



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

Διεργασίες Laser σε Νανοϋλικά για Εφαρμογές σε Οργανικά Ηλεκτρονικά

Διδακτορική Διατριβή

ΣΥΜΕΩΝ ΠΑΠΑΖΟΓΛΟΥ

Επιστήμονας Υλικών, ΜΔΕ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ:

ΙΩΑΝΝΑ ΖΕΡΓΙΩΤΗ

Αν. Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα, Δεκέμβριος 2018



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

Διεργασίες Laser σε Νανοϋλικά για Εφαρμογές σε Οργανικά Ηλεκτρονικά

Διδακτορική Διατριβή

ΣΥΜΕΩΝ ΠΑΠΑΖΟΓΛΟΥ

Επιστήμονας Υλικών, ΜΔΕ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

1. Ι. ΖΕΡΓΙΩΤΗ, Αν. Καθηγήτρια ΕΜΠ (Επιβλέπων)
2. Ι. ΡΑΠΤΗΣ, Καθηγητής ΕΜΠ
3. Σ. ΧΑΤΖΑΝΔΡΟΥΛΗΣ, Ερευνητής Α', ΕΚΕΦΕ «Δ»

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

1. Ι. ΖΕΡΓΙΩΤΗ, Αν. Καθηγήτρια ΕΜΠ (Επιβλέπων)
2. Ι. ΡΑΠΤΗΣ, Καθηγητής ΕΜΠ
3. Σ. ΧΑΤΖΑΝΔΡΟΥΛΗΣ, Ερευνητής Α', ΕΚΕΦΕ «Δ»
4. Δ. ΤΣΟΥΚΑΛΑΣ, Καθηγητής ΕΜΠ
5. Κ. ΚΟΡΔΑΤΟΣ, Αν. Καθηγητής ΕΜΠ
6. Κ. ΠΕΤΡΙΔΗΣ, Αν. Καθηγητής Τ.Ε.Ι. Χανίων
7. Α. ΧΑΤΖΗΑΠΟΣΤΟΛΟΥ, Αν. Καθηγητής, Π.Δ.Α.

Αθήνα, Δεκέμβριος 2018

Περίληψη

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματεύεται την αλληλεπίδραση των λέιζερ με την ύλη, εστιάζοντας στα διδιάστατα υλικά όπως το γραφένιο, το οξείδιο του γραφενίου και το ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου. Τα τελευταία χρόνια τα διδιάστατα υλικά έχουν προσελκύσει το ερευνητικό ενδιαφέρον εξαιτίας των ιδιαίτερων φυσικών και οπτοηλεκτρονικών ιδιοτήτων τους, που τα καθιστούν χρήσιμα σε μία πληθώρα εφαρμογών όπως τα οργανικά τρανζίστορ, οι χημικοί και βιολογικοί αισθητήρες καθώς και εφαρμογές σχετικές με την αποθήκευση ενέργειας, όπως οι μπαταρίες και οι κυψέλες καυσίμων. Στα πλαίσια της παρούσας έρευνας, οι διεργασίες με λέιζερ που μελετήθηκαν αφορούν στην εκτύπωση του γραφενίου και του οξειδίου του γραφενίου καθώς και στην αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου, ενώ μέρος της μελέτης επικεντρώθηκε στην εκτύπωση και πυροσυσσωμάτωση μεταλλικών μελανιών νανοσωματιδίων. Το σύνολο των διεργασιών που προαναφέρθηκαν χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη χημικών αισθητήρων αντίστασης, στοχεύοντας στην εισαγωγή των λέιζερ στις εφαρμογές των οργανικών ηλεκτρονικών.

Στο πρώτο μέρος, η μελέτη εστιάζει στην βιβλιογραφική ανασκόπηση των βασικών χαρακτηριστικών και των μεθόδων σύνθεσης του γραφενίου και των παραγώγων του καθώς και μία περιγραφή σε χημικούς αισθητήρες με βάση το γραφένιο. Ακολούθως, περιγράφεται η βασική μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή, η οποία είναι η τεχνική πρόσθιας εκτύπωσης υλικών με λέιζερ (Laser Induced Forward Transfer, LIFT). Παράλληλα, πραγματοποιείται και μία αναφορά σε διεργασίες με λέιζερ οι οποίες δύναται να δράσουν συμπληρωματικά με την τεχνική εκτύπωσης, όπως η πυροσυσσωμάτωση νανοσωματιδίων και η αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου μέσω ακτινοβολήσης.

Το δεύτερο μέρος της διατριβής, επικεντρώνεται στην πειραματική μελέτη της εκτύπωσης του γραφενίου σε συμβατικά υποστρώματα πυριτίου/οξειδίου του πυριτίου καθώς και σε εύκαμπτα πολυμερικά υποστρώματα, με χρήση σε εφαρμογές ανάπτυξης αγώγιμων επαφών. Ακολούθως, περιγράφεται ο μηχανισμός εκτύπωσης διαλύματος οξειδίου του γραφενίου και η πειραματική ανάπτυξη της διάταξης μετρολογίας της πυροσυσσωμάτωσης μεταλλικών μελανιών νανοσωματιδίων. Εν συνεχεία, παρουσιάζεται η μελέτη της εκτύπωσης του οξειδίου του γραφενίου και περιγράφονται αναλυτικά οι αναγωγικές προσεγγίσεις που διερευνήθηκαν και οι οποίες περιλαμβάνουν: i) τη θέρμανση των εκτυπωμένων δομών και ii) την ακτινοβολήσή τους με λέιζερ σε μία διεργασία μέσω της οποίας επετεύχθη η ταυτόχρονη εκτύπωση και αναγωγή των δομών οξειδίου του γραφενίου.

Η διδακτορική διατριβή ολοκληρώνεται με την παρουσίαση και τη συγκριτική μελέτη λειτουργίας των χημικών αισθητήρων αντίστασης που αναπτύχθηκαν τόσο σε υποστρώματα

πυριτίου όσο και σε πολυμερικά υποστρώματα όπως το πολυϊμίδιο, καθώς και με την περιγραφή των μελλοντικών στόχων και πειραμάτων που απορρέουν από την παρούσα μελέτη.

Λέξεις κλειδιά: Εκτύπωση με λέιζερ, αναγωγή με λέιζερ, διάλυμα γραφενίου, οξείδιο του γραφενίου, ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου, πυροσυσσωμάτωση μεταλλικών νανοσωματιδίων, χημικοί αισθητήρες αντίστασης.

Abstract

This dissertation investigates the laser-matter interaction, focusing on the field of 2D materials such as graphene, graphene oxide and reduced graphene oxide. During the last decade, 2D materials have attracted significant research interest due to their unique mechanical and optoelectronic properties that make them suitable in a variety of applications that include organic transistors, chemical and biological sensors, as well as, applications relative to energy storage such as batteries and fuel cells. Within the frames of the present thesis, the laser processes that were studied are the laser printing of graphene, the laser printing and reduction of graphene oxide, while part of the study was the laser printing and laser sintering of metallic nanoparticle inks. The aforementioned processes were used for the development of resistive chemical sensors, targeting the incorporation of lasers into organic electronics applications.

The first part focuses on providing a literature review of the basic characteristics of graphene and its derivatives as well as a brief introduction in graphene-based sensors. Following, the main technique that was studied in this study, which is the laser printing technique “LIFT” (Laser Induced Forward Transfer) is being described, while additional laser processes that may be used complementary to LIFT, such as the sintering of nanoparticles is presented.

The second part of the present dissertation focuses on the experimental investigation of the laser printing of graphene on conventional silicon/silicon oxide substrates and flexible polymeric substrates as well, for the fabrication of conductive patterns. Furthermore, the mechanism for the laser printing of graphene oxide through high-speed imaging is presented, while the development of a device aiming to study the laser sintering mechanism of metallic nanoparticle inks is provided. The study evolves with the laser printing of graphene oxide and the reduction approaches that were investigated, including thermal and irradiation routes, in a process in which the simultaneous printing and reduction of graphene oxide was achieved.

The dissertation concludes with the presentation of the resistive chemical sensors that were developed and the comparison between their performance and characteristics on silicon and polymeric substrates, discussing also the future goals and experiments that derive through the outcome of the present study.

Keywords: Laser printing, laser reduction, graphene solution, graphene oxide, reduced graphene oxide, sintering of metallic nanoparticles, resistive chemosensors.

Στη μητέρα μου, την οικογένειά μου και τον άνθρωπό μου...

Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στον Τομέα Φυσικής, της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου στο διάστημα Μάιος 2013 - Αύγουστος 2018. Η τριμελής επιτροπή απαρτίζεται από την επιβλέπουσα Ιωάννα Ζεργιώτη Καθηγήτρια ΕΜΠ, τον Ιωάννη Ράπτη Καθηγητή ΕΜΠ και το Σταύρο Χατζανδρούλη Ερευνητή στο Ε.Κ.ΕΦ.Ε. Δημόκριτος.

Κατά το χρονικό διάστημα της εκπόνησης της διατριβής είχα την ευκαιρία να συνεργαστώ με πολλούς ερευνητές απο τον Τομέα Φυσικής και τον Δημόκριτο καθώς και εξωτερικούς συνεργάτες, η συνεισφορά των οποίων υπήρξε σημαντική τόσο σε επιστημονικό όσο και σε τεχνικό επίπεδο.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω αρχικά την επιβλέπουσα μου Ιωάννα Ζεργιώτη η βοήθεια και καθοδήγηση της οποίας υπήρξε σημαντική σε όλο το διάστημα εκπόνησης της διατριβής μου. Μέσα από συνεργασίες και συμμετοχές σε συνέδρια και ερευνητικά προγράμματα μου έδωσε τη δυνατότητα να συνεργαστώ και να αλληλεπιδράσω με ερευνητές του χώρου και να αποκτήσω σημαντικές εμπειρίες και γνώσεις.

Επίσης, ευχαριστώ ιδιαιτέρως τον κ. Ράπτη, η παρουσία του οποίου στον Τομέα Φυσικής αποτελεί προνόμιο για όλους όσους συνεργάστηκαν μαζί του και με βοήθησε σημαντικά τόσο μέσω των συζητήσεων μας όσο και με την παροχή εργαστηριακού εξοπλισμού για τις μετρήσεις μου. Ευχαριστώ επίσης ιδιαιτέρως, τον κ. Χατζανδρούλη για τη συνεργασία και την καθοδήγησή του καθώς και για την παροχή πρόσβασης σε εργαστηριακό εξοπλισμό του Δημόκριτου για τις μετρήσεις μου.

Από το Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος ευχαριστώ επίσης τη μεταδιδακτορική ερευνήτρια Βασιλική Τσούτη και την υποψήφια διδάκτωρ Μυρτώ Φιλιππίδου για την άριστη συνεργασία που είχαμε.

Τον κ. Δημήτρη Τσουκαλά ευχαριστώ θερμά για την υποστήριξη του καθώς και την παροχή πρόσβασης σε εργαστηριακό εξοπλισμό για τις μετρήσεις μου. Ευχαριστώ επίσης τον κ. Ευθύμιο Λιαροκάπη Ομότιμό Καθηγητή του Τομέα Φυσικής Ε.Μ.Π. για τη βοήθειά του και την παροχή πρόσβασης σε εργαστηριακό εξοπλισμό.

Επίσης ευχαριστώ τον Επίκουρο Καθηγητή του Τ.Ε.Ι. Κρήτης Κωνσταντίνο Πετρίδη για τη συνεργασία του και την υποστήριξή του στις ερευνητικές δραστηριότητες που πραγματοποιήσαμε μαζί.

Ευχαριστώ επίσης θερμά τους, Κωνσταντίνο Κορδάτο Αναπληρωτή Καθηγητή ΕΜΠ και την μεταδιδακτορική ερευνήτρια Αφροδίτη Ντζιουνη για τη συνεισφορά τους και τη βοήθεια τους τόσο σε μετρήσεις όσο και για τη διαθεσιμότητα του εργαστηρίου και του εξοπλισμού τους για τις μετρήσεις μου.

Ευχαριστώ επίσης την κ. Στέλλα Κέννου, Καθηγήτρια του Πανεπιστημίου Πάτρας για την βοήθεια και την πραγματοποίηση μετρήσεων μέρους των πειραμάτων μου καθώς και τον κ. Νίκο Μπούκο Ερευνητή του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος για τις μετρήσεις απορρόφησης και SEM.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον κ. Δημήτρη Καρνάκη Project Manager της εταιρίας Oxford Lasers με τον οποίο είχα τη χαρά να συνεργαστώ στα πλαίσια ευρωπαϊκού προγράμματος και του οποίου η στήριξη υπήρξε σημαντική κατά την παραμονή μου στην Αγγλία, όπως επίσης και τους Patricia Aloncle, ερευνήτρια του LP3 στη Μασσαλία και τον Emeric Biver, μεταδιδακτορικό ερευνητή, με τον οποίο η συνεργασία μας υπήρξε άριστη.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω την μεταδιδακτορική ερευνήτρια της Ecole Polytechnique του Παρισιού Μαριάνθη Παναγοπούλου της οποίας η βοήθεια και η στήριξη τόσο μέσω συζητήσεων όσο και μέσω μετρήσεων υπήρξε πολύ σημαντική.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα όλα τα μέλη της ομάδας της Καθηγήτριας Ιωάννας Ζεργιώτη και συγκεκριμένα τους Μαρία Μασσαούτη, Φιλήμονα Ζαχαράτο, Μαριανέζα Χατζηπέτρου, Μαρίνα Μακρύγιαννη, Ιωάννη Θεοδωράκο, Χριστίνα Κρύου, Βαλεντίνα Λέβα και Αγαμέμνονα Καΐλατζή για τη συνεργασία τους όλα αυτά τα χρόνια. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Χρήστο Μπουτόπουλο και Γιάννη Καλύρη, παλαιότερα μέλη της ομάδας που με βοήθησαν στα πρώτα μου βήματα στην ομάδα. Τέλος, ευχαριστώ πολύ τους υποψήφιους διδάκτορες και μεταδιδάκτορες του Τομέα όπως ο Βαγγέλης Σκοτάδης, ο Παναγιώτης Μπούσουλας, ο Πάνος Παππάς, ο Σπύρος Σταθόπουλος, ο Λεωνίδας Μαδιανός, ο Χρήστος Πανδής, ο Στέφανος Κουτσουμπής, η Ζαχαρένια Νικητάκη, η Ιφιγένεια Μαυραγάνη για τη συνεργασία τους σε όλη αυτή την περίοδο.

Περιεχόμενα

Εισαγωγή	1
Κεφάλαιο 1	4
Εισαγωγή στο γραφένιο και τα παράγωγά του: ιδιότητες και μέθοδοι εκτύπωσής τους	4
1.1 Εισαγωγή στις αλλοτροπικές μορφές άνθρακα.....	4
1.2 Γενικά για το γραφένιο	5
1.3 Κρυσταλλική και ηλεκτρονιακή δομή.....	5
1.4 Μέθοδοι σύνθεσης γραφενίου.....	8
1.5 Οξειδίο του γραφενίου: δομή και ιδιότητες	10
1.6 Ανηγμένο οξειδίο του γραφενίου: δομή, ιδιότητες και αναγωγικές προσεγγίσεις	12
1.6.1 Θερμική αναγωγή	14
1.6.2 Αναγωγή οξειδίου του γραφενίου μέσω ακτινοβόλησης.....	15
1.7 Χημικοί αισθητήρες με βάση το γραφένιο και τα παράγωγά του.....	18
1.7.1 Αισθητήρες γραφενίου.....	18
1.7.2 Αισθητήρες οξειδίου του γραφενίου.....	19
1.7.3 Αισθητήρες ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου	20
1.8 Τεχνικές εκτύπωσης – μεταφοράς γραφενίου και οξειδίου του γραφενίου	21
Κεφάλαιο 2	27
Εναπόθεση και επεξεργασία υλικών με τη χρήση λέιζερ.....	27
2.1 Ανασκόπηση τεχνικών εκτύπωσης μικροδομών.....	27
2.2 Ιστορική αναδρομή της χρήσης των λέιζερ στην εναπόθεση υλικών (LIFT)	29
2.2.1 Περιορισμοί της τεχνικής εκτύπωσης LIFT.....	30
2.2.2 Εισαγωγή ενδιάμεσου απορροφητικού στρώματος	31
2.2.3 Μηχανισμός πρόσθιας εκτύπωσης με λέιζερ υλικών σε υγρή φάση	33
2.2.4 Μηχανισμός πρόσθιας εκτύπωσης με λέιζερ υλικών σε στερεά φάση.....	36
2.3 Συμπληρωματικές διεργασίες λέιζερ σε νανοϋλικά	37
2.3.1 Πυροσυσσωμάτωση με λέιζερ νανοσωματιδίων αργύρου	38
2.4 Συναφείς τεχνικές εκτύπωσης μικρο-δομών με λέιζερ	40
2.4.1 Τεχνική θερμικής εκτύπωσης με τη χρήση λέιζερ	41
2.4.2 Τεχνική μικροτομής και εκτίναξης υλικών με τη χρήση λέιζερ	42
Κεφάλαιο 3	47
Πειραματικές διατάξεις, οργανολογία, υλικά και μέθοδοι χαρακτηρισμού	47
3.1 Πηγές λέιζερ	47
3.2 Οπτική διάταξη μετρολογίας της πυροσυσσωμάτωσης με λέιζερ	53

3.3 Προετοιμασία υποστρωμάτων εκτύπωσης	55
3.4 Μέθοδοι χαρακτηρισμού	56
3.4.1 Οπτική μικροσκοπία.....	56
3.4.2 Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM).....	56
3.4.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	56
3.4.4 Φασματοσκοπία Raman (μ-Raman)	56
3.4.5 Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV/Vis) και υπερύθρου (FT-IR).....	56
3.4.6 Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)	57
3.4.7 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS).....	57
3.4.8 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός.....	57
3.4.9 Οπτική προφίλομετρία λευκού φωτός.....	57
3.5 Υλικά.....	57
Κεφάλαιο 4	59
Πειραματική εφαρμογή της τεχνικής LIFT για την εκτύπωση γραφενίου	59
4.1 Σύνθεση γραφενίου μέσω της αποφλοιώσης γραφίτη σε υγρή φάση	59
4.2 Εκτύπωση διαλύματος γραφενίου με την τεχνική LIFT	60
4.3 Δομικός, μορφολογικός και ηλεκτρικός χαρακτηρισμός εκτυπωμένων δομών	66
Κεφάλαιο 5	70
Πειραματική μελέτη μηχανισμού εκτύπωσης διαλύματος οξειδίου του γραφενίου και μετρολογία μηχανισμού πυροσυσσωμάτωσης.....	70
5.1 Πειραματικό σύστημα απεικόνισης και χαρακτηριστικά υλικών.....	70
5.2 Ανάπτυξη διάταξης μετρολογίας της πυροσυσσωμάτωσης με λέιζερ.....	80
Κεφάλαιο 6	88
Εφαρμογή της τεχνικής LIFT για την εκτύπωση οξειδίου του γραφενίου και μελέτη αναγωγικών μεθόδων	88
6.1 Εκτύπωση οξειδίου του γραφενίου σε συμβατικά υποστρώματα	88
6.2 Θερμική αναγωγή οξειδίου του γραφενίου και χαρακτηρισμός	91
6.3 Αναγωγή οξειδίου του γραφενίου μέσω ακτινοβολήσης και χαρακτηρισμός	99
Κεφάλαιο 7	108
Ανάπτυξη χημικών αισθητήρων αντίστασης ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου.....	108
7.1 Σχεδιασμός διατάξεων και επιλογή τύπου ηλεκτροδίων αισθητήρων.....	108
7.2 Πειραματικό σύστημα μέτρησης αισθητήρων.....	110
7.3 Πειραματικές μετρήσεις αισθητήρων αντίστασης	111
7.4 Μελέτη λειτουργίας αισθητήρων και επίδραση ηλεκτρικής αντίστασης στην απόκριση	120
Κεφάλαιο 8	124

Συμπεράσματα και μελλοντικές προοπτικές έρευνας	124
Δημοσιεύσεις και συμμετοχές σε συνέδρια	129

Κατάλογος εικόνων

1.1 (a) Η κυψελώδης κρυσταλλική δομή του γραφενίου, όπου οι λευκοί (μαύροι) κύκλοι υποδεικνύουν τα ανθρακικά άτομα στις πλεγματικές θέσεις A (B) και οι ευθείες συνεκτικές γραμμές, τους σ δεσμούς ανάμεσά τους. Τα διανύσματα a_1 και a_2 είναι τα μοναδιαία διανύσματα μήκους ίσου με της πλεγματικής σταθεράς a . Ο σκιασμένος ρόμβος είναι η μοναδιαία κυψελίδα που περιλαμβάνει δύο άτομα, ένα A και ένα B. (b) Οι σταυροί αναπαριστούν τα πλεγματικά σημεία του εξαγωνικού πλέγματος Bravais. Η κυψελώδης δομή στην (a) αποτελείται από το εξαγωνικό πλέγμα Bravais (b) με βάση δύο άτομα, ένα A και ένα B σε κάθε πλεγματικό σημείο.....	6
1.2 (a) Σχηματική αναπαράσταση του αντίστροφου πλέγματος ενός φύλλου γραφενίου, όπου οι σταυροί υποδεικνύουν τα σημεία του αντίστροφου πλέγματος, και τα διανύσματα b_1 και b_2 είναι τα βασικά κρυσταλλικά διανύσματα. Η σκιασμένη περιοχή αναπαριστά την πρώτη ζώνη Brillouin, (b) Αναπαράσταση δομής ηλεκτρονιακών ζωνών χαμηλής ενέργειας στο ένα φύλλο γραφενίου. Η γραφική παρουσιάζει μία τομή μέσα στην δομή των ζωνών και σχεδιάζεται κατά τον k_x άξονα διαπερνώντας τα σημεία K_- , Γ , και K_+ της ζώνης Brillouin, όπως φαίνεται στην εστιγμένη γραμμή της ένθετης εικόνας.....	7
1.3 Αναπαράσταση πολυστρωματικής γραφιτικής δομής όπου φαίνονται οι ομοιοπολικοί δεσμοί μεταξύ των ατόμων άνθρακα που ανήκουν στο ίδιο επίπεδο, και οι δεσμοί van der Waals μεταξύ των γειτονικών φύλλων γραφενίου.....	8
1.4 Μέθοδοι σύνθεσης του γραφενίου.....	9
1.5 Μοντέλο αναπαράστασης του οξειδίου του γραφενίου σύμφωνα με το μοντέλο των Lorf-Klinowski.....	11
1.6 Μοντέλο προτεινόμενης αναγωγικής οδού του οξειδίου του γραφενίου με υδραζίνη.....	13
1.7 Σχηματική αναπαράσταση του οξειδίου του γραφενίου πριν την αναγωγή όπου παρατηρούνται οι ομάδες εποξειδίου και υδροξυλίου και στις δύο πλευρές του γραφιτικού φύλλου, ενώ μετά τη θερμική αναγωγή πολλά άτομα απομακρύνονται από το πλέγμα δημιουργώντας νάνο-πόρους, κενές πλεγματικές θέσεις και ατέλειες.....	14
1.8 (a) Φωτογραφία οπτικού μικροσκοπίου περιοδικών γραμμών ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου και οξειδίου του γραφενίου με συνεχή πηγή λέιζερ στα 633 nm, (b) μαιανδρική δομή ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου με τη χρήση femtosecond λέιζερ (κλίμακα αντιστοιχεί σε 10 μm), (c) σύμβολο Taiji όπου με ανοιχτό μπλέ χρώμα διακρίνεται το ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου και με σκούρο μπλε το οξείδιο του γραφενίου (532 nm, παλμικό λέιζερ), (d) Τετραγωνική δομή 30 μm x 30 μm ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (4600 παλμοί, 830 nm, 90 fs, 10 kHz).....	17
2.1 Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής LIFT.....	30
2.2 Σχηματική αναπαράσταση σταδίων εκτύπωσης LIFT με χρήση ενδιάμεσου απορροφητικού στρώματος.....	32
2.3 Εκτυπωμένες δομές Alq_3 με χρήση νανοσωματιδίων αργύρου ως DRL (αριστερά) και εκτύπωση οργανικών πολυστρωματικών δομών με χρήση triazene ως DRL (δεξιά).....	33
2.4 Σχηματική αναπαράσταση της εξέλιξης του φαινομένου της εκτύπωσης με LIFT σε υλικά υγρής φάσης.....	34

2.5 Αναπαράσταση της εξέλιξης του πίδακα εκτύπωσης σύμφωνα με τη γωνία μετώπου: (αριστερά) Στάδιο 1 υπό του κατωφλίου εκτύπωσης, (δεξιά) Στάδιο 2 δημιουργία κατευθυντικού πίδακα.....	35
2.6 Σχηματική αναπαράσταση σταδίων εκτύπωσης LIFT σε στερεά φάση.....	36
2.7 Εικόνες χρονοεξαρτώμενης απεικόνισης της εκτύπωσης LIFT σε στερεά φάση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες και σε συνθήκες περιβάλλοντος.....	37
2.8 Παραδείγματα διεργασιών λέιζερ σε υλικά.....	38
2.9 (a) μεμονωμένα μη πυροσυσσωματωμένα νανοσωματίδια χαλκού, (b) μερική απομάκρυνση οργανικών συστατικών, (c) δημιουργία “λαιμού” μεταξύ των νανοσωματιδίων και (d) συνένωση νανοσωματιδίων και ανάπτυξη κόκκων.....	39
2.10 Σχηματική αναπαράσταση της θερμικής εκτύπωσης με λέιζερ.....	41
2.11 Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής μικροτομής και εκτίναξης με λέιζερ.....	42
3.1 (αριστερά) προφίλ της δέσμης στην έξοδο του λέιζερ, (δεξιά) προφίλ της δέσμης μετά από κυκλική μάσκα.....	48
3.2 Σχηματική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης για την εκτύπωση σε υγρή φάση.....	48
3.3 Σχηματική αναπαράσταση συστήματος οπτικής απεικόνισης μάσκας.....	50
3.4 (Αριστερά) η κοιλότητα του λέιζερ Passat, (δεξιά) κελί κενού που χρησιμοποιήθηκε στην εκτύπωση στερεάς φάσης.....	51
3.5 Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια των εργασιών εκτύπωσης και πυροσυσσωμάτωσης μεταλλικών μελανιών.....	52
3.6 (αριστερά) προφίλ δέσμης μετά το ri-shaper, (δεξιά) προφίλ δέσμης μετά το ri-shaper και την τετραγωνική μάσκα.....	53
3.7 Σχηματική αναπαράσταση οπτικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε στην μετρολογία της πυροσυσσωμάτωσης με λέιζερ μεταλλικών μελανιών νανοσωματιδίων.....	53
3.8 Το οπτικό σύστημα μετρολογίας που αναπτύχθηκε.....	54
4.1 Σχηματική αναπαράσταση ακτινοβόλησης του υποστρώματος δότη κατά τη διάρκεια της εκτύπωσης.....	60
4.2 (αριστερά) Βάθος οπτικής απορρόφησης τιτανίου συναρτήσε του μήκους κύματος, (δεξιά) Σύγκριση βάθους οπτικής απορρόφησης μετάλλων στις 4 αρμονικές του λέιζερ Nd:YAG.....	61
4.3 Βάθος θερμικής διείδυσης ακτινοβολίας λέιζερ για διάφορα μέταλλα.....	62
4.4 (α) Γραφική παράσταση της πυκνότητας ενέργειας λέιζερ συναρτήσε του πάχους τιτανίου που απομακρύνεται, (b) Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά εκτυπωμένου φιλμ τιτανίου...63	63
4.5 Φάσμα EDAX ρυθμιστικού διαλύματος με χρήση τιτανίου ως DRL.....	63
4.6 Εκτύπωση διαλύματος γραφενίου σε διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας σε υπόστρωμα Si/SiO ₂ με πάχος οξειδίου τα 100 nm.....	64
4.7 Εκτύπωση διαλύματος γραφενίου/NMP σε υποστρώματα Si/SiO ₂ με διαφορετικά πάχη οξειδίου: (a) 100 nm, (b) 1 μm (κλίμακα 200 μm), (c) 300 nm (κλίμακα 200 μm). Οι εικονες (c) και (d) αντιστοιχούν σε εκτύπωση του διαλύματος γραφενίου/NMP σε Si/SiO ₂ (κλίμακα 300 μm) και σε PEN (κλίμακα 300 μm).....	65
4.8 (a) δειγματοφορέας μέτρησης, Φάσματα Raman σε υπόστρωμα Si/SiO ₂ (b) φάσμα πούδρας γραφίτη, (c) φάσμα διαλύματος γραφενίου/NMP εναποθετημένου με πιπέτα, (d) φάσμα διαλύματος γραφενίου/NMP εκτυπωμένου με LIFT.....	66
4.9 Εικόνες SEM (a) γραφίτη και (b) γραφενίου εκτυπωμένου με την τεχνική LIFT.....	68
5.1 Σχηματική απεικόνιση διάταξης για τη μελέτη του μηχανισμού εκτύπωσης.....	71

5.2 Σειρά στιγμιότυπων εκτύπωσης διαλυμάτων (a) οξειδίου του γραφενίου (50 mJ/cm^2), (b) νερού (50 mJ/cm^2) και (c) οξειδίου του γραφενίου σε πυκνότητας ενέργειας 70 mJ/cm^2 . Η κλίμακα για όλες τις εικόνες είναι $150 \mu\text{m}$	72
5.3 Σειρά στιγμιότυπων εκτύπωσης υδατικού διαλύματος οξειδίου του γραφενίου σε πυκνότητες ενέργειας του λέιζερ 180 mJ/cm^2 (επάνω), 200 mJ/cm^2 (μέση) και 250 mJ/cm^2 (κάτω). Η κλίμακα για όλες τις εικόνες είναι $150 \mu\text{m}$	72
5.4 Σειρά στιγμιότυπων εκτύπωσης οξειδίου του γραφενίου σε πυκνότητες ενέργειας 500 (επάνω) και 600 mJ/cm^2 (κάτω). Η κλίμακα για όλες τις εικόνες είναι $100 \mu\text{m}$	73
5.5 Σειρά στιγμιότυπων εκτύπωσης νερού σε πυκνότητα ενέργειας 200 mJ/cm^2	74
5.6 Γραφικές παραστάσεις μετατόπισης-χρόνου για διαλύματα (a) νερού, (b) οξειδίου του γραφενίου, (c) προφίλ ταχύτητας συναρτήσε του χρόνου στο εύρος πυκνοτήτων ενέργειας $50\text{-}250 \text{ mJ/cm}^2$ για το διάλυμα οξειδίου του γραφενίου και (d) Ταχύτητα μετώπου πίδακα και διάμετρος εκτυπωμένης σταγόνας συναρτήσε της πυκνότητας ενέργειας για το διάλυμα οξειδίου του γραφενίου.....	75
5.7 Γραφική παράσταση των αδιάστατων μεγεθών We και Re συναρτήσε του Oh για το διάλυμα οξειδίου του γραφενίου.....	77
5.8 Ταχύτητα μετώπου πίδακα συναρτήσε της πυκνότητας ενέργειας και ορισμός των περιοχών εκτύπωσης.....	79
5.9 Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε στην μετρολογία της πυροσυσσωμάτωσης με λέιζερ.....	81
5.10 Τυπική μέτρηση σήματος ψηφιακού παλμογράφου κατά την αποδόμηση του λεπτού υμενίου νανοσωματιδίων αργύρου με πυκνότητα ενέργειας 1 J/cm^2 . Στην εικόνα παρατηρούνται δύο γραμμές σημάτων, η μία (πορτοκαλί) προέρχεται από τη φωτοδίοδο που ανιχνεύει τη δέσμη ακτινοβολήσε και ορίζει το σημείο μηδέν της μέτρησης, ενώ η δεύτερη καμπύλη (γαλάζιο) αντιστοιχεί στο σήμα από την εκτρεπόμενη δέσμη.....	83
5.11 (a) Συσχετισμός πυκνότητας ενέργειας ακτινοβολήσε με τη χρονική στιγμή της εμφάνισης της κορυφής που αντιστοιχεί στον αρνητικό λοβό της καμπύλης και (b) ηλεκτρικά χαρακτηριστικά ακτινοβολημένων περιοχών για τα δείγματα της εικονας (a).....	84
5.12 Εικόνες SEM νανοσωματιδίων αργύρου (a) μη ακτινοβολημένων και ακτινοβολημένων με πυκνότητα ενέργειας (b) 65 mJ/cm^2 , (c) 85 mJ/cm^2 , (d) 115 mJ/cm^2	85
6.1 Φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου διαλύματος οξειδίου του γραφενίου (a) εκτύπωση υγρής φάσε σε Si/SiO_2 , (b) εκτύπωση υγρής φάσε σε πολυϊμίδιο, (c) εκτύπωση στερεάς φάσε σε Si/SiO_2 . Η κλίμακα σε όλες τις εικόνες αντιστοιχεί σε $200 \mu\text{m}$	89
6.2 Φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου σταγόνων ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου εκτυπωμένων σε (a) ηλεκτρόδια χρυσού και (b) ηλεκτρόδια αργύρου.....	91
6.3 Συγκριτικό φάσμα Raman μεταξύ του οξειδίου του γραφενίου και του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου.....	92
6.4 Συγκριτικό φάσμα μετρήσεων φασματοσκοπίας υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier των δειγμάτων οξειδίου του γραφενίου (στικτή γραμμή) και θερμικώς ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (συμπαγής γραμμή).....	93
6.5 Η ανάλυση των φασμάτων XPS των κορυφών $\text{C}1s$ (a), (b) και $\text{O}1s$ (c), (d) των δειγμάτων οξειδίου του γραφενίου και ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου.....	94
6.6 Ποσοστό δεσμών C-O/C-OH , C=O , O-C=O και sp^2 υβριδισμών στα δείγματα οξειδίου του γραφενίου (GO) και ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (rGO).....	96

6.7 Εικόνες μικροσκοπίας ατομικής δύναμης δειγμάτων οξειδίου του γραφενίου (a) και ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (b) εκτυπωμένων με LIFT.....	96
6.8 Εικόνες SEM οξειδίου του γραφενίου (a) και ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (b) εκτυπωμένων με LIFT.....	97
6.9 Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά οξειδίου του γραφενίου και ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου μετά από μέτρηση σε ηλεκτρόδια χρυσού.....	98
6.10 Βήματα διαδικασίας εκτύπωσης και αναγωγής μέσω ακτινοβολήσης δομών οξειδίου του γραφενίου: (a) προετοιμασία υποστρώματος δότη, (b) ευθυγράμμιση υποστρωμάτων, (c) ακτινοβολήση δείγματος.....	99
6.11 Σχηματική αναπαράσταση διαδικασίας εκτύπωσης και αναγωγής οξειδίου του γραφενίου (a) εκτύπωση δομής μετά τον πρώτο παλμό και (b) αναγωγή δομής μετά τον δεύτερο παλμό.....	100
6.12 Συγκριτικό φάσμα Raman δειγμάτων οξειδίου του γραφενίου (μη ακτινοβολημένο) και οξειδίου του γραφενίου ακτινοβολημένου με 2 παλμούς σε πυκνότητες ενέργειας 150, 360 και 650 mJ/cm ² στις φασματικές περιοχές (a) 1200-1750 cm ⁻¹ και (b) 2400-3000 cm ⁻¹	101
6.13 (a) Ηλεκτρική αντίσταση συναρτήσε λόγου I _b /I _G για 2 παλμούς ανά σημείο στις πυκνότητες ενέργειας που μελετήθηκαν και (b) ηλεκτρικά χαρακτηριστικά δείγματος ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου ακτινοβολημένου με 2 παλμούς (LIFT) στα 360 mJ/cm ² και δείγματος αμιγούς οξειδίου του γραφενίου εκτυπωμένου με LIFT.....	102
6.14 (a) Πίνακας 20x20 εκτυπωμένου και ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (κλίμακα 100 μm), (b) Φωτογραφία SEM από το εσωτερικό ενός σποτ της εικόνας (a) (κλίμακα 500 nm), (c) Εικόνα AFM 5 μm x 5 μm σε tapping mode, οξειδίου του γραφενίου πάχους 800 nm, (d) Εικόνα AFM 5 μm x 5 μm σε tapping mode ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου ακτινοβολημένου με 2 παλμούς στα 360 mJ/cm ² και πάχους 800 nm.....	103
6.15 Φάσματα XRD δειγμάτων οξειδίου του γραφενίου εκτυπωμένου με LIFT (GO) και ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου ακτινοβολημένου με 2 παλμούς ανά σημείο στα 360 mJ/cm ²	104
6.16 Φάσμα XPS C1s κορυφής (α) οξειδίου του γραφενίου με βασική κορυφή που αντιστοιχεί στο δεσμό μεταξύ C-C (284.4 eV) και C-O/C-OH (286.1 eV) και (b) ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου.....	105
6.17 Συγκριτικό ιστόγραμμα ποσοστού δεσμών C-O/C-OH, C=O, O-C=O και sp ² υβριδισμών στα δείγματα οξειδίου του γραφενίου (GO) και ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (rGO).....	105
7.1 (a) Φωτογραφία οπτικού μικροσκοπίου των ηλεκτρικών επαφών χρυσού που αναπτύχθηκαν στην επιφάνεια SiO ₂ πάχους 20 nm, (b) σχηματική αναπαράσταση διάταξης με τη συστοιχία ζευγών ηλεκτροδίων.....	109
7.2 Φωτογραφία οπτικού μικροσκοπίου χημικού αισθητήρα που αναπτύχθηκε σε εύκαμπτο υπόστρωμα πολυϊμιδίου.....	110
7.3 Πειραματικό σύστημα μέτρησης αισθητήρων (Εργαστήριο Ερευνητή Σ. Χατζανδρούλη, Δημόκριτος).....	110
7.4 Μέτρηση ανίχνευσης ατμών υγρασίας σε πραγματικό χρόνο όπου φαίνεται η τιμή της αντίστασης του αισθητήρα κατά τη μέτρηση (a), κανονικοποιημένη μέτρηση της ποσοστιαίας μεταβολής της αντίστασης(b).....	112

7.5 Κανονικοποιημένες μετρήσεις απόκρισης αισθητήρων (α) σε ατμούς αιθανόλης και (β) σε ατμούς ξυλολίου.....	112
7.6 Σχηματική αναπαράσταση (α) οξειδίου του γραφενίου, (β) ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου, (c) πρόσδεση μέσω δεσμών υδρογόνου μορίων νερού στην επιφάνεια του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου και (d) πλήρωση δεύτερου στρώματος μορίων νερού μέσω δεσμών υδρογόνου με το πρώτο στρώμα μορίων νερού.....	113
7.7 Σχηματική αναπαράσταση παρεμβαλλόμενων μορίων νερού μεταξύ των φύλλων του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου.....	114
7.8 Γωνία επαφής κατά την εκτύπωση του μεταλλικού μελανιού νανοσωματιδίων αργύρου και επιφανειακή τραχύτητα πολυϊμιδίου συναρτήσει του χρόνου χημικής επεξεργασίας του υποστρώματος.....	116
7.9 (α) Εκτυπωμένες δομές ηλεκτροδίων πριν την πυροσυσσώματωση που λειτούργησαν ως σημεία επαφής (pads) των ακίδων κατά τις μετρήσεις, (β) Εκτυπωμένες δομές ηλεκτροδίων μετά την πυροσυσσώματωση, (c) Δύο από τα επτά ζεύγη των ηλεκτροδίων της διάταξης καθώς και οι αγώγιμες γραμμές που ενώνουν τα ζεύγη με την πλακέτα ολοκληρωμένου κυκλώματος.....	116
7.10 (α) Η εξ' ολοκλήρου εκτυπωμένη με λέιζερ διάταξη διάστασης (1.6 x 1.6 cm ²) με τα 7 ζεύγη ηλεκτροδίων και τις αγώγιμες διασυνδέσεις, (β) το υπόστρωμα πολυϊμιδίου ηλεκτρικά ενωμένο (wire bonding) με την πλακέτα ολοκληρωμένου κυκλώματος (κλίμακα 5 mm), (c) το αγώγιμο «σκαλοπάτι» μεταξύ του πολυϊμιδίου και των ηλεκτροδίων χαλκού της πλακέτας, (d) μέτρηση I-V χαρακτηριστικών μεταξύ των ζευγών ηλεκτροδίων και του ηλεκτροδίου χαλκού της πλακέτας, (e) φωτογραφία οπτικού μικροσκοπίου των ηλεκτρικών επαφών χαλκού της πλακέτας (κλίμακα 1 mm).....	117
7.11 Κανονικοποιημένη απόκριση αισθητήρα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις ατμών υγρασίας.....	118
7.12 Κανονικοποιημένη απόκριση αισθητήρων (α) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις ατμών υγρασίας (1700-20000 ppm) και (β) αντιστρεπτή λειτουργία αισθητήρα σε συγκεντρώσεις: 5000, 10000, 15000, 10000 και 5000 ppm. Η ένθετη φωτογραφία της εικόνας (α) απεικονίζει τον αισθητήρα ο οποίος έχει τοποθετηθεί στην πλακέτα του ολοκληρωμένου κυκλώματος και έχει συνδεθεί ηλεκτρικά μέσω wire bonding με νήματα χρυσού.....	119
7.13 Συγκριτική καμπύλη ποσοστιαίας απόκρισης αισθητήρων συναρτήσει της συγκέντρωσης των ατμών υγρασίας.....	121
7.14 Συγκριτικό ιστόγραμμα απόκρισης αισθητήρων στους ατμούς υγρασίας συναρτήσει της συγκέντρωσης.....	122
8.1 Συγκριτικό ιστόγραμμα ποσοστού δεσμών και sp ² υβριδισμών στα δείγματα οξειδίου του γραφενίου (GO), θερμικώς ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου σε ατμοσφαιρικές συνθήκες (GO amb) και θερμικώς ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου σε ροή αργού (GO arg).....	126

Κατάλογος πινάκων

1.1 Παράμετροι αναγωγής του οξειδίου του γραφενίου με τη χρήση λέιζερ.....	15
1.2 Αισθητήρες με βάση το ανηγμένο οξύδιο του γραφενίου.....	20
4.1 Σύνοψη βάθους οπτικής και θερμικής διείσδυσης ακτινοβολίας λέιζερ σε μέταλλα.....	60
5.1 Υπολογισμός πιέσεων πρόσκρουσης μετώπου σταγόνας συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας.....	78
5.2 Συνθήκες πειράματος μετρολογίας πυροσυσσωμάτωσης.....	81
7.1 Χαρακτηριστικά αισθητήρων ανάλογα με τη μέθοδο αναγωγής και το είδος των επαφών.....	117

Εισαγωγή

Το επιστημονικό πεδίο των εκτυπώσιμων ηλεκτρονικών αποτελεί σημαντικό τομέα της έρευνας καθώς και της αγοράς κατά την τελευταία δεκαετία και αναμένεται να σημειώσει σταθερό ρυθμό ανάπτυξης μεγαλύτερο του 8% έως το 2021 σύμφωνα με τη μελέτη της Technavio [Global Printed Electronics Market, 2017]. Η ανάπτυξη νέων τεχνικών εκτύπωσης και η εισαγωγή της τρισδιάστατης εκτύπωσης (3D-printing) στη βιομηχανία έχουν συνεισφέρει σημαντικά σε αυτό, σε συνδυασμό με την τάση για στροφή στα εύκαμπτα και φορέσιμα ηλεκτρονικά για εφαρμογές έξυπνων καρτών, τεχνολογιών αναγνώρισης μέσω ραδιοσυχνοτήτων (RFID), αισθητήρων, εκτυπώσιμων μπαταριών και οργανικών διόδων εκπομπής φωτός. Μεταξύ των σημαντικότερων τεχνικών εκτύπωσης περιλαμβάνονται οι: μεταξοτυπία, φλεξογραφία, βαθυτυπία, λιθογραφία και εκτύπωση ψεκασμού μελάνης ενώ τα τελευταία χρόνια τα λέιζερ έχουν επίσης βρει εφαρμογή στο συγκεκριμένο πεδίο.

