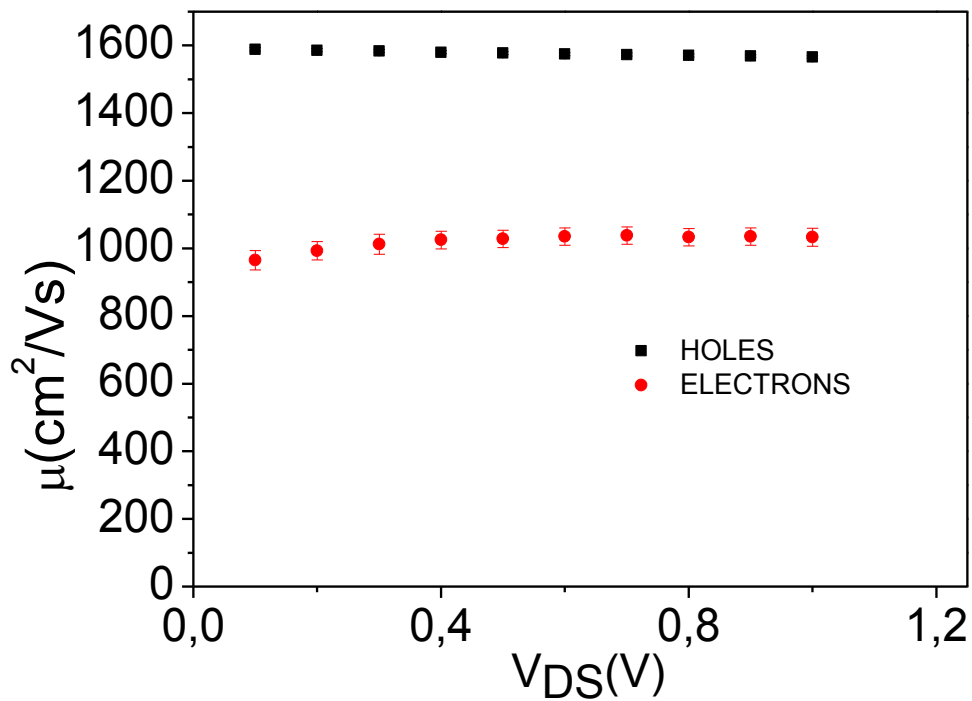
Για τον υπολογισμό της ευκινησία ζ θα διακρίνουμε δύο περιπτώσεις, λόγω της αλλαγής των φορέων πλειονότητας. Έτσι για τάσεις V_{GS} μικρότερες από $3.1V$ υπολογίζεται η ευκινησία των οπών, και για τάσεις V_{GS} μεγαλύτερες από $3.1V$ η ευκινησία των ηλεκτρονίων. Ο παραπάνω υπολογισμός βασίζεται στην σχέση :

$$\mu = \frac{d\sigma}{dV_{GS}} \frac{WL}{C_G} \quad (2.2)$$

στην οποία με C_G συμβολίζεται η χωρητικότητα πύλης η οποία δίνεται από την σχέση (2.1), ενώ με W και L συμβολίζονται αντίστοιχα το πλάτος και μήκος του καναλιού. Σημειώνεται πως η ποσότητα $\frac{C_G}{WL}$ έχει βρεθεί ίση με $3.45 \cdot 10^{-3} \frac{F}{m^2}$. Λαμβάνοντας υπόψιν τα παραπάνω και υπολογίζοντας την κλίση $\frac{d\sigma}{dV_{GS}}$ των καμπυλών των Εικόνων 4.11 και 4.12 με την βοήθεια του OriginLab Pro για τις διαφορετικές τιμές της τάσης V_{DS} (υπολογίζεται με γραμμική προσέγγιση αριστερά και δεξιά του σημείου Dirac), βρίσκονται οι ζητούμενες τιμές της ευκινησία ζ . Στον Πίνακα 4.2, διακρίνεται η μέση τιμή της ευκινησία ζ και το μέσο σφάλμα αυτής για τις διάφορες τιμές της τάσης V_{DS} . Η ευκινησία των φορέων παραμένει, με μικρή απόκλιση σταθερή, όπως διακρίνεται και στα διαγράμματα των Εικόνων 4.13 και 4.14, σε σχέση με την τιμή της τάσης V_{DS} , όπως άλλωστε ήταν αναμενόμενο από την μορφή των καμπυλών $\sigma - V_{GS}$ που παρουσιάζονται στις Εικόνες 4.11 και 4.12 (η αγωγιμότητα έχει και αυτή αμελητέα εξάρτηση από την τάση V_{DS}).



Εικόνα 4.13: Διάγραμμα ευκινησίας ζ για την μικρή διάταξη.



Εικόνα 4.14: Διάγραμμα ευκινησίας ζ για την μεγάλη διάταξη.

	Ευκινησία Οπών ($\frac{cm^2}{Vs}$)	Ευκινησία Ηλεκτρονίων ($\frac{m^2}{Vs}$)
Μικρή Διάταξη	939.41 ± 6.89	623.94 ± 6.51
Μεγάλη Διάταξη	1576.01 ± 4.40	1020.11 ± 26.60

Πίνακας 4.2: Μέσες τιμές ευκινησία ς οπών και ηλεκτρονίων για τα διαφορετικά μεγέθη διατάξεων.

4.3 Πειραματική Μελέτη Οπτοηλεκτρονικών Ιδιοτήτων FET Γραφενίου

Στην παρούσα παράγραφο παρουσιάζονται τα πειράματα που διεξήχθησαν για την μελέτη των οπτοηλεκτρονικών ιδιοτήτων των GFET, καθώς και ο πειραματικός προσδιορισμός των μηκών κύματος των LED που χρησιμοποιήθηκαν ως πηγές ακτινοβολίας. Σημειώνεται πως τα LED καθ' όλη την διάρκεια των πειραμάτων λειτουργούσαν υπό ρεύμα και τάση όπως διακρίνεται στον Πίνακα 4.3.

LED	Τάση Λειτουργίας (V)	Όριο ρεύματος λειτουργίας (mA)
Λευκό	3.5	30
Μπλε	3.9	20
Πράσινο	4.0	30
Κίτρινο	2.6	20
Πορτοκαλί	2.7	50
Κόκκινο	3.0	20
Υπέρυθρο	14	100

Πίνακας 4.3: Συνθήκες λειτουργίας LED.

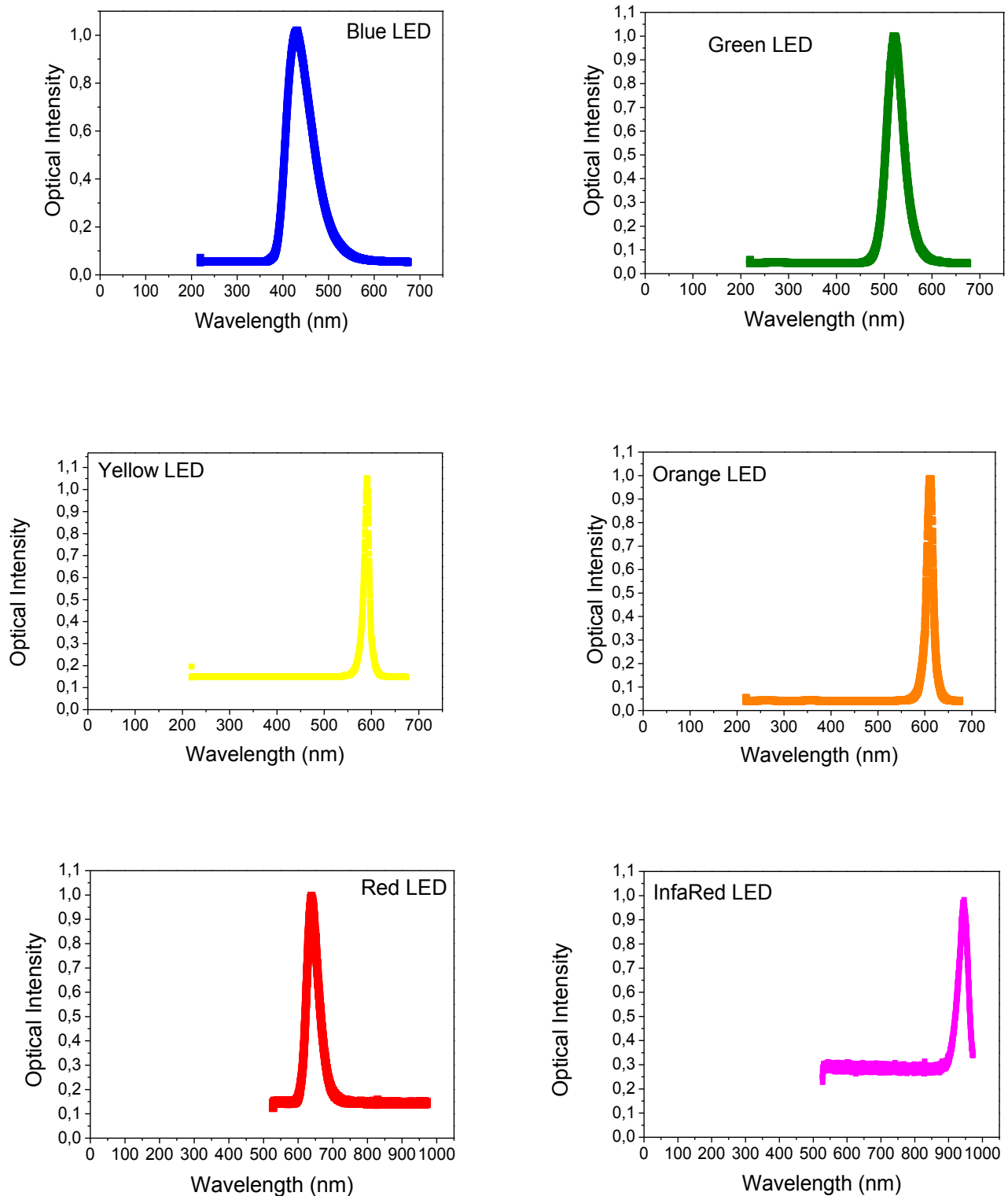
4.3.1 Πειραματικός προσδιορισμός μήκους κύματος των Light Emitting Diodes (LED)

