

**VILNIAUS UNIVERSITETAS  
FIZIKOS FAKULTETAS  
FOTONIKOS IR NANOTECHNOLOGIJŲ INSTITUTAS**

**Antanas Mitrikas**

**PLAZMO-CHEMINIO GARŲ NUSODINIMO METODO TAIKYMAS ANGLIES  
ELEKTRONIKOS MEDŽIAGŲ SINTEZEI ANT SiO<sub>2</sub> PAVIRŠIŲ**

**Magistrantūros studijų mokslinė tiriamoji praktika**

**(studijų programa – MEDŽIAGOTYRA IR PUSLAIDININKIŲ FIZIKA)**

Leista ginti

2018.05.25

Studentas

Antanas Mitrikas

Darbo vadovas

dr. Gvidas Astromskas

Instituto atstovas

prof. Eugenijus Gaubas

Vilnius 2018

## TURINYS

Įvadas.....	3
1. Literatūros apžvalga .....	5
1.1 Grafeno sluoksnio formavimas.....	5
1.1.2 Cheminio garų nusodinimo (CVD) procesas.....	5
1.1.3 Grafeno formavimas ant Cu katalizatoriaus .....	5
1.1.4 Grafeno formavimas ant Ni katalizatoriaus.....	7
1.1.5 Grafeno formavimas ant SiO <sub>2</sub> padėklo.....	8
1.2 Plazma inicijuotas cheminis garų nusodinimas (PECVD).....	8
1.2.1 Generuojamos plazmos dažnio įtaka.....	9
2. Charakterizacijos metodai .....	9
2.1 Ramano spektroskopija.....	10
2.2 Atominių jėgų mikroskopija.....	12
3. Eksperimentų metodika .....	12
3.1 PECVD reaktoriaus charakteristikos.....	12
3.2 Padėklo paruošimas ir grafeno sluoksnių auginimas.....	13
4. Rezultatai ir jų aptarimas.....	15
4.1 Grafeno formavimas ant Ni paviršiaus.....	16
4.1.1 Plazmos galios įtaka PECVD grafeno formavimui.....	16
4.1.2 Ni storio įtaka .....	17
4.2 Grafeno sluoksnių formavimas ant SiO <sub>2</sub> ir Cu paviršių .....	21
4.3 Auginimo laiko įtaka PECVD grafeno formavimui.....	21
4.4 Metano srauto įtaka PECVD grafeno formavimui .....	21
5. Pagrindiniai rezultatai ir išvados .....	24
6. Naudota literatūra .....	25
7. Summary.....	28

## **Įvadas**

Anglies elektronika yra perspektyvi šaka, kuri remiasi išskirtinėmis anglies savybėmis. Šiuo metu didžiausią perspektyvą anglies elektronikoje turi grafenas. Grafenas yra vieno anglies atomo storio dvimatis kristalas, susidedantis iš korio forma išsidėsčiusių anglies atomų. Daug vienas ant kito sudėtų grafeno sluoksnių suformuoja trimatę anglies atmainą – grafitą, o susuktas gali sudaryti viendimensinius anglies nanovamzdelius, ar iš 60 anglies atomų sudarytą sferinį junginį - fulereną. Nuo pat jo atradimo 2004m.[1], ši medžiaga sukėlė didelį susidomėjimą tarp įvairiose mokslo srityse dirbančių tyrėjų. Grafeno unikalios savybės, tokios kaip didelis krūvininkų judris, aukštas terminis laidumas, didelis optinis laidumas regimosios šviesos srityje, mechaninis atsparumas ir kt., padaro grafeną patrauklia medžiaga įvairiems pritaikymams. Be kita ko, grafeno optinės ir mechaninės savybės yra idealios mikro- ir nanomechaninėms sistemoms, plonasluoksniams tranzistoriams, skaidriems ir didelio laidumo elektrodams lankstiesiems ir spausdinamiems (opto)elektroniniams prietaisams gaminti. Dėl šimtus kartų didesnio judrio nei galima pasiekti silicyje, ateityje grafenas gali tapti pagrindine medžiaga tranzistorių gamyboje[2]. Kadangi grafenas sudarytas vos iš vieno atomo storio sluoksnio, jo didelis skaidrumas ir elektrinis laidumas gali būti pritaikyti įvairių elektroninių prietaisų ekranų gamyboje. Dar vienas grafeno pritaikymas yra dujų jutiklių gamyboje, kadangi pastebėta, jog įgertos (adsorbuotos) dujų molekulės lokaliai pakeičia krūvininkų koncentraciją ir sukelia sluoksnio varžos pokyčius. Dėl savo gebėjimo dalyvauti elektrocheminėse reakcijose, kelių sluoksnių grafenas taip pat naudojamas kaip sudėtinio elektrodo dalis naujos kartos Li jonų baterijose, kadangi grafenas demonstruoja panašią ar geresnę kinetiką daugelyje elektrocheminių sistemų nei šiuo metu plačiai naudojamas grafitas ar aktyvuotoji anglis.

Šiuo metu mokslininkų susidomėjimą kelia ne tik monosluoksnis grafenas, bet ir dvisluoksnis, bei keliasluoksnis grafenas, sudarytas iš vienas ant kito sudėtų grafeno sluoksnių. Keliasluoksniu grafeno storis yra tarp 3 ir 10 monosluoksnių. Daugiau sluoksnių turinti medžiaga yra laikoma storu grafito lakštu, kurio savybės artimos grafitui ir šiuo metu nekelia didelio mokslinio susidomėjimo.

Kadangi norint grafeną pritaikyti elektronikoje jis turi būti uždėtas ant dielektriko sluoksnio, galimybė auginti grafeną tiesiai ant dielektriko padėklo supaprastintą technologiją ir leistų išvengti sudėtingų grafeno perkėlimo žingsnių, kurių metu grafeno sluoksnis yra užteršiamas ar struktūriškai pažeidžiamas. Dėl to šiame darbe atliekami eksperimentai, auginant grafeną ne tik ant katalizatoriumi padengtų substratų bet ir tiesiai ant SiO<sub>2</sub> padėklo.

Prieš gaminant anglies elektronikos prietaisus, svarbu suprasti kokie procesai lemia grafeno sluoksnių auginimo technologijos valdymą. Tai paskatino suformuoti šiuos darbo tikslus:

1. Naudojant plazma inicijuotą cheminio garų nusodinimo metodą, suformuoti ploną (iki 10 monosluoksnių) grafeno sluoksnį ant Ni, Cu ir SiO<sub>2</sub> padėklų.
2. Ištirti ryšį tarp keičiamų techninių parametrų ir sluoksnių formavimo sąlygų.

# 1. Literatūros apžvalga

## 1.1 Grafeno sluoksnio formavimas

Grafenas gali būti išgaunamas pasitelkiant skirtingus metodus, kurie leidžia pagaminti įvairaus ploto grafeno sluoksnius. Mažo ploto lakštai formuojami cheminėmis reakcijomis, sluoksnių lupimu, redukuojant grafito oksidą. Tačiau pramoninėje gamyboje didžiausią perspektyvą turi metodai, galintys suformuoti didelio ploto grafeno sluoksnius. Šiam tikslui pasiekti plačiausiai paplitusi technologija yra cheminis garų nusodinimas[3]. Siekiant sumažinti šiam procesui reikalingą temperatūrą, naudojamas plazma inicijuotas cheminis garų nusodinimas. Tolesniuose skirsniuose detaliau aprašomas kiekvienas iš šių metodų.

### 1.1.2 Cheminio garų nusodinimo (CVD) procesas

CVD metodas yra gana paprastas būdas, kuris remiasi netiesioginiu augimo procesu ir leidžia gauti mažai defektų turintį grafeną. Ant padėklo auginamas sluoksnis formuojasi aukštoje temperatūroje termiškai suskaldant metano dujas. Aukšta temperatūra yra pagrindinis energijos šaltinis, inicijuojantis reagentų skilimą.

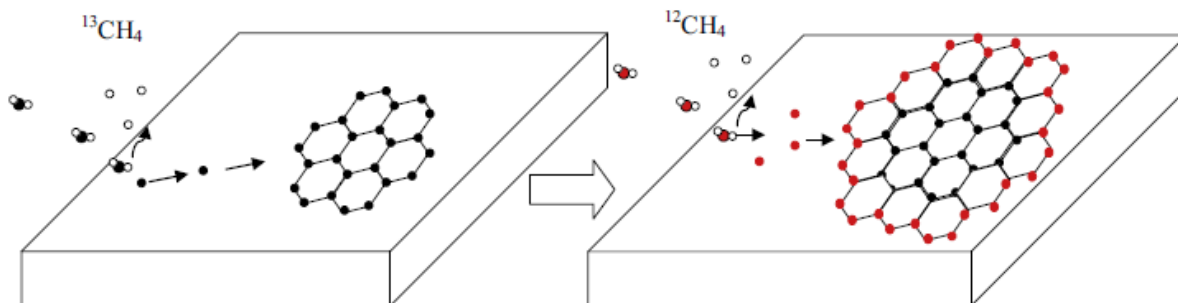
Sluoksnio formavimasis vyksta nešančioms dujoms su anglies turinčiais reagentais pratekant virš substrato. Šie reagentai dalyvauja reakcijose su substratu, kurių metu grafenas išsodinamas ant paviršiaus. Sureagavusios medžiagos kiekis priklauso nuo auginimo parametrų – slėgio, dujų srauto, nešančiųjų dujų ir reagentų santykio, padėklo temperatūros. Dujiniai reagentai sureaguoja su padėklo paviršių dengiančiu katalizatoriumi ir adsorbuojasi prie paviršiaus. Įvykus paviršinėms reakcijoms, reakcijos produktai desorbuojasi ir kartu su nešančiu srautu neutralizuojami dujų deginimo įrenginyje.