Από την ανάπτυξη των λέιζερ κατά τη δεκαετία του 1960 έως και σήμερα, τα λέιζερ έχουν αποτελέσει ένα σημαντικό εργαλείο για την επιστημονική κοινότητα καθώς χρησιμοποιούνται ευρέως στη μικρο-μηχανική υλικών (laser micro-machining) καθώς και σε βιομηχανικές διεργασίες όπως η κατεργασία μετάλλων (κοπή, εγχάραξη, συγκόλληση). Η δυνατότητα της επιλεκτικής ακτινοβολήσης και αποδόμησης υλικών με στόχο το σχηματισμό μικρο-δομών και μοτίβων σε συνδυασμό με την ανάπτυξη αυτοματοποιημένων βηματικών κινητήρων και γαλβανομετρικών καθρεπτών έχουν καταστήσει ικανή την κατασκευή συστημάτων με ακρίβεια μικρομέτρου.

Η τεχνική πρόσθιας εκτύπωσης υλικών με λέιζερ (Laser Induced Forward Transfer, LIFT) ανακαλύφθηκε για πρώτη φορά το 1986 και έκτοτε αναπτύχθηκε σε βαθμό που σήμερα χρησιμοποιείται και σε βιομηχανικές εφαρμογές ηλεκτρονικών (Orbotech) και βιο-ιατρικής (Poietis). Είναι μία προσθετική (additive) τεχνική σε αντίθεση με αφαιρετικές (subtractive) διεργασίες όπως η αποδόμηση (laser ablation) και η πυροσυσσωμάτωση (laser sintering) και για αυτό το λόγο περιλαμβάνεται στον ευρύτερο χώρο των προσθετικών τεχνικών παρασκευής (additive manufacturing). Σημαντικό χαρακτηριστικό της τεχνικής είναι η υψηλή χωρική διακριτική ικανότητα με τάξη μεγέθους τα μικρόμετρα (1-10 μm) και στα πλεονεκτήματα της εντοπίζουμε την μη επαφή των δύο υποστρωμάτων (δότη και αποδέκτη), την απουσία καλουπιών/μασκών, τη συμβατότητα της με εύκαμπτα υποστρώματα που είναι ευαίσθητα σε υψηλές θερμοκρασίες, τη μικρή παραγωγή αποβλήτων (waste fluids) καθώς και τη δυνατότητα εκτύπωσης τόσο λεπτόρευστων όσο και παχύρευστων υλικών που κατέχουν ένα μεγάλο εύρος ιξώδων 1-200.000 mPa.s.

Παράλληλα, η εξέλιξη στον τομέα της μικροηλεκτρονικής και συγκεκριμένα στο πεδίο των χημικών και ηλεκτροχημικών αισθητήρων έχει δημιουργήσει την ανάγκη για τεχνολογίες που χαρακτηρίζονται από επιλεκτική (drop-on-demand, DoD) και εντοπισμένη εναπόθεση υλικών στα υφιστάμενα μικρο-ηλεκτρομηχανικά συστήματα αίσθησης που βασίζονται σε μικρο-προβόλους, μεμβράνες χωρητικότητας, ενδοδιαπλεκόμενα ηλεκτρόδια κ.α. Στις παραπάνω απαιτήσεις, η τεχνική LIFT, προβάλλει το σημαντικό πλεονέκτημα της εντοπισμένης εναπόθεσης με αποτέλεσμα την ταχεία εκτύπωση στην επιφάνεια συστοιχιών ηλεκτροδίων και επαφών του επιθυμητού υλικού, με χαμηλό κόστος. Επιπλέον, η ικανότητα εκτύπωσης τόσο οργανικών όσο και ανόργανων υλικών παρέχει τη δυνατότητα ανάπτυξης ολοκληρωμένων κυκλωμάτων κατασκευασμένων εξ' ολοκλήρου με τη χρήση λέιζερ.

Στόχο της διδακτορικής διατριβής αποτέλεσε η μελέτη των διεργασιών με λέιζερ σε νανοϋλικά, στις οποίες περιλαμβάνονται:

- Η εκτύπωση υλικών με τη χρήση της τεχνικής LIFT, τόσο σε υγρή όσο και σε στερεά φάση,
- Η πυροσυσσωμάτωση υλικών με λέιζερ και
- Η αναγωγή οξειδίων με τη χρήση λέιζερ

για την ανάπτυξη χημικών αισθητήρων. Το υλικό του οποίου η εκτύπωση και η αναγωγή με λέιζερ μελετήθηκε είναι το οξείδιο του γραφενίου, ενώ η εκτύπωση και η πυροσυσσωμάτωση με λέιζερ εφαρμόστηκε σε μελάνια νανοσωματιδίων αργύρου. Παράλληλα με την αναγωγή με τη χρήση λέιζερ χρησιμοποιήθηκε και η θερμική αναγωγή ενώ οι δομές που αναπτύχθηκαν χρησιμοποιήθηκαν για την ανίχνευση πτητικών οργανικών ενώσεων όπως η υγρασία, το ξυλόλιο και η αιθανόλη.

Η διατριβή αποτελείται από 8 Κεφάλαια τα οποία περιλαμβάνουν 2 Κεφάλαια εισαγωγής στη θεωρία των οργανικών ηλεκτρονικών και της χρήσης του γραφενίου σε αυτά με εφαρμογή στους χημικούς αισθητήρες αντίστασης, ενώ στα υπόλοιπα 6 Κεφάλαια παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας μελέτης. Πιο συγκεκριμένα:

Στο *Κεφάλαιο 1*, γίνεται μία εισαγωγή στο γραφένιο και τα παράγωγά του όσον αφορά στις μεθόδους σύνθεσης τους, ενώ επίσης γίνεται μία εισαγωγή στις μεθόδους αναγωγής του οξειδίου του γραφενίου καθώς και σε χημικούς αισθητήρες με βάση το γραφένιο.

Στο *Κεφάλαιο 2*, γίνεται μία εισαγωγή στην τεχνική εκτύπωσης με λέιζερ LIFT και περιγράφεται η αρχή λειτουργίας και ο μηχανισμός της εναπόθεσης, ενώ αναφέρονται επίσης συναφείς τεχνικές εκτύπωσης με λέιζερ αλλά και διαφορετικές τεχνικές εκτύπωσης υλικών όπως η εκτύπωση ψεκασμού μελάνης και η μικρο-εκτύπωση επαφής.

Στο *Κεφάλαιο 3*, παρουσιάζεται η οργανολογία και οι πειραματικές διατάξεις καθώς και οι τεχνικές χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή.

Στο *Κεφάλαιο 4*, περιγράφεται η πειραματική εφαρμογή της τεχνικής εκτύπωσης LIFT για την εκτύπωση γραφενίου, σε συμβατικά και εύκαμπτα πολυμερικά υποστρώματα με σκοπό το σχηματισμό αγώγιμων ηλεκτροδίων.

Στο *Κεφάλαιο 5*, περιγράφεται η πειραματική μελέτη του μηχανισμού εκτύπωσης διαλύματος οξειδίου του γραφενίου καθώς και η μετρολογία του μηχανισμού πυροσυσσωμάτωσης μεταλλικών μελανιών νανοσωματιδίων.

Στο *Κεφάλαιο 6*, περιγράφεται η πειραματική μελέτη της τεχνικής LIFT για την εκτύπωση οξειδίου του γραφενίου και η μελέτη αναγωγικών μεθόδων για την ανάπτυξη χημικών αισθητήρων.

Στο *Κεφάλαιο 7*, παρουσιάζεται η ανάπτυξη χημικών αισθητήρων αντίστασης ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου που έλαβε χώρα στην παρούσα διατριβή.

Τέλος, στο *Κεφάλαιο 8*, συνοψίζονται τα συμπεράσματα και οι μελλοντικοί στόχοι της έρευνας που καλύφθηκε στα πλαίσια της παρούσας διατριβής.

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή στο γραφένιο και τα παράγωγά του: ιδιότητες και μέθοδοι εκτύπωσής τους

Στο 1^ο Κεφάλαιο της διατριβής αρχικά γίνεται μία εισαγωγή στο γραφένιο, το οξειδίο του γραφενίου και το ανηγμένο οξειδίο του γραφενίου με σκοπό την παρουσίαση των βασικών ιδιοτήτων τους και των μεθοδων σύνθεσής τους. Σημαντικό μέρος του κεφαλαίου αφιερώνεται στην περιγραφή των βασικών αναγωγικών μεθόδων του οξειδίου του γραφενίου και συγκεκριμένα στην αναγωγή με θερμικό τρόπο και στην αναγωγή με τη χρήση λέιζερ οι οποίες και χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή.

1.1 Εισαγωγή στις αλλοτροπικές μορφές άνθρακα

Ο άνθρακας αποτελεί ένα αμέταλλο στοιχείο και απαντάται στη φύση τόσο σε κρυσταλλική μορφή (διαμάντι) όσο και σε άμορφη (ανθρακίτης). Κάθε άτομο άνθρακα αποτελείται από έξι ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα $1s^2$, $2s^2$ και $2p^2$ ατομικά τροχιακά. Στο $1s^2$ ατομικό τροχιακό υπάρχουν 2 ισχυρά συνδεδεμένα ηλεκτρόνια ενώ στα $2s^2$ και $2p^2$ τροχιακά συναντώνται τέσσερα ασθενώς συνδεδεμένα ηλεκτρόνια. Στην περίπτωση των κρυσταλλικών δομών του άνθρακα, οι ομοιοπολικοί δεσμοί που συναντώνται, οφείλονται στα τροχιακά $2s$, $2p_x$, $2p_y$ και $2p_z$ τα οποία δημιουργούνται από τα ηλεκτρόνια σθένους. Συχνά, προκειμένου να αυξηθεί η ενέργεια δέσμωσης του ατόμου C με τα γειτονικά του, η κατανομή των $2s$ και $2p$ μεταβάλλεται μέσω της ανάμιξης των κυματοσυναρτήσεων των τεσσάρων ασθενέστερα συνδεδεμένων ηλεκτρονίων. Το φαινόμενο της ανάμιξης αυτής μεταξύ των $2s$ και $2p$ ατομικών τροχιακών ονομάζεται υβριδισμός. Πιο συγκεκριμένα η ανάμιξη ενός μονού $2s$ ηλεκτρονίου με 1, 2 ή 3 $2p$ ηλεκτρόνια ονομάζεται sp^n υβριδισμός, όπου $n = 1, 2, 3$. Επομένως, οι πιθανοί συνδυασμοί μεταξύ των τροχιακών δύναται να παράξουν 3 υβριδισμούς στον άνθρακα και συγκεκριμένα: sp , sp^2 και sp^3 καθένας εκ των οποίων ευθύνεται για μία διαφορετική δομική διάταξη. Ο δεσμός sp δημιουργεί δομές αλυσίδας, ο δεσμός sp^2 επίπεδες δομές ενώ ο sp^3 τετραεδρικές δομές.

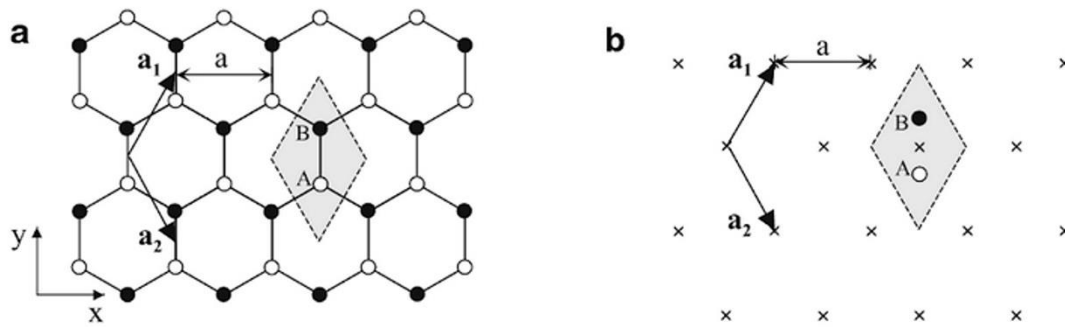
Στις αλλοτροπικές δομές του άνθρακα συγκαταλέγονται άμορφες δομές όπως ο λιθάνθρακας και κρυσταλλικές όπως ο γραφίτης, το διαμάντι, ο υαλώδης άνθρακας, τα φουλερένια, οι νανοσωλήνες άνθρακα και το γραφένιο, υλικό το οποίο και μελετήθηκε στην παρούσα διατριβή και στο οποίο θα εστιαστούν οι επόμενες παράγραφοι του κεφαλαίου.

1.2 Γενικά για το γραφένιο

Το γραφένιο είναι ένα μονοατομικό φύλλο γραφίτη, στο οποίο τα άτομα άνθρακα εντοπίζονται σε ένα εξαγωνικό δικτυωτό πλέγμα. Ο όρος γραφένιο συναντάται για πρώτη φορά το 1962, από τον H.P. Boehm και προκύπτει από το συνδυασμό της ονομασίας του γραφίτη, ενώ η κατάληξη *-ene* (-ένιο) χρησιμοποιήθηκε για να περιγράψει τα μονοστρωματικά φύλλα άνθρακα [Boehm et al. 1962]. Για 40 και πλέον χρόνια, το υλικό αντιμετωπίζεται μόνο ως ένα θεωρητικό μοντέλο που εξυπηρετεί στην αναπαράσταση άλλων αλλοτροπικών μορφών του άνθρακα, ενώ ήδη από την δεκαετία του '30, οι Landau [Landau et al. 1937] και Peierls [Peierls et al. 1935] εκφράζουν τη θεωρία πως οι διδιάστατοι κρύσταλλοι είναι αδύνατον να υπάρξουν καθώς είναι θερμοδυναμικά ασταθείς δομές. Σύμφωνα με τις μελέτες αυτές, θερμοκρασιακές διακυμάνσεις στους μικρούς σε μέγεθος κρυστάλλους οδηγούν σε μετατοπίσεις ατόμων, η απόσταση των οποίων είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις διατομικές αποστάσεις για οποιαδήποτε θερμοκρασία, καθιστώντας τους κρυστάλλους εξαιρετικά ασταθείς. Το 2004, η πειραματική πλέον παρατήρηση του γραφενίου από τους Geim και Novoselov ανέτρεψε την έως τότε θεώρηση σχετικά με τους διδιάστατους κρυστάλλους και τους οδήγησε στη βράβευση με το βραβείο Nobel το 2010 [Geim, 2009].

1.3 Κρυσταλλική και ηλεκτρονιακή δομή

Όπως προαναφέρθηκε, το γραφένιο αποτελεί τη βασική δομική μονάδα όλων των αλλοτροπικών μορφών του άνθρακα, ενώ το πλέγμα του δεν χαρακτηρίζεται από πλήρη επιπεδότητα καθώς σχηματίζει ενδογενείς κυματώσεις (ripples) της τάξης των nm, οι οποίες και καθιστούν θερμοδυναμικά ευσταθή το διδιάστατο κρύσταλλο στον τρισδιάστατο χώρο [Fasolino et al., 2007]. Ένα φύλλο γραφενίου αποτελείται από ανθρακικά άτομα διατεταγμένα σε μία διδιάστατη κυβελώδη κρυσταλλική δομή, όπως φαίνεται και στην εικόνα 1.1(a).



Εικόνα 1.1 (a) Η κυψελώδης κρυσταλλική δομή του γραφενίου, όπου οι λευκοί (μαύροι) κύκλοι υποδεικνύουν τα ανθρακικά άτομα στις πλεγματικές θέσεις A (B) και οι ευθείες συνεκτικές γραμμές τους σ δεσμούς ανάμεσά τους. Τα διανύσματα \mathbf{a}_1 και \mathbf{a}_2 είναι τα μοναδιαία διανύσματα μήκους ίσου με της πλεγματικής σταθεράς a . Ο σκιασμένος ρόμβος είναι η μοναδιαία κυψελίδα που περιλαμβάνει δύο άτομα, ένα A και ένα B. (b) Οι σταυροί αναπαριστούν τα πλεγματικά σημεία του εξαγωνικού πλέγματος Bravais. Η κυψελώδης δομή στην (a) αποτελείται από το εξαγωνικό πλέγμα Bravais (b) με βάση δύο άτομα, ένα A και ένα B σε κάθε πλεγματικό σημείο. [E. McCann, 2012]

Η κυψελώδης δομή, αποτελείται από το εξαγωνικό πλέγμα Bravais (εικόνα 1.1(b)), με βάση δύο άτομα, τα οποία καλούνται A και B, σε κάθε πλεγματικό σημείο. Τα διδιάστατα διανύσματα στο ίδιο επίπεδο, όπως στο γραφένιο, εκφράζονται αποκλειστικά μέσω των x και y συντεταγμένων τους, ούτως ώστε, τα βασικά κρυσταλλικά διανύσματα του εξαγωνικού πλέγματος Bravais (εικόνα 1.1(b)) να είναι τα \mathbf{a}_1 και \mathbf{a}_2 , όπου

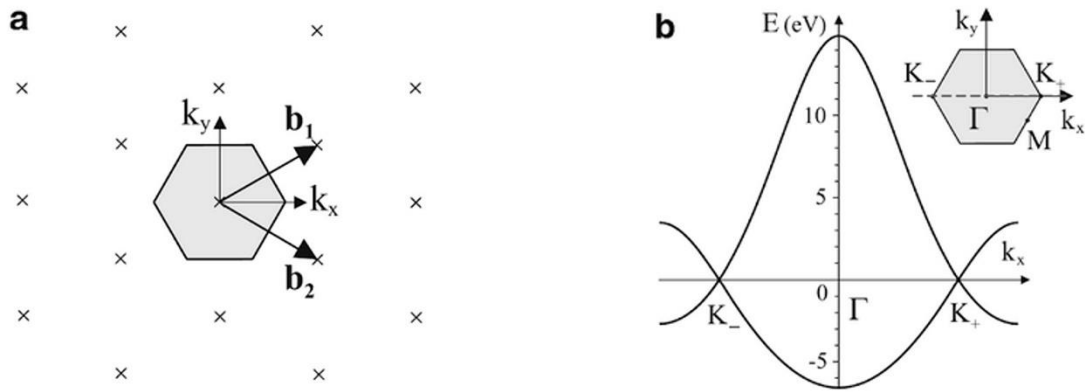
$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}a}{2} \right), \quad \mathbf{a}_2 = \left(\frac{a}{2}, -\frac{\sqrt{3}a}{2} \right), \quad (3.1)$$

και $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2|$ η πλεγματική σταθερά, που για το γραφένιο έχει την τιμή $a = 2.46 \text{ \AA}$. Η πλεγματική σταθερά αποτελεί την απόσταση μεταξύ των μοναδιαίων κυψελίδων, ενώ η απόσταση μεταξύ των ανθρακικών ατόμων αποτελεί το μήκος δεσμού άνθρακα-άνθρακα $a_{cc} = a/\sqrt{3} = 1.42 \text{ \AA}$. Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονισθεί πως η κυψελώδης δομή στο γραφένιο δεν αποτελεί ένα πλέγμα Bravais καθώς οι πλεγματικές θέσεις A και B των ατόμων άνθρακα δεν είναι ισαπέχουσες, δηλαδή, δεν είναι δυνατόν να ενωθούν με το κρυσταλλικό διάνυσμα \mathbf{R} , όπου $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2$ και n_1, n_2 ακέραιοι αριθμοί. Αν οι πλεγματικές θέσεις "A" και "B" ληφθούν υπόψη ανεξαρτήτως συνιστούν ένα εξαγωνικό πλέγμα Bravais, και εφεξής θα αποκαλούνται ως A και B υποπλέγμα, αντίστοιχα [E. McCann, 2012].

Στον αντίστροφο χώρο (reciprocal lattice) τα βασικά (primitive) κρυσταλλικά διανύσματα \mathbf{b}_1 και \mathbf{b}_2 ικανοποιούν την συνθήκη $\mathbf{a}_1\mathbf{b}_1 = \mathbf{a}_2\mathbf{b}_2 = 2\pi$ και $\mathbf{a}_1\mathbf{b}_2 = \mathbf{a}_2\mathbf{b}_1 = 0$ και ορίζονται ως:

$$\mathbf{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{a}, \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\right), \quad \mathbf{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{a}, -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\right), \quad (3.2)$$

Το πλέγμα που προκύπτει, όπως φαίνεται και στην εικόνα 3.2(α) είναι ένα εξαγωνικό πλέγμα Bravais. Αντίστοιχα, η πρώτη ζώνη Brillouin είναι εξαγωνική, όπως φαίνεται στη σκιασμένη περιοχή της εικόνα 1.2(α).

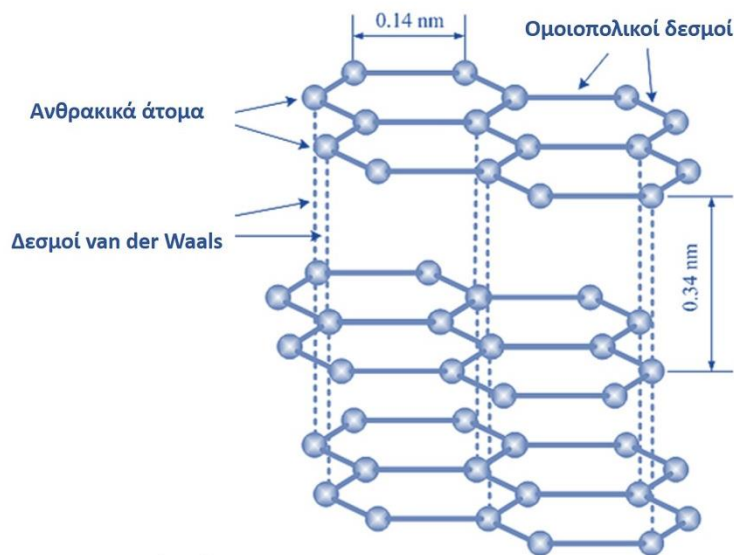


Εικόνα 1.2 (α) Σχηματική αναπαράσταση του αντίστροφου πλέγματος ενός φύλλου γραφενίου, όπου οι σταυροί υποδεικνύουν τα σημεία του αντίστροφου πλέγματος, και τα διανύσματα \mathbf{b}_1 και \mathbf{b}_2 είναι τα βασικά κρυσταλλικά διανύσματα. Η σκιασμένη περιοχή αναπαριστά την πρώτη ζώνη Brillouin, (β) Αναπαράσταση δομής ηλεκτρονιάκων ζωνών χαμηλής ενέργειας στο ένα φύλλο γραφενίου. Η γραφική παρουσιάζει μία τομή μέσα στην δομή των ζωνών και σχεδιάζεται κατά τον k_x άξονα διαπερνώντας τα σημεία K_- , Γ , και K_+ της ζώνης Brillouin, όπως φαίνεται στην εστιγμένη γραμμή της ένθετης εικόνας. [E. McCann, 2012]

Εστιάζοντας στα σημεία υψηλής συμμετρίας K_- και K_+ (σημείο Dirac) στην πρώτη ζώνη Brillouin, οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας, οι οποίες σχηματίζονται από τα δεσμικά π και π^* αντιδεσμικά τροχιακά, τέμνονται (εικόνα 1.2(b)). Απουσία προσμίξεων, το επίπεδο Fermi στο γραφένιο εντοπίζεται στο σημείο επαφής των δύο κώνων, τα σημεία K_- και K_+ , ενώ η ενεργειακή διασπορά είναι γραμμική και μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση του Dirac. Σύμφωνα με την ηλεκτρονιάκη δομή, όπως γίνεται αντιληπτή μέσω της προσέγγισης ισχυρής δέσμευσης καθώς και από μεθόδους πρώτων αρχών (ab-initio), το γραφένιο είναι ένας ημιαγωγός μηδενικού ενεργειακού χάσματος, ενώ οι φορείς φορτίου συμπεριφέρονται ως φερμιόνια μηδενικής μάζας. Η αύξηση των φύλλων γραφενίου στην επιφάνεια ενός μόνο φύλλου οδηγεί στο σχηματισμό πολυστρωματικών δομών με πιο χαρακτηριστικά

παραδείγματα το διστρωματικό (bilayer, 2LG) και το τριστρωματικό γραφένιο (trilayer, 3LG), των οποίων η ενεργειακή διασπορά στα σημεία υψηλής συμμετρίας εξελίσσεται από γραμμική στο ένα φύλλο γραφενίου σε παραβολική.

Οι δεσμοί που αναπτύσσονται μεταξύ των ατόμων άνθρακα στο ίδιο επίπεδο είναι ομοιοπολικοί (3.7 eV στον γραφίτη υψηλού προσανατολισμού), ενώ οι δεσμοί που αναπτύσσονται μεταξύ των φύλλων γραφενίου σε μία πολυστρωματική δομή (γραφίτης, εικόνα 1.3) είναι ασθενείς δεσμοί van der Waals (μερικά meV). Ο προσανατολισμός τοποθέτησης των φύλλων γραφενίου εμφανίζεται στη συνηθέστερη μορφή ως Bernal stacking ή AB stacking, και στην συγκεκριμένη διαμόρφωση η απόσταση μεταξύ των γειτονικών φύλλων γραφενίου είναι 0.34 nm κατά τον άξονα z, όπως φαίνεται και στην εικόνα 1.3.

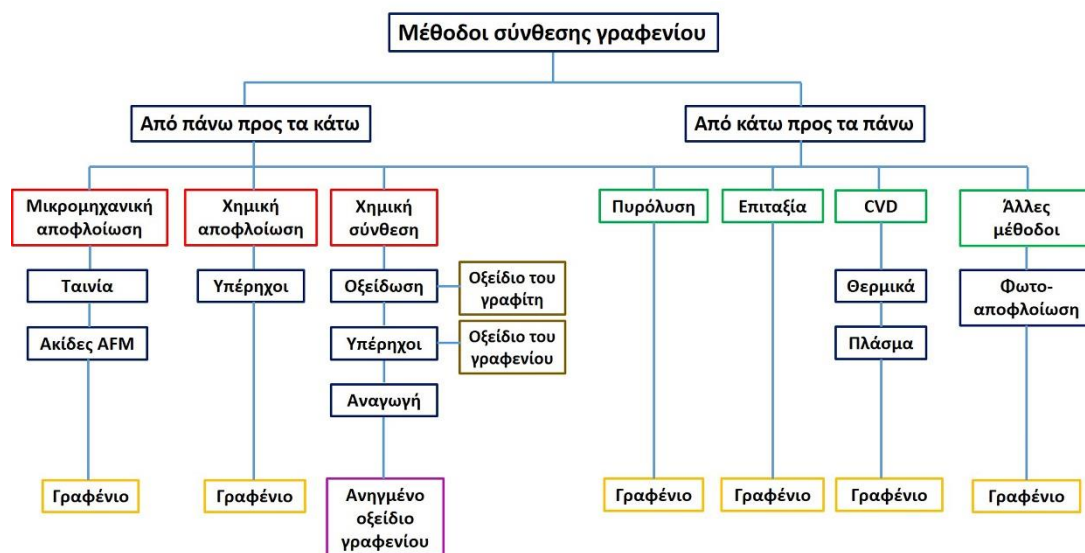


Εικόνα 1.3 Αναπαράσταση πολυστρωματικής γραφίτης δομής, όπου φαίνονται οι ομοιοπολικοί δεσμοί μεταξύ των ατόμων άνθρακα που ανήκουν στο ίδιο επίπεδο, και οι δεσμοί van der Waals μεταξύ των γειτονικών φύλλων γραφενίου.

1.4 Μέθοδοι σύνθεσης γραφενίου

Η πρώτη ύλη για τη σύνθεση του γραφενίου είναι ο γραφίτης είτε σε μορφή πούδρας, είτε σε συμπαγή μορφή (γραφίτης υψηλού προσανατολισμού) ή ακόμα και σε μορφή φλοιδών. Πλέον συναντώνται διάφορες μέθοδοι σύνθεσης καθεμία από τις οποίες παρουσιάζει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα και επιλέγεται σύμφωνα με την επιθυμητή εφαρμογή. Οι βασικοί άξονες στους οποίους μπορούν να διακριθούν οι μέθοδοι σύνθεσης είναι: α)

αποφλοΐωση (μηχανική ή σε υγρή φάση), β) επιταξιακά και γ) χημικώς. Στην εικόνα 1.4 που ακολουθεί συνοψίζονται οι βασικές μέθοδοι σύνθεσης του γραφενίου. Τα δύο κριτήρια σύμφωνα με τα οποία χαρακτηρίζεται η κάθε μέθοδος είναι η ποσότητα του παραγόμενου γραφενίου (ως ποσοστό μονοστρωματικού γραφενίου, monolayer yield) αλλά και το κόστος παραγωγής του. Συνοπτικά, μπορούμε να αναφέρουμε πως η μικρομηχανική αποφλοΐωση παράγει υψηλής ποιότητας γραφένιο με χαμηλό κόστος με το μειονέκτημα πως το μήκος των παραγόμενων φύλλων γραφενίου είναι μερικών δεκάδων μικρών ενώ η ποσότητα που προκύπτει είναι επίσης μικρή. Η χημική εναπόθεση από ατμό παράγει επίσης υψηλής ποιότητας γραφένιο και ενδείκνυται για μεγάλης κλίμακας παραγωγή, όμως χαρακτηρίζεται από αρκετά υψηλό κόστος. Η μέθοδος σύνθεσης στην οποία θα εστιαστεί η παρούσα διατριβή είναι αυτή της χημικής σύνθεσης (Hummers-Offeman) [Hummers et al. 1958], μέσω της οποίας λαμβάνεται μέτριας ποιότητας προϊόν αλλά με χαμηλό κόστος και παράγει μεγάλες ποσότητες υλικού, ενώ είναι μία από τις δύο μεθόδους σύνθεσης (μαζί με τη χημική αποφλοΐωση), η οποία ευνοεί την παραγωγή “μελανιών” και τα οποία στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν ως εκτυπώσιμα -μέσω της χρήσης λέιζερ- διαλύματα. Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί πως η σύνθεση του οξειδίου του γραφίτη είχε ήδη πραγματοποιηθεί από το 1859 [Brodie, 1859], από τον Brodie και η οξειδωση βασιζόταν σε ένα μίγμα χλωρικού καλίου και νιτρικού οξέως, όμως η μέθοδος των Hummers-Offeman αποτελεί πλέον την συνηθέστερη μέθοδο απόκτησης του οξειδίου του γραφενίου, συχνά με μικρές παραλλαγές της αρχικής συνταγής.



Εικόνα 1.4 Μέθοδοι σύνθεσης του γραφενίου.

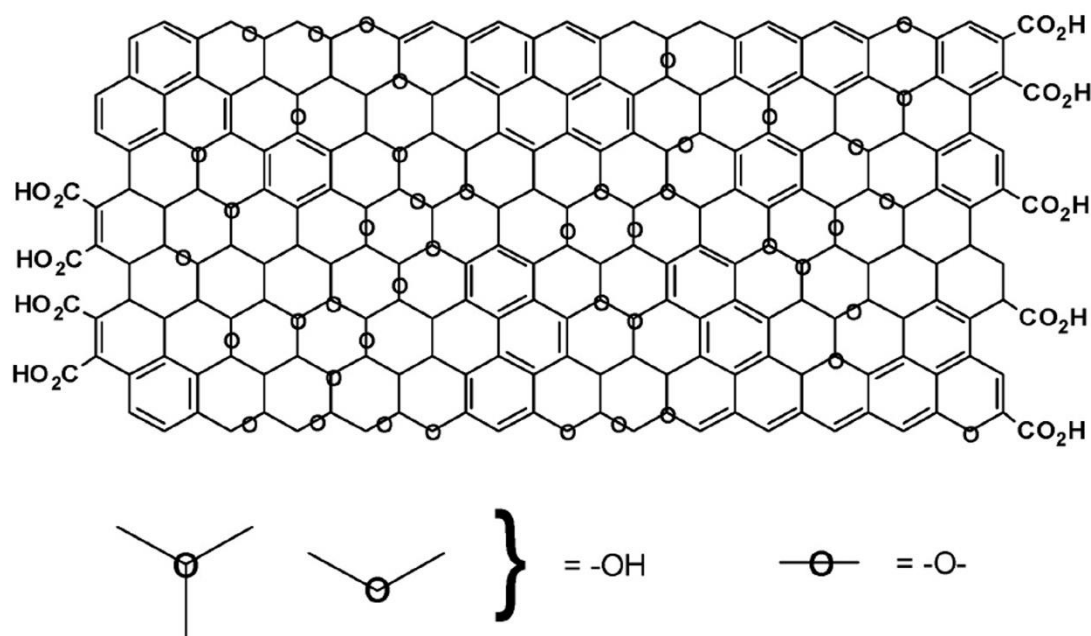
Η χημική σύνθεση περιλαμβάνει αρχικά τη διάλυση γραφίτη σε διάλυμα θειϊκού οξέως, νιτρικού νατρίου και υπερμαγγανικού καλίου με σκοπό την οξειδωση των γραφιτικών φύλλων και τη λήψη οξειδίου του γραφίτη. Ακολούθως το διάλυμα υπόκειται σε φυγοκέντριση και εφαρμογή λουτρού υπερήχων για τη λήψη οξειδίου του γραφενίου. Το συγκεκριμένο προϊόν αποτέλεσε και το βασικό υλικό της διατριβής. Το οξείδιο του γραφενίου δύναται να αναχθεί με τη χρήση χημικών και θερμικών μεθόδων καθώς και με τη χρήση ακτινοβολήσης με λέιζερ με σκοπό τη λήψη ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου το οποίο ανάλογα και με την αποτελεσματικότητα της μεθόδου αναγωγής πλησιάζει τις ιδιότητες του αμιγούς γραφενίου.

1.5 Οξείδιο του γραφενίου: δομή και ιδιότητες

Όπως και στην περίπτωση του γραφενίου (μονοστρωματικό γραφένιο ή γραφίτης), το οξείδιο του γραφενίου μπορεί να θεωρηθεί ως ένα φύλλο οξειδίου του γραφίτη. Όπως προαναφέρθηκε η σύνθεση του οξειδίου του γραφίτη εντοπίζεται πίσω στο 1859, ενώ και άλλες παραλλαγές όπως αυτή του Staudenmaier [Staudenmaier et al. 1898] προηγήθηκαν πρότου η μέθοδος σύνθεσης των Hummers-Offeman γίνει η πλέον διαδεδομένη. Το 1865, ο όρος “οξείδιο του γραφίτη” εμφανίστηκε για πρώτη φορά, από τον Gottschalk [Gottschalk et al. 1865] ο οποίος επανέλαβε και επιβεβαίωσε τα αποτελέσματα του Brodie. Στην εργασία του Brodie, αρχικά ο γραφίτης διαλύθηκε σε ένα μίγμα χλωρικού καλίου και νιτρικού οξέως στους 60 °C για 3-4 ημέρες, και στο τέλος της διαδικασίας το προϊόν παρουσίασε αυξημένη μάζα. Περαιτέρω ανάλυση έδειξε ότι το προϊόν της αντίδρασης συνίστατο από άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο με μοριακή φόρμουλα $C_{2.19}H_{0.80}O_{1.00}$ ενώ μετά από θέρμανση στους 220 °C η χημική σύνθεση του υλικού άλλαξε σε $C_{5.51}H_{0.48}O_{1.00}$ σε συνδυασμό με απώλεια ανθρακικού οξέως και ανθρακικού οξειδίου [Zhao et al. 2015]. Το 1958, οι Hummers-Offeman ανέπτυξαν μία εναλλακτική μέθοδο για την οξείδωση του γραφίτη η οποία βασίστηκε στην αντίδραση του γραφίτη με ένα μίγμα υπερμαγγανικού καλίου και συμπυκνωμένου θειϊκού οξέως, μέσω της οποίας επετεύχθει συγκρίσιμο επίπεδο οξείδωσης με την μέθοδο Brodie. Πιο συγκεκριμένα, το οξείδιο του γραφίτη προετοιμάστηκε μέσω της ανάμιξης πούδρας γραφίτη με νιτρικό νάτριο σε θειϊκό οξύ. Στη συνέχεια, το υπερμαγγανικό κάλιο προστέθηκε στο διάλυμα ούτως ώστε να καταλύσει την αντίδραση και στο τέλος ελήφθη μία γέλη καφέ-γκρι χρώματος. Μετά από τη διάλυση σε νερό και την επεξεργασία με υπεροξείδιο του υδρογόνου το προϊόν έλαβε ένα κίτρινο-καφέ χρώμα (οξείδιο του γραφίτη) το οποίο μπορούσε πλέον με τη χρήση υπερήχων να ληφθεί σε μορφή αιωρήματος. Παρότι το υπερμαγγανικό είναι ένα ευρέως διαδεδομένο οξειδωτικό, η ενεργή χημική ένωση είναι το

επτοξειδίου του μαγγανίου (Mn_2O_7), το οποίο ευνοεί την οξείδωση των μη κορεσμένων αλειφατικών διπλών δεσμών έναντι των αρωματικών διπλών δεσμών.

Μετά το πέρας της σύνθεσης του οξειδίου του γραφίτη, το οξείδιο του γραφενίου μπορεί να ληφθεί μέσω της αποφλοίσωσης του οξειδίου του γραφίτη σε μονοστρωματικά φύλλα μέσω μιας πληθώρας θερμικών και μηχανικών μεθόδων. Από τις πιο ευρέως διαδεδομένες μεθόδους είναι η εφαρμογή υπερήχων είτε σε υδατικό ή παρουσία πολικών οργανικών μέσων διάλυμα οξειδίου του γραφίτη, μέσω των οποίων το οξείδιο του γραφίτη μπορεί να αποφλωθεί πλήρως σε μονοστρωματικά φύλλα οξειδίου του γραφενίου. Σχετικά με τη δομή του γραφενίου έχουν προταθεί διάφορα μοντέλα όπως των Nakajima [Nakajima et al. 1994], Hofmann [Hofmann et al. 1934], Ruess [Ruess et al. 1947], ενώ το επικρατέστερο έως σήμερα είναι το μοντέλο των Lerf-Klinowski [Lerf et al. 1998]. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό (εικόνα 1.5), εντοπίζονται δύο περιοχές: μία αρωματική περιοχή με μη οξειδωμένους βενζοϊκούς δακτυλίους και περιοχές με οξειδωμένους εξαγωνικούς δακτυλίους όπου χαρακτηρίζονται από λειτουργικές ομάδες εποξειδίων και υδροξυλίων και στις δύο πλευρές του μονοστρωματικού φύλλου γραφενίου. Αντίστοιχα, τα άκρα του φύλλου (όρια του πλέγματος) καταλαμβάνονται από ομάδες καρβοξυλίων και υδροξυλίων.



Εικόνα 1.5 Μοντέλο αναπαράστασης του οξειδίου του γραφενίου σύμφωνα με το μοντέλο των Lerf-Klinowski. [Lerf et al. 1998]

Εκτός από τη δομή του οξειδίου του γραφενίου, συγκεκριμένες ιδιότητές του διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην ποιότητά του όπως:

Ατομικός λόγος άνθρακα προς οξυγόνο (C/O). Η αφθονία ατόμων οξυγόνου στο υλικό αντανακλά και τον αριθμό των λειτουργικών ομάδων που βρίσκονται στο ανθρακικό δίκτυο κατά την οξείδωση του γραφίτη. Ανάλογα με τη μέθοδο παρασκευής παρατηρείται μία σημαντική διακύμανση, όσον αφορά στον αριθμό των λειτουργικών ομάδων καθώς και στη θέση τους στο πλέγμα. Ο λόγος C/O κυμαίνεται μεταξύ 2:1 και 3:1 ενώ επιπλέον χημική επεξεργασία δύναται να αυξήσει το λόγο σε 14:1 μέσω της μείωσης της συγκέντρωσης του οξυγόνου εξαιτίας της αναγωγής, μία διαδικασία που θα περιγραφεί στην επόμενη παράγραφο.

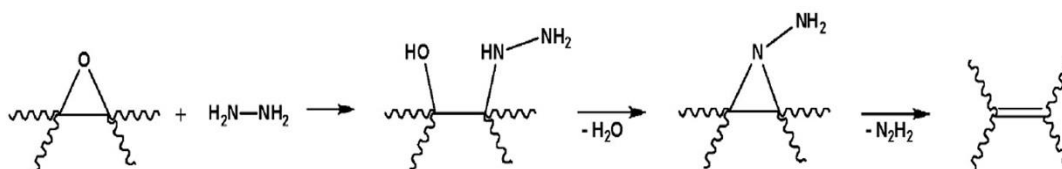
Ειδική επιφάνεια. Ένα από τα πλεονεκτήματα των νανοϋλικών εν γένει, είναι η μεγάλη ειδική επιφάνεια όπως ορίζεται μέσω της μεθόδου Brunauer-Emmett-Teller (BET). Η μεγάλη ειδική επιφάνεια σε συνδυασμό με την αφθονία λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του οξειδίου του γραφενίου προσδίδει στο υλικό ένα υψηλό ποσοστό ενεργών χημικών ομάδων ανά μονάδα βάρους του υλικού. Η θεωρητική ειδική επιφάνεια στο γραφένιο είναι $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, ενώ στο οξείδιο του γραφενίου είναι $890 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, με την πειραματικώς υπολογισμένη τιμή για υδατικό διάλυμα να είναι $736.6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Η τιμή αυτή δύναται να αυξηθεί περαιτέρω μέσω της αναγωγής και εις βάρος των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου.

Ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η αγωγιμότητα του οξειδίου του γραφενίου και των παραγώγων του αποτελεί ιδιότητα η οποία μπορεί εύκολα να ρυθμιστεί. Παρότι το γραφένιο εμφανίζει αγωγιμότητα, κατά τη διαμήκη διεύθυνση, της τάξης των $20000 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, το οξείδιο του γραφενίου, εξαιτίας της παραμόρφωσης του sp^2 δικτύου χαρακτηρίζεται ως μονωτής με αγωγιμότητα της τάξης των μερικών $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

1.6 Ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου: δομή, ιδιότητες και αναγωγικές προσεγγίσεις

Μία από τις βασικές ιδιότητες του οξειδίου του γραφενίου είναι το γεγονός ότι μπορεί να αναχθεί μερικώς σε φύλλα γραφενίου μέσω της απομάκρυνσης των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου που καλύπτουν την επιφάνειά του και την αποκατάσταση του ανθρακικού δικτύου. Το ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου συχνά θεωρείται ως γραφένιο χημικής προέλευσης, όμως πρέπει να τονιστεί ότι οι ηλεκτρικές, οπτικές και μηχανικές ιδιότητές του δεν αποκαθίστανται στο βαθμό αυτών του γραφενίου. Αυτό οφείλεται στις παραμένουσες λειτουργικές ομάδες και στις ατέλειες στο ανθρακικό πλέγμα, μετά το πέρας της αναγωγής, οι οποίες επηρεάζουν δραματικά τη δομή του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου. Το οξείδιο του γραφενίου δύναται να αναχθεί μέσω τεσσάρων βασικών προσεγγίσεων με στόχο την αποκατάσταση του ανθρακικού δικτύου και οι οποίες είναι: η χημική [Stankovich et al. 2007], η θερμική [Chen et al. 2010], η ηλεκτροχημική [Pei et al. 2012] και η αναγωγή μέσω

ακτινοβόλησης [Kyamakís et al. 2013]. Οι μέθοδοι αναγωγής που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή ήταν η θερμική και η αναγωγή μέσω ακτινοβόλησης και σε αυτές τις δύο θα εστιασθεί και η συνέχεια της παραγράφου. Συνοπτικά, σχετικά με τη χημική μέθοδο αναγωγής, η πιο διαδεδομένη και μία από τις πρώτες που εφαρμόστηκαν ήταν η χρήση της υδραζίνης [Stankovich et al. 2007] για τη σύνθεση νανοφύλλων γραφενίου από αποφλοιωμένο οξείδιο του γραφίτη. Η υδραζίνη όπως και δομικώς συναφείς χημικές ενώσεις όπως το διυμίδιο θεωρούνται ήπια αντιδραστήρια που συχνά χρησιμοποιούνται για την επιλεκτική αναγωγή των αλκενίων. Αυτό προκύπτει μέσω της προσθήκης H_2 στα αλκένια, σε συνδυασμό με την παραγωγή αζώτου σε αέρια μορφή. Στην εικόνα 1.6 που ακολουθεί παρουσιάζεται ένα από τα προτεινόμενα μοντέλα σχετικά με την αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου με υδραζίνη.



Εικόνα 1.6 Μοντέλο προτεινόμενης αναγωγικής οδού του οξειδίου του γραφενίου με υδραζίνη. [Stankovich et al. 2007]

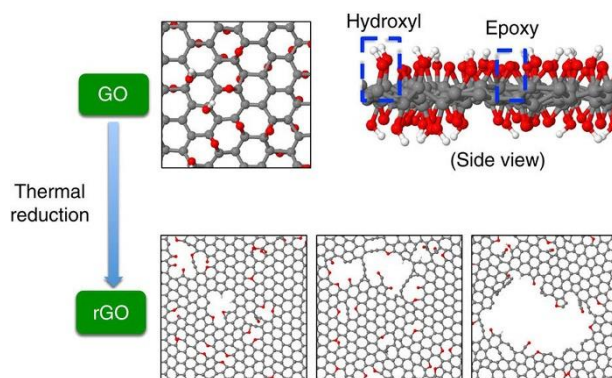
Μετά το πέρας της αναγωγής το προϊόν της αντίδρασης (ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου) διαφοροποιείται σε βαθμό που γίνεται αντιληπτό και οπτικά μέσω του μαύρου χρώματος που λαμβάνει. Κατά την προσθήκη της υδραζίνης, συνήθως σε θερμοκρασίες 80-100 °C, σχηματίζεται ένα μαύρο ίζημα, του οποίου το χρώμα οφείλεται στην αύξηση της υδροφοβικότητας του υλικού, εξαιτίας της μείωσης των πολικών λειτουργικών ομάδων στην επιφάνειά του. Στην περίπτωση της χημικής αναγωγής, σχετικά με το λόγο C/O έχουν αναφερθεί τιμές της τάξης του 10.3:1 [Dreyer et al. 2010].

Αντίστοιχα, η αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου μέσω της ηλεκτροχημικής μεθόδου, πραγματοποιείται μετά την εναπόθεση λεπτών υμενίων οξειδίου του γραφενίου σε ένα υπόστρωμα (γυαλί, πολυμερές) και το σχηματισμό ηλεκτρικών επαφών στα δύο άκρα του υμενίου. Ακολούθως, μέσω της εφαρμογής γραμμικής βολταμετρικής σάρωσης (linear sweep voltammetry) σε περιβάλλον φωσφορικού νατρίου πραγματοποιείται η αναγωγή με λόγους C/O της τάξης του 23.9:1 [Zhou et al. 2009]. Ο προτεινόμενος μηχανισμός της αναγωγής σε αυτή την περίπτωση βασίστηκε στο ρόλο των ιόντων υδρογόνου μέσα στο ρυθμιστικό διάλυμα (φωσφορικού νατρίου). Η ηλεκτροχημική μέθοδος, παρά το γεγονός ότι θεωρείται αποτελεσματική και αποφεύγει τη χρήση επικίνδυνων χημικών (υδραζίνη) όπως

και αποβλήτων κατά την αντίδραση, δεν δύναται να εφαρμοστεί σε μεγάλης επιφάνειας δείγματα.

1.6.1 Θερμική αναγωγή

Η θερμική αναγωγή, που αποτέλεσε και τη μία από τις δύο μεθόδους αναγωγής στην παρούσα διατριβή, χρησιμοποιείται ήδη από τις αρχές της έρευνας για το γραφένιο, όπου η ταχεία θέρμανση ($< 2000 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) συνήθως εφαρμοζόταν ώστε να αποφλοιώσει το οξείδιο του γραφίτη [Schniepp et al. 2006]. Ο μηχανισμός της αποφλοιώσης βασίζεται κυρίως στην βίαιη ανάπτυξη αερίων μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα τα οποία καταλαμβάνουν τον χώρο μεταξύ των φύλλων γραφενίου κατά την ταχεία θέρμανση του οξειδίου του γραφίτη. Η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί την αποσύνθεση των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου οι οποίες είναι προσδεσμένες στο ανθρακικό πλέγμα σε αέρια τα οποία δημιουργούν υψηλές πιέσεις μεταξύ των διαδοχικών στρωμάτων. Σύμφωνα με την καταστατική εξίσωση, πιέσεις της τάξης των 40 MPa αναπτύσσονται στους 300 $^\circ\text{C}$ και οι οποίες φθάνουν τα 130 MPa στους 1000 $^\circ\text{C}$ [McAllister et al. 2007]. Συνεκτιμώντας και τη σταθερά του Hamaker, σύμφωνα με την οποία μπορούν να εκτιμηθούν οι αλληλεπιδράσεις σωματιδίων στο δεσμό London-van der Waals, πιέσεις της τάξης των 2.5 MPa αρκούν ώστε να διαχωρίσουν δύο διαδοχικά φύλλα οξειδίου του γραφενίου. Αποτέλεσμα της θερμικής αναγωγής είναι η παραγωγή μικρού μεγέθους φύλλων γραφενίου τα οποία χαρακτηρίζονται από εκτεταμένους κυματισμούς (wrinkles) στην επιφάνειά τους. Αυτό οφείλεται στο γεγονός πως κατά την αποσύνθεση των ομάδων οξυγόνου, απομακρύνονται ταυτόχρονα άτομα άνθρακα από το ανθρακικό πλέγμα οδηγώντας στον κατακερματισμό των φύλλων γραφενίου και στην παραμόρφωσή τους. Οι ατέλειες που σχηματίζονται μετά το πέρας της αναγωγικής διαδικασίας επηρεάζουν σημαντικά τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του υλικού [Pei et al. 2012]. Στην εικόνα 1.7, φαίνεται μία προσέγγιση της δομής του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου πριν και μετά την θερμική αναγωγή.



Εικόνα 1.7 Σχηματική αναπαράσταση του οξειδίου του γραφενίου πριν την αναγωγή όπου παρατηρούνται οι ομάδες εποξειδίου και υδροξυλίου και στις δύο πλευρές του γραφιτικού φύλλου, ενώ μετά τη θερμική αναγωγή πολλά άτομα απομακρύνονται από το πλέγμα δημιουργώντας κενά, κενές πλεγματικές θέσεις και ατέλειες [Lin et al. 2015].

1.6.2 Αναγωγή οξειδίου του γραφενίου μέσω ακτινοβόλησης

Οι πρώτες αναφορές για τη χρήση των λέιζερ στην επεξεργασία του γραφενίου και των παραγώγων του εμφανίστηκαν το 2008, και έκτοτε ο αριθμός των δημοσιεύσεων παρουσιάζει διαρκή αύξηση. Η χωρική επιλεκτικότητα μίας δέσμης λέιζερ αλλά και η δυνατότητα της ρύθμισης των παραμέτρων ακτινοβόλησης παρέχει τη δυνατότητα εφαρμογής πληθώρας διεργασιών τόσο στο γραφίτη και στο γραφένιο όσο και στο οξείδιο του γραφενίου. Ορισμένες από τις διεργασίες είναι η σύνθεση γραφενίου μέσω ακτινοβόλησης [Qian et al. 2011], η επιλεκτική τροποποίηση του γραφενίου [Yoo et al. 2012] και του οξειδίου του γραφενίου [Teoh et al. 2012], η αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου [Kyriakidis et al. 2013] και η επιλεκτική απομάκρυνση φύλλων γραφενίου π.χ. δημιουργία διστρωματικού γραφενίου από τριστρωματικό ή πολυστρωματικό γραφένιο [Lin et al. 2015]. Μέρος της παρούσας διατριβής επικεντρώθηκε στην αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου με λέιζερ, συνεπώς η συνέχεια της παραγράφου θα εστιασθεί σε αυτή τη διεργασία. Στον πίνακα 1.1, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι παράμετροι δημοσιευμένων εργασιών σχετικών με την αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου με διάφορες πηγές λέιζερ.

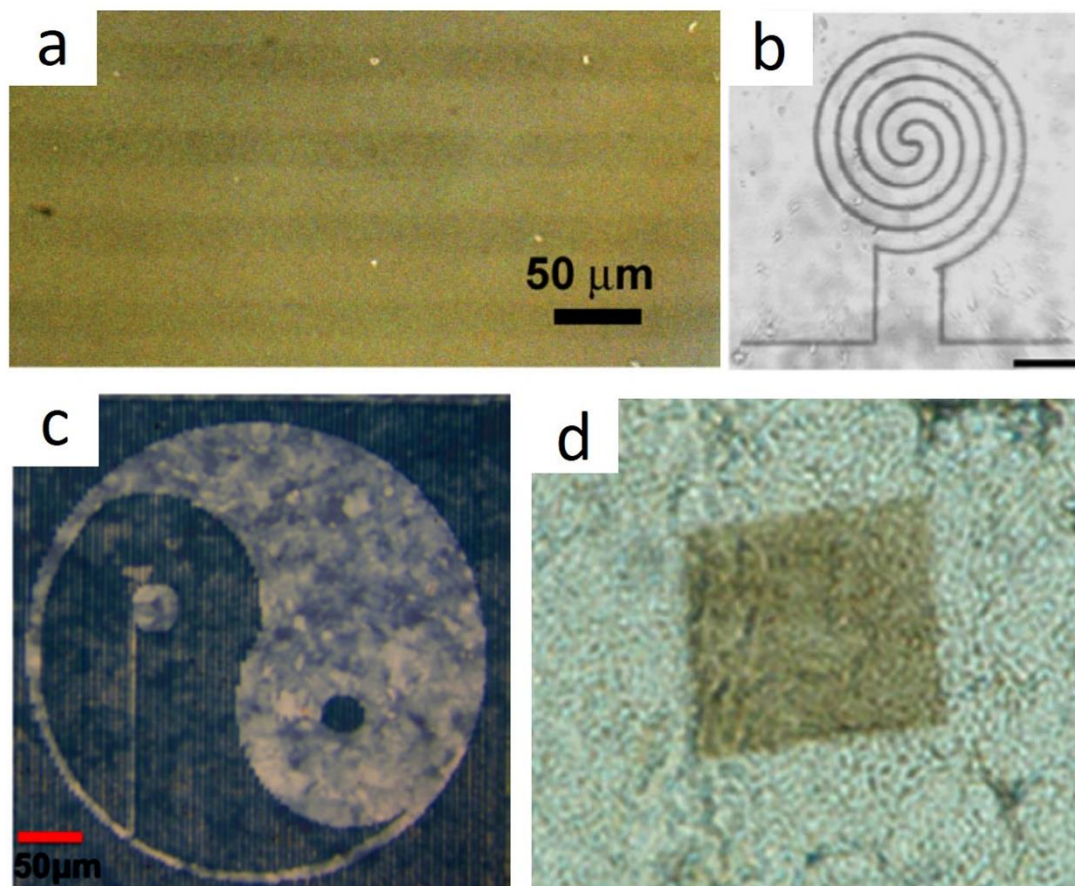
Πίνακας 1.1 Παράμετροι αναγωγής του οξειδίου του γραφενίου με τη χρήση λέιζερ [Trusovas et al. 2016].

Μήκος κύματος* (nm)	Διάρκεια παλμού	Πυκνότητα ενέργειας (mJcm ⁻²)	Συχνότητα (Hz)	Είδος επεξεργασίας υλικού
248	20 ns	60-190	1	Αναγωγή οξειδίου του γραφενίου
248	25 ns	150	1	Αναγωγή οξειδίου του γραφενίου
248	20 ns	80	1	Αναγωγή οξειδίου του γραφενίου
415	10 ns	25800	10	Αναγωγή οξειδίου του γραφενίου σε διάλυμα
532	5 ns	320	10	Αναγωγή οξειδίου του γραφενίου
532	7 ns	100	30	Αναγωγή οξειδίου του γραφενίου
532	9 ns	25	20	Αναγωγή οξειδίου του γραφενίου
790	120 fs	3.5	8x10 ⁷	Αναγωγή οξειδίου του γραφενίου

800	100 fs	0.057	n/a	Αναγωγή οξειδίου του γραφενίου
800	120 fs	3.2	8×10^7	Αναγωγή οξειδίου του γραφενίου
1030	170 fs	50	6×10^4	Αναγωγή οξειδίου του γραφενίου
1064	10 ps	0.16	10^5	Αναγωγή οξειδίου του γραφενίου
1064	220 ns	400	5×10^4	Τροποποίηση οξειδίου του γραφενίου

* Παρουσίαση παραμέτρων ως προς το μήκος κύματος.

Ο μηχανισμός της αναγωγής του οξειδίου του γραφενίου με λέιζερ μπορεί να διακριθεί σε δύο κατηγορίες ήτοι την i) θερμική και ii) μη θερμική, ανάλογα με τη διάρκεια του παλμού της πηγής, η οποία και καθορίζει το είδος των αλληλεπιδράσεων της ακτινοβολίας με το υλικό και επομένως την επαγωγή θερμικών ή μη φαινομένων. Η απομάκρυνση των ομάδων οξυγόνου κατά την ακτινοβόληση μπορεί να αποδοθεί στο μη θερμικό φαινόμενο της ηλεκτρονιακής διέγερσης και στο θερμικό φαινόμενο που προκαλείται από την επανένωση ηλεκτρονίων-οπών. Η πρώτη περίπτωση συμβαίνει στα πρώτα εκατοντάδες femtosecond, όπου τα ηλεκτρόνια διεγείρονται από δεσμικές σε μη δεσμικές καταστάσεις και οδηγούν στην εξασθένηση των δεσμών C-O κοντά στην κορυφή της ζώνης σθένους, προκαλώντας την άμεση αποβολή του οξυγόνου. Αξίζει να σημειωθεί πως στην περίπτωση των παλμών διάρκειας femtosecond δύναται να προκύψουν και θερμικά φαινόμενα ανάλογα με τον αριθμό των παλμών που χρησιμοποιούνται. Για παράδειγμα, στην εργασία των Kymakis et al. [Kymakis et al. 2013] η χρήση < 100 παλμών femtosecond οδήγησε στη μη θερμική αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου, ενώ για > 100 παλμούς τα θερμικά φαινόμενα κυριάρχησαν στο μηχανισμό προκαλώντας τη φωτοθερμική διάσπαση των ανθρακικών δεσμών, την αύξηση του αριθμού των ατελειών στο πλέγμα του υλικού και το σχηματισμό μικρότερων κρυσταλλικών περιοχών ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου. Αντίθετα με την περίπτωση των παλμών διάρκειας femtosecond, στην περίπτωση των παλμών διάρκειας nanosecond, η επανένωση ηλεκτρονίων-οπών πραγματοποιείται κατά τη διάρκεια του παλμού και επομένως τα θερμικά φαινόμενα κυριαρχούν στο μηχανισμό της αναγωγής. Επιπλέον, ο μηχανισμός της αναγωγής με τη χρήση λέιζερ, στην περίπτωση που κυριαρχούν τα θερμικά φαινόμενα, μπορεί να συγκριθεί μερικώς με τη θερμική αναγωγή καθώς έχει παρατηρηθεί η έκλυση αερίων CO και CO₂ εξαιτίας της εντοπισμένης οξειδωτικής καύσης του οξειδίου του γραφενίου [Zhou et al. 2009] κατά την αναγωγή με συνεχή πηγή λέιζερ (633 nm), όπως και στην περίπτωση των θερμικών προσεγγίσεων αναγωγής που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο. Στην εικόνα 1.8 που ακολουθεί παρουσιάζονται κάποια παραδείγματα αναγωγής και τροποποίησης του οξειδίου του γραφενίου με λέιζερ.



Εικόνα 1.8 a. Φωτογραφία οπτικού μικροσκοπίου περιοδικών γραμμών ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου και οξειδίου του γραφενίου με συνεχή πηγή λέιζερ στα 633 nm [Zhou et al. 2009], b. μαιανδρική δομή ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου με τη χρήση femtosecond λέιζερ (κλίμακα αντιστοιχεί σε 10 μm) [Zhang et al. 2010], c. σύμβολο Taiji όπου με ανοιχτό μπλέ χρώμα διακρίνεται το ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου και με σκούρο μπλε το οξείδιο του γραφενίου (532 nm, παλμικό λέιζερ) [Teoh et al. 2012], d. τετραγωνική δομή 30 μm x 30 μm ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (4600 παλμοί, 830 nm, 90 fs, 10 kHz) [Li et al. 2014].

Σε άλλες σχετικές μελέτες έχουν αναφερθεί μοτίβα ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου τα οποία έχουν σχηματισθεί μέσω της ακτινοβόλησης του οξειδίου του γραφενίου, το οποίο προηγουμένως είχε εναποτεθεί ως φιλμ στην επιφάνεια υποστρώματος πυριτίου/διοξειδίου του πυριτίου μέσω της εναπόθεσης δια περιστροφής (spin-coating). Σε αυτή την περίπτωση, μία εστιασμένη δέσμη λέιζερ μήκους κύματος 532 nm (15-80 mW) χρησιμοποιήθηκε για την ακτινοβόληση του οξειδίου του γραφενίου και την επιλεκτική τροποποίηση του για δείγματα πάχους 20 και 60 nm [Teoh et al. 2012]. Αντίστοιχες αναφορές έχουν δημοσιευθεί για τη δημιουργία τρισδιάστατων μοτίβων ανηγμένων οξειδίου του γραφενίου χρησιμοποιώντας ως αρχικό υλικό οξείδιο του γραφενίου διεσπαρμένο εντός κολλοειδούς διαλύματος. Σε αυτή

τη μελέτη [Senyuk et al. 2015], χρησιμοποιήθηκε πηγή λέιζερ Ti:Sapphire 850 nm με διάρκεια παλμού 140 femtosecond και πυκνότητα ενέργειας 60-70 mJ/cm².

Αντίστοιχα παραδείγματα παρουσιάστηκαν και στη μελέτη των [Bobrinetskiy et al. 2017], με τη διαφορά ότι σε αυτή την περίπτωση η αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου πραγματοποιήθηκε σε εύκαμπτα πολυμερικά υποστρώματα αναφέροντας τιμές αντίστασης φύλλου 200 Ω/□ χρησιμοποιώντας παλμούς διάρκειας femtosecond με ενέργεια παλμού 35–45 nJ και 10-25 παλμούς ανά ακτινοβολημένη επιφάνεια. Βασικές μέθοδοι χαρακτηρισμού, οι οποίες και χρησιμοποιήθηκαν μεταξύ άλλων στην παρούσα διατριβή, για την αξιολόγηση του επιπέδου της αναγωγής του οξειδίου του γραφενίου αποτελούν η οπτική μικροσκοπία καθώς το ανηγμένο οξύδιο του γραφενίου εμφανίζει μεταλλική λάμψη, η φασματοσκοπία ακτίνων X μέσω της οποίας προσδιορίζεται το ποσοστό των δεσμών C-C, C-O, C-OH, C=O στο υλικό καθώς και ο λόγος C:O (carbon to oxygen ratio) που αποτελεί μονάδα μέτρησης της αναγωγής καθώς και ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός που αποτυπώνει, μέσω της αύξησης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, το βαθμό αποκατάστασης του ανθρακικού δικτύου.

1.7 Χημικοί αισθητήρες με βάση το γραφένιο και τα παράγωγά του

Τα τελευταία χρόνια, το γραφένιο καθώς και τα παράγωγά του (οξύδιο του γραφενίου και ανηγμένο οξύδιο του γραφενίου) έχουν προσελκύσει το ερευνητικό ενδιαφέρον στις εφαρμογές αισθητήρων αερίων. Η διδιάστατη δομή του γραφενίου καθιστά τη μεταφορά των ηλεκτρονίων στο ανθρακικό πλέγμα ιδιαίτερα ευαίσθητη στην προσρόφηση μορίων αερίου. Η προσρόφηση μορίων αερίου με τη σειρά της, οδηγεί σε μεταβολές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας οι οποίες μπορούν να αποδοθούν στη μεταβολή της τοπικής συγκέντρωσης των φορέων η οποία προκαλείται από τα επιφανειακά προσροφημένα μόρια που λειτουργούν είτε ως δότες ή ως αποδέκτες ηλεκτρονίων.

1.7.1 Αισθητήρες γραφενίου

Από τις πρώτες αναφορές στην κατασκευή αισθητήρων γραφενίου είναι η εργασία των Schedin et al. [Schedin et al. 2007], όπου παρουσίασαν την ανάπτυξη ενός μικρομετρικού αισθητήρα από μηχανικώς αποφλοιωμένο γραφένιο μερικών στρωμάτων που είχε την ικανότητα ανίχνευσης ενός μορίου NO₂ σε περιβάλλον υψηλού κενού. Σε αυτή τη μελέτη ανακάλυψαν πως οι αποδέκτες ηλεκτρονίων όπως οι ενώσεις NO₂ και H₂O καθώς και οι δότες ηλεκτρονίων όπως τα CO, NH₃ διαφοροποιούνται ως προς την μεταβολή της ειδικής τους αντίστασης κατά την αλληλεπίδραση με το γραφένιο. Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζουν μία μείωση της ειδικής αντίστασης λόγω αυξημένης συγκέντρωσης οπών, στην περίπτωση των αποδεκτών ηλεκτρονίων ενώ η ειδική αντίσταση αυξάνεται λόγω της αύξησης στη

συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στην περίπτωση των ενώσεων που λειτουργούν ως δότες ηλεκτρονίων. Πιο πρόσφατα, γραφένιο που παράχθηκε μέσω της χημικής εναπόθεσης από ατμό χρησιμοποιήθηκε στην ανάπτυξη ενός αισθητήρα αερίων τύπου αντίστασης σε υπόστρωμα χαρτιού, παρουσιάζοντας χαμηλό όριο ανίχνευσης της τάξης των 300 ppt στην ανίχνευση NO_2 [Shishir et al. 2015]. Η απόκριση του αισθητήρα μετρήθηκε στα 118% ppm^{-1} , ενώ η έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία, για 10 λεπτά, αύξησε την απόκριση κατά ένα παράγοντα 2.5. Η έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία επιπλέον βρέθηκε πως συνέβαλλε στην μείωση του χρόνου επαναφοράς του αισθητήρα από ώρες σε μερικές δεκάδες δευτερόλεπτα.

Πλέον, το αμιγές γραφένιο χρησιμοποιείται ευρέως στην ανάπτυξη αισθητήρων αερίων και σε ερευνητικό επίπεδο διαφορετικές αρχιτεκτονικές έχουν χρησιμοποιηθεί, όπως σε αισθητήρες με διαμόρφωση τρανζίστορ επίδρασης πεδίου για την ανίχνευση NH_3 [Gautam et al. 2012], αισθητήρων χημειοαντίστασης [Yavari et al. 2012] και τρανζίστορ επίδρασης πεδίου [Pearce et al. 2011] για την ανίχνευση NO_2 , καθώς και άλλων για την ανίχνευση H_2 [Johnson et al. 2010], CO_2 [Nemade et al. 2013] και SO_2 [Ren et al. 2012]. Μία από τις πιο οικονομικές μεθόδους στην ανάπτυξη διατάξεων γραφενίου είναι η σύνθεση αρχικά οξειδίου του γραφενίου σε μεγάλες ποσότητες, μέσω της οξειδωτικής αποφλοιώσης του γραφίτη και εν συνεχεία η αναγωγή του μέσω χημικών και θερμικών μεθόδων ή η αναγωγή του μέσω ακτινοβόλησης με λέιζερ. Παρά το γεγονός πως το οξείδιο του γραφενίου είναι μονωτής εξαιτίας των πολλαπλών λειτουργικών ομάδων οξυγόνου, η ηλεκτρική του αγωγιμότητα μπορεί να αποκατασταθεί κατά πολλές τάξεις μεγέθους, μέσω της αναγωγής, η οποία όμως σε καμία περίπτωση δεν θεωρείται πλήρης καθώς κατάλοιπα ομάδων οξυγόνου παραμένουν στην επιφάνεια του υλικού ακόμα και μετά την αναγωγή. Λαμβάνοντας υπόψιν μόνο τις ηλεκτρικές ιδιότητες, αυτό θα επηρέαζε σημαντικά την απόδοση μίας διάταξης, όμως, στην περίπτωση των χημικών αισθητήρων, λειτουργεί ευεργετικά αφού το ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου φέρει τόσο χημικώς ενεργές ομάδες οξυγόνου όσο και ατέλειες (προκαλούμενες από την αναγωγή) οι οποίες λειτουργούν ως θέσεις πρόσδεσης για τους αέριους αναλύτες υπό ανίχνευση [Varghese et al. 2015].

1.7.2 Αισθητήρες οξειδίου του γραφενίου

Οι λειτουργικές ομάδες του οξειδίου του γραφενίου που προκύπτουν κατά την οξείδωσή του και περιλαμβάνουν υδροξύλια, εποξείδια και καρβοξυλικές ομάδες καθιστούν το οξείδιο του γραφενίου ένα ελκυστικό υλικό για εφαρμογές χημικών αισθητήρων. Στην εργασία των Prezioso et al. [Prezioso et al. 2013] συνετέθη οξείδιο του γραφενίου με διαφορετικά επίπεδα οξείδωσης με σκοπό τη διερεύνηση της βέλτιστης λειτουργίας του αισθητήρα. Ο αισθητήρας

αναπτύχθηκε μέσω της εναπόθεσης με πιπέτα διαλύματος οξειδίου του γραφενίου στην επιφάνεια ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων Pt απόστασης 30 μm . Σε αυτή τη μελέτη παρατηρήθηκε πως το μεγάλο μέγεθος των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου (27 μm μέσο μέγεθος και 500 μm μέγιστο μέγεθος) επέτρεψε στα φύλλα να γεφυρώσουν το χάσμα μεταξύ των ηλεκτροδίων, ενώ μία τυπική συμπεριφορά p-τύπου αναφέρθηκε κατά τη λειτουργία της διάταξης τόσο σε οξειδωτικό όσο και σε αναγωγικό περιβάλλον. Ο μηχανισμός της απόκρισης της διάταξης αποδόθηκε στις επιφανειακές ομάδες οξυγόνου του οξειδίου του γραφενίου, κατά την ανίχνευση NO_2 . Το οξείδιο του γραφενίου, χρησιμοποιείται πλέον για την ανίχνευση διαφόρων αερίων όπως NO_2 [Piloto et al. 2014], H_2 [Singh et al. 2015] και SO_2 [Shen et al. 2013].

1.7.3 Αισθητήρες ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου

Όπως προαναφέρθηκε, το ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου ευνοείται στη σύγκριση με το γραφένιο, όσον αφορά στους χημικούς αισθητήρες, καθώς έχει χαμηλότερο κόστος σύνθεσης και οι ιδιότητές του μπορούν να διαμορφωθούν ανάλογα με το επίπεδο της αναγωγής. Μεταξύ των πρώτων αναφορών στη βιβλιογραφία αισθητήρων ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου οι Robinson et al. [Robinson et al. 2008], παρατήρησαν πως η ευαισθησία του αισθητήρα εξαρτάται σημαντικά από το χρόνο έκθεσης του οξειδίου του γραφενίου σε ατμούς υδραζίνης, δηλαδή από το βαθμό της αναγωγής. Επιπλέον, παρουσίασαν την ανίχνευση ακετόνης και δινιτροτολουενίου με όρια ανίχνευσης της τάξης των ppb. Μία σημαντική παρατήρηση τους ήταν η ταχεία απόκριση του αισθητήρα όταν η προσρόφηση των αερίων πραγματοποιούνταν στα άτομα άνθρακα που ανήκαν στους αρωματικούς δακτυλίους αλλά και μία αργή απόκριση όταν η προσρόφηση πραγματοποιούνταν σε ομάδες οξυγόνου, κενές πλεγματικές θέσεις και ατέλειες. Ο λόγος για τη μεταβολή της ευαισθησίας του αισθητήρα συναρτήσει του βαθμού αναγωγής είναι πως καθώς αυξάνεται ο βαθμός αναγωγής του υλικού, αυξάνεται και η απόκριση του αισθητήρα εξαιτίας της αύξησης των sp^2 υβριδισμένων περιοχών στο ανθρακικό δίκτυο, ενώ αντιθέτως μικρότερος βαθμός αναγωγής έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση πιο αργής απόκρισης και την αύξηση του χρόνου αποκατάστασης του αισθητήρα. Στον πίνακα που ακολουθεί συνοψίζονται δημοσιεύσεις σχετικές με αισθητήρες ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου.

Πίνακας 1.2 Αισθητήρες με βάση το ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου [Wang et al. 2016].

Υλικό αναγνώρισης	Αρχή λειτουργίας αισθητήρα	Αναλύτης	T (s)*	Όριο ανίχνευσης
Ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου/ανιλίνη	Χημικός αισθητήρας αντίστασης	NH_3	1080	10.7%/5 ppm

Ανηγγμένο οξείδιο του γραφενίου/Πυρόλη	Χημικός αισθητήρας αντίστασης	NH ₃	1.4	2.4%/1 ppb
Ανηγγμένο οξείδιο του γραφενίου/P3HT	Χημικός αισθητήρας αντίστασης	NH ₃	141	7.5%/10 ppm
Ανηγγμένο οξείδιο του γραφενίου + NiO	Χημικός αισθητήρας αντίστασης	NO ₂	125	200%/1 ppm (200 °C)
Ανηγγμένο οξείδιο του γραφενίου + SnO ₂	Χημικός αισθητήρας αντίστασης	NO ₂	75	3.31%/5 ppm (50 °C)
Ανηγγμένο οξείδιο του γραφενίου/ Pd	Χημικός αισθητήρας αντίστασης	H ₂	1200	0.4%/0.2 ppm
Ανηγγμένο οξείδιο του γραφενίου + νανοκρύσταλλοι Cu ₂ O	Χημικός αισθητήρας αντίστασης	H ₂ S	120	11%/5 ppb
Ανηγγμένο οξείδιο του γραφενίου/ZnFe ₂ O ₄	Χημικός αισθητήρας αντίστασης	Ακετόνη	4	10 ppm (275 °C)
Οπτική ίνα επικαλυμμένη με ανηγγμένο οξείδιο του γραφενίου	Οπτική ίνα	Μεθανόλη, Αιθανόλη	-	100 ppm
Ανηγγμένο οξείδιο του γραφενίου/ZnO + νανοσωματίδια Ag	Χημικός αισθητήρας αντίστασης	Ακετυλένιο	57	12.3/100 ppm (200 °C)

* Χρόνος αλληλεπίδρασης με αναλύτη έως ότου μετρηθεί μεταβολή της αντίστασης που αντιστοιχεί στο 90% του ΔR.

1.8 Τεχνικές εκτύπωσης – μεταφοράς γραφενίου και οξειδίου του γραφενίου

Η ανάπτυξη και βελτιστοποίηση των τεχνικών σύνθεσης του γραφενίου έχει οδηγήσει στην δυνατότητα δημιουργίας μονοστρωματικού γραφενίου μεγάλων διαστάσεων, απουσία ατελειών και ανεπιθύμητων προσμίξεων. Μία από τις τεχνικές όπου πληρούνται αυτά τα κριτήρια είναι η χημική εναπόθεση από ατμό μέσω της οποίας είναι δυνατή η ανάπτυξη γραφενίου σε διαστάσεις συγκρίσιμες με τα δισκία πυριτίου (1", 2"). Η ανάπτυξη πραγματοποιείται συνήθως σε μεταλλικά υποστρώματα όπως (Cu, Ni, Pt, Au, Ru, Co, Fe). Την τελευταία δεκαετία, με την εξέλιξη των εύκαμπτων ηλεκτρονικών δημιουργήθηκε η ανάγκη μεταφοράς του γραφενίου από το υπόστρωμα σύνθεσης στο επιθυμητό υπόστρωμα ανάλογα με την εφαρμογή ενδιαφέροντος. Έως σήμερα, η μεταφορά συμβαίνει μέσω απομάκρυνσης του μεταλλικού υποστρώματος (etching), συνήθως με τη χρήση διαλυτών, και χρησιμοποιώντας πολυμερικά υλικά όπως ο πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας και η πολυδιμέθυλοσιλοξάνη ως υποστηρικτικές επιφάνειες ή πιο πρόσφατα μέσω της μεθόδου της ηλεκτροχημικής αποκόλλησης (electrochemical delamination) [Chen et al. 2016]. Πιο συγκεκριμένα, η μεταφορά ενός φύλλου γραφενίου χωρίς ατέλειες και ρωγμές είναι δύσκολη καθώς το πάχος του υλικού είναι εξαιρετικά μικρό. Για αυτό το λόγο το 2008, οι Reina et al [Reina et al. 2008] χρησιμοποίησαν για πρώτη φορά ένα πολυμερικό στρώμα το οποίο εναποτέθηκε στην επιφάνεια του γραφενίου μέσω της μεθόδου εναπόθεσης διά

περιστροφής (spin coating) και ακολούθως το μεταλλικό υπόστρωμα απομακρύνθηκε με τη χρήση κατάλληλου διαλύτη. Το τελικό στάδιο για τη μεταφορά του γραφενίου περιλαμβάνει την εμβάπτιση του συμπλόκου πολυμερές/γραφένιο σε υδατικό διάλυμα και την εναπόθεση του σε ένα νέο υπόστρωμα, όπου στη συνέχεια, η πλύση με ακετόνη απομακρύνει το πολυμερές (στην περίπτωση του πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα), αφήνοντας μόνο το φύλλο γραφενίου. Παρά το γεγονός πως η μέθοδος παράγει υψηλής ποιότητας γραφένιο η μεταφορά του, σύμφωνα με την προαναφερθείσα μέθοδο είναι χρονοβόρα και έχει μεγάλο κόστος.

Προκύπτει επομένως η ανάγκη για την χρήση μεθόδων εκτύπωσης, οι οποίες θα δύναται να εναποθέσουν υψηλής ποιότητας γραφένιο, σε σύντομο χρόνο και με μικρό κόστος. Προς αυτή την κατεύθυνση, η παρούσα διατριβή, εστιάστηκε στην εκτύπωση με τη χρήση λέιζερ διαλυμάτων γραφενίου και οξειδίου του γραφενίου, όπως θα αναλυθεί και στα επόμενα κεφάλαια. Στόχος ήταν η χρήση διαλυμάτων-μελανιών αυτών των υλικών, τα οποία μπορούν να παραχθούν εύκολα χημικώς και να εκτυπωθούν μέσω της τεχνικής LIFT με υψηλή διακριτική ικανότητα, διατηρώντας ταυτόχρονα τις λειτουργικές ιδιότητες των υλικών. Οι δημοσιεύσεις που προέκυψαν από τη διατριβή, αποτελούν από όσον γνωρίζουμε, τις πρώτες αναφορές εκτύπωσης με λέιζερ των ανωτέρω υλικών, σε μία προσπάθεια παρουσίασης μίας μεθόδου εκτύπωσης, η οποία θα δώσει λύσεις στο πρόβλημα της μεταφοράς του γραφενίου, τόσο σε συμβατικά όσο και σε εύκαμπτα πολυμερικά υποστρώματα για εφαρμογές οργανικών ηλεκτρονικών.

Βιβλιογραφία

- Bobrinetskiy I. I., Emelianov A. V., Smagulova S. A., Komarov I. A., Otero N., Romero P. M. Laser direct 3D patterning and reduction of graphene oxide film on polymer substrate. *Materials Letters* 187, 20–23 (2017).
- Boehm H. P., Clauss A., Fischer G. O., Hofmann U. Thin Carbon Leaves. *Zeitschrift für Naturforschung* 17b, 150-153 (1962).
- Brodie B. C. On the atomic weight of graphite, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* 149, 249-259 (1859).
- Chen W., Yan L. Preparation of graphene by a low-temperature thermal reduction at atmosphere pressure. *Nanoscale* 2, 559–563 (2010).
- Chen Y., Gong X.-L., Gai J.-G. Progress and Challenges in Transfer of Large-Area Graphene Films. *Adv. Science* 3, 1500343 (2016).
- Dreyer D. R., Park S., Bielawski C. W., Ruoff R. S. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Reviews* 39, 228-240, (2010).
- Fasolino A., Los J. H., Katsnelson M. I. Intrinsic ripples in graphene. *Nat Mater* 6(11), 858-861 (2007).
- Gautan M., Jayatissa A. H. Graphene based field effect transistor for the detection of ammonia. *Appl. Phys. Letters* 112, 064304 (2012).
- Geim A. K. Graphene: Status and prospects. *Science*, 324(5934), 1530-1534 (2009).
- Gottschalk F. Beiträge zur Kenntnis der Graphitsäure. *J. Prakt. Chem.*, 95(1), 321–350 (1865).
- Hofmann U., Frenzel A., Csalán E. Die Konstitution der Graphitsäure und ihre Reaktionen. *Liebigs Ann. Chem.* 510(1), 1–41 (1934).
- Hummers W. S., Offeman R. E. Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 80(6), 1339–1339 (1958).
- Johnson J. L., Behnam A., Pearton S. J., Ural A. Hydrogen sensing using pd-functionalized multi-layer graphene nanoribbon networks. *Adv. Mater.* 22(43), 4877–4880 (2010).
- Kymakis E., Savva K., Stylianakis M. M., Fotakis C., Stratakis E. Flexible Organic Photovoltaic Cells with In Situ Nonthermal Photoreduction of Spin-Coated Graphene Oxide Electrodes. *Adv. Funct. Mater.* 23(21), 2742-2749 (2013).
- Landau L. D. On the theory of phase transitions. *Phys. Z. Sowjetunion* 11, 26 (1937).
- Lerf A., He H., Forster M., Klinowski J. Structure of graphite oxide revisited. *J. Phys. Chem. B* 102(23), 4477–4482 (1998).
- Li Y.-C., Yeh T.-F., Huang H. C., Chang H.-Y., Lin C.-Y., Cheng L. C., Chang C. Y., Teng H., Chen S. J. *Opt. Express* 22, 19726 (2014).

Lin L. C., Grossman J. C. Atomistic understandings of reduced graphene oxide as an ultrathin-film nanoporous membrane for separations. *Nature Commun.* 6, 8335, DOI: 10.1038/ncomms9335, (2015).

Lin Z., Ye X., Han J., Chen Q., Fan P., Zhang H., Xie D., Zhu H., Zhong M. Precise control of the number of layers of graphene by picosecond laser thinning. *Scient. Repor.* 5, 11662 (2015).

McAllister M. J., Li J.-L., Adamson D. H., Schniepp H. C., Abdala A. A., Liu J. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chem Mater* 19(18), 4396–404 (2007).

McCann E. Electronic properties of monolayer and bilayer graphene. Book Chapter in Graphene Nanoelectronics: Metrology, Synthesis, Properties and Applications, *Springer Science & Business Media* H. Razza ed., (2012).

Nakajima T., Matsuo Y. Formation process and structure of graphite oxide. *Carbon* 32(3), 469–475 (1994).

Nemade K. R., Waghuley S. A. Chemiresistive gas sensing by few-layered graphene. *J. Electron. Mater.* 42(10), 2857–2866 (2013).

