



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2012 00786

(22) Data de depozit: 02.11.2012

(41) Data publicării cererii:
30.05.2014 BOPI nr. 5/2014

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
MICROTEHNOLOGIE,
STR. EROU IANCU NICOLAE NR. 126A,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• GAVRILĂ-FLORESCU CARMEN LAVINIA,
STR. FOCȘANI NR. 4, BL. M 138, SC. 1,
ET. 9, AP. 200, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO

(54) METODĂ ȘI INSTALAȚIE DE CREȘTERE DE GRAFENE
EPITAXIALE SAU NONEPITAXIALE PRIN PROCESAREA CU
LASER CU CO₂ A FILMELOR SUBȚIRI DE SiC/SiO₂

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă și la o instalație de creștere de grafene epitaxiale sau nonepitaxiale, prin prelucrarea cu laser cu CO₂ a filmelor subțiri de SiC/SiO₂. Metoda conform invenției se bazează pe descompunerea termică a unui strat subțire de SiC, depus prin diferite metode pe un substrat, care este iradiat o durată controlată de timp, în așa fel încât, după descompunerea SiC, siliciul este înlăturat prin sublimare termică, după care stratul de carbon se rearanjează epitaxial sau nonepitaxial, în funcție de substratul utilizat. Există posibilitatea ca substratul, în funcție de necesități, să fie preîncălzit la o temperatură de până la 500°C, pentru eliminarea tensiunilor termice din timpul prelucrării, încălzirea și răcirea fiind foarte rapide, întregul proces termic pe suprafața substratului fiind monitorizat de un pirometru digital, cu înregistrarea datelor din timpul procesului. Instalația conform invenției este alcătuită dintr-o sursă laser, dintr-un sistem de măsurare a puterii fasciculului laser în timp real, dintr-un sistem de obturator cu timp de expunere presetat, cu înregistrare generală a duratei de expunere, dintr-un ansamblu de transport și prelucrare a fasciculului care permite controlul suprafeței și a densității de putere a expunerii, dintr-o cameră de reacție și dintr-o unitate centrală de gestionare date.

Revendicări: 2
Figuri: 7

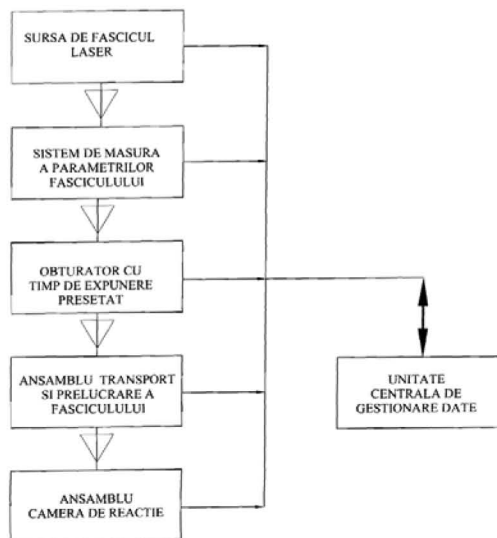
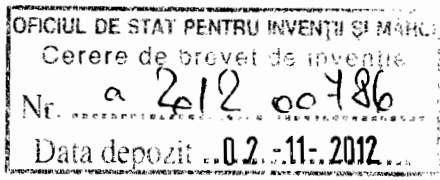


Fig. 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





**METODA SI INSTALATIA DE CRESTERE DE GRAFENE EPITAXIALE SAU
NONEPITAXIALE PRIN PROCESAREA CU LASER CU CO₂ A FILMELOR
SUBTIRI DE SiC/SiO₂**

DESCRIEREA INVENTIEI

DOMENIUL TEHNIC

Domeniul tehnic din care face parte inventia este cel al nanotehnologiilor si tehnologiilor laser cu referire la obtinerea si productia de straturi epitaxiale de grafene. O lunga perioada siliciul sub diferitele sale forme a dominat aplicatiile in domeniul dispozitivelor fotonice si electronice. Un nou material care a castigat un loc fruntas in aplicatiile Hi-Tech este grafena, care prin proprietatile sale este una din materialele care sunt studiate sub diferitele sale forme de existenta ca pulbere, straturi grafenice epitaxiale depuse, etc. Metodele de obtinere sunt foarte variate si se bazeaza pe procesarea prin diferite metode a unor precursori solizi sau gazosi vizand punerea la punct a unor procese tehnologice care sa fie din punct de vedere economic si a productivitatii competitive. Proiectarea si realizarea unor sisteme riguroase tine cont de miniaturizare si de faptul ca grafena epitaxiala nu este conceputa pentru inlocuirea siliciului, ci pentru realizarea de aparate optoelectronice in care aceste materiale sa coexiste, iar proprietatile lor sa se completeze. Grafena epitaxiala este produsa intr-un singur pas, prin utilizarea de temperaturi la care Si se sublimeaza, ramanand organizarea cristalina in sarcina structurii substratului. Prelucrarea ulterioara a straturilor de grafene epitaxiale este compatibila si relativ simpla fata de metodele si procedurile utilizate in microelectronica. Utilizarea energiei fasciculului laser cu CO₂ cu emisie in infrarosu este fezabila si, datorita energiei transmise, se pot realiza transformarile de faza si de structura ale substantei active care este pelicula de SiC in timp scurt pentru a permite substantei ordonarea cristalina dupa structura substratului. Domeniul tehnic este o combinatie intre tehnica utilizarii fasciculului laser (prelucrare, transport), tehnica vidului si nanotehnologie (camera de reactie si piroliza laser cu atmosfera controlata).



STADIUL TEHNICII

Grafena este cunoscuta de mult timp, dar in ultima vreme nevoile dezvoltarii electronicii in diferitele sale domenii a motivat cercetari sustinute datorita oportunitatilor pe care le prezinta in diferite aplicatii prin proprietatile sale termice, electronice, optice mecanice, tehnologice, etc. [1]. Este o folie bidimensionala de carbon [2] cu grosimea de un atom de carbon [3], ce poate fi împachetată sub formă de fulerene 0D (cvasi-0D datorită închiderii legăturilor între ele ca într-o cușcă); răsucită/roluită în jurul unei axe formând nanotuburi 1D și stivuită sub formă de grafit 3D [4].

Stratul de grafena poate fi de mai multe forme epitaxiala, izolata, exfoliata, etc. sau nu functie de mediul si metoda de crestere [5], [6], [7]. Programa de grafena epitaxiala a fost initiata in 2001 la Georgia Institute of Technology [9]. Cresterea epitaxiala cand are loc in faza solida este tranzitia intre fazele amorse si cristaline a unui material [8]. Cresterea epitaxiala este o tehnica importanta in producerea de variate dispozitive optice si electronice [9]. Aceste tehnici de productie industriala cunosc o raspandire tot mai accelerata si ca atare se cauta metode si tehnici noi [10], [11], [12], [13], [14], [15]. Noi perspective in utilizare si metode tehnici de obtinere se deschid, apar prin faptul ca ambii SiC si grafena sunt biocompatibile [16], [17].

