

انتقال گرافن با مشخصات الکتریکی و فیزیکی مطلوب بر روی زیر لایه Si/SiO₂

مریم عباسی^۱، مهدی خواجه^۲، علیرضا عرفانیان^۳

کارشناسی ارشد برق نانو الکترونیک، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، maryamabbasi236@gmail.com

دکتر، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

دانشیار دانشکده برق، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

چکیده

انتقال گرافن از یک زیر لایه فلزی به عایق، اغلب به عنوان گام اول در ساخت ادوات گرافنی به شمار می رود. به منظور دستیابی به عملکرد مناسب این نوع از قطعات، تمیز بودن سطح و پوشش^۱ حداکثری گرافن منتقل شده امری ضروری تلقی می گردد. در این مقاله انتقال به روش تر^۲ و تاثیرات هر مرحله بر روی کیفیت گرافن انتقالی مورد بررسی قرار گرفته است؛ همچنین دلایل ایجاد حفره^۳ و آلودگی در حین فرآیند انتقال مورد مطالعه واقع شده است. در این پژوهش از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی^۴ به منظور مشاهده مورفولوژی سطحی گرافن استفاده شده است. با بهره گیری از روش ون در پاو^۵ و اندازه گیری مقاومت الکتریکی که به نوبه خود به درصد پوشش و مساحت آلودگی وابسته می باشد؛ کیفیت گرافن انتقال یافته مورد ارزیابی قرار گرفته است. نتایج حاصل به کمک طیف سنجی رامان که در آن قله های طیف، بیان گر نقص های شبکه کریستالی و غلظت آلاینش^۶ می باشد، مورد تایید واقع گردیده است. نهایتاً یک فرآیند بهینه با ۹۵٪ پوشش و مقاومت ۷۰۰±۵۰ اهم بدست آمده است.

کلیدواژه

انتقال گرافن، پوشش بالا، مساحت آلودگی، مقاومت الکتریکی

۱ coverage
۲ wet
۳ cavity
۴ Scanning Electron Microscopy
۵ Van der pauw
۶ doping

مقدمه

گرافن ماده‌ای دوبعدی است که به دلیل خواص فوق‌العاده مکانیکی، اپتیکی و الکتریکی در ساخت قطعات الکترونیکی و اپتوالکترونیکی توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۱].

در تحقیقات ابتدایی، کیفیت بالای گرافن توسط لایه‌برداری مکانیکی از گرافیت بدست آمد که مطالعات بنیادی از خواص برجسته گرافن را آسان نمود. اما این روش به دلیل سایز کم ورقه گرافنی، ایجاد ضخامت‌های متعدد از ده تا صد نانومتر و عدم سازگاری با فرآیندهای متداول برای ساخت مدارات مجتمع الکترونیکی که نیاز به گرافن با ابعاد بزرگ و کیفیت مطلوب دارد مناسب نیست [۲]. فناوری رشد تک لایه گرافنی روی زیرلایه فلزی در سال ۲۰۱۰، توسط روش لایه نشانی بخار شیمیایی^۷ توسعه یافت. روش لایه نشانی بخار شیمیایی روشی ساده، مستقیم و ارزان به منظور رشد تک لایه گرافنی یکنواخت با کیفیت بالا و در ابعاد بزرگ تا سایز بالاتر از ۳۰ اینچ برای کاربردهای صنعتی است [۳-۵]. اگرچه مقدار تحرک در ترانزیستورهای ساخته شده به روش CVD از ترانزیستورهای ساخته شده به روش لایه برداری مکانیکی کمتر است ولی می‌تواند قابل مقایسه با روش همبافته باشد و در بهترین حالت به $10^6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ هم می‌رسد [۶]. رشد گرافن همبافته^۸ روی سطح SiC روش دیگری برای تولید گرافن با ابعاد بزرگ است. کیفیت گرافن انتقالی روی ویفر SiC بسیار مطلوب است [۷]. با توجه به عایق بودن SiC، در برخی موارد بدون انتقال و به طور مستقیم می‌توان از آن استفاده کرد اما استفاده از دما و خلا بالا در این روش، هزینه بالایی خواهد داشت [۴].

اولین مرحله ضروری در تولید افزاره‌های الکترونیکی گرافنی CVD، انتقال گرافن از زیرلایه‌ی رشد یافته‌ی فلزی (مس، نیکل) بر روی زیرلایه هدف (معمولاً یک عایق) است [۸]. انتقال تک لایه گرافنی از زیرلایه رشد به زیرلایه هدف با میزان پوشش بالا، سطح تمیز و بدون آلودگی (بدون وجود باقیمانده فلزی و پلیمری) جهت عملکرد مناسب افزاره‌های الکترونیکی گرافنی اهمیت دارد [۴].

انتقال به دو روش تر و خشک^۹ طبقه بندی می‌شود. روش تر نسبت به روش خشک رایج تر است. در این روش جداسازی گرافن از زیرلایه فلزی، یا از طریق زدایش زیرلایه فلزی با زداینده مس و یا از طریق حباب‌های هیدروژن در فرآیند الکتروشیمیایی انجام می‌شود. جداسازی الکتروشیمیایی میزان باقیمانده فلزی کمتری نسبت به استفاده از زداینده برجای خواهد گذاشت [۹-۱۲]. در روش خشک، فرآیند زدایش زیرلایه مسی حذف شده و انتقال گرافن با جداسازی مستقیم گرافن از زیرلایه رشد، توسط چسب اتفاق می‌افتد. ترانزیستورهای گرافنی ساخته شده به روش انتقال خشک، به دلیل وجود باقیمانده‌ی کمتر، ولتاژ دیراک^{۱۰} نزدیک صفر و تحرک بالاتری را نسبت به روش تر نمایش می‌دهند [۱۳، ۱۴]. اما در روش تر میزان پوشش گرافن روی زیرلایه هدف در مقایسه با روش خشک بیشتر است.

انتقال گرافن به روش تر

در روش انتقال تر، از یک لایه محافظ برای گرافن، معمولاً پلی متیل متاکریلات^{۱۱} (PMMA) جهت جلوگیری از پاره شدن ورقه گرافن در حین فرآیند انتقال استفاده می‌گردد و زیرلایه فلزی زدایش می‌شود. در این روش بسیاری از پلیمرها همانند پلی کربنات که باقیمانده کمتری نسبت به PMMA بر جای می‌گذارد نیز استفاده شده است [۱۵، ۱۶]. اما اکثر منابع از PMMA استفاده نموده‌اند. در نهایت لایه محافظ بعد از انتقال به زیرلایه مورد نظر با حلال مناسب پاک می‌شود [۱۷]. مهم‌ترین مزیت این روش میزان پوشش بالای گرافن انتقالی روی زیرلایه هدف است. این روش ارزان و در دسترس است اما زمان بر و انجام درست آن به مهارت و تمرین نیاز دارد.