Pearce R., Iakimov T., Andersson M., Hultman L., Spetz A. L., Yakimova R. Epitaxially grown graphene-based gas sensors for ultra sensitive NO₂ detection. *Sens. Actuators B* 155(2), 451–455 (2011).

Pei S., Cheng H.-M. The reduction of graphene oxide. *Carbon* 50, 3210-3228 (2012).

Peierls R. Quelques propriétés typiques des corps solides. *Ann. Inst. H. Poincaré*, 177, (1935).

Piloto C., Notarianni M., Shafiei M., Taran E., Galpaya D., Yan C., Motta N. Highly NO₂ sensitive caesium doped graphene oxide conductometric sensors. *Beilstein. J. Nanotechnol.* 5, 1073–1081 (2014).

Prezioso S., Perrozzi F., Giancaterini L., Cantalini C., Treossi E., Palermo V. Graphene oxide as a practical solution to high sensitivity gas sensing. *J. Phys.Chem. C* 117 10683–10690 (2013).

Qian M., Zhou Y. S., Gao Y., Park J. B., Feng T., Huang S. M., Sun Z., Jiang L., Lu Y. F. Formation of graphene sheets through laser exfoliation of highly ordered pyrolytic graphite. *Appl. Phys. Lett.* 98, 173108 (2011).

Raccichini R., Varzi A., Passerini S., Scrosati B. The role of graphene for electrochemical energy storage. *Nat. Mater.* 14, 271-279 (2015).

Reina A., Son H., Jiao L., Fan B., Dresselhaus M. S., Liu Z., Kong J. Transferring and Identification of Single- and Few-Layer Graphene on Arbitrary Substrates. *J. Phys. Chem. C* 112, 17741-17744 (2008).

Ren Y., Zhu C., Cai W., Li H., Ji H., Kholmanov I., Wu Y., Piner R. D., Ruoff R. S. Detection of sulfur dioxide gas with graphene field effect transistor. *Appl. Phys. Lett.* 100, 163114 (2012).

Robinson J. T., Perkins F. K., Snow E. S., Wei Z. Q., Sheehan P. E. Reduced graphene oxide molecular sensors, *Nano Lett.* 8 3137–3140 (2008).

Ruess G. Über das Graphitoxhydroxyd (Graphitoxyd). *Monatsh. Chem.* 76(3), 381–417 (1947).

Schedin F., Geim A. K., Morozov S. V., Hill E. W., Blake P., Katsnelson M. I. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nat. Mater.* 6, 652–655 (2007).

Schniepp H. C., Li J. L., McAllister M. J., Herrera-Alonso M., Adamson D. H. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *J Phys Chem B* 110(17), 8535–9 (2006).

Senyuk B., Behabtu N., Martinez A., Lee T., Tsentalovich D. E., Ceriotti G., Tour J. M., Pasquali M., Smalyukh I. I. Three-dimensional patterning of solid microstructures through laser reduction of colloidal graphene oxide in liquid-crystalline dispersions. *Nature Communications* 6, 7157 (2015).

Shen F., Wang D., Liu R., Pei X., Zhang T., Jin J. Edge-tailored graphene oxide nanosheet-based field effect transistors for fast and reversible electronic detection of sulfur dioxide. *Nanoscale* 5(2), 537–540 (2013).

Shishir Kumar S. K., Pratap R., Raghavan S. Graphene on paper: A simple, low-cost chemical sensing platform. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 2189–2194 (2015).

Singh B., Wang J., Rathi S., Kim G.-H. Alignment of graphene oxide nanostructures between microgap electrodes via dielectrophoresis for hydrogen gas sensing applications. *Appl. Phys. Lett.* 106, 203106 (2015).

Stankovich S., Dikin D. A., Piner R. D., Kohlhaas K. A., Kleinhammes A., Jia Y., Wu Y., Nguyen S. T., Ruoff R. S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* 45, 1558–1565 (2007).

Staudenmaier L. Process for the preparation of graphitic acid. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 31, 1481–1487 (1898).

Teoh H. F., Tao Y., Tok E. S., Ho G. W., Sow C. H. Direct laser-enabled graphene-oxide-reduced graphene oxide layered structures with micropatterning. *Journ. Of Appl. Phys.* 112, 064309 (2012).

Teoh H. F., Tao Y., Tok E. S., Ho G. W., Sow C. H. Direct laser-enabled graphene oxide–reduced graphene oxide layered structures with micropatterning. *Journal of Applied Physics* 112, 064309 (2012).

Varghese S. S., Lonkar S., Singh K. K., Swaminathan S., Abdala A. Recent advances in graphene-based gas sensors. *Sens. and Actuat. B* 218, 160-183 (2015).

Wang T., Huang D., Yang Z., Xu S., He G., Li X., Hu N., Yin G., He D., Zhang L. A review on graphene-based gas/vapor sensors with unique properties and potential applications. *Nano Micro Lett.* 8(2), 95-119 (2016).

Yavari F., Castillo E., Gullapalli H., Ajayan P. M., Koratkar N. High sensitivity detection of NO₂ and NH₃ in air using chemical vapor deposition grown graphene. *Appl. Phys. Lett.* 100, 203120 (2012).

Yoo J.-H., In J. B., Park J. B., Jeon H., Grigoropoulos C. P. Graphene folds by femtosecond laser ablation. *Appl. Phys. Lett.* 100, 233124 (2012).

Zhang Y., Guo L., Wei S., Y. He, Xia H., Chen Q. Direct imprinting of microcircuits on graphene oxides film by femtosecond laser reduction. *Nanotoday* 5(1), 15–20 (2010).

Zhao J. et al. Graphene Oxide: Physics and Applications, SpringerBriefs in Physics, DOI 10.1007/978-3-662-44829-8_1 (2015).

Zhou M., Wang Y., Zhai Y., Zhai J., Ren W., Wang F., Dong S. *Chem.–Eur. J.* 15, 6116–6120 (2009).

Zhou Y., Bao Q., Varghese B., Tang L. A. L., Tan C. K., Sow C.-H., Loh K. P. Microstructuring of Graphene Oxide Nanosheets Using Direct Laser Writing. *Adv. Mater.* 21, 1-5 (2009).

Κεφάλαιο 2

Εναπόθεση και επεξεργασία υλικών με τη χρήση λέιζερ

Στο 2^ο κεφάλαιο της διδακτορικής διατριβής παρουσιάζεται μία ανασκόπηση των τεχνικών εναπόθεσης υλικών με τη χρήση λέιζερ εστιάζοντας στην τεχνική *Laser Induced Forward Transfer (LIFT)* η οποία και χρησιμοποιήθηκε σε αυτή την εργασία. Ακολούθως, σε ξεχωριστές υποπαραγράφους περιγράφεται η θεωρητική προσέγγιση του μηχανισμού εκτύπωσης τόσο για υλικά τα οποία βρίσκονται σε υγρή φάση όσο και για υλικά τα οποία βρίσκονται σε στερεά φάση. Παράλληλα, πραγματοποιείται και μία σύντομη αναφορά σε άλλες τεχνικές εναπόθεσης υλικών οι οποίες συναντώνται στην ανάπτυξη μικροδομών για εφαρμογές αισθητήρων αλλά και οργανικών ηλεκτρονικών εν γένει.

2.1 Ανασκόπηση τεχνικών εκτύπωσης μικροδομών

Η εκτύπωση μικροδομών λειτουργικών υλικών με υψηλή χωρική διακριτική ικανότητα (της τάξης των μm) καθώς και η εκτύπωση υλικών με επιλεκτικό τρόπο (*drop-on-demand*) αποτελεί σημαντικό στόχο των τεχνολογιών αιχμής. Για παράδειγμα, στους κλάδους της μικροηλεκτρονικής και της βιοϊατρικής είναι αναγκαία η ανάπτυξη περιοδικών δομών, όπως μικρο-συστοιχιών μεταλλικών και πολυμερικών υλικών ή βιολογικών υλικών όπως DNA, κυττάρων και πρωτεϊνών, που οφείλουν να χαρακτηρίζονται από επαναληψιμότητα, υψηλή διακριτική ικανότητα, αλλά παράλληλα και από μικρό κόστος και ταχύτητα που θα επιτρέπουν την ανάπτυξη αυτοματοποιημένων διεργασιών προτυποποίησης.

Παραδοσιακά, οι τεχνικές εναπόθεσης διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

- α) Τεχνικές μεταφοράς προτύπου (*pattern transfer*)
- β) Τεχνικές απευθείας εγγραφής (*direct-write*)

Στο πλαίσιο αυτό, η μικρο-εκτύπωση επαφής (*microcontact printing, μCP*) και η λιθογραφία νανο-εκτύπωσης επαφής (*nano-imprint lithography*) αποτελούν χαρακτηριστικό παράδειγμα

τεχνικών οι οποίες συμπεριλαμβάνονται στην πρώτη κατηγορία, δηλαδή στις τεχνικές μεταφοράς προτύπου.

Πιο συγκεκριμένα, η μικρο-εκτύπωση επαφής είναι μία μέθοδος που αναπτύχθηκε για πρώτη φορά το 1993 από τους Kumar και Whitesides [Kumar et al. 1993] ως μία τεχνική εναλλακτική της φωτολιθογραφίας για την ανάπτυξη/τροποποίηση υμενίων αλκανοθειόλης, η οποία έχει την ιδιότητα της αυτοοργάνωσης (self-assembled), επάνω σε υπόστρωμα χρυσού. Η αρχή λειτουργίας της τεχνικής βασίζεται στη χρήση μίας ελαστομερικής στάμπας, συνήθως κατασκευασμένης από PDMS (πολυδιμεθυλοσιλοξάνη) η οποία αποτυπώνεται μέσω εναπόθεσης επάνω σε μία τρισδιάστατη πρότυπη μάσκα. Η στάμπα διαβρέχεται με το μελάνι υπό εκτύπωση, ώστε να αναπτυχθεί ένα λεπτό υμένιο του μελανιού το οποίο ακολούθως μεταφέρεται στο υπόστρωμα. Αρχικά η τεχνική αναπτύχθηκε για την τροποποίηση της επιφάνειας υποστρωμάτων χρυσού, όμως σύντομα χρησιμοποιήθηκε και στην εκτύπωση βιοϋλικών όπως πρωτεΐνες, DNA, κ.α. [Ruiz et al. 2007, Thibault et al. 2005, Bernard et al. 2000, Lange et al. 2004]. Με στόχο την πρόσδεση βιομορίων στο επιθυμητό υπόστρωμα, συχνά επιλέγονται μέθοδοι επιφανειακής χημείας που αποσκοπούν στην αύξηση του ποσοστού πρόσδεσης του υλικού επάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος, στη βιβλιογραφία όμως εμφανίζονται και αναφορές που παρουσιάζουν την απευθείας πρόσδεση και την αναστρέψιμη ακινητοποίηση πρωτεϊνών σε υποστρώματα όπως το γυαλί [Coyle et al. 2016].

Η λιθογραφία νανο-εκτύπωσης, αποτελεί επίσης μία τεχνική εκτύπωσης που πραγματοποιείται σε επαφή, ανακαλύφθηκε το 1995 και θεωρείται μία χαμηλού κόστους, υψηλής απόδοσης και υψηλής διακριτικής ικανότητας μέθοδος για την ανάπτυξη μεγάλων επιφανειών μικρο- και νανο-δομών. Λόγω της υψηλής διακριτικής ικανότητας της τεχνικής (2.4 nm), η λιθογραφία νανο-εκτύπωσης συγκατάλεγεται στις δέκα τεχνικές που αναμένεται να παρουσιάσουν σημαντικές εξελίξεις στην τεχνολογία σύμφωνα με την ανασκόπηση που δημοσιεύθηκε από το MIT Technology Review το 2013 [Lan, 2013]. Η τεχνική περιλαμβάνει την ανάπτυξη ενός καλουπιού το οποίο περιέχει ένα ανεστραμμένο μοτίβο προς εναπόθεση και συνήθως μεταφέρεται μέσω της άσκησης μηχανικής πίεσης επάνω σε ένα υπόστρωμα του οποίου η επιφάνεια είναι καλυμμένη με κατάλληλο φωτοευαίσθητο υλικό (resist). Επιπλέον, είναι μία τεχνική συμβατή με τεχνολογίες μαζικής παραγωγής (Roll to Roll) μικρο- και νανο-ηλεκτρονικών δομών και διατάξεων.

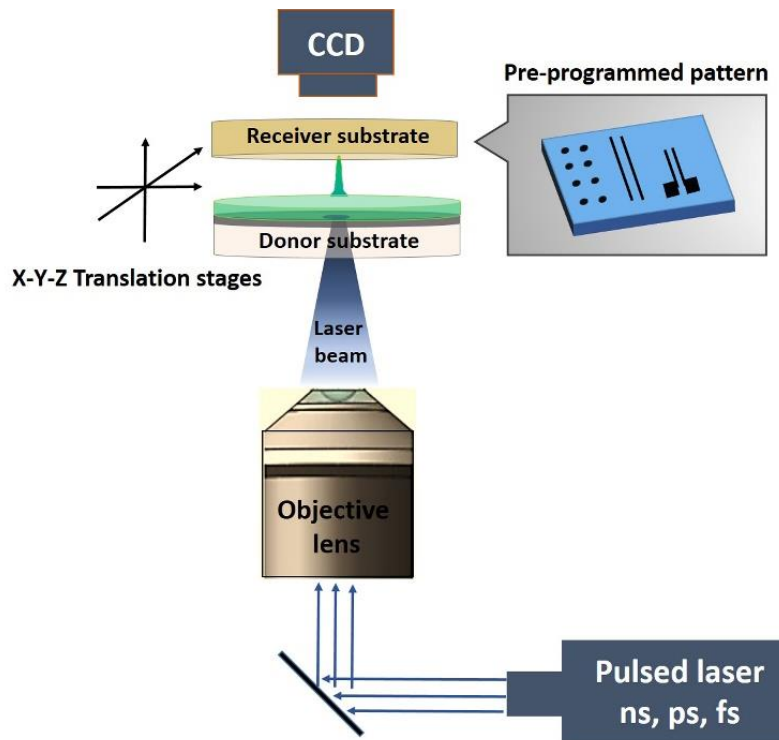
Αντίθετα, στις τεχνικές απευθείας εγγραφής περιλαμβάνονται τεχνικές όπως η εκτύπωση ψεκασμού μελάνης (inkjet printing) αλλά και η εκτύπωση με τη χρήση λέιζερ που αποτελεί και την τεχνική που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διδακτορική διατριβή.

Η τεχνική εκτύπωσης ψεκασμού μελάνης, χρησιμοποιείται ευρέως για την εναπόθεση υλικών τα οποία βρίσκονται σε υγρή φάση και είναι συνήθως μελάνια και πολυμερή. Συνοπτικά, η αρχή λειτουργίας είναι η εξής: αρχικά ο θάλαμος πληρώνεται με γνωστό όγκο του υπό μελέτη υγρού. Η εφαρμογή εξωτερικής τάσης οδηγεί στη συστολή του θαλάμου και στη συνέχεια το υγρό εξέρχεται μέσω ενός ακροφυσίου εξαιτίας του πιεζοηλεκτρικού φαινομένου. Η απότομη αυτή συστολή του θαλάμου πλήρωσης προκαλεί τη δημιουργία ενός ακουστικού κύματος το οποίο κινείται με ταχύτητα μεγαλύτερη από αυτή του ήχου (shockwave) και ωθεί τη σταγόνα να εξέλθει από το ακροφύσιο [Tekin et al. 2008]. Το αποτέλεσμα της εκτύπωσης εξαρτάται σημαντικά από το ιξώδες του υλικού, ενώ μεταξύ των πλεονεκτημάτων που προσφέρει η τεχνική είναι η μικρή παραγωγή ρύπων και η συμβατότητα με τεχνολογίες μαζικής παραγωγής. Παραδείγματα της τεχνικής για την εκτύπωση μικρο-δομών παρουσιάζονται σε αναφορές όπως στην [Carasquilla et al. 2015], όπου ένα υδατικό διάλυμα απταμερών εκτυπώθηκε σε χαρτί εμφανίζοντας ικανοποιητική ακινητοποίηση και σήμα φθορισμού που παρείχε σημαντική πληροφορία στην ανίχνευση μικρών μορίων και πρωτεϊνών.

2.2 Ιστορική αναδρομή της χρήσης των λέιζερ στην εναπόθεση υλικών (LIFT)

Η εκτύπωση υλικών με τη χρήση λέιζερ αποτελεί πεδίο έρευνας για περισσότερα από 40 χρόνια καθώς το 1970 οι Levene et al. [Levene et al. 1970] ήταν οι πρώτοι που ανέφεραν την εναπόθεση μελανιού γραφομηχανής χρησιμοποιώντας μία πηγή λέιζερ Nd:YAG ($\lambda = 1.06 \mu\text{m}$), ενώ 15 χρόνια αργότερα οι Bohandy et al. [Bohandy et al. 1986] εισήγαγαν για πρώτη φορά τον όρο LIFT, όπου στα ελληνικά μπορεί να αποδοθεί ως “πρόσθια μεταφορά υλικών με τη χρήση λέιζερ”. Στην εργασία αυτή, η οποία αποτελεί ορόσημο της τεχνικής, μεταλλικές μικροδομές χαλκού εναποτέθηκαν σε υποστρώματα τηγμένης πυριτίας και πυριτίου χρησιμοποιώντας ένα παλμικό λέιζερ (excimer $\lambda = 193 \text{ nm}$, $\tau = 15 \text{ ns}$), αναφέροντας τιμές ειδικής αντίστασης που κυμαίνονταν μεταξύ 3 με 50 φορές την ειδική αντίσταση του χαλκού. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε υπό συνθήκες κενού, όμως σήμερα η τεχνική LIFT δύναται να πραγματοποιηθεί και σε συνθήκες περιβάλλοντος ανάλογα με τη φάση της εκτύπωσης, όπως θα αναλυθεί και στις επόμενες παραγράφους. Το 1979, οι Deutsch et al. [Deutsch et al. 1979], παρουσίασαν τη μεταφορά μεταλλικών μικροδομών χρησιμοποιώντας τον όρο “εκκίνηση

χημικής διεργασίας με χρήση λέιζερ” (laser-initiated chemistry) μέσω της φωτόλυσης πρόδρομων αέριων στο υπεριώδες.



Εικόνα 2.1 Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής LIFT.

Συνοπτικά, για την εφαρμογή της τεχνικής LIFT απαιτούνται τα ακόλουθα: 1) μία παλμική πηγή λέιζερ σε μήκη κύματος τα οποία μπορούν να κυμαίνονται μεταξύ του υπεριώδους και του υπέρυθρου φάσματος ανάλογα με την οπτική απορρόφηση του υλικού προς εναπόθεση αλλά και την εφαρμογή, 2) ένα υπόστρωμα δότη (donor substrate) το οποίο είναι ένα διαφανές υπόστρωμα στην επιφάνεια του οποίου εναποτίθεται ένα λεπτό υμένιο του προς εκτύπωση υλικού και 3) ένα υπόστρωμα αποδέκτη (receiver substrate) στην επιφάνεια του οποίου πραγματοποιείται η εκτύπωση. Κατά τη διεξαγωγή της τεχνικής, τα δύο υποστρώματα τοποθετούνται σε κοντινή απόσταση <math><1\text{ mm}</math> (είτε σε επαφή) και καθώς ο παλμός του λέιζερ ακτινοβολεί τη διεπιφάνεια μεταξύ του υποστρώματος δότη και του προς εκτύπωση υλικού, το υλικό ωθείται προς το υπόστρωμα αποδέκτη, όπως φαίνεται και στην εικόνα 2.1. Ο μηχανισμός εκτύπωσης ανάλογα με τη φάση στην οποία βρίσκεται το υπό εκτύπωση υλικό θα αναλυθεί λεπτομερώς σε επόμενες παραγράφους.

2.2.1 Περιορισμοί της τεχνικής εκτύπωσης LIFT

Παρά την επιτυχή εφαρμογή της τεχνικής LIFT σε πληθώρα υλικών και εφαρμογών, τόσο εγγενείς όσο και τεχνικοί περιορισμοί έχουν περιορίσει τη χρήση της, κυρίως σε ερευνητικά

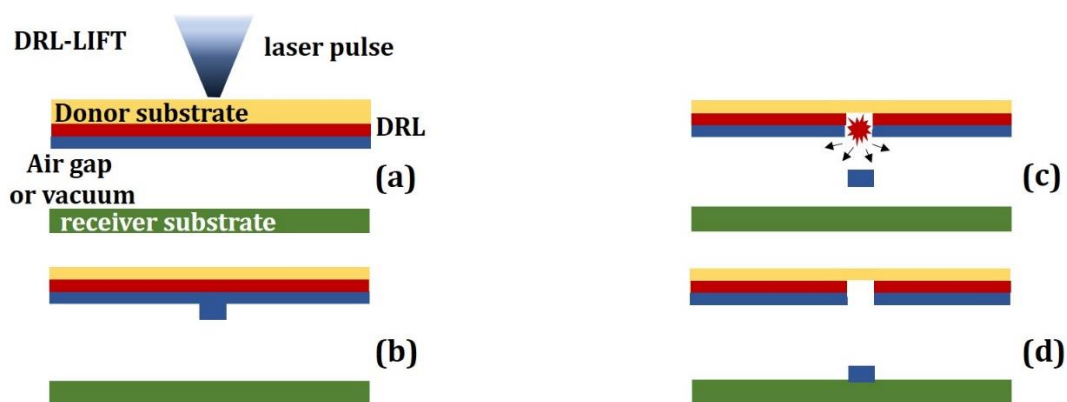
πλαίσια. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση εκτύπωσης μετάλλων και μελανιών μεταλλικών νανοσωματιδίων, η τήξη και εξάχνωση των υλικών κατά την μεταφορά τους στο υποστρώμα αποδέκτη, επιφέρει σημαντικές αλλαγές στις ιδιότητες τους, καθώς η έκθεση τους σε ατμοσφαιρικές συνθήκες κατά την τήξη προκαλεί την οξειδωση τους και επομένως υποβαθμίζει ιδιότητες, όπως η ηλεκτρική αγωγιμότητα. Εν γένει, η τήξη ενός υλικού που εναποτίθεται με την τεχνική LIFT δύναται να προκαλέσει μη αναστρέψιμες αλλαγές φάσης και ανεπιθύμητες μεταβολές στις μηχανικές και ηλεκτρικές του ιδιότητες.

Ένας επιπρόσθετος παράγοντας που επηρεάζει την ποιότητα της εκτυπωμένης δομής είναι η προετοιμασία του υποστρώματος δότη, του οποίου η σημασία μπορεί να παρομοιωθεί με την κορδέλλα της γραφομηχανής, και οφείλει να παρουσιάζει ομοιομορφία όσον αφορά στο πάχος του λεπτού υμενίου που εναποτίθεται στην επιφάνειά του, ώστε να προσφέρει τη δυνατότητα για επαναλήψιμα αποτελέσματα εκτύπωσης. Ο χρόνος αναμονής από την προετοιμασία του υποστρώματος δότη έως την εκτύπωση επηρεάζει επίσης το αποτέλεσμα ειδικά στην περίπτωση, όπου χρησιμοποιούνται πάστες μεταλλικών μελανιών ή ρευστά υψηλού ιξώδους, στα οποία η εξάτμιση των διαλυτών ενδέχεται να μεταβάλει τις ρεολογικές ιδιότητες τους και επομένως τη δυναμική της εξέλιξης του φαινομένου της εκτύπωσης. Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται συνήθως για την κάλυψη της επιφάνειας του υποστρώματος δότη με το υπό μελέτη υλικό περιλαμβάνουν τις: blade coating, spin-coating, sputtering, thermal evaporation, electron-gun κ.α. και η επιλογή εξαρτάται από την επιθυμητή φάση της εκτύπωσης (υγρή ή στερεά φάση) καθώς και το βαθμό ομοιομορφίας που απαιτείται στο εναποτιθέμενο φιλμ.

2.2.2 Εισαγωγή ενδιάμεσου απορροφητικού στρώματος

Οι περιορισμοί της τεχνικής LIFT, όπως περιγράφηκαν και στην προηγούμενη παράγραφο, καθώς και η ανάγκη εκτύπωσης νέων υλικών οδήγησε στην ανάπτυξη ορισμένων παραλλαγών, οι οποίες βασίστηκαν μεν στην αρχή λειτουργίας του LIFT εισήγαγαν όμως νέες προσεγγίσεις τεχνικού κυρίως χαρακτήρα. Μεταξύ αυτών των παραλλαγών συγκαταλέγεται και η εισαγωγή του ενδιάμεσου απορροφητικού στρώματος (Dynamic Release Layer DRL ή sacrificial layer) το οποίο αποτελεί ένα λεπτό μεταλλικό ή πολυμερικό υμένιο το οποίο επιστρώνεται στην επιφάνεια του διαφανούς υποστρώματος δότη, ενώ το προς εκτύπωση υλικό επιστρώνεται ακολούθως στην επιφάνεια του ενδιάμεσου απορροφητικού στρώματος. Η λειτουργία του DRL είναι να απορροφήσει την ακτινοβολία λέιζερ που χρησιμοποιείται και να αποδομηθεί, ώστε η ακτινοβολία να μην αλληλεπιδράσει απευθείας με το προς εκτύπωση υλικό στην περίπτωση φωτοευαίσθητων υλικών και το DRL να μην μεταφερθεί υπό τη μορφή

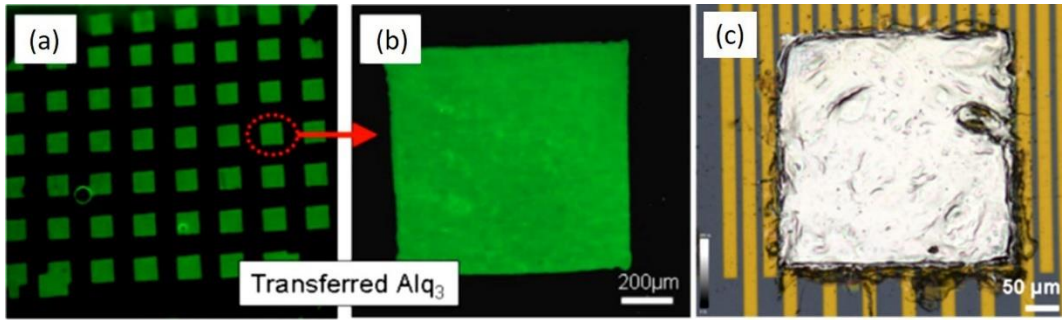
σκόνης η νανοσωματιδίων στο υπόστρωμα αποδέκτη προκαλώντας μόλυνση. Η πρώτη αναφορά χρήσης του DRL έγινε το 1993 από τους Tolbert et al. [Tolbert et al. 1993] σε μία μελέτη που πραγματεύτηκε την εκτύπωση πολύχρωμων μελανιών.



Εικόνα 2.2 Σχηματική αναπαράσταση σταδίων εκτύπωσης LIFT με χρήση ενδιάμεσου απορροφητικού στρώματος.

Το πάχος του DRL στην περίπτωση μεταλλικών υλικών (χρυσός, τιτάνιο, χρώμιο, αλουμίνιο) κυμαίνεται μεταξύ 20-100 nm, ενώ σε πολυμερικά DRL όπως το triazene χρησιμοποιούνται πάχη υμενίων μεταξύ 100 nm έως μερικά μικρόμετρα. Όπως προαναφέρθηκε, κατά την ακτινοβολή, το DRL τήκεται (για μεταλλικά υμένια) και εξαχνώνεται ωθώντας το υπερκείμενο υλικό προς το υπόστρωμα αποδέκτη, ενώ στην περίπτωση των πολυμερικών υμενίων η βίαιη φωτοαποδόμηση τους οδηγεί στη δημιουργία παραγώγων αερίων υψηλής πίεσης που ωθούν αντίστοιχα το υπό εκτύπωση υλικό προς το υπόστρωμα αποδέκτη.

Ενδεικτικές εργασίες με χρήση DRL, μπορούν να βρεθούν στη βιβλιογραφία, όπως στην περίπτωση DRL πολυϊμιδίου [Kattamis et al. 2011], όπου υμένια πάχους 4 και 7 μm αναπτύχθηκαν με spin-coating στην επιφάνεια υποστρωμάτων γυαλιού με σκοπό την εκτύπωση οργανο-μεταλλικών ενώσεων που παρουσιάζουν το φαινόμενο της ηλεκτροφωταύγειας. Επιπλέον, υμένια νανοσωματιδίων αργύρου, έχουν χρησιμοποιηθεί ως DRL για τη μεταφορά μοτίβων της ένωσης tris-(8-hydroxyquinoline)Al που χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη οργανικών διόδων εκπομπής φωτός (Organic Light Emitting Diodes, OLEDs), όπως φαίνεται και στην εικόνα 2.3 (a), (b) [Ko et al. 2008], ενώ πολυστρωματικές οργανικές δομές έχουν εκτυπωθεί χρησιμοποιώντας ως DRL το πολυμερές triazene (εικόνα 2.3 (c)) [Constantinescu et al. 2015].



Εικόνα 2.3 (a), (b) Εκτυπωμένες δομές Alq_3 με χρήση νανοσωματιδίων αργύρου ως DRL [Ko et al. 2008] και (c) εκτύπωση οργανικών πολυστρωματικών δομών με χρήση triazene ως DRL. [Constantinescu et al. 2015]

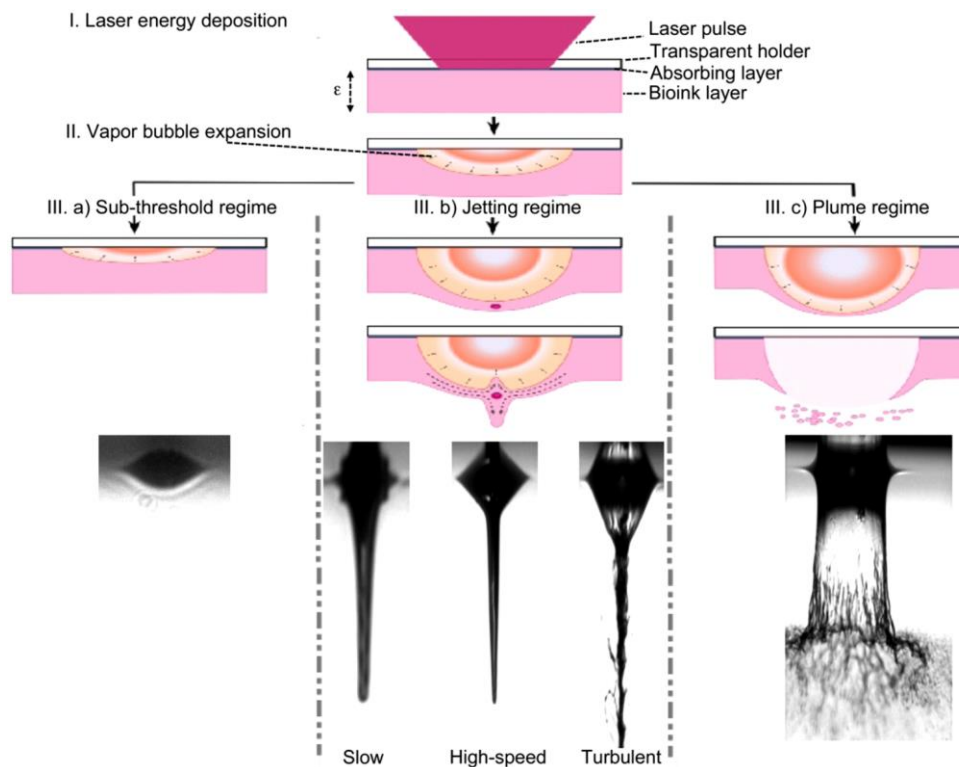
Πιο συγκεκριμένα, η χρήση του ειδικά τροποποιημένου πολυμερούς triazene εισήχθη για πρώτη φορά από ερευνητική ομάδα στο Paul Scherrer Institute (PSI) της Ελβετίας [Nagel et al. 2007], και έκτοτε χρησιμοποιήθηκε ευρέως από την επιστημονική κοινότητα για την εκτύπωση διαφόρων υλικών συμπεριλαμβανομένων κυτταρικών σειρών [Doraiswamy et al. 2006] και κεραμικών υλικών [Kaur et al. 2009] εξαιτίας των χαμηλών πυκνοτήτων ενέργειας που απαιτούνται για την φωτοαποδόμησή του ($<25 \text{ mJ/cm}^2$).

Εν γένει, η χρήση μεταλλικών DRL και συγκεκριμένα τιτανίου και χρυσού πάχους 20-100 nm, έχει συνεισφέρει σημαντικά στην εκτύπωση πληθώρας τόσο φωτο-ευαίσθητων υλικών όσο και υλικών τα οποία δεν απορροφούν οπτικά στο χρησιμοποιούμενο μήκος κύματος ακτινοβολίας λέιζερ, σε υγρή αλλά και σε στερεά φάση εκτύπωσης, ο μηχανισμός των οποίων καθώς και η χρήση του DRL σε αυτές, θα περιγραφεί εκτενώς στην επόμενη παράγραφο.

2.2.3 Μηχανισμός πρόσθιας εκτύπωσης με λέιζερ υλικών σε υγρή φάση

Η τεχνική LIFT έχει χρησιμοποιηθεί ευρύτατα στην εκτύπωση υλικών τα οποία βρίσκονται στην υγρή φάση και συμπεριλαμβάνουν βιολογικά υλικά, πολυμερή, μελάνια μεταλλικών νανοσωματιδίων κ.α. Τα υποστρώματα δότες σε αυτή την περίπτωση αποτελούνται από ένα διαφανές υπόστρωμα (συνήθως γυαλί ή τηγμένη πυριτία) καθώς και ένα ενδιάμεσο απορροφητικό στρώμα (μεταλλικό ή πολυμερικό) στην επιφάνεια του οποίου επιστρώνεται το προς εκτύπωση υγρό. Ο μηχανισμός της εκτύπωσης, διαρθρώνεται σε τρία βασικά στάδια; το στάδιο που βρίσκεται υπό του κατωφλίου ενέργειας που απαιτείται για την εκτύπωση (Στάδιο 1) το στάδιο όπου δημιουργείται ένας υψηλά κατευθυντικός πίδακας υγρού (Στάδιο 2) και το στάδιο υψηλής ενέργειας όπου παρατηρείται βίαιη εξέλιξη του φαινομένου μη αποδεκτή για εκτύπωση (Στάδιο 3). Συνοπτικά, ο μηχανισμός μπορεί να περιγραφεί ως εξής (Εικόνα 2.4): στο Στάδιο 1, καθώς ο παλμός του λέιζερ προσκρούει στη διεπιφάνεια μεταξύ του ενδιάμεσου απορροφητικού στρώματος και του υγρού παρατηρείται ο σχηματισμός ενός

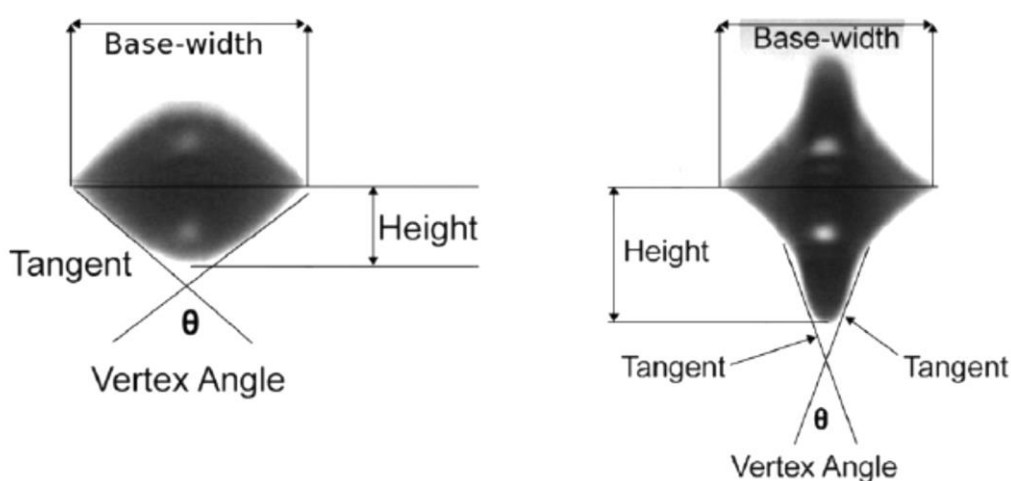
θύλακα αυξημένης πίεσης, η οποία υπερβαίνει την τιμή της ατμοσφαιρικής πίεσης και της επιφανειακής ενέργειας. Ακολούθως η εσωτερική πίεση εντός του θύλακα μειώνεται εξαιτίας του αυξανόμενου όγκου του θύλακα και η ατμοσφαιρική πίεση υπερβαίνει την εσωτερική πίεση επιβραδύνοντας έτσι την κίνηση του υγρού. Σε αυτή την περίπτωση ο θύλακας υποχωρεί προς το υπόστρωμα δότη χωρίς να δημιουργείται πίδακας ικανός για εκτύπωση. Στο Στάδιο 2, όπου και η ενέργεια που παρέχεται στο σύστημα είναι υψηλότερη, η πρόσκρουση του παλμού στο υπόστρωμα δότη οδηγεί επίσης στη δημιουργία ενός θύλακα υψηλής πίεσης του οποίου όμως η εσωτερική πίεση παραμένει σταθερά σε υψηλότερη τιμή από αυτή της ατμοσφαιρικής. Εν συνεχεία, παρατηρείται εξέλιξη του πίδακα προς το υπόστρωμα αποδέκτη ενώ ο θύλακας καταρρέει προς το υπόστρωμα δότη. Επιπλέον, μετά την δημιουργία του πίδακα υγρού, το φαινόμενο συνεχίζει να εξελίσσεται εξαιτίας της ορμής του πίδακα, που οδηγεί στην παροχή και τροφοδότηση του με επιπλέον υλικό προερχόμενο από το περιβάλλον υγρό στην επιφάνεια του υποστρώματος δότη. Το Στάδιο 3, αφορά στην περιοχή υψηλών πυκνοτήτων ενέργειας και έχει ως αποτέλεσμα την ανομοιομορφή εναπόθεση σταγόνων και τη δημιουργία περιφερειακών σταγονιδίων, εξαιτίας της μη κατευθυντικής εκτόνωσης του πίδακα γεγονός που οφείλεται σε ταχύτητες εκτόξευσης που υπερβαίνουν τα 200 m/s.



Εικόνα 2.4. Σχηματική αναπαράσταση της εξέλιξης του φαινομένου της εκτύπωσης με LIFT σε υλικά υγρής φάσης. [Ali et al. 2014]

Ο μηχανισμός και η μετάβαση από το Στάδιο 1 στο Στάδιο 2 μπορεί να περιγραφεί επίσης κάνοντας χρήση ενός γεωμετρικού χαρακτηριστικού, της γωνίας μετώπου (vertex angle), που περικλύεται μεταξύ των δύο εφαπτόμενων ευθειών οι οποίες ορίζουν τα όρια του πίδακα. Η γωνία μετώπου στο μοντέλο που έχει προταθεί από τον Longuet-Higgins [Longuet-Higgins 1983] μπορεί να περιγραφεί από την παρακάτω εξίσωση:

$$2\theta \approx 2\arctan \left[\frac{2^{1/2}}{(\tau - \tau_0)^{3/2}} \left(1 + \frac{3}{8}(\tau - \tau_0)^{-3} \right) \right] \quad (2.1)$$



Εικόνα 2.5 Αναπαράσταση της εξέλιξης του πίδακα εκτύπωσης σύμφωνα με τη γωνία μετώπου: (αριστερά) Στάδιο 1 υπό του κατωφλίου εκτύπωσης, (δεξιά) Στάδιο 2 δημιουργία κατευθυντικού πίδακα. [Ali et al. 2014]

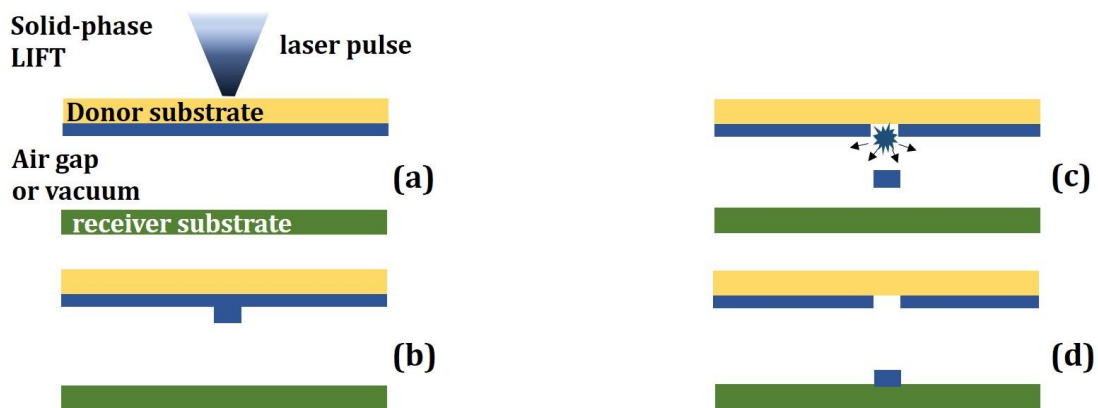
, όπου $\tau_0 = -1.2936$ και θ η γωνία μετώπου. Σύμφωνα με τη μελέτη των Ali et al. [Ali et al. 2014], παρατηρήθηκε η ύπαρξη μίας κρίσιμης γωνίας μετώπου η οποία για το υπό μελέτη υλικό (διάλυμα μεσεγχυματικών βλαστοκυττάρων) ορίστηκε στις 105° και εφόσον ο πίδακας σχηματίσει γωνία μετώπου μεγαλύτερη αυτής, δημιουργούνται οι προϋποθέσεις για την εξέλιξη του σε κατευθυντικό πίδακα (Στάδιο 2) ενώ για μικρότερες γωνίες ο θύλακας καταρρέει επιστρέφοντας προς το υπόστρωμα δότη (Στάδιο 1).

Η τεχνική LIFT σε υγρή φάση, σε συνδυασμό με την εισαγωγή του απορροφητικού στρώματος έχει πλέον χρησιμοποιηθεί για την εκτύπωση πληθώρας υλικών όπως βιολογικά υλικά [Guillemot et al. 2010, Gruene et al. 2011], μεταλλικά μελάνια νανοσωματιδίων [Boutoroulos et al. 2014] γραφένιο [Parazoglou et al. 2014], οξείδιο του γραφενίου [Parazoglou et al.