Se urmareste elaborarea unor metode care sa asigure realizarea de straturi grafenice la scara industriala mare, particularizate pentru obtinerea in conditii de calitate si reproductibilitate considerabile a unor straturi integrabile in procesele tehnologice de realizare de elemente electronice. Metodele cele mai cunoscute de producere de grafene sunt urmatoarele:

i) Depunerea chimica in stare de vapori (Chemical vapor deposition-CVD) [18] de hidrocarburi urmarind cresterea lor epitaxiala pe suprafete metalice (Cu, Ni) este o metoda care asigura cresterea de grafene pe suprafete mari. Procedeu este complicat si implica multe faze de lucru pentru obtinerea filmului de grafene: incalzirea substratului de Cu intr-un cuptor, realizarea unei presiuni < 40 mTorr, cresterea si mentinerea presiunii in incinta prin introducerea de H_2 si stabilizarea la o valoare de 400 mTorr cu un debit de ventilare de 0,1 SLM, incalzirea la 900 °C si mentinerea la acesti parametri timp de 30 min., introducerea de CH_4 (metan) la un debit de 0,03 SLM si ventilare timp de 30 min., scaderea debitului de metan la 0,012 SLM, oprirea incalzirii si racirea la 20 °C, oprirea debitului de CH_4 si umplerea incintei cu N_2 si cresterea presiunii la 1 bar, scoaterea substratului cu stratul de grafena depusa. Metoda este prezentata pe larg [19] inclusiv metodele de transfer a straturilor de grafene realizate. Straturile de grafene sunt crescute pe substraturi de Cu cu grosime de 25

mm cu o puritate de 99,8 %, transferul straturilor de grafene de pe suprafața de SiC este dificil de desfășurat și de transferat pe alte substraturi compatibile cu materiale pe baza de Si care sunt utilizate în industria electronică de exemplu. Procedura este complicată și implică multe faze de lucru pentru obținerea filmului de grafene: încălzirea substratului de Cu într-un cuptor, realizarea unei presiuni < 40 mTorr, creșterea și menținerea presiunii în încăperea prin introducerea de H_2 și stabilizarea la o valoare de 400 mTorr cu un debit de ventilare de 0,1 SLM, încălzirea la $900^\circ C$ și menținerea la acești parametri timp de 30 min., introducerea de CH_4 (metan) la un debit de 0,03 SLM și ventilare timp de 30 min., scăderea debitului de metan la 0,012 SLM, oprirea încălzirii și răcirea la $20^\circ C$, oprirea debitului de CH_4 și umplerea încăperei cu N_2 și creșterea presiunii la 1 bar, scoaterea substratului cu stratul de grafena depusă. Dezlipirea și transferul stratului de grafene este și mai laborioasă și cu mare probabilitate de deteriorare.

ii) O metodă mai largă cu diferite variante de aplicații este descompunerea termică a SiC și sublimarea Si care duce la creșterea de straturi grafenice epitaxiale sau nonepitaxiale, această metodă este foarte promițătoare pentru aplicații industriale. Creșterea de straturi grafenice se poate realiza direct pe suprafața unor materiale cu aplicație bine țintită în domeniul dispozitivelor electronice. Parametrii mediului de creștere de grafene poate fi foarte variată. Mediul poate să fie: presiunea poate să fie de vid preliminar, de vid înalt, sau atmosferică; temperatura sintezei variază funcție de varianta metodei între $1200 - 1550^\circ C$ sub atmosferă neutră sau diferite moduri de confinare. Se utilizează diferite moduri de încălzire: în cuptor, a gazelor circulante sau una din metodele de încălzire cele mai utilizate este prin iradiere cu fascicul laser de diferite lungimi de undă și mod de generare [20], [21], [22].

Metoda de laborator prin iradierea cu laser de CO_2 elaborată [23] prezintă iradierea/încălzirea cu fascicul laser a unui substrat de SiC pe partea opusă formării stratului de grafene epitaxiale, sub control pirometric a temperaturii, într-un flux de Ar la presiunea atmosferică. Avantajele enumerate de autori sunt: presiunea atmosferică, suprafața de producere de grafene mare de ordinul de 4 mm^2 , timpul de creștere de ordinul secundelor, nu există tratamente preliminare, rata de încălzire și răcire mare proprie tuturor aplicațiilor cu utilizarea fasciculului laser. Există un potențial de control a grosimii stratului de grafene prin controlul timpului de expunere și a modificării puterii și/sau a densității de putere a expunerii.

Descompunerea termică a suprafețelor de SiC este calea cea mai abordată pentru metode de obținere de grafene cu un interes practic în domeniul electronic prin țintirea de a obține grafene epitaxiale. S-au experimentat în trepte încălziri de până la 2400 K.

electrice ale straturilor de grafene care in mare masura determina utilizarea acestor structuri in dispozitivele electronice prin conductivitate si rezistenta [19].

PREZENTAREA PROBLEMEI TEHNICE PE CARE INVENTIA O REZOLVA

Problema tehnica principala rezolvata prin aceasta inventie este obtinerea si producerea de straturi grafenice direct pe substratul de Si/SiO₂ sau altele utilizate in electronica in productia de elemente de macro si nanodispozitive, care vor fi utilizate si prelucrate ulterior prin metodele tehnologiei microelectronicii. Problema tehnica este de a obtine sublimarea Si pe substraturi fara donor de carbon prin procesarea filmului de SiC depus prin alte metode de exemplu CVD, intr-o atmosfera neutra (de exemplu Ar) sau sub flux de gaz neutru de confinare si gaze active cum ar fi C₂H₂/C₂H₄. Este utilizata capacitatea fasciculului laser de incalzire/racire rapida a materialelor procesate. Este pastrata aderența buna a stratului de SiC de substrat si procesarea doar a stratului activ. Este important potentialul de mare productivitate asigurat prin procesarea cu fascicul laser care asigura obtinerea de straturi de grafene intr-un singur pas.

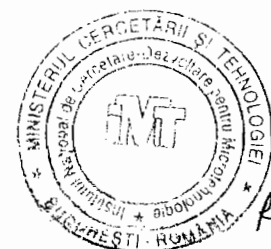
EXPUNEREA INVENTIEI

Instalatia este prezentata intr-o schema bloc (fig.1) si este compusa din: sursa de fascicul laser; sistem de masura a puterii fasciculului in timp real (fig. 2); sistem de obturator (fig. 3) cu timp de expunere presetat cu inregistrare generala a duratei de expunere; ansamblu de transport si prelucrare a fasciculului, care permite controlul suprafetei si a densitatii de putere a expunerii; ansamblu camera de reactie, unitate centrala de gestionare date.

Sursa de fascicul laser este de unda continua, cu mediu activ de CO₂. Lungimea de unda este de 10,6 μm, in domeniul infrarosu (IR), puterea fascicolului pentru aplicatia propusa pana la 1000 W, diametrul fasciculului de max. 16 mm iar pentru asigurarea reproductibilitatii iradiatiei structura modala trebuie sa fie TEM₀₀.

Sistemul de masura cu inregistrare in timp real pe un PC al parametrilor fasciculului functie de timp este compus dintr-un aparat de masura cu limita de masurare pana la 1 kW compatibil PC, compus dintr-un traductor racit cu apa si o unitate centrala. Masurarea se realizeaza in timp real prin reflexia din fascicol a unei parti din radiatie pe traductorul de energie a aparatului de masura. Bara de masura are o turatie de min. 0,5 kHz. Schematic, acest sistem de masura este reprezentat in fig.2.

Sistemul de obturare si de expunere cu durata presetata este combinata cu un sistem de vizualizare, cu un fascicul in vizibil emis de o dioda laser, care asigura localizarea pozitiei



expunerii cu o precizie de ordinul de 0,1 mm. Oglinda obturatorului comuta din regim de expunere in regim de vizualizare si invers.

Ansamblul de transport si prelucrare, procesare a fasciculului este un dispozitiv multifunctional cu rol de aliniere-ajustare a pozitiei dintre ansamble, de focalizare a fasciculului, de modificare a densitatii de putere, a suprafetei de expunere, pe alta cale decat modificarea puterii emise de sursa de fascicul. Este compusa de un sistem compus din elemente de optica cu reflexie si transmisive. Sistemul contine oglinzi din Cu depuse cu Au de diferite forme a suprafetei active, lentile de ZnSe. Gradele de libertate pentru alinierea optica a sistemului este asigurat si sunt simbolizate pe partea grafica.

