



Kauno technologijos universitetas
Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

Tiesiogiai ant silicio sintezuoto grafeno tyrimas Raman'o sklaidos spektroskopijos būdu

Baigiamasis magistro studijų projektas

Greta Urbonaitė

Projekto autorė

Dr. Šarūnas Meškiniš

Vadovas

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas
Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

Tiesiogiai ant silicio sintezuoto grafeno tyrimas Raman'o sklaidos spektroskopijos būdu

Baigiamasis magistro studijų projektas
Medžiagų mokslas (6211FX009)

Greta Urbonaitė

Projekto autorė

Dr. Šarūnas Meškiniš

Vadovas

Doc. dr. Leonas Jakevičius

Recenzentas



Kauno technologijos universitetas

Matematikos ir gamtos moklų fakultetas

Greta Urbonaitė

Tiesiogiai ant silicio sintezuoto grafeno tyrimas Raman'o sklaidos spektroskopijos būdu

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Gretos Urbonaitės, baigiamasis projektas tema „Tiesiogiai ant silicio sintezuoto grafeno tyrimas Raman'o sklaidos spektroskopijos būdu“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

Urbonaitė, Greta. Tiesiogiai ant silicio sintezuoto grafeno tyrimas Raman'o sklaidos spektroskopijos būdu. Magistro baigiamasis projektas / vadovas dr. Šarūnas Meškiniš; Kauno technologijos universitetas, Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Technologijos mokslai (F), Medžiagų technologijos (F03).

Reikšminiai žodžiai: grafenas, tiesioginė sintezė, Ramano sklaidos spektroskopija.

Kaunas, 2021. 46 p.

Santrauka

Šiame darbe yra nagrinėjami du tiesioginės grafeno sintezės būdai: kobalto pasluoksnio aktyvuota jonpluoštė sintezė ir mikrobangų plazma aktyvuotas cheminis nusodinimas iš garų fazės. Grafeno ant Si(100) padėklo struktūrai ir savybėms nagrinėti buvo naudojamas Raman'o sklaidos spektroskopijos metodas ir optinė mikroskopija. Darbo metu buvo nustatyti optimalūs grafeno jonpluoštės sintezės parametrai (kobalto pasluoksnio storis, kaitinimo temperatūra ir auginimo laikas). Taip pat buvo nagrinėjamas azoto rūgštis, kuri naudojama jonpluoštės sintezės metu, siekiant pašalinti kobalto pasluoksnį, įtaka grafeno legiravimui. Buvo įrodyta, kad azoto rūgštis sukelia grafeno n tipo legiravimą, kas nėra būdinga literatūroje apžvelgiamuose rezultatuose. Taip pat, buvo nustatyta, kad abiejų sintezės būdų metu susidarė ribinio tipo defektai, kurių kiekis yra didesnis mikrobangų plazma aktyvuotos cheminio nusodinimo iš garų fazės grafeno sintezės būdu.

Urbonaitė, Greta. Investigation of Graphene Synthesized Directly on Silicon by Raman Spectroscopy: Master's Final Degree Project / supervisor dr. Šarūnas Meškinius. Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Technology sciences (F), Technology of materials (F03).

Keywords: graphene, direct synthesis, Raman spectroscopy.

Kaunas, 2021. 46 p.

Summary

In this work two methods of direct graphene synthesis are analyzed: cobalt-assisted ion beam synthesis and microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition. Raman scattering spectroscopy and optical microscopy were used to study the structure and properties of graphene on a Si(100) substrate. During the work, the optimal parameters of graphene ion beam synthesis (cobalt layer thickness, heating temperature and growth time) were determined. The influence of graphene doping by nitric acid, which was used in ion beam synthesis for removing the cobalt layer, was also investigated. Nitric acid has been shown to cause n-type doping of graphene, which is not typical comparing to the results reviewed in the literature. Also, boundary-type defects were found to be introduced by both synthesis and a higher amount of those defects were found by synthesis of microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition.

Turinys

Lentelių sąrašas	7
Santrumpų sąrašas	8
Įvadas.....	9
1. Literatūros apžvalga	11
1.1. Grafenas.....	11
1.2. Grafeno savybės	11
1.3. Cheminis grafeno legiravimas	13
1.3.1. n tipo legiravimas	15
1.3.2. p tipo legiravimas	15
1.4. Grafeno sintezės būdai	15
1.4.1. Mechaninė eksfoliacija.....	16
1.4.2. Skystos fazės eksfoliacija.....	17
1.4.3. Cheminis nusodinimas iš garų fazės.....	17
1.4.4. Tiesioginė grafeno sintezė ant technologiškai svarbių paviršių	18
1.5. Grafeno taikymas silicio saulės elementų ir fotodiodų gamybai.....	19
2. Medžiagos ir tyrimų metodai	22
2.1. Grafeno tiesioginė jonpluoštė sintezė naudojant katalizinį Co pasluoksnį	22
2.2. Grafeno tiesioginis mikrobange plazma aktyvuotas cheminis nusodinimas iš garų fazės	23
2.3. Raman'o sklaidos spektroskopija	23
2.4. Optinė mikroskopija	25
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas.....	26
3.1. Tiesioginės jonpluoštės sintezės dangų Raman'o spektroskopijos tyrimai.....	26
3.1.1. Kobalto pasluoksnio storio įtakos sintezei tyrimai.....	28
3.1.2. Kaitinimo temperatūros įtakos sintezei tyrimai.....	31
3.1.3. Anglies sluoksnio auginimo laiko įtakos sintezei tyrimai.....	32
3.2. Dangų, suformuotų tiesioginės jonpluoštės sintezės metodu, paviršiaus įvertinimas.....	33
3.3. Tiesioginės mikrobange plazma aktyvuotos sintezės Raman'o spektroskopijos tyrimai	35
3.3.1. I_D/I_G ir I_{2D}/I_G priklausomybės nuo cheminio legiravimo laiko tyrimai	37
3.3.2. 2D ir G smailių padėčių ir FWHM priklausomybės tyrimai.....	38
3.3.3. G ir 2D smailių padėčių įvertinimas, legiravimo tipo nustatymui	38
Išvados	40
Padėka	41
Literatūros sąrašas	42

Lentelių sąrašas

1 lentelė. Parametrai, naudoti Co pasluoksniu aktyvuotai grafeno tiesioginei sintezei ant Si(100)..	22
2 lentelė. Raman'o spektro smailių parametrai po tiesioginės sintezės naudojant skirtingą Co pasluoksnio storį.....	29
3 lentelė. Raman'o spektro smailių parametrai su skirtingu auginimui naudotu Co pasluoksnio storiu (dviejų pakopų sintezė).....	30
4 lentelė. Raman'o spektro smailių parametrai po tiesioginės sintezės naudojant skirtingą kaitinimo temperatūrą.....	31
5 lentelė. Raman'o spektro smailių parametrai po tiesioginės sintezės naudojant skirtingą auginimo laiką.....	33
6 lentelė. Tiesioginės Co aktyvuotos grafeno sintezės parametrai ir bandinių numeriai.....	33

Santrumpų sąrašas

- CVD – cheminis nusodinimas iš garų fazės,
- FET – lauko efekto tranzistoriai;
- GO – grafeno oksidas,
- ITO – indžio-alavo oksidas
- I_D/I_G – D ir G smailių intensyvumų santykis,
- I_{2D}/I_G – 2D ir G smailių intensyvumų santykis,
- PECVD – plazma aktyvuotas cheminis nusodinimas iš garų fazės,
- Pos(G) – G smailės padėtis (cm^{-1}),
- Pos(2D) – 2D smailės padėtis (cm^{-1}),
- PMMA – polimetilmetakrilatas,
- rGO – redukuotas grafeno oksidas,
- FLG – kelių sluoksnių grafenas,
- FWHM – smailės pusplotis (angl. *Full Width at Half Maximum*) (cm^{-1}),
- 1LG – viensluoksnis grafenas,
- 2LG – dvisluoksnis grafenas,
- 3LG – trislauksnis grafenas.

Įvadas

Greitai augantys energijos poreikiai ir riboti išteklių vis dažniau kelia didesnę susidomėjimą atsinaujinančia energija. Viena iš tokių – saulės energija [1]. Nuo 1970 m. fotovoltinių elementų kaina nuolat mažėjo, ir šis kritimas ne tik didino prieinamumą vartotojams, bet ir sukėlė mokslininkų, siekiančių saulės energiją padaryti dar lengviau įperkama, susidomėjimą [2]. Vienas iš didžiausių tikslų šiuo metu yra pakeisti tam tikras medžiagas, pavyzdžiui, indžio-alavo oksidą (ITO), kuris yra naudojamas kaip skaidrus elektrodas saulės elementuose. Pagrindiniai ITO trūkumai yra susiję su indžio išgavimu (jo retumu) [3]. Dėl didėjančios indžio paklausos gamyboje, ir sudėtingo išgavimo, nėra visiškai aišku, ar ateityje bus galima patenkinti visus vartotojų poreikius [4]. Be to, suradus naujas dvimates medžiagas, atsirado galimybė šiuo metu turimus fotovoltinius prietaisus sukurti lengvesnius, skaidresnius, lankstesnius ir pasižyminčius geresne saulės absorbcija [5].

Viena iš tokių naujų medžiagų yra grafenas. Pirmiausia, jis gali būti puiki alternatyva šiuo metu naudojamoms technologijoms dėl savo paprastos sudėties. Grafenas yra dvimatis anglies alotropas. O anglis, kaip žinome, yra šeštas elementas pagal paplitimą Žemėje [6]. Vieno sluoksnio grafenas pasižymi dideliu elektronų ir skylių judriu, sugeria tik 2,3 % šviesos. Be to, jis pasižymi aukštu cheminiu ir terminiu stabilumu, lankstumu ir puikiai tinka biokompozitams [7]. Grafenas gali būti perspektyvus skaidrus organinių elektroninių prietaisų laidininkas, pavyzdžiui, saulės elementuose, organiniuose šviesos dioduose (OLED), skystųjų kristalų ekranuose (LCD), jutikliniuose ekranuose, lauko efekto tranzistoriuose (FET) ir spektroelektrochemijos tyrimuose [3].

Saulės elementuose grafenas gali būti naudojamas kaip skaidrus elektrodas arba krūvio nešiklis aktyviajame sluoksnyje. Tokiam pritaikymui yra reikalingas didelis sluoksnio optinis skaidrumas, kad šviesa galėtų pereiti į aktyvųjį sluoksnį, ir maža varža, kad palengvintų elektronų perdavimo procesą ir sumažintų energijos nuostolius [8].

Grafenas gali būti naudojamas ne tik kaip skaidrus elektrodas šviesos perdavimui ir transportavimui, bet ir kaip aktyvus komponentas, dalyvaujantis fotogeneracijos procese [9]. Kartu su jau seniai fotovoltiniuose prietaisuose naudojamu siliciu (Si), grafenas sudaro Šotkio barjerą [10]. Tačiau tokių heterostrukturų efektyvumas nėra didelis. Pirmojo tokio saulės elemento galios konvertavimo efektyvumas (PCE) siekė tik 1,7 % [11].

Todėl, kaip yra nurodoma literatūroje, šiuo metu yra skiriamas itin didelis dėmesys silicio ir grafeno heterostrukturų modifikacijoms. Šios modifikacijos apima grafeno legiravimo (svetimų atomų įterpimo arba paviršiaus adsorbcijos) [11], sintezės ir sluoksnio perkėlimo metodus [3].

Cheminis nusodinimas iš garų fazės (CVD) yra dažnai naudojamas metodas plonų grafeno sluoksnių nusodinimui ant įvairių metalų paviršių. Jis yra paremtas cheminėmis reakcijomis, kurių metu skaidomos savo sudėtyje anglies turinčios dujos. Reakcijų su padėklu metu nusodinami grafeno sluoksniai, kurie vėliau gali būti perkeliama ant įvairių paviršių, prietaisų gamybai [12]. Grafeno sluoksnio perkėlimo metu gali įvykti nepageidautinų procesų, pavyzdžiui, savaiminis legiravimas (iš aplinkos adsorbuotais heteroatomais), defektai ar įtrūkimai [13]. Todėl buvo sukurta tiesioginė sintezė. Buvo pastebėta, kad naudojant plazma aktyvuotą cheminį nusodinimą iš garų fazės (PECVD), grafeną galima suformuoti tiesiogiai ant dielektrinio ar puslaidininkio padėklo, taip išvengiant perkėlimo proceso [14].

Kadangi tiesioginė grafeno sintezė priklauso nuo daugybės parametų, pavyzdžiui, slėgis, temperatūra, anglies šaltinio pobūdis ar nusodinimo laikas, yra svarbu suprasti, kokią įtaką kiekvienas iš jų daro grafeno sluoksnių formavimuisi [12]. Todėl šiame darbe bus nagrinėjama, kokį poveikį grafeno tiesioginei sintezei turi auginimo parametrai ir cheminis legiravimas.

Darbo tikslas – įvertinti tiesioginės sintezės parametų ir cheminio legiravimo įtaką grafeno struktūrai ir savybėms.

Darbo uždaviniai:

1. išanalizuoti tiesioginės jonpluoštės sintezės metu naudojamų parametų: katalizinio kobalto pasluoksnio storio, kaitinimo temperatūros ir auginimo laiko įtaką grafeno struktūrai ir savybėms;
2. nustatyti tiesioginės jonpluoštės grafeno sintezės metu susiformavusių defektų tipą;
3. įvertinti skirtingos trukmės cheminio legiravimo azoto rūgštimi poveikį grafeno struktūrai ir savybėms;
4. nustatyti azoto rūgšties tirpalo poveikį tiesiogiai sintezuoto grafeno legiravimo tipui.

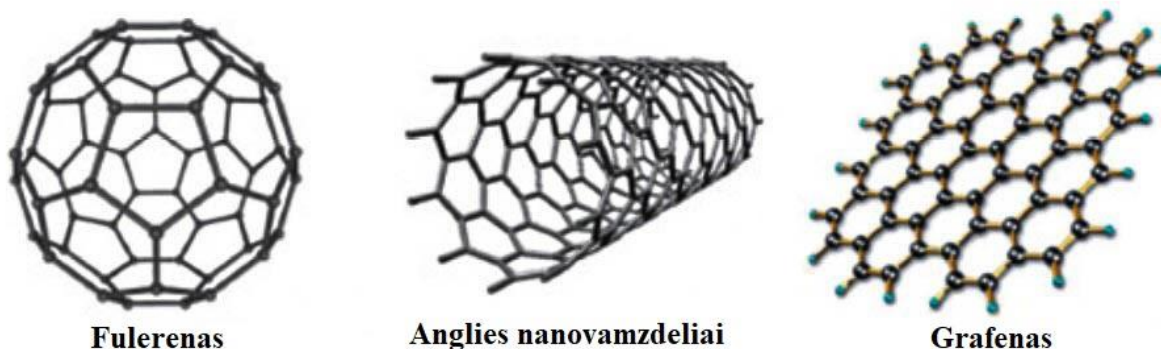
1. Literatūros apžvalga

1.1. Grafenas

Grafenas yra vienas iš anglies alotropų. Kaip žinome, anglis yra šeštas periodinės lentelės elementas, kurio branduolį supa šeši elektronai, kurių konfigūracija yra $1s^2 2s^2 2p^2$ [15]. Keturi neporiniai anglies elektronai sudaro cheminius ryšius su kitais atomais. Anglies atomas gali turėti vieną iš trijų hibridinių orbitalių tipų: sp , sp^2 ir sp^3 [6].

Vienas iš anglies alotropų – grafitas, yra sudarytas iš atskirų grafeno sluoksnių. Grafito kristalinė struktūra yra šešiakampė gardelė, su trimis sp^2 hibridizuotais anglies atomais [6]. Grafito struktūroje tik trys iš keturių anglies valentinių elektronų su gretimais anglies atomais sudaro taisyklingas kovalentines jungtis, ketvirtasis (π) elektronas rezonuoja tarp valentinių ryšių struktūrų. Sluoksnių plokštumose egzistuoja stiprios cheminės jungtys, tačiau ryšių tarp plokštumų energija siekia tik apie du procentus visos plokštumose esančios energijos [16]. Taip yra todėl, kad plokštumos yra sujungtos silpnais Van der Valso ryšiais. Dėl šio išsidėstymo grafitas yra minkšta medžiaga [6].

Hibridizuoti sp^2 anglies atomai grafene yra susijungę į šešiakampę gardelę kovalentiniais ryšiais [17]. Jo struktūra gali būti laikoma kitų anglies medžiagų (fulereno, nanovamzdelių ar grafito) pagrindu [7]. Grafenas ir jo alotropai pavaizduoti 1 paveiksle. Susijungę grafeno lakštai sudaro trimatį grafitą, cilindro formos grafenas – vienmačius anglies nanovamzdelius ir apvalios formos, nulinio matmens fulerenus [15].



1 pav. Anglies alotropai: fulerenas, anglies nanovamzdeliai ir grafenas (pritaikyta iš [18])

2017 metais Tarptautinė standartizacijos organizacija (ISO) išleido pirmąjį grafeno standartą (ISO / TS 80004-13: 2017), kuriame apibūdinamos grafeno pagrindu pagamintos medžiagos. Grafenas gali būti skirstomas į: viensluoksnį (1LG), dvisluoksnį (2LG), trisluoksnį (3LG), kelių sluoksnių (FLG) (susidedančius iš 3 – 10 grafeno sluoksnių), grafeno oksidą (GO), redukuotą grafeno oksidą (rGO), grafaną, fluorografaną, epitaksinį grafaną ir susuktą dviejų ar kelių sluoksnių grafaną [9].

1.2. Grafeno savybės

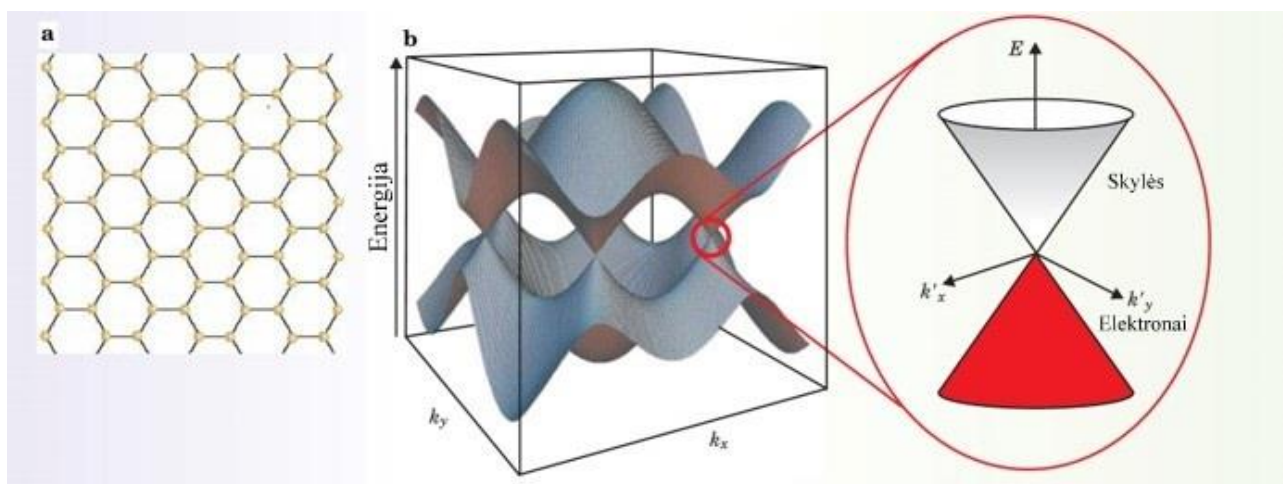
Puikios grafeno savybės kelia didžiulį susidomėjimą įvairiems pritaikymams, tačiau reikia atsižvelgti į tai, kad literatūroje yra nagrinėjamos viensluoksnio ir defektų neturinčio grafeno savybės. Taigi, šios medžiagos savybės kinta priklausomai nuo struktūros [19].