Πριν την μελέτη των διατάξεων υπό την ακτινοβολία διαφορετικών μηκών κύματος, προσδιορίστηκε πειραματικά το ακριβές μήκος κύματος του κάθε LED. Για τον λόγο αυτόν έγινε λήψη των διαγραμμάτων οπτικής έντασης συναρτήσει με το μήκος κύματος. Η συγκεκριμένη μέτρηση έλαβε χώρα σε περιβάλλον χαμηλού φωτισμού ώστε η μόνη ακτινοβολία που δίνεται ως είσοδο στο φασματόμετρο μέσω κατάλληλης οπτικής ίνας να είναι η ακτινοβολία του LED. Στην Εικόνα 4.15 παρουσιάζονται τα παραπάνω διαγράμματα για μπλε, πράσινο, κίτρινο, πορτοκαλί, κόκκινο και υπέρυθρο LED, ενώ το λευκό δεν μετρήθηκε αφού εκπέμπει ακτινοβολία σε όλο το φάσμα του υπό εξέταση φάσματος φωτός. Το μήκος κύματος προσδιορίζεται ως το σημείο στο οποίο μεγιστοποιείται η οπτική ένταση του LED.

Τέλος, στον Πίνακα 4.4 δίνονται τα μήκη κύματος για τα διαφορετικά LED όπως αυτά υπολογίστηκαν από τα παραπάνω διαγράμματα με την βοήθεια του OriginLab Pro. Στις μετρήσεις μήκους κύματος παρουσιάζεται σφάλμα $\pm 0.5nm$ το οποίο προέρχεται από το φασματόμετρο που χρησιμοποιήθηκε. Σημειώνεται πως το λευκό LED ακτινοβολεί με τον ίδιο τρόπο σε ολόκληρη την έκταση μήκους κύματος που καταλαμβάνουν τα υπόλοιπα, δηλαδή από $431.90nm$ έως και $945.60nm$.

Χρώμα Ακτινοβολίας	Μήκος Κύματος (nm)
Μπλε	431.90
Πράσινο	519.52
Κίτρινο	590.40
Πορτοκαλί	611.13
Κόκκινο	638.75
Υπέρυθρο	945.60

Πίνακας 4.4: Μήκη Κύματος LED.



Εικόνα 4.15: Διαγράμματα οπτικής έντασης συναρτήσει του μήκους κύματος για τα διάφορα LED.

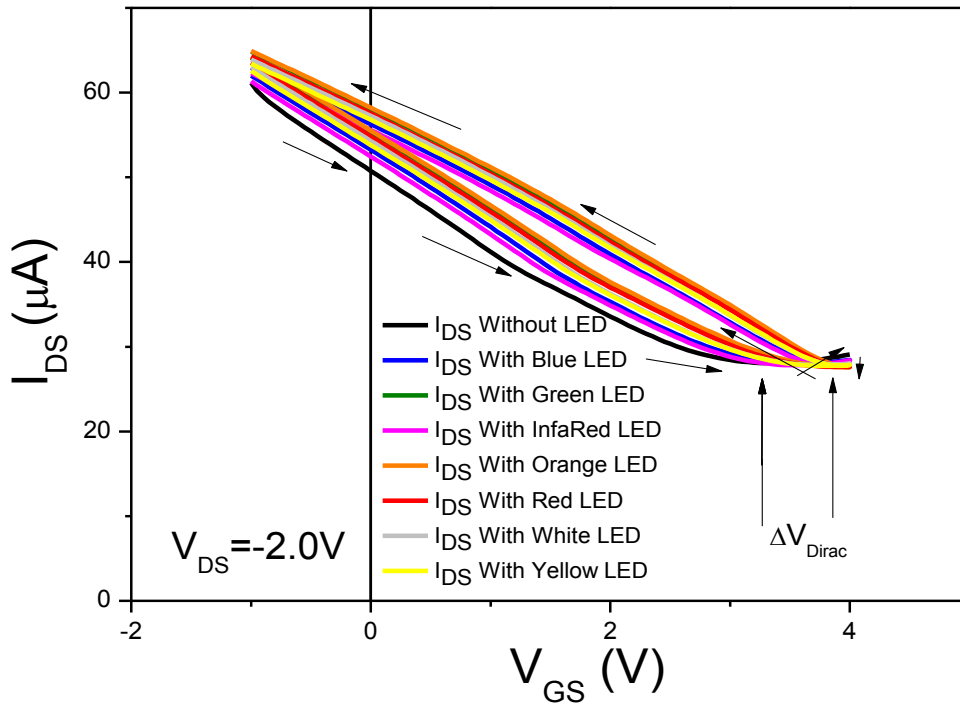
4.3.2 Παρουσίαση και Σχολιασμός Μετρήσεων Ηλεκτρικού Χαρακτηρισμού υπό ακτινοβολία

Στην παρούσα παράγραφο θα παρουσιαστούν οι μετρήσεις που αφορούν την δημιουργία φωτορευμάτων σε FET Γραφενίου εκτεθειμένο σε ακτινοβολία ορατού και υπέρυθρου φωτός. Οι μετρήσεις αυτές έλαβαν χώρα σε συνθήκες σκότους για να διασφαλιστεί η ελαχιστοποίηση της επίδρασης εξωτερικών ακτινοβολιών.

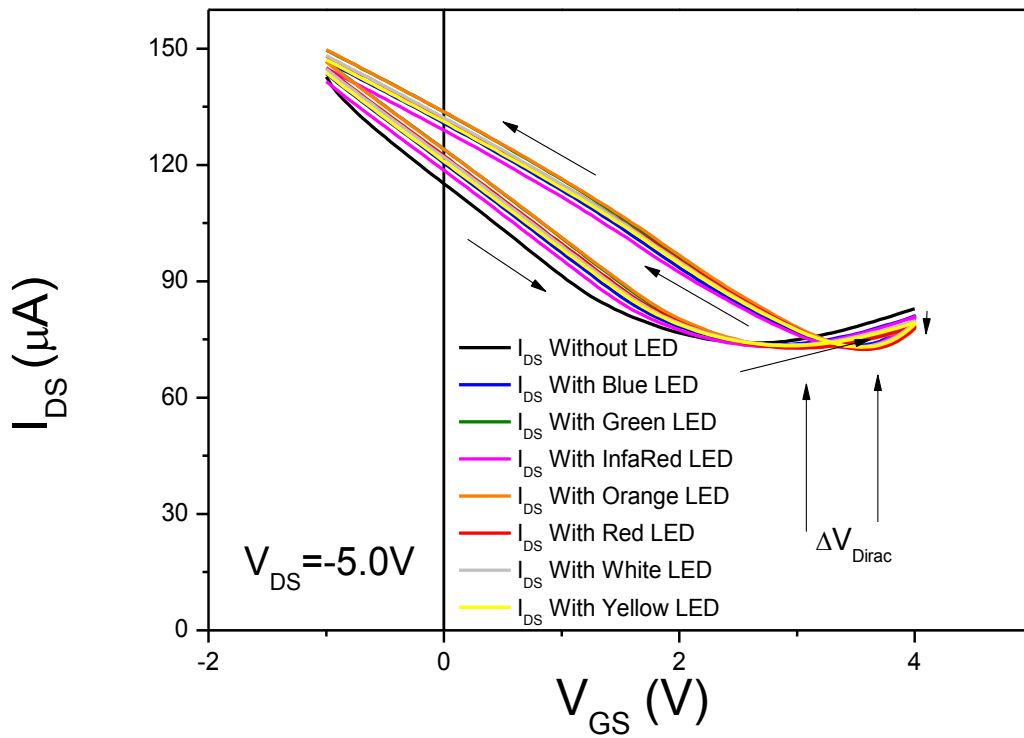
Οι χαρακτηριστικές λειτουργίας των διατάξεων λήφθηκαν για κάθε μία από αυτές χωρίς την επίδραση ακτινοβολίας αλλά και με την επίδραση κάθε διαφορετικού LED. Με τον τρόπο αυτό καθίσταται δυνατή η δημιουργία συγκριτικών διαγραμμάτων $I_{DS} - V_{GS}$. Τα διαγράμματα αυτά διακρίνονται στις Εικόνες 4.16, 4.17 και 4.18, 4.19 για την μικρή και την μεγάλη διάταξη αντίστοιχα και για τάσεις $V_{DS} = -2.0V$ και $V_{DS} = -5.0V$, σημειώνεται πως στα διαγράμματα η σάρωση είναι διπλή και η φορά της σημειώνεται με βέλη επάνω σε αυτά. Από τα διαγράμματα αυτά διακρίνεται αύξηση του ρεύματος καναλιού για όλες τις τιμές της V_{GS} που είναι μικρότερες από την τάση στο σημείο Dirac, και μείωση του ρεύματος καναλιού για τάσεις V_{GS} μεγαλύτερες. Το φαινόμενο αυτό συμβαίνει για κάθε διαφορετικό μήκος κύματος ακτινοβολίας.