Tipinė CVD auginimo temperatūra yra 800-1200°C. Auginimo procesas įprastai vykdomas atmosferinės arba žemo vakuumo sąlygomis (slėgio vertės gali kisti nuo keliasdešimties iki kelių šimtų paskalių). Nors grafeno auginimui kaip katalizatoriai naudojami įvairūs metalai (Cu, Ni, Pt, Ru, Ir)[4], šiuo metu plačiausiai naudojami yra varis (Cu) ir nikelis (Ni).

### 1.1.3 Grafeno formavimas ant Cu katalizatoriaus

Grafeno formavimasis ant vario aukštoje temperatūroje yra paprasčiausias grafeno formavimo būdas. Nukleacijos ir nukleacijos centro plėtros mechanizmas auginant vyksta dėl anglies

chemisorpcijos ant vario paviršiaus (1 pav.) Metano disociacija vyksta dėl katalitinio Cu poveikio skilimo reakcijai, kurios metu energijos barjeras sumažinamas iki 3-4 eV[5].



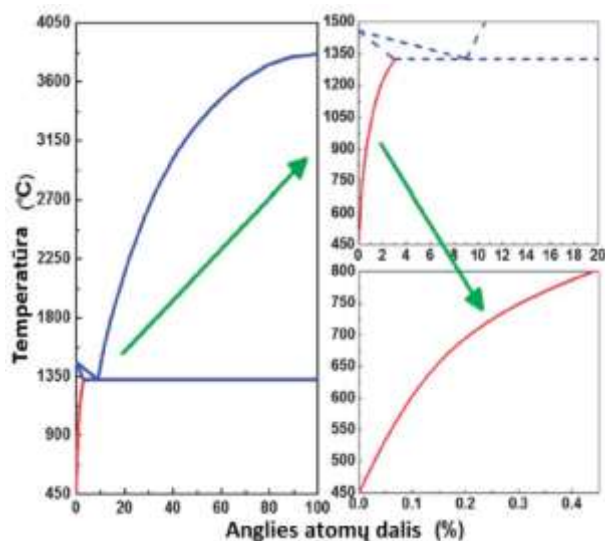
1 pav. Grafeno augimo schema ant vario katalizatoriaus [6].

Laikui einant, atskiros grafeno salelės išauga ir susijungia į ištisą grafeno sluoksnį. Norint gauti pilną vario substrato padengimą vienasluoksniu grafenu, reikia nustatyti tinkamus auginimo parametrus – nešančiųjų dujų ir metano srautus, auginimo temperatūrą ir slėgį, vandenilio ir metano dujų santykį. Anglies išsodinimas ant vario paviršiaus prasideda kai padėklo temperatūra viršija 850°C [7]. Esant įprastoms grafeno auginimo temperatūroms (800 – 1200°C), ant vario paviršiaus formuojasi tik vienasluoksnis grafenas (MLG). Kai grafeno sluoksnis padengia vario paviršių, katalitinis poveikis susilpnėja ir antras arba daugiau sluoksnių formuojasi gerokai lėčiau nei vienasluoksnis grafenas.

Priklausomai nuo kameros slėgio, keičiasi zona, kurioje vyksta aktyviausias anglies išsodinimas ir sluoksnio formavimasis. Dujinis metanas yra anglies šaltinis ant padėklo paviršiaus. Tuo tarpu vandenilis sudaro ryšius su pilnai arba dalinai jonizuotais anglies atomais, kurie yra paprastai yra adsorbavęsi ant bandinio paviršiaus, perversdamas anglies atomus vėl į dujinę CH<sub>4</sub> būseną. Tokiu būdu vyksta reakcijos produktų desorbcija ir besiformuojantis sluoksnis yra išdinamas. Kadangi susidarančiame grafene anglies atomų tarpusavio ryšys yra stipresnis nei ryšys, susidaręs tarp disocijuotos anglies ir vario, vandenilio dujos padeda gerinti sluoksnio vientisumą bei leidžia formuoti geresnės kokybės grafeną[8]. Dėl šios priežasties metano ir vandenilio dujų santykis yra svarbus auginimo parametras. Auginimo ant vario turi papildomą apribojimą, nes anglies atomai negali difunduoti į varį ir formuoti vario karbidą. Šiam procesui (kad anglies atomai galėtų ištirpti varyje) reikalingos labai aukštos temperatūros (>2000°C)[9].

### 1.1.4 Grafeno formavimas ant Ni katalizatoriaus

Kitas dažnai naudojamas katalizatorius grafeno auginimui yra nikelis. Jame anglies atomų tirpumas vyksta gerokai žemesnėse temperatūrose, todėl grafeno sluoksnio formavimasi įtakoja ne tik dujų srautai ir temperatūra, bet ir anglies atomų difuzija iš katalizatoriaus sluoksnio (2 pav.). Jeigu auginimo temperatūra yra aukštesnė nei 475°C, termiškai suskaldyti anglies atomai skverbiasi gilyn į nikelio sluoksnį formuodami lydinį. Po šio prisotinimo žingsnio, vykstant vėsimumi anglies tirpumas nikelyje mažėja ir anglies atomai segreguoja į Ni paviršių. Taigi, norint kontroliuoti auginamo grafeno sluoksnio storį, galima keisti Ni dangos storį (mažiau anglies įsiskverbia į tūrį), auginimo laiką (suskaldoma mažiau anglies), keisti auginimo proceso temperatūrą (didesnė temperatūrą nulemia didesnį anglies tirpumą Ni tūryje) ar bandinių vėsavimo greitį (kuo greičiau vėsinama, tuo mažesnė dalis anglies atomų segreguoja į padėklo paviršių).



2 pav. Anglies tirpumo nikelyje priklausomybė nuo temperatūros diagrama (adaptuota pagal [10])

Kaip pateikta 2 pav. anglies koncentracija Ni sluoksnyje yra tarp 0.1% ir 0.4%, esant tipinėms PECVD auginimo temperatūroms tarp 450 ir 700°C. Gerokai didesnį anglies tirpumą galima pasiekti viršijus Ni lydymosi temperatūrą (1350°C), bet tokiose sąlygose nelieka kietos būsenos padėklo, todėl yra sudėtinga technologiškai išlaikyti sluoksnius.

### 1.1.5 Grafeno formavimas ant SiO<sub>2</sub> padėklo

Grafeno sluoksnius galima auginti ir nenaudojant katalizatoriaus – juos išsodinti tiesiai ant norimo dielektrinio substrato. SiO<sub>2</sub> yra nebrangus padėklas, ant kurio galima formuoti elektronikos komponentus, išvengiant gana sudėtingo grafeno sluoksnio perkėlimo nuo katalizatoriaus. Perkėlimo metu grafeno sluoksnis yra paveikiamas priemaišų, atsiradusių dėl naudojamų cheminių reagentų, bei sukeliama struktūriniai defektai, bloginantys sluoksnio kokybę[11]. Nenaudojant katalizatoriaus, grafeno sluoksnio suformavimui ant SiO<sub>2</sub> reikalingos aukštos temperatūros (1100-1650°C). [12].

### 1.2 Plazma inicijuotas cheminis garų nusodinimas (PECVD)

Plazma inicijuotas cheminis garų nusodinimas leidžia sumažinti auginimo temperatūrą, kadangi elektriniame lauke pagreitinti jonai bombarduoja substrato paviršių ir suteikia papildomą energiją, reikalingą reakcijos inicijavimui [13]. Tam, kad būtų užtikrintas plazmos vientisumas, elektrodai turėtų būti didesni nei padėklas, ant kurio auginamas sluoksnis.

Plazmos generatoriumi sukuriama plazma tarp dviejų krosnyje patalpintų, atstumu  $d$  vienas nuo kito nutolusių, elektrodų, tarp kurių sukuriamas elektrinis laukas. Elektrinis laukas įgreitina elektronus ir jie įgyja papildomos energijos. Esant žemam vakuumui (0,1 - 5 Tor), elektronai nespėja pasiekti elektrodo ir rekombinuoti, kadangi jų laisvojo lėkio kelias  $l_e$  yra trumpesnis nei atstumas tarp elektrodų  $d$ . Laisvo lėkio nuotolio išraiška yra:

$$l_e = \frac{k_B T}{\sqrt{2\pi\sigma^2 p}} \quad (1)$$

Laisvo lėkio nuotolis daugiausiai priklauso nuo proceso temperatūros  $T$  ir slėgio  $p$ , kadangi molekulės pagavimo skerspjūvio plotas  $\sigma$  skirtingoms dujų molekulėms skiriasi tik keliais procentais. Elektrono įgyjama energija tarp susidūrimų su dujų molekulėmis:

$$E = q \cdot E \cdot l_e = q \cdot \frac{V}{d} \cdot l_e = q \cdot V \cdot \frac{l_e}{d} \quad (2)$$

Santykis  $K_n = \frac{l_e}{d}$  yra vadinamas Knudseno skaičiumi. Šis dydis apibūdina koku režimu vyksta sluoksnio auginimas. Jei  $K_n < 0,01$  laisvo lėkio kelias yra labai trumpas ir procesas aprašomas laminarinio srauto lygtimis[14]. Jei laisvo lėkio kelias yra didesnis nei atstumas tarp elektrodų, t.y  $K_n > 1$ , vyksta aukšto vakuumo procesas. Tarpinės vertės neturi aiškaus modelio. Šio darbo metu atliekant auginimus, buvo naudojamas laminarinio srauto modelis ir atitinkamai parenkami parametrai, kad laisvo lėkio ir atstumo tarp elektrodų santykis būtų mažesnis nei 0,01.