روش رایج انتقال تر با لایه محافظ، دارای چالش‌هایی است که این چالش‌ها در نهایت منجر به افت ویژگی‌های الکترونیکی افزاره ساخته شده از جمله جابجایی نقطه دیراک به ولتاژهای مثبت و کاهش میزان تحرک می‌شود. در طی فرآیند زدایش زیرلایه فلزی، آلودگی‌های یونی فلزی از زداینده مس یا باقیمانده‌ی فلزی از زدایش غیر کامل مس، باعث به دام افتادن این آلودگی‌ها در سطح مشترک گرافن و زیرلایه جدید خواهد

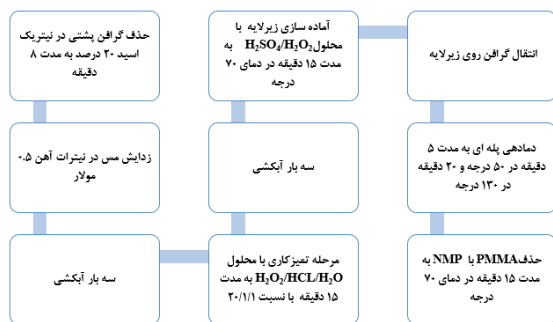
^۹ Dry transfer^{۱۰} Dirac voltage^{۱۱} Poly-Methyl Methacrylate^۷ Chemical vapor deposition
^۸ epitaxial

در نهایت با توجه به نتایج تکرار پذیر بیش از ۸۰ نمونه، میزان پوشش، مقاومت الکتریکی و نتایج رامان گرافن انتقالی با نمونه صنعتی شرکت گرافنا مقایسه شده است.

کارهای تجربی:

روند نمای انتقال

باتوجه به اینکه مراحل رشد گرافن CVD، روی کیفیت گرافن انتقالی تاثیرگذار است جهت صرف نظر از این تاثیرات روی بهینه‌سازی مراحل انتقال، از نمونه‌های رشد یافته PMMA/G/CU/G/PMMA شرکت گرافنا استفاده شد و بهینه‌سازی مراحل انتقال انجام گرفت. در این نمونه‌ها، ضخامت مس ۱۸ میکرومتر و ضخامت PMMA، ۶۰ نانومتر می‌باشد. پس از بررسی‌های انجام گرفته و بهبود هر مرحله از فرآیند انتقال، نمونه‌ها با فرآیند بهینه شده مطابق روندنمای زیر روی زیرلایه Si/SiO₂ انتقال داده شدند.



شکل ۱. روندنمای فرآیند انتقال گرافن روی زیرلایه Si/SiO₂

مشخصه‌یابی رامان

طیف سنجی رامان از نمونه‌های انتقالی و نمونه شرکت صنعتی گرافنا، در شرایط آزمایشگاه و دمای اتاق با لیزر نوع DPSS Nd:YAG (CW) با طول موج ۵۳۲ نانومتر، گرفته شد. تحلیل قله‌های D، G و 2D در ادامه توضیح داده شده است.

بحث و تحلیل

حذف گرافن زیرین^{۱۲}

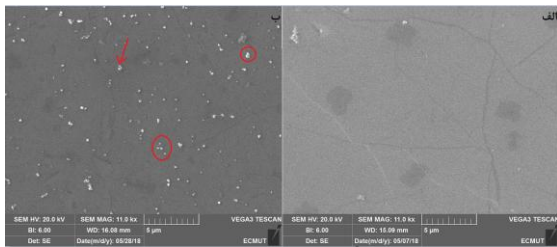
از آنجا که در فرآیند CVD، گرافن در دو طرف زیرلایه فلزی مس رشد می‌یابد بنابراین باید در فرآیند انتقال، گرافن زیرین حذف شود که این عمل توسط نیتریک اسید یا پلاسما استفاده، جهت آسیب کمتر به نمونه گرافنی بررسی شده است.

شد. این آلودگی‌ها توسط روش های تمیزکاری بعد از زدایش فلز که شامل محلولی از H₂O₂ و HCL است کمتر خواهد شد. باید توجه داشت اضافه کردن این مراحل در فرآیند انتقال باعث آسیب فیزیکی و یا شیمیایی به نمونه گرافن خواهد شد [۱۸]. استفاده از لایه محافظ در طی فرآیند انتقال باعث برجای ماندن ذرات باقیمانده بعد از حذف آن خواهد شد. این ذرات، باعث افزایش چگالی حامل‌های حفره در گرافن انتقال یافته و در نتیجه جابجایی نقطه دیراک به سمت ولتاژهای بالاتر در ترانزیستورهای گرافنی خواهد شد [۱۹]. علاوه بر موارد بالا، در مراحل حذف PMMA ورقه‌های گرافنی تمایل به پاره شدن دارند، زیرا بعد از انتقال، ورقه‌ی PMMA/GRAPHENE با زیرلایه‌ی Si/SiO₂ تماس کامل ایجاد نمی‌کند و نواحی اتصال نیافتاده تمایل به پاره شدن دارند. حفره‌ها و پارگی‌های به وجود آمده میزان پوشش گرافن انتقال یافته را کاهش می‌دهند [۹، ۱۲، ۱۹-۲۲].

در این پژوهش با توجه به داده‌های آزمایشگاهی بدست آمده به مسائل مطرح در هر مرحله از انتقال به روش تر با لایه محافظ PMMA، از جمله دلایل حذف گرافن زیرین، بهینه‌سازی مراحل تمیزکاری جهت حذف آلودگی‌های آلی و فلزی و کاهش عوامل ایجاد حفره و پارگی در گرافن انتقال یافته پرداخته شده است و در نهایت یک فرآیند بهینه ارائه شده است. جهت مشاهده مورفولوژی سطحی گرافن انتقالی شامل اطلاعاتی از آلودگی‌ها، حفره و چروک‌ها در هر کدام از فرآیندهای انتقال، از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شده است، سپس با استفاده از نرم افزار MIP4 student میزان مساحت آلودگی‌ها و درصد پوشش گرافن انتقالی محاسبه شده است. کیفیت الکتریکی گرافن انتقالی توسط اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی به روش ون در پائو انجام گرفته است و تاثیر میزان حفره و باقیمانده‌های به دام افتاده بین گرافن و زیرلایه روی مقدار مقاومت الکتریکی بیان شده است و سپس کیفیت آن از نظر میزان نقص‌های شبکه کریستالی و میزان آلایش، توسط مشخصات قله‌های طیف سنجی رامان تأیید می‌شود. در این بررسی شرایط آزمایشگاه جهت انتقال گرافن تمیز و با پوشش بالا، از جمله دمای انجام هرکدام از فرآیندها، میزان سختی آب دیونیزه و غلظت محلول‌های مورد استفاده، جهت آسیب کمتر به نمونه گرافنی بررسی شده است.