Pagrindinės savybės, kuriomis išsiskiria grafenas, yra šios:

1. Grafenas yra nulinės draustinės juostos dvimatis puslaidininkis [20].
2. Veikiant magnetiniam laukui, grafene vyksta Holo efektas. Elektros srovei tekant laidininku magnetiniame lauke, krūvininkai veikiami Lorencio jėga yra nukreipiami kurio nors laidininko krašto link ir dėl to susidaro netolygus krūvių pasiskirstymas [21].
3. Elektronų ir skylių judris gali siekti $200000 \text{ cm}^2/\text{Vs}^{-1}$ [22].
4. Grafenas pasižymi aukštu šilumos laidumu, kurio vertė, kambario temperatūroje yra $\sim 5000 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$.
5. Pasižymi dideliu optiniu skaidrumu ir sugeria $\sim 2,3 \%$ matomos šviesos.
6. Grafenas yra nepaprastai stiprus (atsparumas tempimui $\sim 130 \text{ GPa}$), be defektų vieno sluoksnio grafeno Jungo modulis – 1 TPa . Taip pat grafenas yra lankstus, lengvas ir turi labai didelį savitąjį paviršiaus plotą $\sim 2630 \text{ m}^2/\text{g}$ [18].

Dėl didelio paviršiaus ploto, prie grafeno gali jungtis įvairios biomolekulės: poli (etileno oksidas), poli (vinilo alkoholis), poliuretanas ir poli (metilmetakrilatas). Tokie junginiai gali sudaryti kompozitus, naudingus biologiniams pritaikymams [23].

Toliau, pavaizduota grafeno elektroninė juostų struktūra (žr. 2 pav.). Grafenas yra pusmetalas, turintis laidumo ir valentines juostas, susikertančias tam tikrose zonose – Dirako taškuose. Ši savybė sumažina grafeno pritaikymo galimybes puslaidininkiams prietaisams [24].



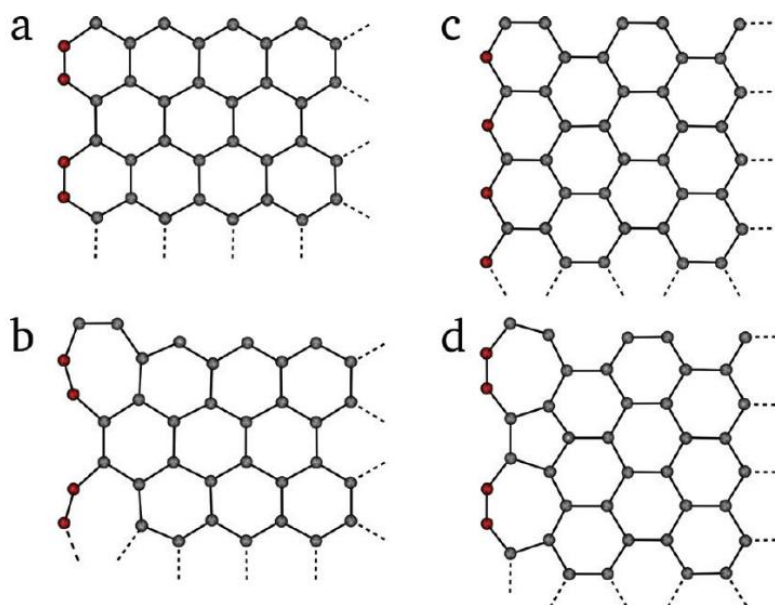
2 pav. Grafeno elektroninė juostų struktūra (pritaikyta iš [24])

Nepaisant to, kad grafenas dažnai apibūdinamas kaip medžiaga, pasižyminti neįprastomis savybėmis, paprastai jo struktūroje yra įvairių defektų, kurie nulemia jo savybes. Tokie defektai gali būti: ribinio tipo, grūdelių ribų tipo, vakansijų, priemaišų arba su hibridizacijos pokyčiais susijusių (pavyzdžiui iš sp^2 į sp^3) tipų [25]. Defektų kiekis ir pobūdis labai priklauso nuo sintezės metodų. Tiek defektų kiekis, tiek pobūdis gali turėti didelės įtakos grafeno bandinių savybėms [7].

Vakansijų tipo defektai susiformuoja gana sudėtingai. Vieno anglies atomo pašalinimui reikalinga $18\text{--}20 \text{ eV}$ energija. Šios defektų rūšys veikia kaip stiprūs grafeno krūvininkų sklaidos centrai, trikdančios elektroninio transporto pobūdį [26]. Tokio tipo defektų vietose gali lengvai susiformuoti kiti – priemaišų tipo defektai, kadangi išoriniai elementai gali pakeisti trūkstamą atomą ir užpildyti tuštumas gardelėje [27].

Kaip yra žinoma, grafeno sluoksniai turi ribas, kurių atomai yra laisvi arba prisijungę vandenilio atomus. Paprasčiausios kraštų orientacijos yra „armchair“ ir „zigzag“ [28]. Dėl grafeno kraštų

pokyčių (pavyzdžiui anglies atomų pašalinimo), susidaro defektai. Šios rekonstrukcijos lemia skirtingų penkiakampių ir septyniakampių anglies struktūrų derinių susiformavimą, kaip parodyta 3 paveiksle. Be to, vandenilio atomai ir kitos cheminės grupės, galinčios aplinkos sąlygomis prisotinti jungtis kraštuose, taip pat gali būti laikomos defektais [29].



3 pav. Skirtingi kraštų tipai grafene: a) „armchair“; b) „armchair“ ribiniai defektai; c) „zigzag“; d) „zigzag“ ribiniai defektai [29]

Panašūs defektai gali susiformuoti ne tik grafeno kraštuose, bet taip pat ir įvairiose dangos srityse, kai taisyklingoje grafeno šešiakampėje struktūroje susidaro žiedai iš penkių ar septynių anglies atomų. Tokie pokyčiai būdingi kelių sluoksnių grafenui dėl grūdelių, turinčių skirtingą kristalografines orientacijas susijungimų [26]. Lahiri ir kt. nustatė, kad grūdelių ribos lemia prastesnę grafeno elektronų judrį ir formuojasi į linijinę, periodinę deformuotų žiedų grandinę [30]. Kituose tyrimuose, Tsenas ir kt. įrodė, kad grūdelių ribų defektai grafeno sluoksnyje gali sudaryti pn jungtis su p tipo grafenu, ir sukelti padidėjusią grafeno varžą, kadangi šie defektai yra n legiravimo tipo [31].

Buvo pastebėta, kad grafeno cheminio nusodinimo iš garų fazės ant metalų būdu, dažnai susiformuoja linijiniai defektai. Tokiu atveju, dėl kristalinių orientacijų neatitikimo su padėklu, grafeno grūdeliai yra sujungti į nepriklausomus domenų [32].

Dažnai defektai, ypač vakansijų tipo, sukelia apribojimus grafeno pritaikymui dėl elektronų judrio, Fermio lygmens pokyčių. Tačiau kontroliuojant defektų struktūros, išsidėstymo ar koncentracijos parametrus, būtų galima sukurti naujų savybių turinčias medžiagas [26]. Vienas iš tokių būdų yra grafeno legiravimas, kurio metu yra siekiama pakeisti grafeno struktūrą ir išgauti naujų, praktiškam pritaikymui naudingų savybių [33].

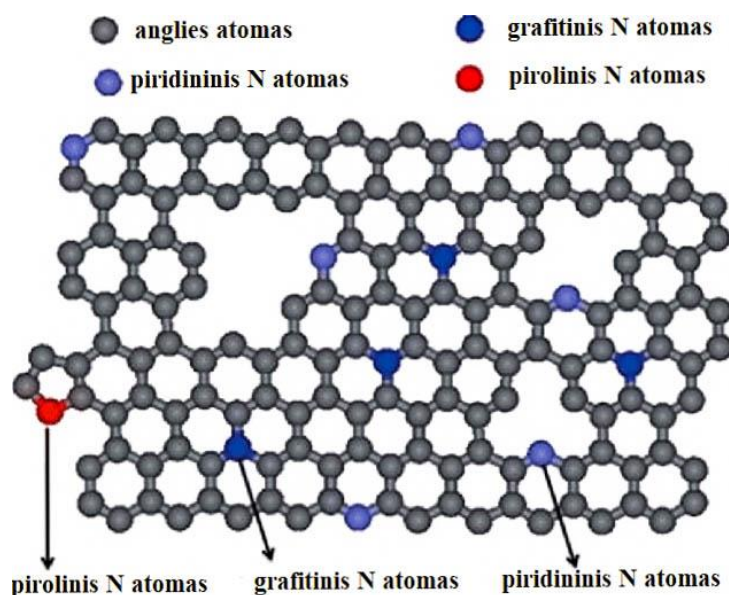
1.3. Cheminis grafeno legiravimas

Legiravimas yra vienas iš būdų, leidžiantis pritaikyti grafeno elektronines savybes [34]. Buvo įrodyta, kad draustinė energijos juosta gali būti sukurama įvairiais būdais: padėklo ir grafeno sąveika [35], sintezės metu anglies atomus pakeičiant kitais [36], naudojant išorinį elektrinį lauką [37], molekulių

(pvz., H_2SO_4 , H_2O , NH_3 ir CrO_3) adsorbicija ant grafeno paviršiaus, oksidacija, hidrinimas arba tam tikrų junginių (H , F , OH , $COOH$, O) chemisorbcija [38].

Cheminis legiravimas gali būti atliekamas dviem būdais: anglies atomus pakeičiant heteroatomais arba priemaišinio elemento atomų fizikine arba chemine adsorbicija ant grafeno paviršiaus [33].

Pirmuoju atveju grafenas yra legiruojamas sintezės metu. Priklausomai nuo priemaišinių atomų tipo, konfigūracijos ir legiravimo parametru, gali atsirasti naujų ar patobulintų savybių, kurios yra naudingos konkrečioms paskirtims. Dažniausiai į grafeno struktūrą yra įterpiami azoto arba boro atomai [39]. Pavyzdžiui, azoto atomai prie grafeno gali prisijungti skirtingais būdais ir sudaryti tris struktūrų tipus: grafito, piridino arba pirolo (žr. 4 pav.). Pirmieji du yra plokštuminiai ir jiems būdinga sp^2 hibridizacija, o pirolo struktūroje vyrauja sp^3 hibridizacija, kuri sukelia grafeno plokštumos nelygumus [36].



4 pav. Grafeno legiravimas azoto atomais (pritaikyta iš [40])

Dėl savo valentinių elektroninių konfigūracijų ir atomų dydžio (ypač didelių atomų, tokių kaip S ir Br), nauji atomai sukelia du pagrindinius pokyčius: grafeno simetrijos ir elektroninės struktūros. Šie pokyčiai savo ruožtu daro įtaką legiruoto grafeno savybėms, tokioms kaip draustinės energijos juostos plotis, orbitinis magnetinis momentas, temperatūrinis stabilumas, elektronų judrumas, elektronų konfigūracija, reaktyvumas, optinės charakteristikos ir fotoatsakas [36].

Cheminis legiravimas heteroatomais yra stabilus dėl susidariusių stiprių ryšių grafeno gardelėje, tačiau tai neišvengiamai pakeičia unikalią grafeno struktūrą, sukelia defektų ir sutrikimų. Tai sumažina elektronų mobilumą ir lemia elektroninių prietaisų veikimo suprastėjimą [33].

Tuo tarpu naudojant priemaišinių atomų adsorbiciją ant grafeno paviršiaus, galima išsaugoti grafeno struktūros vientisumą ir elektrines savybes, kadangi priemaišiniai atomai nepakeičia grafeno struktūros o adsorbuojasi ant paviršiaus. Tokie procesai dažnai yra ne tokie stabilūs ir grįžtamieji [41]. Šiam metodui dažniausiai naudojamos NO , NH_3 , H_2O ir CO dujos arba HNO_3 , H_2SO_4 , KNO_3 tirpaluose. Šios medžiagos, sąveikaudamos su grafeno paviršiumi, atitinkamai gali sukurti p arba n tipo legiravimą [13, 18].

1.3.1. n tipo legiravimas

Puslaidininkiai, kurie yra legiruojami donorinėmis priemaišomis (dažniausiai periodinės elementų sistemos penktosios grupės elementų atomais), tampa n (angl. *negative* – neigiamas) tipo puslaidininkiais. Tokių puslaidininkių pagrindiniai krūvininkai yra elektronai, o šalutiniai – skylės. N puslaidininkių Fermio lygmuo yra virš draudžiamosios juostos vidurio [42].

N legiruoto grafeno savybės yra panašios į n tipo legiruotus puslaidininkius. Šio tipo legiravimas paprastai atsiranda kai priemaišiniai atomai turi daugiau valentinių elektronų negu anglis, kaip pavyzdžiui azotas [33]. Donorinės priemaišos išlaisvina grafeno elektronus, modifikuoja jo elektroninę struktūrą ir atveria draustinę juostą. Etanolis ir amoniakas, abu donorai, papildo grafeną elektronais. Legiruoto grafeno laidumas sumažėja, o pašalinus priemaišinius atomus, pradinė būsena atsistato [41].

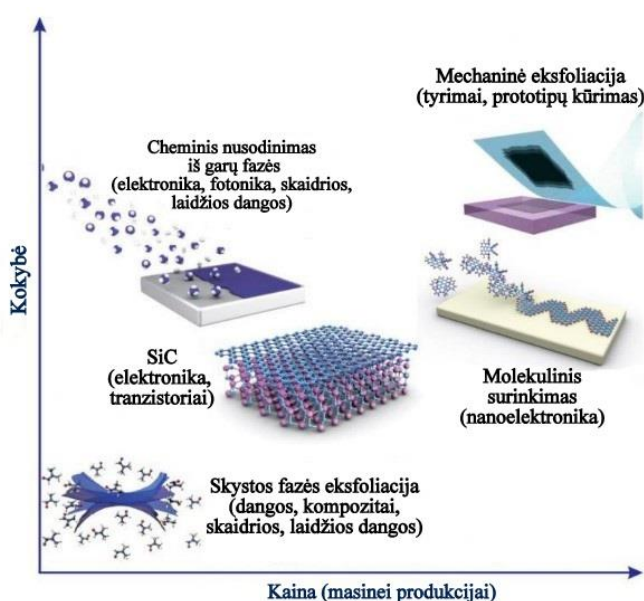
1.3.2. p tipo legiravimas

Akceptorinėmis priemaišomis legiruojamų puslaidininkių pagrindiniais krūvininkais tampa teigiamosios skylės, o šalutiniais – laidumo elektronai. Tokie puslaidininkiai vadinami p (angl. *positive* – teigiamas) tipo ir jų Fermio lygmuo yra žemiau draudžiamosios juostos vidurio [42].

Grafeno p tipo legiravimą lemia priemaišiniai atomai, turintys mažiau valentinių elektronų negu anglis (pavyzdžiui, boras) [41]. Įdomu tai, kad azotas, priklausomai nuo jo prisijungimo tipo, gali sudaryti abiejų tipų legiravimą. Grafitinė N struktūra lemia n tipo legiravimą, o tuo tarpu piridinė ir pirolinė – p arba nežymų n tipo legiravimą [43].

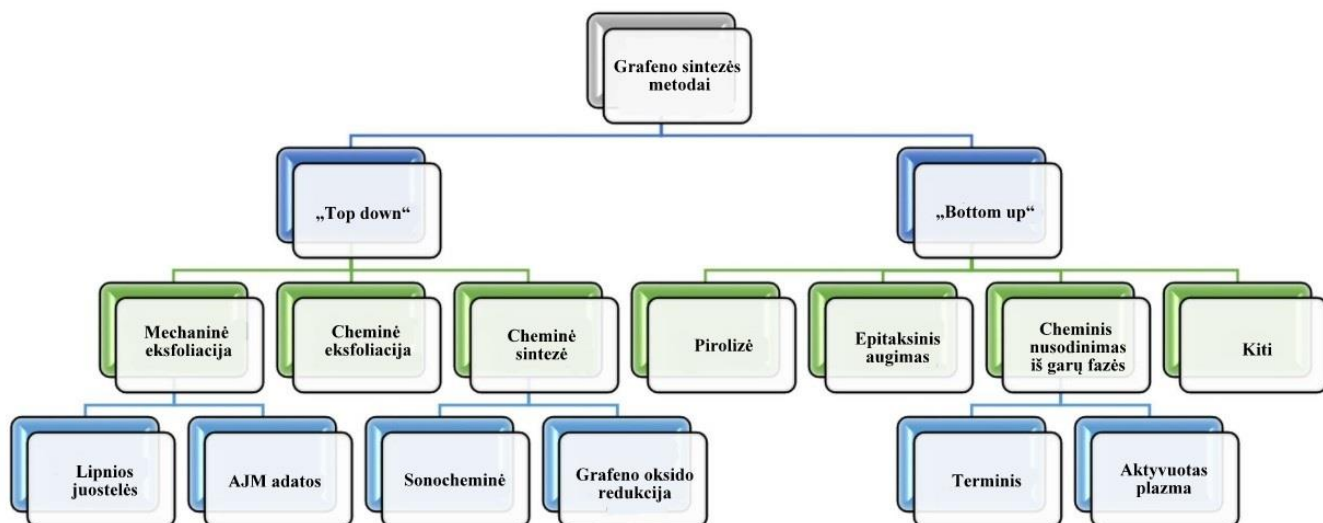
1.4. Grafeno sintezės būdai

Pirmieji mokslininkai, sėkmingai išgavę grafeną, buvo profesoriai A. Geimas ir K. Novoselovas. Tam jie naudojo eksfoliacijos metodą iš grafito [22]. Nuo tada buvo kuriamos plataus masto gamybos technologijos. Vis dėlto, dauguma jų vis dar susiduria su žemos kokybės, didelių sąnaudų ar aukštos temperatūros apribojimais [12]. Keletas iš populiariausių metodų pateikti 5 pav.[44].



5 pav. Grafeno sintezės metodų palyginimas [44]

Grafeno sintezės metodus galima suskirstyti į kelias kategorijas, atsižvelgiant į anglies šaltinio tipą ir paruošimo metodą [45]. Dažniausiai jie yra skirstomi į „Top down“ ir „Bottom up“ (žr. 6 pav.). Pagrindinius metodus apžvelgsime plačiau.

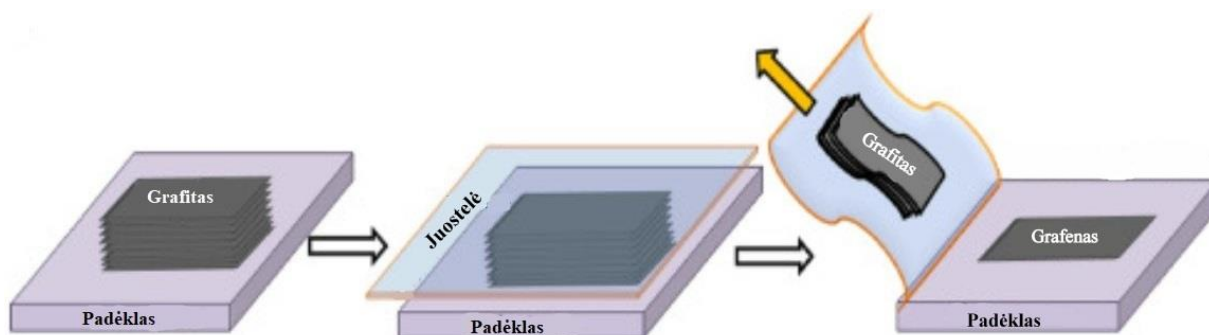


6 pav. Grafeno sintezės metodai (pritaikyta iš [45])

1.4.1. Mechaninė eksfoliacija

Kaip yra žinoma, grafitas susideda iš grafeno sluoksnių, kuriuos jungia Van der Valso jėgos. Taigi, nutraukus šias jungtis, grafitas gali būti gaminamas iš grafito [22].

Mechaninė eksfoliacija yra gerai žinoma ir seniausia grafeno sintezės technika [46]. Šio metodo pagrindinis principas yra grafito sluoksnių atskyrimas (žr. 7 pav.). Vienam grafeno sluoksniui atskyrimui reikalinga $\sim 300 \text{ nN}/\mu\text{m}^2$ išorinė jėga ir tam gali būti naudojama lipni juostelė, atominio jėgos mikroskopo (AJM) adata, ultragarsas, elektrinis laukas arba kitos priemonės [47].



7 pav. Mechaninė eksfoliacija (pritaikyta iš [48])

Mechaninės eksfoliacijos metodu paruošti grafeno bandiniai pasižymi aukšta kokybe su maža defektų, taip pat jo principas yra gana paprastas. Yra žinoma, kad grafitas, paruoštas šiuo metodu, jau yra naudojamas lauko tranzistorių gamybai [45].

Vis dėlto, vienas iš didžiausių mechaninės eksfoliacijos trūkumų yra pritaikymas didelio masto gamybai, todėl šis metodas daugiausiai apsiriboja tyrimams arba prototipų kūrimui [44].