2016, Parazoglou et al. 2017] ενώ ο μηχανισμός της εκτύπωσης και της εξέλιξης του πίδακα υγρού έχει αναφερθεί τόσο σε βιολογικά όσο και σε μεταλλικά υλικά. Στην παρούσα διατριβή η τεχνική LIFT σε υγρή φάση χρησιμοποιήθηκε για την εκτύπωση διαλυμάτων γραφενίου, μελανιών μεταλλικών νανοσωματιδίων και οξειδίου του γραφενίου.

2.2.4 Μηχανισμός πρόσθιας εκτύπωσης με λέιζερ υλικών σε στερεά φάση

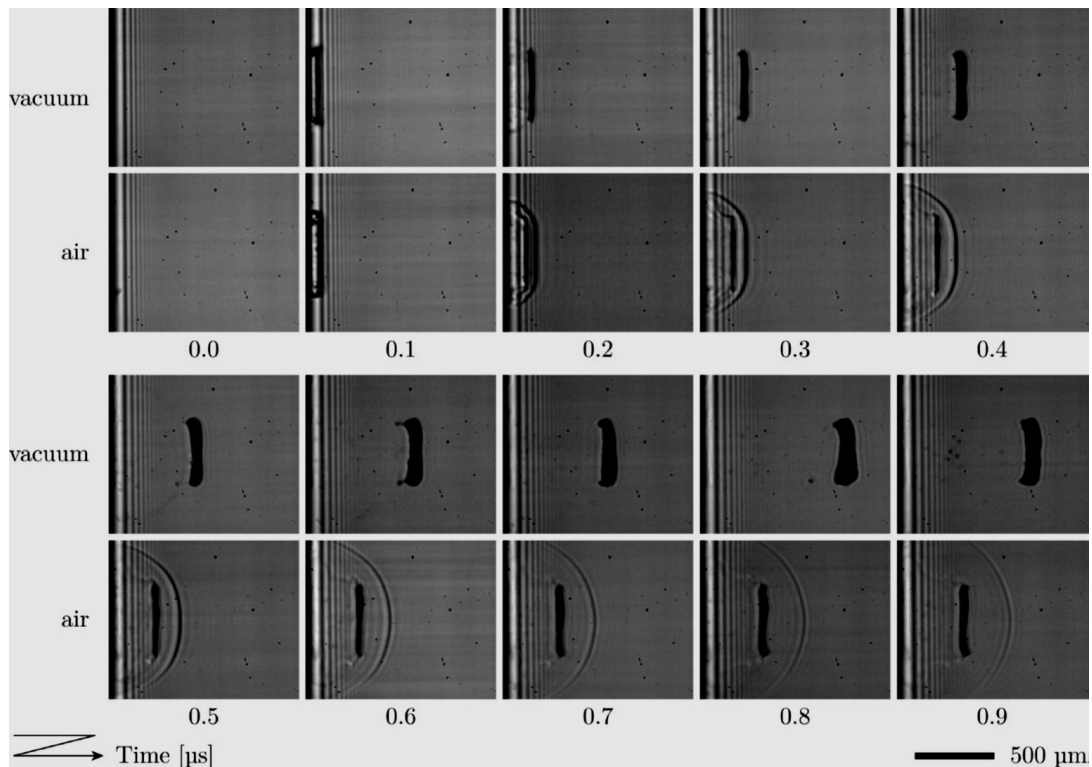
Η τεχνική LIFT σε στερεά φάση χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά, όπως αναφέρθηκε και στην αρχή του κεφαλαίου, για τη μεταφορά μικροδομών χαλκού [Bohandy et al. 1986] και έκτοτε βρήκε σημαντική απήχηση στην ερευνητική κοινότητα για την εκτύπωση μετάλλων όπως χρυσός [Bohandy et al. 1988, Landström et al. 2004], βανάδιο [Mogyorósi et al. 1989], αλουμίνιο [Willis et al. 2005, Landström et al. 2004], βολφράμιο [Kantor et al. 1994], νικέλιο [Willis et al. 2005, Sano et al. 2002] και χρώμιο [Zergioti et al. 1998], οξειδίων όπως Al_2O_3 [Greer et al. 1988], In_2O_3 [Zergioti et al. 1998] και V_2O_5 [Chakraborty et al. 2007], υπεραγωγών [Fogarassy et al. 1989] καθώς επίσης πολυμερών [Thomas et al. 2007, Zergioti et al. 2011] και νανοσύνθετων πολυμερών-νανοσωλήνων άνθρακα [Boutoroulos et al. 2010].



Εικόνα 2.6 Σχηματική αναπαράσταση σταδίων εκτύπωσης LIFT σε στερεά φάση.

Η τεχνική της εκτύπωσης σε στερεά φάση μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο με τη χρήση ενδιάμεσου απορροφητικού στρώματος στην περίπτωση πολυμερικών υλικών όσο και χωρίς απορροφητικό στρώμα στην περίπτωση των μεταλλικών υλικών. Ο μηχανισμός στην εκτύπωση στερεάς φάσης (εικόνα 2.6) μπορεί να περιγραφεί με δύο προσεγγίσεις [Pohl et al. 2015]: καθώς ο παλμός του λέιζερ ακτινοβολεί τη διεπιφάνεια μεταξύ του διαφανούς υποστρώματος δότη και του προς εκτύπωση υλικού, μέρος της ενέργειας της δέσμης απορροφάται από το υλικό και οδηγεί στην εντοπισμένη και ραγδαία αύξηση της θερμοκρασίας, η οποία με τη σειρά της οδηγεί στη δημιουργία ενός θερμικά επαγόμενου κύματος ώσης (thermally induced stress waves) εντός του υλικού. Ακολούθως, το επαγόμενο κύμα παρασύρει το υλικό ωθώντας το προς το υπόστρωμα αποδέκτη [Banks et al. 2008].

Εναλλακτικά, ο παλμός του λέιζερ απορροφάται από το υλικό και μέρος του υλικού αποδομείται, τήκοντας το εμπρόσθιο μέτωπο του υλικού και παρασύροντάς το προς το υπόστρωμα αποδέκτη [Shugaev et al. 2010]. Το ωστικό κύμα που περιγράφηκε νωρίτερα και το οποίο παρατηρείται στην περίπτωση της εκτύπωσης με LIFT σε στερεά φάση συχνά αποτελεί εμπόδιο στην εναπόθεση -δομικά και επομένως λειτουργικά- άρτιων δομών. Αυτό συμβαίνει διότι η ταχύτητα με την οποία κινείται είναι αυτή του ήχου (shockwave, 343 m/sec) και επομένως το ωστικό κύμα που προπορεύεται του οδεύοντος υλικού, προσκρούει στην επιφάνεια του υποστρώματος αποδέκτη και ανακλάται με αποτέλεσμα τη σύγκρουση του με το προς εκτύπωση υλικό. Η πειραματική παρατήρηση αυτού του φαινομένου έγινε το 2010 [Fardel et al. 2010], ενώ στη μελέτη αυτή τονίστηκε και η σημασία της ύπαρξης κενού κατά την εκτύπωση σε στερεά φάση, γεγονός που οδηγεί στην εξάλειψη του ωστικού κύματος και στην διασφάλιση της ποιότητας εκτύπωσης (εικόνα 2.7).

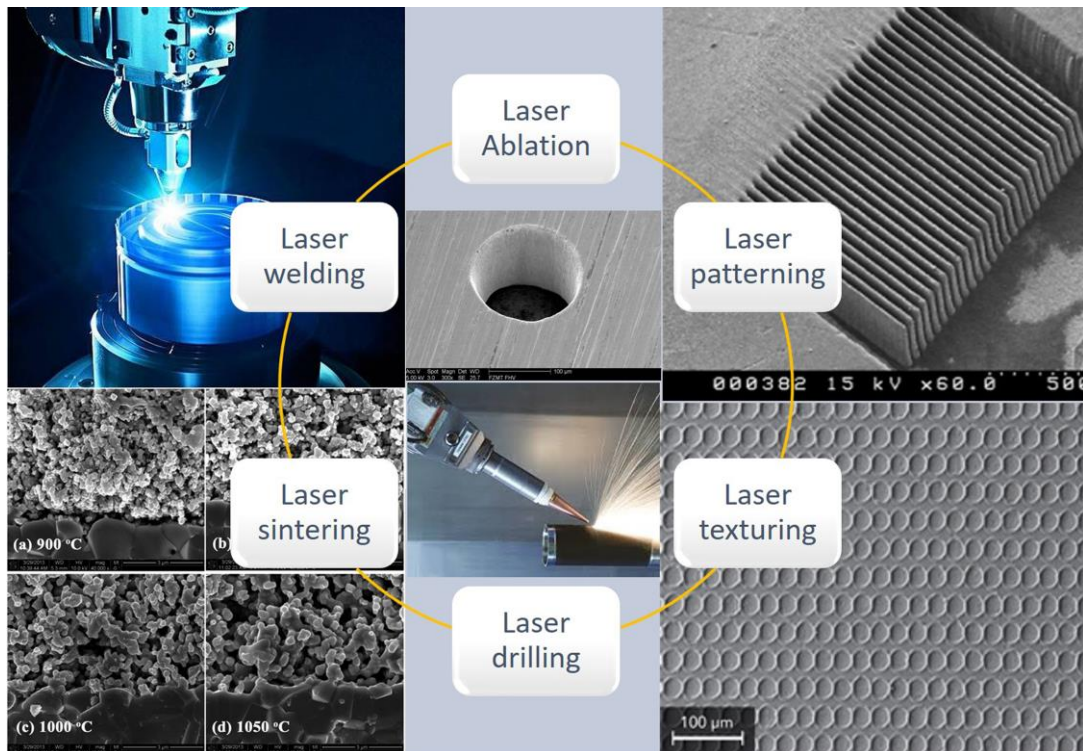


Εικόνα 2.7 Εικόνες χρονοεξαρτώμενης απεικόνισης της εκτύπωσης LIFT σε στερεά φάση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες και σε συνθήκες περιβάλλοντος [Fardel et al. 2010].

2.3 Συμπληρωματικές διεργασίες λέιζερ σε νανοϋλικά

Τα λέιζερ χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην κατεργασία υλικών για πληθώρα εφαρμογών όπως η κοπή, η εγχάραξη, η αποδόμηση, η συγκόλληση, η πυροσυσσωμάτωση κ.α. τόσο σε ερευνητικό όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο. Η υψηλή διακριτική ικανότητα της δέσμης

Λέιζερ επιτρέπει την επιλεκτική και εντοπισμένη επεξεργασία των υπό μελέτη υλικών σε σύντομο χρόνο.



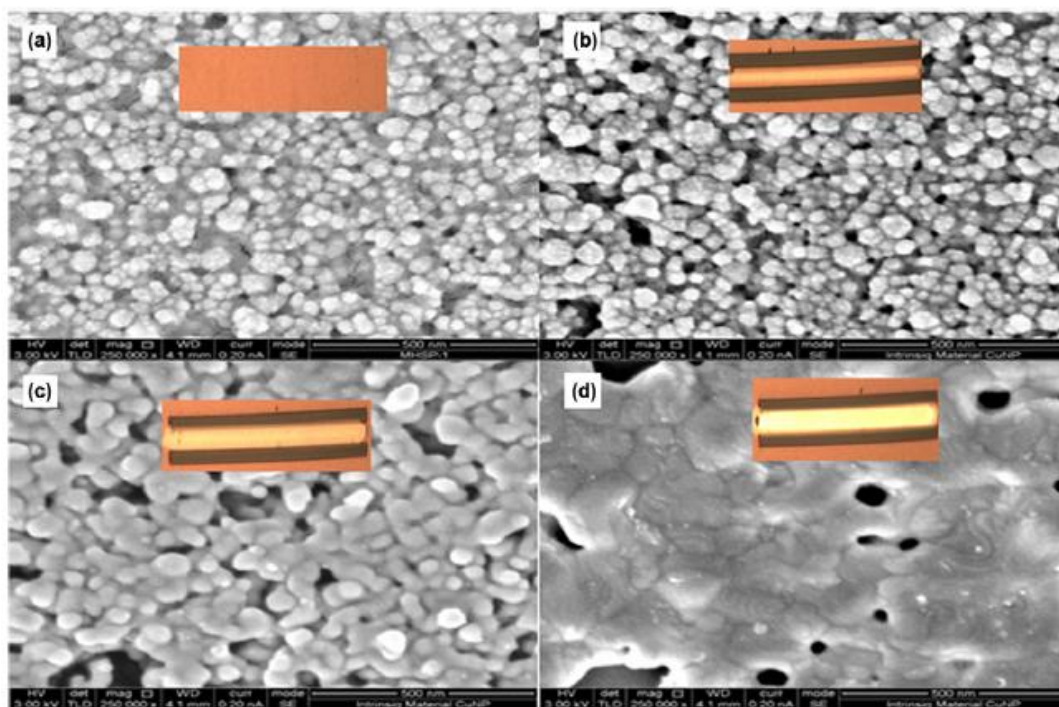
Εικόνα 2.8 Παραδείγματα διεργασιών λέιζερ σε υλικά.

2.3.1 Πυροσυσσωμάτωση με λέιζερ νανοσωματιδίων αργύρου

Η πυροσυσσωμάτωση αποτελεί μία επιπλέον διεργασία λέιζερ η οποία εφαρμόζεται συνήθως αντί της συμβατικής θέρμανσης σε εκτυπώσιμα μελάνια μεταλλικών νανοσωματιδίων. Σκοπός της είναι η συνένωσή τους, που προκύπτει ως προϊόν της τήξης των μεμονωμένων νανοσωματιδίων και η επικείμενη δημιουργία αγωγίμων δομών όπως ηλεκτρόδια και επαφές. Ο μηχανισμός της πυροσυσσωμάτωσης (Εικόνα 2.10 (a)-(d)) μπορεί να περιγραφεί ως μία διαδικασία τεσσάρων σταδίων ως εξής (χρησιμοποιώντας ως παράδειγμα εκτυπώσιμο μελάνι νανοσωματιδίων χαλκού):

- i) Αρχικά τα νανοσωματίδια είναι διακριτά και βρίσκονται διεσπαρμένα εντός των οργανικών ενώσεων του διαλύματος (διαλύτες, προστατευτικά υμένα (protective coatings)),
- ii) Στο δεύτερο στάδιο, μεγάλο μέρος των οργανικών συστατικών έχει απομακρυνθεί, τα νανοσωματίδια πλησιάζουν στο σημείο της επαφής, μία πεπερασμένη ειδική αντίσταση της τάξης των $\sim x100$ την τιμή του συμπαγούς χαλκού μπορεί να μετρηθεί ενώ παρατηρείται και αύξηση της ανακλαστικότητας,

- iii) Στο τρίτο στάδιο, σχεδόν όλο το οργανικό υλικό έχει απομακρυνθεί και η θέρμανση οδηγεί στη δημιουργία “λαιμού” μεταξύ των νανοσωματιδίων ως απόρροια της μείωσης της επιφανειακής ενέργειας (με ειδική αντίσταση $\rho \leq x10$ του συμπαγούς υλικού),
- iv) Στο τέταρτο στάδιο, λαμβάνει χώρα η ανάπτυξη κόκκων, ενώ τα μεμονωμένα νανοσωματίδια συνενώνονται σε μεγαλύτερους μονοκρυσταλλικούς κόκκους και η ειδική αντίσταση είναι της τάξης του $\rho \geq x3$ του συμπαγούς υλικού.



Εικόνα 2.9 (a) μεμονωμένα μη πυροσυσσωματωμένα νανοσωματίδια χαλκού, (b) μερική απομάκρυνση οργανικών συστατικών, (c) δημιουργία “λαιμού” μεταξύ των νανοσωματιδίων και (d) συνένωση νανοσωματιδίων και ανάπτυξη κόκκων. [Zenou et al. 2014]

Η πυροσυσσωμάτωση με λέιζερ έχει χρησιμοποιηθεί σε διάφορα μεταλλικά νανοσωματίδια όπως χρυσού [Ko et al. 2007] με αριθμητική τιμή για την ειδική αντίσταση στα $5.41 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ($2x$ του συμπαγούς χρυσού), αργύρου με ειδική αντίσταση στα 405 nm στα $5.7 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ($1.62 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ο συμπαγής άργυρος) [Paeng et al. 2015] και χαλκού με ειδική αντίσταση $< x3$ του συμπαγούς χαλκού [Zenou et al. 2014] για εφαρμογές ηλεκτρονικών τόσο σε μελάνια εκτυπωμένα με λέιζερ (LIFT) όσο και μέσω της τεχνικής εκτύπωσης ψεκασμού μελάνης ή εναπόθεση διά περιστροφής. Σε μία δημοσίευση του 2015 [Paeng et al. 2015], παρουσιάστηκε μία συγκριτική μελέτη σχετική με την επίδραση του μήκους κύματος στο μηχανισμό και την κινητική της πυροσυσσωμάτωσης με λέιζερ. Σύμφωνα με τη μελέτη αυτή, και με υλικό υπό πυροσυσσωμάτωση τα νανοσωματίδια αργύρου, χρησιμοποιήθηκαν τα μήκη κύματος 405 nm , 514.5 nm και 817 nm καλύπτοντας το εγγύς υπεριώδες, το ορατό και

το εγγύς υπέρυθρο φάσμα της ακτινοβολίας. Καθώς η οπτική απορρόφηση της ακτινοβολίας μέσα στο υλικό είναι ο παράγοντας που καθορίζει και το οπτικό βάθος διείσδυσης εντός του υλικού, η μελέτη απέδωσε την πυροσυσσωμάτωση στα 405 nm και τα 514.4 nm αρχικά στην επιφανειακή απορρόφηση εντός ενός λεπτού υμενίου, ενώ το φαινόμενο στη συνέχεια επεκτείνεται μέσω της εγκάρσιας και κατακόρυφης αγωγής της θερμότητας (heat conduction). Αντίθετα, στην περίπτωση των 817 nm, η ακτινοβολία απορροφάται στον όγκο του λεπτού υμενίου και πυροσυσσωματώνει μία στενή και κατακόρυφη στήλη, όμως η ισχύς της δέσμης λέιζερ που απορροφάται δεν επιτρέπει την οριζόντια πυροσυσσωμάτωση.

Η πυροσυσσωμάτωση δύναται να πραγματοποιηθεί τόσο με συνεχή όσο και με παλμικά λέιζερ, ενώ σημαντικές παράμετροι εκτός του μήκους κύματος είναι η ισχύς της δέσμης καθώς και η επικάλυψη μεταξύ γειτονικών ακτινοβολήσεων (overlap) το ποσοστό της οποίας ορίζει και τη μέση ενέργεια που προσλαμβάνει μία ακτινοβολημένη περιοχή. Στις διεργασίες λέιζερ για την επεξεργασία υλικών αλλά και στην πυροσυσσωμάτωση η διαμόρφωση του προφίλ της δέσμης κατέχει σημαντικό ρόλο αφού συχνά η χρήση προφίλ “top-hat”, δηλαδή ενός προφίλ στο οποίο η κατανομή της ενέργειας εντός του σποτ είναι ομοιόμορφη και δεν ακολουθεί την γκαουσιανή κατανομή όπως σε μία κοινή δέσμη λέιζερ, είναι προτιμητέα, καθώς μπορεί πιο εύκολα να υπολογιστεί το ποσό της ενέργειας που ακτινοβόλησε την κάθε περιοχή. Στην διατριβή, χρησιμοποιήθηκαν μελάνια νανοσωματιδίων αργύρου τόσο στην εκτύπωση όσο και στην πυροσυσσωμάτωση με λέιζερ με σκοπό τη δημιουργία αγώγιμων επαφών και πιο σύνθετων δομών ηλεκτρονικών κυκλωμάτων, η περιγραφή των οποίων θα γίνει σε επόμενο κεφάλαιο.

2.4 Συναφείς τεχνικές εκτύπωσης μικρο-δομών με λέιζερ

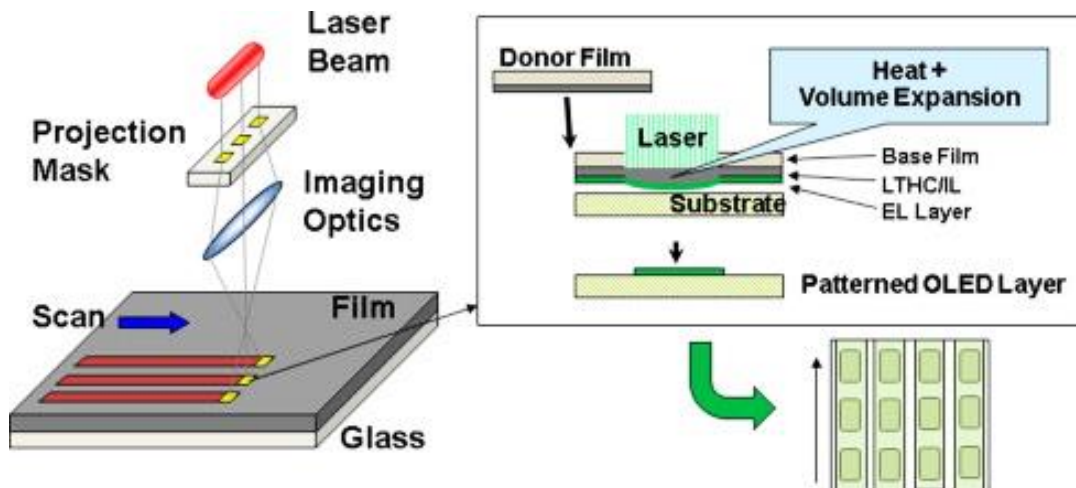
Καθώς οι περιορισμοί στη λειτουργία και τις δυνατότητες της τεχνικής LIFT ξεπεράστηκαν με την εξέλιξη της μέσα στα χρόνια, κατέστη δυνατή η εισαγωγή της σε βιομηχανικές διαδικασίες τόσο στο πεδίο των ηλεκτρονικών όσο και σε βιο-ιατρικές εφαρμογές αναγεννητικής ιατρικής κ.α. Πλέον, εντοπίζονται διάφορα εμπορικά διαθέσιμα συστήματα που χρησιμοποιούν παραλλαγές της τεχνικής όπως το Laser Induced Thermal Imaging (LITI) που χρησιμοποιείται από τη Samsung για την εκτύπωση οθονών αφής, το Laser Microdissection and Pressure Catapulting (LAMP) που χρησιμοποιείται από την Carl Zeiss¹ για τη μικροεκτύπωση βιολογικών υλικών, καθώς και την παραδοσιακή τεχνική LIFT που χρησιμοποιείται από την Orbotech για την επισκευή κατεστραμμένων ηλεκτρονικών μερών

¹ <https://www.zeiss.com/microscopy/int/products/laser-microdissection/microbeam.html>

όπως ηλεκτρικών διασυνδέσεων (electrical interconnects), την Poietis² που χρησιμοποιεί την ονομασία laser assisted bioprinting και δίνει τη δυνατότητα εκτύπωσης ενός κυττάρου ανά παλμό για εφαρμογές αναγεννητικής ιατρικής και μηχανικής του ιστού καθώς και την Alphanov³ η οποία χρησιμοποιεί την τεχνική για την εκτύπωση σύνθετων μοτίβων χρυσού. Στις επόμενες παραγράφους θα περιγραφούν οι δύο προαναφερθείσες τεχνικές που αποτελούν παραλλαγή του LIFT.

2.4.1 Τεχνική θερμικής εκτύπωσης με τη χρήση λέιζερ

Η τεχνική της θερμικής εκτύπωσης με λέιζερ χαρακτηρίζεται από την υψηλή ομοιομορφία του μεταφερόμενου υλικού, τη δυνατότητα για εκτύπωση πολλαπλών στρωμάτων υλικών και τη συμβατότητα με βιομηχανικές διεργασίες υψηλότερης κλίμακας [Cho et al. 2012]. Αρχικά, η τεχνική παρουσιάστηκε από την εταιρία DuPont με στόχο την εκτύπωση πολυμερικών υλικών για την ανάπτυξη οργανικών ηλεκτρονικών και για την υλοποίηση της χρησιμοποιούνται λέιζερ συνεχούς λειτουργίας ενώ τα υποστρώματα δότη και αποδέκτη βρίσκονται σε επαφή. Στην εικόνα 2.11, αναπαρίσταται σχηματικά η τεχνική όπου το υλικό προς εκτύπωση αρχικά επιστρώνεται σε διαφανές υπόστρωμα δότη. Μεταξύ του υποστρώματος δότη και του υλικού προς εναπόθεση παρεμβάλλεται ένα ενδιάμεσο απορροφητικό στρώμα το οποίο κατά την ακτινοβολία θερμαίνεται τοπικά οδηγώντας στην αποκόλληση του υλικού.



Εικόνα 2.10 Σχηματική αναπαράσταση της θερμικής εκτύπωσης με λέιζερ. [Cho et al. 2012]

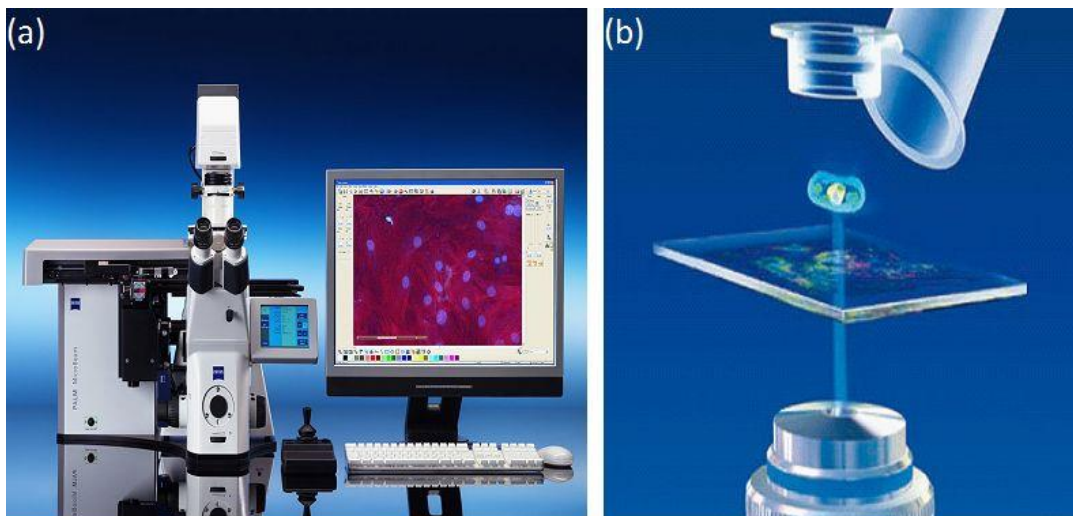
² <http://www.poielis.com/en/platform.php#tech2>

³ <http://www.alphanov.com/157-news-new-laser-process.html>

Η τεχνική LITI, αποτελεί σημαντική τεχνολογία στην ανάπτυξη οθονών αφής και κατά την τελευταία δεκαετία εξελίχθηκε ραγδαία από την εταιρία Samsung (AMOLED Technology). Η δυνατότητα εκτύπωσης πολυμερών σε στερεά φάση προσδίδει ένα σημαντικό πλεονέκτημα στην τεχνική έναντι των ανταγωνιστικών τεχνικών ink-jet και Final Metal Mask (FMM). Επιπλέον, η υψηλή χωρική διακριτική ικανότητα $<2.5 \mu\text{m}$, έχει καταστήσει ικανή την δημιουργία εύκαμπτων οθονών αφής με ανάλυση $>300 \text{ dpi}$.

2.4.2 Τεχνική μικροτομής και εκτίναξης υλικών με τη χρήση λέιζερ

Η τεχνική μικροτομής και εκτίναξης υλικών με τη χρήση λέιζερ χρησιμοποιείται εμπορικά στο σύστημα PALM MicroBeam System της Carl Zeiss, το οποίο φαίνεται στην εικόνα 2.12. Το σύστημα αποτελείται από ένα ανεστραμμένο μικροσκόπιο, βηματικούς κινητήρες καθώς και ένα παλμικό λέιζερ αζώτου που εκπέμπει στο υπεριώδες. Η δέσμη του λέιζερ εστιάζεται μέσα από τον αντικειμενικό φακό σε μία δέσμη διαμέτρου μερικών μικρομέτρων, η οποία επιτρέπει την αποδόμηση του υλικού, το οποίο δεν είναι επιθυμητό, ενώ σε ένα δεύτερο στάδιο το επιθυμητό μέρος του υλικού εκτινάσσεται προς το υπόστρωμα αποδέκτη [Rabelo-Gonçalves et al. 2014].



Εικόνα 2.11 Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής μικροτομής και εκτίναξης με λέιζερ. [Rabelo-Gonçalves et al. 2014]

Η διαφοροποίηση με την παραδοσιακή τεχνική LIFT έγκειται στο ότι χρησιμοποιούνται δύο σειριακές διεργασίες λέιζερ και συγκεκριμένα η μικρότομή που βασίζεται στο laser ablation για τη σήμανση των ορίων εκτύπωσης και ακολούθως η επιλεκτική μικρο-εκτύπωση στην οποία η δέσμη λέιζερ εκτινάσσει το υλικό προς ένα φορέα συλλογής. Η τεχνική έχει χρησιμοποιηθεί για τη μεταφορά κυττάρων, ιστών και χρωμοσωμάτων, ενώ διακρίνεται για

την υψηλή χωρική διακριτική της ικανότητα, η οποία επιτρέπει την μικροτομή υλικών με δέσμη διαμέτρου ενός μικρομέτρου προσφέροντας ένα σημαντικό εργαλείο σε εφαρμογές έρευνας και διαγνωστικής.

Βιβλιογραφία

- Ali M., Pages E., Ducom A., Fontaine A., Guillemot F. Controlling laser-induced jet formation for bioprinting mesenchymal stem cells with high viability and high resolution. *Biofabrication* 6, 045001 (2014).
- Banks D. P., Grivas C., Zergioti I., Eason R. W., Ballistic laser-assisted solid transfer (BLAST) from a thin film precursor. *Opt. Express* 16 (5), 3249–3254 (2008).
- Bernard A., Renault J. P., Michel B., Bosshard H. R., Delamarche E. Micro-contact printing of proteins. *Advanced Materials*, 12(14) (2000).
- Bohandy J., Kim B., Adrian F. J., Jette A. N. Metal deposition at 532 nm using a laser transfer technique. *Journal of Applied Physics* 63, 1158 (1988).
- Bohandy J., Kim B., and Adrian F. J. Metal deposition from a supported metal film using an excimer laser. *J. Appl. Phys.*, 60, 1538 (1986).
- Boutopoulos C., Kalpyris I., Serpetzoglou E., Zergioti I. Laser-induced forward transfer of silver nanoparticle ink: time-resolved imaging of the jetting dynamics and correlation with the printing quality. *Microfluidics and Nanofluidics* 16(3), 493-500 (2014).
- Boutopoulos C., Pandis C., Giannakopoulos C., Pissis P., Zergioti I. Polymer/carbon nanotube composite patterns via laser induced forward transfer. *Applied Physics Letters* 96, 041104 (2010).
- Carrasquilla C., Little J. R. L., Li Y., and Brennan J. D. Patterned paper sensors printed with long-chain DNA aptamers. *Chemistry*, 21(20), 7369 – 7373 (2015).
- Chakraborty S., Sakata H., Yokoyama E., Wakaki M., Chakravorty D. Laser-induced forward transfer technique for maskless patterning of amorphous V2O5 thin film. *Applied Surface Science* 254, 638-643 (2007).
- Cho S. H., Lee S. M., Suh M. C. Enhanced efficiency of organic light emitting devices (OLEDs) by control of laser imaging condition. *Organic Electronics*, 13(5), 833-839 (2012).
- Constantinescu C., Diallo A. K., Rapp L., Cremillieu P., Mazurczyk R., Serein-Spirau F., Lère-Porte J. P., Delaporte P., Alloncle A. P., Videlot-Ackermann C. Laser-induced forward transfer of multi-layered structures for OTFT applications. *Applied Surface Science*, 336, 11–15 (2015).

Coyle B. L., Baneyx B. Direct and reversible immobilization and microcontact printing of functional proteins on glass using a genetically appended silica-binding tag. *Chemical Communications*, 52, 7001 (2016).

Deutsch T. F., Ehrlich D. J., and Osgood, Jr. R. M. Laser photodeposition of metal films with microscopic features. *Applied Physics Letters*, 35(2), 175–177 (1979).

Doraiswamy A., Narayan R. J., Lippert T., Urech L., Wokaun A., Nagel M., Hopp B., Dinescu M., Modi R., Auyeung R. C. Y., Chrisey D. B. Excimer laser forward transfer of mammalian cells using a novel triazene absorbing layer. *Applied Surface Science* 252, 4743-4747 (2006).

Fardel R., Nagel M., Nüesch F., Lippert T., Wokaun A. Laser-Induced Forward Transfer of Organic LED Building Blocks Studied by Time-Resolved Shadowgraphy. *J. Phys. Chem. C*. 114(12), (2010).

Fogarassy E., Fuchs C., Kerherve F., Hauchecorne G., Perriere J. Laser-induced forward transfer of high-Tc YBaCuO and BiSrCaCuO superconducting thin films. *Journal of Applied Physics* 66, 457 (1989).

Gonçalves E. M. A., Roesler B. M. and Zeitune J. M. R. Helicobacter pylori and Liver – Detection of Bacteria in Liver Tissue from Patients with Hepatocellular Carcinoma Using Laser Capture Microdissection Technique (LCM). *Medicine, Trends in Helicobacter pylori Infection*, Chapter 8, book edited by Bruna Maria Roesler (2014).

Greer J. A., Parker T. E. Laser-induced forward transfer of metal oxides to trim the frequency of surface acoustic wave resonator devices. *Proc. SPIE*, 113-125 (1988).

Gruene M., Pflaum M., Hess C., Diamantouros S., Schlie S., Deiwick A., Koch L., Wilhelmi M., Jockenhoevel S., Haverich A., Chichkov B. Laser printing of three-dimensional multicellular arrays for studies of cell-cell and cell-environment interactions. *Tissue Engineering: Part C* 17(20) DOI: 10.1089/ten.tec.2011.0185 (2011).

Guillemot F., Souquet A., Catros S., Guillotin B., Lopez J., Faucon M., Pippenger B., Bareille R., Rémy M., Bellance S., Chabassier P., Fricain J. C., Amédée J. High-throughput laser printing of cells and biomaterials for tissue engineering. *Acta Biomaterialia* 6, 2494-2500 (2010).

Kantor Z., Toth Z., Szorenyi T. Deposition of micrometer-sized tungsten patterns by laser transfer technique. *Applied Physics Letters* 64, 3506-3508 (1994).

Kattamis N. T., McDaniel N. D., Bernhard S., Arnold C. B. Ambient laser direct-write printing of a patterned organo-metallic electroluminescent device. *Organic Electronics* 12, 1152–1158 (2011).

Kaur K. S., Fardel R., May-Smith T. C., Nagel M., Banks D. P., Grivas C., Lippert T., and Eason R. W. Shadowgraphic studies of triazene assisted laser-induced forward transfer of ceramic thin films. *Journal of Applied Physics* 105, 113119 (2009).

Ko S. H., Chung J., Pan H., Grigoropoulos C. P., Poulidakos D. Fabrication of multilayer passive and active electric components on polymer using inkjet printing and low temperature laser processing. *Sensors and Actuators A* 134, 161–168 (2007).

Ko S. H., Pan H., Ryu S. G., Misra N., Grigoropoulos C. P. Nanomaterial enabled laser transfer for organic light emitting material direct. *Applied Physics Letters* 93, 151110 (2008).

Kumar A., Whitesides G. M. Features of gold having micrometer to centimeter dimensions can be formed through a combination of stamping with an elastomeric stamp and an alkanethiol “ink” followed by chemical etching. *Applied Physics Letters*, 63(14) (1993).

Lan H. Soft UV Nanoimprint Lithography and Its Applications. *Updates in advanced lithography*. Chapter 7, INTECH (2013).

Landström L., Klimstein J., Schrems G., Piglmayer K., Bäuerle D. Single-step patterning and the fabrication of contact masks by laser-induced forward transfer. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 78, 537-538 (2004).

Lange S. A., Benes V., Kern D. P., Horber J. K. H., Bernard A. Micro-contact printing of DNA molecules. *Analytical Chemistry*, 76, 1641-1647 (2004).

Levene M. L., Scott R. D., and Siryj B. W. Material Transfer Recording. *Applied Optics*, 9 (10), 2260–2265 (1970).

Longuet-Higgins M. S. Bubbles, breaking waves and hyperbolic jets at a free surface. *J. Fluid Mech.* 127, 103-121 (1983).

Mogyorósi P., Szörényi T., Bali K., Tóth Z., Hevesi I. Pulsed laser ablative deposition of thin metal films. *Applied Surface Science* 36, 157-163 (1989).

Nagel M., Hany R., Lippert T., Molberg M., Nuesch F. A., Rentsch D. Aryltriazene Photopolymers for UV-Laser Applications: Improved Synthesis and Photodecomposition Study. *Macromolecular Chemistry and Physics* 208, 277-286 (2007).

Paeng D., Yeo J., Lee D., Moon S. J., Grigoropoulos C. P. Laser wavelength effect on laser-induced photo-thermal sintering of silver nanoparticles. *Applied Physics A* 120(4), 1229–1240, DOI 10.1007/s00339-015-9320-z (2015).

Papazoglou S., Makrygianni M., Filippidou M., Chatzandroulis S., Zergioti I. All-laser printed resistive chemical sensor: Fabrication and evaluation, *IEEE Sensors*, 10.1109 /ICSENS.2016 .7808582 (2017).

Papazoglou S., Raptis Y. S., Chatzandroulis S., Zergioti I. A study on the pulsed laser printing of liquid phase exfoliated graphene for organic electronics. *Applied Physics A* 117(1), (2014).

Papazoglou S., Tsouti V., Chatzandroulis S., Zergioti I. Direct laser printing of graphene oxide for resistive chemosensors. *Optics and Laser Technology* 82, 163-169 (2016).

Pohl R., Jansink M., Romer G. R., Huis in ‘t Veld A. J. Solid-phase laser-induced forward transfer of variable shapes using a liquid-crystal spatial light modulator. *Appl. Phys. A* 120, 427–434 (2015).

- Ruiz S. A., Chen C. S. Micro-contact printing: A tool to pattern. *Soft Matter*, 3, 1–11 (2007).
- Sano T., Yamada H., Nakayama T., Miyamoto I. Experimental investigation of laser induced forward transfer process of metal thin films. *Applied Surface Science* 186, 221-226 (2002).
- Shugaev M. V., Bulgakova N. M. Thermodynamic and stress analysis of laser-induced forward transfer of metals. *Appl. Phys. A* 101 (1), 103–109 (2010).
- Tekin E., Smith P. J., Schubert U. S. Inkjet printing as a deposition and patterning tool for polymers and inorganic particles. *Soft Matter*. 4, 703 (2008).
- Thibault C., Le Berre V., Casimirius S., Trévisiol E., François J., Vieu C. Direct microcontact printing of oligonucleotides for biochip applications. *Journal of Nanobiotechnology* 3(7) (2005).
- Thomas B. et al. Experimental investigations of laser-induced forward transfer process of organic thin films. *Applied Surface Science* 254, 1206-1210 (2007).
- Tolbert W. A., Lee I. Y.-S., Doxtader M. M., and Dlott D. D. High-speed color imaging by laser ablation transfer with a dynamic release layer: fundamental mechanisms. *Journal of Imaging Scientific Technology* 37, 411 – 421 (1993).
- Willis D. A., Grosu V. Microdroplet deposition by laser-induced forward transfer. *Applied Physics Letters* 86, 244103 (2005).
- Zenou M., Ermak O., Saar A., Kotler Z. Laser sintering of copper nanoparticles. *Journal of Physics D: Applied Physics* 47, 025501 (2014).
- Zergioti I., Mailis S., Vainos N. Microdeposition of metal and oxide structures using ultrashort laser pulses. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 582, 579-582 (1998).
- Zergioti I., Makrygianni M., Dimitrakis P., Normand P., Chatzandroulis S. Laser printing of polythiophene for organic electronics. *Applied Surface Science* 257, 5148-5151 (2011).

Κεφάλαιο 3

Πειραματικές διατάξεις, οργανολογία, υλικά και μέθοδοι χαρακτηρισμού

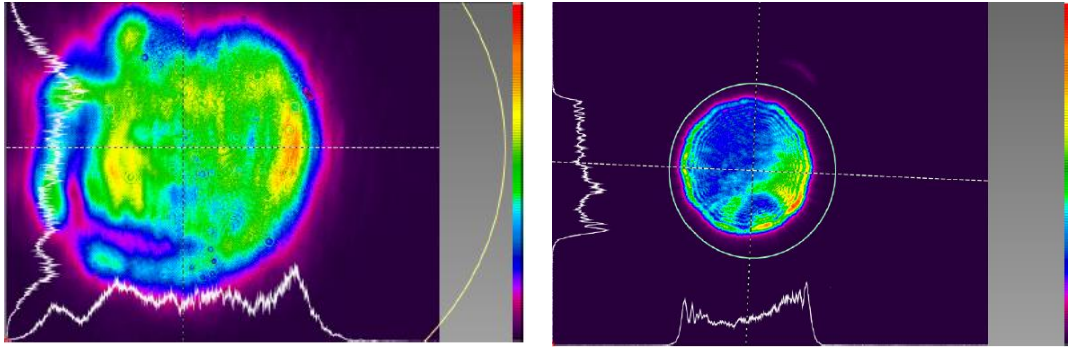
Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν στην διατριβή, αναλύεται η οργανολογία καθώς και οι μέθοδοι χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη των δομικών, μορφολογικών, ηλεκτρικών και στοιχειακών χαρακτηριστικών των υλικών.