^{۱۲} Back side graphene

گرافن انتقالی شده است. بنابراین درجه سختی آب دیونیزه مورد استفاده در فرآیند انتقال، باید پایین تر از ۲/۵ زیمنس باشد.

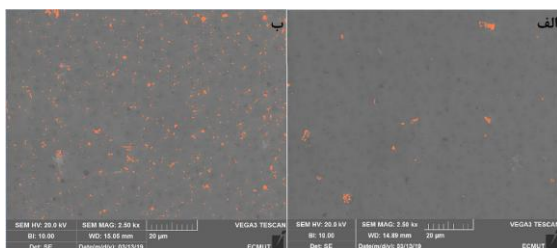


شکل ۳. الف: گرافن انتقال یافته با درجه سختی زیر ۲/۵ زیمنس
ب: ذرات کلسیم باقیمانده ناشی از آب دیونیزه با درجه سختی ۲۰ زیمنس
در گرافن انتقال یافته روی زیرلایه Si/SiO₂

تاثیر غلظت زداینده

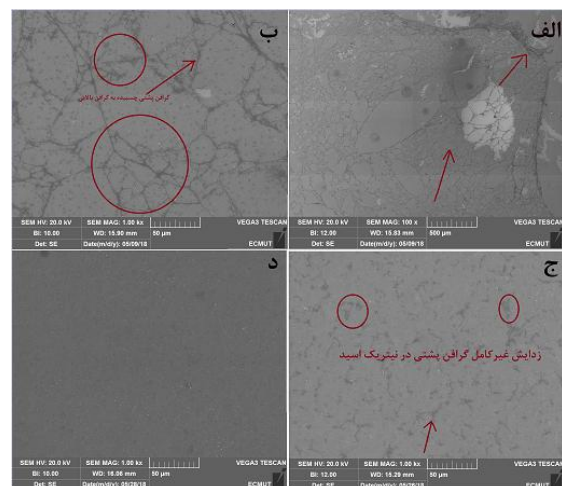
همانطور که اشاره شد در فرآیند انتقال، زدایش زیرلایه فلزی مس باعث به دام افتادن نانو ذرات اکسید آهن بین زیرلایه جدید و تک لایه گرافن می‌شود و این نانو ذرات ترجیحاً روی مکان‌هایی که گرافن چند لایه هستند جذب خواهند شد [۱۸].

کاهش غلظت زداینده اگرچه باعث طولانی شدن فرآیند زدایش زیرلایه فلزی می‌شود اما طبق تحلیل نتایج رامان بهترین کیفیت گرافن انتقال یافته با غلظت ۰/۵ مولار بدست می‌آید [۲۳]. تصاویر SEM در چند نمونه نشان می‌دهد، با کاهش غلظت زداینده، سطح گرافن انتقالی تمیزتر است. در شکل تاثیر کاهش غلظت زداینده نیترات آهن از ۲/۵ مولار به ۰/۵ مولار در کاهش آلودگی‌های گرافن انتقال یافته با نرم افزار MIP نشان داده شده است. مساحت آلودگی‌ها در نمونه الف با غلظت زداینده ۰/۵ مولار، ۳۰ میکرومتر مربع و در نمونه ب با غلظت زداینده ۲/۵ مولار، ۲۱۱ میکرومتر مربع است.



شکل ۴. نمایش تفاوت آلودگی‌ها با استفاده از نرم افزار MIP الف: آلودگی ناشی از زداینده ۰/۵ مولار ب: آلودگی ناشی از زداینده ۲/۵ مولار. نقاط نارنجی آلودگی‌های ناشی از زداینده را نشان می‌دهد.

اکسیژن انجام می‌شود [۱۹]. بدون انجام این مرحله، در بعضی از نمونه‌ها مطابق شکل الف و ب، به طور تصادفی در هنگام زدایش مس، گرافن زیرین به گرافن بالایی می‌چسبد. با قرار گیری نمونه‌ها به مدت ۸ دقیقه در نیتریک اسید ۲۰ درصد (5ml H₂O+2ml HNO₃ 69%) در دمای اتاق، گرافن زیرین به طور کامل از بین رفته و اثری از چسبیدن گرافن زیرین جمع شده روی گرافن بالایی مشاهده نشد. از آنجا که دما روی نرخ زدایش گرافن زیرین در نیتریک اسید تاثیر گذار است و نیتریک اسید زداینده مس هم محسوب می‌شود بنابراین با توجه به ضخامت اندک مس (۲۵ میکرومتر)، مدت زمان بالای قرارگیری در نیتریک اسید موجب زدایش مس و در نتیجه زدایش گرافن بالایی خواهد شد. بنابراین زمان قرار گیری در زداینده نیتریک اسید در دمای ۲۲ درجه بین ۸ تا ۱۰ دقیقه و در دمای ۳۰ درجه ۴ دقیقه می‌باشد.



شکل ۲. الف و ب: گرافن زیرین چسبیده به گرافن بالایی، ج: زدایش غیرکامل گرافن زیرین در نیتریک اسید به مدت ۳ دقیقه د: زدایش کامل گرافن زیرین در نیتریک اسید به مدت ۸ دقیقه در دمای اتاق

تاثیر درجه سختی آب دیونیزه روی تمیزی گرافن انتقال یافته

در فرآیند انتقال، میزان سختی آب دیونیزه تاثیر به سزایی روی مقدار آلودگی و در نتیجه تمیزی گرافن انتقال یافته خواهد داشت. تصویر SEM شکل ب، ذرات سفید رنگ ۰/۵ میکرومتری ناشی از آلودگی آب دیونیزه با درجه سختی ۲۰ زیمنس را نشان می‌دهد. این آلودگی‌ها با توجه به نتایج EDX نشان‌دهنده ذرات کلسیم هستند. در شکل الف کاهش سختی آب دیونیزه به مقدار پایین تر از ۲/۵ زیمنس، باعث پاک شدن ذرات کلسیم و کاهش چشمگیر میزان آلودگی‌ها در نمونه