## 1.2.1 Generuojamos plazmos dažnio įtaka

Žemo dažnio plazma sukelia didelį įtampos kritimą ant substrato paviršiaus, tai gali sukelti plazmos nevienalytiškumą ar net užgesimą, be to didelis įtampos kritimas ant padėklo gali pažeisti auginamą sluoksnį[16]. Kada dažnis mažesnis nei 1 MHz, plazmoje disociavusių dujų molekulių jonai pasiekia substrato paviršių greičiau nei per pusę įtampos signalo ciklo, dėl to jie gali palikti plazmos kraštą ir bombarduoti bandinio paviršių. Įprastai bandiniai nėra patalpinami į generuojamos plazmos lauką, bet sudedami ant toliau nuo plazmos elektrodų.

Didesnis elektronų tankis nulemia didesnę elektronų sukeltų reakcijų spartą dujinėje fazėje. Norint gauti didesnio tankio plazmą, reikia didinti potencialo skirtumą tarp elektrodų. Tuo pačiu didėja ir jonų energija ties elektrodo paviršiumi. Esant didelėms jonų energinėms vertėms gali pasireikšti nepageidaujami destruktivūs efektai, pažeidžiantys sluoksnio vientisumą[17].

Krosnyje yra kontroliuojami trys pagrindiniai plazmos parametrai: plazmos galia, laikas ir veikimo ciklas. Plazmos galia nulemia, kokią energiją įgauna jonizuotos dujos, bombarduojančios substratą. Jei galia per maža – jonai neturi pakankamai energijos, kad substrato paviršiuje galėtų vykti cheminės reakcijos. Per didelė galia gali pažeisti sluoksnį substrato paviršiuje ir taip sukurti defektus. Ilgesnis plazmos veikimo laikas suteikia tolygesnį augimą, kadangi veikianti plazma tuo pat metu ir skatina reakcijos veikimą, bet tuo pat metu ir valo paviršių[18]. Veikimo ciklas nusako, kokią proceso laiko dalį plazma yra įjungta ir kokią laiko dalį plazma yra išjungta. Didesnis santykis tarp įjungtos/išjungtos plazmos laiko, nulemia didesnę augimo greitį.

Taigi, įgyjama energija didžiąja dalimi yra sugerama elektronų, kurie susidurdami su neutraliomis dujų molekulėmis ar atomais, gali jas jonizuoti. Kadangi jonai yra masyvesni, jie juda lėčiau nei elektronai, todėl nėra perduodami į elektrodus. Susidarantis potencialų skirtumas tarp elektrodų ir plazmos sukuria elektrinio lauko sritį plazmos pakraštyje. Ši sritis, pagreitina jonus ir sulėtina elektronus, taip subalansuoja teigiamai ir neigiamai įkrautų dalelių pernešimo spartą iki elektrodų. Dėl to jonai pasiekia padėklą įgyję aukštas energijos vertes. Didžioji dalis cheminių reakcijų substrato paviršiuje įvyksta dėl didelės energijos jonų apšaudymo/bombardavimo.

## 2. Charakterizacijos metodai

Šiame darbe, PECVD sluoksnių formavimo būdu suformuoti grafeno sluoksniai tirti naudojant Ramano spektroskopiją ir atominių jėgų mikroskopiją. Grafeno defektų skaičius ir sluoksnių skaičius

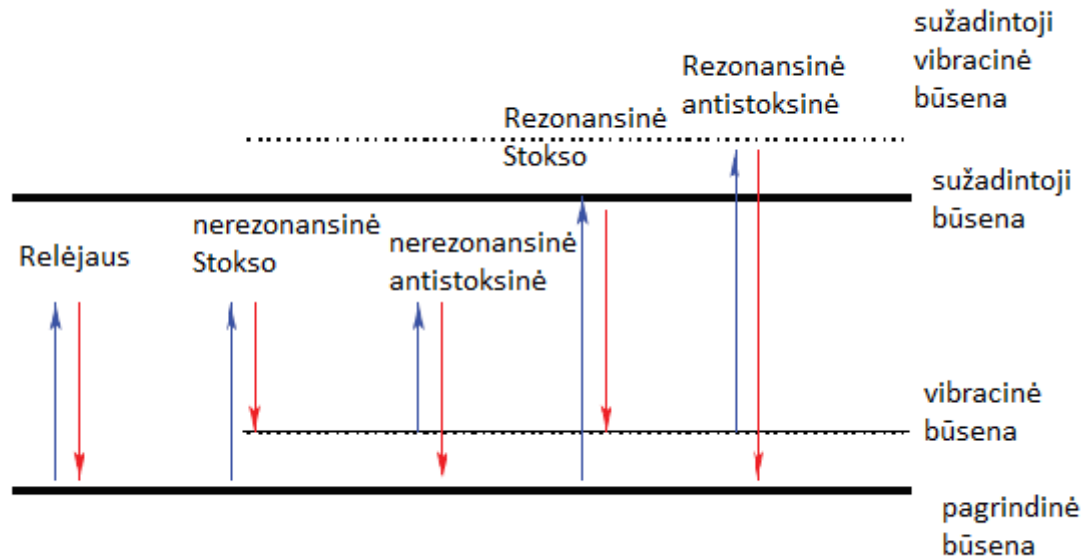
įvertinamas naudojantis Ramano spektroskopija. Detalus paviršiaus vaizdas ir suformuotų struktūrų topografija gaunama naudojant atominių jėgų mikroskopą.

## 2.1 Ramano spektroskopija

Ramano spektroskopija puikiai tinka grafeno ir kitų anglies atmainų tyrimui, kadangi šis metodas yra greitas ir nedestruktyvus, suteikiantis didelę raišką, detalią struktūrinę ir elektroninę informaciją apie bandinį, bei pritaikomas tiek laboratorijoje, tiek pramonėje. Būtent dėl šių savybių, Ramano spektroskopija yra vienas populiariausių metodų anglies junginių apibūdinimui/charakterizavimui atlikti[19]. Remiantis Ramano spektrais, galima nustatyti užauginto grafeno sluoksnių skaičių, įvertinti sluoksnio kokybę.

Šie Ramano spektroskopijos privalumai yra atsveriami gana sudėtinga duomenų interpretacija. Visų anglies atmainų spektrai turi tik kelis vieną nuo kito skiriančius bruožus, nepriklausomai nuo galutinės struktūros. Visgi, D, G ir 2D smailių padėtys, forma, ir intensyvumas suteikia platų kiekį informacijos (įgyjamas informacijos kiekis yra palyginamas su gaunamais naudojant sudėtingesnius ir destruktivius metodus). Pvz. naudojant Ramano spektroskopiją galima atskirti amorfinės anglies ir anglies nanovamzdelių ar legiruoto grafeno spektrus[20].

Ramano sklaida yra neelastiška šviesos (fotonų) sklaida fononais. Ji didžiąja dalimi nulemta elektronų: jų judėjimo, tarpusavio interferencijos ir sklaidos. Fotonas, krentantis ant bandinio paviršiaus, sąveikauja su molekule ir pakeičia ją supančio elektronų debesies išsidėstymą[21]. Dėl fotonų greitai kintančio elektrinio lauko, tik elektronai sureaguoja ir suteikia atsaką į šį trikdį. Nerezonansinė Ramano sklaida įvyksta kai fotono suteikta energija neatitinka stacionarios būsenos (kas dažniausiai ir įvyksta daugumoje medžiagų). Jei sužadėjimas atitinka tam tikrą specinį lygmenį, procesas yra rezonansinis. Tokio sužadėjimo intensyvumo smailės tampa labiau išreikštos. Ramano sklaidos efekto dydis koreliuoja su molekulės poliarizuojamumu[22]. Tai yra neelastiškos šviesos sklaidos tipas, kurio metu fotonas sužadina bandinį. Molekulė pereina į virtualiąją energinę būseną ir fotonas yra išspinduliuojamas. Jeigu iš virtualios būsenos išspinduliuoto fotono energija yra mažesnė už pradinę, toks poslinkis vadinamas Stokso poslinkiu, jei išspinduliuota energija didesnė – anti-Stokso poslinkiu(3 pav.).



3 pav. Ramano sklaidos mechanizmai (adaptuota pagal [23]).