1.4.2. Skystos fazės eksfoliacija

Skystosios fazės eksfoliacija yra perspektyvus metodas vieno ar kelių sluoksnių grafeno sintezei. Šis metodas paremtas tirpiklio ir grafito sąveika, kurios metu yra nutraukiamos grafito sluoksnius jungiančios Van der Valso jėgos [17]. Skystos fazės eksfoliacijos metodus apima:

- 1) įvairūs ultragarso eksfoliacijos būdai, tokie, kaip eksfoliacija paviršiaus aktyviosiomis medžiagomis, organiniais tirpikliais, joniniais skysčiais ir druskomis;
- 2) elektrocheminė eksfoliacija skirtingose skystose terpėse;
- 3) maišymas, malimas, homogenizavimas;
- 4) *in situ* funkcionalizavimas, ir kiti [49].

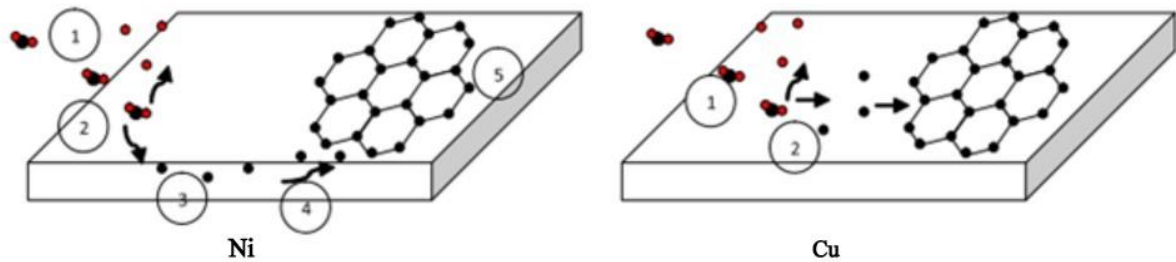
Skystos eksfoliacijos metodai yra gana paprasti, jiems nėra reikalingi vakuumas ar aukštos temperatūros sistemos. Tačiau plataus masto gamybos taikymui labiausiai trukdo didelės energijos sąnaudos ir tai, kad gaunamos mažos grafeno koncentracijos [44].

1.4.3. Cheminis nusodinimas iš garų fazės

Iki šiol labiausiai paplitęs metodas grafeno sintezei yra cheminis nusodinimas iš garų fazės (CVD) ir jo variacijos [7]. Jis turi daugybę parametru, kuriais galima kontroliuoti auginimą. CVD metodai gali būti klasifikuojami pagal naudojamą slėgį, temperatūrą, anglies šaltinio pobūdį, dujų srauto būseną, padėklo temperatūrą, nusodinimo laiką ir aktyvavimo būdą [12].

CVD metodas susideda iš kelių etapų. Grafeno sluoksnis ant padėklo yra auginamas aukštoje temperatūroje, skaidant metano dujas ar kitą anglies šaltinį. Aukšta temperatūra yra pagrindinis energijos šaltinis, kuris aktyvuoja reagentų skilimą. Sluoksnio formavimasis vyksta dujoms su anglies turinčiais reagentais pratekant virš padėklo [45]. Šie reagentai dalyvauja reakcijose su padėklu, kurių metu grafenas išsodinamas ant paviršiaus. Sureagavusios medžiagos kiekis priklauso nuo auginimo parametru: slėgio, dujų srauto, nešančiųjų dujų ir reagentų santykio ir padėklo temperatūros [12]. Dujiniai reagentai sureaguoja su padėklo paviršių dengiančiu katalizatoriumi ir adsorbuojasi prie paviršiaus. Įvykus paviršinėms reakcijoms, reakcijos produktai desorbuojasi ir kartu su nešančiu srautu yra neutralizuojami dujų deginimo įrenginyje. Tipinė CVD auginimo temperatūra paprastai yra ~1000 °C [25, 29].

Auginimo procesas įprastai vykdomas atmosferinėmis arba žemo vakuumo sąlygomis (slėgio vertės gali kisti nuo keliasdešimties iki kelių šimtų paskalių) [51]. Nors grafeno auginimui kaip katalizatoriai naudojami įvairūs metalai (Cu, Ni, Pt, Ru, Ir, Co, Fe, Au, Rh), tačiau plačiausiai naudojami yra varis ir nikelis [52]. Priklausomai nuo anglies tirpumo šiuose metaluose gali būti išskiriami du augimo mechanizmai (žr. 8 pav.). Pirmuoju atveju, kai anglies tirpumas metaluose yra didelis, grafenas formuojasi ant katalizatoriaus paviršiaus. Kitu atveju, jeigu anglies tirpumas metaluose yra mažas, suskaidyti anglies atomai skverbiasi gilyn į katalizatorių ir ten formuoja lydinį, o vykstant vėsinimui, anglies atomai pradeda segreguoti į paviršių, formuodami grafeno sluoksnį [53].



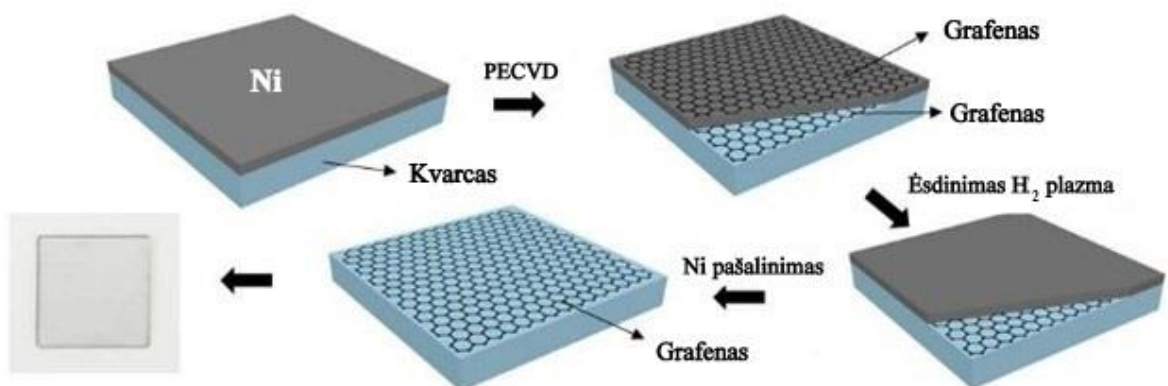
8 pav. Grafeno formavimasis ant nikelio ir vario [51]

Paprastai po nusodinimo grafeno sluoksnis yra perkeliamas ant kitų paviršių prietaisų gamybai. Dažniausias būdas tai padaryti yra grafeno padengimas polimetilmetakrilatu (PMMA), ir keletas kitų: metalo išdėsinimas, sluoksnio perkėlimas ant norimo pagrindo ir galiausiai – polimero pašalinimas organiniais tirpikliais [17].

1.4.4. Tiesioginė grafeno sintezė ant technologiškai svarbių paviršių

Paskutinio CVD sintezės etapo metu, kai grafenas yra perkeliamas ant kitų paviršių, dažnai susidaro paviršiaus įtrūkimai arba atsiranda pašalinių priemaišų. Dėl šios priežasties buvo pradėta ieškoti naujų grafeno sintezės metodų, kurie galėtų išvengti šių trūkumų [54]. Šiuo metu itin didelis dėmesys yra skiriamas tiesioginei grafeno sintezei ant technologiškai svarbių dielektrinių paviršių, tokių kaip SiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , h-BN, Al_2O_3 , Si_3N_4 , kvarco, MgO, SrTiO_3 , TiO_2 ir puslaidininkių, tokių kaip Si, Ge, GaN ir SiC [55].

2011 metais Su ir kiti mokslininkai, naudodami plonu Cu sluoksniu padengtą SiO_2/Si padėklą, įrodė, kad anglies atomai gali difunduoti iki padėklo paviršiaus ir formuoti tiesiogiai katalizatoriaus ir padėklo sandūroje [56]. Panašų pavyzdį parodė Guo ir kiti [54]. Jiems pavyko suformuoti vieno sluoksnio aukštos kokybės grafeną nikelio ir kvarco sandūroje. Procesu schema nurodyta 9 pav. Anglies atomai, plazma aktyvuoto cheminio nusodinimo iš garų fazės (PECVD) metu, išsiterpsta ir difunduoja į Ni sluoksnį. Grafeno sluoksnis formuojasi ne tik Ni paviršiuje, bet ir Ni ir kvarco sandūroje. Viršutinis grafeno sluoksnis pašalinamas išdėsinant H_2 plazma, o nikelis nuėdinamas CuSO_4 , HCl ir dejonizuoto vandens tirpalu [54].



9 pav. Tiesioginė grafeno sintezė kvarco ir nikelio sandūroje [54]

Žinoma, šiuo metu jau yra sukurta įvairių modifikacijų, leidžiančių grafeno sluoksnį nusodinti tiesiogiai ant įvairių padėklų, kur nėra naudojami papildomi metalai. Pavyzdžiui, pastaraisiais metais

stebima daugybė tiesioginės grafeno sintezės tyrimų naudojant terminį CVD [57, 58]. Buvo įrodyta, kad cheminio nusodinimo iš garų fazės būdu, naudojant aukštą temperatūrą (1100–1600 °C), suformuojamos gana aukštos kokybės grafeno dangos tiesiogiai ant dielektrinių paviršių. Tačiau toks procesas nėra palankus dėl didelio energijos suvartojimo ir dėl riboto padėklų pasirinkimo [58]. Ankščiau aptartas PECVD metodas taip pat gali būti naudojamas tiesioginei grafeno sintezei be katalizinių pasluoksnių. Tiesiogine PECVD sinteze grafenas buvo nusodintas ant SiO₂ [59,60], kvarco [50], Si(100) [61,13], taip pat ant įvairių stiklo paviršių (kobalto stiklo, tamsinto stiklo, fluoru legiruoto alavo oksido (FTO) stiklo ir kt.). Pagrindinis PECVD sintezės privalumas yra tai, kad čia gali būti naudojama mažesnė temperatūra (400–600) °C nei įprastuose CVD methoduose [62].

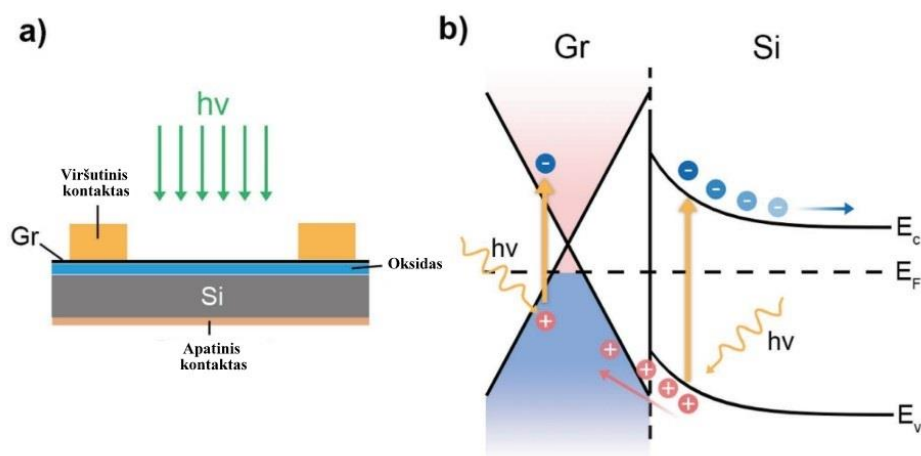
Grafenas tiesiogiai gali būti išgaunamas iš įvairių anglies alotropinių medžiagų. Viena iš jų – grafitas. Literatūroje aprašoma, kad grafeno sintezei iš grafito gali būti naudojama lazerinė abliacija. Lazeriu garinant grafitą, anglies nanosluoksniai formuojasi padėklo paviršiuje [63]. Grafitas, norint išgauti grafeną, taip pat gali būti esdinamas H₂O₂ plazma [64]. Kita, dažnai naudojama medžiaga grafeno tiesioginei sintezei – anglies nanovamzdeliai (CNT). Naudojant įvairias technologijas iš CNT išgautas grafenas gali būti aukštos kokybės, tačiau procesai yra ilgai trunkantys ir sudėtingi, todėl plataus masto gamybai netinkami [65].

1.5. Grafeno taikymas silicio saulės elementų ir fotodiodų gamybai

Fotodiodai ir saulės elementai yra tokie įtaisai, kurie šviesos signalus paverčia elektriniais. Jų veikimo principas yra pagrįstas vidiniu fotoelektriniu reiškiniu, pasireiškiančiu, kai fotonų energija yra didesnė už puslaidininkio draudžiamosios juostos plotį [42]. Fotoelektrinis reiškinys priklauso nuo Šotkio barjero arba puslaidininkių pn sandūros [5]. Apšvietus saulės elemento pn sandūrą, krūvininkus veikia vidinis elektrinis laukas ir iš sandūros skylės patenka į p sritį, o elektronai į n sritį. Tokiu būdu p sritis tampa teigiama, o n neigiama. Prijungus išorinę įtampą, gaunami fotodiodai, kurie gali būti naudojami šviesos energijai nustatyti [42].

Silicis (Si) yra pramoninė saulės elementų medžiaga visame pasaulyje. Komercinių Si saulės elementų gamyba yra sudėtingas procesas dėl pn sandūrų sudarymo. Joms sudaryti yra atliekami Si legiravimai, jonų implantacija ir kiti metodai [10]. Taip pat kitas dabartinės saulės elementų pramonės trūkumas yra priklausomybė nuo tam tikrų medžiagų, tokių, kaip Pt ir In (skaidrių indžio-alavo oksido (ITO) elektrodų), kurių yra nedaug, jie yra brangūs ir toksiški [5].

2D medžiaga – grafenas dėl savo puikių elektrinių ir šiluminių savybių, cheminio stabilumo, mechaninio stiprumo, didelio skaidrumo net infraraudonųjų spindulių spektre ir nebrangių sintezės metodų pasirodė, kaip geriausias pasirinkimas saulės elementų pritaikymui [66]. Grafenas ir silicis sudaro struktūriškai į Šotkio diodus panašias 2D heterosistemas (žr. 10 pav.) [55].



10 pav. a) Grafeno (Gr) ir silicio (Si) saulės elemento schema, b) Šotkio barjero diagrama. Fotoelektrinio reiškinių procesai nurodyti rodyklėmis (pritaikyta iš [10])

Susidarius grafeno ir silicio kontaktui skylės iš grafeno perkliamos į silicį, o laisvieji elektronai į grafeną. Apšvietus Gr – Si sandūrą, Si padėklas absorbuoja fotonus, kurių energija yra didesnė už jo draustinės juostos tarpą, ir sukuria elektronų – skylių poras. Elektronai ir skylės atitinkamai atskiriami į grafeną arba silicį ir taip atsiranda fotoįtampa [10].

Paprastai, grafeno ir silicio heterosandūra formuojama CVD proceso dangos ant padėklo perkėlimo metu. Grafeno sluoksnis sintezuojamas ant katalizinio metalo paviršiaus, tada padengiamas PMMA arba polidimetilsiloksano plonu sluoksniu. Ištirpinus metalinį padėklą eterio tirpiklyje, PMMA su grafenu nusodinama ant Si padėklo. Galiausiai, PMMA sluoksnis pašalinamas acetonu [67].

Iki šiol buvo daugybė pranešimų, įrodžiusių, kad grafenas iš tiesų yra perspektyvi medžiaga fotovotiniams prietaisams. Tačiau, Li ir kt. nustatė, kad saulės elementai, pagaminti iš grafeno ir silicio siekia tik 1,65 proc. efektyvumą [68]. Jam padidinti, buvo atsižvelgta į grafeno ir silicio sandūros krūvininkų atsiskyrimą ir Šotkio barjero pritaikymus, kurie gali būti pasiekiami sukūrus išorinį elektrinį lauką [69], legiruojuojant [9] ar kitais būdais, kurie aptariami žemiau.

Cheminis legiravimas yra taikomas CNT ir silicio saulės elementų elektrinių savybių pokyčiams pasiekti [70], o kadangi grafenas yra CNT alotropas, su panašia molekuline atomų adsorbcija, cheminio legiravimo procesai gali būti tinkami ir Gr – Si sandūroms. Grafeno ir silicio saulės elementų efektyvumas, dėl cheminio legiravimo buvo padidintas iki 8,31 proc., monosluoksniui ir iki 9,63 proc. daugiasluoksniui grafenui. Tai pavyko pasiekti Li ir kt. legiravimui naudojant azoto rūgštį [5]. Azoto junginiai dažniausiai sukelia grafeno p tipo legiravimą, po kurio padidinama Gr – Si darbo funkcija, sumažinama varža ir susitiprėja Šotkio barjeras [71]. Be azoto rūgšties, pastaraisiais metais buvo atrasta daugybė metodų p tipo legiravimui, tokių kaip SOCl_2 [72], AuCl_3 [73] ir bis (trifluorometanesulfonyl) amidas (TFSA) [74]. Nors naujausioje literatūroje apie Gr – Si saulės elementus, cheminio legiravimo metodai plačiai nagrinėjami, jie turi keletą trūkumų. Pagrindiniai iš jų yra legiravimo metu sumažėjęs grafeno skaidrumas ir legiruotų atomų struktūros nestabilumas [39].

Dėl cheminio legiravimo nestabilumo daugelis mokslininkų bandė rasti kitų metodų, Gr – Si kontaktų efektyvumui padidinti. Liu ir kt. grafeną padengė skirtingo dydžio aukso nanodalelėmis [75]. Kartu su azoto rūgšties legiravimu, jie dar labiau padidino Gr – Si saulės elementų efektyvumą (iki 10,2 proc.). Yavuzas ir kt. Gr – Si saulės baterijas padengė 90 nm GO sluoksniu. GO sluoksnis ne tik

sukėlė p tipo grafeno legiravimą, bet ir veikė kaip antirefleksinis sluoksnis saulės elemente [76]. Dingas ir kt. nustatė, kad kelių nanometrų storio MoO₃ sluoksniai padidino grafeno darbo funkciją saulės elementuose nuo 4,4 iki 6,65 eV [77]. Nors tokiais būdais saulės elementų legiravimo efektyvumas yra mažesnis nei cheminio legiravimo, toks fizinis legiravimas yra stabilesnis ir labiau perspektyvus [10].

Be anksčiau aptartų metodų, mokslininkams pavyko sintezuoti grafeną tuo pačiu metu jį legiruojant. CVD sintezės metu, kartu su įprastomis dujomis buvo naudojamos amoniako dujos, kurios, kaip nustatyta, padėjo sukelti grafeno n tipo legiravimą su padidinta elektronų koncentracija [78]. Cui ir kt. kaip azoto šaltinį sintezei naudojo CH₃CN, kuriomis taip pat pavyko išgauti n tipo legiravimą, kuris, kaip manoma, galėtų būti efektyvus grafeną formnuojant ant p tipo Si [75]. Tokie metodai, kaip nurodoma, yra veiksmingi Šotkio barjero modifikacijoms, tačiau jie gali sukelti atominių defektų ir padidinti varžą bandiniuose [79]. Todėl legiravimas sintezės metu reikalauja daugiau tyrimų ateityje.

2. Medžiagos ir tyrimų metodai

2.1. Grafeno tiesioginė jonpluoštė sintezė naudojant katalizinį Co pasluoksnį

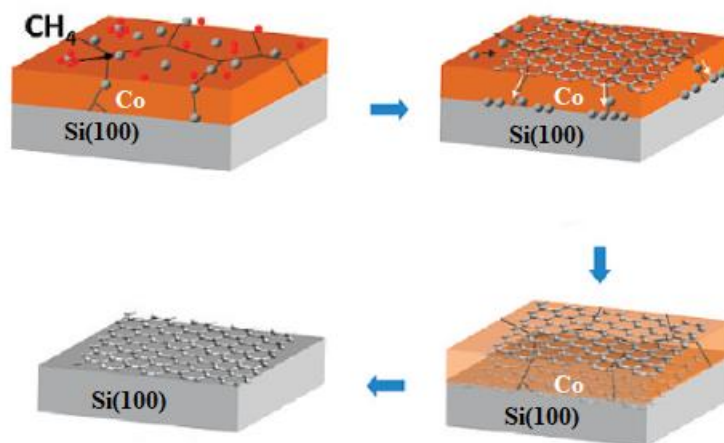
Grafeno tiesioginė sintezė buvo atliekama ant (100) orientacijos, n tipo silicio padėklų, padengtų kobalto (10–55) nm pasluoksniu. Co pasluoksnis buvo užaugintas magnetroninio dulkinimo būdu. Sintzei naudotas anodinio sluoksnio jonų šaltinis. Sintze buvo atliekama 600-800 °C temperatūroje. Proceso dujų slėgis buvo $(1-2) \cdot 10^{-2}$ Pa. Naudotos acetileno (C_2H_2) dujos (99,6% švarumas). Kitos bandinių auginimo sąlygos aprašytos 1 lentelėje.