Ακόμη, από τα προαναφερθέντα διαγράμματα παρατηρείται πως καθώς η τάση V_{GS} σαρώνεται από τα $4.0 V$ έως $-1.0 V$ (στην επιστροφή της διπλής σάρωσης) υπάρχει περαιτέρω μείωση του ρεύματος καναλιού για τάσεις πύλης μεγαλύτερες από την τάση του σημείου Dirac και περαιτέρω αύξηση του ρεύματος για τάσεις πύλης μικρότερες. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην παγίδευση φορέων (trapping) στην επιφάνεια του Γραφενίου λόγω της ακτινοβολήσης του και όπως διακρίνεται από τα διαγράμματα η επίδραση του στο ρεύμα καναλιού είναι αισθητή.

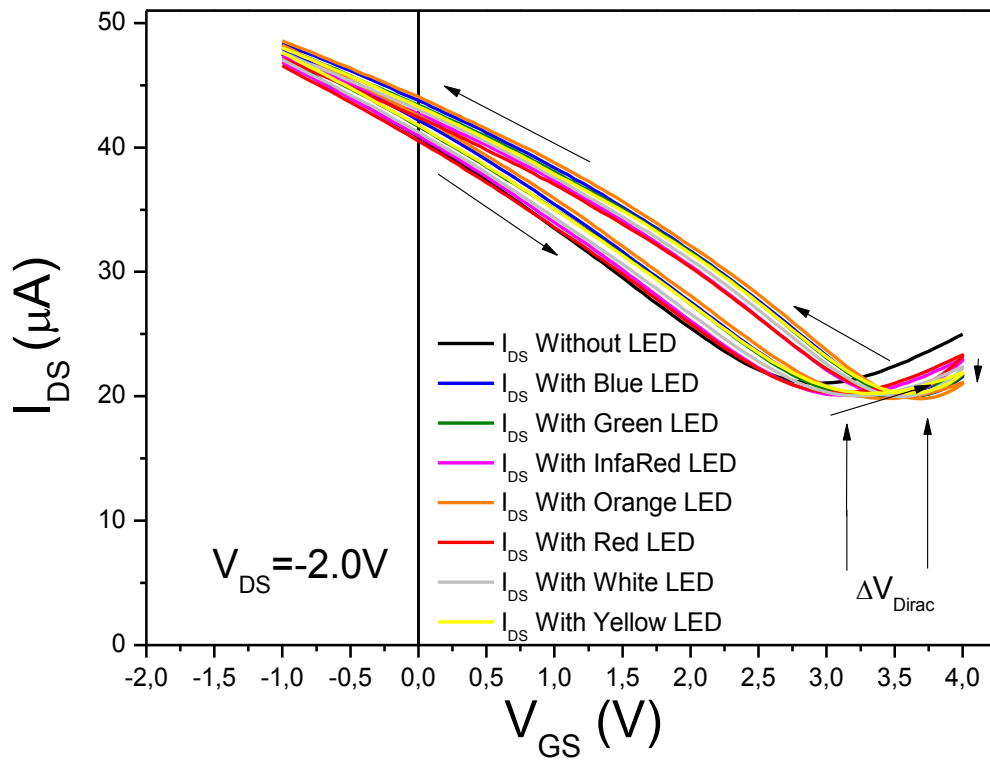
Στα παρακάτω διαγράμματα διακρίνεται και μετατόπιση του σημείου Dirac από την αρχική τάση αυτού χωρίς ακτινοβολία του GFET. Η μετατόπιση αυτή διακρίνεται καλύτερα στο διάγραμμα της Εικόνας 4.19, όπου από $3.1V$ για λειτουργία χωρίς ακτινοβολία το σημείο ελαχίστου της καμπύλης μεταφέρεται στα $3.5V$, με μία μικρή μεταβολή για την επιστροφή της διπλής σάρωσης. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται, όπως και τα προηγούμενα, στην παγίδευση φορέων στο Γραφένιο. Συγκεκριμένα, υπάρχει δημιουργία (νόθευση) επιπλέον οπών στο Γραφένιο, αφού το σημείο ελαχίστου (εκεί που ο αριθμός των οπών γίνεται ίσος με αυτόν των ηλεκτρονίων) έχει μετατοπιστεί προς τα δεξιά.



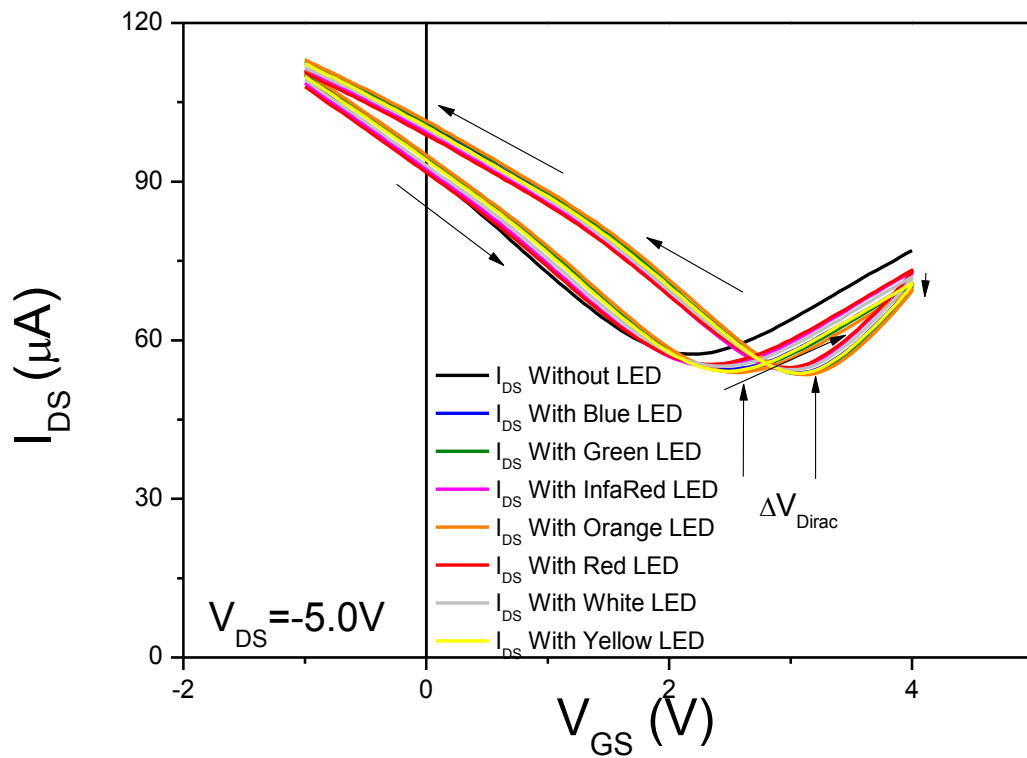
Εικόνα 4.16: $I_{DS} - V_{GS}$ μικρής διάταξης για $V_{DS} = -2.0V$ και για όλα τα μήκη κύματος.



Εικόνα 4.17: $I_{DS} - V_{GS}$ μικρής διάταξης για $V_{DS} = -5.0V$ και για όλα τα μήκη κύματος.



Εικόνα 4.18: $I_{DS} - V_{GS}$ μεγάλης διάταξης για $V_{DS} = -2.0V$ και για όλα τα μήκη κύματος.



Εικόνα 4.19: $I_{DS} - V_{GS}$ μεγάλης διάταξης για $V_{DS} = -5.0V$ και για όλα τα μήκη κύματος.