Anglies spektruose svarbiausios yra D, G, ir 2D Ramano spektro smailės. Šios smailės atsiranda dėl virpesių vykstančių grafeno sluoksnio plokštumoje. 2D smailės pusplotis ir padėtis yra jautrus grafeno sluoksnių skaičiui, kadangi jį sukeltantis rezonansinis virpesys yra artimai susijęs su juostų elektronine struktūra[24]. Iš smailės pusplotio galima pasakyti ar formuojasi grafeno monosluoksnis. Monosluoksnio grafeno 2D smailės pusplotis yra apie  $30\text{cm}^{-1}$ . Kadangi 2D smailės atsiranda vykstant procesui tarp dviejų fononų su skirtingais bangos vektoriais, jų atsiradimui defektai neturi įtakos. G juosta apibūdina sluoksnio plokštumoje egzistuojančią vibracinę modą, kurioje dalyvauja  $sp^2$  hibridizuoti anglies atomai. G juostos pozicija yra jautri anglies sluoksnių skaičiui bandinio paviršiuje. 2D juostos pikas atsiranda dėl dviejų fononų vibracinių procesų gardelėje[25]. Remiantis šios juostos piko padėtimi ir forma, galima įvertinti ir sluoksnio storį. Remiantis šia empirine formule

$$\omega_G = 1581,6 + \frac{11}{(1+n^{1,6})} \quad (3),$$

čia  $n$  – grafeno sluoksnių skaičius. [30] sudaryta lentelė, nurodanti 1-5 sluoksnių grafeno G smailės poziciją.

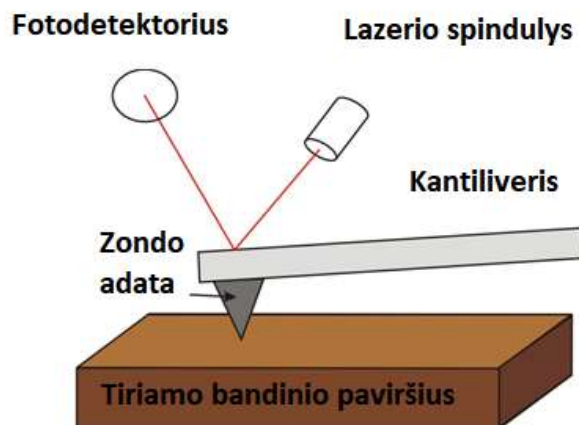
1 lentelė. Suskaičiuota G smailės padėtis 1-6 sluoksnių storio grafenui.

Sluoksnių skaičius N	$\omega_G$
1	1587.1
2	1584.3
3	1583.2
4	1582.6
5	1582.4
6	1582.2

Didėjant grafeno sluoksnių skaičiui, G smailės padėtis artėja prie  $1581,6\text{ cm}^{-1}$ , būdingo didelio tvarkio pirolitiniam grafitui.

## 2.2 Atominių jėgų mikroskopija

Atominių jėgų mikroskopijoje (AJM) naudojamas labai aukštos raiškos (galinčios išskirti ir subnanometrinius darinius) skenuojančio zondo mikroskopas. Tai yra vienas iš esminių įrenginių, naudojamų nanometrinių dydžių struktūrų tyrimui. AJM matuoja jėgas tarp zondo smailės ir tiriamo paviršiaus, šios jėgos įtakoja gaunamą vaizdą. Jėga nėra matuojama tiesiogiai, bet yra matuojamas zondo kantiliverio atsilenkimas. Žinant zondo tamprumą, remiantis Huko dėsniumi, suskaičiuojama jėga, veikianti bandinį ir zondą (4 pav.).



4 pav. Supaprastinta AJM veikimo schema. (adaptuota pagal [26]).

## 3. Eksperimentų metodika

### 3.1 PECVD reaktoriaus charakteristikos

Šiame darbe naudojamas PECVD reaktorius yra 47 litrų tūrio vidutinio vakuumo kvarcinė vamzdinė kamera, į kurią įleidžiamos metano dujos, atskiestos nešančiųjų dujų srauto, sudaryto iš Ar ir  $\text{H}_2$  arba Ar –  $\text{CH}_4$  dujų mišinio.

Padėklas įkraunamas prie  $100^\circ\text{C}$  temperatūros ir, kol pasiekiami reaktoriaus auginimo temperatūra, 1 valandą į reaktorių yra leidžiamos Ar/ $\text{H}_2$  (5proc.  $\text{H}_2$ ) dujų mišinys bei atliekamas

plazminis padėklo valymas šiomis dujomis. Ar/H<sub>2</sub> plazma veikia kaip šėdiklis, atliekant padėklo valymą krosnyje. Šis dujų srautas tuo pat metu apsaugo padėklą nuo oksidacijos. Visi auginimai atliekami prie 650°C temperatūros.

Plazmos generatorius gali sukurti maksimalią 1250W galią, palaikydamas pastovią 250V įtampą. Eksperimentai buvo atliekami naudojant 4 ms įjungtos plazmos, 40 ms išjungtos plazmos ciklą. Padėklas, ant kurio auginamas sluoksnis, dedamas ant reaktoriuje esančio grafitinio laikiklio. Plazma yra generuojama radijo bangų dažnio (450 kHz RF) plazmos generatoriumi. Kintanti įtampa prijungiama prie elektrodų, nutolusių vienas nuo kito 1 cm atstumu. Ši dažnio vertė yra pakankama, kad jonai nespėtų sekti paskui greitai kintantį elektromagnetinį lauką, tad jonizaciją vykdomas elektronais [27].

Žinant plazmos generatoriaus pateikiamą įtampą (250V), remiantis (2) formule galima nesunkiai suskaičiuoti, jog tarp smūgių elektronas įgyja  $\approx 1,9$  eV energijos.

### **3.2 Padėklo paruošimas ir grafeno sluoksnių auginimas**

Anglies junginiai yra nusodinami ant trijų skirtingų padėklų – terminiškai suformuoto 250nm SiO<sub>2</sub> sluoksnio ant Si plokštelės, 25μm storio vario folijos, ir magnetroniniu dulkinimu būdu užgarintų skirtingų storių (5, 50, 150 ir 300 nm) Ni sluoksnių ant Si/SiO<sub>2</sub> padėklo.

Prieš auginimą PECVD krosnyje, Ni ir SiO<sub>2</sub> padėklai yra 2 min plaunami karštame acetone, siekiant pašalinti organinius junginius nuo paviršiaus, 1 min valomi koncentruotoje acto rūgštyje, 1min plaunami izopropanolyje ir nupučiami N<sub>2</sub> dujomis.

Vario folijos bandiniai yra užmerkiami į ledinę acto rūgštį ir joje laikomi 24 valandas, taip nuėsdinant vario oksidą.

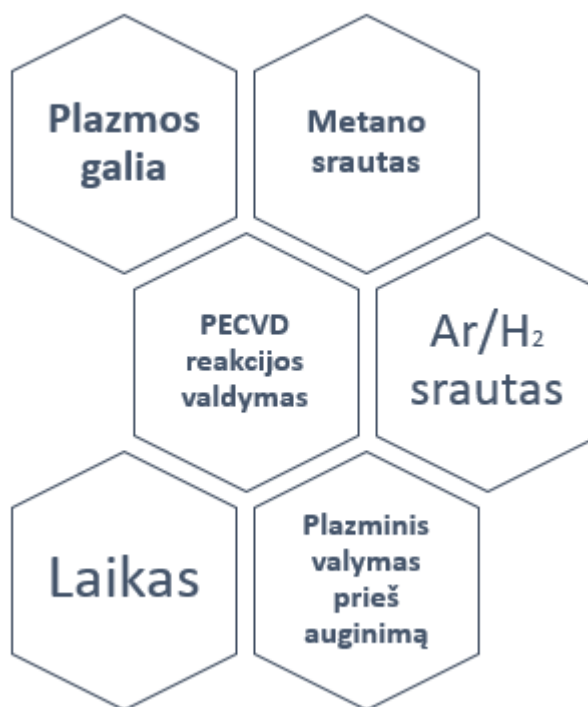
Padėklai įkraunami prie 100°C temperatūros, bei auginami pagal recepte nustatytų auginimo parametrus (dujų srautai, plazmos galia, temperatūra, auginimo ir plazminio valymo laikai), krosnyje palaikant 3100 mTorr slėgį (1 Torr = 133,32 Pa). Slėgio vertė auginant sluoksnius buvo fiksuota atliekant plazmos generatoriaus atspindinčios galios minimizavimą. Per mažas proceso slėgis sukelia plazmos generatoriaus išderinimą – didelė generuojamos plazmos galia krenta ant pačio prietaiso apkrovos ir gali jį sudeginti. Pasibaigus auginimui, bandiniai aušinami 500 sccm (vienas standartinis kubinis centimetras per minutę atitinka  $7,45 \cdot 10^{-7}$  mol/s dujų srautą) Ar srautu iki 150°C ir ištraukiami iš krosnies.

Atlikus auginimus, bandiniai tiriami Ramano spektroskopija, naudojant 442nm bangos ilgio lazerį, gauti spektrai analizuojami, nustatant jų G, D ir 2D smaيليų padėtis, maksimumo puspločius ir intensyvumų santykius..

Ni bandiniai ęsdinami koncentruotoje 37% koncentracijos druskos rūgštyje, taip siekiant pašalinti Ni katalizatoriaus sluoksnį.

Bandiniams, kurie rodo aiškiai išreikštas grafenui būdingas Ramano spektro smailes, atliktas papildomas tyrimas atominių jęgų mikroskopu, siekiant pamatyti sluoksnio paviršių.