1 lentelė. Parametrai, naudoti Co pasluoksniu aktyvuotai grafeno tiesioginei sintzei ant Si(100)

Bandinio Nr.	Co pasluoksnio storis (nm)	Anglies sl. auginimo temperatūra (°C)	Kaitinimo temperatūra (°C)	Auginimui naudoto jonų pluoštelio energija (eV)	Anglies sluoksnio auginimo trukmė (min)	I_p , mA/cm ²	d, nm	n	t, (min) H ₂ plazma	t, (min) HNO ₃
1	25	700	-	~800	15	~0,05	~50	2,2	8	5
2	25	600	-	~800	15	~0,05	~50	2,4	8	5
3	10	600	-	~800	15	~0,05	~50	2,4	8	5
4	25	400	700	~800	15	~0,05	~50	2,5	8	5
5	10	400	700	~800	15	~0,05	~50	2,5	8	5
6	40	400	700	~800	15	~0,05	~50	2,5	8	5
7	40	400	600	~800	15	~0,05	~50	2,5	8	5
8	40	400	500	~800	15	~0,05	~50	2,4	8	5
9	55	600	-	~800	15	~0,05	~50	2,4	8	5
10	40	600	-	~800	15	~0,05	~50	2,4	8	5
11	25	400	550	~800	15	~0,05	~50	2,4	8	5
12	40	400	550	~800	15	~0,05	~50	2,4	8	5
13	30	400	700	~800	15	~0,05	~50	2,4	8	5
14	40	400	700	~800	15	~0,05	~50	2,4	8	5
15	30	400	700	~800	10	~0,05	~50	2,4	8	5
16	40	400	700	~800	10	~0,05	~50	2,4	8	5
17	30	400	600	~800	10	~0,05	~50	2,4	8	5
18	40	400	600	~800	10	~0,05	~50	2,4	8	5

Sintzės iliustracija pateikta 11 paveiksle. Disociavę anglies atomai, ištirpsta ir difunduoja į katalizinio metalo (Co) sluoksnį. Vėstant, anglies atomai formuoja grafeno sluoksnius ne tik katalizinio metalo paviršiuje, bet taip pat ir sandūroje su padėklu.

Viršutinis grafeno sluoksnis ir kobalto pasluoksnis pirmiausia šalinami H₂ radijo dažnio (13.56 MHz) plazmos išlydžiu, naudojant įrenginį Plasma-Therm INC PK-2430PD (Plasma deposition). Įrenginio viduje yra du lygiagretūs elektrodai, tarp jų vyksta radijo dažnio išlydis. Plokštelės yra kaitinamos, atšaldomos, išsiurbiamas vakuumas su dvejais (pirminiu ir antriniu) mechaniniais siurbliais. Dujos – penktos klasės vandenilis. Santykinis plazmos galios tankis 1W/cm². Proceso dujų slėgis – 40 Pa (0,3Torr). Bandiniai nei kaitinami, nei šaldomi, ėsdinama kambario temperatūroje. Ėsdinimo trukmė - 8 minutės.



11 pav. Tiesioginė sintezė ant Si(100), padengto Co sluoksniu (pritaikyta iš [14])

Paskutinis žingsnis – cheminis ėsdinimas. Tam buvo pasirinktas azoto rūgšties (67%) ir distiliuoto vandens (3:1) tirpalas. Bandiniai buvo laikomi šiame tirpale 5 min, nuplaunami distiliuotu vandeniu ir nudžiovinami suspaustomis azoto dujomis.

Kadangi azoto rūgšties tirpalas gali būti naudojamas ne tik kaip priemonė pašalinanti Co, bet taip pat legiruoiant grafeną donorinėmis arba akceptorinėmis priemaisomis [34], buvo nuspręsta patikrinti, kokią įtaką grafeno struktūrai ir savybėms turi skirtingas cheminio legiravimo azoto rūgšties tirpalu laikas. Šiam tikslui grafenas buvo nusodintas kitu tiesioginės sintezės metodu – mikrobange plazma aktyvuotu cheminiu nusodinimu iš garų fazės be katalizinio sluoksnio (metodas aptariamas žemiau).

2.2. Grafeno tiesioginis mikrobange plazma aktyvuotas cheminis nusodinimas iš garų fazės

Tiesioginei grafeno sintezei buvo naudojamas monokristalinis, aukščiausios klasės (prime grade) Si(100). Silicio paviršius buvo paruoštas 10 min vandenilio plazmos ėsdinimu (700 °C, 1,7 kW, 200 (H₂), 22 mBar).

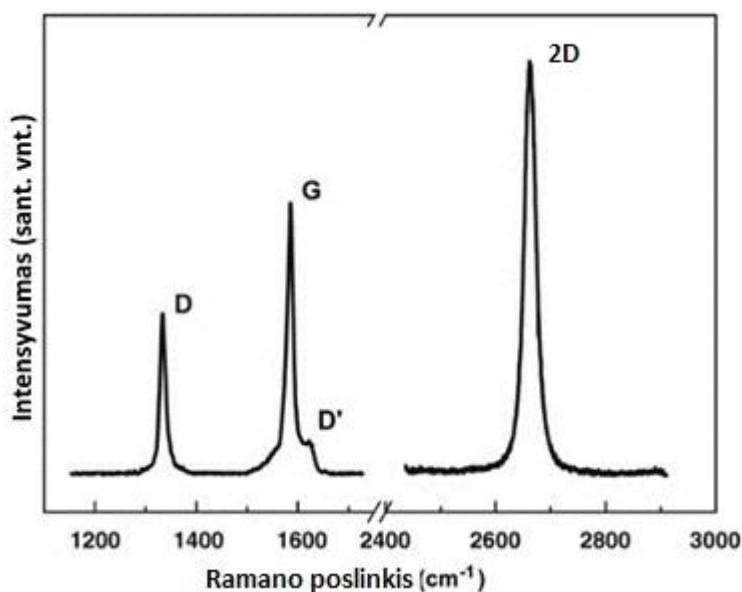
Grafeno sintezė buvo atlikta mikrobange plazma aktyvuotu cheminiu nusodinimu iš garų fazės (PECVD), sistema Cyrannus (Innovative Plasma Systems (Iplas) GmbH, Troisdorf, Vokietija). Kaip anglies ir vandenilio šaltinis buvo naudojamas metano ir vandenilio dujų mišinys (75 (H₂) ir 35 (CH₄)). Auginimas buvo atliekamas 60 min, 700 °C temperatūroje. Kiti naudoti auginimo parametrai: galia – 0,7 kW, slėgis – 10 mBar. Siekiant apsaugoti bandinį nuo per didelio plazmos poveikio, buvo naudojamas stačiakampis, plieninis dangtelis (daugiau informacijos žiūrėti [13]).

Grafeno ant Si(100) cheminis legiravimas buvo atliekamas bandinius laikant azoto rūgšties (67%) ir distiliuoto vandens (3:1) tirpale. Po atitinkamo laiko (15 sek., 1 min, 3 min, 5 min ir 10 min) bandiniai buvo nuplaunami distiliuotu vandeniu ir nudžiovinami azoto dujomis.

2.3. Raman'o sklaidos spektroskopija

Raman'o sklaidos spektroskopija yra universalus įrankis grafeno sluoksnių skaičiui, legiravimo lygiui, grafeno kraštų, elektroninių ir struktūrinių savybių įvertinimui [80]. Raman'o sklaidos spektroskopijoje naudojamas monochromatinis lazeris. Jam sąveikaujant su bandiniu, keičiasi poliarizuojamumas ir gaunama Raman'o sklaida, kuri pasireiškia kaip Stokso arba anti-Stokso sklaida

[81]. Dėl Stokso sklaidos fononų energijos poslinkio, Raman'o spektre gaunamos atitinkamos smailės. Grafenas atpažinamas iš trijų pagrindinių smailių (žr. 12 pav.) ties maždaug 1580 cm^{-1} , 1350 cm^{-1} ir 2700 cm^{-1} [80]. Ryškiausia vibracija Raman'o spektruose atsiranda kaip G ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$) smailė. Ji yra susijusi su grafeno plokštuma ir C = C ryšiais [82]. Arba kitaip, G smailė dar vadinama grafito E_{2g} simetrijos fonono režimo smaile. Kitos grafenui būdingos smailės yra D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$), susijusi su grafitinių medžiagų defektais ir 2D ($\sim 2700\text{ cm}^{-1}$) arba kitaip vadinama G' [83]. 2D smailė atsiranda dėl dvigubo rezonanso Raman'o sklaidos su dviejų fononų emisija. Įdomu tai, kad ši smailė nėra susijusi su defektais ar D smaile. Jeigu grafenas yra vieno sluoksnio, spektre 2D smailė yra sudaryta iš vienos smailės ir jos pusplotis (FWHM) yra lygus $\sim 40\text{ cm}^{-1}$, tačiau dagėjant sluoksnių skaičiui, 2D smailė išsiskaido į kelias smailes ir jos FWHM plėtėja [80].



12 pav. Grafenui būdingos Raman'o sklaidos spektroskopijos smailės [84]

Šių trijų smailių parametrai yra dažniausiai naudojami įvairioms grafeno savybėms nustatyti. Pavyzdžiui, I_{2D}/I_G smailių intensyvumų santykis yra naudojamas grafeno sluoksnių skaičiaus įvertinimui. I_{2D}/I_G intensyvumų santykis didėja mažėjant grafeno sluoksnių skaičiui. Šios reikšmės gali padėti atpažinti vieno sluoksnio grafeną, kurio $I_{2D}/I_G = 2$, dviejų sluoksnių $I_{2D}/I_G = 1$, ir mažesnės reikšmės atitinka daugiasluksnį grafeną [80]. O kadangi D smailė yra susijusi su defektų kiekiu bandiniuose I_D/I_G intensyvumų santykis didėja kai grafene atsiranda didesnis kiekis defektų [25].

2D ir G smailės yra tinkamos ir grafeno legiravimui analizuoti [41]. Keičiantis krūvių nešiklių koncentracijai grafeno Raman'o spektre keičiasi G ir 2D smailių padėtys, intensyvumai ir G smailės FWHM. G smailės $1\text{--}3\text{ cm}^{-1}$ poslinkis atitinka apie 10^{12} cm^{-2} skylių koncentracijos, o 2D smailės poslinkis gali padėti nustatyti grafeno legiravimo tipą [33].

Grafeno tyrimai buvo atlikti Raman'o sklaidos spektrometru (Renishaw in Via, Wotton-under-Edge, UK) (13 pav.). Bangos ilgis – 532 nm ., lazerio spindulio galia – $1,5\text{ mW}$, integracijos laikas – 10 sek . (grafeno tiesioginės Co aktyvoutos sintezės eksperimentams) ir 50 sek . (cheminio legiravimo eksperimentams).



13 pav. Raman'o sklaidos spektrometras (Renishaw in Via, Wotton-under-Edge, UK)

Duomenų analizei ir spektrų sudarymui naudotos „OriginPro“ ir „XPSPEAK“ programos.

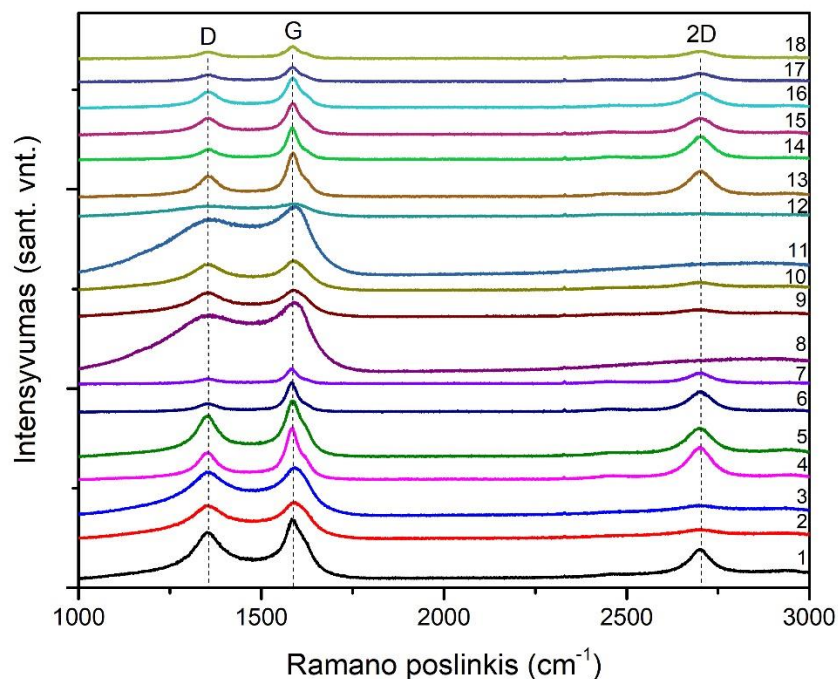
2.4. Optinė mikroskopija

Kaip paprastas, greitas, nedestruktyvus ir didelio bandinio ploto analizės metodas grafeno paviršiaus įvertinimui, buvo naudojama optinė mikroskopija. Optinės mikroskopijos nuotraukos buvo daromos Optika Italy m-600 mikroskopu, paviršiaus įvertinimui, atitinkamai po tiesioginės jonpluoštės kobalto aktyvuotos sintezės, vandenilio plazmos išdūrinimo ir po kobalto sluoksnio cheminio išdūrinimo azoto rūgšties tirpalu.

3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

3.1. Tiesioginės jonpluoštės sintezės dangų Raman'o spektroskopijos tyrimai

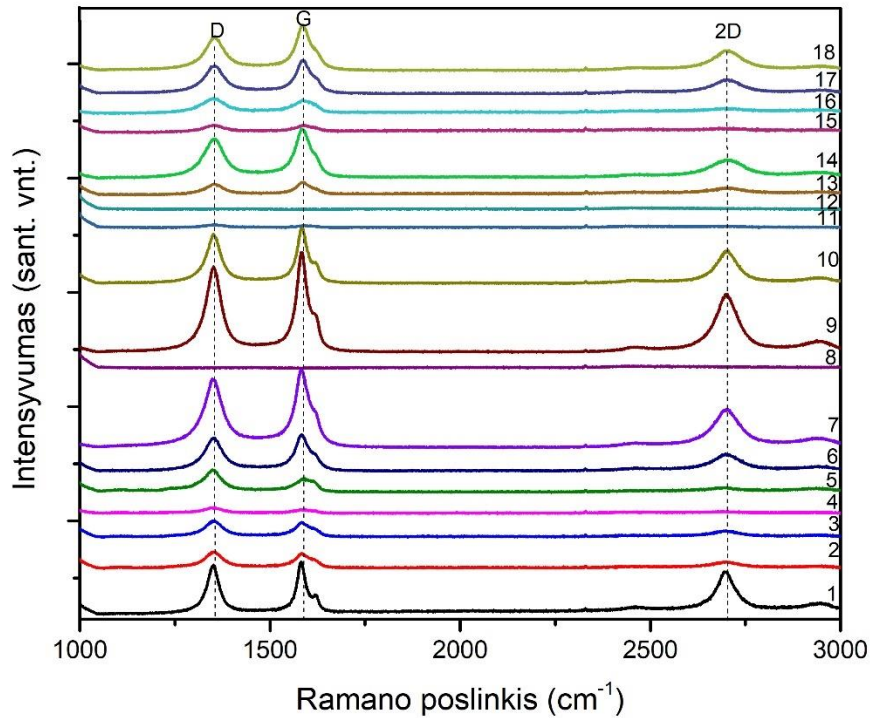
Pagal metoduose nurodytus parametrus (lentelė 1), buvo atlikta tiesioginė grafeno sintezė ant Co pasluoksniu padengto Si(100). Sintezei buvo naudojami skirtingi parametrai: kobalto sluoksnio storis (10–55) nm anglies sluoksnio kaitinimo temperatūra (500–700) °C, auginimo laikas (10–15) min. Išities bandinių Raman'o sklaidos spektrai su nurodytomis D, G ir 2D smailėmis, pateikti 14 paveiksle.



14 pav. Tiesioginės Co pasluoksniu aktyvuotos grafeno sintezės ant Si(100), Raman'o sklaidos spektrai

Tiesioginė kobalto pasluoksniu aktyvuota sintezė buvo sėkminga, beveik visuose spektruose matomos grafenui būdingos 2D (~2700 cm⁻¹), G (~1580 cm⁻¹) ir D (~1350 cm⁻¹) smailės. Kadangi intensyvumų santykių I_{2D}/I_G reikšmės visuose grafeno bandiniuose yra žemesnės nei 1, grafenas yra daugiasluoksnis.

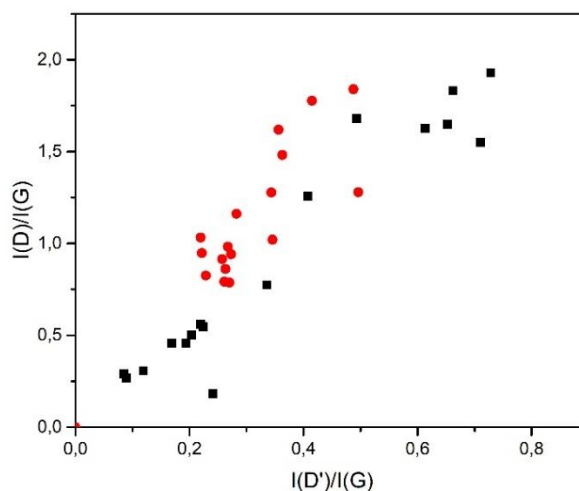
Kitas, tiesioginės sintezės žingsnis buvo kobalto pasluoksniu pašalinimas. Tam buvo atliekamas vandenilio plazmos ėsdinimas ir cheminis ėsdinimas HNO₃ tirpalu. Raman'o sklaidos spektrai po šių procesų pateikti 15 pav.



15 pav. Tiesioginės Co pasluoksnio aktyvuotos grafeno sintezės ant Si(100), Raman'o sklaidos spektrai po H₂ plazmos ir cheminio ėsdinimo

Kaip matome, kai kuriuose Raman'o sklaidos spektruose po H₂ plazmos ir HNO₃ ėsdinimų ties maždaug ~1620 cm⁻² išryškėjo D' smailė, kuri yra proporcinga kitai, su defektais susijusiai smailei – D. Šios smailės gali būti naudojamos grafeno defektų tipo analizei.

Su sp³ hibridizacija susijusių defektų maksimalus I_D/I_{D'} yra ~13, vakansijų tipo defektams I_D/I_{D'} yra ~7, ir ribinio tipo defektams, susijusiems su grafeno kristalitų briaunomis ~3,5. Remiantis šiais duomenimis ir literatūroje nurodytais metodais [25], buvo išanalizuotos bandinių I_D/I_G nuo I_{D'}/I_G (žr. 16 pav.) ir apskaičiuoti I_D/I_{D'}.



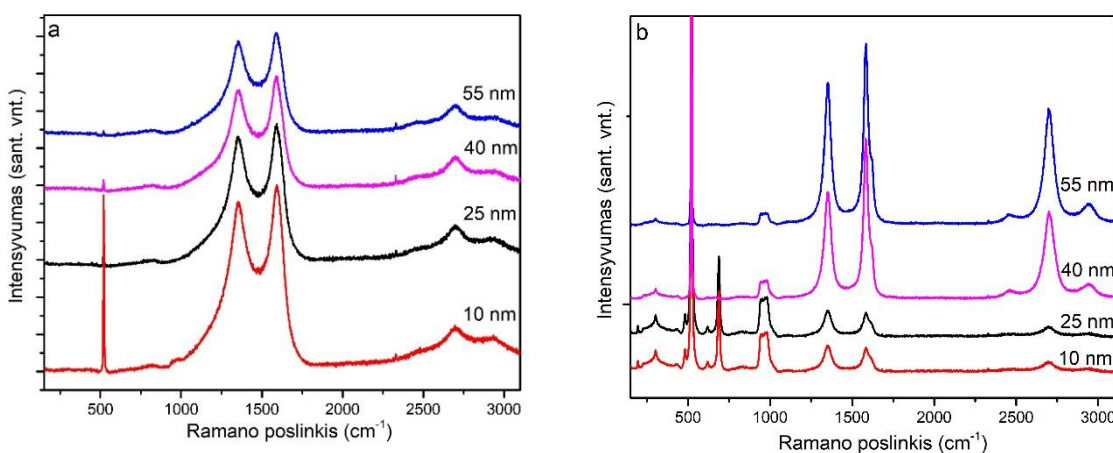
16 pav. I_D/I_G nuo I_{D'}/I_G, po sintezės - juoda spalva, po H₂ ir HNO₃ ėsdinimų - raudona spalva

Iš I_D/I_G nuo $I_{D'}/I_G$ matome, kad $I_{D'}/I_G$ yra proporcinga didėjančiai defektų koncentracijai bandiniuose, iš ko galima spręsti, kad bandinių defektų koncentracijos lygis yra žemas. $I_D/I_{D'}$ po tiesioginės sintezės (žr. 13 pav. – juoda sp.) yra vidutiniškai apie $\sim 2,64$, o po H_2 ir HNO_3 ėsdinimų $\sim 3,47$, iš ko galima daryti išvadas, kad bandiniuose vyrauja ribinio tipo defektai.