Ansamblul camerei de reactie este complex la care sunt atasate diferitele sisteme care asigura realizarea parametrilor preconizati. Este formata dintr-o incinta de inox cu diferite porturi pentru: accesul fasciculului in camera, vizualizarea procesului si masurarea temperaturii suprafetei procesate, injectorul de precursori gazosi, cabluri electrice de diferite destinatii (incalzire substrat, termostat, monitorizare temperatura camera, etc.), exhaust spre filtrul de protectie, sistem racire beam-stopper, etc. O alta categorie de aparate atasate de camera o formeaza cele de masura si control a presiunii, a temperaturii. In interiorul camerei se gaseste ansamblul de pozitionare si fixare a substratului cu diferite functii si reglaje pentru a asigura procesarea probei.

Unitatea centrala de gestionare date este formata dintr-un PC cu resurse suficiente pentru a asigura achizitionarea datelor furnizate de sisteme (sistem de control presiune, termostatare incinta si substrat, sistem de control debite, sistem de transport si procesare fascicul - sa le prelucreze, sa le stocheze, si sa seteze parametrii procesului, prelucrarea lor.

Metoda este procesarea intr-un singur pas cu transfer de energie, de la un fascicul cu laser, la un strat de SiC cu o grosime controlata depusa prin alte metode (de ex. CVD, sau comerciale) pe un substrat utilizat in industria electronica asigurand, prin controlul procesului de racire si incalzire foarte rapide, o calitate a straturilor de grafene (epitaxiale sau nu) obtinute cu nivelul defectelor in limitele de acceptabilitate cerut de utilizare. Pentru fiecare caz de materiale si combinatii de materiale este necesara elaborarea unei tehnologii tintite. Metoda se bazeaza pe controlul proceselor termice care au loc prin incalzirea substratului injectand fluxuri de gaze active sau neutre cu rol de si sau de racire combinate cu particularitatile fasciculului laser de-a putea modifica cu un riguros control a parametrilor ca suprafata expusa, densitatea de putere, timpul de expunere, etc.

PREZENTAREA AVANTAJELOR INVENTIEI IN RAPORT CU STADIUL TEHNICII

Fata de metodele cunoscute aceasta inventie prezinta avantaje care rezulta in principal din faptul ca imbina cateva avantaje cum ar fi utilizarea particularitatilor oferite de fasciculul laser imbinat cu metodele imprumutate de la procesele de sinteza prin laser de nanopulberi carbonice si de SiC.

Metoda cresterii epitaxiale pe suprafete metalice (Cu, Ni) de straturi grafenice prin depunere chimica in stare de vapori de hidrocarburi asigura cresterea de grafene pe suprafete mari, dar procedeul este complicat si implica multe faze de lucru pentru obtinerea filmului de grafene, inclusiv faza de transfer de pe suprafetele depuse pe suprafetele cu interes tehnologic. Aceasta metoda este caracterizata printr-o rata mare de dezlipiri, transferul stratului de grafene fiind laborios si cu mare probabilitate de deteriorare, fata de metoda prezentata in prezenta inventie, care realizeaza stratul de grafene cu suprafete mari, precis delimitate si bine controlate ca pozitie. Sunt eliminate procesele intermediare care fac ca metoda cresterii epitaxiale pe suprafete metalice prin depunere chimica in stare de vapori de hidrocarburi sa nu poate fi considerat promitator pentru aplicatii cu caracter industrial.

Metoda descompunerii termice a SiC si sublimarea Si duce la cresterea de straturi grafenice epitaxiale sau nonepitaxiale, este o metoda promitatoare pentru aplicatii industriale. Are dezavantajul ca realizeaza straturi grafenice pe substrat de SiC.

Metoda prezentata in aceasta inventie prezinta un proces de obtinere de straturi grafenice care face posibila integrarea intr-un sistem de proces tehnologic de mare productivitate. Elaborarea sistemului compus din instalatie si metoda prin elementele sale componente prezinta premisele perspectivei de automatizare la un grad inalt.

PREZENTAREA FIGURILOR DIN DESENE

FIG.1 Reprezinta schema bloc a instalatiei in asa fel incat sa se vada cele doua cai de gestionare a procesului: cel dintre sisteme printr-o succesiune logica si cel de comanda si control si de feedback asupra parametrilor

FIG.2 Reprezinta sistemul de masura putere fascicul compus din: motor electric, bara de masura, traductor aparat masura fascicul si unitatea de masura si control a fasciculului laser. bara de masura reflecta cota parte a fasciculului laser spre un traductor care intensitatea fasciculului o transforma in semnal electric care este prelucrat de unitatea de masura si control a fasciculului si afiseaza digital parametri masurati si transmite datele spre inregistrare la unitatea centrala de gestionare date.

02-11-2012

FIG.3 Sistemul obturator compus dintr-o oglinda de Cu plan paralel cu depunere de Au cu rolul de-a devia cu alternanta fasciculul laser catre captor si de a vizualiza punctul de expunere cu o dioda laser pentru pozitionarea corecta a substratului si invers. Este un mecanism cu o inertie mica.

FIG.4 Ansamblul de transport si prelucrare/procesare a fasciculului laser. Este compusa din elemente optice reflexive si transmissive cu suficiente grade de libertate pentru a asigura reglaje si ajustari grosiere si fine concepute cu respectarea cerintelor optice. Fasciculul nefocalizat (UFB) este reflectat de oglinzi (M1,M2) si trece printr-o lentila (L1) si fasciculul focalizat (FB) urmareste impactul cu tinta. Acest ansamblu permite modificarea parametrilor fasciculului ca suprafata iradiata, densitatea de putere, etc.

FIG.5 Ansamblul camera de reactie este unitatea catre care converg toate sistemele conexe: unitatea de masura si control presiune; sistemul de alimentare cu gaze active si neutre; sistemul de masura si control temperatura a substratului; ansamblul de pozitionare si reglaj substrat; captor fascicul; poarta penetratii electrice; pirometrul digital;

FIG. 6 Schema principiala a iradierii reprezinta conditiile geometrice si de pozitie pentru diferite sisteme care participa direct la iradiere.

FIG. 7 Interactiune fascicul substrat reprezinta si intr-o lupa interactiunea dintre substrat si stratul de SiC cu fascicul si efectul termic rezultat in urma acestui impact asupra acestor zone

PREZENTAREA IN DETALIU A UNUI MOD DE REALIZARE CU REFERIRE LA DESENE

Pentru realizarea sistemului pentru productia de grafene epitaxiale pentru utilizare in electronica prin procesarea cu laser CO_2 a filmelor subtiri de SiC/SiO₂ in primul rand trebuie sa fie definite conditiile tehnologice in care sistemul va fi implementat si marimea productiei, in al doilea rand materialele procesate, iar nu in ultimul rand gradul de automatizare a procesului. Materialele utilizate sunt cele uzuale din comert. Pentru realizarea unui sistem este necesara proiectarea cu datele de precizate in tema de proiectare. Pe baza celor prezentate mai sus si cunostintele generale din domeniile conexe cum sunt: tehnologia vidului, procesarea materialelor cu laserul, termotehnica, chimie, fizica,electrotehnica, automatizare, cunostinte solide in procesarea de date prin PC se poate executa industrial acest sistem.