## 4. Rezultatai ir jų aptarimas



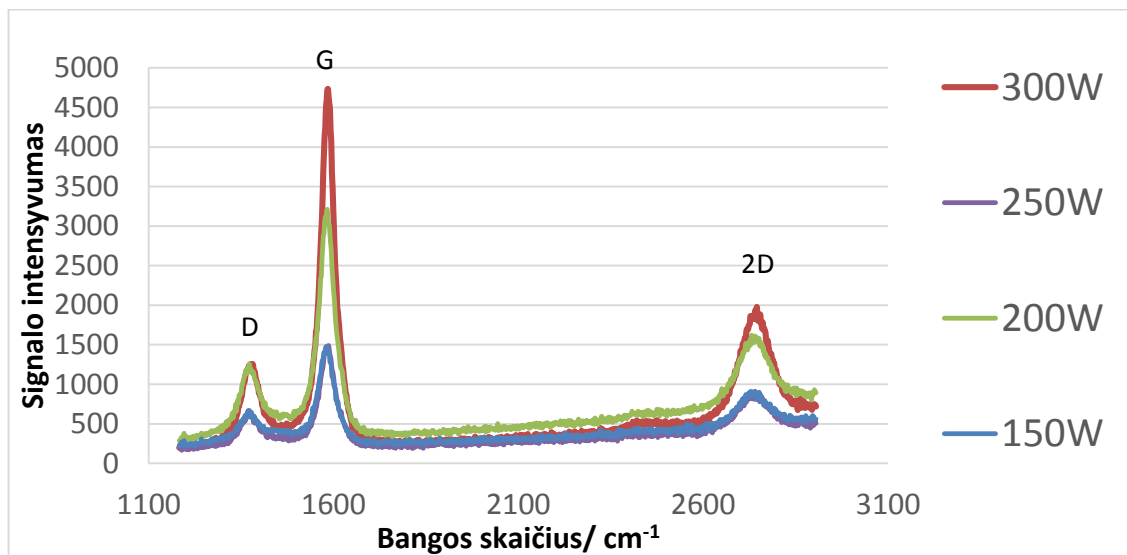
5 pav. PECVD reakcijų valdymo pagrindiniai parametrai.

Plazma incijuoto cheminio garų nusodinimo (PECVD) auginimo procesas yra valdomas keičiant pagrindinius parametrus – į krosnį paduodamų dujų (CH<sub>4</sub>, Ar/H<sub>2</sub>) srautus, plazmos generatoriaus galią, auginimo laiką, bandinių plazminį valymą prieš pradėdant auginti grafeno sluoksnius. Šių parametru įtaka sluoksniams aptariama žemiau. Ni bandiniai auginti argono – metano atmosferoje, nenaudojant vandenilio dujų. Bandiniai ant Cu ir SiO<sub>2</sub> – su vandenilio dujomis.

Atliekant auginimo procesą, slėgis buvo laikomas ties pastovia 3100 mTorr verte, kadangi tai buvo nustatyta kaip optimalus slėgis plazmos generacijai. Prie mažesnių slėgių plazmos generatorius nesuderina kontūro ir didelė galios dalis krisdavo būtent ant paties prietaiso taip trumpinant jo veikimo laiką, be to didelė atspindėta galia sąlygoja plazmos nevientisumą. Ties 3100 mTorr slėgiu, atspindėta plazmos galia sumažėja iki kelių procentų nuo visos generuojamos galios.

## 4.1 Grafeno formavimas ant Ni paviršiaus

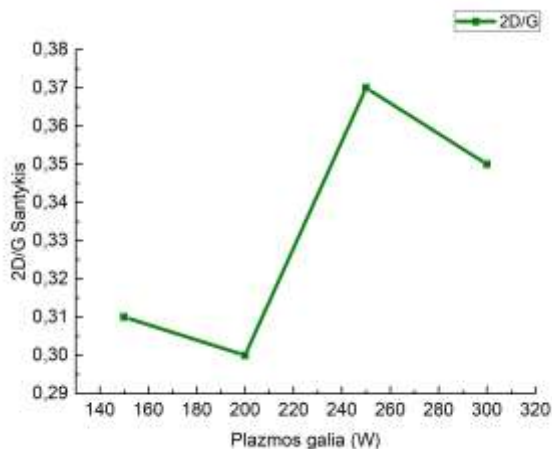
### 4.1.1 Plazmos galios įtaka PECVD grafeno formavimui



6 pav. Ramano spektrai ant 300nm storio Ni katalizatoriaus. Fiksuoti parametrai – (3 sccm CH<sub>4</sub> srautas, 60 sccm Ar srautas, T = 650°C, 30min auginimo laikas).

Didesnė plazmos galia, nors ir disocijuoja daugiau metano molekulių, kurios gali nusėsti ir suformuoti grafeno sluoksnį, tuo pačiu suteikia daugiau energijos ir grafeno paviršių bombarduojantiems Ar jonams, kurie pažeidžia auginamo sluoksnio paviršių. Šią įtaką galima matyti bandiniuose, kurie auginimo metu yra patalpinti po plazma, didinant plazmos galią padidėja D smailės intensyvumas. G ir 2D smailės atitinka specifines grafeno juostų eiles (grafeno G pikas pasirodo ties 1587 cm<sup>-1</sup>, 2D pikas ties 2660cm<sup>-1</sup>). O silpnai išreikšta smailė ties 2400cm<sup>-1</sup> kyla dėl atmosferinio azoto. Atliktas plazmos galios tyrimas, parodė, jog bandinių Ramano spektrų 2D ir G smailių santykis, apibendrinantis grafeno sluoksnio kokybę, plazmos galią didinant iki 250W, pakyla iki 0,37 (7 pav.). Nepaisant matomo kitimo, plazmos galia neturi didelės įtakos gaunamo sluoksnio kokybei. Tai nulemia Ni vaidmuo grafeno sluoksnio formavime, nes anglies koncentracija Ni yra fiksuota prie tam tikros temperatūros, todėl grafeno sluoksnis formuojasi nepriklausomai nuo papildomai pridėtos jonizacijos energijos.



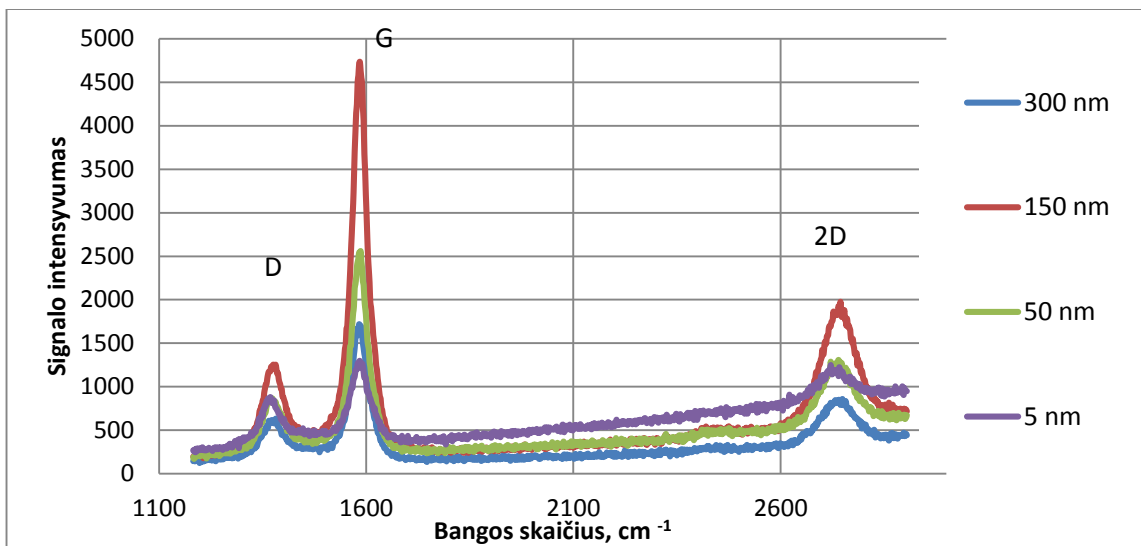


7 pav. 2D/G santykio priklausomybė nuo plazmos galios.

2D ir G smailių intensyvumo santykis itin geros kokybės grafeno monosluoksnyje, neturinčiame defektų, gali viršyti 2, t.y.  $\frac{I_{2D}}{I_G} > 2$ . [30] Daugiasluoksniams grafenui kurio vertės gali varijuoti tarp  $\frac{I_{2D}}{I_G}$  santykis yra tarp 0,2 ir 1. 2D piko simetrinė forma ir siauras intensyvumo maksimumo pusplotis yra skiriamasis bruožas, atskiriantis grafeną nuo grafito [31].

#### 4.1.2 Ni storio įtaka

Grafenas formuojasi, naudojant Ni katalizatorių, sudarydamas lydinį su Ni. Auštant, anglies atomai segreguoja iš lydinio, formuodami grafeno sluoksnį. Priklausomai nuo Ni sluoksnio storio, segreguos skirtingas anglies kiekis, todėl turėtų keistis formuojamo grafeno sluoksnio storis. Todėl atlikti auginimai su skirtingo storio Ni sluoksniais. Grafeno sluoksnių skaičių galima nustatyti remiantis G smailės padėtimi, kadangi ši smailė turi tik labai nedidelę priklausomybę nuo sluoksnio įtempimų ir lazerio spinduliuojamo bangos ilgio ir sužadavimo energijos. Grafeno Raman spektro pikų pozicijos bei pusplėčiai yra pateikti 2 lentelėje, kartu su įvertintais sluoksnių storio skaičiais pagal 3 formulę.