تغییر مراحل تمیزکاری جهت رفع آلودگی و تاثیر آن روی میزان پوشش گرافن انتقالی

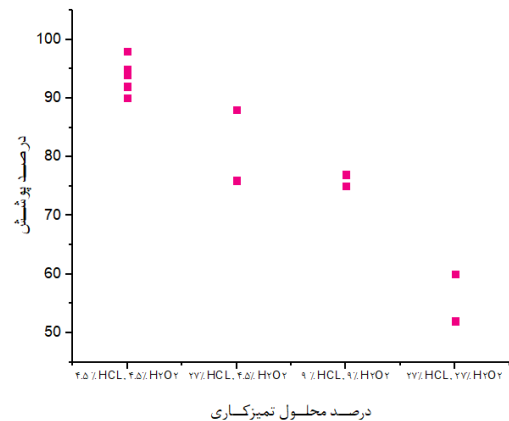
طبق مرجع [۱۹] به منظور رفع آلودگی‌های آلی همانند آلودگی‌های ناشی از مواد و محلول‌های مورد استفاده در طی فرآیند انتقال، علاوه بر مرحله تمیزکاری اول، مرحله دوم، شامل شناور کردن ورقه گرافنی در محلول $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ با نسبت ۱/۱/۲۰ به مدت ۱۵ دقیقه در دمای اتاق انجام شد. با توجه به آزاد شدن O_2 در محلول، این واکنش تهاجمی موجب ایجاد حفره در گرافن انتقالی می‌شود. در این مورد پوشش گرافن انتقال یافته حدود ۶۰ درصد کاهش می‌یابد. با توجه به انجام آزمایشات، کاهش زمان، غلظت و تغییر دمای محلول از ۲۲ تا ۵ درجه، تغییری در کاهش میزان حفره به وجود نمی‌آورد. انجام این مرحله موجب حذف آلودگی‌های آب دیونیزه و سایر آلودگی‌های آلی می‌شود اما در کاهش آلودگی ناشی از زداينده مس بی‌تاثیر است. دلایل ذکر شده موجب حذف مرحله دوم از فرآیند تمیزکاری شد.

عوامل ایجاد حفره و چروک در حین فرآیند انتقال

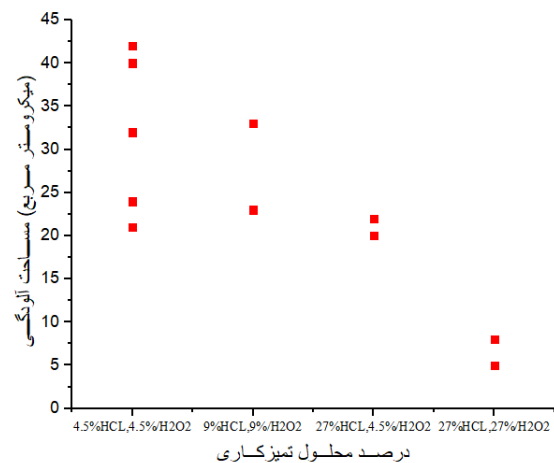
با توجه به نازک بودن لایه G/PMMA ، انجام مراحل انتقال، به دقت بالایی جهت جلوگیری از ایجاد حفره طی فرآیند، نیاز دارد. عدم چسبندگی گرافن به زیرلایه در هنگام حذف PMMA موجب ایجاد حفره و چروک می‌شود که مرحله دمادهی بعد از انتقال، نقش به‌سزایی در افزایش چسبندگی گرافن به زیرلایه و در نتیجه کاهش میزان حفره و چروک خواهد داشت. برخی از دلایل ایجاد حفره در زیر آورده شده است:

- عدم دمادهی بعد از انتقال: عدم دمادهی منجر به عدم چسبندگی خوب گرافن به زیرلایه شده و باعث ایجاد حفره‌های ۵ تا ۱۰ میکرومتری می‌شود. (شکل ب)
- دمادهی بالا بعد از انتقال: در این صورت آب در یک ناحیه زیر گرافن محبوس شده و با استرس وارد شده به آن و با بخار شدن آب به دام افتاده، معمولاً در وسط گرافن، حفره با ابعاد حدودی ۵۰۰ میکرومتر ایجاد می‌شود. (شکل ج). دمادهی پله‌ای به صورت ۵۰ درجه به مدت ۵ دقیقه و ۱۳۰ درجه به مدت ۲۰ دقیقه جهت جلوگیری از این مشکل پیشنهاد می‌شود [۲۴].

با توجه به مرجع [۱۹] از مراحل تمیزکاری RCA clean modified جهت حذف آلودگی‌های فلزی و آلودگی‌های آلی استفاده شد. مرحله اول تمیزکاری شامل شناور کردن نمونه در محلول $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCL}$ به مدت ۱۵ دقیقه برای از بین بردن یون‌های فلزی ناشی از زداينده مس به کار می‌رود. نمودار ۱، رابطه درصد محلول تمیزکاری با درصد پوشش و نمودار ۲، درصد محلول تمیزکاری با مقدار مساحت آلودگی محاسبه شده با استفاده از نرم افزار MIP را نشان می‌دهد. طبق نتایج، افزایش درصد محلول تمیزکاری با کاهش مقدار آلودگی‌های فلزی همراه است ولی از طرفی میزان پوشش را هم کاهش می‌دهد. افزایش غلظت H_2O_2 نقش موثرتری نسبت به HCL در رفع آلودگی‌ها دارد.



نمودار ۱. نمایش درصد محلول تمیزکاری اول در مقابل درصد پوشش گرافن انتقالی روی زیرلایه Si/SiO_2



نمودار ۲. نمایش درصد محلول تمیزکاری اول در مقابل مساحت آلودگی‌های گرافن انتقالی روی زیرلایه Si/SiO_2

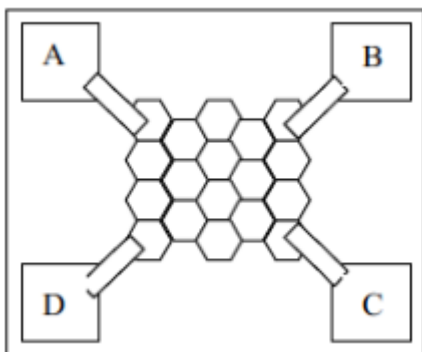
بدست آوردن مقاومت الکتریکی ورقه گرافن انتقال یافته روی زیرلایه Si/SiO₂

مقاومت الکتریکی معیاری جهت بررسی کیفیت الکتریکی گرافن انتقال یافته محسوب می‌شود. به طوری که میزان آلودگی‌ها و حفره‌ها باعث تغییر مقاومت الکتریکی گرافن انتقالی خواهد شد. با توجه به دارا بودن شرایط استفاده از روش ون در پاو در نمونه انتقالی، میانگینی از مقاومت کل ورقه گرافن بدون در نظر گرفتن مقاومت‌های تماس بدست می‌آید [۲۵]. شرکت صنعتی گرافنا از این روش جهت بدست آوردن مقاومت گرافن انتقالی استفاده کرده است.