4.3.3 Μεταβολή Ρεύματος Καναλιού Συναρτήσεως του Μήκους Κύματος

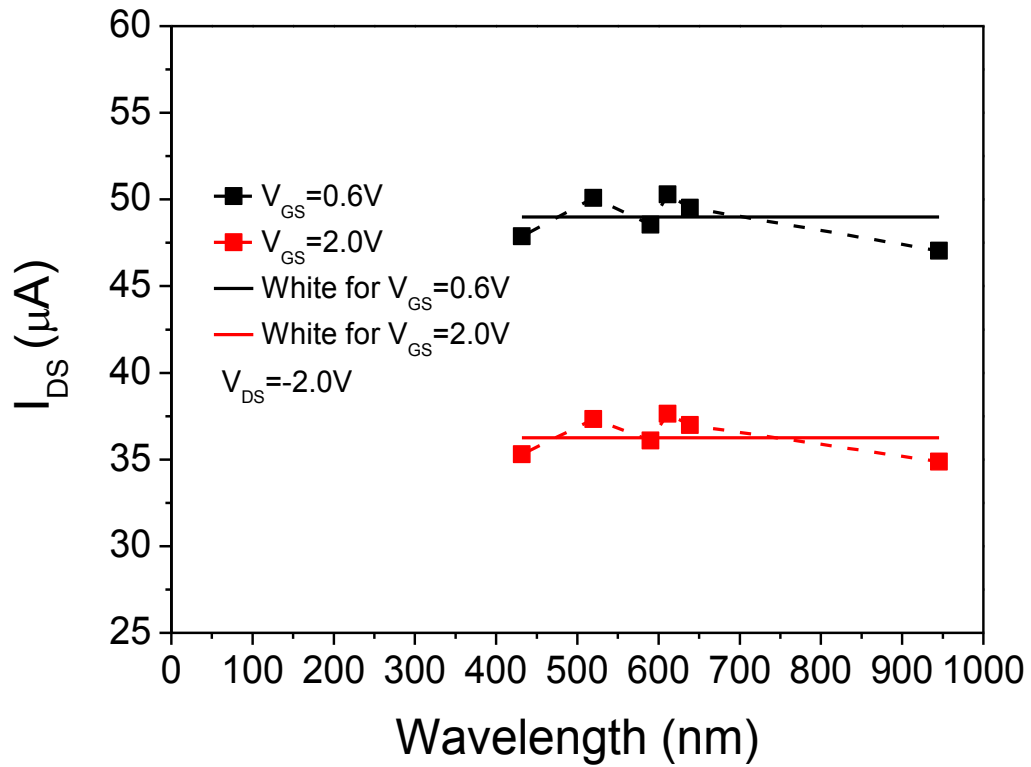
Στην προηγούμενη παράγραφο παρουσιάστηκε η αλλαγή των χαρακτηριστικών καμπυλών λειτουργίας των υπό εξέταση GFET για τα διάφορα μήκη κύματος των LED που χρησιμοποιήθηκαν ως πηγές ακτινοβολίας τόσο στις μικρές όσο και στις μεγάλες διατάξεις. Έχοντας παρατηρήσει αύξηση του ρεύματος καναλιού υπό την επίδραση ακτινοβολίας κρίνεται σκόπιμη η δημιουργία διαγραμμάτων $I_{DS} - Wavelength$, τα οποία θα δώσουν πληροφορίες σχετικά με την ακτινοβολία που νοθεύει το Γραφένιο σε μεγαλύτερο βαθμό.

Συγκεκριμένα για τα διαγράμματα των Εικόνων 4.16 έως και 4.19, δηλαδή για τάσεις $V_{DS} = -2.0V$ και $V_{DS} = -5.0V$, θα μελετηθούν τα γραφήματα $I_{DS} - Wavelength$ για τάσεις $V_{GS} = 0.6V$ και $V_{GS} = 2.0V$ καθώς και το γράφημα του ελάχιστου ρεύματος καναλιού, και για τα δύο μεγέθη διατάξεων.

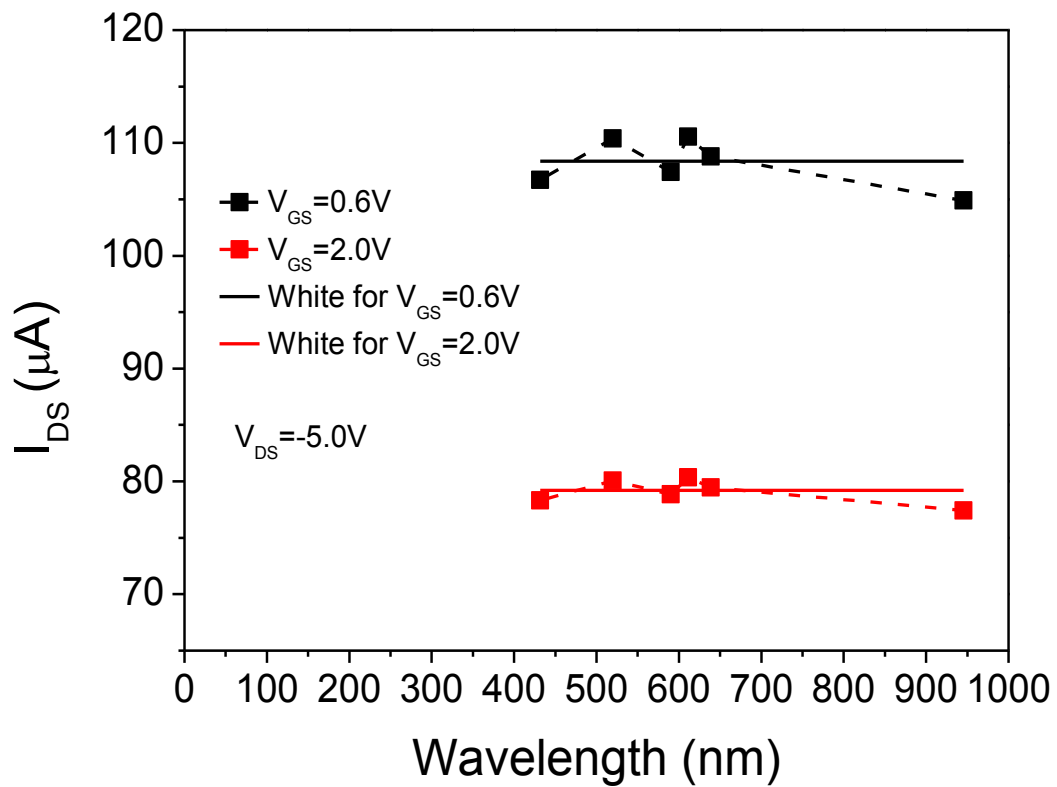
Τα γραφήματα $I_{DS} - Wavelength$ για τάσεις $V_{GS} = 0.6V$ και $V_{GS} = 2.0V$ διακρίνονται στις Εικόνες 4.20 και 4.21 για την μικρή διάταξη και 4.22 και 4.23 για την μεγάλη διάταξη. Στα διαγράμματα αυτά με συνεχή γραμμή διακρίνεται το ρεύμα που επιτυγχάνεται κατά την ακτινοβολία με το λευκό LED, το οποίο εκπέμπει ομοιόμορφα σε όλο το φάσμα της εξεταζόμενης ακτινοβολίας, ενώ το ρεύμα που δημιουργείται από την ακτινοβολία των υπόλοιπων LED διακρίνεται ως μεμονωμένα σημεία. Όπως παρατηρείται από τα διαγράμματα η επίδραση στο ρεύμα καναλιού και των δύο ειδών διατάξεων παρουσιάζει διαφορά περίπου 10% μεταξύ μέγιστου ρεύματος υπό ακτινοβολία (πορτοκαλί LED) και ελάχιστου ρεύματος υπό ακτινοβολία (υπέρυθρο LED) στην τάση $V_{DS} = -2.0V$ και περίπου 5% στην τάση $V_{DS} = -5.0V$. Ακόμη, η μορφή των καμπυλών για τις δύο διαφορετικές τιμές της V_{GS} είναι συνεπής, τόσο για την μικρή όσο και για την μεγάλη διάταξη. Τέλος, διακρίνεται πως το φωτόρευμα που οφείλεται στην ακτινοβολία του λευκού LED βρίσκεται στο μέσο των υπολοίπων.

Τα γραφήματα $I_{DS} - Wavelength$ όπου το ρεύμα καναλιού λαμβάνει ελάχιστη τιμή παραθέτονται στις Εικόνες 4.24 και 4.25 για την μικρή διάταξη και 4.26 και 4.27 για την μεγάλη διάταξη. Στα διαγράμματα αυτά παρατηρείται πως, με εξαίρεση το φωτόρευμα που δημιουργείται από το κόκκινο LED στην μεγάλη διάταξη, τα υπόλοιπα ελάχιστα φωτορεύματα που οφείλονται σε ακτινοβολία ορατού φωτός βρίσκονται σε χαμηλότερο επίπεδο από ότι το φωτόρευμα του λευκού LED. Τέλος, το ελάχιστο φωτόρευμα του υπέρυθρου LED βρίσκεται υψηλότερα από αυτό του λευκού LED για τάση $V_{DS} = -2.0V$ και χαμηλότερα για τάση $V_{DS} = -5.0V$.