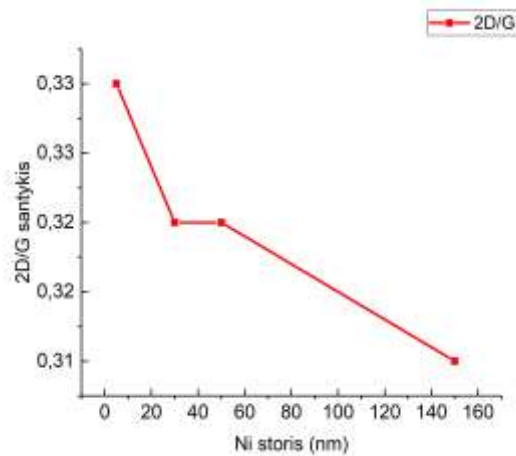


7 pav. suformuoto grafeno Ramano spektrai ant skirtingo storio Ni katalizatoriaus sluoksnių.

2 lentelė. Išmatuotų Ramano spektrų smailių parametrai ant skirtingo storio Ni katalizatoriaus sluoksnių

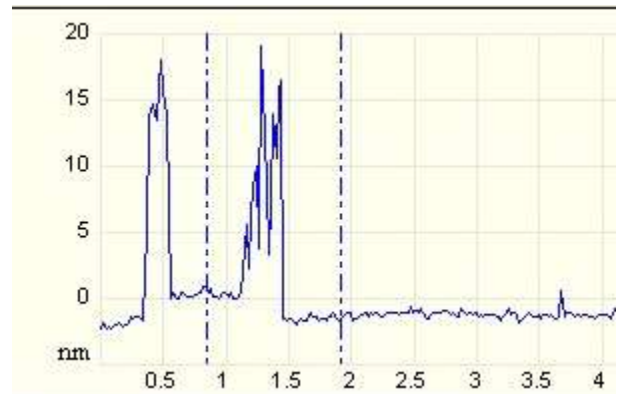
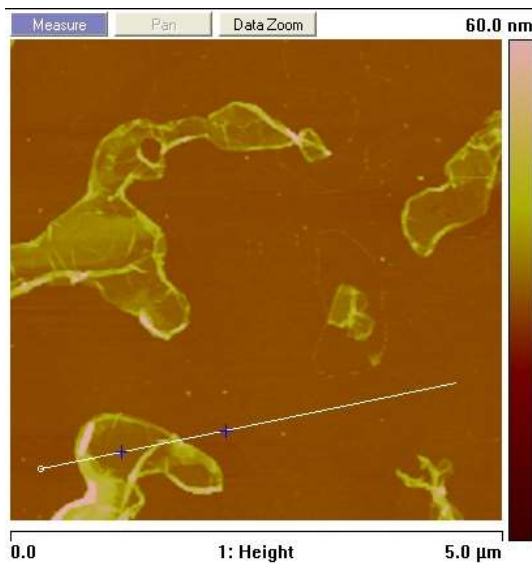
Ni storis, nm	D smailės intensyvumas	D smailės pozicija, $\text{cm}^{-1}$	D smailės pusplotis, $\text{cm}^{-1}$	G smailės intensyvumas	G smailės pozicija, $\text{cm}^{-1}$	G smailės pusplotis, $\text{cm}^{-1}$	2D smailės intensyvumas	2D smailės pozicija, $\text{cm}^{-1}$	2D smailės pusplotis, $\text{cm}^{-1}$	Teorinis grafeno sluoksnių skaičius
300	622	1382,5	59	1747	<b>1583</b>	45	859	2750	114	<b>3 sluoksniai</b>
150	1254	1376,3	53	4737	<b>1584</b>	37	1978	2745	87	<b>2 sluoksniai</b>
50	858	1374,7	57	2544	<b>1586</b>	43	1292	2740	124	<b>2-3 sluoksniai</b>
5	880	1368,2	62	1262	<b>1585</b>	59	1248	2722	99	<b>2 sluoksniai</b>

Teorinėje dalyje pateikti G smailės pozicijos duomenys palyginti su ištrauktais iš Ramano spektrų. Remiantis šiais duomenimis, matome, kad PECVD krosnyje auginamas grafenas ant Ni katalizatoriaus yra 2-3 sluoksnių storio. Žemiau pateikta gaunamo grafeno 2D/G santykio priklausomybė nuo Ni storio.



8 pav. Ramano spektro 2D/G santykio priklausomybė nuo Ni storio.

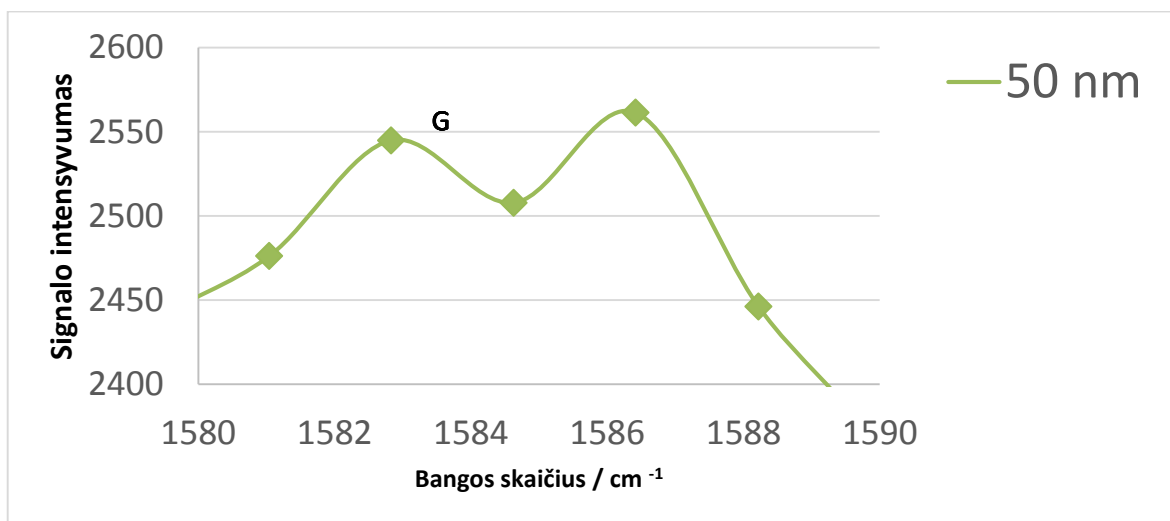
Plonesnio Ni sluoksnio bandiniai turi geresnę 2D/G santykį, kadangi plonesniame Ni sluoksnyje vykstant grafeno formavimo procesą ištirpsta mažiau anglies atomų. Dėl to bandiniui vėstant mažiau anglies difunduoja į paviršių.



9 pav. 300nm bandinio paviršiaus AJM topografija, nuėsdinus 300nm storio nikelio sluoksnį.

Nuo bandinių su Ni katalizatoriumi nuėsdinus nikelį, buvo padarytos atominių jėgų mikroskopijos nuotraukos, kuriose matomas susisukęs grafeno sluoksnis ant  $\text{SiO}_2$  paviršiaus. AJM mikroskopo nuotraukoje 9 pav, taip pat galima matyti, jog grafeno sluoksnis yra neištisinis, o didžiausi nelygumai atsiranda dėl druskos rūgštyje neištirpusių junginių, t.y taršos likučiai, kurie matomi nuotraukoje

kairėje. Raman spektrų išplitusios 2D smailės rodo, kad ant Ni susiformavęs sluoksnis nėra visiškai vienalytis, ką ir parodo AJM nuotrauka.



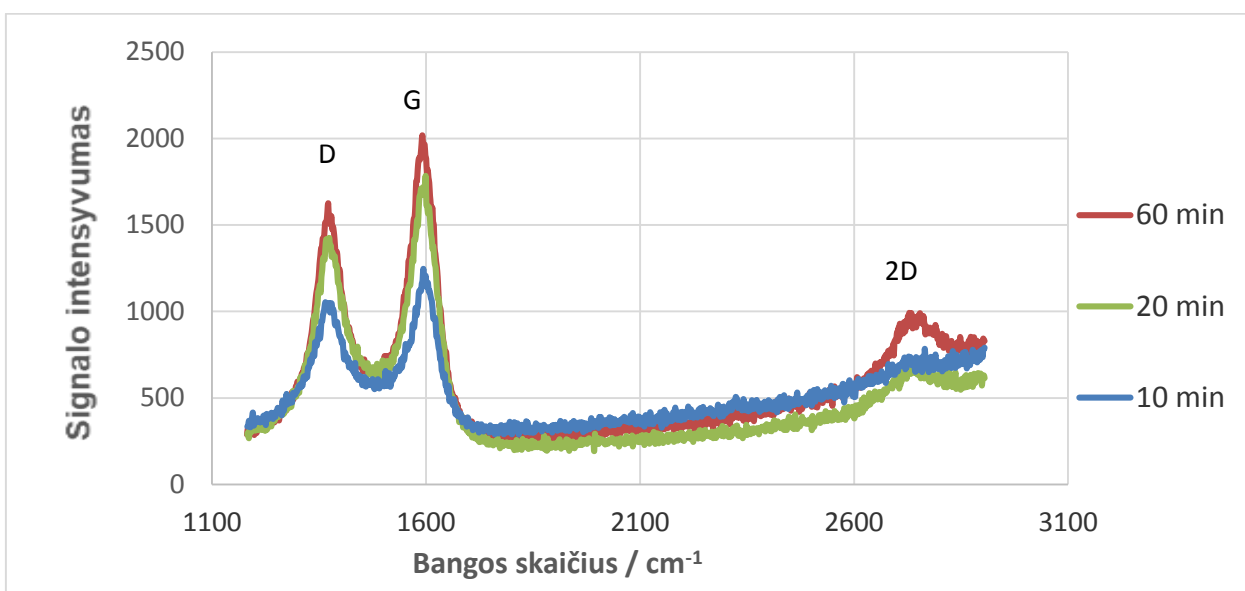
10 pav. Priartintas Raman D smailės vaizdas, nuėsdinus Ni sluoksnį.