REFERINTE BIBLIOGRAFICE

- [1]. Wang, X., Xu, J.-B., Wang, C., Du, J. and Xie, W. (2011), 'High-Performance Graphene Devices on SiO₂/Si Substrate Modified by Highly Ordered Self-Assembled Monolayers'. Adv. Mater., 23: 2464–2468. doi: 10.1002/adma.201100476
- [2]. Qing Hua Wang & Mark C. Hersam: 'Room-temperature molecular-resolution characterization of self-assembled organic monolayers on epitaxial graphene', Nature Chemistry 1, 206 - 211 (2009), doi:10.1038/nchem.212
- [3]. Denis Aleksandrovich Sokolov (Atlanta, GA, US), Kristin Rene Shepperd (Conyers, GA, US), Thomas Michael Orlando (Atlanta, GA, US): 'Production of graphene sheets and features via laser processing of graphite oxide/ graphene oxide', Patent application number: 20110318257,
- [4]. Epitaxial_growth_on_silicon_c,
http://en.wikipedia.org/wiki/Graphene#Epitaxial_growth_on_silicon_c
- [5]. Daniel Lentz: 'Epitaxial Deposition', EE 518, Penn State University, March 29, 20, courses.ee.psu.edu/ruzyllo/ee518/EE518_Epitaxial%20Dep.S07.ppt
- [6]. Epitaxia, <http://www.thefreedictionary.com/Epitaxial>
- [7]. Epitaxial Graphene Lab, <http://www.graphene.gatech.edu/>
- [8]. Epitaxy, <http://en.wikipedia.org/wiki/Epitaxy>
- [9]. Justinas Palisaitis, Remigijus Vasiliauskas: 'Epitaxial growth of thin films', Physics of Advanced Materials Winter School 2008, <http://www.mansic.eu/documents/PAM1/Ferro.pdf>
- [10]. Seth P. Bates: 'Silicon Wafer Processing', SJSU / Applied Materials / IISME-ETP,
- [11]. Advanced Chemicals Supplier, Single Layer Graphene on SiO₂ Substrate, <http://acsmaterial.com/product.asp?cid=88&id=106>
- [12]. Wafer (electronics), [http://en.wikipedia.org/wiki/Wafer_\(electronics\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Wafer_(electronics))
- [13]. Jun Yao, Lin Zhong, Zengxing Zhang, Tao He, Zhong Jin, Patrick J. Wheeler, Douglas Natelson, and James M. Tour: ' Resistive Switching in Nanogap Systems on SiO₂ Substrates', small 2009, 5, No. 24, 2910–2915, DOI: 10.1002/sml.200901100
- [14]. Microelectronica: 'Silicon Wafer Processing', https://dSPACE.ist.utl.pt/bitstream/2295/164832/1/silicon_wafer_processing.pdf
- [15]. Semiconductor device fabrication, http://en.wikipedia.org/wiki/Semiconductor_device_fabrication



- [16]. 'Graphene on silicon carbide (SiC)',
http://www.graphensic.com/images/Graphensic_graphene_data_sheet_1.5.pdf
- [17]. Anita Pongracz: ' SiC nanocrystals on Si', Ph.D. Thesis, Budapest University of Technology and Economics, Department of Atomic Physics,
http://dept.phy.bme.hu/phd/dissertations/pongracz_dissertation.pdf
- [18]. 'Silicon Epitaxial Growth Process', <http://www.siliconfareast.com/epi-deposition.htm>
- [19]. Xuesong Lia, Weiwei Caia, Inhwa Junga, Jinho Ana, Dongxing Yanga, Aruna Velamakannia, Richard Pinera, Luigi Colombob, Rodney S. Ruoffa: 'Synthesis, Characterization, and Properties of Large-Area Graphene Films', ECS Transactions, 19 (5) 41-52 (2009) 10.1149/1.3119526 © The Electrochemical Society;
http://www.ecsdl.org/terms_use.jsp
- [20]. 'New Graphene Fabrication Method Uses Silicon Carbide Templates to Create Desired Growth', <http://www.sciencedaily.com/releases/2010/10/101005121724.htm>
- [21]. M. Sprinkle,¹ M. Ruan,¹ Y. Hu,¹ J. Hankinson,¹ M. Rubio-Roy,¹ B. Zhang,¹ X. Wu,¹ C. Berger,^{1, 2} and W.A. de Heer¹: 'Scalable templated growth of graphene nanoribbons on SiC', www.nature.com/naturenanotechnology,
<http://www.nature.com/doi/finder/10.1038/nnano.2010.192>,
- [22]. Spyros Yannopoulos: 'Laser-assisted Growth of High-quality, Homogeneous Epitaxial Graphene on SiC(0001)', <http://www.carbonhagen.com/abstracts/spyrosyannopouloslaser-assistedgrowthofhigh-qualityhomogeneousepitaxialgrapheneonsic0001>
- [23]. Spyros N. Yannopoulos,* Angeliki Siokou,* Nektarios K. Nasikas, Vassilios Dracopoulos, Fotini Ravani, and George N. Papatheodorou: 'CO₂-Laser-Induced Growth of Epitaxial Graphene on 6H-SiC(0001)', *Adv. Funct. Mater.* 2012, 22, 113–120,
 DOI: 10.1002/adfm.201101413
- [24]. 'Epitaxial growth', www.fen.bilkent.edu.tr/~aykutlu/msn551/msn551mbe.pdf
- [25]. Randall Feenstra: 'Graphene on Silicon Carbide: Surface Studies of a Material that is 'All Surface'', <http://ee.nd.edu/seminars/seminar.cgi?sid=529>
- [26]. M. Choucair, P. Thordarson and J.A. Stride, "Gram-scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication", *Nature Nanotechnology* 4, 30-33 (2009).
 DOI:10.1038/nnano.2008.365
- [27]. VLee S, Toney MF, Ko W, Randel JC, Jung HJ, Munakata K, Lu J, Geballe TH, Beasley MR, Sinclair R, Manoharan HC, Salleo A.: 'Laser-synthesized epitaxial graphene',
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21121692>.



- [28]. Zhen-Yu Juanga, Chih-Yu Wua, Chien-Wei Loa, Wei-Yu Chenc, Chih-Fang Huangb, Jenn-Chang Hwangc, Fu-Rong Chena, Keh-Chyang Leoua, Chuen-Horng Tsaia: 'Synthesis of graphene on silicon carbide substrates at low temperature', Carbon, Volume 47, Issue 8, July 2009, Pages 2026–2031, <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2009.03.051>
- [29]. Steve Bush: 'Very nice' graphene grown on silicon carbide', <http://www.electronicweekly.com/Articles/26/09/2011/51912/very-nice-graphene-grown-on-silicon-carbide.htm>
- [30]. S. N. Yannopoulos, A. Siokou, A. Nasikas, V. Dracopoulos, F. Ravani and G. N. Papatheodorou: 'CO₂ Laser-Induced Growth of Epitaxial Graphene on SiC (0001)', Abstract #2384, 220th ECS Meeting, © 2011 The Electrochemical Society
- [31]. 'Growing Graphene: "Confinement Controlled Sublimation" Produces High Quality Graphene on Silicon Carbide by Controlling Silicon Evaporation', <http://gtrsearchnews.gatech.edu/confinement-controlled-sublimation/>,
- [32]. Qing Bin Liu, Jia Li, Jing Jing Wang, Shao Bo Dun, Zhi Hong Feng: 'Nucleation Mechanism for Epitaxial Graphene on Si-Terminated SiC (0001) Surfaces', DOI 10.4028/www.scientific.net/AMR.338.530
- [33]. Poon S. W., Chen W., Tok E. S., Wee A. T. S.: 'Probing formation of graphene on silicon carbide surface by metal decoration', <http://www.physics.nus.edu.sg/~surface/Posters/PoonSW.pdf>
- [34]. Wang Dang-Chao, Zhang Yu-Ming, Zhang Yi-Men, Lei Tian-Min, Guo Hui, Wang Yue-Hu, Tang Xiao-Yan, and Wang Hang: 'Raman analysis of epitaxial graphene grown on 4H SiC (0001) substrate under low pressure condition', Chin. Phys. B Vol. 20, No. 12 (2011) 128101, DOI: 10.1088/1674-1056/20/12/128101
- [35]. Yannopoulos Spyros, Siokou Angeliki, Nasikas Nektarios K., Dracopoulos Vassilios, Ravani Fotini & Papatheodorou George N.: 'A novel method for fast growth of epitaxial graphene on SiC(0001) using an infrared laser', 21. – 23. 9. 2011, Brno, Czech Republic, EU, http://www.nanocon.cz/files/proceedings/nanocon_11/lists/papers/1226.pdf