شکل ۶ شماتیکی از اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی به روش ون در پاو را نشان می‌دهد. بدین ترتیب ابتدا V_{AB} و I_{CD} و بار دیگر V_{AD} و I_{BC} ، جهت محاسبه مقاومت‌های افقی و عمودی بدست می‌آید. سپس با استفاده از معادله ۱، مقاومت ورقه گرافن انتقالی محاسبه می‌شود [۲۶]. در نمونه‌های مربعی و متقارن، نسبت این دو مقاومت طبق معادله ۲، پارامتری جهت ارزیابی میزان همگنی نمونه محسوب می‌شود. هرچه این نسبت به یک نزدیکتر باشد یکنواختی نمونه بیشتر است [۲۷].

$$e^{-\pi R_H/R_S} + e^{-\pi R_V/R_S} = 1 \quad (1)$$

$$\frac{R_V}{R_H} \quad (2)$$

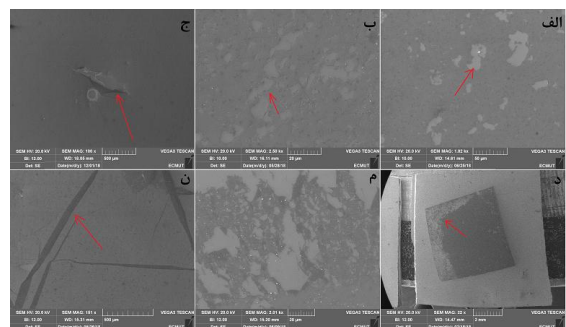


شکل ۶. شماتیکی از اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی گرافن انتقالی به روش ون در پاو با ایجاد ۴ تماس در گوشه‌ها

تاثیر حفره بر مقدار مقاومت الکتریکی

میزان حفره‌های میکرومتری ورقه گرافنی روی نتایج مقاومت الکتریکی تاثیرگذار خواهد بود. نمودار ۳ رابطه مقاومت الکتریکی با درصد پوشش در سه نمونه، شامل انتقال با فرآیند استاندارد، فرآیند استاندارد بدون مرحله دماهی و فرآیند

- از بین رفتن PMMA در حین فرآیند انتقال: استفاده از پلاسمای اکسیژن جهت حذف گرافن زیرین موجب آسیب به لبه‌های ورقه G/PMMA شده و هرچه لایه PMMA نازک تر باشد امکان آسیب پذیری آن بیشتر است. همچنین طی فرآیند انتقال، هنگام جابجایی نمونه در اثر برخورد نمونه به دیواره‌های ظرف، ممکن است PMMA آسیب ببیند (شکل د). افزایش ضخامت PMMA منجر به کاهش آسیب شده اما از طرفی بعد از حذف آن، میزان باقیمانده را افزایش می‌دهد [۲۴].
- شستشوی نمونه با آب بعد از حذف PMMA: آب کشی گرافن انتقالی روی زیرلایه با اعمال فشار آب و به دلیل کشش سطحی بالای آب باعث از بین رفتن گرافن و پارگی خواهد شد. جهت شستشوی گرافن انتقالی از IPA^{۱۳} استفاده می‌شود (شکل م).
- آب گریز بودن زیرلایه: در زیرلایه‌های آب‌گریز^{۱۴} به علت چسبندگی ضعیف گرافن به زیرلایه، هنگام حذف PMMA، گرافن همراه با PMMA جدا شده و موجب ایجاد حفره می‌شود. در درجه‌های پایین تر آب‌گریزی همانند آماده سازی زیرلایه Si/SiO₂ با IPA و استون، شکاف و چروک ایجاد می‌شود (شکل ن). جهت آبدوستی زیرلایه از محلول H₂SO₄/H₂O₂ با نسبت ۳/۱ به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۷۰ درجه استفاده شده است.



شکل ۵. تصاویر SEM از حفره‌ها و پارگی گرافن انتقال یافته روی زیرلایه Si/SiO₂: الف: حفره‌های ایجاد شده به دلیل مرحله دوم تمیزکاری ب: حفره‌های ایجاد شده به دلیل عدم دماهی ج: حفره‌های ایجاد شده به علت بالا بودن دما در هنگام خشک شدن آب بین گرافن و زیرلایه د: پارگی گوشه گرافن به علت آسیب PMMA در طول فرآیند انتقال م: پارگی شدید گرافن به علت آب کشی نمونه با آب ن: ایجاد چروک به علت آب‌گریزی زیرلایه

^{۱۳} Isopropyl Alcohol
^{۱۴} Hydrophobic

جذب می‌شوند [۲۹]. بنابراین هرچه قدر سطح گرافن تمیزتر باشد میزان آب دوستی آن بالاتر و در نتیجه جذب مولکول‌های هوا روی سطح گرافن و مقدار آلاینش گرافن نیز بیشتر خواهد بود. تمیزی سطح گرافن بر مبنای اندازه‌گیری زاویه تماس قطره آب روی سطح گرافن انتقالی [۳۹] و همچنین با توجه به کاهش زبری سطح گرافن توسط میکروسکوپ نیروی اتمی^{۱۵}، بدست می‌آید [۲۹].

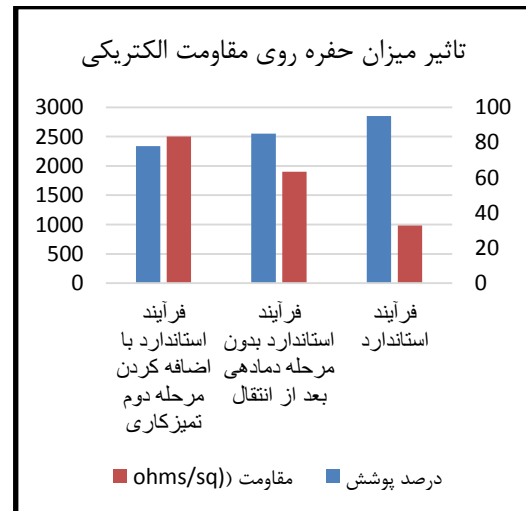
نمودار ۴ تاثیر آلودگی‌های به دام افتاده بین گرافن و زیرلایه در شرایط متفاوت، بر مقدار مقاومت را نمایش می‌دهد. با انجام مرحله اول تمیزکاری جهت رفع آلودگی‌های فلزی همانند آهن و مس، مقاومت گرافن انتقالی حدود ۷۳۰ تا ۸۶۲ اهم، درحالی‌که گرافن انتقالی بدون انجام مرحله اول تمیزکاری مقاومتی حدود ۱۳۰۰ تا ۱۴۰۰ اهم دارد. بنابراین طبق نتایج با انجام مرحله اول تمیزکاری، مقاومت حدوداً ۵۰۰ اهم کاهش می‌یابد. این نتیجه نشان دهنده‌ی تاثیر مرحله اول تمیزکاری در کاهش آلودگی‌ها و در نتیجه کاهش مقدار مقاومت است. کاهش مقدار مقاومت به دو علت می‌باشد. اولاً با انجام مراحل تمیزکاری و استفاده از محلول H₂O₂/HCL طبق مرجع [۲۸] موجب افزایش چگالی حامل‌ها و آلاینش گرافن شده است که نتیجه آن طبق معادله ۳ کاهش مقدار مقاومت می‌باشد. از طرف دیگر کاهش مقدار آلودگی‌ها که نتیجه آن کم کردن محل‌های پراکندگی است طبق مرجع [۱۸، ۳۲] باعث افزایش تحرک و کاهش مقدار مقاومت می‌شود. لازم به ذکر است جهت تاثیر عامل آلودگی‌ها، میزان پوشش در همه نمونه‌های مورد مقایسه برابر بوده است.