Priartinus G piko smailę, galima išskirti 2 smailes ties 1582,8 ir 1586.4 cm<sup>-1</sup>. Jų padėtys atitiktų 2 ir 3 grafeno sluoksnių storius, kurie formuojasi atitinkamai po ir ant Ni katalizatoriaus sluoksnio. Remiantis literatūroje pateiktomis vertėmis galima teigti, kad ant Ni susidaro 2-3 lakštų storio grafeno sluoksnis. 2D/G santykis yra artimas multisluosniam grafenui,

## 4.2 Grafeno sluoksnių formavimas ant SiO<sub>2</sub> ir Cu paviršių

Grafeno sluoksnių auginimas ant Ni paviršiaus leidžia gauti multisluosknį kristalinę grafeną. Kadangi Cu paviršius kuria specifines augimo sąlygas, kai anglis neformuoja lydinio ant su Cu, taip įgalindama formuoti monosluosknį grafeną. Todėl, siekdami įvertinti grafeno sluoksnių formavimąsi, tiriamo PECVD valdymo parametrų sąlygas ant Cu bei SiO<sub>2</sub> paviršių.

## 4.3 Auginimo laiko įtaka PECVD grafeno formavimui

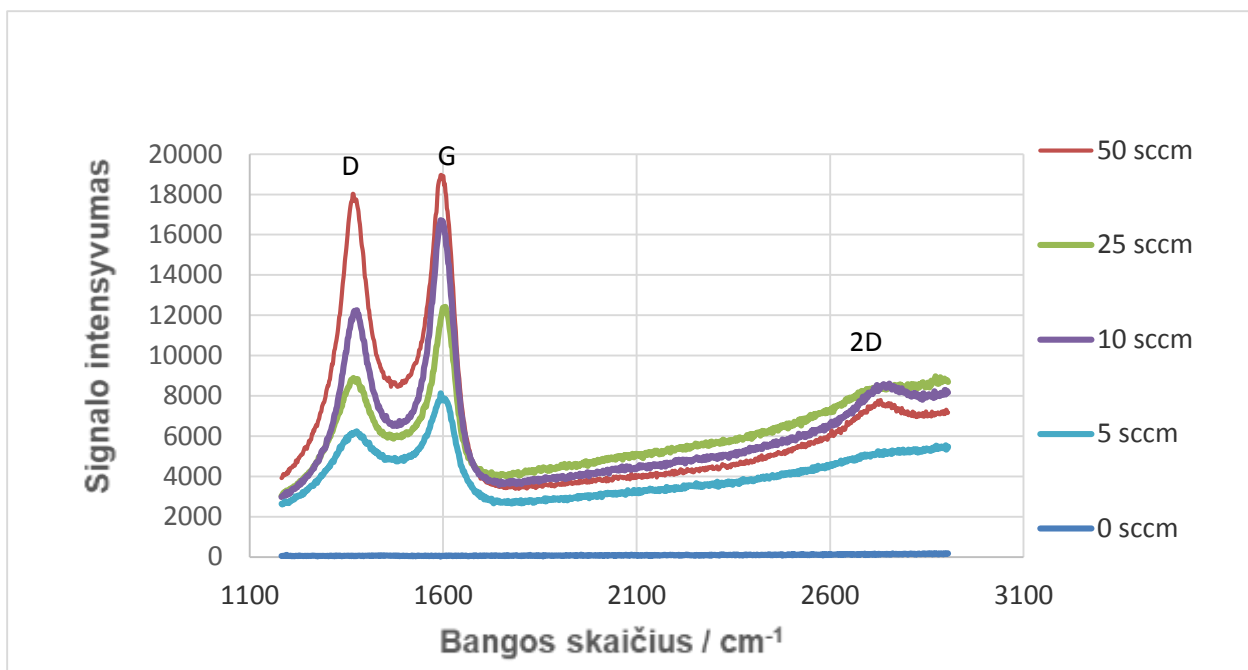


11 pav. Auginimo laiko palyginimas.

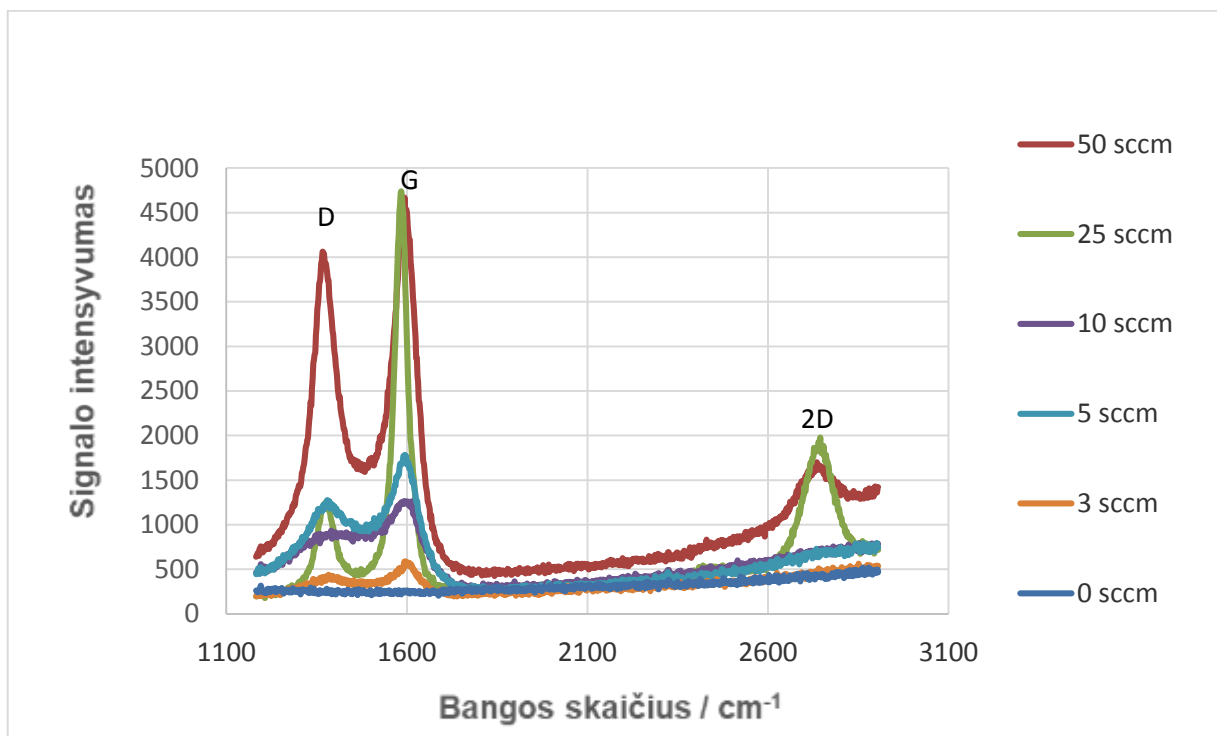
Parinktiems parametrams (1600 mTorr slėgis, 30W galia, 600°C auginimo temperatūra), ilgesnis auginimo laikas labiau išryškina smailes fono atžvilgiu. Ilgėjant auginimo laikui, ryškėja 2D smailė.

Užfiksavus visus parametrus, nustatyta, koks auginimo laikas išryškina charakteringas grafeno smailes. Atliekant Cu ir SiO<sub>2</sub> auginimus, defektus indikuojanti D smailė yra labiau išreikšta, lyginant su auginimo rezultatais ant Ni paviršių.

## 4.4 Metano srauto įtaka PECVD grafeno formavimui



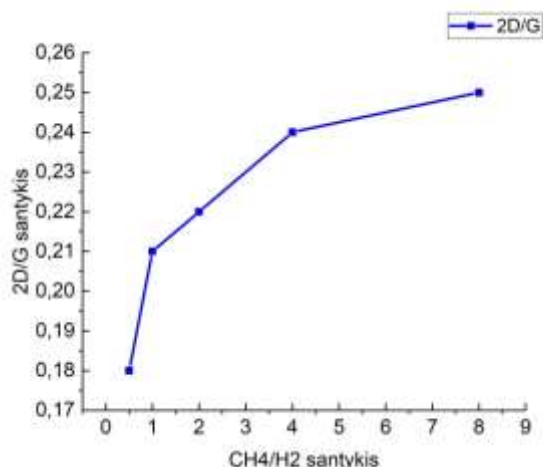
12 pav. Metano srauto (išreikšto standartiniais kubiniais centimetrais per minutę) įtaka grafeno augimui ant SiO<sub>2</sub> padėklo.