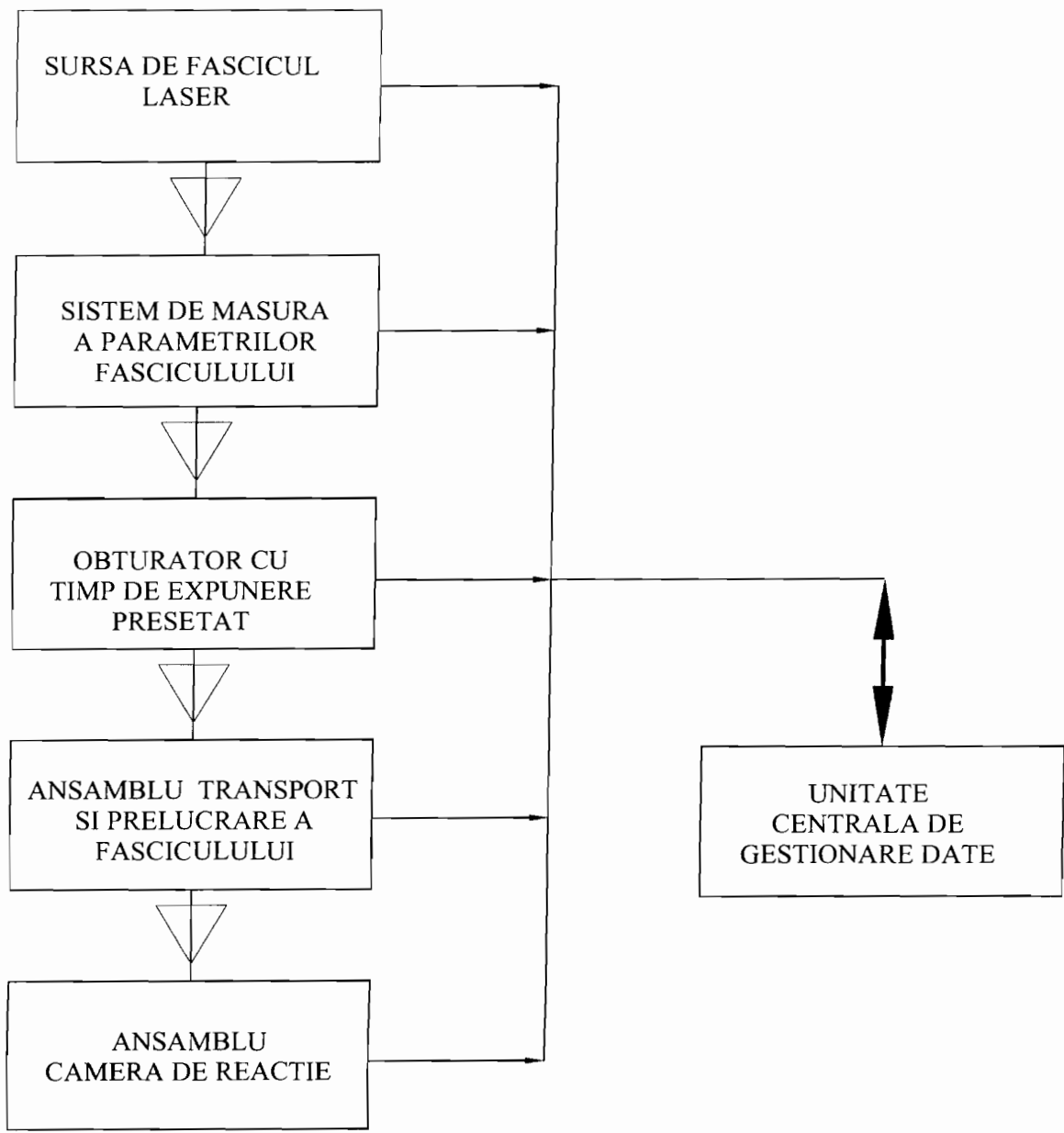


REVENDICARILE

1. Metoda de crestere de grafene epitaxiale sau nonepitaxiale pentru utilizare in electronica, caracterizata prin aceea ca se proceseaza cu laserul cu CO₂ filme subtiri de SiC/SiO₂ depuse prin metode diferite pe substrat. Metoda se bazeaza pe descompunerea termica a stratului subtire de SiC depus prin diferite metode pe substrat, care este iradiat o durata controlata de timp, in asa fel incat dupa descompunerea SiC, prin sublimare termica sa fie inlaturat siliciul, dupa care stratul de carbon se rearanjeaza epitaxial sau nonepitaxial, functie de substratul utilizat. Suprafata iradiata corespunde cu amprenta fasciculului laser focalizat si poate sa ajunga la valori semnificative de ordinul de 100 de mm². Forma acestei suprafete poate fi modelata prin sistemul de transport si prelucrare/procesare, ceea ce este o posibilitate tehnologica deosebita pentru aplicatii in electronica. Substratul in functie de necesitati se preincalzeste la o temperatura de pana la 500 °C, ceea ce duce la eliminarea tensiunilor termice din timpul procesarii. Incalzirea si racirea trebuie sa fie foarte rapide, dar in acelasi timp tensiunile termice produse in substrat trebuie sa fie in limitele in care sunt excluse deteriorarile produse substratului. Un rol este atribuit si gazelor neutre sau active injectate pe substrat in procesul de reglare a nivelului termic al procesului. Procesul termic pe suprafata substratului este monitorizat printr-un piometru digital cu inregistrarea datelor din timpul procesului, pentru a controla procesul de iradiere. Prin aceasta se metoda realizeaza stratul de grafene intr-un singur pas.

2. Instalatia de crestere de grafene epitaxiale sau nonepitaxiale pentru utilizare in electronica, caracterizata prin aceea ca se proceseaza cu laserul cu CO₂ filme subtiri de SiC/SiO₂ depuse prin metode diferite pe substrat. Instalatia este compusa din urmatoarele componente principale: sursa de fascicul laser, de putere si mod de generare a fasciculului prin diferite metode; sistem de masura a puterii fasciculului in timp real cu capacitatea de a inregistra si prelucra datele referitoare la fascicul in timpul expunerii; sistem de obturator cu timp de expunere presetat cu inregistrare a duratei de expunere si suficient de rapid pentru asigurarea si pastrarea omogenitatii campului iradiat; ansamblu de transport si prelucrare/procesare a fasciculului, care permite controlul suprafetei si a densitatii de putere a expunerii, acest ansamblu asigura adaptabilitatea si capacitatea de modificare a conditiilor de expunere; ansamblu camera de reactie si unitatea centrala de gestionare date. Camera de reactie este o camera vidata care lucreaza la vid preliminar, construit din otel inoxidabil, prevazut cu facilitati pentru procesarea substraturilor la o temperatura de pana la 500 °C.