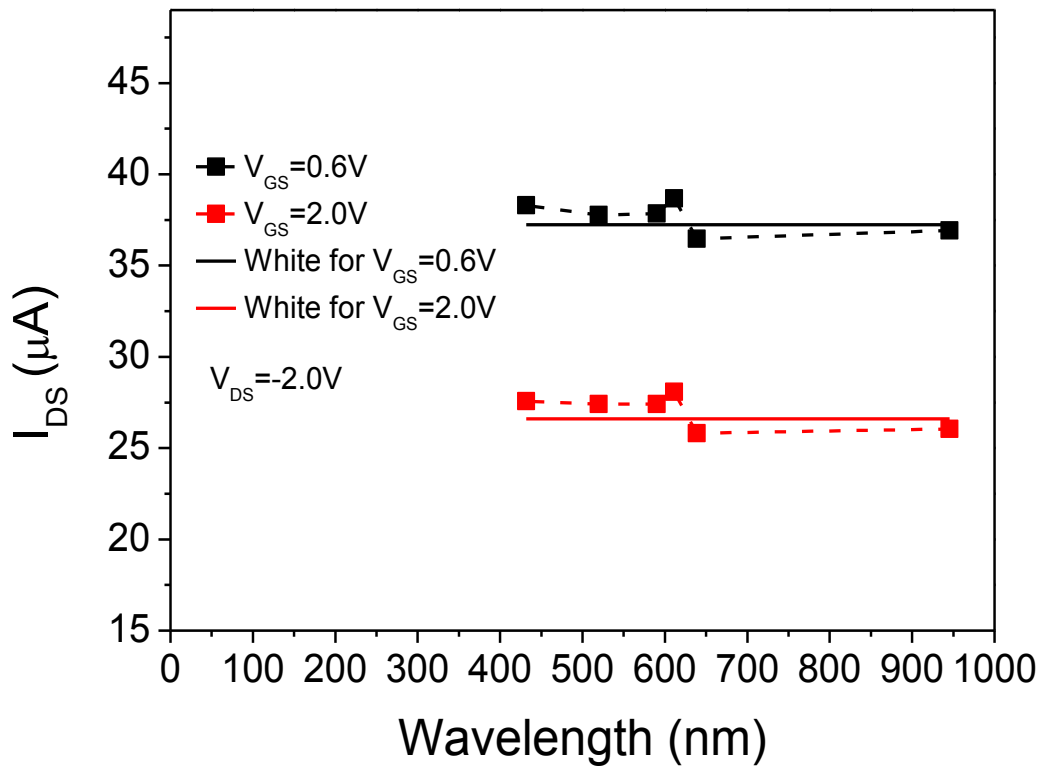
Ένα ακόμη χαρακτηριστικό των διατάξεων που παρουσιάζει ενδιαφέρον είναι η διαφορά της τάσης πύλης, για την ίδια τιμή του ρεύματος καναλιού, της εμπρόσθιας σάρωσης με την τάση πύλης της σάρωσης επιστροφής. Η μεταβολή της προαναφερθείσας διαφοράς συναρτήσεως του μήκους κύματος της ακτινοβολίας διακρίνεται στις Εικόνες 4.28, 4.29 και 4.30, 4.31 για την μικρή και μεγάλη διάταξη αντίστοιχα και για τάσεις $V_{DS} = -2V$ και $V_{DS} = -5V$, ενώ το ρεύμα I_{DS} είναι ίσο με το ελάχιστο, δηλαδή το ρεύμα στο σημείο Dirac.



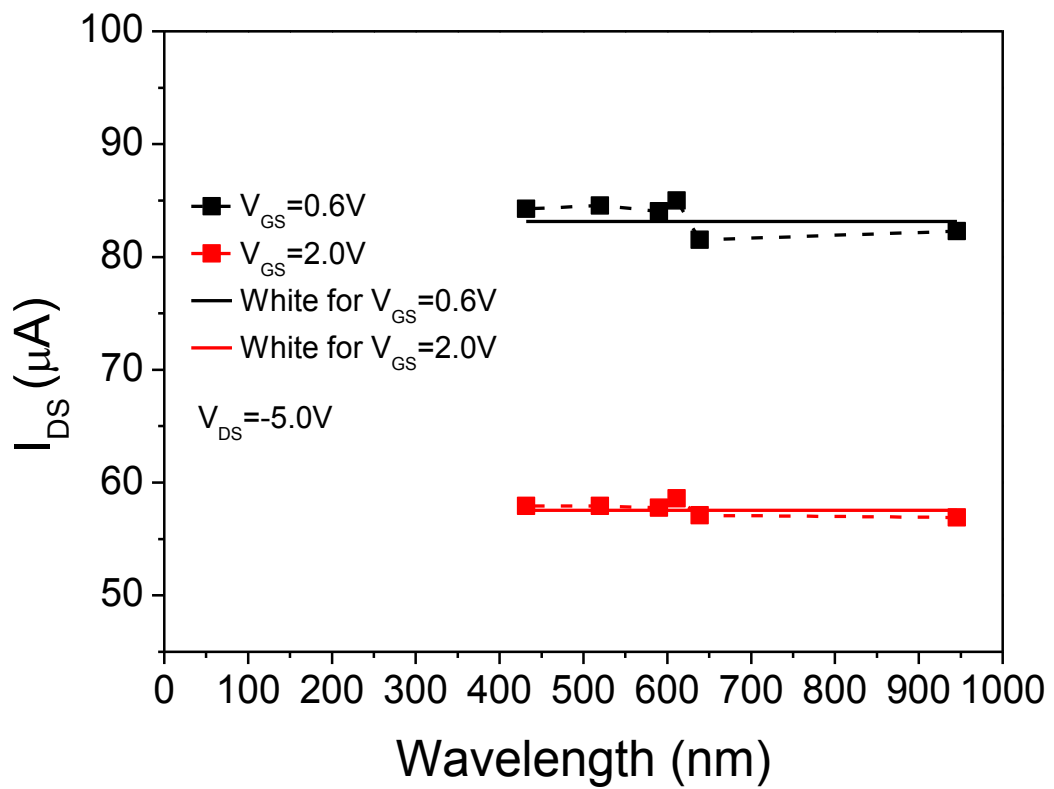
Εικόνα 4.20: I_{DS} – Wavelength για την μικρή διάταξη και για $V_{DS} = -2.0V$.



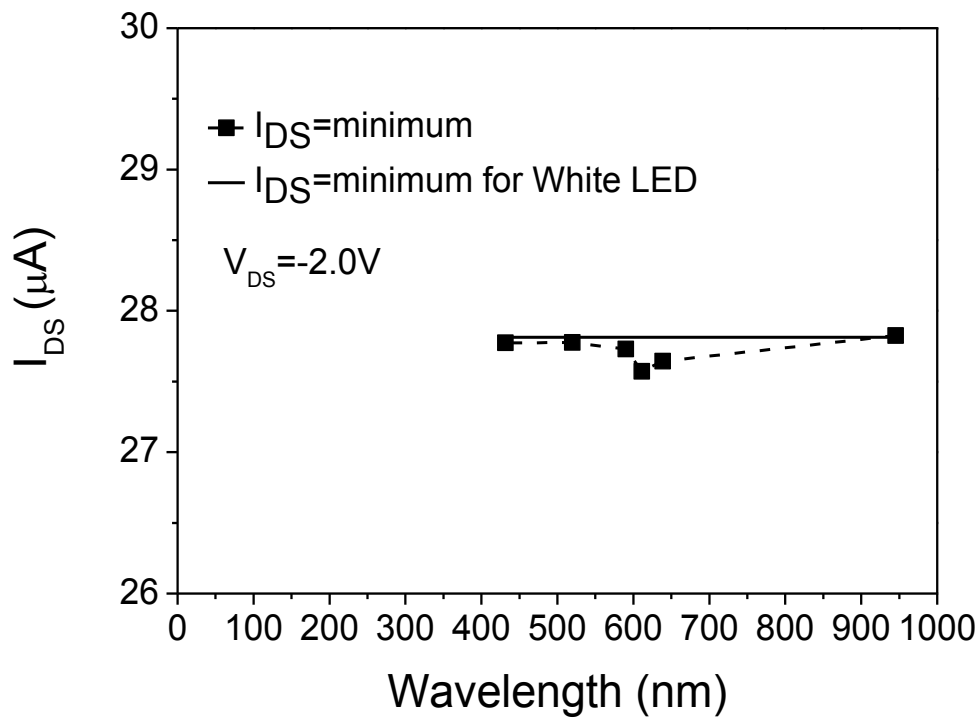
Εικόνα 4.21: I_{DS} – Wavelength για την μικρή διάταξη και για $V_{DS} = -5.0V$.