3.1 Πηγές λέιζερ

Στην παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκαν πειράματα εκτύπωσης υλικών με λέιζερ χρησιμοποιώντας 3 μήκη κύματος (266 nm, 355 nm, 532 nm) και 4 διαφορετικές διάρκειες παλμού (8 ps, 0.5 ns, 10 ns, 100 ns). Πιο συγκεκριμένα οι πηγές λέιζερ που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι εξής:

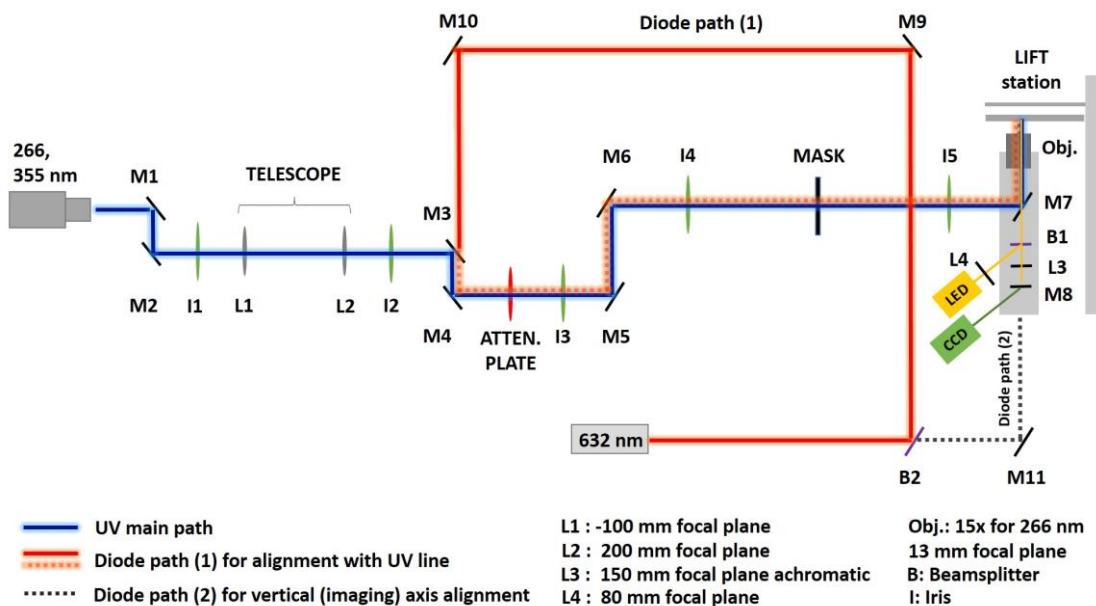
Litron Lasers Nano-L-200-10 και Nano-L-200-30

Η πηγή λέιζερ που χρησιμοποιήθηκε για την εκτύπωση υλικών σε υγρή φάση ήταν ένα λέιζερ Nd:YAG (Neodymium doped Yttrium Aluminum Garnet; $\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$). Τα 2 μοντέλα της Litron, έχουν ονομαστική ενέργεια εξόδου στα 300 mJ όσον αφορά στο μήκος κύματος της βασικής αρμονικής (1064 nm). Η χρήση κατάλληλων κρυστάλλων διπλασιασμού συχνότητας και κατόπτρων παρείχε τη δυνατότητα εκπομπής των τριών βασικών αρμονικών, δηλαδή 2ω-532 nm, 3ω-355 nm (εικόνα 3.1) και 4ω-266 nm ενώ η διάρκεια παλμού ήταν 10 ns με μέγιστη δυνατή συχνότητα λειτουργίας τα 10 Hz και 30 Hz για τα μοντέλα L-200-10 και L-200-30, αντίστοιχα.



Εικόνα 3.1 (αριστερά) Προφίλ της δέσμης στην έξοδο του λέιζερ, (δεξιά) προφίλ της δέσμης μετά από κυκλική μάσκα.

Η πλειονότητα των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας την τρίτη (355 nm) και τέταρτη αρμονική (266 nm) με ονομαστική ενέργεια εξόδου στα 60 mJ και 30 mJ, αντίστοιχα. Στην εικόνα 3.2 που ακολουθεί αναπαρίσταται σχηματικά η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε. Η πειραματική διάταξη αποτελείται από το οπτικό σύστημα που αφορά στην εκτύπωση, το οπτικό σύστημα που βασίζεται σε ένα διοδικό λέιζερ και υποβοηθά τη διαδικασία της ευθυγράμμισης καθώς και από το οπτικό σύστημα το οποίο απαιτείται για την απεικόνιση της πειραματικής διαδικασίας εκτύπωσης.



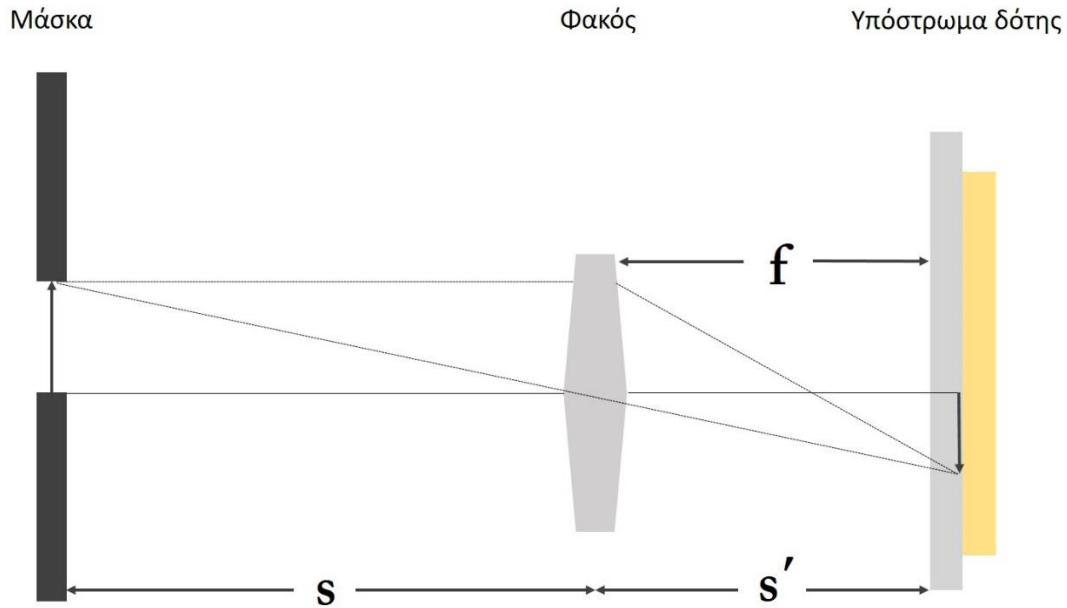
Εικόνα 3.2 Σχηματική αναπαράσταση πειραματικής διάταξης για την εκτύπωση σε υγρή φάση.

Η δέσμη του λέιζερ στο οπτικό σύστημα που αφορά στην εκτύπωση μετά την έξοδο από την οπτική κοιλότητα ρυθμίζεται σε ύψος και παραλληλία με τη χρήση δύο καθρεπτών M1 και M2 οι οποίοι λειτουργούν ως περισκόπιο. Ακολούθως η δέσμη εισέρχεται σε ένα σύστημα 2 φακών L1 (εστιακή απόσταση -100 mm) και L2 (εστιακή απόσταση 200 mm) οι οποίοι

συνιστούν ένα τηλεσκόπιο (τύπου Γαλιλαίου) το οποίο αποσκοπεί στον διπλασιασμό της διαμέτρου της δέσμης καθότι η εστιακή απόσταση του συγκλίνοντος φακού είναι διπλάσια της εστιακής απόστασης του αποκλίνοντος φακού. Επιπλέον, με τη χρήση του τηλεσκοπίου καθίσταται δυνατή η παραλληλοποίηση της δέσμης (collimated beam) κάτι που σημαίνει ότι η διάμετρος της στην έξοδο του τηλεσκοπίου είναι η ίδια με τη διάμετρο της σε αρκετά μεγάλη απόσταση, εφόσον δεν παρεμβάλλονται επιπλέον φακοί στην πορεία της. Τα πλεονεκτήματα της χρήσης του τηλεσκοπίου είναι ότι με την αύξηση της διαμέτρου της δέσμης είναι δυνατή η επιλογή ενός ομοιογενούς μέρους, από άποψη ενέργειας, της γκαουσιανής δέσμης με τη χρήση μιας μάσκας. Το γεγονός ότι παραλληλοποιείται κρίνεται απαραίτητο ειδικά σε δέσμες λέιζερ που παρουσιάζουν σημαντική γωνιακή απόκλιση (beam divergence) κατά τη διάδοσή τους και επομένως δεν είναι δυνατόν να τις διαχειριστούμε σε μεγάλες αποστάσεις όπου συχνά η διάμετρος τους είναι μεγαλύτερη από τα οπτικά στοιχεία (φακοί, καθρέπτες) που παρεμβάλλονται. Για τη ρύθμιση της ενέργειας του λέιζερ που επιθυμούμε να χρησιμοποιήσουμε για το εκάστοτε πείραμα, ένας εξασθενητής δέσμης (attenuator) τοποθετήθηκε στην πορεία της δέσμης αμέσως μετά το τηλεσκόπιο. Μετά το σύστημα του τηλεσκοπίου, η δέσμη οδηγείται μέσα από ένα σύστημα καθρεπτών και μέσα από μία μάσκα σε έναν αντικειμενικό φακό ο οποίος εστιάζει τη δέσμη στο υπόστρωμα δότη. Η μάσκα όπως προαναφέρθηκε χρησιμοποιείται για την επιλογή ενός ενεργειακά ομοιογενούς κομματιού της δέσμης και επιπλέον για την πραγματοποίηση της εκτύπωσης σε συνθήκες απεικόνισης. Η τοποθέτηση της μάσκας δεν γίνεται σε τυχαία θέση, αλλά σε κατάλληλη απόσταση κατά την οποία ικανοποιούνται οι συνθήκες απεικόνισης του σχήματος της, στο σημείο που η δέσμη ακτινοβολεί το υπόστρωμα δότη. Η θέση όπου τοποθετείται η μάσκα υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{s} + \frac{1}{s'} \quad (5.1)$$

Σύμφωνα με την εξίσωση αυτή (εξίσωση λεπτών φακών) η θέση της μάσκας (η απόσταση της δηλαδή από τον αντικειμενικό φακό, S), εξαρτάται από την εστιακή απόσταση του αντικειμενικού φακού και την απόσταση του αντικειμενικού φακού από το υπόστρωμα δότη (S'), θέση στην οποία επιθυμούμε να απεικονίσουμε το σχήμα της μάσκας που χρησιμοποιούμε (εικόνα 3.3). Επιπλέον το μέγεθος του σποτ της δέσμης εξαρτάται από το λόγο των δύο αυτών αποστάσεων και ορίζεται ως λόγος σμίκρυνσης (demagnification ratio, $M=S/S'$).



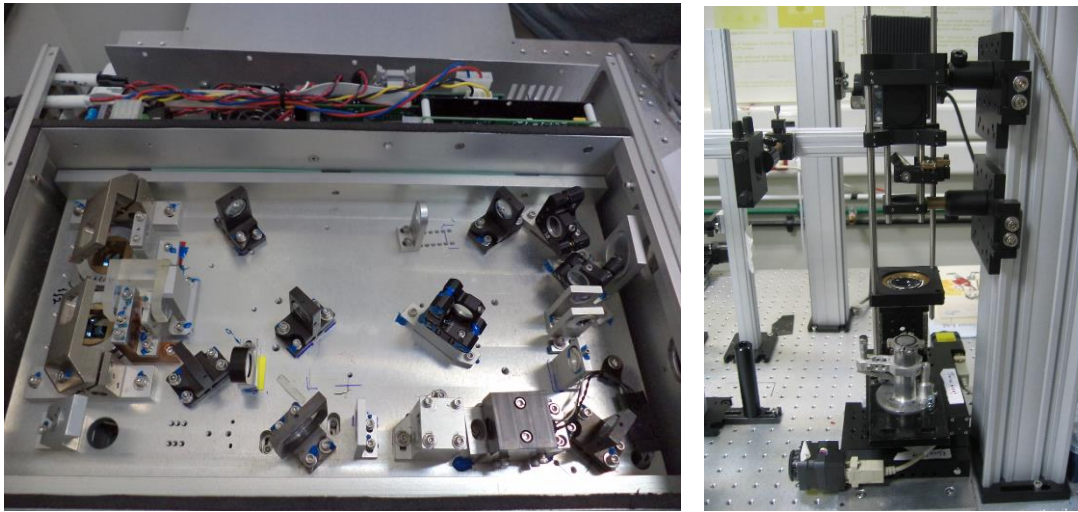
Εικόνα 3.3. Σχηματική αναπαράσταση συστήματος οπτικής απεικόνισης μάσκας.

Σχετικά με το οπτικό σύστημα που αφορά στην ευθυγράμμιση του συστήματος, χρησιμοποιήθηκε ένα διοδικό λέιζερ ηλίου-νέου στα 632 nm, το οποίο όπως φαίνεται και από την εικόνα 3.2 ένα μέρος της δέσμης, μέσω ενός διαχωριστή δέσμης, εισέρχεται στον οπτικό δρόμο της δέσμης του λέιζερ που αφορά στην εκτύπωση, ενώ ένα μέρος της δέσμης διέρχεται από το διαχωριστή δέσμης και χρησιμοποιείται για την ευθυγράμμιση του συστήματος απεικόνισης της εκτύπωσης. Το σύστημα απεικόνισης της διαδικασίας εκτύπωσης βασίζεται στην αρχή λειτουργίας του ανεστραμμένου μικροσκοπίου και αποτελείται από μία CCD κάμερα, έναν αχρωματικό φακό ο οποίος συλλέγει το ανακλώμενο φως από το υπόστρωμα δότη στον αισθητήρα της κάμερας και από μία πηγή φωτός, της οποίας το φως, οδηγείται μέσω ενός καθρέπτη στο υπόστρωμα δότη. Με αυτόν τον τρόπο καθίσταται δυνατή η οπτική παρατήρηση του υποστρώματος δότη αλλά και του αποδέκτη.

Diode Pumped Solid State Laser (Passat)

Το δεύτερο λέιζερ που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή για την εκτύπωση σε στερεά φάση ήταν ένα λέιζερ Nd:YAG με βασική αρμονική στα 1064 nm, ενώ για τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε η δεύτερη αρμονική στα 532 nm με διάρκεια παλμού στα 8 ps. Η πειραματική διάταξη στηρίζεται στην ίδια αρχή με αυτή που προαναφέρθηκε για την εκτύπωση σε υγρή φάση, μόνο που σε αυτή την περίπτωση η διεύθυνση της δέσμης είχε την κατεύθυνση της βαρύτητας. Επιπλέον, έγινε χρήση κατάλληλου κελιού (εικόνα 3.4) κενού (μερικά mbar), το οποίο παραγόταν μέσω μιας περιστροφικής αντλίας και εξασφάλιζε την

ύπαρξη κενού μεταξύ των δύο υποστρωμάτων. Η απόσταση μεταξύ του υπόστρωματος δότη και του υποστρωματος αποδέκτη στο εκάστοτε πείραμα ορίστηκε μέσω μιας βάσης η οποία είχε τη δυνατότητα παράλληλης μετατόπισης με ακρίβεια 10 μm μέσω ενός βερνιέρου.



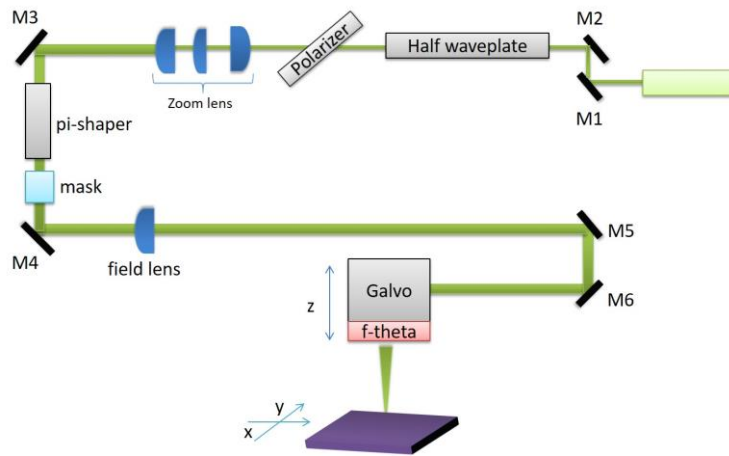
Εικόνα 3.4 (αριστερά) Η κοιλότητα του λέιζερ Passat, (δεξιά) κελί κενού που χρησιμοποιήθηκε στην εκτύπωση στερεάς φάσης.

Σε όλα τα ανωτέρω πειράματα, η σχετική κίνηση των υποστρωμάτων δότη και αποδέκτη έγινε με τη χρήση αυτοματοποιημένων και ελεγχόμενων, μέσω του προγράμματος Labview, βηματικών κινητήρων ακρίβειας 1 μm . Αυτό παρείχε τη δυνατότητα κίνησης κατά τους x-y-z άξονες, ενώ και ο εξασθενητής δέσμης ήταν τοποθετημένος σε περιστρεφόμενο βηματικό κινητήρα με σημασμένο γωνιόμετρο μέσω του οποίου ρυθμιζόταν η ενέργεια της ακτινοβολίας.

Diode Pumped Solid State Innolas NaNiO Laser

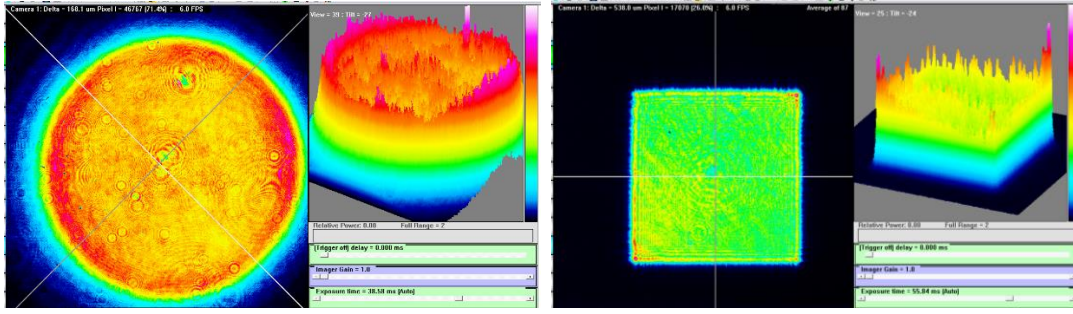
Στα πλαίσια της έρευνας, μέρος των πειραμάτων σχετικά με την εκτύπωση υλικών σε υγρή φάση πραγματοποιήθηκε στην εταιρία Oxford Lasers. Η πηγή λέιζερ που χρησιμοποιήθηκε ήταν ένα diode pumped solid state λέιζερ (Innolas) στα 532 nm με ισχύ εξόδου στα 18 W και ρυθμιζόμενη συχνότητα μεταξύ 1-300 kHz. Η ρύθμιση της ισχύος πραγματοποιήθηκε μεταβάλλοντας, μέσω του λογισμικού της εταιρίας, το ρεύμα παροχής στα δύο διοδικά λέιζερ που παρήγαγαν την ακτινοβολία του λέιζερ. Το συγκεκριμένο λέιζερ είχε M^2 στο 1.2. Η πειραματική διάταξη αποτελούνταν από έναν περιστρεφόμενο πολωτή και ένα πλακίδιο μεταβολής της πόλωσης των συνιστωσών της ακτινοβολίας κατά π (half waveplate) για τη ρύθμιση της ενέργειας της δέσμης (εικόνα 3.5). Επιπλέον ως τηλεσκόπιο χρησιμοποιήθηκε μία διάταξη “zoom telescope” το οποίο συνίστατο από τρεις φακούς και σε αντίθεση με το

τηλεσκόπιο που αποτελείται από δύο φακούς μπορεί να μεταβάλλει τη διάμετρο της δέσμης κατά το δοκούν.



Εικόνα 3.5 Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια των εργασιών εκτύπωσης και πυροσυσσωμάτωσης μεταλλικών μελανιών.

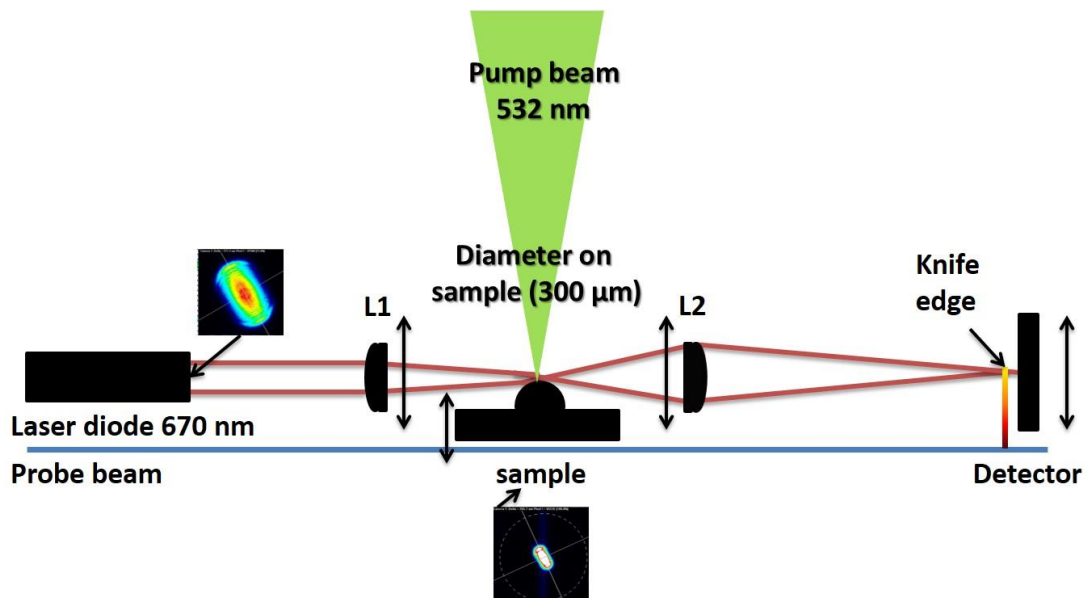
Ο λόγος για τη χρήση του συγκεκριμένου τηλεσκοπίου εκτός από την παραλληλοποίηση της δέσμης ήταν και η ρύθμιση της διάμετρου της, σε τέτοια τιμή, η οποία συμφωνούσε με τη διάμετρο εισόδου του διαμορφωτή δέσμης (pi-shaper) που ακολουθούσε στον οπτικό δρόμο της δέσμης. Ο διαμορφωτής δέσμης είναι ένα οπτικό στοιχείο που σκοπό έχει τη διαμόρφωση του προφίλ μίας γκαουσιανής δέσμης σε μία δέσμη με ίση κατανομή της ενέργειας σε όλο της το μέτωπο (top hat profile, εικόνα 3.6). Σε διεργασίες όπου απαιτείται ισόποση κατανομή της ενέργειας εντός του σποτ του λέιζερ, ο διαμορφωτής δέσμης είναι απαραίτητος. Ακολούθως τοποθετήθηκε κατάλληλη μάσκα τετραγωνικής διατομής της οποίας το σχήμα απεικονίσθηκε για τις ανάγκες των πειραμάτων. Η κίνηση των δύο υποστρωμάτων (δότη και αποδέκτη) πραγματοποιήθηκε με τη χρήση βηματικών κινητήρων της Aerotech, ενώ για τη σάρωση του δείγματος χρησιμοποιήθηκαν κατάλληλοι γαλβανομετρικοί καθρέπτες οι οποίοι παρείχαν τη δυνατότητα ταχείας και εντοπισμένης ακτινοβολήσης. Ο αντικειμενικός φακός που χρησιμοποιήθηκε ήταν έναν φακός τύπου F-Theta, ο οποίος παρέχει τη δυνατότητα εστίασης ολόκληρου του μετώπου της δέσμης στο ίδιο επίπεδο.



Εικόνα 3.6 (αριστερά) Προφίλ δέσμης μετά το pi-shaper, (δεξιά) προφίλ δέσμης μετά το pi-shaper και την τετραγωνική μάσκα.

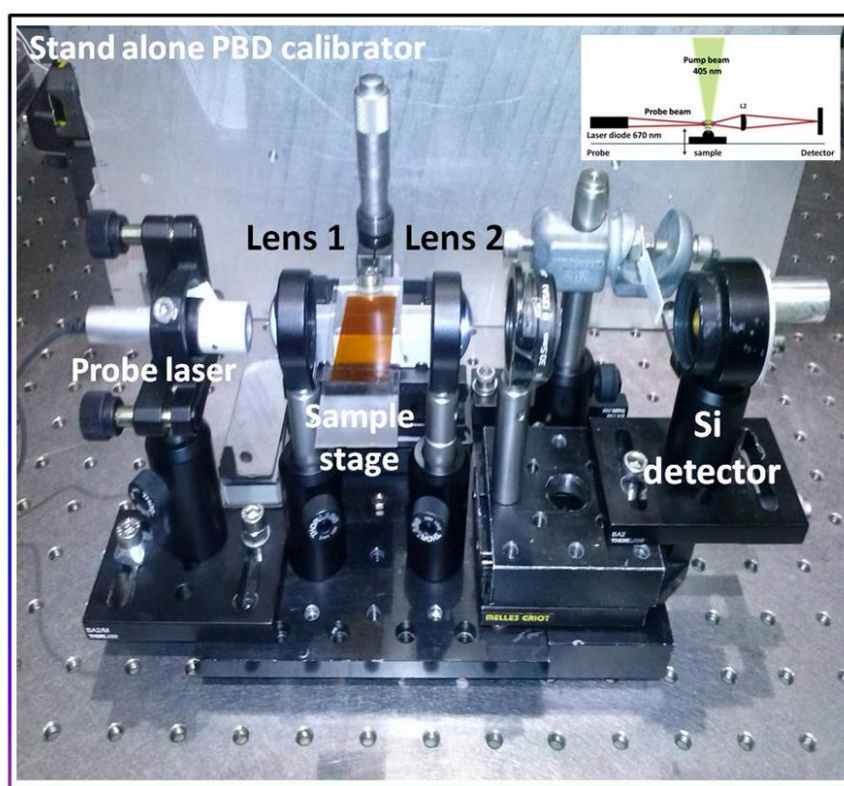
3.2 Οπτική διάταξη μετρολογίας της πυροσυσσωμάτωσης με λέιζερ

Στη διατριβή μελετήθηκε επίσης η πυροσυσσωμάτωση με λέιζερ νανοσωματιδίων αργύρου, τα οποία ήταν διεσπαρμένα σε διάλυμα μελάνης. Με σκοπό την εύρεση των κατάλληλων συνθηκών πυροσυσσωμάτωσης αναπτύχθηκε η οπτική διάταξη που φαίνεται την εικόνα 3.7, με σκοπό τον καθορισμό των βέλτιστων συνθηκών (πυκνότητα ενέργειας), που θα οδηγούσε στη λήψη αγωγικών δομών αργύρου. Ο παράγοντας που μελετήθηκε με την παρούσα διάταξη ήταν η χρονική εξέλιξη των θερμικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στο υπό ακτινοβολία υλικό από την επιφανειακή θέρμανση έως και την αποδόμηση του υλικού (ablation). Η μελέτη βασίσθηκε στην μέθοδο αξονικής εκτροπής της δέσμης καθώς στο σημείο εστίασής της συναντούσε διαφορετικό δείκτη διάθλασης ως αποτέλεσμα των βαθμίδων θερμότητας που αναπτύσσονταν πάνω από την επιφάνεια του υπό ακτινοβολία υλικού. Η μέθοδος χαρακτηρισμού και λειτουργίας θα περιγραφεί εκτενέστερα σε επόμενο κεφάλαιο.



Εικόνα 3.7 Σχηματική αναπαράσταση οπτικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε στην μετρολογία της πυροσυσσωμάτωσης με λέιζερ μεταλλικών μελανιών νανοσωματιδίων.

Όπως παρατηρούμε και στην εικόνα, η οπτική διάταξη αποτελείται από δύο πηγές λέιζερ όπου η μία εκτελεί τη λειτουργία της πυροσυσσωμάτωσης (pump beam), ενώ η δεύτερη λειτουργεί ως “παρατηρητής” του φαινομένου (probe beam). Η πρώτη πηγή λέιζερ που χρησιμοποιήθηκε ήταν το DPSS Innomas Nanio που περιγράφηκε και στην προηγούμενη παράγραφο, ενώ η δεύτερη πηγή ήταν ένα διοδικό λέιζερ στα 670 nm με ισχύ 5 mW και γκαουσιανή δέσμη το προφίλ της οποίας φαίνεται και στην εικόνα 3.7. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκαν δύο συγκλίνοντες φακοί εστιακής απόστασης 30 mm, εκ των οποίων ο



Εικόνα 3.8 Το οπτικό σύστημα μετρολογίας που αναπτύχθηκε.

πρώτος (L1) αποσκοπούσε στην εστίαση της δέσμης του διοδικού λέιζερ και την οδήγηση της παράλληλα ως προς την επιφάνεια του υπό μελέτη δείγματος. Ακολούθως ο δεύτερος φακός (L2) συνέλεγε την δέσμη και την εστίαζε στην επιφάνεια ενός φωτοανιχνευτή με τη βοήθεια μίας λεπίδας (εικόνα 5.8). Η λεπίδα χρησιμοποιήθηκε ώστε “κόβωντας” μέρος της δέσμης να εξυπηρετεί στη βαθμονόμηση της διάταξης. Εναλλακτικά θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ένας αισθητήρας ανίχνευσης θέσης (position sensor) του οποίου η επιφάνεια είναι

χωρισμένη σε τέσσερα τεταρτημόρια και επομένως δύναται να αντιληφθεί τη θέση στην οποία μετατοπίστηκε η δέσμη.

3.3 Προετοιμασία υποστρωμάτων εκτύπωσης

Τα υποστρώματα δότες που χρησιμοποιήθηκαν στο σύνολο των πειραμάτων, είναι διαφανή κυκλικά δισκία υψηλής ποιότητας (Spectrosil B) από την εταιρία UQG Optics Ltd με διάμετρο 25 mm και πάχος 1 mm. Στα πειράματα εκτύπωσης σε υγρή φάση, στην επιφάνεια των ανωτέρων υποστρωμάτων έγινε επικάλυψη ενός λεπτού υμενίου τιτανίου πάχους 40 nm το οποίο λειτούργησε ως ενδιάμεσο απορροφητικό στρώμα και εναποτέθηκε μέσω της τεχνικής electron beam evaporation. Στα πειράματα εκτύπωσης σε στερεά φάση, τα διαφανή υποστρώματα χρησιμοποιήθηκαν χωρίς την επιστροφή τιτανίου. Πριν την κάλυψη των υποστρωμάτων με το υπό μελέτη υλικό, στα υποστρώματος δότες που ήταν επικαλυμμένα με τιτάνιο πραγματοποιήθηκε διαδικασία καθαρισμού με αιθανόλη και ξήρανση στους 70° C για 1 h, ενώ στα υποστρώματα δότες χωρίς την επικάλυψη τιτανίου ο καθαρισμός περιελάμβανε πλύσεις σε αιθανόλη και προπανόλη και ξήρανση στους 70° C για 1 h. Η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για την επικάλυψη των διαφανών υποστρωμάτων με ένα λεπτό υμένιο του υπό μελέτη υλικού πραγματοποιήθηκε με τη χρήση λεπίδας (blade-coating, BYK-Gardner) με δυνατότητα μικρομετρικής κίνησης κατά τον κατακόρυφο άξονα.

Στην περίπτωση της εκτύπωσης σε υγρή φάση, για τον υπολογισμό του πάχους του υλικού που επιστρώθηκε, και υποθέτοντας πως το υμένιο σχηματίζει έναν κύλινδρο, αρχικά μετρήθηκε η μάζα (m) του υποστρώματος δότη πριν και μετά την εναπόθεση του υλικού και ακολούθως από τον παρακάτω τύπο υπολογίσθηκε το πάχος h :

$$h = \frac{m}{\rho S} \quad (5.2)$$

, όπου ρ η πυκνότητα του διαλύματος και S η επιφάνεια κάλυψης. Αντίστοιχα, στην περίπτωση των υποστρωμάτων δοτών για την εκτύπωση σε στερεά φάση μετά την επιστροφή του υλικού το υπόστρωμα οδηγήθηκε στο φούρνο στους 30 °C για 30 min. και ακολούθως το πάχος υπολογίσθηκε μέσω μετρήσεων οπτικής προφίλομετρίας λευκού φωτός (περιγράφεται στην επόμενη παράγραφο).

3.4 Μέθοδοι χαρακτηρισμού

3.4.1 Οπτική μικροσκοπία

Για την οπτική παρατήρηση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε οπτικό μικροσκόπιο της εταιρίας Optika (B353-MET) εξοπλισμένο με αντικειμενικούς φακούς μεγέθυνσης 4x, 10x, 20x και 50x, ενώ στο μικροσκόπιο προσαρμόστηκε και μία κάμερα CCD με σκοπό τη διευκόλυνση της παρατήρησης και την παράλληλη λήψη φωτογραφιών. Η ανάλυση των εικόνων έγινε με χρήση του ελεύθερου λογισμικού ImageJ.

3.4.2 Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM)

Για τις μετρήσεις μικροσκοπίας ατομικής δύναμης και τη μελέτη του πάχους και της τραχύτητας των δειγμάτων οξειδίου του γραφενίου και ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου χρησιμοποιήθηκε το μικροσκόπιο Innova Scanning probe Microscope (Veeco, USA) σε λειτουργία παλλόμενης ακίδας (tapping mode). Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκαν ακίδες πυριτίου με σταθερά 40 N/m και ονομαστική συχνότητα συντονισμού 300 kHz (Bruker Nano, Veeco).

3.4.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Για τις μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης χρησιμοποιήθηκε το μικροσκόπιο εκπομπής πεδίου (field emission) FEI NovaSEM 230A με δυνατότητα μεγέθυνσης μεγαλύτερη του $10^6\times$. Για τη λήψη των εικόνων χρησιμοποιήθηκε ο ανιχνευτής Everhard-Thornley detector (ETD) για μικρές μεγεθύνσεις (scale bar 1 μm), ενώ για υψηλής ευκρίνειας εικόνες χρησιμοποιήθηκε ο ανιχνευτής Through-Lens Detector (TLD).

3.4.4 Φασματοσκοπία Raman (μ -Raman)

Για τις μετρήσεις φασματοσκοπίας Raman, χρησιμοποιήθηκε μία πηγή λέιζερ ιόντων αργού με μήκος κύματος στα 514.53 nm και ακρίβεια φασματοφωτόμετρου στους 0.6 cm^{-1} . Το σύστημα ήταν εξοπλισμένο με οπτικό μικροσκόπιο και αντικειμενικούς φακούς μεγέθυνσης 10x, 40x, 50x και 100x με αποτέλεσμα την εστίαση της δέσμης σε διαμέτρους 10 μm , 2.5 μm , 2 μm και 1 μm αντίστοιχα.

3.4.5 Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV/Vis) και υπερύθρου (FT-IR)

Οι μετρήσεις απορρόφησης υπεριώδους-ορατού πραγματοποιήθηκαν με χρήση του φασματοφωτόμετρου Shimadzu, UV2100, ενώ για την τοποθέτηση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν δύο κυψελίδες κατασκευασμένες από quartz, διαστάσεων 1 cm x 1 cm,

με μέγιστο όγκο πλήρωσης τα 3 ml. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στην περιοχή μηκών κύματος μεταξύ 400-900 nm.

Οι μετρήσεις φασματοσκοπίας υπερύθρου πραγματοποιήθηκαν με χρήση του φασματομέτρου Bruker IFS66n και το εύρος των συχνοτήτων που μελετήθηκαν ήταν μεταξύ 400-4400 cm^{-1} . Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου με φασματική ακρίβεια στους 2 cm^{-1} .

3.4.6 Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο της εταιρίας Panalytical X'Pert με πηγή ακτίνων λυχνία Cu K α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) και γωνία πρόσπτωσης $\theta/\omega = 0.5^\circ$. Η περιοχή σάρωσης σε όλα τα δείγματα ήταν $2\theta: 7-40^\circ$, με βήμα 0.05° και χρόνο ανά σημείο τα 2.5 sec.

3.4.7 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS)

Οι μετρήσεις φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X πραγματοποιήθηκαν με ημισφαιρικό αναλυτή Leybold EA-11 (MgK α line) υπό σταθερή ενέργεια σάρωσης στα 100 eV στο εύρος ενεργειών σύνδεσης 296-280 eV για την κορυφή XPS C1s και 542-524 eV για την κορυφή O1s.

3.4.8 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός

Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων γραφενίου, οξειδίου του γραφενίου και ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου πραγματοποιήθηκε με χρήση της μεθόδου των δύο ακίδων μέσω ενός HP4140B πικοαμπερόμετρου υψηλής ακρίβειας με μέγιστη δυνατή ανάλυση 10-15 Ampere και ακρίβεια 0.5%, ενώ παράλληλα φέρει και δύο προγραμματιζόμενες πηγές τάσης. Η καταγραφή των τιμών ρεύματος που μετρώνται από το όργανο πραγματοποιήθηκε με τη χρήση αυτοματοποιημένου προγράμματος σε περιβάλλον Labview.

3.4.9 Οπτική προφίλομετρία λευκού φωτός

Το πάχος των δειγμάτων υπολογίσθηκε με μετρήσεις προφίλομετρίας (Veeco Dektak) με ακτίνα ακίδας στα 12.5 μm και ασκούμενη δύναμη της τάξης των 10 mg.

3.5 Υλικά

Μελετήθηκαν τρία νανοϋλικά και η αλληλεπίδρασή τους με την ακτινοβολία λέιζερ και συγκεκριμένα:

Γραφένιο

Το διάλυμα γραφενίου που χρησιμοποιήθηκε στην διατριβή, συντετέθη χημικώς, όπως θα περιγραφεί λεπτομερώς στο Κεφάλαιο 6, και χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα εκτύπωσης του με την τεχνική LIFT.

Οξείδιο του γραφενίου

Το οξείδιο του γραφενίου που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα εκτύπωσης και αναγωγής ήταν εμπορικά διαθέσιμο (Graphenea) υδατικό διάλυμα οξειδίου του γραφενίου συγκέντρωσης 4 mg/ml. Το συγκεκριμένο διάλυμα πριν από κάθε χρήση εμβαπτίστηκε σε λουτρό υπερήχων για 1-2 λεπτά με σκοπό την αποφυγή των συσσωματωμάτων πολυστρωματικών δομών οξειδίου του γραφενίου που σχηματίζονται μετά από παραμονή του για μεγάλο χρονικό διάστημα στο δοχείο φύλαξης.

Μελάνι νανοσωματιδίων αργύρου

Για τα πειράματα εκτύπωσης μελανιών μεταλλικών νανοσωματιδίων χρησιμοποιήθηκαν 3 μελάνια, τα οποία ήταν εμπορικά διαθέσιμα από τις εταιρίες Sun Chemical, Sigma Aldrich και Genesink, οι ιδιότητες των οποίων περιγράφονται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 7.

Κεφάλαιο 4

Πειραματική εφαρμογή της τεχνικής LIFT για την εκτύπωση γραφενίου

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφεται η μέθοδος σύνθεσης του γραφενίου και η εκτύπωση του μέσω της τεχνικής LIFT σε συμβατικά υποστρώματα πυριτίου και σε πολυμερικά εύκαμπτα υποστρώματα. Ο χαρακτηρισμός της ποιότητας των εκτυπωμένων δομών θα περιγραφεί μέσω μετρήσεων οπτικής μικροσκοπίας και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, ηλεκτρικού χαρακτηρισμού και φασματοσκοπίας *micro-Raman*.

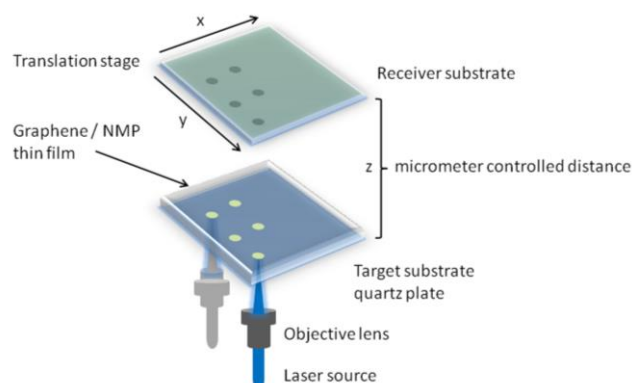
4.1 Σύνθεση γραφενίου μέσω της αποφλοίωσης γραφίτη σε υγρή φάση

Για τη σύνθεση του γραφενίου, επιλέχθηκε η μέθοδος της αποφλοίωσης του γραφίτη σε υγρή φάση (liquid-phase exfoliation) η οποία επιτυγχάνεται μέσω της αποφλοίωσης του γραφίτη σε οργανικούς διαλύτες όπως η N-μέθυλο-πυρρολιδόνη, η γ-βουτυρολακτόνη, η διμέθυλο-αιθύλενο-ουρία και η διμεθυλαμίνη. Μεταξύ των μεθόδων σύνθεσης του γραφενίου, η συγκεκριμένη μέθοδος θεωρείται η πλέον κατάλληλη για εκτυπώσιμα μελάνια, καθώς το προϊόν βρίσκεται διεσπαρμένο εντός διαλύματος. Ως διαλύτης επιλέχθηκε η N-μέθυλο-πυρρολιδόνη (NMP, Sigma Aldrich, anhydrous 99.5%) καθώς είναι κατάλληλη για την αποφλοίωση του γραφίτη χωρίς την ανάγκη για χρήση τασενεργών ενώσεων, καθώς και τη συνεισφορά της στη μείωση του φαινομένου συγκέντρωσης του υλικού στην περιφέρεια της σταγόνας κατά την εκτύπωση (coffee ring effect) [F. Torrisi et al. 2012, T. Hasan et al. 2010]. Για τη διαδικασία σύνθεσης, αρχικά πούδρα γραφίτη (Alpha Aesar) αναμίχθηκε με το διαλύτη NMP και τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων για 45 ώρες. Το διάλυμα στη συνέχεια φυγοκεντρήθηκε (Hermle Z206A) για 90 λεπτά στις 500 στροφές ανά λεπτό και μετά το πέρας της διαδικασίας παρελήφθη το διάλυμα γραφενίου. Η συγκέντρωση του διαλύματος μετά τη φυγοκέντρωση υπολογίσθηκε μέσω φασματοσκοπίας απορρόφησης υπεριώδους-ορατού

(στο εργαστήριο του Ερευνητή Ν. Μπούκου στο τμήμα Επιστήμης των Υλικών του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος), και με τη χρήση του νόμου Beer-Lambert προέκυψε 0.078 mg/ml.