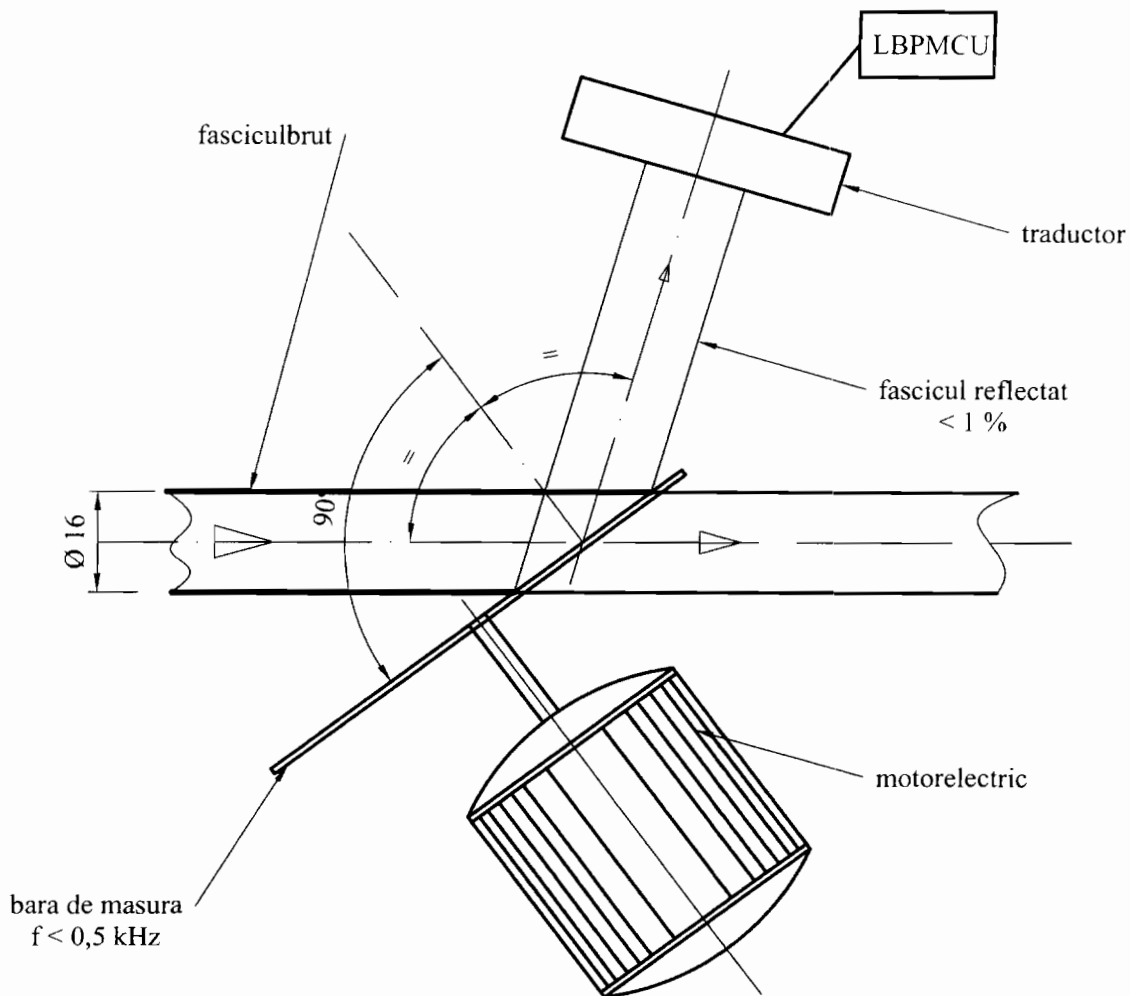




SCHEMA BLOC NSTATATIE

FIG.1

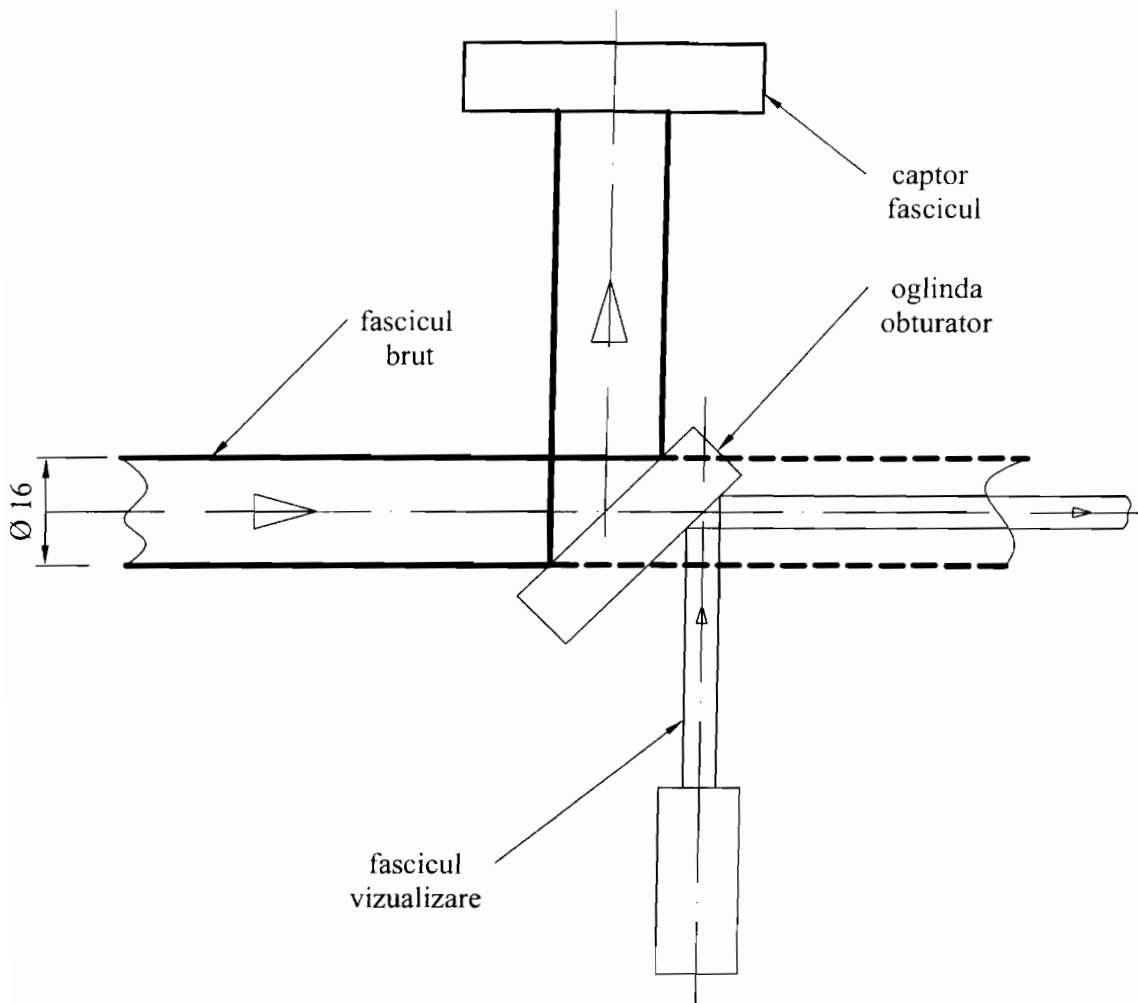




Sistem de masura putere fascicul

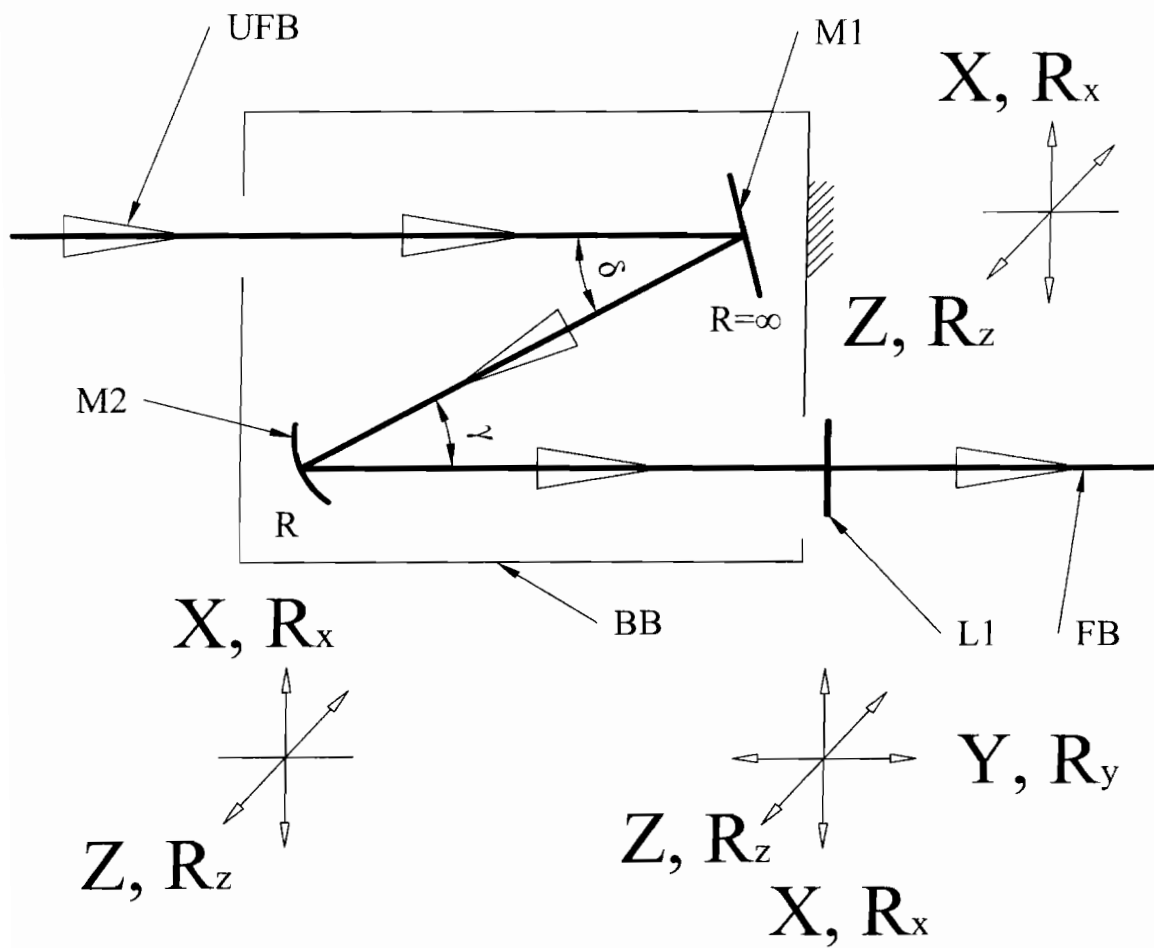