Toliau, buvo analizuojami Raman'o sklaidos spektrų parametrų priklausomybė nuo kobalto pasluoksnio aktyvuotos sintezės ant Si(100), naudojamų parametrų.

3.1.1. Kobalto pasluoksnio storio įtakos sintezei tyrimai

Co pasluoksnio aktyvuota grafeno tiesioginė sintezė buvo atlikta naudojant šiuos parametrus: $600\text{ }^\circ\text{C}$ anglies sluoksnio auginimo temperatūrą, $\sim 800\text{ eV}$ jonų pluoštelio energiją, auginimo laikas – 15 min. ir buvo keičiamas kobalto pasluoksnio storis (10–55) nm. 17 paveiksle ir 2 lentelėje pateikti Raman'o spektrai ir smailių parametrai po tiesioginės sintezės ir po cheminio kobalto pasluoksnio ėsdinimo.



17 pav. Raman'o sklaidos spektrai po tiesioginės Co aktyvuotos sintezės, naudojant skirtingą Co pasluoksnio storį (10–55) nm, a – po sintezės, b – po kobalto ėsdinimo

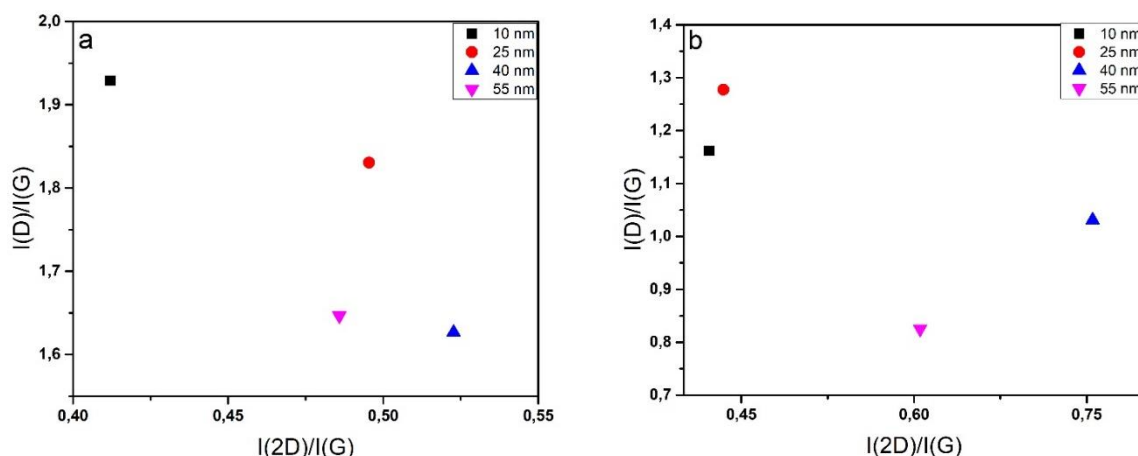
Grafeno, sintezuoto ant katalizinio Co pasluoksnio Raman'o sklaidos spektras matomas 17 pav. Stebimos grafenui būdingos 2D, G ir D smailės ir nedidelio intensyvumo Si (500 cm^{-1}) smailės. Grafenas yra užaugęs ant Co pasluoksnio, tačiau ant 10 nm pasluoksnio Si smailė yra intensyvesnė, kas rodo, kad kobalto sluoksnyje yra proteršų.

Toliau, buvo bandoma nuėsdinti viršutinį grafeną ir kobalto pasluoksnį H_2 plazma ir vėliau HNO_3 cheminio ėsdinimo būdu. Raman'o sklaidos spektrai matomi 17 pav., b. Visais atvejais matomas Si smailės intensyvumo padidėjimas ir papildomos smailės ties $\sim 680\text{ cm}^{-1}$ (Co (10–25) nm) ir $\sim 960\text{ cm}^{-1}$ (visuose bandiniuose), kas rodo sumažėjusį arba pašalintą kobalto sluoksnį ir silicio padėklo smailės. Tačiau visuose bandiniuose yra vis dar matomos grafeno D, G ir 2D smailės, identifikuojančios, kad po ėsdinimo grafenas nebuvo pašalintas.

2 lentelė. Raman'o spektro smailių parametrai po tiesioginės sintezės naudojant skirtingą Co pasluoksnio storį

Co, nm	I_D/I_G	I_D/I_G , HNO ₃	I_D/I_G	I_D/I_G , HNO ₃	$I_D/I_{D'}$	$I_D/I_{D'}$, HNO ₃	I_{2D}/I_G	I_{2D}/I_G , HNO ₃	I_G/I_{Si}	I_G/I_{Si} , HNO ₃
10	0,73	0,28	1,93	1,16	2,65	4,11	0,41	0,42	0,49	0,01
25	0,66	0,34	1,83	1,28	2,77	3,72	0,50	0,43	2,98	0,01
40	0,61	0,22	1,63	1,03	2,65	4,69	0,52	0,76	0,00	0,11
55	0,65	0,23	1,65	0,83	2,52	3,61	0,49	0,61	0,00	0,29

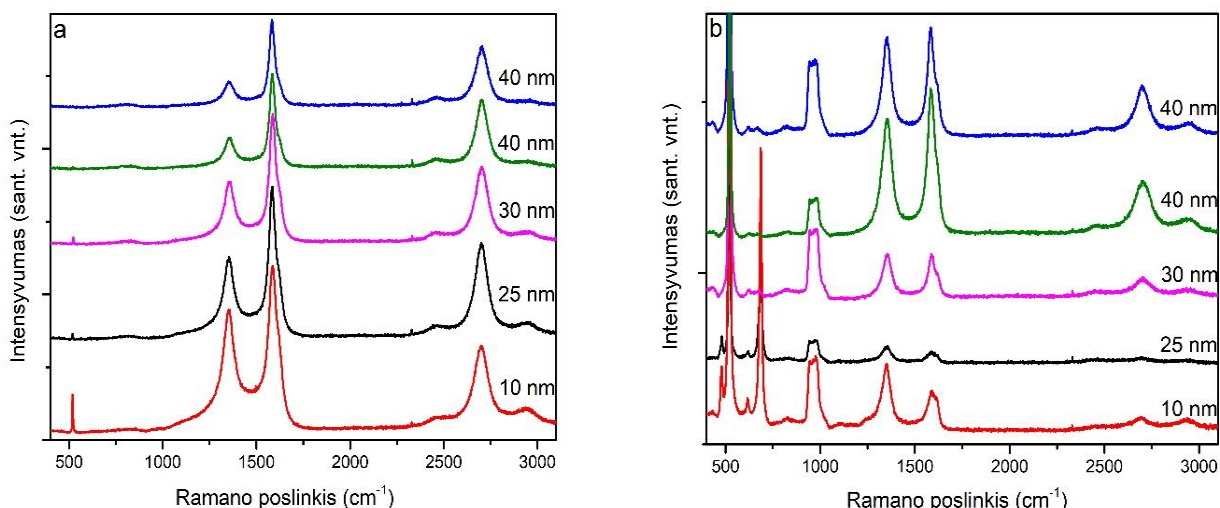
Smalių I_{2D}/I_G nuo I_D/I_G santykiai gali būti naudojami grafeno sluoksnių skaičiui ir defektų kiekiui įvertinti (žr. 18 pav.). I_{2D}/I_G reikšmės po sintezės yra nuo 0,41 iki $0,76 < 1$, o I_D/I_G nuo 0,83 iki 1,93, taigi grafenas yra daugiasluoksnis. Naudojant 10 nm kobalto pasluoksnį, gautas daugiausiai sluoksnių ir defektų turintis grafenas ($I_{2D}/I_G = 0,41$; $I_D/I_G = 1,93$). Tuo tarpu, ploniausias ir mažiausiai defektų turintis grafenas gautas su 40 nm ir 55 nm kobalto pasluoksniais. Po kobalto pasluoksnio ėsdinimo, visais atvejais pastebimas I_D/I_G padidėjimas, Si smailės intensyvumo ir I_{2D}/I_G padidėjimas (40 nm ir 55 nm bandiniams).



18 pav. I_{2D}/I_G nuo I_D/I_G ; a – po tiesioginės grafeno sintezės, b – po HNO₃ ėsdinimo

Co pasluoksnio storio įtaka grafeno struktūrai taip pat buvo analizuojama dviejų pakopų tiesioginės sintezės metu. Šiuo atveju, buvo naudojama žemesnė auginimo temperatūra (400 °C) ir bandiniai buvo kaitinami 700 °C temperatūra. Analizuoto kobalto storis buvo 10 nm, 25 nm, 30 nm ir 40 nm. Raman'o smailių santykių parametrai pateikti 3 lentelėje ir spektrai – 19 paveiksle.

Kaip ir pirmuoju atveju, spektruose po sintezės matoma mažo intensyvumo Si smailė, ryškiausia su 10 nm Co pasluoksniumi, mažiau intensyvi su 25–30 nm ir su 40 nm Co pasluoksniumi, silicio smailės nebesimato, vadinasi, kobalto ir grafeno sluoksniai padengė silicio padėklą. Lyginant su vienos pakopos tiesiogine sinteze, pastebimas žymiai mažesnis I_D/I_G santykis, ir didesnis I_{2D}/I_G , iš ko galima spręsti, kad šio tipo sintezės metu susiformavo mažiau defektų ir mažiau grafeno sluoksnių. Kaip ir pirmuoju atveju, tiesioginės dviejų pakopų grafeno sintezės su Co pasluoksniumi auginimo proceso metu, daugiausiai sluoksnių ir defektų turintis grafenas susiformavo naudojant 10 nm kobalto pasluoksnį, o mažiausiai sluoksnių susiformavo naudojant storesnį (40 nm) kobalto sluoksnį.

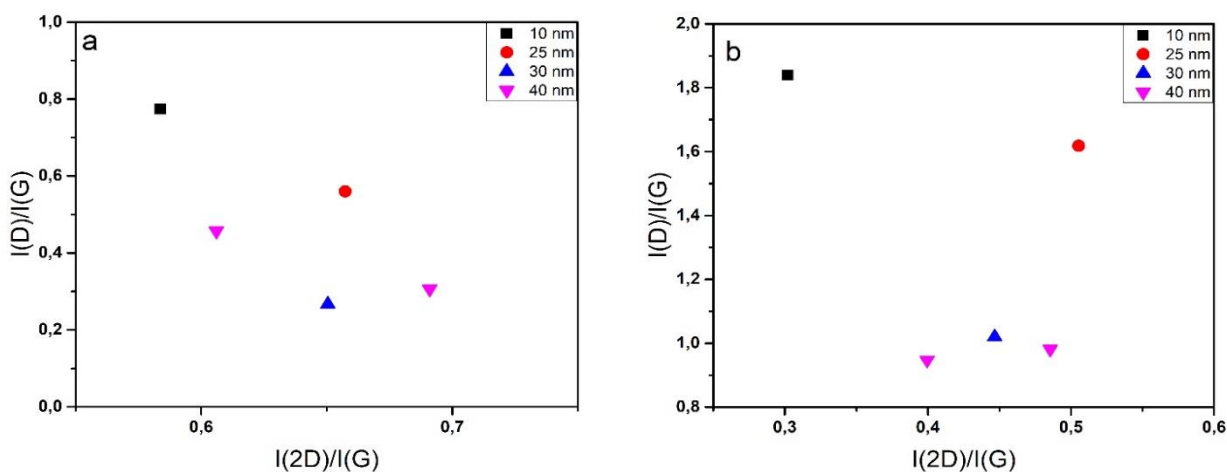


19 pav. Raman'o sklaidos spektrai po tiesioginės Co aktyvuotos dviejų pakopų sintezės, naudojant skirtingą Co pasluoksnio storį (10–40) nm, a – po sintezės, b – po kobalto ėsdinimo

3 lentelė. Raman'o spektro smailių parametrai su skirtingu auginimui naudotu Co pasluoksnio storiumi (dviejų pakopų sintezė)

Co, nm	I_D/I_G	$I_{D'}/I_G,$ HNO ₃	I_D/I_G	$I_{D'}/I_G,$ HNO ₃	$I_D/I_{D'}$	$I_{D'}/I_{D'},$ HNO ₃	I_{2D}/I_G	$I_{2D}/I_G,$ HNO ₃	I_G/I_{Si}	$I_G/I_{Si},$ HNO ₃
10	0,34	0,49	0,77	1,84	2,30	3,77	0,58	0,30	4,09	0,01
25	0,22	0,36	0,56	1,62	2,55	4,54	0,66	0,51	77,70	0,00
30	0,09	0,35	0,27	1,02	2,99	2,95	0,65	0,45	22,18	0,06
40	0,12	0,27	0,31	0,98	2,57	3,67	0,69	0,49	0,00	0,03
40	0,19	0,22	0,46	0,95	2,35	4,27	0,61	0,40	0,00	0,01

Tačiau po Co ėsdinimo (žr. 19 pav., b) matome bandiniuose padidėjusius su defektais susijusių D smailių intensyvumus. Visuose bandiniuose I_D/I_G padidėjo keliais kartais, kartu padidėjo Si smailių intensyvumai bei atsirado naujos su silicio padėklų susijusios smailės. Taip pat po ėsdinimų pastebimas I_{2D}/I_G sumažėjimas (žr. 20 pav., b), kas rodo padidėjusį grafeno sluoksnių skaičių.

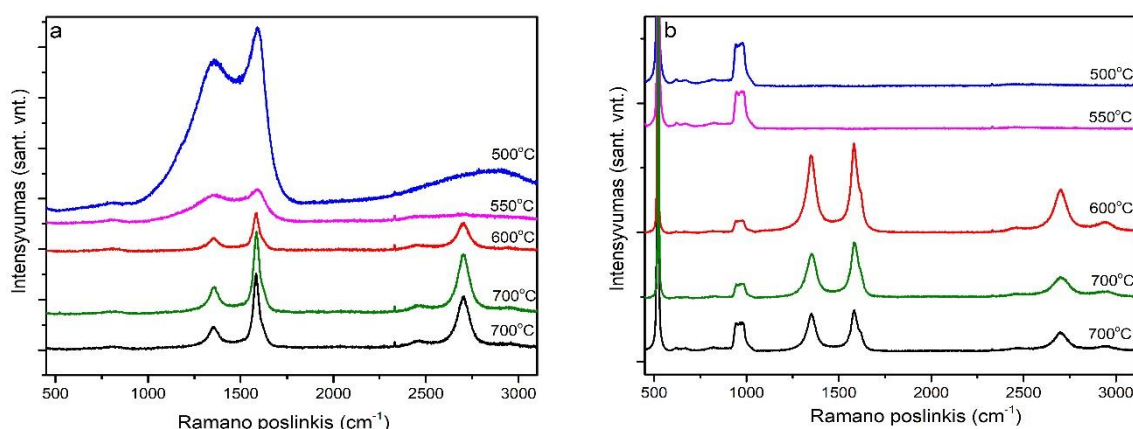


20 pav. I_{2D}/I_G nuo I_D/I_G ; a – po tiesioginės dviejų pakopų grafeno sintezės, b – po HNO₃ ėsdinimo.

3.1.2. Kaitinimo temperatūros įtakos sintezei tyrimai

Kitas nagrinėtas tiesioginės Co pasluoksnio aktyvuotos sintezės parametras – kaitinimo temperatūra, kur anglies sluoksnio auginimo temperatūra buvo 400 °C, jonų pluoštelio energija ~800 eV, auginimo laikas – 15 min ir Co pasluoksnio storis – 40 nm. Naudota kaitinimo temperatūra buvo 500–700°C. Rezultatai pateikti 21 paveiksle ir 4 lentelėje.

Po atliktos sintezės (žr. 21 pav., a), matome, kad grafeno formavimuisi reikalinga temperatūra yra nuo 600 °C, tuo tarpu, 500–550 °C temperatūroje formuojasi amorfinė anglis. Amorfinei angliai būdingos pusiau susiliejusios arba pilnai susiliejusios į vieną piką D ir G smailės [85]. Tuo tarpu grafeno atveju stebimos visai atskiros D ir G smailės [84]. 600–700 °C kaitinimo temperatūroje susiformavusio grafeno D smailių intensyvumai yra maži, kas rodo mažą defektų kiekį. I_{2D}/I_G santykiai yra 0,65–0,73, atitinkantys kelių sluoksnių grafeną (~0,8). Tačiau po kobalto ėsdinimo (žr. 18 pav., b), 500 ir 550 °C kaitinimo temperatūros bandiniuose liko tik silicio padėklo smailės, o 600–700 °C kaitinimo temperatūros bandiniuose, išaugo I_D/I_G intensyvumai, rodantys stipriai padidėjusį defektų kiekį.

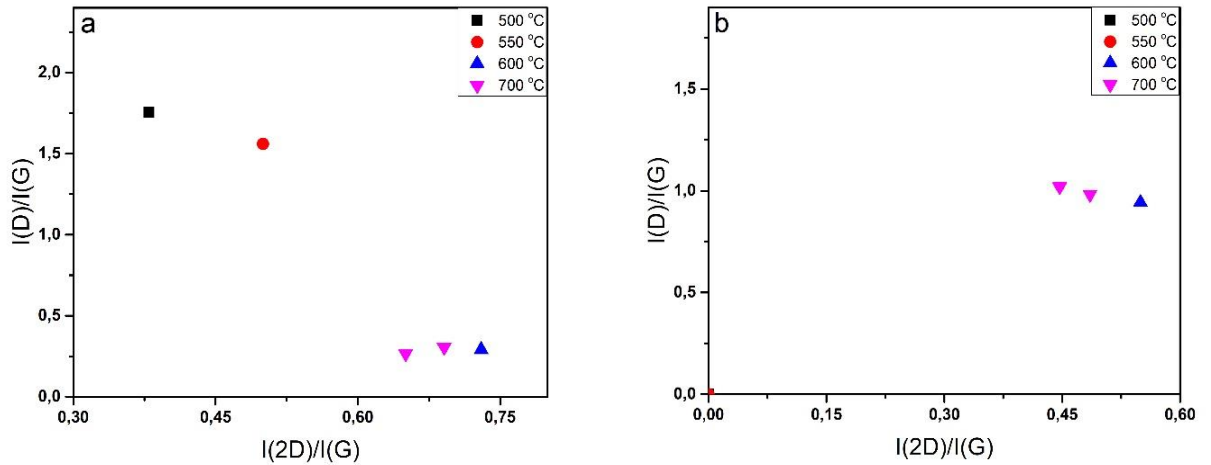


21 pav. I_{2D}/I_G nuo I_D/I_G ; a – po tiesioginės dviejų pakopų grafeno sintezės, b – po kobalto ėsdinimo

4 lentelė. Raman'o spektro smailių parametrai po tiesioginės sintezės naudojant skirtingą kaitinimo temperatūrą

Kaitinimo temp., °C	I_D/I_G	$I_D/I_G, HNO_3$	I_D/I_G	$I_D/I_G, HNO_3$	$I_D/I_{D'}$	$I_D/I_{D'}, HNO_3$	I_{2D}/I_G	$I_{2D}/I_G, HNO_3$	I_G/I_{Si}	$I_G/I_{Si}, HNO_3$
500	0,47	0,00	1,75	0,00	3,73	0,00	0,38	0,00	0,00	0,00
550	0,71	0,00	1,56	0,00	1,18	0,00	0,5	0,00	0,00	0,00
600	0,08	0,27	0,29	0,94	3,42	3,45	0,73	0,55	0,00	0,16
700	0,12	0,27	0,31	0,98	2,57	3,67	0,69	0,49	0,00	0,03
700	0,09	0,35	0,27	1,02	2,99	2,95	0,65	0,45	0,00	0,06

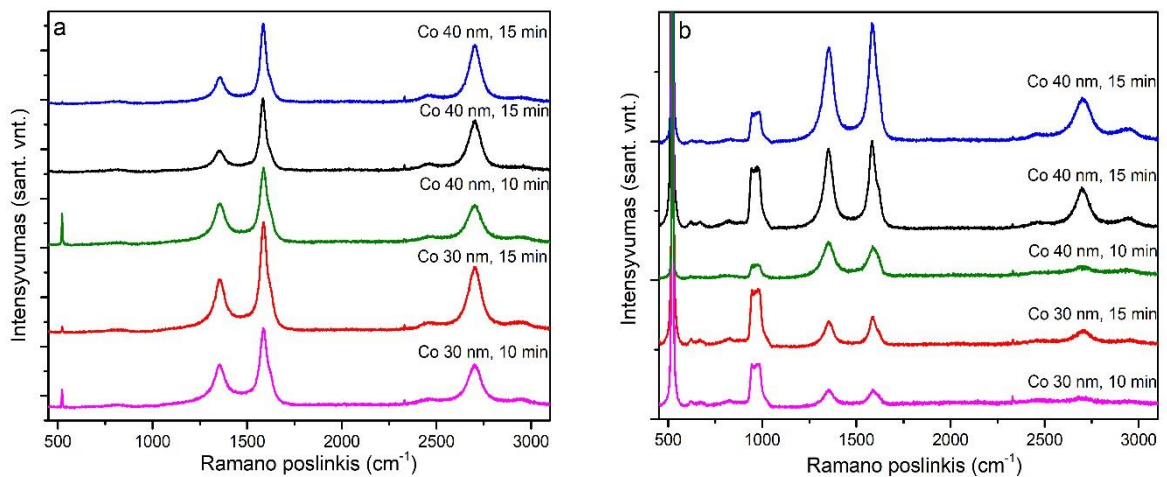
Tikslesnė I_{2D}/I_G nuo I_D/I_G analizė pateikta 22 pav. Po sintezės ant kobalto pasluoksnio, naudojant 600–700 °C temperatūrą, pasiektas mažas defektų kiekis I_D/I_G santykis buvo ~0,27, 0,29 ir 0,31. Tačiau po kobalto ėsdinimo I_D/I_G padidėjo iki ~0,94, ~0,98 ir ~1,02.