4.2 Εκτύπωση διαλύματος γραφενίου με την τεχνική LIFT

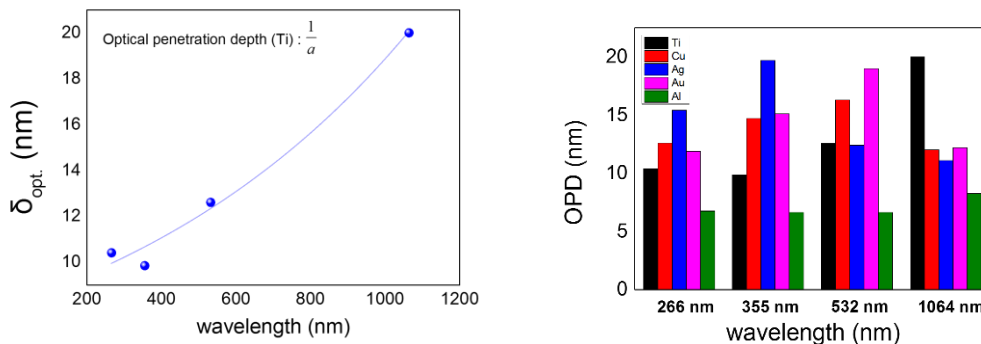
Για την εκτύπωση του διαλύματος γραφενίου, χρησιμοποιήθηκε η τέταρτη αρμονική (266 nm) ενός παλμικού λέιζερ Nd:YAG (διάρκεια παλμού, $\tau = 4$ ns), που λειτουργούσε σε συχνότητα 1 Hz, ενώ το σποτ στην επιφάνεια του υποστρώματος δότη είχε επιφάνεια $70 \times 70 \mu\text{m}^2$ για την εκτύπωση του γραφενίου σε υποστρώματα Si/SiO₂ και $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ για την εκτύπωση σε υποστρώματα ναφθαλικού πολυαιθυλενίου (PEN, polyethylene naphthalate). Πιο συγκεκριμένα, η δέσμη του λέιζερ (εικόνα 4.1) μέσω της χρήσης ενός τηλεσκοπίου διπλασιάστηκε σε διάμετρο πριν ακτινοβολήσει την κυκλική μάσκα που χρησιμοποιήθηκε, έτσι ώστε να επιλεγθεί ένα ομοιογενές, ενεργειακά, μέρος της δέσμης. Η δέσμη ακολούθως εστιάσθηκε με τη χρήση ενός αντικειμενικού φακού μικροσκοπίου μεγένθυσης 15x (N.A. 0.32) στην διεπιφάνεια μεταξύ του υποστρώματος δότη και του προς εκτύπωση διαλύματος.



Εικόνα 4.1 Σχηματική αναπαράσταση ακτινοβολήσης του υποστρώματος δότη κατά τη διάρκεια της εκτύπωσης.

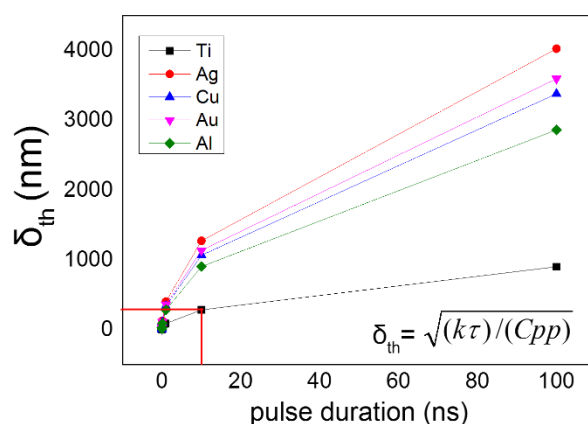
Το υπόστρωμα δότης αποτελούνταν από ένα διαφανές κυκλικό δισκίο από χαλαζία (quartz, 25.4 mm διάμετρος) στην επιφάνεια του οποίου είχε εναποτεθεί μέσω electron beam evaporation ένα λεπτό υμένιο τιτανίου πάχους 40 nm και το οποίο λειτούργησε ως ενδιάμεσο απορροφητικό στρώμα. Ακολούθως μία μικρή ποσότητα του διαλύματος εναποτέθηκε με τη χρήση λεπίδας (blade-coater) σε μορφή λεπτού υμενίου (10 μm πάχος) στην επιφάνεια του τιτανίου και το υπόστρωμα τοποθετήθηκε στο δειγματοφορέα παράλληλα με το υπόστρωμα αποδέκτη. Η κίνηση των δειγματοφορέων των υποστρωμάτων ήταν ελεγχόμενη από υπολογιστή με δυνατότητα κίνησης $25 \times 25 \text{mm}^2$ και ακρίβεια 1 μm.

Καθώς το τιτάνιο αποτέλεσε το μεταλλικό υμένιο που χρησιμοποιήθηκε ως ενδιάμεσο απορροφητικό στρώμα κατά την εκτύπωση, κρίθηκε σκόπιμο να υπολογισθεί η αλληλεπίδραση του μήκους κύματος της ακτινοβολίας που χρησιμοποιήθηκε, με το τιτάνιο, όσον αφορά στο βάθος οπτικής διείσδυσης και το βάθος θερμικής διείσδυσης. Το βάθος οπτικής διείσδυσης (optical penetration depth) δ_{opt} (nm), ορίζεται ως το βάθος στο οποίο η ένταση της ακτινοβολίας φθίνει στο $1/e$ της αρχικής της τιμής στη διεπιφάνεια αλληλεπίδρασης και δίνεται από τον τύπο $\delta_{opt} = 1/a$, ενώ παραδείγματα οπτικής απορρόφησης διάφορων μετάλλων παρουσιάζονται στη εικόνα 4.2.



Εικόνα 4.2 (αριστερά) βάθος οπτικής απορρόφησης τιτανίου συναρτήσεως του μήκους κύματος, (δεξιά) σύγκριση βάθους οπτικής απορρόφησης μετάλλων στις 4 αρμονικές του λέιζερ Nd:YAG.

Επιπλέον, το βάθος θερμικής διείσδυσης (thermal penetration depth) δ_{th} (m), ορίζεται ως το βάθος στο οποίο η θερμότητα που διαχέεται εξαιτίας της ακτινοβολίας του λέιζερ μέσα στο υλικό φθίνει στο ελάχιστο ($1/e$) και δίνεται από τον τύπο: $\delta_{th} = \zeta \sqrt{D\tau}$, όπου τ η διάρκεια του παλμού και $D = \frac{k}{C_p \rho}$ ο συντελεστής θερμικής διάχυσης με k (W/mK) τη θερμική αγωγιμότητα, C_p (J/kgK) την ειδική θερμοχωρητικότητα και ρ (kg/m³) την πυκνότητα του υλικού, ενώ ο παράγοντας ζ εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του προβλήματος.



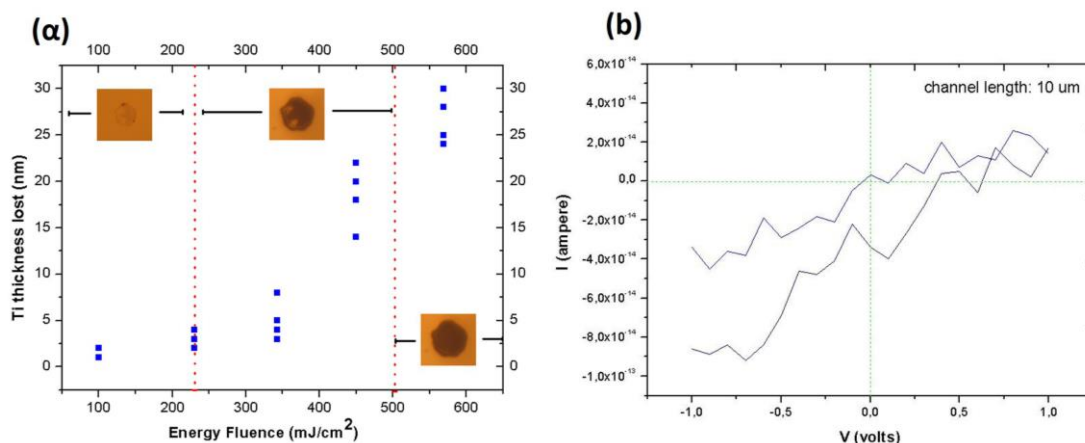
Εικόνα 4.3 Βάθος θερμικής διείσδυσης ακτινοβολίας λέιζερ για διάφορα μέταλλα.

Τόσο το οπτικό όσο και το θερμικό βάθος διείσδυσης της ακτινοβολίας στο υπό μελέτη υλικό αποτελούν σημαντικές παραμέτρους οι οποίες παρέχουν πληροφορία για το βαθμό αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας με την ύλη. Στην εικόνα 4.3, παρουσιάζεται το βάθος θερμικής διείσδυσης της ακτινοβολίας λέιζερ σε διάφορα μέταλλα και για διάρκειες παλμού από 1 ps έως 100 ns, ενώ με κόκκινη γραμμή επισημαίνεται το βάθος θερμικής διείσδυσης στο τιτάνιο (285.7 nm) και για διάρκεια παλμού τα 10 ns.

Πίνακας 4.1 Σύνοψη βάθους οπτικής και θερμικής διείσδυσης ακτινοβολίας λέιζερ σε μέταλλα.

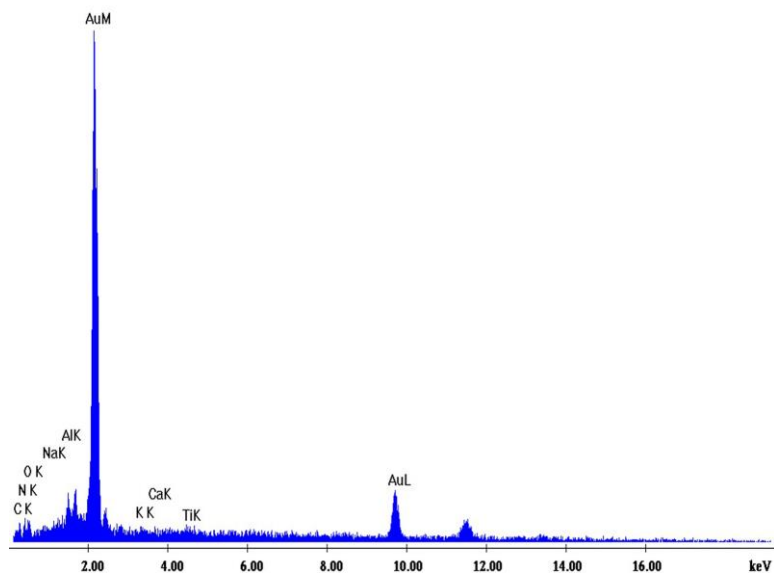
#	Optical Penetration Depth (nm)				Thermal Penetration Depth (nm)					
	Wavelength (nm)				Pulse Duration (ps)			Pulse Duration (ns)		
	266	355	532	1064	1	10	100	1	10	100
Ti	10,4	9,84	12,6	20	2,85	9	28,5	90,3	285,7	903,6
Ag	15,4	19,7	12,4	11,1	12,7	40,2	127,3	402,7	1273	4027
Cu	12,6	14,7	16,3	12	10,7	33,8	107	338	1069	3380
Au	11,9	15,1	19	12,2	11,3	35,9	113,7	359,7	1137	3597
Al	6,76	6,62	6,62	8,26	9	28,6	90,6	286,4	905,9	2864

Πριν την εκτύπωση του διαλύματος γραφενίου, με σκοπό τη διερεύνηση της συνεισφοράς του τιτανίου στις ηλεκτρικές ιδιότητες των εκτυπωμένων δομών, αρχικά το λεπτό υμένιο τιτανίου ακτινοβολήθηκε σε ένα εύρος πυκνοτήτων ενέργειας και μέσω προφιλόμετρου μετρήθηκε το ποσόστο του υλικού που απομακρύνθηκε στην κάθε περίπτωση, όπως φαίνεται και στην εικόνα 4.4 που ακολουθεί.



Εικόνα 4.4 (α) Γραφική παράσταση της πυκνότητας ενέργειας λέιζερ συναρτήσει του πάχους τιτανίου που απομακρύνεται, (β) Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά εκτυπωμένου υμενίου τιτανίου.

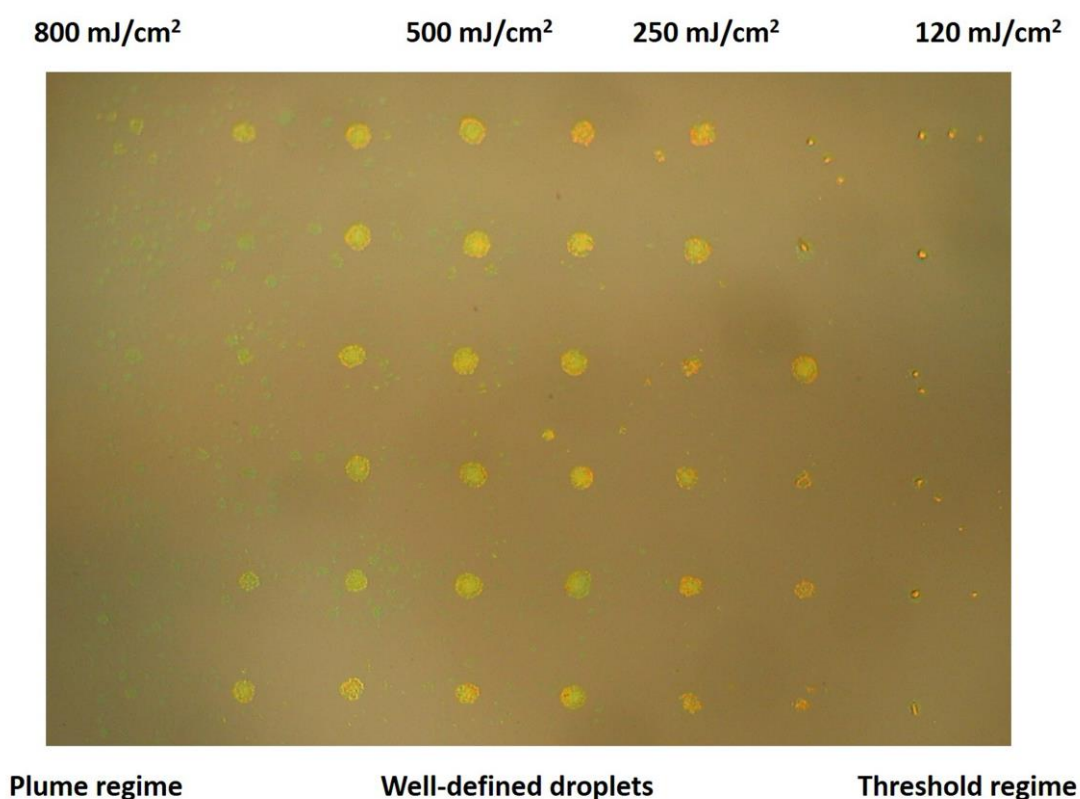
Όπως φαίνεται και στην εικόνα 4.4(α), στο εύρος πυκνοτήτων ενέργειας 150-200 mJ/cm², εύρος στο οποίο πραγματοποιήθηκαν και τα πειράματα εκτύπωσης του διαλύματος γραφενίου, το πάχος του τιτανίου που απομακρύνεται αντιστοιχεί σε 2-5 nm, και η εκτύπωση του σε ηλεκτρόδια χρυσού παράγει ρεύματα της τάξης των 10⁻¹⁴ A (εικόνα 4.4(β)), επομένως η συνεισφορά του στις ηλεκτρικές ιδιότητες των εκτυπωμένων δομών κρίνεται αμελητέα.



Εικόνα 4.5 Φάσμα EDAX ρυθμιστικού διαλύματος με χρήση τιτανίου ως DRL.

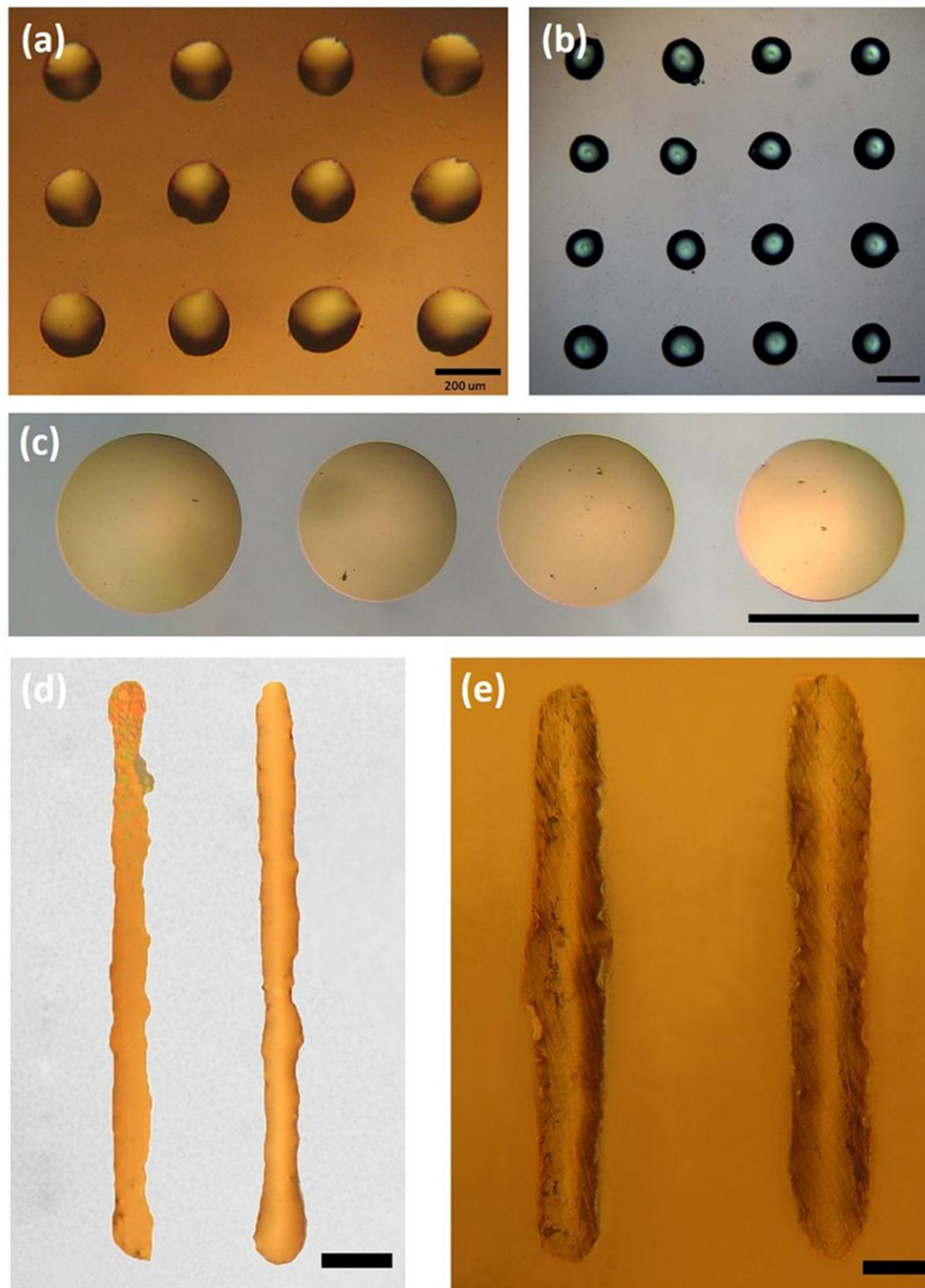
Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε ένα συμπληρωματικό πείραμα, στο οποίο πρότυπο διάλυμα buffer, εκτυπώθηκε με τη τεχνική LIFT χρησιμοποιώντας τιτάριο ως ενδιάμεσο απορροφητικό στρώμα και ακολούθησαν μετρήσεις φασματοσκοπίας ενεργειακής διασποράς ακτίνων X

(EDAX, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πολυτεχνείου από τον Ερευνητή Π. Σχοινά. Όπως φαίνεται και στην εικόνα 4.5 η σύσταση της εκτυπωμένης δομής σε τιτάνιο είναι αμελητέα με ποσοστό βάρους wt% 0.03% και αποτελείται κυρίως από άλατα τα οποία βρίσκονται στο ρυθμιστικό διάλυμα. Μετά από αυτή τη μελέτη πραγματοποιήθηκε η εκτύπωση διαλύματος γραφενίου με σκοπό την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών εκτύπωσης όσον αφορά στην πυκνότητα ενέργειας και την απόσταση των δύο υποστρωμάτων. Η βέλτιστη απόσταση υπόστρωματος δότη και υποστρωματος αποδέκτη καθορίστηκε στα 200 μm , ενώ σχετικά με την πυκνότητα ενέργειας παρατηρήθηκαν 3 περιοχές εκτύπωσης (εικόνα 4.6).



Εικόνα 4.6 Εκτύπωση διαλύματος γραφενίου σε διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας σε υπόστρωμα Si/SiO₂ με πάχος οξειδίου τα 100 nm.

Αρχικά για πυκνότητες ενέργειας $< 120 \text{ mJ/cm}^2$ δεν προέκυψε εκτύπωση (ejection threshold), ενώ για πυκνότητες ενέργειας μεταξύ $140\text{-}500 \text{ mJ/cm}^2$ παρατηρήθηκαν σταγόνες με σαφή όρια και χωρίς περιφερειακά σταγονίδια, τα οποία επηρεάζουν σημαντικά την ποιότητα της εκτύπωσης. Τέλος, για πυκνότητες ενέργειας μεγαλύτερες από τα 500 mJ/cm^2 η εκτύπωση χαρακτηρίζεται από ανομοιογενείς σταγόνες (plume regime) με πληθώρα περιφερειακών σωματιδίων.



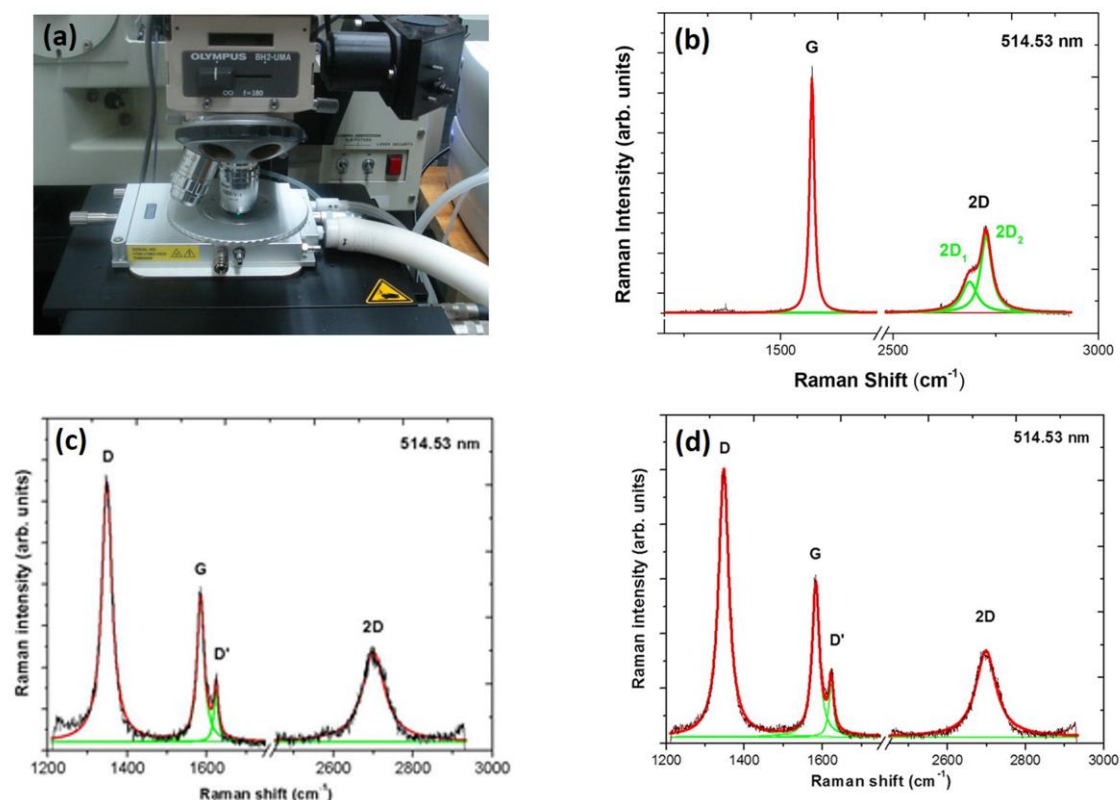
Εικόνα 4.7 Εκτύπωση διαλύματος γραφενίου/NMP σε υποστρώματα Si/SiO₂ με διαφορετικά πάχη οξειδίου: (a) 100 nm, (b) 1 μm (κλίμακα 200 μm), (c) 300 nm (κλίμακα 200 μm). Οι εικονες (c) και (d) αντιστοιχούν σε εκτύπωση του διαλύματος γραφενίου/NMP σε Si/SiO₂ (κλίμακα 300 μm) και σε PEN (κλίμακα 300 μm).

Καθώς οι βέλτιστες συνθήκες καθορίστηκαν, πραγματοποιήθηκε επανάληψη της εκτύπωσης του διαλύματος γραφενίου με πυκνότητα ενέργειας 140 mJ/cm², σε 3 υποστρώματα Si/SiO₂

με διαφορετικά πάχη οξειδίου, καθώς και μοτίβα γραμμών σε Si/SiO₂ και PEN (150 mJ/cm²) όπως φαίνονται στην εικόνα 4.7. Για την εκτύπωση των γραμμών, η συχνότητα του λέιζερ τέθηκε στα 5 Hz, ενώ η επικάλυψη μεταξύ των γειτονικών σταγόνων ορίστηκε στο 30%. Η πυκνότητα ενέργειας στην περίπτωση του υποστρώματος Si/SiO₂ ορίστηκε στα 140 mJ/cm² ενώ για το PEN στα 150 mJ/cm².

4.3 Δομικός, μορφολογικός και ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των εκτυπωμένων δομών

Με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασης της ακτινοβόλησης στα φύλλα γραφενίου που εναποτέθηκαν στα υποστρώματα Si/SiO₂, οι εκτυπωμένες δομές χαρακτηρίστηκαν μέσω φασματοσκοπίας Raman (514.53 nm, 100x αντικειμενικός φακός, 1 μm διάμετρος δέσμης στο δείγμα, ισχύς: 0.2 mW). Τα δείγματα πριν από τη μέτρηση θερμάνθηκαν στους 170 °C για 10 λεπτά ώστε να απομακρυνθεί ο παραμένον διαλύτης.

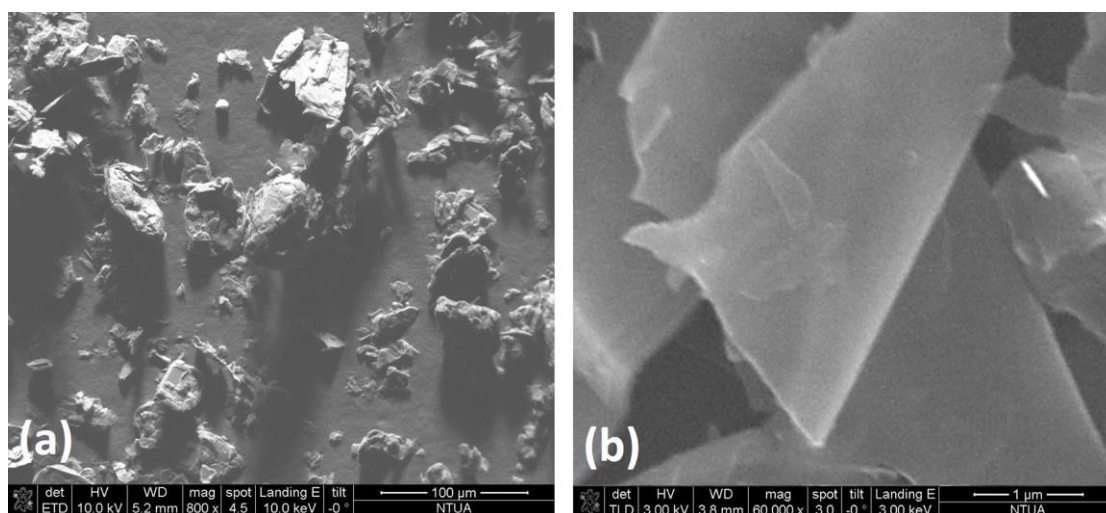


Εικόνα 4.8 (a) Δειγματοφορέας μέτρησης, Φάσματα Raman σε υπόστρωμα Si/SiO₂ (b) φάσμα πούδρας γραφίτη, (c) φάσμα διαλύματος γραφενίου/NMP εναποθετημένου με πιπέτα, (d) φάσμα διαλύματος γραφενίου/NMP εκτυπωμένου με LIFT.

Όπως παρατηρούμε στις εικόνες 4.8(c) και 4.8(d), όπου παριστάνονται τα φάσματα Raman του διαλύματος γραφένιο/NMP εναποθετημένου με πιπέτα και εκτυπωμένου με LIFT αντίστοιχα, σε αντίθεση με το φάσμα Raman του γραφίτη, όπου η D κορυφή, μία κορυφή η ένταση της οποίας εξαρτάται από το πλήθος των ατελειών στο δείγμα, είναι απύσχη, οι κορυφές D (1347 cm^{-1}) και D' (1622 cm^{-1}) είναι εμφανείς με χαρακτηριστικές εντάσεις, με την D' μάλιστα να προκύπτει από ενδο-κοιλαδικές (intra-valley) διεργασίες διπλού συντονισμού [Pisanec et al. 2004]. Οι υψηλές εντάσεις των κορυφών D και D' στην περίπτωση του γραφενίου, αποδίδονται στα φαινόμενα των άκρων των φύλλων γραφενίου (edge-effects) παρά σε μεγάλες δομικές παραμορφώσεις [Casiraghi et al. 2009]. Το συμπέρασμα αυτό προκύπτει από το σχήμα της κορυφής D, η οποία θα εμφανιζόταν πιο πλατιά, ενώ οι κορυφές G και D' θα ενώνονταν στην περίπτωση εκτεταμένων δομικών ατελειών στα δείγματα [Ferrari et al. 2000]. Η κορυφή G, η οποία παρατηρείται στον γραφίτη στους 1580 cm^{-1} και αντιστοιχεί στον τρόπο ταλάντωσης φωνονίων E_{2g} στο κέντρο της ζώνης Brillouin, είναι εμφανής και τα δείγματα γραφενίου στους 1582 cm^{-1} με FWHM (full width at half maximum) της τάξης των 22 cm^{-1} , ενώ ο λόγος των ολοκληρωμένων εντάσεων των κορυφών D και G υπολογίστηκε ως: $I_D/I_G = 1.76$. Η μικρή αυτή μετατόπιση της κορυφής G σε σχέση με το φάσμα του γραφίτη ενδεχομένως οφείλεται σε χημικές προσμίξεις κατά τη διαδικασία της σύνθεσης [Ferrari et al. 2006]. Αντίστοιχα, η κορυφή 2D στο γραφένιο, η οποία στον γραφίτη αποτελείται από 2 συνιστώσες ($2D_1, 2D_2$) και είναι η κορυφή δεύτερης τάξης της D κορυφής, παρατηρείται στους 2698 cm^{-1} με FWHM στους 62 cm^{-1} και λόγο ολοκληρωμένης έντασης των κορυφών 2D και G: $I_{2D}/I_G = 0.56$. Μεταξύ όλων των δειγμάτων που μετρήθηκαν, η θέση της κορυφής 2D στο γραφένιο βρέθηκε μεταξύ $2698\text{-}2701\text{ cm}^{-1}$ με μία κατανομή FWHM μεταξύ $62\text{-}74\text{ cm}^{-1}$ υποδεικνύοντας την επιτυχή αποφλοιώση του γραφίτη σε πολυστρωματικά φύλλα γραφενίου. Επιπλέον, από τη σύγκριση των φασμάτων Raman, των δειγμάτων διαλύματος γραφενίου/NMP που εναποτέθηκε με πιπέτα και του εκτυπωμένου μέσω της τεχνικής LIFT (εικόνες 4.8(c) και 4.8(d)), δεν προκύπτει κάποια σημαντική διαφορά, οδηγώντας στο συμπέρασμα πως κατά τη διαδικασία της εκτύπωσης τα φύλλα γραφενίου δεν υπόκεινται σε δομικές παραμορφώσεις.

Οι εκτυπωμένες δομές ακολούθως χαρακτηρίστηκαν ηλεκτρικά μέσω της μεθόδου των 2 ακίδων (2 probe) σε υποστρώματα Si/SiO₂ (20 nm πάχος οξειδίου) με εκτύπωση του διαλύματος γραφενίου/NMP σε πυκνότητα ενέργειας 140 mJ/cm^2 στην επιφάνεια ηλεκτροδίων χρυσού (αποστάσεων 5, 10, 20 και 40 μm) τα οποία σχηματίσθηκαν μέσω ιοντοβολής σε ένα δισκίο Si 100 mm n-τύπου ($1\text{-}10\ \Omega\cdot\text{cm}$) στο εργαστήριο του Τμήματος Μικροηλεκτρονικής του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος σε συνεργασία με τον κ. Χατζανδρούλη. Η

ηλεκτρική αγωγιμότητα των δειγμάτων σ (S/m) υπολογίσθηκε μετρώντας αρχικά την ηλεκτρική αντίσταση μέσω των καμπυλών I-V και χρησιμοποιώντας τον τύπο $\sigma=1/\rho$, όπου ρ η ειδική αντίσταση των δειγμάτων ($\Omega\cdot m$). Το πάχος των εκτυπωμένων δομών μετρήθηκε μέσω προφίλομετρίας λευκού φωτός στα 60 nm, ενώ οι δομές θερμάνθηκαν στους 300 °C για 2 ώρες πριν από τις ηλεκτρικές μετρήσεις. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των δειγμάτων ήταν 1 S/m, συγκρίσιμη με την τιμή που αναφέρθηκε στην εργασία των Eda et al. [Eda et al. 2008] για δείγματα οξειδίου του γραφενίου στα οποία πραγματοποιήθηκε αναγωγή και θερμική επεξεργασία και μικρότερη κατά μία τάξη μεγέθους από την τιμή που δημοσιεύθηκε για δείγματα γραφενίου που εκτυπώθηκαν με την τεχνική ψεκασμού μελάνης σε υποστρώματα γυαλιού (30 S/m, Torrisi et al. 2012). Η απόκλιση αυτή, μπορεί να αποδοθεί στην πιθανή οξείδωση του NMP κατά τη θέρμανση σε συνθήκες περιβάλλοντος [Berruoco et al. 2009].



Εικόνα 4.9 Εικόνες SEM (a) γραφίτη και (b) γραφενίου εκτυπωμένου με την τεχνική LIFT.

Στην εικόνα 4.9(a) παρατηρείται μία εικόνα SEM της πούδρας γραφίτη, ενώ στην εικόνα 4.9(b) φαίνονται τα φύλλα γραφενίου μετά από την εκτύπωση με την τεχνική LIFT σε υπόστρωμα Si/SiO₂. Ο μέσος όρος του μεγέθους των φύλλων γραφενίου, όπως μετρήθηκε μέσω SEM, προέκυψε στο 1 μm σε συμφωνία με προηγούμενες αναφορές για γραφένιο που συνετέθη με την αποφλοιώση σε υγρή φάση [Torrisi et al. 2012].

Βιβλιογραφία

Berruoco C., Alvarez P., Venditti S., Morgan T. J., Herod A. A., Millan M., Kandiyoti R. Sample Contamination with NMP-oxidation Products and Byproduct-free NMP Removal from Sample Solutions. *Ener. and Fuels* 23, 3008–3015 (2009).

Casiraghi C., Hartschuh A., Qian H., Piscanec S., Georgi C., Fasoli A., Novoselov K. S., Basko D. M., Ferrari A. C. Raman Spectroscopy of Graphene Edges. *Nano Lett.* 9(4), 1433–1441 (2009).

Eda G., Fanchini G., Chhowalla M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nat. Nan.* 3, 270–274 (2008).

Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B* 61(20), 14095–14107 (2000).

Ferrari A. C., Meyer J. C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K. S., Roth S., Geim A. K. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.* 97, 187401 (2006).

Hasan T., Torrisi F., Nicolosi V., Privitera G., Bonaccorso F., Ferrari A. C. Solution-phase exfoliation of graphite for ultrafast photonics. *Phys. Stat. Sol. B* 247, 2953–2957 (2010).

Piscanec S., Lazzeri M., Mauri F., Ferrari A. C., Robertson J. Kohn Anomalies and Electron-Phonon Interactions in Graphite. *Phys. Rev. Lett.* 93, 185503 (2004).

Torrisi F., Hasan T., Wu W., Sun Z., Lombardo A., Kulmala T. S., Hsieh G.-W., Jung S., Bonaccorso F., Paul Ph.J., Chu D., Ferrari A. C. Ink-jet printed graphene electronics. *ACS Nano* 6(4), 2992–3006 (2012).

Κεφάλαιο 5

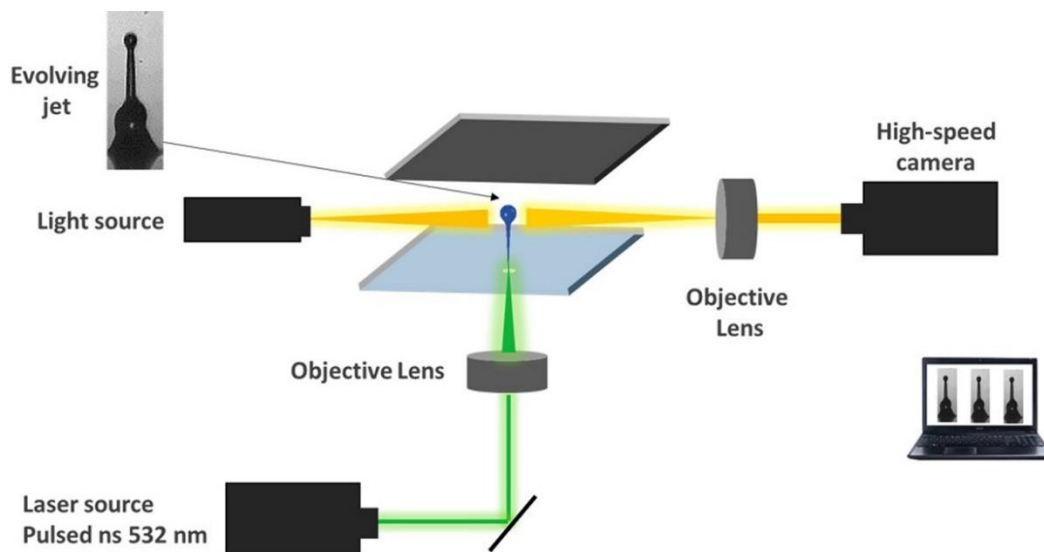
Πειραματική μελέτη μηχανισμού εκτύπωσης διαλύματος οξειδίου του γραφενίου και μετρολογία μηχανισμού πυροσυσσωμάτωσης

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται η πειραματική μελέτη του μηχανισμού εκτύπωσης διαλύματος οξειδίου του γραφενίου με τη χρήση κάμερας υπερ-ταχέως κλείστρου. Επιπλέον, παρουσιάζεται η ανάπτυξη διάταξης μετρολογίας της πυροσυσσωμάτωσης μελανιών μεταλλικών νανοσωματιδίων με τη χρήση λέιζερ.

5.1 Πειραματικό σύστημα απεικόνισης και χαρακτηριστικά υλικών

Η μελέτη του μηχανισμού εκτύπωσης της τεχνικής LIFT, έχει μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό, όπως παρουσιάστηκε και το κεφάλαιο 2. Η κατανόηση των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά την ακτινοβόληση του υποστρώματος δότη και κατά την πρόσκρουση του υπό εκτύπωση υλικού στο υπόστρωμα αποδέκτη αποτελούν αντικείμενο έρευνας, καθώς παρέχουν πληροφορίες σχετικές με την ταχύτητα του οδεύοντος υλικού και τη μεταβολή του προφίλ της, τη συσχέτιση της διαμέτρου της εκτυπωμένης σταγόνας με την ταχύτητα καθώς και τις πιέσεις που αναπτύσσονται κατά την πρόσκρουση του υλικού στο υπόστρωμα αποδέκτη. Στο παρόν κεφάλαιο, η μελέτη του μηχανισμού που θα παρουσιαστεί εστιάστηκε στην εκτύπωση υδατικού διαλύματος οξειδίου του γραφενίου σε υγρή φάση. Η συγκέντρωση του διαλύματος ήταν 4 mg/ml, ενώ το υπόστρωμα δότης αποτελούνταν από ένα διαφανές δισκίδιο χαλαζία επικαλυμμένου με ένα λεπτό υμένιο τιτανίου πάχους 40 nm. Στην παρούσα μελέτη η απεικόνιση πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας μία κάμερα υπερ-ταχέως κλείστρου (Photron mini AX100) με δυνατότητα λήψης ακολουθίας εικόνων με μέγιστη ανάλυση 540000 στιγμιότυπα/δευτερόλεπτο και ταχύτητα κλείστρου το 1 μs. Στην εικόνα 5.1 που ακολουθεί αναπαρίσταται σχηματικά η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε και περιλαμβάνει τη διάταξη εκτύπωσης του LIFT, όπως έχει περιγραφεί και στα προηγούμενα

κεφάλαια, καθώς και την κάμερα. Για το φωτισμό, χρησιμοποιήθηκε λάμπα λευκού φωτός κατάλληλα ρυθμισμένη ώστε να ακτινοβολεί ολόκληρη την περιοχή απεικόνισης.