FIG. 2





Sistem obturator

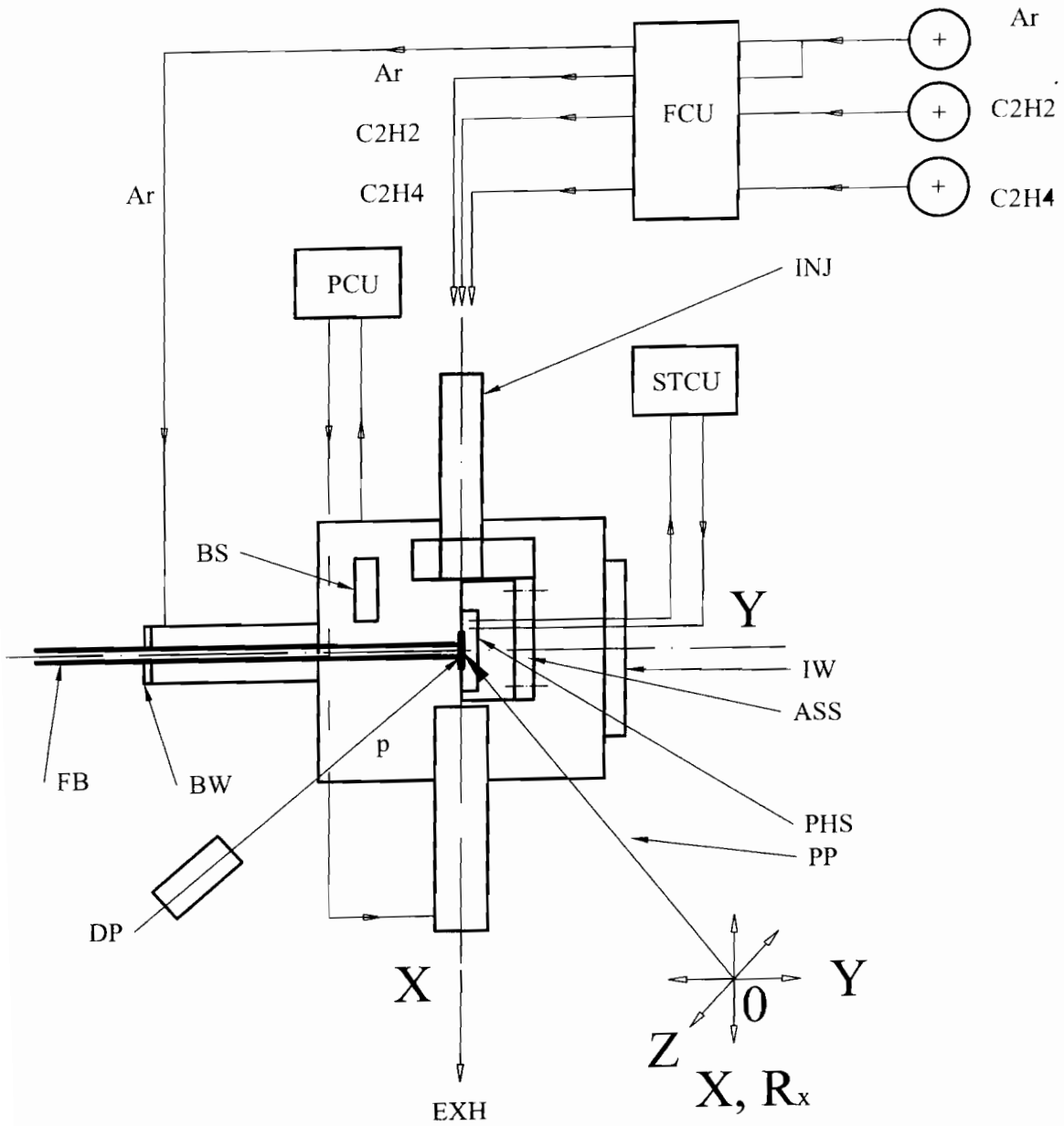
FIG. 3



Ansamblu de transport si prelucrare a fasciculului

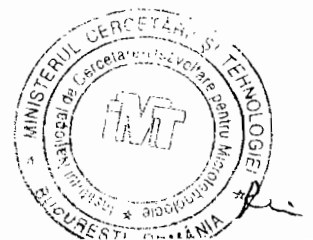
FIG. 4