22 pav. I_{2D}/I_G nuo I_D/I_G ; a – po tiesioginės dviejų pakopų grafeno sintezės, b – po HNO_3 ėsdinimo

3.1.3. Anglies sluoksnio auginimo laiko įtakos sintezei tyrimai

Dar vienas Co pasluoksnio aktyvuotos grafeno sintezės kintamasis buvo anglies sluoksnio auginimo laikas. Bandiniai buvo auginami 10–15 min, su 30 ir 40 nm kobalto pasluoksniais. Kiti sintezės parametrai: auginimo temperatūra – 400 °C, kaitinimo temperatūra – 700 °C ir jonų pluoštelio energija ~800 eV. Rezultatai pateikti 5 lentelėje ir 23 paveiksle.



23 pav. I_{2D}/I_G nuo I_D/I_G ; a – po tiesioginės dviejų pakopų grafeno sintezės, b – po kobalto ėsdinimo

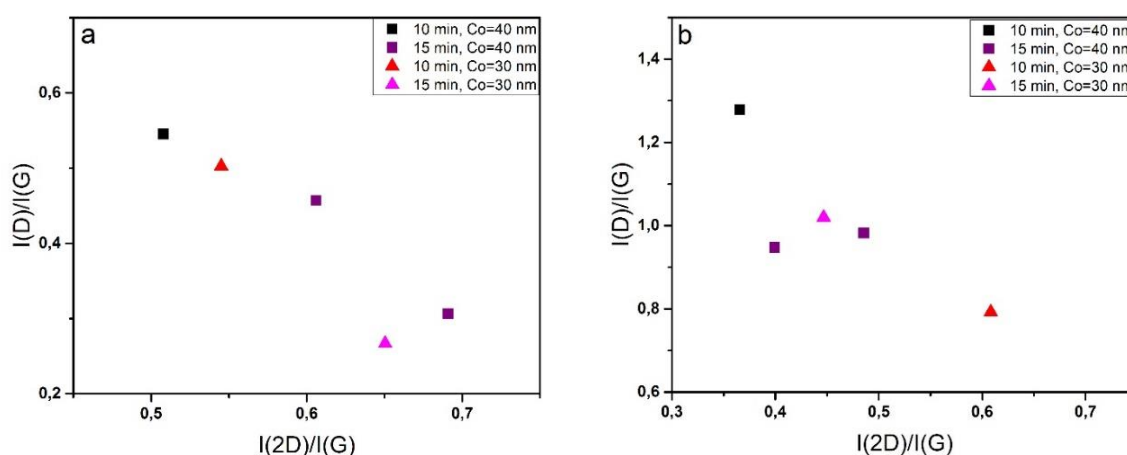
Pagrindinis pokytis po skirtingo anglies sluoksnio auginimo laiko ant Co pasluoksnio padengto Si(100) (žr. 20 pav., a), yra Si (~520 cm^{-1}) smailė. Ji atsiranda grafeną auginant ant 30 nm Co pasluoksnio storio bandinių, auginant 10 min (smailė intensyvesnė) ir 15 min (mažiau intensyvi). Si smailė taip pat matoma ant 40 nm kobalto pasluoksnio, auginant 10 min.

Kobalto pasluoksnio ėsdinimas H_2 plazma ir HNO_3 tirpalu, kaip ir kituose bandiniuose, didina defektų kiekį, sukėlė papildomų smailių (~960 cm^{-1}) atsiradimą ir su pagrindu susijusių Si smailių intensyvumą padidėjimą.

5 lentelė. Raman'o spektro smailių parametrai po tiesioginės sintezės naudojant skirtingą auginimo laiką

Auginimo laikas, min	Co, nm	I_D/I_G	$I_D/I_G, HNO_3$	I_D/I_G	$I_D/I_G, HNO_3$	$I_D/I_{D'}$	$I_D/I_{D'}, HNO_3$	I_{2D}/I_G	$I_{2D}/I_G, HNO_3$	I_G/I_{Si}	$I_G/I_{Si}, HNO_3$
10	40	0,22	0,50	0,55	1,28	2,44	2,58	0,51	0,37	2,92	0,05
15	40	0,12	0,27	0,31	0,98	2,57	3,67	0,69	0,49	0,00	0,03
15	40	0,19	0,22	0,46	0,95	2,35	4,27	0,61	0,40	0,00	0,01
10	30	0,20	0,26	0,50	0,79	2,47	3,03	0,55	0,61	5,08	0,01
15	30	0,09	0,35	0,27	1,02	2,99	2,95	0,65	0,45	22,18	0,06

I_{2D}/I_G nuo I_D/I_G , kaip 24 paveiksle matome, 15 min anglies auginimo laikas lemia didesnę I_{2D}/I_G ir mažesnę I_D/I_G . Tai reiškia, 15 min auginimo laikas lėmė mažesnę grafeno sluoksnių skaičių ir mažiau defektų. Po kobalto išdininimo, visuose bandiniuose padidėjo defektų kiekis ir sumažėjo I_{2D}/I_G .



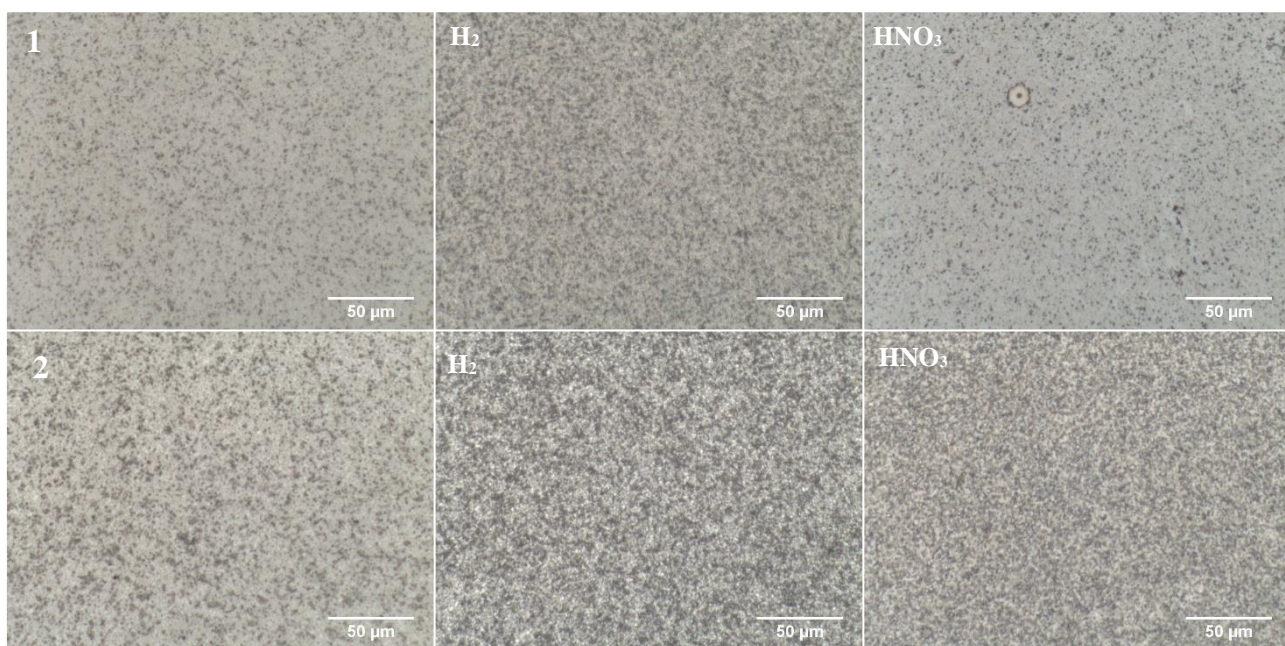
24 pav. I_{2D}/I_G nuo I_D/I_G ; a – po tiesioginės grafeno sintezės, b – po HNO_3 išdininimo

3.2. Dangų, suformuotų tiesioginės jonpluoštės sintezės metodu, paviršiaus įvertinimas

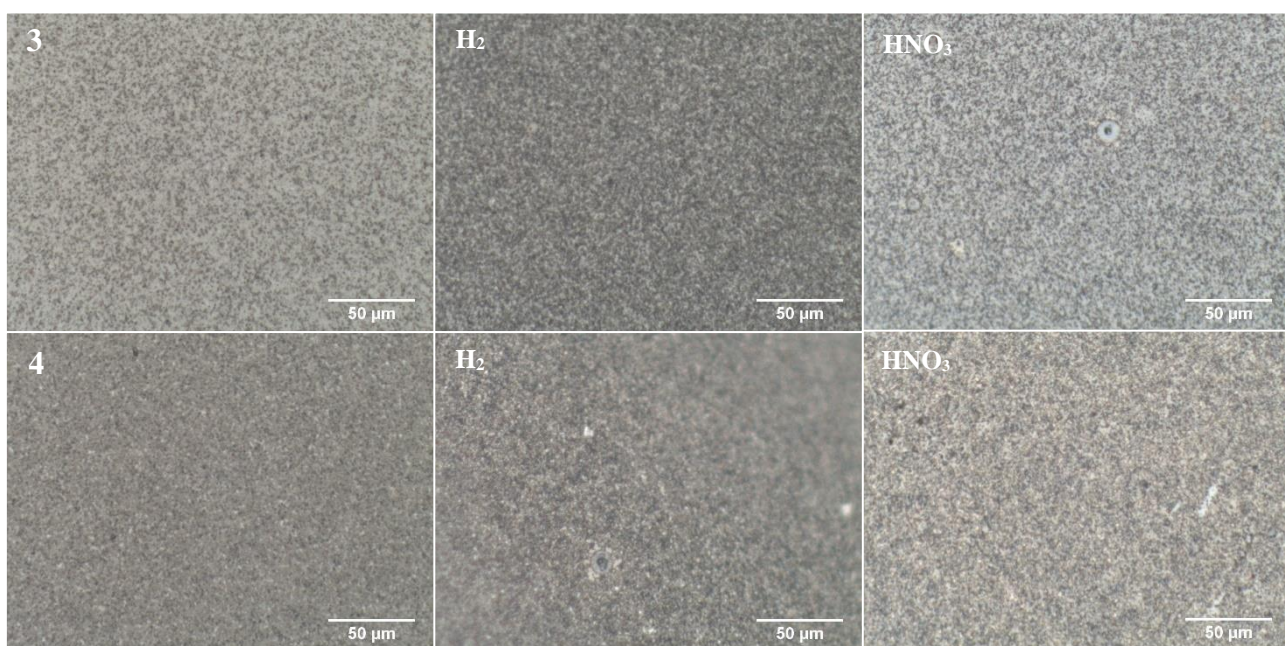
Grafeno tiesiogiai sintezuoto ant Co pasluoksniu padengto Si(100) dangų paviršius buvo analizuojamas optiniu mikroskopu (Optika Italy m-600). Nuotraukos buvo daromos po tiesioginės sintezės, po H_2 plazmos išdininimo (Plazma-Therm INC PK-2430PD, (Plasma deposition)) ir po cheminio išdininimo HNO_3 tirpalu. Pateiktose nuotraukose galima matyti bandinių, sintezuotų $400\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje su skirtingais: anglies sluoksnių auginimo laiku (10–15) min., kaitinimo temperatūra ($600\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$) ir kobalto pasluoksnių storiumi (30–40) nm (žr. 6 lent.).

6 lentelė. Tiesioginės Co aktyvuotos grafeno sintezės parametrai ir bandinių numeriai

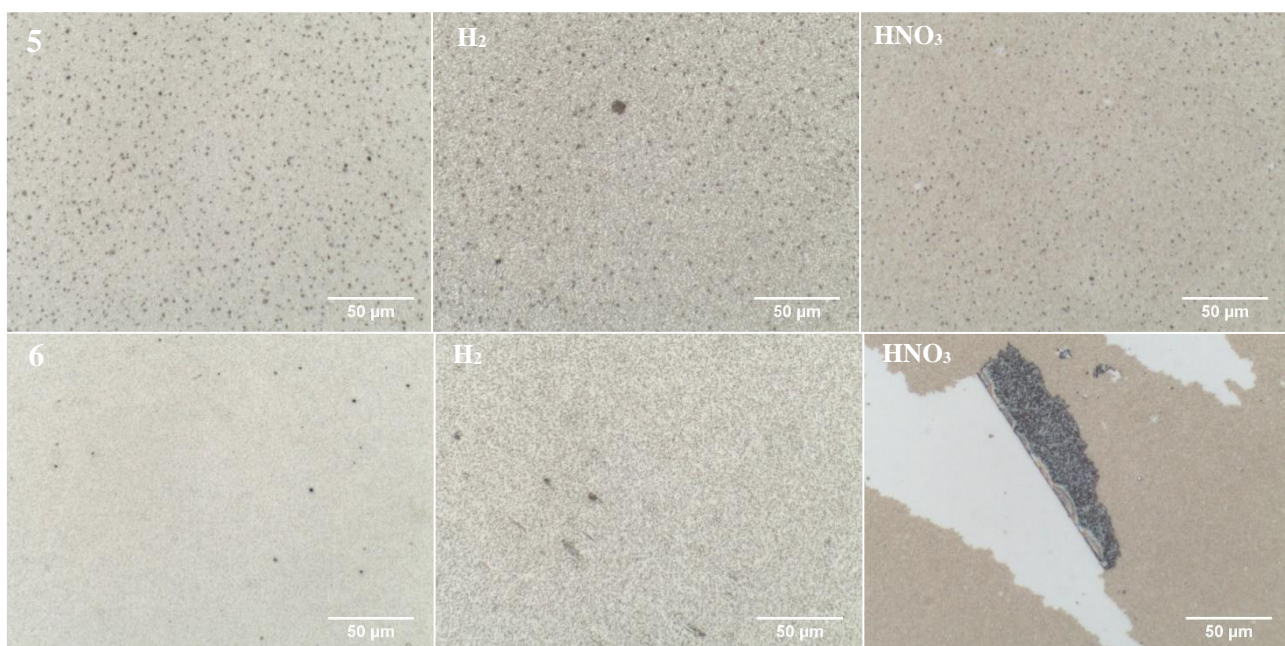
Bandinio nr.	Co (nm)	Kait. temp. ($^\circ\text{C}$)	Laikas (min.)
1	30	700	15
2	40	700	15
3	30	700	10
4	40	700	10
5	30	600	10
6	40	600	10



25 pav. Grafeno ant Co pasluoksniu padengto Si(100), optinės nuotraukos. Bandinių kaitinimo temp. – 700 °C, auginimo laikas – 15 min., Co pasluoksniu storis: 1 band. – 30 nm, 2 band. – 40 nm (didinimas 1500x)



26 pav. Grafeno ant Co pasluoksniu padengto Si(100), optinės nuotraukos. Bandinių kaitinimo temp. – 700 °C, auginimo laikas – 10 min., Co pasluoksniu storis: 3 band. – 30 nm, 4 band. – 40 nm (didinimas 1500x)



27 pav. Grafeno ant Co pasluoksniu padengto Si(100), optinės nuotraukos. Bandinių kaitinimo temp. – 600 °C, auginimo laikas – 10 min., Co pasluoksnio storis: 5 band. – 30 nm, 6 band. – 40 nm (didinimas 1500x)

Iš paviršiaus optinių nuotraukų matome, kad po tiesioginės sintezės tankesnės struktūros stebimos po H₂ plazmos ėsdinimo, tai gali būti dėl nuėsdinto viršutinio grafeno sluoksnio ir matomų ryškesių kobalto struktūrų. Po HNO₃ cheminio ėsdinimo 1 ir 3 bandiniuose (su 30 nm Co pasluoksniu), matoma šviesesnė danga ir mažiau tanki sluoksnių struktūra. Panašu, kad Co pasluoksnis galėjo būti labiausiai nuėsdintas 1 bandinyje, kur anglies sluoksnio auginimo laikas buvo 15 min. ir naudotas plonesnis (30 nm) Co pasluoksnis. Storesnis – 40 nm Co pasluoksnis, panašu, nėra nuėsdintas 2 ir 4 bandiniuose, taip pat ir 3, kur buvo mažesnis (10 min) anglies sluoksnio auginimo laikas. Tai gali būti todėl, kad čia, pagal Raman'o sklaidos duomenis, viršutinis susiformavęs grafeno sluoksnis buvo storesnis I_{2D}/I_G=0,55 (3 bandinyje), I_{2D}/I_G=0,65 (1 bandinyje). Nei ėsdinimas H₂ plazma, nei HNO₃, Co visiškai nepašalina.

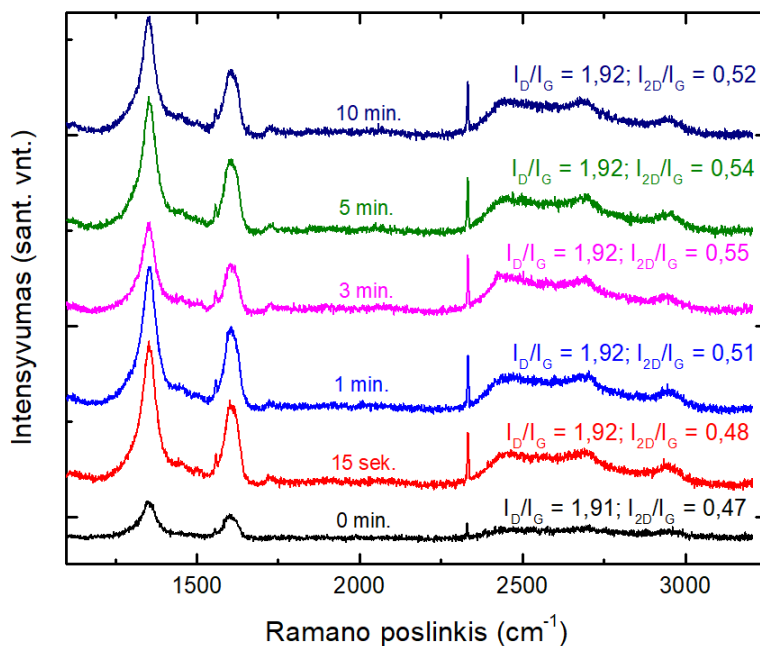
Po HNO₃ cheminio ėsdinimo taip pat matomi defektai (1, 3, 4 ir 6 bandiniuose), iš kurių galima spręsti, kad HNO₃ ne tik ėsdina Co pasluoksnį, bet taip pat pažeidžia grafeno sluoksnį.