13 pav. Metano srauto (išreikšto standartiniais kubiniais centimetrais per minutę) įtaka tiesiai ant SiO<sub>2</sub> augintam sluoksniui.

Prie esamo slėgio (3100 mTorr), nedidelė dalis disocijuotų metano molekulių įgyja pakankamą energijos kiekį, kad galėtų ant substrato išsodinti C=C jungtis, kurios reikalingos grafeno sluoksnio formavimui. Todėl keičiant CH<sub>4</sub> srautą, tikimasi keisti laisvų anglies atomų skaičių, bei grafeno sluoksnio formavimąsi. SiO<sub>2</sub> bandinys, kuris buvo augintas prie 50 sccm metano srauto, buvo pridengtas su Si plokštele, ištirtas su AJM mikroskopu, norint išmatuoti sluoksnio storį.

12 ir 13 pav. pateiktas metano srauto įtaka grafeno sluoksnių formavimuisi ant Cu ir SiO<sub>2</sub> paviršių. Didinant metano srauto, išryškėja G, 2D bei D linijos.



14 pav. 2D/G smailių santykio priklausomybė nuo metano ir vandenilio dujų srautų santykio

Intensyvi D smailė indikuoja, jog bendras grafeno lakštų perimetras yra didelis, iš to daroma prielaida, kad formuojasi mažų matmenų grafeno multislauksnio dariniai. Auginant tiesiai ant SiO<sub>2</sub> padėklo žemoje temperatūroje (650°C) formuojasi nanokristalinis grafenas, sudarytas iš daug mažų užuomazgų[29]. Sprendžiant iš to, kad 2D smailė išryškėja tik prie didelių metano srautų, plazma disocijuoja tik nedidelį kiekį metano dujų, iš 14 pav. matome, kad reikalingas dujų srautų santykis H<sub>4</sub>:H<sub>2</sub> = 8:1.

## 5. Pagrindiniai rezultatai ir išvados

1. Atliktas tyrimas, kurių metu nusodinti kelių atominių sluoksnių storio grafeno lakštai ant Ni ir Cu katalizatorių. Remiantis Raman spektroskopija, nustatyta, jog kontroliuojant Ni sluoksnio storį užaugintas nuo 2 iki 6 atominių lakštų grafenas.
2. Auginant prie didesnio metano parcialinio slėgio, Ramano spektrai turi labiau išreikštą 2D smailę, indikuojančią grafeno susiformavimą.
3. Tiesiogiai formuojant grafeną ant SiO<sub>2</sub> padėklo, užauginamas nanokristalinis multislauksnis grafenas.



## 6. Naudota literatūra

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, S.V. Dubonos, Y. Zhang, D. Jiang, „Room-temperature electric field effect and carrier-type inversion in graphene films“, *Nature*, Feb 2004.
- [2] Wencai Ren, Hui-Ming Cheng, The global growth of graphene *Nature Nanotechnology vol 9*, Oct 2014.
- [3] I. Šimkienė, *Naujos medžiagos ir technologijos*, paskaitų konspektas, 2007.
- [4] Zhou, H. *et al.* Chemical vapour deposition growth of large single crystals of monolayer and bilayer graphene. *Nat. Commun.* 4:2096 doi: 10.1038/ncomms3096 (2013).
- [5] Ferrari *et al.* Raman, A. spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature, Nanotechnology* volume8, pages235–246 (2013), doi:10.1038/nnano.2013.46
- [6] Ivan Vlassiouk, Murari Regmi, Pasquale Fulvio, Sheng Dai, Panos Datskos, Gyula Eres, and Sergei Smirnov, Role of Hydrogen in Chemical Vapor Deposition Growth of Large Single-Crystal Graphene, *ACS Nano* 2011 5 (7), 6069-6076, DOI: 10.1021/nn201978y.
- [7] Wonbong Choi , Indranil Lahiri , Raghunandan Seelaboyina & Yong Soo Kang (2010), Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35:1, 52-71, DOI: 10.1080/10408430903505036.
- [8] Shaoqing Wang, Zhi Jin, Xinnan Huang, Songang Peng, Dayong Zhang, Jingyuan Shi, „Abnormal Dirac point shift in graphene field-effect transistors“, *Materials Research Express, Volume 3, Number 9*, Sept 2016, IOP Publishing Ltd.
- [9] Choon-Ming Seah, Siang-Piao Chai, Abdul Rahman Mohamed, „Mechanisms of graphene growth by chemical vapour deposition on transition metals“, *Carbon* 2014; 70:1-21.
- [10] Mildred S. Dresselhaus, Ado Jorio, Mario Hofmann, Gene Dresselhaus, and Riichiro Saito, Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy, *Nano Letters* 2010 10 (3), 751-758, DOI: 10.1021/nl904286r.
- [11] A. Boogaard, Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition of silicon dioxide, 2011, DOI: 10.3990/1.9789036531306.
- [12] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, *Phys. Rev. Lett.*, 97 (2006), p. 187401.
- [13] Kaushik, Vidya et al. (2015). „Processing of graphene on 300mm Si wafers in a state-of-the-art CMOS fabrication facility“. *Solid State Technology*. 58. 23-27.
- [14] S.M.Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, New York: John Wiley & Sons Inc., 2006, 263-268p. ISBN-10: 0-471-14323-5.

- [15] Z. Ni, Y. Wang, T. Yu, Z. Shen, Raman spectroscopy and imaging of graphene, *Nano Res.*, **1**, 273 -291 (2008).
- [16] Sunny Chugh, *et al.*, Comparison of graphene growth on arbitrary non-catalytic substrates using low-temperature PECVD, *Carbon*, Volume 93, 2015, Pages 393-399, ISSN 0008-6223, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.05.035>.
- [17] Zhu-Jun Wang *et al.* Direct Observation of Graphene Growth and Associated Copper Substrate Dynamics by *in Situ* Scanning Electron Microscopy, *ACS Nano*, 2015, 9 (2), pp 1506–1519, DOI: 10.1021/nn5059826.
- [18] Lin Gan and Zhengtang Luo, Turning off Hydrogen To Realize Seeded Growth of Subcentimeter Single-Crystal Graphene Grains on Copper, *ACS Nano* 2013 7 (10), 9480-9488, DOI: 10.1021/nn404393b.
- [19] Wang, Li *et al.* Growth of Millimeter-Size Single Crystal Graphene on Cu Foils by Circumfluence Chemical Vapor Deposition *Scientific Reports volume4, Article number: 4537 (2014), doi:10.1038/srep04537*.
- [20] Jingyu Sun *et al.*, *Nano Research* 2015, 8(11): 3496–3504, DOI 10.1007/s12274-015-0849-0
- [21] L.M Mallard *et al.*, Raman spectroscopy in graphene, *Physics Reports*, Volume 473, Issues 5–6, April 2009, Pages 51-87.
- [22] C.-Y. Su, A.-Y. Lu, Y. Xu, F.-R. Chen, A. N. Khlobystov and L.-J. Li, *ACS Nano*, 2011, 5, 2332–2339.
- [23] C. Knieke, A. Berger, M. Voigt, R. N. K. Taylor, J. Rohrl and W. Peukert, *Carbon*, 2010, 48, 3196–3204.
- [24] W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina, Y. S. Kang, Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review, *Crit. Rev. Solid State*, **35**, 52 - 71 (2010).
- [25] D. Wei, J. Kivioja, Graphene for energy solutions and its industrialization, *Nanoscale*, **5**, 10108 -10126 (2013).
- [26] Y. Zhang, L. Zhang, C. Zhou, Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications, *Acc. Chem. Res.*, **46**(10), 2329 - 2339 (2013).
- [27] S. Mikhailov, *Physics and applications of graphene – experments* (InTech 2011).
- [28] B. Tang, H. Guoxin, H. Gao, Raman spectroscopic characterization of graphene, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **45**, 369 - 407 (2010).
- [29] C. N. R. Rao, A. K. Sood, *Graphene*, (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 2013).

[30] Mark Wall, Thermo Fisher Scientific, Application Note: 52252 „The Raman Spectroscopy of Graphene and the Determination of Layer Thickness“, 2011.

[31] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth and A. K. Geim, Phys. Rev. Lett., 2006, 97, 187401.

[32] Y. Zhang, L. Zhang, C. Zhou, Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications, Acc. Chem. Res., **46**(10), 2329 - 2339 (2013).

## 7. Summary

Antanas Mitrikas

“Development of materials for carbon based electronics by plasma assisted CVD on SiO<sub>2</sub> surfaces”

Graphene layers were grown using plasma enhanced chemical vapor deposition on Ni and Cu substrates at 650°C temperature. Direct graphene growth on SiO<sub>2</sub> layer was attempted. Best quality graphene flakes obtained using Ni as catalyst. From Raman spectra G peak position, the grown graphene is estimated to be 2 or 3 atomic layers thick. Influence of growth parameters (growth time, CH<sub>4</sub> flow, Ar/H<sub>2</sub> forming gas flow, plasma power, catalyst and catalyst thickness) on deposited layers was investigated using Raman spectroscopy and atomic force microscopy (AFM). Graphene layer on Cu and SiO<sub>2</sub> substrates show intense Raman D peak, indicating nanocrystalline structure. Relationship between the ratio of methane and hydrogen gas during PECVD growth shows that 2D/G ratio increases up to 1.4 times at higher CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> ratios.