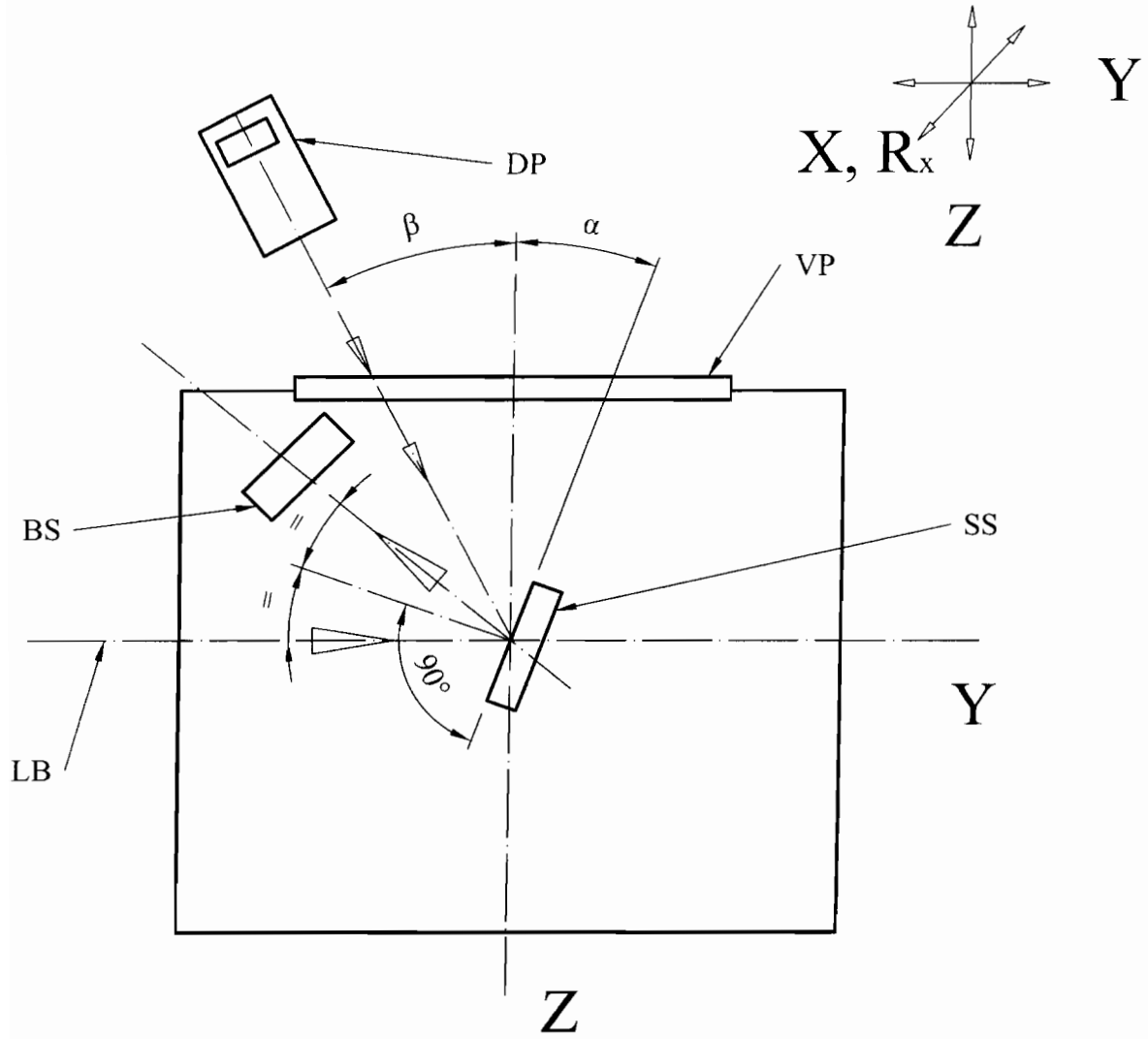




ANSAMBLU CAMERA DE REACTIE

FIG. 5

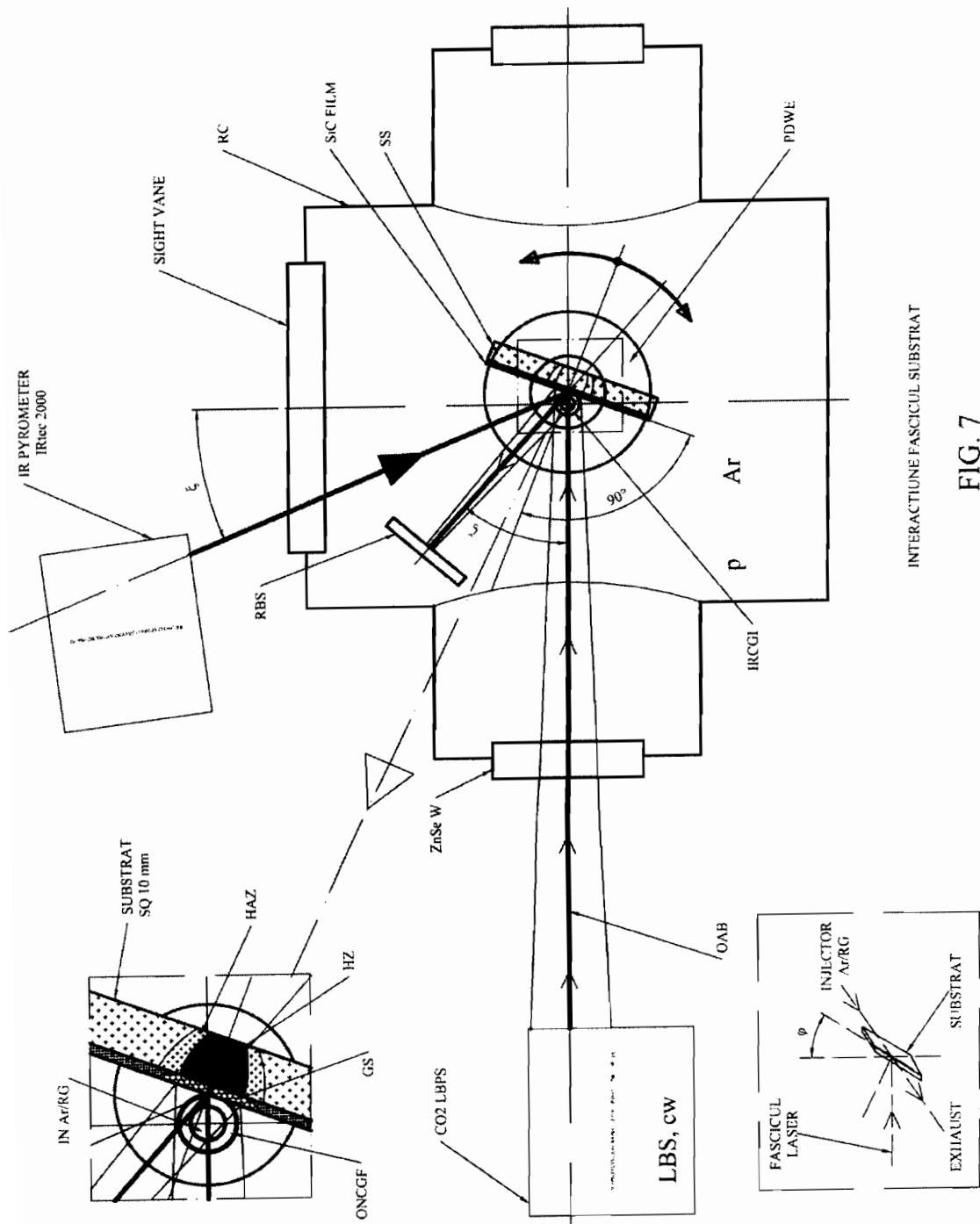




SCHEMA PRINCIPIALA A IRADIERII

FIG. 6





INTERACTIUNE FASCICUL SUBSTRAT

FIG. 7