در معادله ۳، n چگالی حامل‌ها، μ_n مقدار تحرک حامل‌های الکترون، μ_p مقدار تحرک حامل‌های حفره و q مقدار بار الکتریکی می‌باشد.

$$R_{sh} = \frac{\rho}{t} = \frac{1}{nq\mu_n} + \frac{1}{nq\mu_p} = \text{ohms/square} \quad (3)$$

همانطور که قبلاً ذکر شد تفاوت درجه سختی آب بر افزایش میزان آلودگی آب دیونیزه تاثیرگذار است. نمونه‌های انتقالی با درجه سختی ۰/۶ زیمنس مقاومتی در حدود ۸۰۰ تا ۱۱۰۰

استاندارد با اضافه کردن مرحله دوم تمیزکاری نشان داده شده است. همانطور که ذکر شد بدون مرحله دماهی میزان حفره افزایش می‌یابد. به طوری که پوشش از ۹۵ درصد به ۸۰ درصد کاهش یافته و مقدار مقاومت از ۹۰۰ اهم به ۱۸۰۰ اهم افزایش می‌یابد. بنابراین با افزایش میزان پوشش، مقدار میانگین مقاومت الکتریکی کاهش می‌یابد.



نمودار ۳. نمایش تاثیر میزان حفره روی مقدار مقاومت الکتریکی گرافن انتقال یافته به زیرلایه Si/SiO₂

تاثیر آلودگی‌های موجود در نمونه گرافن انتقال یافته بر مقدار مقاومت الکتریکی

همانطور که ذکر شد با دو نوع آلودگی در گرافن انتقال یافته رو به رو هستیم. براساس نتایج، هر نوع آلودگی که بین گرافن و زیرلایه به دام می‌افتد همانند آلودگی‌های فلزی ناشی از زداینده و آلودگی‌های آب دیونیزه، با ایجاد محل‌های پراکندگی سبب کاهش مقدار تحرک و در نتیجه افزایش مقاومت خواهد شد. و طبق مرجع [۲۸] مراحل تمیزکاری شیمیایی جهت رفع این آلودگی‌ها موجب آلاینش سطح گرافن می‌شود. آلودگی‌های روی سطح گرافن مانند باقیمانده‌های پلیمری ناشی از لایه محافظ و جذب مولکول‌های هوا و هیدروکربن‌ها موجب افزایش چگالی حامل‌ها و در نتیجه جابجایی نقطه دیراک به سمت ولتاژهای مثبت می‌شود [۲۹-۳۱]. دماهی گرافن انتقالی در خلا، موجب رفع باقیمانده‌های پلیمری لایه محافظ و مولکول‌های آب از سطح گرافن می‌شود و در نتیجه میزان آلاینش گرافن کم خواهد شد [۲۹، ۳۲-۳۸]. اما با قرار گرفتن در شرایط محیطی، مولکول‌های هوا مجدداً روی سطح گرافن تمیز،

^{۱۵} Atomic force microscopy

نسبت به نمونه انتقالی ما میزان آب دوستی بالاتر و سطح تمیزی بیشتری دارد. بنابراین میزان جذب مولکول‌های هوا روی نمونه گرافنا بیشتر است. در نتیجه مقدار چگالی حامل‌ها بیشتر و مقاومت الکتریکی کمتری دارد.

جهت تأیید کیفیت گرافن انتقالی از نظر میزان نقص‌های شبکه کریستالی و میزان آلاینش از مشخصات قله‌های طیف سنجی رامان استفاده شد [۴۱].

جهت مقایسه میزان آلاینش، هر دو نمونه تحت شرایط و محیط آزمایشگاه، در زمان برابر قرار داده شدند و سپس طیف سنجی رامان انجام گرفت. جدول ۲ نتایج رامان گرافن انتقالی را با نمونه شرکت گرافنا در شرایط برابر آزمایشگاهی مقایسه می‌کند.

جدول ۲: مقایسه موقعیت قله‌ها و نسبت I_{2D}/I_G و I_D/I_G ورقه گرافن انتقالی ما

با گرافن صنعتی شرکت گرافنا

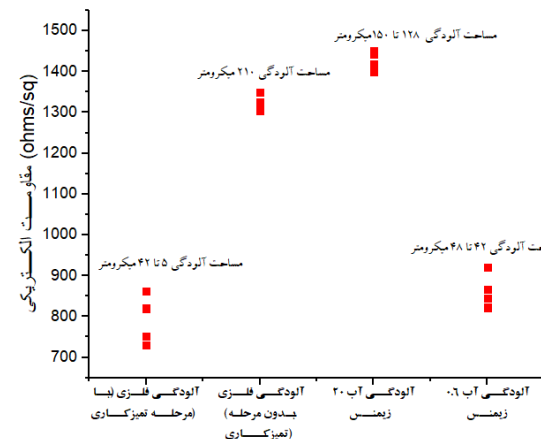
نمونه	Pick 2D cm ⁻¹	Pick D cm ⁻¹	Pick G cm ⁻¹	I_D/I_G	I_{2D}/I_G
گرافن انتقالی	۲۶۸۶	۱۳۴۰	۱۵۹۵	۰/۱۹	۲/۳
شرکت گرافنا	۲۶۹۶	۱۳۴۵	۱۶۰۰	۰/۰۸	۱/۴۱