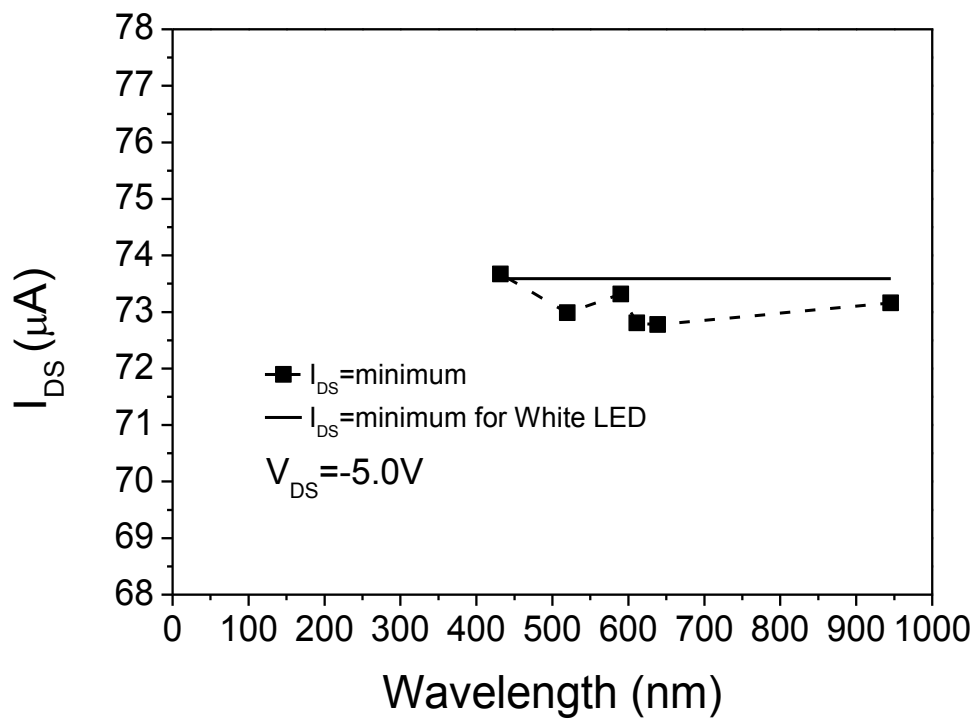
Εικόνα 4.22: I_{DS} – *Wavelength* για την μεγάλη διάταξη και για $V_{DS} = -2.0V$.



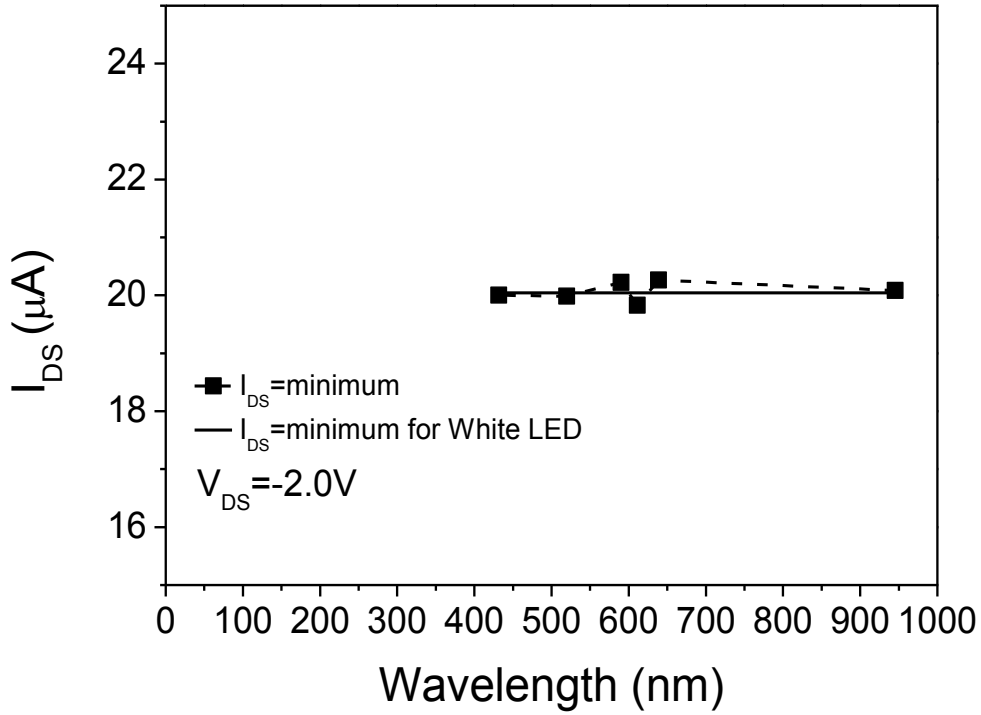
Εικόνα 4.23: I_{DS} – *Wavelength* για την μεγάλη διάταξη και για $V_{DS} = -5.0V$.



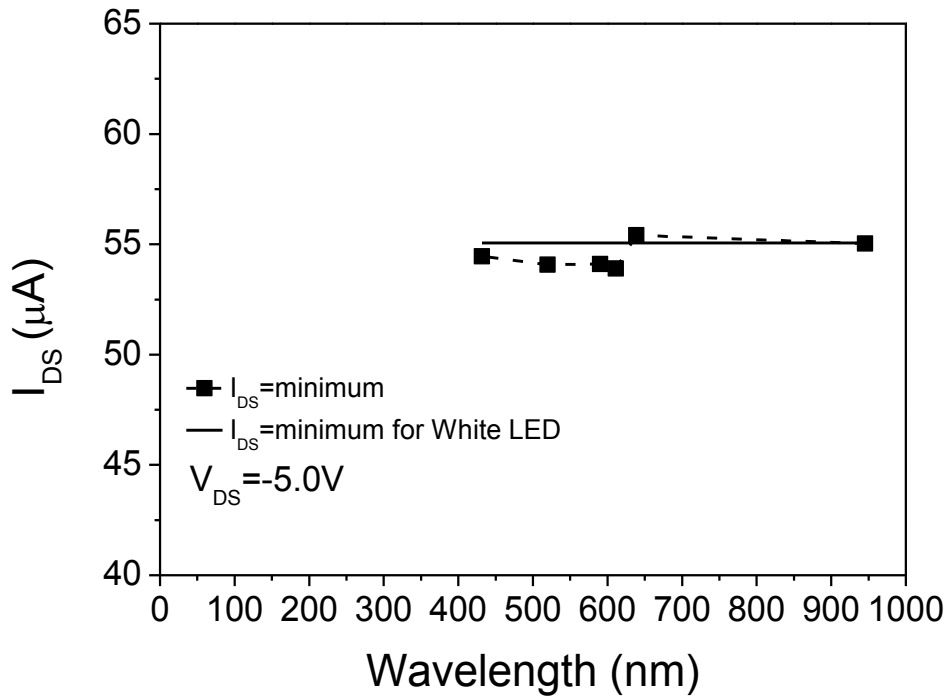
Εικόνα 4.24: I_{DS} – *Wavelength* ελάχιστου ρεύματος για την μικρή διάταξη και για $V_{DS} = -2.0V$.



Εικόνα 4.25: I_{DS} – *Wavelength* ελάχιστου ρεύματος για την μικρή διάταξη και για $V_{DS} = -5.0V$.

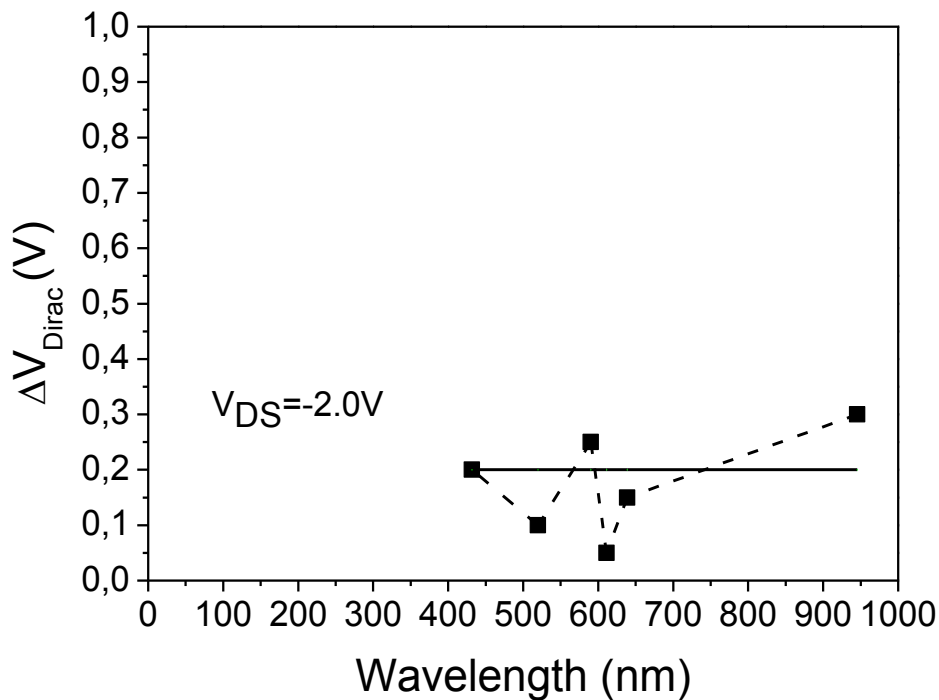


Εικόνα 4.26: I_{DS} – Wavelength ελάχιστου ρεύματος για την μεγάλη διάταξη και για $V_{DS} = -2.0V$.