Kadangi tiesioginės jonpluoštės grafeno sintezės metu kobalto pasluoksnio pašalinimui buvo naudota HNO₃ rūgštis, kuri gali būti naudojama ir grafeno cheminiam legiravimui [86], buvo nuspręsta atlikti tyrimus, kurie padėtų nustatyti ar kobalto pasluoksnio ėsdinimas galėtų taip pat ir legiruoti grafeną. Šiam tikslui pasiekti, grafenas buvo sintezuotas tiesioginiu mikrobange plazma aktyvuoto cheminio nusodinimo iš garų fazės būdu ir atliekami cheminio legiravimo tyrimai.

3.3. Tiesioginės mikrobange plazma aktyvuotos sintezės Raman'o spektroskopijos tyrimai

Iš gautų Raman'o sklaidos spektrų (žr. 28 pav.), galima matyti, kad grafeno mikrobange plazma aktyvuotas cheminis nusodinimas iš garų fazės ant Si(100) buvo sėkmingas. Spektrams po sintezės (0 min) ir po atitinkamo HNO₃ poveikio laiko (15 sek., 1 min, 3 min, 5 min ir 10 min), yra matomos grafenui būdingos G ir 2D smailės. Taip pat su defektais susijusios D, D+D' ir D+D' smailės. Intensyvumų santykiai I_D/I_G visuose bandiniuose svyruoja nuo ~1,91 iki ~1,92 ir I_{2D}/I_G nuo ~0,47 iki

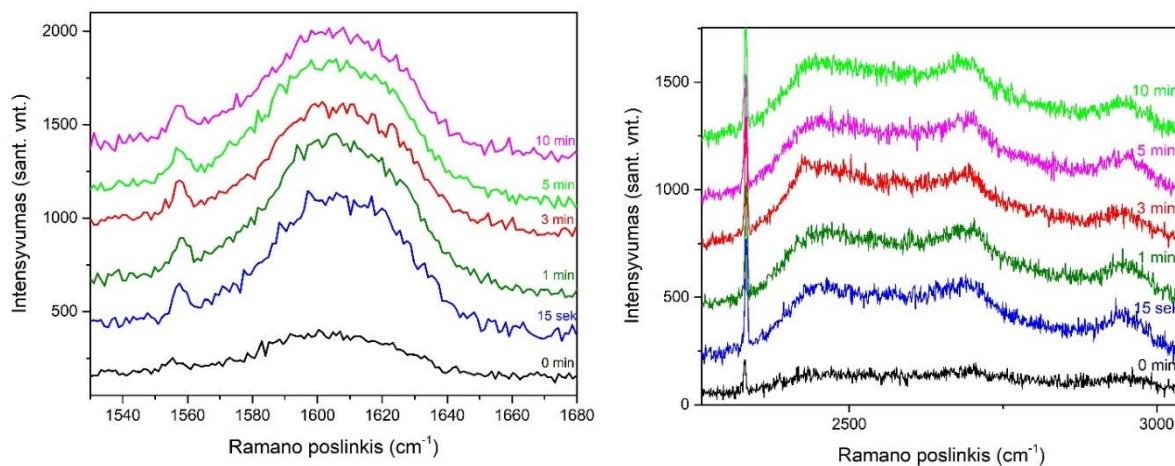
~0,55, iš ko galima spręsti, kad HNO₃ cheminis legiravimas šiems bandiniams nėra destruktivus metodus.



28 pav. Grafeno Raman'o sklaidos spektrai po cheminio legiravimo HNO₃ (0–10) min

Pagrindiniai parametrai iš kurių yra nustatomas legiravimo lygis ir tipas yra G ir 2D smailių padėtys, intensyvumai ir FWHM. G smailės padėties padidėjimas ir FWHM mažėjimas gali būti naudojamas legiravimui identifikuoti [87]. Verta paminėti, kad G smailės padėties poslinkis į didesnių bangų pusę įvyksta legiravimo metu su elektronais. Norint atskirti legiravimo tipą, reikia atsižvelgti į 2D smailę. p tipo legiravimas lemia 2D smailės intensyvumo padidėjimą, o n tipo legiravimas – 2D padėties poslinkį į mažesnių bangos skaičių pusę [80].

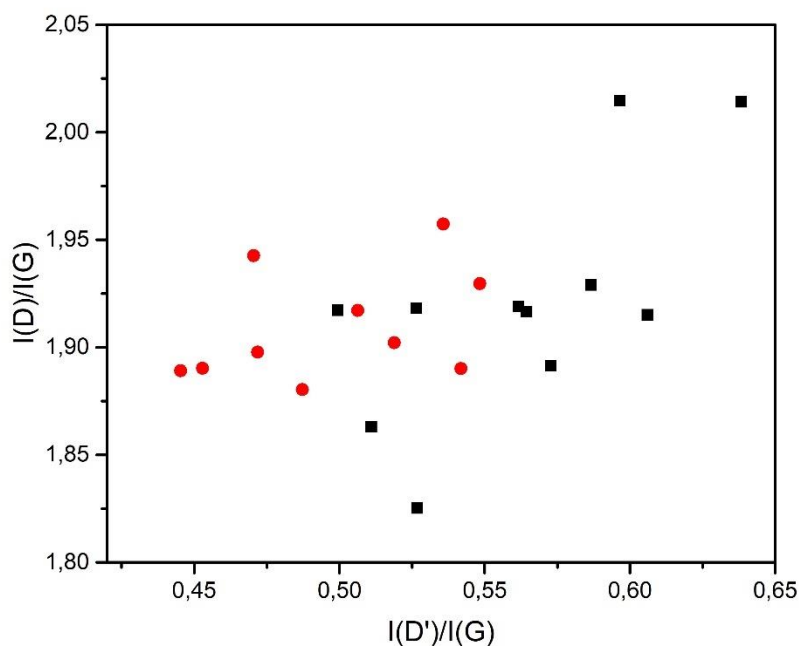
29 paveiksle pateikti G ir 2D smailių Raman'o sklaidos spektrai.



29 pav. G (kairėje) ir 2D (dešinėje) smailių Raman'o sklaidos spektrai

Dažniausiai G smailės intensyvumo didėjimas siejamas su padidėjusiais sluoksnių skaičiais (daugiau sp^2 jungčių su anglies atomais). Tačiau tokiu atveju turėtų būti matomas ir G smailės padėties poslinkis į mažesnių bangos skaičių pusę.

Mikrobange plazma aktyvuoto cheminio nusodinimo iš garų fazės palyginimui su jonpluoštės sintezės metodu, buvo išanalizuoti I_D/I_G nuo $I_{D'}/I_G$ ir apskaičiuoti $I_D/I_{D'}$. I_D/I_G nuo $I_{D'}/I_G$ rezultatai pateikti 30 paveiksle. Matome, kad I_D/I_G taip pat kaip ir jonpluoštės sintezės metu, yra proporcingas didėjančiam $I_{D'}/I_G$ intensyvumų santykiui. Tačiau šio sintezės metodo I_D/I_G reikšmės yra didesnės nei jonpluoštės sintezės, ir tai reiškia, kad šiuo metodu susidariusių defektų kiekis yra didesnis.



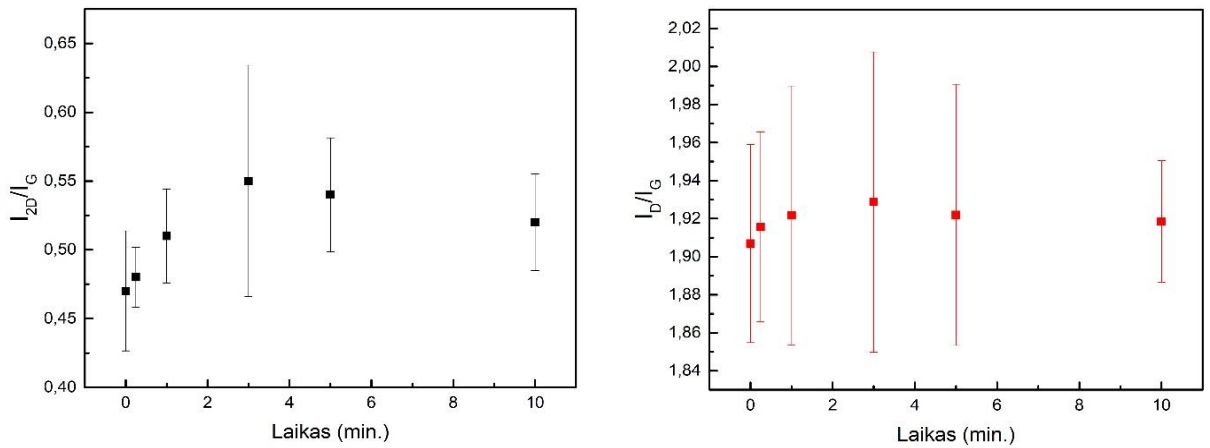
30 pav. I_D/I_G nuo $I_{D'}/I_G$, po sintezės – juoda spalva, po HNO_3 cheminio legiravimo (10 min.) – raudona spalva

$I_D/I_{D'}$ intensyvumų santykiai, po mikrobange plazma aktyvuoto cheminio nusodinimo iš garų fazės yra $\sim 3,42$, o po cheminio legiravimo HNO_3 tirpalu $\sim 3,97$. Iš šių reikšmių galime daryti prielaidą, kad mikrobange plazma aktyvuoto cheminio nusodinimo iš garų fazės taip pat kaip ir jonpluoštės sintezės metu susidarę defektai yra ribinio tipo.

3.3.1. I_D/I_G ir I_{2D}/I_G priklausomybės nuo cheminio legiravimo laiko tyrimai

Detalesnei grafeno sluoksnių ir defektų analizei, intensyvumų priklausomybės (I_D/I_G ir I_{2D}/I_G) nuo cheminio legiravimo laiko buvo pateiktos 31 pav. grafikuose.

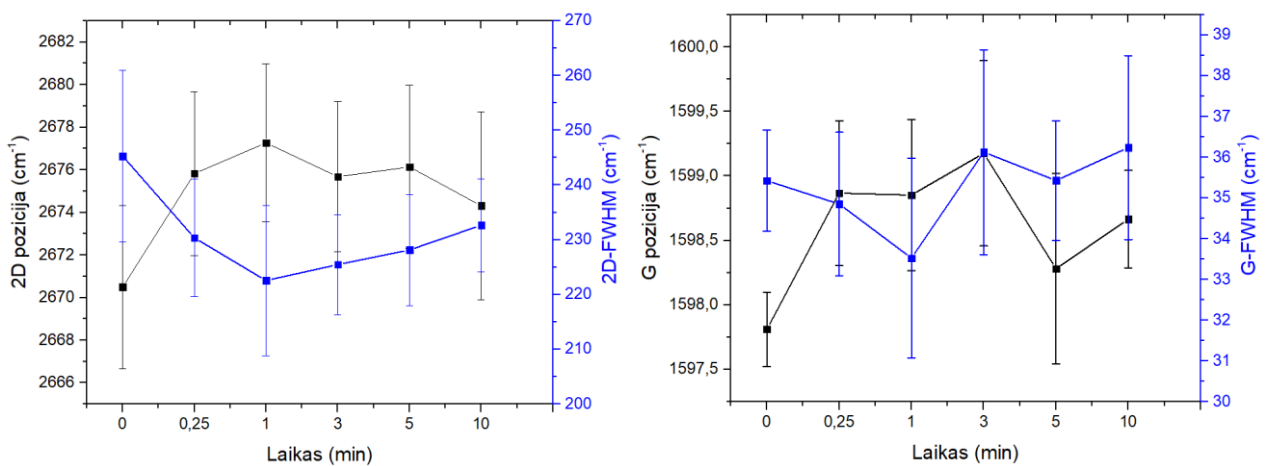
Šiuo atveju, didėjant cheminio legiravimo laikui, matomas I_{2D}/I_G intensyvumų santykių didėjimas. Tačiau jis negali būti dėl mažėjančio sluoksnių skaičiaus, nes tokiu atveju turėtų matytis ir 2D smailės pozicijos poslinkis į mažesnių bangos skaičių pusę. Smailių intensyvumų I_D/I_G santykiai beveik nekinta, tai rodo, kad legiravimo HNO_3 metu, defektų koncentracija nekinta.



31 pav. 2D/G ir D/G intensyvumų santykiai nuo HNO₃ legiravimo laiko

3.3.2. 2D ir G smailių padėčių ir FWHM priklausomybės tyrimai

Analizuojant 2D ir G smailių padėtis ir FWHM, mūsų atveju (žr. 32 pav.), pastebimas 2D smailės padėties poslinkis į didesnių bangos skaičių pusę jau po 15 sek. cheminio legiravimo HNO₃ tirpalu, taip pat stebimas 2D FWHM sumažėjimas, kas parodo, galimus legiravimo požymius. Tuo tarpu, G smailės padėtis, taip pat jau po 15 sek. azoto rūgšties tirpale, pasikeičia į didesnių bangos skaičių pusę, kas yra būdinga grafeno legiravimui akceptorinėmis molekulėmis. Tačiau G smailės puspločio pokyčiai yra nežymūs. Žemiausia vertė ~34 cm⁻¹ yra pasiekama po 1 min, o po ilgesnio legiravimo laiko, atsistato į pradines reikšmes.



32 pav. Grafeno Raman'o sklaidos spektrai po cheminio legiravimo HNO₃ (0–10) min.

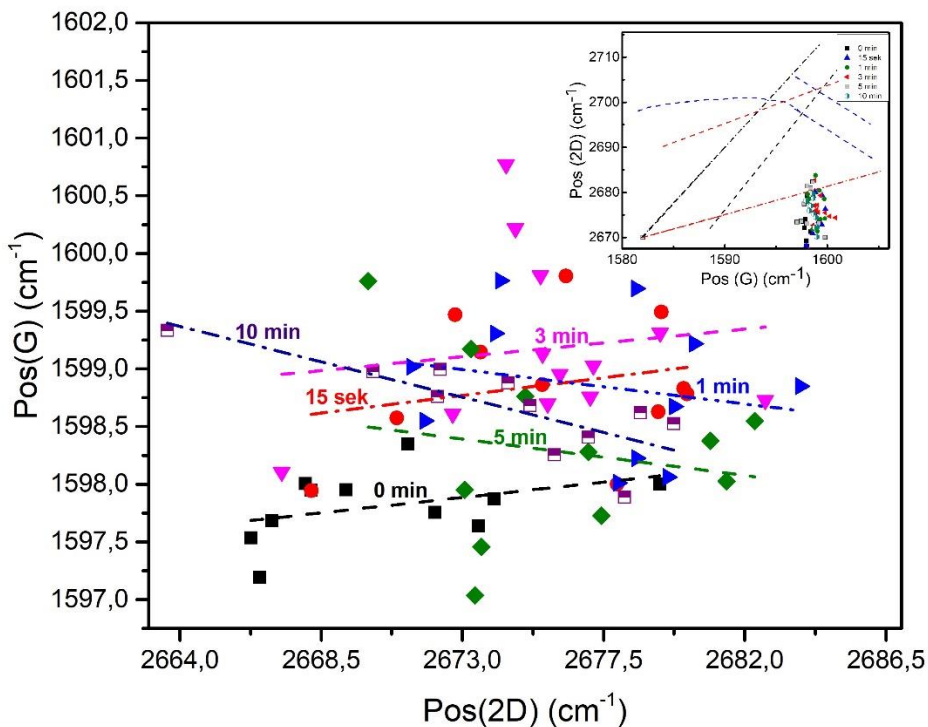
3.3.3. G ir 2D smailių padėčių įvertinimas, legiravimo tipo nustatymui

Siekiant nustatyti grafeno legiravimo tipą, buvo atlikta 2D smailių nuo G smailių padėčių priklausomybės analizė. Rezultatai buvo analizuojami pagal literatūroje pateiktus metodus [88].

Lyginant su literatūroje pateiktomis Pos(2D) nuo Pos(G) priklausomybėmis, grafenui, tiesiogiai sintezuotam ant Si(100) mikrobange plazma aktyvuoto cheminio nusodinimo iš garų fazės būdu,

nustatytas p tipo legiravimas (žr. 33 pav., 0 min). Tai yra būdinga cheminio nusodinimo iš garų fazės metu, dėl sąveikos su padėklu ar dėl iš aplinkos adsorbuotų deguonies arba vandens molekulių [89].

Jau po 15 sekundžių HNO_3 cheminio legiravimo, pastebimas Pos(2D) nuo Pos(G) priklausomybės kitimas. Didėjant legiravimo laikui, ši priklausomybė proporcingai kinta ir lyginant su literatūroje pateiktais rezultatais (žr. 33 pav. dešinėje), stiprėja n tipo legiravimas.



33 pav. 2D ir G smailių padėčių palyginimas su literatūroje [88] pateiktomis priklausomybėmis (dešinėje)

Taigi, cheminis legiravimas HNO_3 tirpalu lėmė grafeno n tipo legiravimą, kas nėra būdinga literatūroje nagrinėjamiems rezultatams, kuriuose šis metodas lemia p tipo legiravimą [86,34]. Iki šiol legiravimas azoto rūgštimi taikytas CVD būdu ant katalizinės Cu arba Ni folijos sintezuotam ir perneštam grafenui. Jame dažnai būna įvairių adsorbatų, kurie gali turėti įtakos ir tolesniam legiravimo procesui. Mūsų darbe legiruotas tiesiogiai ant Si(100) sintezuotas grafenas. Jame yra daugiau defektų, palyginus su perneštu grafenu, o vyrauja su tiesiogiai sintezuoto grafeno polikristališkumu susiję ribiniai defektai. Tad n tipo legiravimą azoto rūgštimi šiame darbe galėjo sukelti azoto piridininių arba grafitinių struktūrų susidarymas grafeno defektų ar kraštų srityse [90].

Išvados

1. Darbe buvo nagrinėjami tiesioginės kobalto pasluoksniu aktyvuotos jonpluoštės sintezės parametrų įtaka grafeno sluoksnių ant Si(100) struktūrai ir savybėms. Remiantis Raman'o sklaidos spektroskopijos rezultatais, buvo nustatyta kad visuose bandiniuose susiformavęs grafenas yra daugiasluoksnis. I_{2D}/I_G reikšmės svyruoja nuo 0,38 iki 0,73 ant kobalto sintezuotam grafenui ir nuo 0,30 iki 0,76 po H_2 plazmos ir cheminių ėsdinimų. Buvo nustatyta, kad grafeno sintezei yra palankesnis dviejų pakopų auginimas kai anglies sluoksniai auginami $400\text{ }^\circ\text{C}$ ir vėliau kaitinami $600\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, taip susiformuoja mažiau grafeno sluoksnių ir defektų. Taip pat buvo pastebėta, kad optimalus kobalto pasluoksniu storis yra 30 nm, nes naudojant plonesnius, dangoje formuojasi daugiau defektų, o storesnius yra sudėtingiau pašalinti ėsdinimo metu. Optimaliausias laikas dangų formavimui yra 15 min. Darbo metu pavyko rasti tinkamesnius parametrus grafeno sintezei ant kobalto pasluoksniu paviršiaus, tačiau kobalto pasluoksniu ėsdinimas bandinyje sukėlė naujų defektų atsiradimą.
2. Kobaltu aktyvuotos jonpluoštės grafeno sintezės metu susiformavusių defektų kiekis yra mažesnis ($I_D/I_G = 1,03$), palyginus su mikrobange plazma aktyvuoto cheminio nusodinimo iš garų fazės būdu ($I_D/I_G = 1,92$). Abiejų sintezės metodų metu vyrauja ribiniai defektai.
3. Mikrobange plazma aktyvuotos cheminio nusodinimo iš garų fazės sintezės būdu sintezuoti grafeno bandiniai buvo tirti iš karto po užauginimo ir po cheminio legiravimo $HNO_3:H_2O$ (3:1) tirpalu. Buvo pastebėta, kad cheminis legiravimas azoto rūgštimi yra nedestruktyvus. Net po 10 min cheminio legiravimo I_D/I_G beveik nepakito (1,91–1,92). Bandiniuose buvo pastebimi I_{2D}/I_G didėjimas, 2D smailės FWHM mažėjimas ir G smailės padėties poslinkis į didesnių bangos skaičių pusę. Tokie rezultatai gali būti siejami su grafeno sluoksnių skaičiaus mažėjimu arba legiravimu.
4. Lyginant su literatūroje pateiktomis 2D nuo G padėčių priklausomybėmis, nustatyta, kad grafenui po tiesioginės sintezės yra būdingas p tipo legiravimas. Po cheminio legiravimo, stebimas grafeno bandinio laidumo tipo kitimas nuo p į n tipą. Didžiausias padėčių pokytis matomas po 10 min cheminio legiravimo. Literatūroje cheminis legiravimas HNO_3 dažniausiai lemia p tipo legiravimą. Šiuo atveju HNO_3 poveikis, panašus, lėmė legiravimą elektronais (n tipo legiravimą). Tokį legiravimą gali sukelti azoto piridininių arba grafitinių struktūrų susidarymas grafeno defektų ar kraštų srityse.