طبق نتایج تحلیل قله‌های رامان در مرجع [۴۱]، جابه‌جایی موقعیت قله‌های 2D و G به فرکانس‌های بالاتر در نمونه شرکت گرافنا و نسبت کمتر مقدار I_{2D}/I_G نشان‌دهنده‌ی افزایش چگالی حامل‌های حفره در نمونه گرافنا نسبت به نمونه انتقالی ما است. اما با توجه به مقدار I_D/I_G ، میزان نقص در نمونه گرافن انتقالی ما بیشتر است. پس در مجموع بالاتر بودن مقاومت گرافن انتقالی نسبت به نمونه گرافنا با توجه به پوشش برابر، به دو دلیل می‌باشد. اولاً گرافن انتقالی ما به دلیل بالاتر بودن مقدار I_{2D}/I_G ، آلاینش کمتری نسبت به نمونه گرافنا دارد که این به دلیل جذب بیشتر مولکول‌های هوا روی سطح تمیزتر نمونه گرافنا نسبت داده می‌شود و ثانیاً با توجه به مقدار نسبت I_D/I_G میزان نقص‌های نمونه گرافن انتقالی ما بیشتر است و این امر موجب افزایش مقاومت می‌شود. بنابراین در نمونه انتقالی ما کاهش میزان آلاینش پارامتر مطلوب اما افزایش میزان نقص‌ها پارامتر غیرمطلوبی نسبت به نمونه گرافنا است.

نتیجه گیری

مراحل انتقالی روش تر با لایه محافظ بررسی و بهینه شد. طبق نتایج، با انجام مرحله اول تمیزکاری بسیاری از باقیمانده‌های

اهم دارند در حالی که با درجه سختی آب دیونیزه ۲۰ زیمنس، مقاومتی بین ۱۳۸۰ تا ۱۴۵۰ اهم خواهند داشت. از آنجا که جنس این آلودگی‌ها کلسیم است. بنابراین موجب جذب بارهای منفی روی سطح گرافن می‌شود. پس اندکی آلاینش حفره ذاتی گرافن را جبران می‌کند و باعث جابجایی نقطه دیراک از ولتاژهای مثبت به طرف ولتاژهای منفی می‌شود. پس مقدار مقاومت افزایش می‌یابد که با حذف این ذرات، چگالی حامل‌های حفره ذاتی سبب کاهش مقاومت می‌شود.



نمودار ۴. نمایش میزان تاثیر آلودگی‌ها بر اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی ورقه گرافن انتقال یافته روی زیرلایه Si/SiO₂

مقایسه ویژگی‌های گرافن انتقالی با نمونه شرکت صنعتی گرافنا:

در جدول ۱، درصد پوشش و مقاومت الکتریکی ورقه گرافن انتقالی با نمونه صنعتی شرکت گرافنا مقایسه شده است. با وجود پوشش برابر، اما مقدار مقاومت نمونه گرافن انتقالی ما بیشتر است. که تحلیل این مطلب در ادامه توضیح داده شده است.

جدول ۱. مقایسه درصد پوشش و مقاومت الکتریکی ورقه گرافن انتقالی ما با

نمونه صنعتی شرکت گرافنا

ویژگی گرافن انتقالی	نمونه دانشگاه صنعتی مالک اشتر	نمونه صنعتی شرکت گرافنا
درصد پوشش	۹۵ درصد	۹۵ درصد
مقاومت الکتریکی	50 ± 700 اهم	40 ± 450 اهم

با اندازه‌گیری زاویه تماس آب روی سطح گرافن هر دو نمونه، زاویه تماس قطره روی سطح نمونه گرافنا مقدار کمتری بدست آمد که طبق مرجع [۴۰] نشان می‌دهد سطح نمونه گرافنا

- Electronics," *Small*, vol. 10, no. 4, pp. 694-698, 2014.
- [10] C. T. Cherian, F. Giustiniano, I. Martin-Fernandez, H. Andersen, J. Balakrishnan, and B. Özyilmaz, "Bubble-Free Electrochemical Delamination of CVD Graphene Films," *Small*, vol. 11, no. 2, pp. 189-194, 2015.
- [11] C. J. L. de la Rosa *et al.*, "Frame assisted H₂O electrolysis induced H₂ bubbling transfer of large area graphene grown by chemical vapor deposition on Cu," *Applied Physics Letters*, vol. 102, no. 2, p. 022101, 2013.
- [12] J. Lee, S. Lee, and H. K. Yu, "Contamination-Free Graphene Transfer from Cu-Foil and Cu-Thin-Film/Sapphire," *Coatings*, vol. 7, no. 12, p. 218, 2017.
- [13] W. Cheol Shin *et al.*, "Doping suppression and mobility enhancement of graphene transistors fabricated using an adhesion promoting dry transfer process," *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 24, p. 243504, 2013.
- [14] S. Y. Yang *et al.*, "Metal-etching-free direct delamination and transfer of single-layer graphene with a high degree of freedom," *Small*, vol. 11, no. 2, pp. 175-181, 2015.
- [15] Y.-C. Lin, C. Jin, J.-C. Lee, S.-F. Jen, K. Suenaga, and P.-W. Chiu, "Clean transfer of graphene for isolation and suspension," *ACS nano*, vol. 5, no. 3, pp. 2362-2368, 2011.
- [16] J. D. Wood *et al.*, "Annealing free, clean graphene transfer using alternative polymer scaffolds," *Nanotechnology*, vol. 26, no. 5, p. 055302, 2015.
- [17] J. Leclercq and P. Sveshtarov, "The Transfer of Graphene: A Review," *Bulgarian Journal of Physics*, vol. 43, no. 2, 2016.
- [18] P. Krauß, J. Engstler, and J. J. Schneider, "A systematic study of the controlled generation of crystalline iron oxide nanoparticles on graphene using a chemical etching process," *Beilstein journal of nanotechnology*, vol. 8, 2017.
- [19] X. Liang *et al.*, "Toward clean and crackless transfer of graphene," *ACS nano*, vol. 5, no. 11, pp. 9144-9153, 2011.
- [20] R. Li, F. L.-Y. Lam, J. Li, X. Hu, and P. Gao, "Use of Hydrophobic-Hydrophobic Interactions for Direct Graphene Transfer," *arXiv preprint arXiv:1607.06004*, 2016.
- [21] J. Kang, D. Shin, S. Bae, and B. H. Hong, "Graphene transfer: key for applications,"

مس و آهن حذف شد. اما حذف کامل باقیمانده‌های فلزی ناشی از زداینده و باقیمانده‌های مسی، با میزان پوشش گرافن در تعامل است. استفاده از محلول تمیزکاری از طرفی موجب رفع آلودگی‌ها و در نتیجه کاهش مراکز پراکندگی و افزایش تحرک می‌شود و از طرف دیگر موجب آرایش گرافن شده و این دو عامل موجب کاهش مقدار مقاومت الکتریکی نسبت به نمونه‌های انتقالی بدون مرحله تمیزکاری می‌شود. همچنین دلایل ایجاد حفره و چروک و تاثیر آن روی افزایش مقاومت الکتریکی بررسی شد. در نهایت بعد از بهینه شدن فرآیند انتقال، نتایج اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی و طیف سنجی رامان نمونه گرافن انتقالی ما و نمونه شرکت صنعتی گرافنا مقایسه شد، طبق نتایج میزان آرایش گرافن انتقالی ما کمتر و اما میزان نقص‌های آن بیشتر است و این دو عامل سبب افزایش مقدار مقاومت در نمونه گرافن انتقالی ما نسبت به نمونه صنعتی است.