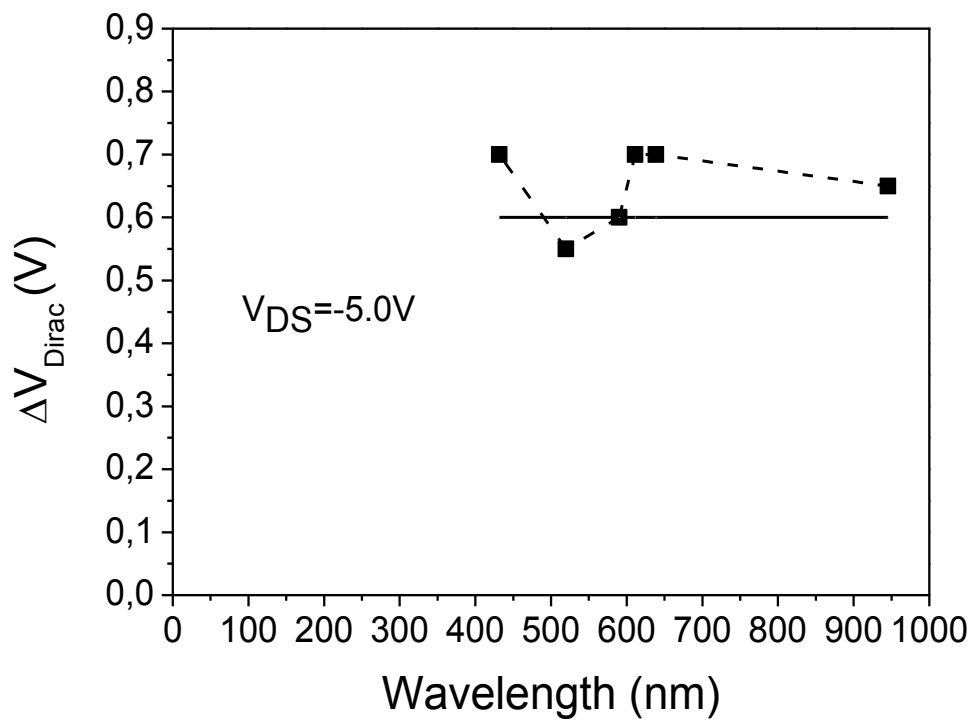


Εικόνα 4.27: I_{DS} – Wavelength ελάχιστου ρεύματος για την μεγάλη διάταξη και για $V_{DS} = -5.0$

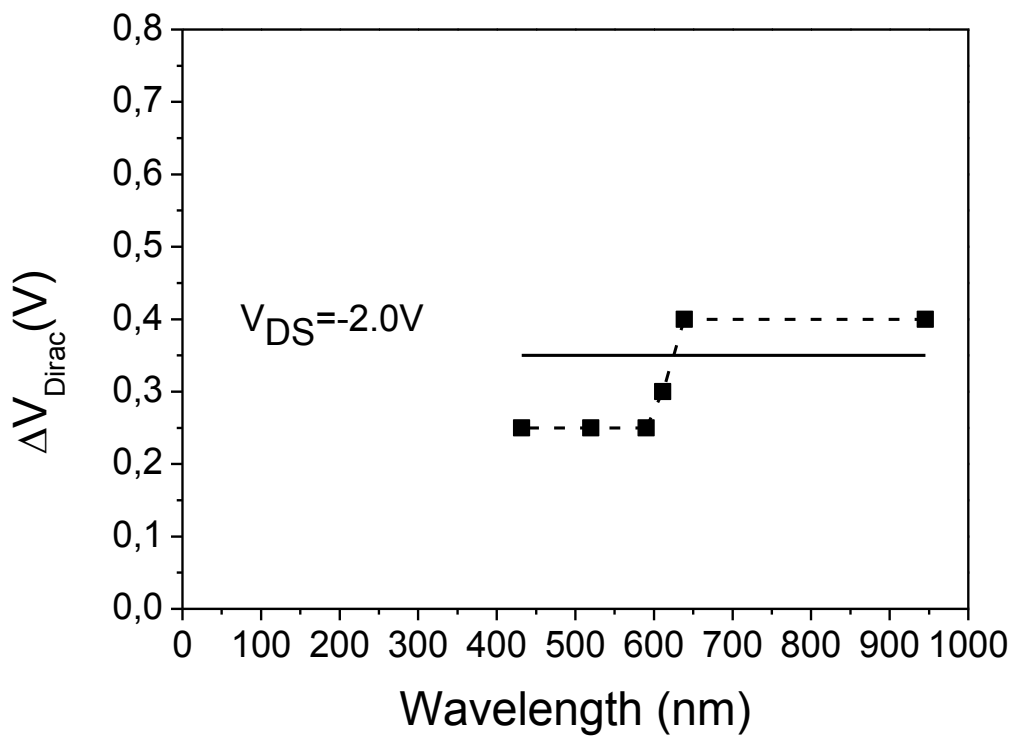
Όπως διακρίνεται από τα διαγράμματα αυτά η διαφορά τάσης, η οποία συμβολίζεται με ΔV_{Dirac}) είναι περίπου $0.2V$ για την τάση $V_{DS} = -2.0V$ και $0.6V$ για την τάση $V_{DS} = -5.0V$, για το σύνολο τον υπό εξέταση ακτινοβολιών. Η διαφορά αυτή στην τάση δείχνει μετατόπιση του σημείου Dirac. Η μετατόπιση αυτή οφείλεται σε αυξημένο αριθμό φορέων, οι οποίοι στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι οπές, αφού το σημείο Dirac μετατοπίζεται προς τα δεξιά. Το γεγονός αυτό καταδεικνύει την παγίδευση φορέων (trapping) που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του Γραφενίου λόγω της ακτινοβολήσής του, και μπορεί να χαρακτηριστεί και ως νόθευση αυτού με οπές. Ως αποτέλεσμα το σημείο Dirac έχει μετατοπιστεί περαιτέρω προς τα δεξιά και το ρεύμα αυξάνεται για τάσεις πύλης μικρότερες από την τάση Dirac, ενώ μειώνεται για τάσεις πύλης μεγαλύτερες από αυτήν. Τέλος, σημειώνεται πως η διαφοροποίηση στην διαφορά τάσης ΔV_{Dirac} για τις δύο υπό εξέταση τάσεις V_{DS} οφείλεται στην ηλεκτροστατική νόθευση, αφού για μεγαλύτερη V_{DS} η ηλεκτροστατική νόθευση είναι πιο έντονη θα είναι μεγαλύτερη και η ολίσθηση του σημείου Dirac.



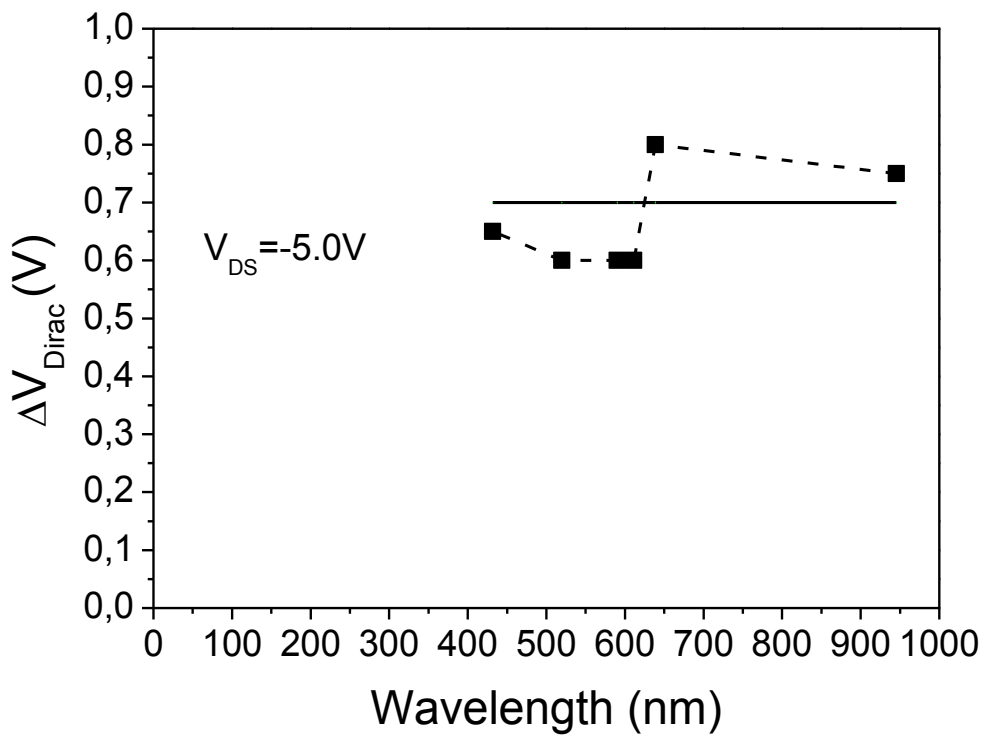
Εικόνα 4.28: $\Delta V_{Dirac} - Wavelength$ για την μικρή διάταξη και για $V_{DS} = -2.0V$.