Padėka

Pirmiausia norėčiau padėkoti baigiamojo magistro projekto vadovui dr. Šarūnui Meškiniui už patarimus atliekant tyrimus ir rašant baigiamąjį darbą. Taip pat norėčiau padėkoti mokslo darbuotojams: Andriui Vasiliauskui, už pagalbą atliekant tyrimus, Vitoldui Kopustinskui ir Rimantui Gudaičiui už šiame darbe naudotą bandinių sintezę.

Dalis magistro baigiamojo projekto duomenų buvo pristatyti žodiniame pranešime studentų mokslinėje konferencijoje, todėl esu labai dėkinga darbo vadovui dr. Šarūnui Meškiniui už galimybę dalyvauti ir pagalbą pasiruošiant pranešimui. Cheminio legiravimo įtaka tiesiogiai ant Si(100) sintezuoto grafeno struktūrai ir savybėms. STUDENTŲ MOKSLINĖ KONFERENCIJA 2021, 05-11, 2021.

Literatūros sąrašas

- [1] POLMAN, A., KNIGHT, M., GARNETT, C. E., EHRLER, B. ir W. C. SINKE. Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges. *American Association for the Advancement of Science*. 2016, 6283(352), 307–318. ISSN 10959203.
- [2] ZAHEDI, A. Solar photovoltaic (PV) energy; latest developments in the building integrated and hybrid PV systems. *Renew. Energy*. 2006, 31(5), 711–718, ISSN 09601481.
- [3] PANG, S., HERNANDEZ, Y., FENG, X. ir K. MÜLLEN. Graphene as transparent electrode material for organic electronics. *Adv. Mater.* 2011, 23(25), 2779–2795, ISSN 09359648.
- [4] CANDELISE, C., SPIERS, J. F. ir R. J. K. GROSS. Materials availability for thin film (TF) PV technologies development: A real concern? *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2011, 15(9), 4972–4981, ISSN 13640321.
- [5] WANG, L. ir kt. 2D Photovoltaic Devices: Progress and Prospects. *Small Methods*. 2018, 2(3), 1–20, ISSN 2366-9608.
- [6] BOEHM, R. D., JIN, C. ir R. J. NARAYAN. Carbon and Diamond. *Comprehensive Biomaterials II*. 2017, 1, 145–164, ISSN 9780081006917.
- [7] CHOI, W. ir kt. Tailoring the Physical Properties of Graphene. Iš: CHOI, W. ir J. LEE. *Graphene*. CRC Press, 2018, pp. 16–41. ISBN 9780429105463.
- [8] ROSLI, N. N., IBRAHIM, M. A., AHMAD LUDIN, N., MAT TERIDI, M. A. ir K. SOPHIAN. A review of graphene based transparent conducting films for use in solar photovoltaic applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2019, 99, 83–99, ISSN 18790690.
- [9] CUI, T. ir kt. Enhanced efficiency of graphene/silicon heterojunction solar cells by molecular doping. *J. Mater. Chem.* 2013, 1 (18), 5736–5740, ISSN 20507496.
- [10] HUANG, K., YU, X., CONG, J. ir D. YANG. Progress of Graphene–Silicon Heterojunction Photovoltaic Devices. *Adv. Mater. Interfaces*. 2018, 5(24), 1–14, ISSN 21967350.
- [11] BHOPAL, M. F., LEE, D. W., REHMAN, A. U. ir S. H. LEE. Past and future of graphene/silicon heterojunction solar cells: A review. *J. Mater. Chem. C*. 2017, 5(41), 10701–10714, ISSN 20507526.
- [12] SAEED, M., ALSHAMMARI, Y. , MAJEED, S. A. ir E. AL-NASRALLAH. Chemical Vapour Deposition of Graphene—Synthesis, Characterisation, and Applications: A Review. *Molecules*. 2020, 25(17), 2020, ISSN 14203049.
- [13] GUDAITIS, R., LAZAUSKAS, A., JANKAUSKAS, Š. ir Š. MEŠKINIS. Catalyst-less and transfer-less synthesis of graphene on Si(100) using direct microwave plasma enhanced chemical vapor deposition and protective enclosures. *Materials (Basel)*. 2020, 13(24), 1–16, 2020, ISSN 19961944.
- [14] SU, C. Y. ir kt. Direct formation of wafer scale graphene thin layers on insulating substrates by chemical vapor deposition. *Nano Lett.* 2011, 11(9), 3612–3616, ISSN 15306984.
- [15] Sharon, M., Shinohara, H. ir A. Tiwari. *Graphene : An Introduction to the Fundamentals and Industrial Applications*. Weinheim, 2015. ISBN 9781118842577.
- [16] *Properties and Characteristics of Graphite*. Billerica: *Specialty Materials*, 2013. ISBN 9780760768587.
- [17] C. S. R. ir J. L. DATTARAY. *Fundamentals and Sensing Applications of 2D Materials*. 2019. ISBN 978-0-08-102577-2.
- [18] GARG, R., DUTTA, N. ir N. CHOUDHURY. Work Function Engineering of Graphene. *Nanomaterials*. 2014, 4(2), 267–300, ISSN 2079-4991.
- [19] RUDRAPATI, R. Graphene: Fabrication Methods, Properties, and Applications in Modern Industries. Iš: AMEEN, S., AKHTAR, M. S. ir H. SHIN. *Graphene Production and Application*. London: IntechOpen, 2020, pp. 1-14. ISBN 978-1-83880-192-2.
- [20] ZHEN, Z. ir H. ZHU. *Structure and properties of graphene*. Elsevier Inc., 2017. ISBN 9780128126516.
- [21] CASTRO NETO, A. H., GUINEA, F., PERES, N. M. R., NOVOSELOV, K. S. ir A. K. GEIM. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* 2009, 81(1), 109–162, ISSN 00346861.

- [22] GHANY, N. A. A., ELSHERIF, S. A. ir H. T. HANDAL. Revolution of Graphene for different applications: State-of-the-art. *Surfaces and Interfaces*. 2017, 9, 93–106, ISSN 24680230.
- [23] MATTEI, T. A. ir A. A. REHMAN. Technological developments and future perspectives on graphene-based metamaterials: A primer for neurosurgeons. *Neurosurgery*. 2014, 74(5), ISSN0148396X.
- [24] WILSON, M. Electrons in atomically thin carbon sheets behave like massless particles. *Phys. Today*. 2006, 59(1), 21–23, ISSN00319228.
- [25] ECKMANN, A. ir kt. Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy. *Nano Lett.* 2012, 12(8), 3925–3930, ISSN 15306984.
- [26] VICARELLI, L., HEEREMA, S. J., DEKKER, C. ir H. W. ZANDBERGEN. Controlling defects in graphene for optimizing the electrical properties of graphene nanodevices. *ACS Nano*. 2015, 9(4), 3428–3435, ISSN 1936086X.
- [27] WANG, H. ir kt. Doping Monolayer Graphene with Single Atom Substitutions. *Nano Letters*. 2011, 12(1), 141–144. 1530-6992, ISSN 15306984.
- [28] ENOKI, T., FUJII, S. ir K. TAKAI. Zigzag and armchair edges in graphene. *Carbon*. 2012, 50(9), 3141–3145, ISSN 00086223.
- [29] BANHART, F., KOTAKOSKI, J. ir A. V. KRASHENINNIKOV. Structural Defects in Graphene. *ACS Nano*. 2010, 5(1), 26–41, ISSN 9780081020531.
- [30] LAHIRI, J., ir kt. An extended defect in graphene as a metallic wire. *Nature Nanotechnology*. 2010, 5(5), 326–329. 1748-3395, ISSN 17483395.
- [31] TSEN, A. W., ir kt. Tailoring Electrical Transport Across Grain Boundaries in Polycrystalline Graphene. *Science*. 2012, 336(6085), 1143–1146, ISSN 10959203.
- [32] CORAUX, J., ir kt. Structural Coherency of Graphene on Ir(111). *Nano Letters*. 2008, 8(2), 565–570. 1530-6992, ISSN 15306984.
- [33] LEE, H., Keewook P. ir I. S. KIM. A review of doping modulation in graphene. *Synthetic Metals*. 2018, 244, 36–47. 0379-6779 ISSN 03796779.
- [34] BAUTISTA-FLORES, C., SATO-BERRÚ, R. Y. ir D. MENDOZA. Doping Graphene by Chemical Treatments Using Acid and Basic Substances. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*. 2015, 03(10), 17–21. 2327-6053, ISSN 2327-6045.
- [35] ZAN, R., RAMASSE, Q. M., JALIL, R. ir U. BANGIRT. Atomic Structure of Graphene and h-BN Layers and Their Interactions with Metals. *Adv. Graphene Sci*. 2013, 32,137–144, ISSN 9781626239777.
- [36] ULLAH, S., ir kt. Advances and Trends in Chemically Doped Graphene. *Advanced Materials Interfaces*. 2020, 7(24), 2000999. 2196-7350, ISSN 2196-7350.
- [37] ZHANG, Y., ir kt. Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene. *Nature*. 2009, 459(7248), 820–823. 1476-4687, ISSN 00280836.
- [38] GAO, H., ir kt. Band Gap Tuning of Hydrogenated Graphene: H Coverage and Configuration Dependence. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011, 115(8), 3236–3242. 1932-7455, ISSN 19327447.
- [39] GOVINDARAJ, A., ir C. N. R. RAO. Doping of Graphene by Nitrogen, Boron, and Other Elements. In: *Functionalization of Graphene*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 2014, 283–358, ISSN 9783527672790.
- [40] SARAPUU, A., ir kt. Electrocatalysis of oxygen reduction on heteroatom-doped nanocarbons and transition metal–nitrogen–carbon catalysts for alkaline membrane fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A*. 2018, 6(3), 776–804, ISSN 2050-7496.
- [41] LIU, H., LIU, Y. ir D. ZHU. Chemical doping of graphene. *J. Mater. Chem*. 2011, 21(10), 3335–3345. ISSN 1364-5501.
- [42] ŠTARAS, Stanislovas. *Puslaidininkinės ir funkcinės elektronikos įtaisai*. Vilnius: VGTU leidykla Technika, 2005. ISBN 9789986058793.
- [43] CHAE, S., ir kt. p-Type Doping of Graphene with Cationic Nitrogen. *ACS Applied Nano Materials*. 2019, 2(3), 1350–1355. ISSN 2574-0970.
- [44] XU, Y., ir kt. Liquid-Phase Exfoliation of Graphene: An Overview on Exfoliation Media,

- Techniques, and Challenges. *Nanomaterials*. 2018, 8(11), 942. ISSN 2079-4991.
- [45] BHUYAN, M. S. A. ir kt. Synthesis of graphene. *Int. Nano Lett.* 2016, 6(2), 65–83, ISSN 2008-9295.
- [46] LIM, J. Y., ir kt. Recent trends in the synthesis of graphene and graphene oxide based nanomaterials for removal of heavy metals — A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2018, 66, 29–44, ISSN 1226-086X.
- [47] DAS, C. ir W. CHOI. *Graphene: Synthesis and Applications*. 2020.
- [48] AGRAWAL, A., ir G. YI. Sample pretreatment with graphene materials. *Analytical Applications of Graphene for Comprehensive Analytical Chemistry*. 2020, 21–47, ISSN 9780323853712.
- [49] AMIRI, A., ir kt. A review on liquid-phase exfoliation for scalable production of pure graphene, wrinkled, crumpled and functionalized graphene and challenges. *FlatChem*. 2018, 8, 40–71. ISSN 2452-2627.
- [50] CHUGH, S., ir kt. Comparison of graphene growth on arbitrary non-catalytic substrates using low-temperature PECVD. *Carbon*. 2015, 93, 393–399. ISSN 0008-6223.
- [51] SEAH, C., CHAI, S. ir A. R. MOHAMED. Mechanisms of graphene growth by chemical vapour deposition on transition metals. *Carbon*. 2014, 70, 1–21. ISSN 0008-6223.
- [52] EDWARDS, R. S., ir K. S. COLEMAN. Graphene Film Growth on Polycrystalline Metals. *Accounts of Chemical Research*. 2012, 46(1), 23–30, ISSN 1520-4898.
- [53] HABIB, M. R., LIANG, T., YU, X. ir X. PI. A review of theoretical study of graphene chemical vapor deposition synthesis on metals : nucleation , growth , and the role of hydrogen and oxygen. *Reports on Progress in Physics*. 2018, 81(29), 1–29, ISSN 1361-6633.
- [54] GUO, Liangchao, ir kt. Direct formation of wafer-scale single-layer graphene films on the rough surface substrate by PECVD. *Carbon*. 2018, 129, 456–461, ISSN 0008-6223.
- [55] KHAN, Afzal, ir kt. Direct CVD Growth of Graphene on Technologically Important Dielectric and Semiconducting Substrates. *Advanced Science*. 2018, 5(11), 1800050, ISSN 2198-3844.
- [56] SU, Ching-Yuan, ir kt. Direct Formation of Wafer Scale Graphene Thin Layers on Insulating Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters*. 2011, 11(9), 3612–3616. ISSN 1530-6992.
- [57] LIU, Bingzhi, ir kt. Oxygen-assisted direct growth of large-domain and high-quality graphene on glass targeting advanced optical filter applications. *Nano Research*. 2020, 14(1), 260–267, ISSN 1998-0000.
- [58] CHEN, Jianyi, ir kt. Near-Equilibrium Chemical Vapor Deposition of High-Quality Single-Crystal Graphene Directly on Various Dielectric Substrates. *Advanced Materials*. 2013, 26(9), 1348–1353, ISSN 0935-9648.
- [59] ZHAO, Jing, ir kt. Ultra-sensitive strain sensors based on piezoresistive nanographene films. *Applied Physics Letters*. 2012, 101(6), 063112, ISSN 1077-3118.
- [60] MAO, Shun, ir kt. Direct Growth of Vertically-oriented Graphene for Field-Effect Transistor Biosensor. *Scientific Reports*. 2013, 3(1). 2045-2322, ISSN 20452322.
- [61] MEŠKINIS, Š., GUDAITIS, R., VASILIAUSKAS, A., TAMULEVIČIUS, S. ir G. NIAURA. Multiwavelength Raman Scattering Spectroscopy Study of Graphene Synthesized on Si(100) and SiO₂ by Microwave Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition. *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*. 2019, 14(2), 1862-6270, ISSN 1900462.
- [62] SUN, Jingyu, ir kt. Direct low-temperature synthesis of graphene on various glasses by plasma-enhanced chemical vapor deposition for versatile, cost-effective electrodes. *Nano Research*. 2015, 8(11), 3496–3504, ISSN 1998-0000.
- [63] QIAN, Min, ir kt. Formation of graphene sheets through laser exfoliation of highly ordered pyrolytic graphite. *Applied Physics Letters*. 2011, 98(17), 1077-3118, ISSN 173108.
- [64] ZHAO, Guixia, ir kt. Synthesis of few-layered graphene by H₂O₂ plasma etching of graphite. *Applied Physics Letters*. 2011, 98(18), 1077-3118, ISSN 183114.
- [65] TANAKA, Hirofumi, ir kt. Method for Controlling Electrical Properties of Single-Layer Graphene Nanoribbons via Adsorbed Planar Molecular Nanoparticles. *Scientific Reports*.

- 2015, 5(1). 2045-2322, ISSN 20452322.
- [66] DAS, S., SUDHAGAR, P., KANG, Y. S. ir W. CHOI. Graphene synthesis and application for solar cells. *Journal of Materials Research*. 2014, 29(3), 299–319.
- [67] REINA, Alfonso, ir kt. Transferring and Identification of Single- and Few-Layer Graphene on Arbitrary Substrates. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008, 112(46), 17741–17744, ISSN 1932-7455.
- [68] LI, Xinming, ir kt. Graphene-On-Silicon Schottky Junction Solar Cells. *Advanced Materials*. 2010, 22(25), 2743–2748. ISSN 0935-9648.
- [69] DI BARTOLOMEO, Antonio. Graphene Schottky diodes: An experimental review of the rectifying graphene/semiconductor heterojunction. *Physics Reports*. 2016, 606, 1–58, ISSN 0370-1573.
- [70] LI, Ru, ir kt. Polymethylmethacrylate coating on aligned carbon nanotube–silicon solar cells for performance improvement. *J. Mater. Chem. A*. 2014, 2(12), 4140–4143, ISSN 2050-7496.
- [71] RADOVIC, Ljubisa R., ir kt. Graphene functionalization: Mechanism of carboxyl group formation. *Carbon*. 2018, 130, 340–349, ISSN 0008-6223.
- [72] SHI, Yumeng, ir kt. Work Function Engineering of Graphene Electrode via Chemical Doping. *ACS Nano*. 2010, 4(5), 2689–2694. ISSN 1936-086X.
- [73] XIE, Chao, ir kt. High-efficiency, air stable graphene/Si micro-hole array Schottky junction solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*. 2013, 1(48), 15348, ISSN 2050-7496.
- [74] MIAO, Xiaochang, ir kt. High Efficiency Graphene Solar Cells by Chemical Doping. *Nano Letters*. 2012, 12(6), 2745–2750, ISSN 1530-6992.
- [75] LIU, X., ir kt. High efficiency Schottky junction solar cells by co-doping of graphene with gold nanoparticles and nitric acid. *Applied Physics Letters*. 2015, 106(23), 233901, ISSN 1077-3118. [viewed 23 May 2021]. Available from: doi:10.1063/1.4922373
- [76] YAVUZ, S., ir kt. Graphene oxide as a p-dopant and an anti-reflection coating layer, in graphene/silicon solar cells. *Nanoscale*. 2016, 8(12), 6473–6478, ISSN 2040-3372.
- [77] DING, Ke, ir kt. Surface charge transfer doping induced inversion layer for high-performance graphene/silicon heterojunction solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*. 2017, 5(1), 285–291, ISSN 2050-7496.
- [78] WEI, Dacheng, ir kt. Synthesis of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and Its Electrical Properties. *Nano Letters*. 2009, 9(5), 1752–1758, ISSN 1530-6992.
- [79] LI, Xiao, ir kt. Boron Doping of Graphene for Graphene-Silicon p-n Junction Solar Cells. *Advanced Energy Materials*. 2012, 2(4), 425–429, ISSN 1614-6832.
- [80] TANG, B., GUOXIN, H. ir H. GAO. Raman Spectroscopic Characterization of Graphene. *Applied Spectroscopy Reviews*. 2010, 45(5), 369–407, ISSN 1520-569X.
- [81] CHILDRES, I., ir kt. Raman Spectroscopy of Graphene and Related Materials. *Dict. Genomics, Transcr. Proteomics*. 2015, 1–1.
- [82] KUZMANY, Hans. Phonon Structures and Raman Effect of Carbon Nanotubes and Graphene. *Carbon Nanotubes and Graphene*. 2014, 99–149, ISSN 9780080982328.
- [83] FERRARI, A. C., ir kt. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters*. 2006, 97(18), ISSN 1079-7114.
- [84] MALARD, L. M., ir kt. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*. 2009, 473(5-6), 51–87, ISSN 0370-1573.
- [85] TALLANT, D. R., ir kt. Raman Spectroscopy of Amorphous Carbon. *MRS Proceedings*. 1997, 498, ISSN 1946-4274.
- [86] D'ARSIÉ, Lorenzo, ir kt. Stable, efficient p-type doping of graphene by nitric acid. *RSC Advances*. 2016, 6(114), 113185–113192. ISSN 2046-2069.
- [87] BONG, Jae Hoon, ir kt. Facile graphene n-doping by wet chemical treatment for electronic applications. *Nanoscale*. 2014, 6(15), 8503, ISSN 2040-3372.
- [88] LEE, Ji Eun, ir kt. Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene. *Nature Communications*. 2012, 3(1), ISSN 2041-1723.
- [89] KIM, S., ir S. RYU. Thickness-dependent native strain in graphene membranes visualized by

- Raman spectroscopy. *Carbon*. 2016, 100, 283–290, ISSN 0008-6223.
- [90] LI, Xiao-Fei, ir kt. Unraveling the formation mechanism of graphitic nitrogen-doping in thermally treated graphene with ammonia. *Scientific Reports*. 2016, 6(1), ISSN 2045-2322.