مراجع

- [1] P. Avouris, "Graphene: electronic and photonic properties and devices," *Nano letters*, vol. 10, no. 11, pp. 4285-4294, 2010.
- [2] K. S. Novoselov *et al.*, "Electric field effect in atomically thin carbon films," *science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666-669, 2004.
- [3] X. Li *et al.*, "Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils," *science*, vol. 324, no. 5932, pp. 1312-1314, 2009.
- [4] Y. Chen, X. L. Gong, and J. G. Gai, "Progress and Challenges in Transfer of Large-Area Graphene Films," *Advanced science*, vol. 3, no. 8, p. 1500343, 2016.
- [5] D. Y. Jung *et al.*, "Interface engineering for high performance graphene electronic devices," *Nano Convergence*, vol. 2, no. 1, p. 11, 2015.
- [6] H. Zhou *et al.*, "Chemical vapour deposition growth of large single crystals of monolayer and bilayer graphene," *Nature communications*, vol. 4, p. 2096, 2013.
- [7] C. Berger *et al.*, "Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 52, pp. 19912-19916, 2004.
- [8] S. Gorantla *et al.*, "A universal transfer route for graphene," *Nanoscale*, vol. 6, no. 2, pp. 889-896, 2014.
- [9] X. Wang *et al.*, "Direct Delamination of Graphene for High-Performance Plastic

- treatment of SiO₂-supported graphene devices," *Nano letters*, vol. 11, no. 2, pp. 767-771, 2011.
- [33] A. Nourbakhsh *et al.*, "Tuning the fermi level of SiO₂-supported single-layer graphene by thermal annealing," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 15, pp. 6894-6900, 2010.
- [34] Y.-C. Lin, C.-C. Lu, C.-H. Yeh, C. Jin, K. Suenaga, and P.-W. Chiu, "Graphene annealing: how clean can it be?," *Nano letters*, vol. 12, no. 1, pp. 414-419, 2011.
- [35] Y. Ahn, H. Kim, Y.-H. Kim, Y. Yi, and S.-I. Kim, "Procedure of removing polymer residues and its influences on electronic and structural characteristics of graphene," *Applied Physics Letters*, vol. 102, no. 9, p. 091602, 2013.
- [36] Y. Ahn, J. Kim, S. Ganorkar, Y.-H. Kim, and S.-I. Kim, "Thermal annealing of graphene to remove polymer residues," *Materials Express*, vol. 6, no. 1, pp. 69-76, 2016.
- [37] Z. H. Ni *et al.*, "The effect of vacuum annealing on graphene," *Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering*, vol. 41, no. 5, pp. 479-483, 2010.
- [38] W. Choi *et al.*, "Effect of annealing in Ar/H₂ environment on chemical vapor deposition-grown graphene transferred with poly (methyl methacrylate)," *IEEE Transactions on Nanotechnology*, vol. 14, no. 1, pp. 70-74, 2015.
- [39] L. D'Arési *et al.*, "Stable, efficient p-type doping of graphene by nitric acid," *RSC advances*, vol. 6, no. 114, pp. 113185-113192, 2016.
- [40] C. Melios, C. E. Giusca, V. Panchal, and O. Kazakova, "Water on graphene: review of recent progress," *2D Mater.*, vol. 5, no. 2, p. 022001, 2018.
- [41] B. Tang, H. Guoxin, and H. Gao, "Raman spectroscopic characterization of graphene," *Applied Spectroscopy Reviews*, vol. 45, no. 5, pp. 369-407, 2010.
- [22] J. W. Suk *et al.*, "Transfer of CVD-grown monolayer graphene onto arbitrary substrates," *ACS nano*, vol. 5, no. 9, pp. 6916-6924, 2011.
- [23] N. A. Nayan and N. Ramli, "Analysis of metal catalyst etching in graphene transfer process," *Int. J. Appl. Eng. Res.*, vol. 11, pp. 7815-22, 2016.
- [24] G. B. Barin, Y. Song, I. de Fátima Gimenez, A. G. Souza Filho, L. S. Barreto, and J. Kong, "Optimized graphene transfer: Influence of polymethylmethacrylate (PMMA) layer concentration and baking time on graphene final performance," *Carbon*, vol. 84, pp. 82-90, 2015.
- [25] M. Rui-Song *et al.*, "Direct measurements of conductivity and mobility in millimeter-sized single-crystalline graphene via van der Pauw geometry."
- [26] C. Harmon, "Measuring Charge Carrier Mobility in Graphene " Measuring Charge Carrier Mobility in Graphene The Department of Physics LINFIELD COLLEGE McMinnville, Oregon The Department of Physics LINFIELD COLLEGE McMinnville, Oregon 2015
- [27] D. M. Mackenzie *et al.*, "Quality assessment of graphene: Continuity, uniformity, and accuracy of mobility measurements," *Nano Research*, vol. 10, no. 10, pp. 3596-3605, 2017.
- [28] P. Pham, "A library of doped-graphene images via transmission electron microscopy," *C*, vol. 4, no. 2, p. 34, 2018.
- [29] A. Pirkle *et al.*, "The effect of chemical residues on the physical and electrical properties of chemical vapor deposited graphene transferred to SiO₂," *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 12, p. 122108, 2011.
- [30] W. H. Lee, J. Park, Y. Kim, K. S. Kim, B. H. Hong, and K. Cho, "Control of Graphene Field- Effect Transistors by Interfacial Hydrophobic Self- Assembled Monolayers," *Advanced Materials*, vol. 23, no. 30, pp. 3460-3464, 2011.
- [31] K. Nagashio, T. Yamashita, T. Nishimura, K. Kita, and A. Toriumi, "Electrical transport properties of graphene on SiO₂ with specific surface structures," *Journal of Applied Physics*, vol. 110, no. 2, p. 024513, 2011.
- [32] Z. Cheng, Q. Zhou, C. Wang, Q. Li, C. Wang, and Y. Fang, "Toward intrinsic graphene surfaces: a systematic study on thermal annealing and wet-chemical