Εικόνα 4.29: ΔV_{Dirac} – *Wavelength* για την μικρή διάταξη και για $V_{DS} = -5.0V$.



Εικόνα 4.30: ΔV_{Dirac} – *Wavelength* για την μεγάλη διάταξη και για $V_{DS} = -2.0V$.



Εικόνα 4.31: ΔV_{Dirac} – *Wavelength* για την μεγάλη διάταξη και για $V_{DS} = -5.0V$.

Κεφάλαιο 5^ο

Συμπεράσματα

5.1 Συμπεράσματα

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτέλεσε η κατασκευή διατάξεων Field Effect Transistor Γραφενιού, ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός αυτών και η μελέτη φωτορευμάτων που δημιουργούνται κατά την ακτινοβόληση με LED διαφόρων μηκών κύματος.

Κατά την κατασκευή των GFET εμφανίζονται προβλήματα στην μεταφορά του Γραφενίου στο επιθυμητό υπόστρωμα (Πυρίτιο). Τα προβλήματα οφείλονται στο γεγονός πως η διαδικασία της μεταφοράς απαιτεί ανθρώπινο χέρι καθιστώντας το τελικό αποτέλεσμα της μεταφοράς αβέβαιο. Ακόμη, το Γραφένιο ακολουθεί την τραχύτητα του υποστρώματος στο οποίο θα καθίσει και συνεπώς η ελάχιστη ατέλεια σε αυτό μπορεί εύκολα να προκαλέσει προβλήματα στο μονοατομικό υλικό. Τέλος, οι μεταλλικές επαφές Πλατίνας δεν κάθονται ομοιόμορφα επάνω στο Γραφένιο, αφού όπως έγινε εμφανές με την χρήση του SEM ανασηκώνονται στο άκρο που ακουμπά το κανάλι. Το γεγονός αυτό προσδίδει μεγάλη αντίσταση στους ακροδέκτες του Source και του Drain και οδηγεί στην μετατόπιση του σημείου Dirac.

Στο κομμάτι του ηλεκτρικού χαρακτηρισμού βρέθηκαν αρκετά υψηλές τιμές για την ευκινησία ($941 - 1576 \frac{cm^2}{Vs}$ για τις οπές και $641 - 1020 \frac{cm^2}{Vs}$ για τα ηλεκτρόνια), οι οποίες όμως απέχουν αρκετά από τις θεωρητικά αναμενόμενες ($200000 \frac{cm^2}{Vs}$). Παρόλα αυτά βρίσκονται στο εύρος των πειραματικών τιμών που έχουν αναφερθεί στην διεθνή βιβλιογραφία ($800 - 2000 \frac{cm^2}{Vs}$ [32]). Με σκοπό την περαιτέρω βελτίωση των τιμών της ευκινησίας κρίνεται απαραίτητη η περαιτέρω έρευνα στο κομμάτι της μεταφοράς του Γραφενίου αλλά και στο κομμάτι της επαφής αυτού με τα μέταλλα.

Τέλος, η μελέτη φωτορευμάτων έδειξε πως το Γραφένιο είναι κατάλληλο υλικό για την παραγωγή φωτοαισθητήρων αφού αντιδρά έντονα στην ακτινοβολία στην οποία εκτίθεται. Το φαινόμενο που κατά κύριο λόγο ευθύνεται για τα φωτορεύματα που παρήχθησαν είναι η παγίδευση φορέων (trapping) στο σώμα του Γραφενίου, και αποτελεί ουσιαστικά νόθευση αυτού με οπές, αφού όπως φάνηκε από τα αντίστοιχα διαγράμματα έχουμε αύξηση του ρεύματος για τάσεις πύλης μικρότερες από την τάση του σημείου Dirac. Σημειώνεται πως η ακτινοβολία με μήκος κύματος $611.13nm$ (πορτοκαλί LED) παρουσίασε μεγαλύτερα ρεύματα από τις υπόλοιπες.

Βιβλιογραφία

- [1] The Home of Graphene, The University of Manchester, grapheme.manchester.ac.uk.
- [2] Graphene, Wikipedia, the free encyclopedia, en.wikipedia.org/wiki/Graphene.
- [3] The transport properties of Graphene: An introduction, N. M. R. Peres, Physics Department and CFUM, University of Minho, Braga, Portugal.
- [4] The electronic properties of Graphene, 2009, A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim.
- [5] Extraction of Graphene-Titanium contact using transfer length measurement and a curve-fit method, Johanna Anteroinen, Wonjae Kim, Kari Stadius, Juha Riikonen, Harri Lipsanen, Jussi Ryynanen.
- [6] Tuneable electronic properties in Graphene, 2011, M.F. Craciun, S. Russo, M. Yamamoto, S. Tarucha.
- [7] Electronic and optical properties of monolayer and bilayer Graphene, 2010, Y. H. Ho, J. Y. Wu, Y. H. Chiu, J. Wang, M. F. Lin.
- [8] The sheet resistance of Graphene under contact and its effect on the derived specific contact resistivity, 2014, Song-ang Peng, Zhi Jin, Peng Ma, Da-yong Zhang, Jing-yuan Shi, Jie-bin Niu, Xuan-yun Wang, Shao-qing Wang, Mei Li, Xin-yu Liu, Tian-chun Ye, Yan-hui Zhang, Zhi-ying Chen, Guang-hui Yu.
- [9] Introduction to the physical properties of Graphene, Lecture notes 2008, Jean-Noel Fuchs, Mark Oliver Goerbig.
- [10] Lecture 5: Graphene: Electronic band structure and Dirac fermions, 2010, Anthony J. Leggett.
- [11] Thermal properties of Graphene: Fundamental and applications, 2012, Eric Pop, Vikas Varshney, Ajit K. Roy.
- [12] Transport conductivity of Graphene at RF and microwave frequencies, S. A. Awan, A. Lombardo, A. Colli, G. Privitera, T. Kulmala, J. M. Kivioja, M. Koshino, A. C. Ferrari.
- [13] Graphene photonics and optoelectronics, 2010, F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, A. C. Ferrari.
- [14] Mechanical properties of free-standing Graphene oxide, 2013, Shao-Hui Kang, Te-Hua Fang, Zheng-Han Hong, Cheng-Hsin Chuang.
- [15] Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer Graphene, 2008, Changgu Lee, Xiaoding Wei, Jeffrey W. Kysar, James Hone.
- [16] Impermeability of Graphene and its applications, 2013, Vikas Berry.
- [17] Graphene: synthesis and applications, 2012, Phaeton Avouris, Christos Dimitrakopoulos.
- [18] Introduction to Graphene electronics-A new era of digital transistors and devices, 2013, K. C. Yung, W. M. Wu, M. P. Pierpoint, F. V. Kusmartsev.
- [19] Synthesis, Structure and Properties of Graphene and Graphene oxide, Chapter 2, 2015, Q. Zheng, J. K. Kim.

- [20] Chapter 1: Epitaxial growth of Graphene on silicon carbide (SiC), 2014, H. Huang, S. Chen, A. T. S. Wee, W. Chen.
- [21] Chemical vapor deposition (CVD) growth of Graphene films, 2014, O. Frank, M. Kalbac.
- [22] Growing Graphene via chemical vapor deposition, 2011, Benjamin Pollard.
- [23] CVD Graphene, Creating Graphene via chemical vapor deposition, graphenea.com, Jesus de La Fuente.
- [24] The structure and mechanics of atomically-thin Graphene membranes, 2011, Arend van der Zande.
- [25] Metal-Graphene-Metal Sandwich Contacts for Enhanced Interface Bonding and Work Function Control, 2012, Cheng Gong, David Hinojos, Weichao Wang, Nour Nijem, Bin Shan, Robert M. Wallace, Kyeongjae Cho, Yves J. Chabal.
- [26] Doping Graphene with Metal Contacts, 2008, G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, Brocks, V. M. Karpan, J. van den Brink, P. J. Kelly.
- [27] Empirical Modeling of Metal-Contact Effects on Graphene Field-Effect Transistors, 2011, Ryo Nouchi, Katsumi Tanigaki.
- [28] An Investigation into Graphene Growth and Transfer Methods, 2012, Matthew W. Hasling.
- [29] Graphene Transistors, 2010, Frank Schwierz.
- [30] Contacting Graphene, Joshua A. Robinson, Michael LaBella, Mike Zhu, Matt Hollander, Richard Kasarda.
- [31] Photodetectors based on Graphene, other two-dimensional materials and hybrid systems, 2014, F. H. L. Kopens, T. Mueller, Ph. Avouris, A. C. Ferrari, M. S. Vitiello, M. Polini.
- [32] Epitaxial Graphene Transistors on SiC substrates, Jakub Kedzierski, Pei-Lan Hsu, Paul Healey, Peter W. Wyatt, Craig L. Keast, Mike Sprinkle, Claire Berger, Walt A, de Heer.