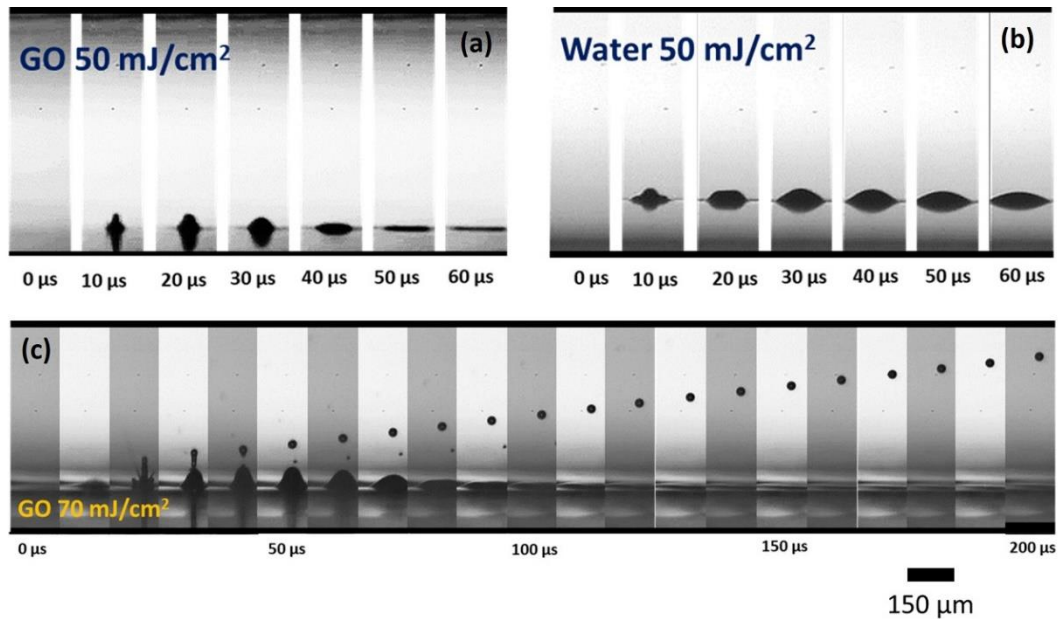


Εικόνα 5.1 Σχηματική απεικόνιση πειραματικής διάταξης για τη μελέτη του μηχανισμού εκτύπωσης.

Μπροστά από την κάμερα χρησιμοποιήθηκε ένας αντικειμενικός φακός (Edmund, 50x) ο οποίος παρείχε την επιθυμητή μεγέθυνση, ώστε να απεικονίζεται το σύνολο του πίδακα και να είναι δυνατή η αξιολόγηση και μέτρηση των χαρακτηριστικών του.

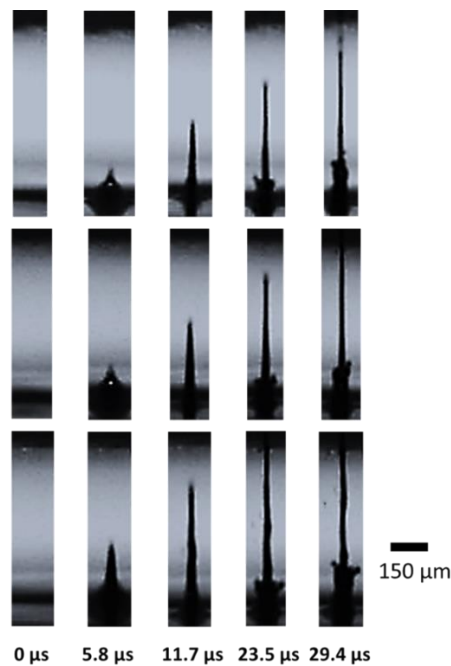
Αρχικά, με σκοπό τη μελέτη του μηχανισμού εκτύπωσης του διαλύματος πραγματοποιήθηκαν πειράματα εκτύπωσης τόσο του υδατικού διαλύματος οξειδίου του γραφενίου, όσο και του διαλύτη (νερό), καθώς τα δύο υλικά παρουσιάζουν διαφορετικό ιξώδες. Στην εικόνα που ακολουθεί, παρουσιάζεται μία σειρά στιγμιότυπων χρονικής απόστασης 10 μs , για το υδατικό διάλυμα οξειδίου του γραφενίου (a) και το νερό (b) σε συνθήκες που αντιστοιχούν στο όριο υπό του κατωφλίου εκτύπωσης (50 mJ/cm^2). Το υπόστρωμα δότης που χρησιμοποιήθηκε και στις δύο περιπτώσεις είναι ένα δισκίο χαλαζία επικαλυμμένο με ένα λεπτό υμένιο τιτανίου πάχους 40 nm, το οποίο λειτούργησε ως ενδιάμεσο απορροφητικό στρώμα. Όπως παρατηρείται στην εικόνα, και στις δύο περιπτώσεις ο πίδακας εξελίσσεται έως το χρονικό διάστημα μεταξύ 10-20 μs , όπου και παρουσιάζει τη μέγιστη μετατόπισή του, ενώ στη συνέχεια επιστρέφει προς το υπόστρωμα δότη. Σε αυτή την περίπτωση ο πίδακας δεν εξελίσσεται, καθώς εξαιτίας της χαμηλής πυκνότητας ενέργειας, η ταχύτητα του μετώπου που αναπτύσσεται δεν επαρκεί ώστε να υπερνικήσει τις συνεκτικές δυνάμεις που συγκρατούν το υγρό στην επιφάνεια του υποστρώματος δότη. Αντίθετα, στην εικόνα 5.2(c), παρουσιάζεται μία σειρά στιγμιότυπων

που απεικονίζουν την εκτύπωση διαλύματος οξειδίου του γραφενίου σε πυκνότητα ενέργειας που αντιστοιχεί στο όριο του κατωφλίου επιτυχούς εκτύπωσης (70 mJ/cm^2).



Εικόνα 5.2 Σειρά στιγμιότυπων εκτύπωσης διαλυμάτων (a) οξειδίου του γραφενίου (50 mJ/cm^2), (b) νερού (50 mJ/cm^2) και (c) οξειδίου του γραφενίου σε πυκνότητας ενέργειας 70 mJ/cm^2 . Η κλίμακα για όλες τις εικόνες είναι $150 \mu\text{m}$.

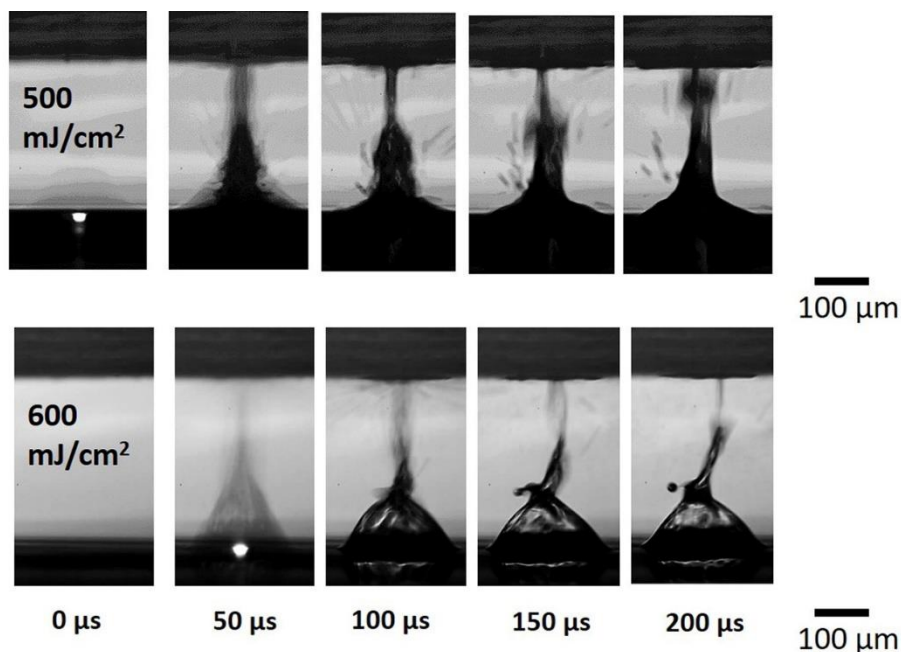
Όπως γίνεται αντιληπτό, σε αυτή την περίπτωση η πυκνότητα ενέργειας του λέιζερ, προκαλεί τη δημιουργία ενός πίδακα ο οποίος εξελίσσεται έως τη χρονική στιγμή των $30 \mu\text{s}$, όπου και



Εικόνα 5.3 Σειρά στιγμιότυπων εκτύπωσης υδατικού διαλύματος οξειδίου του γραφενίου σε πυκνότητες ενέργειας του λέιζερ 180 mJ/cm² (επάνω), 200 mJ/cm² (μέση) και 250 mJ/cm² (κάτω). Η κλίμακα για όλες τις εικόνες είναι 150 μm.

παρατηρείται η μέγιστη μετατόπισή του, και στη συνέχεια η παραγόμενη σταγόνα αποκολλάται από τον πίδακα και οδεύει προς το υπόστρωμα αποδέκτη.

Αυξάνοντας την πυκνότητα ενέργειας περαιτέρω, όπως φαίνεται και στην εικόνα 5.3 για την εκτύπωση διαλύματος οξειδίου του γραφενίου, και για πυκνότητες ενέργειας (από πάνω προς τα κάτω) 180, 200 και 250 mJ/cm² αντίστοιχα ο πίδακας υγρού εξελίσσεται και γίνεται κατευθυντικός, προσκρούοντας στην επιφάνεια του υποστρώματος αποδέκτη στα 20 μs για δεδομένη απόσταση υποστρωμάτων στα 600 μm. Σε αυτή την περιοχή πυκνοτήτων ενέργειας, εντοπίζεται το παράθυρο αποδεκτης εκτύπωσης, το οποίο κρίνεται μέσω της ποιότητας εκτύπωσης των εκτυπωμένων δομών, απουσία περιφερειακών σταγονιδίων. Ο πίδακας χαρακτηρίζεται ως κατευθυντικός και εξελίσσεται έως τη στιγμή που προσκρούει στην επιφάνεια του υποστρώματος αποδέκτη, ενώ στη συνέχεια μέρος του πίδακα επιστρέφει προς το υπόστρωμα αποδέκτη.

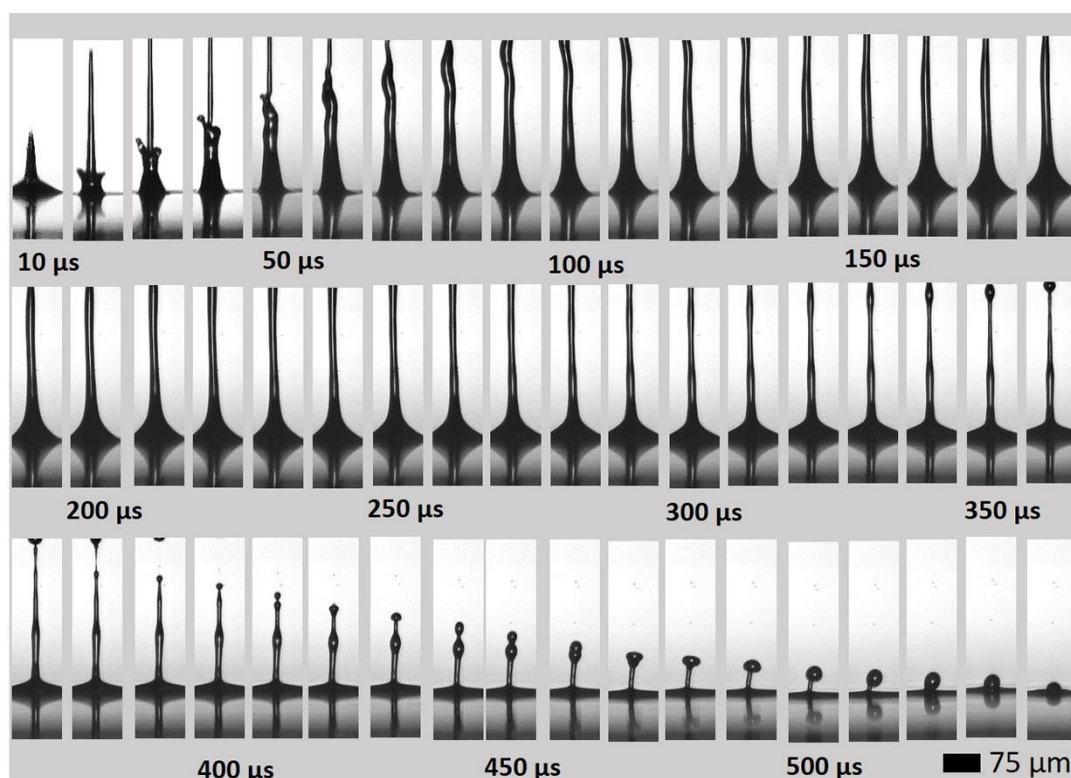


Εικόνα 5.4 Σειρά στιγμιότυπων εκτύπωσης διαλύματος οξειδίου του γραφενίου σε πυκνότητες ενέργειας 500 (επάνω) και 600 mJ/cm² (κάτω). Η κλίμακα για όλες τις εικόνες είναι 100 μm.

Όσον αφορά στην περιοχή των υψηλών πυκνοτήτων ενέργειας >500 mJ/cm², το φαινόμενο πλέον χαρακτηρίζεται από μία βίαιη εξέλιξη, απουσία κατευθυντικότητας του πίδακα, ενώ

παρατηρείται και η εμφάνιση περιφερειακών σταγονιδίων. Σε αυτό το σημείο, η ροή του υγρού μεταβαίνει από στρωτή στην περίπτωση της εκτύπωσης για πυκνότητες ενέργειας $< 500 \text{ mJ/cm}^2$ σε τυρβώδη, όπως θα αναλυθεί και στη συνέχεια. Αξίζει να σημειωθεί πως, κατά τη στρωτή ροή ενός υγρού οι γραμμές ροής είναι παράλληλες, ενώ στην κατάσταση της τυρβώδους ροής, οι γραμμές ροής εμπλέκονται και ακολουθούν μία χαστική (άτακτη) πορεία, όπως φαίνεται και από τα στιγμιότυπα της εικόνας 5.4.

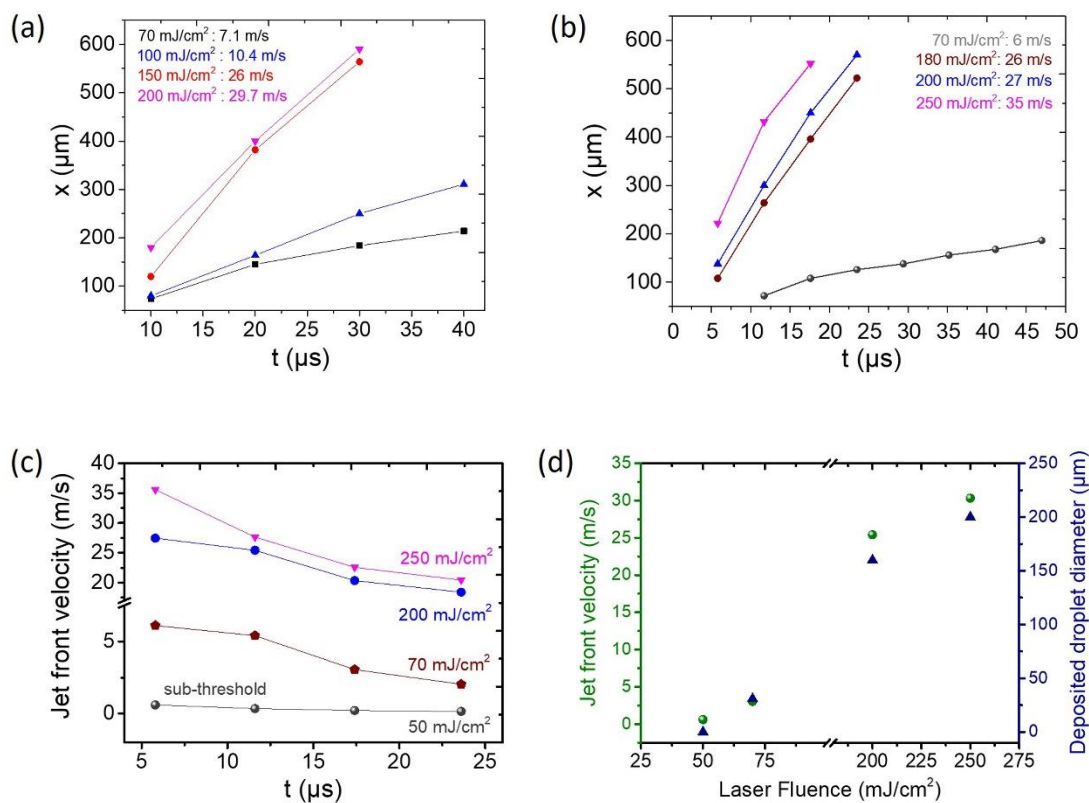
Αποσκοπώντας στη σύγκριση της εξέλιξης του φαινομένου τόσο για το διάλυμα οξειδίου του γραφενίου όσο και για το διαλύτη του (νερό), στην εικόνα 5.5 παρουσιάζεται μία σειρά στιγμιότυπων χρονικής απόστασης $10 \mu\text{s}$, από την εκτύπωση νερού σε πυκνότητα ενέργειας 200 mJ/cm^2 . Στη συγκεκριμένη περίπτωση δεν τοποθετήθηκε υπόστρωμα αποδέκτης και το φαινόμενο αφέθηκε να εξελιχθεί μέχρι την ολοκλήρωσή του στα $540 \mu\text{s}$.



Εικόνα 5.5 Σειρά στιγμιότυπων εκτύπωσης νερού σε πυκνότητα ενέργειας 200 mJ/cm^2 .

Η συμπεριφορά του υγρού, είναι αντίστοιχη της συμπεριφοράς του διαλύματος οξειδίου του γραφενίου, με τη διαφορά ότι η ταχύτητα του μετώπου του πίδακα είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση του νερού καθώς πρόκειται για ένα πιο λεπτόρευστο υγρό με ιξώδες $0.89 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ [Korson et al. 1969], ενώ το διάλυμα οξειδίου του γραφενίου παρουσιάζει ιξώδες $5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ [He et al. 2017]. Στις εικόνες 5.6(a),(b), αναπαρίστανται οι γραφικές παραστάσεις που

απεικονίζουν τη μετατόπιση του μετώπου του πίδακα συναρτήσει του χρόνου για το νερό και το διάλυμα οξειδίου του γραφενίου αντίστοιχα. Οι ταχύτητες που αναγράφονται σε κάθε εικόνα αντιστοιχούν στην ταχύτητα εκτίναξης, που αντιστοιχεί στην πρώτη μετρήσιμη ταχύτητα για κάθε πυκνότητα ενέργειας, όπως μετρήθηκαν για το μπροστινό μέτωπο του πίδακα. Σε αυτό το σημείο, να τονιστεί πως το μέτωπο του υγρού, κατά την κίνηση του, υπόκειται σε μεταβολές εξαιτίας της πορείας της ροής, οι οποίες συχνά οδηγούν στην προσπέραση του μετώπου αυτού από στοιχεία ρευστού που κινούνται πλευρικά του κεντρικού μέρους του πίδακα. Επομένως, αντιλαμβανόμαστε, πως το φαινόμενο της εξέλιξης του πίδακα και επομένως του μετώπου του υγρού αποτελεί ένα μεταβατικό φαινόμενο και οι μετρούμενες τιμές της ταχύτητας που αναγράφονται στην εικόνα 5.6 (a) αφορούν στην τιμή (θέσης του μετώπου του πίδακα σε δεδομένη χρονική στιγμή) που αντιστοιχεί στο συγκεκριμένο στιγμιότυπο που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό. Όταν υπολογίζουμε επομένως τον αριθμό Reynolds, έχουμε μία τιμή που δίνει την τάξη μεγέθους και ο αδιάστατος αυτός αριθμός μεταβάλλεται συνεχώς. Αντίστοιχα, στην εικόνα 5.6(c) παρουσιάζεται το προφίλ της ταχύτητας του μετώπου του πίδακα για πυκνότητες ενέργειας 50-250 mJ/cm², στο διάλυμα οξειδίου του γραφενίου. Όπως φαίνεται, η

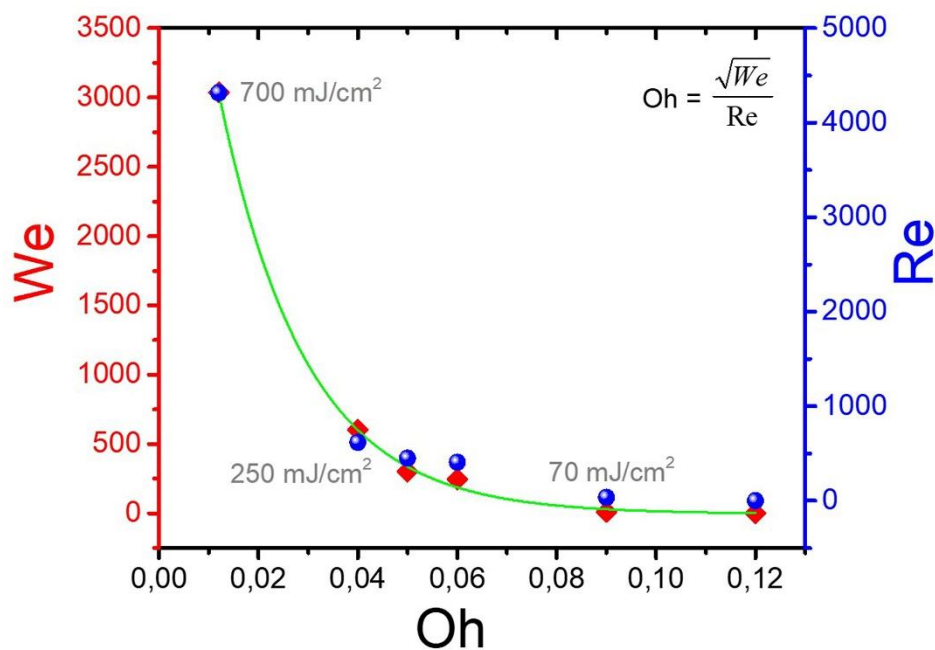


Εικόνα 5.6 Γραφικές παραστάσεις μετατόπισης-χρόνου για διαλύματα (a) νερού, (b) οξειδίου του γραφενίου, (c) προφίλ ταχύτητας συναρτήσει του χρόνου στο εύρος πυκνοτήτων ενέργειας 50-250

mJ/cm^2 για το διάλυμα οξειδίου του γραφενίου και (d) Ταχύτητα μετώπου πίδακα και διάμετρος εκτυπωμένης σταγόνας συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας για το διάλυμα οξειδίου του γραφενίου.

ταχύτητα μειώνεται κατά την εξέλιξη του πίδακα προς το υπόστρωμα αποδέκτη, με κατεύθυνση αντίθετη από αυτή της βαρύτητας. Πιο συγκεκριμένα για την πυκνότητα ενέργειας των $250 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ η ταχύτητα μετώπου υπολογίστηκε στα 35 m/s , ταχύτητα η οποία μειώνεται σημαντικά για την πυκνότητα ενέργειας των $70 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ όπου είναι 6 m/s . Συγκρίνοντας τις αντίστοιχες τιμές της ταχύτητας για την περίπτωση του νερού, για την πυκνότητα ενέργειας των $200 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ η ταχύτητα του μετώπου υπολογίστηκε στα 29.7 m/s , ενώ στην περίπτωση του διαλύματος οξειδίου του γραφενίου η ταχύτητα υπολογίστηκε στα 27 m/s και συμφωνεί με την πιο αργή εξέλιξη του πίδακα λόγω του αυξημένου ιξώδους του διαλύματος οξειδίου του γραφενίου. Στην εικόνα 5.6(d), παρουσιάζεται η ταχύτητα μετώπου συναρτήσει της διαμέτρου της εκτυπωμένης σταγόνας για δεδομένες πυκνότητες ενέργειας στο διάλυμα οξειδίου του γραφενίου. Όπως παρατηρούμε, εμφανίζεται μία γραμμική σχέση, μεταξύ της ταχύτητας εκτύπωσης (μέγιστη ταχύτητα μετώπου πίδακα) και της πυκνότητας ενέργειας, κάτι που παρατηρείται και στην περίπτωση της διαμέτρου της εκτυπωμένης σταγόνας. Στη συνέχεια, με σκοπό την ανάλυση των ρευστομηχανικών ιδιοτήτων του υλικού που μελετήθηκε και στην παρούσα διατριβή, δηλαδή του διαλύματος οξειδίου του γραφενίου υπολογίστηκαν χαρακτηριστικά αδιάστατα μεγέθη όπως οι αριθμοί Weber (We), Reynolds (Re) και Ohnesorge (Oh). Ο αριθμός Weber, που περιγράφει το λόγο των αδρανειακών δυνάμεων (inertial) προς τις τριχοειδείς δυνάμεις (capillary), δίνεται από τον τύπο: $We = \rho R v^2 / \sigma$, όπου ρ η πυκνότητα του διαλύματος οξειδίου του γραφενίου ($981 \text{ kg}/\text{m}^3$), R η ακτίνα του σποτ του λέιζερ στο υπόστρωμα δότης (m), v η ταχύτητα (m/s) και σ η επιφανειακή τάση ($76 \text{ mN}/\text{m}$ [Konios et al. 2014]). Ο αριθμός αυτός, (We) στην περίπτωση εκτύπωσης με την τεχνική LIFT, για να παρατηρηθεί εκτύπωση οφείλει να είναι >1 [Visser et al. 2015(a)] ενώ όταν υπερβεί την τιμή των 3000 εντοπίζεται στην περιοχή της μη ελεγχόμενης εκτύπωσης, όπου παρατηρείται πληθώρα περιφερειακών σταγονιδίων [Ali et al. 2014]. Αντίστοιχα, ο αριθμός Reynolds, που στην κλασική ρευστομηχανική περιγράφει τη ροή υγρών σε αγωγούς και συσχετίζει τις αδρανειακές με τις ιξώδεις δυνάμεις (viscous), ορίζεται από τον τύπο: $Re = \rho v L / \eta$, όπου ρ η πυκνότητα, v η ταχύτητα, L η ακτίνα του σποτ του λέιζερ και η το ιξώδες του διαλύματος. Το Re , στην περίπτωση του LIFT, για να παρατηρηθεί εκτύπωση οφείλει να παρουσιάζει τιμές >100 , ενώ η μετάβαση της ροής από στρωτή σε τυρβώδη εμφανίζεται για $Re > 4000$ [Ali et al. 2014], δηλαδή στην περιοχή της μη ελεγχόμενης εκτύπωσης, όπου εμφανίζεται βίαιη εξέλιξη του φαινομένου. Σχετικά με το γεγονός ότι ως L

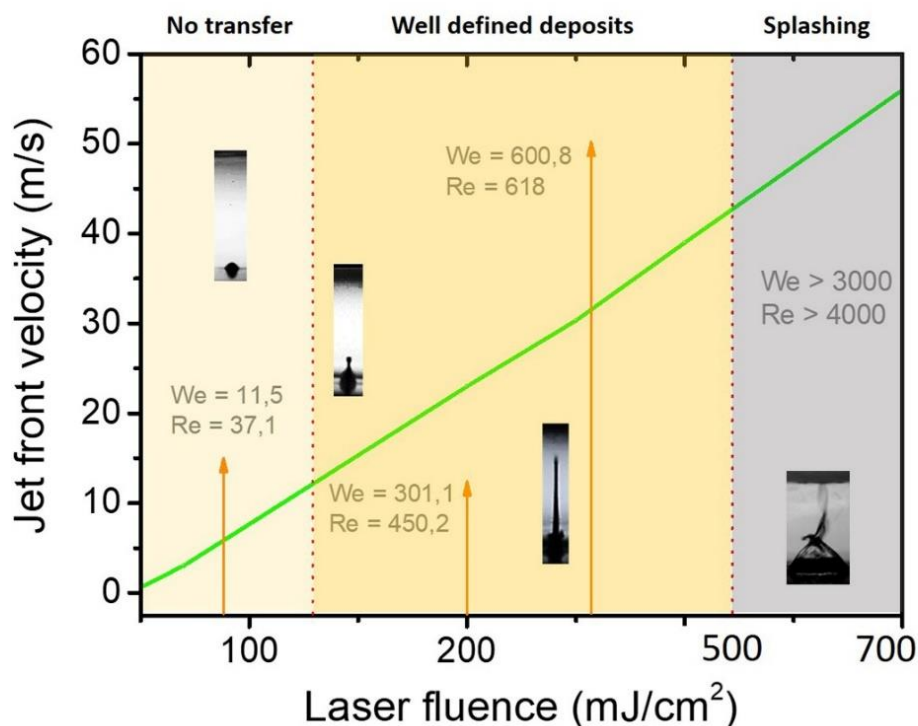
λογίζεται η ακτίνα του σποτ του λέιζερ, να αναφέρουμε πως στην κλασική ρευστομηχανική ως L λογίζεται η διάμετρος του αγωγού μέσα στον οποίο ρέει το υπό μελέτη υγρό, ενώ στην τεχνική εκτύπωσης ψεκασμού μελάνης αντίστοιχα χρησιμοποιείται η διάμετρος του ακροφυσίου (nozzle) μέσω του οποίου εκτινάσσεται το υγρό. Στην περίπτωση της τεχνικής LIFT, στον τύπο υπολογισμού των We , Re χρησιμοποιείται η ακτίνα του σποτ του λέιζερ (όπως μετρήθηκε από την αποδόμηση του λεπτού υμενίου τιτανίου), καθώς γίνεται η υπόθεση πως η τάξη μεγέθους της τιμής της ακτίνας πλησιάζει το μέγεθος της διαμέτρου του πίδακα του υγρού στην στιγμή της μέτρησης. Για να επιβεβαιωθεί η ανωτέρω υπόθεση, μετρήθηκε η ακτίνα του σποτ του λέιζερ με τη χρήση οπτικού μικροσκοπίου και συγκρίθηκε με τη διάμετρο του πίδακα στο στιγμιότυπο που λήφθηκε κατά την καταγραφή του βίντεο και βρέθηκε πως τα αποτελέσματα ήταν της ίδιας τάξης μεγέθους. Επομένως κρίθηκε σκόπιμο να χρησιμοποιηθεί η μέτρηση του οπτικού μικροσκοπίου για τους υπολογισμούς. Ο υπολογισμός των αριθμών We και Re πραγματοποιήθηκε με σκοπό να μελετηθεί η συμπεριφορά του υγρού κατά την εκτίναξη του και η ταχύτητα που χρησιμοποιήθηκε και στους δύο τύπους είναι η ταχύτητα του μετώπου του πίδακα στην πρώτη μετρήσιμη στιγμή της εκτίναξης του υγρού από το υπόστρωμα δότη. Τέλος ο αριθμός Ohnesorge ορίζεται από τον τύπο $Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re}$, προϊόν του λόγου των αριθμών Weber και Reynolds και ανεξάρτητος από την τιμή της ταχύτητας του υγρού. Στην εικόνα 5.6 που ακολουθεί, αναπαρίστανται γραφικά οι αριθμοί We και Re συναρτήσει



Εικόνα 5.7 Γραφική παράσταση των αδιάστατων μεγεθών We και Re συναρτήσει του Oh για το διάλυμα οξειδίου του γραφενίου.

του αριθμού Oh για το διάλυμα οξειδίου του γραφενίου στο εύρος πυκνοτήτων ενέργειας 70-700 mJ/cm². Το αποτέλεσμα των υπολογισμών ακολουθεί μία τάση η οποία φαίνεται και στην εικόνα, υποδηλώνοντας πως στην περιοχή εκτύπωσης όπου παρατηρήθηκε ένας κατευθυντικός πίδακας δηλαδή για πυκνότητες ενέργειας κοντά στα 250 mJ/cm² ο αριθμός We είναι της τάξης του 500, ενώ $500 < Re < 1000$ και Oh στο 0,04. Αντιθέτως στην περιοχή των υψηλών πυκνοτήτων ενέργειας ο αριθμός Weber εμφανίζεται > 3000 και ο αριθμός Reynolds > 4000 , σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία για το όριο μετάβασης από τη στρωτή στην τυρβώδη ροή. Αξίζει να αναφερθεί πως ο αριθμός Weber διαδραματίζει σημαντικό ρόλο σαν μέγεθος για να περιγράψει τις πρώτες στιγμές της εκτίναξης του υγρού όπου οι αδρανειακές δυνάμεις και η επιφανειακή τάση του υγρού δρουν ανταγωνιστικά. Επίσης, χρησιμοποιείται σαν μέγεθος για να περιγράψει την ικανότητα της σταγόνας να αποκοπεί από τον πίδακα υπερνικώντας τις δυνάμεις συνοχής του υγρού, με την οριακή συνθήκη για αποκοπή στο $We > 4$ σύμφωνα με τους Delrot et al. [Delrot et al. 2016, Derby et al. 2010] και στην περίπτωση μας για πυκνότητα ενέργειας 70 mJ/cm² (εικόνα 5.2 (c)) η οριακή αυτή τιμή υπολογίστηκε σε $We > 11$. Η οριακή τιμή για το We παρατηρείται για χαμηλές ταχύτητες του μετώπου δηλαδή σε τιμές $\sim 3-6$ m/s, ενώ για ταχύτητες > 25 m/s, ο αριθμός We αυξάνεται σημαντικά σε τιμές > 200 και το φαινόμενο της αποκοπής της σταγόνας δεν παρατηρείται στο χρονικό διάστημα που μελετήθηκε. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός πως για υψηλές ταχύτητες μετώπου κατά την εξέλιξη του πίδακα, ο αριθμός We ξεκινά από υψηλές τιμές, κατά πολύ μεγαλύτερες από την οριακή τιμή αποκοπής του πίδακα και το φαινόμενο δεν προλαβαίνει να εκδηλωθεί καθώς ο πίδακας προσκρούει στο υπόστρωμα αποδέκτη. Μπορεί επομένως να γίνει η υπόθεση πως εξαιτίας των μεγάλων ταχυτήτων του πίδακα το φαινόμενο εκδηλώνεται αλλά σε απόσταση μετατόπισης που υπερβαίνει την απόσταση που απεικονίζεται στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν (600 μ m). Βιβλιογραφικά, οι τιμές που λαμβάνει ο αριθμός Weber, μέσω μοντέλων που προβλέπουν την εξέλιξη μίας ροής σε τυρβώδη και αντιστοιχούν στο πεδίο των υψηλών ταχυτήτων (50 m/s), είναι της τάξης του 1770 [Visser et al. 2015(b)], ενώ τιμές > 4000 αναφέρονται στην μελέτη των Ali et al [Ali et al. 2015]. Αντίστοιχα, ο αριθμός Reynolds χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη γέννηση και την εξέλιξη του φαινομένου, ενόσω το υλικό ταξιδεύει προς το υπόστρωμα αποδέκτη, όπου η ιξωδοελαστικότητα του πίδακα αποτελεί κρίσιμο παράγοντα [Hoath, 2016]. Σαν οριακή συνθήκη για την εκτίναξη του υλικού και την αποκόλληση της σταγόνας από τον πίδακα σύμφωνα με τους υπολογισμούς προέκυψε $Re > 37$ για πυκνότητα ενέργειας 70 mJ/cm².

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από το συσχετισμό των αδιάστατων μεγεθών We , Re και Oh στην περίπτωση του υδατικού διαλύματος οξειδίου του γραφενίου συνοψίζονται γραφικά στην εικόνα 5.8. Η διαδικασία της εκτύπωσης με την τεχνική LIFT μπορεί να διακριθεί σε τρία στάδια ήτοι, την εκτίναξη (Στάδιο 1), την εξέλιξη του πίδακα του υγρού (Στάδιο 2) και την πρόσκρουση του υγρού στο υπόστρωμα αποδέκτη (Στάδιο 3). Ο υπολογισμός των μεγεθών We , Re και Oh που προηγήθηκε αφορά στα πρώτα δύο στάδια, μέσω των οποίων χαρακτηρίστηκε η ροή και συσχετίστηκε με τα στάδια εκτύπωσης. Σχετικά με το στάδιο της πρόσκρουσης, το οποίο αποτελεί πεδίο έρευνας και ως μεμονωμένο φαινόμενο, ο μηχανισμός μπορεί να περιγραφεί μέσω του υπολογισμού των πιέσεων πρόσκρουσης του υγρού στο εκάστοτε υπόστρωμα, πιέσεις οι οποίες επιτρέπουν στην τεχνική LIFT να χρησιμοποιείται για την ακινητοποίηση υλικών ανεξαρτήτως της τραχύτητας των υποστρωμάτων.



Εικόνα 5.8 Ταχύτητα μετώπου πίδακα συναρτήσεως της πυκνότητας ενέργειας και ορισμός των περιοχών εκτύπωσης.

Σε αυτά τα πλαίσια, πραγματοποιήθηκε ο υπολογισμός των πιέσεων που αναπτύσσονται κατά την πρόσκρουση της σταγόνας στο υπόστρωμα αποδέκτη, για το υδατικό διάλυμα οξειδίου του γραφενίου. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζεται η πίεση πρόσκρουσης για 5 περιπτώσεις πυκνοτήτων ενέργειας οι οποίες καλύπτουν το φάσμα που περιλαμβάνει το κατώφλι εκτίναξης, την περιοχή επιτυχούς εκτύπωσης και την περιοχή υψηλών πυκνοτήτων ενέργειας. Η πίεση υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την εξίσωση: $P_{imp} = (1/2) \cdot \rho \cdot v^2$, όπου ρ η πυκνότητα του διαλύματος και v η ταχύτητα πρόσκρουσης που αποτελεί την τελευταία μετρήσιμη ταχύτητα του μετώπου του πίδακα, σύμφωνα με την ακολουθία των στιγμιοτύπων που λήφθηκαν.

Πίνακας 5.1 Υπολογισμός πιέσεων πρόσκρουσης μετώπου σταγόνας συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας.

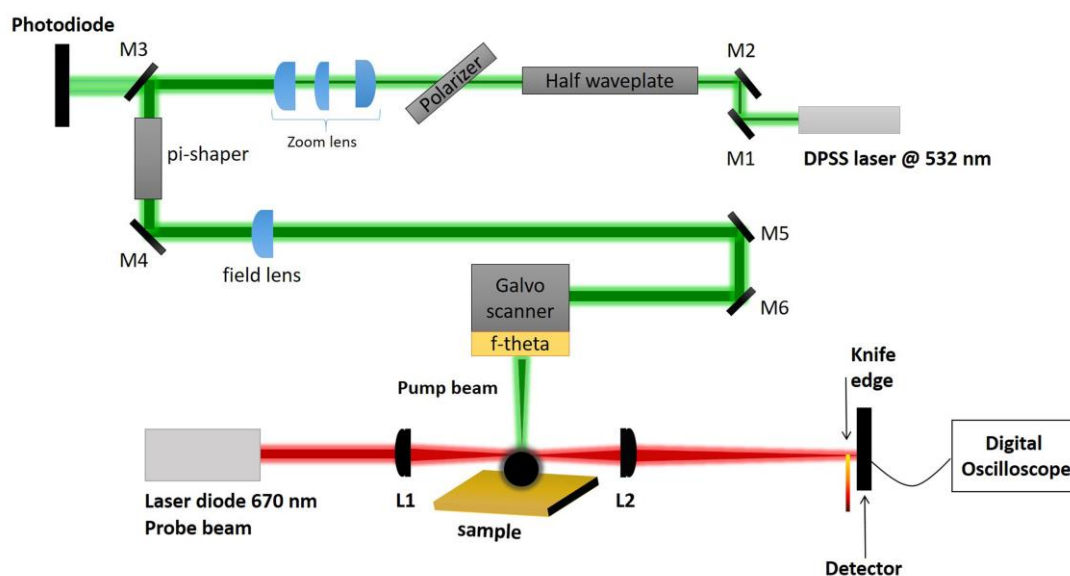
Πυκνότητα ενέργειας (mJ/cm ²)	70	180	200	250	500
Πίεση πρόσκρουσης (kPa)	4.4	216.3	237.4	257.5	> 1 MPa
Ταχύτητα πρόσκρουσης (m/s)	3	21	22	25	54

Η πίεση πρόσκρουσης στα 70 mJ/cm², όπως φαίνεται και από τον πίνακα που είναι της τάξης των 4.4 kPa δεν αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα των πιέσεων πρόσκρουσης στο LIFT, καθώς αποτελεί οριακή συνθήκη εκτίναξης του υγρού. Σε αυτή την περίπτωση ο πίδακας του υγρού δεν ταξιδεύει έως το υπόστρωμα αποδέκτη, όπως είναι η συνήθης περίπτωση, αλλά εξελίσσεται έως τη στιγμή σχηματισμού λαϊμού, στιγμή όπου και η σταγόνα αποκόπτεται από τον πίδακα (εικόνα 5.2(c)). Οι συγκεκριμένες μετρήσεις αποτελούν ένα χρήσιμο εργαλείο κατανόησης της τάξης μεγέθους των πιέσεων που αναπτύσσονται κατά την εκτύπωση υλικών με την τεχνική LIFT, που από τον πίνακα φαίνεται ότι υπερβαίνουν το 1 MPa για πυκνότητες ενέργειας >500 mJ/cm², ενώ οι μέγιστες πιέσεις πρόσκρουσης στην περίπτωση της τεχνικής εκτύπωσης ψεκασμού μελάνης είναι της τάξης του 1 MPa [Boutopoulos et al. 2013].

5.2 Ανάπτυξη διάταξης μετρολογίας της πυροσυσσωμάτωσης με λέιζερ

Στα πλαίσια της μελέτης εκτύπωσης και πυροσυσσωμάτωσης των μεταλλικών μελανιών νανοσωματιδίων αργύρου, μέρος της μελέτης εστιάστηκε στην ανάπτυξη ενός συστήματος μετρολογίας μέσω του οποίου θα ήταν εφικτός ο καθορισμός των βέλτιστων συνθηκών πυροσυσσωμάτωσης των υπό μελέτη υλικών. Η αρχή λειτουργίας του συγκεκριμένου πειράματος βασίζεται στις τεχνικές εκτροπής δέσμης λέιζερ (probe beam deflection) που στηρίζονται στο φαινόμενο “mirage”, γνωστό και ως φωτοθερμική εκτροπή δέσμης λέιζερ

και έχουν χρησιμοποιηθεί ως ένα διαγνωστικό εργαλείο για τη διερεύνηση επιφανειακών φαινομένων όπως η θέρμανση, η δημιουργία ρωγμών που οδηγεί στη δημιουργία ακουστικών κυμάτων, πλάσματος και υπερηχητικών κυμάτων [Matthias et al. 1995]. Η εκτροπή της δέσμης είναι ένα οπτικό φαινόμενο το οποίο προκαλείται από την τοπική μεταβολή του δείκτη διάθλασης πάνω από μία θερμή επιφάνεια και μπορεί να ποσοτικοποιηθεί όταν τα προαναφερθέντα φαινόμενα παρεμβάλλονται στον άξονα διάδοσης της δέσμης που λειτουργεί ως μοχλός (probe beam) μέσω της εκτροπής της. Στην εικόνα 5.9 που ακολουθεί απεικονίζεται σχηματικά η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στο συγκεκριμένο πείραμα.

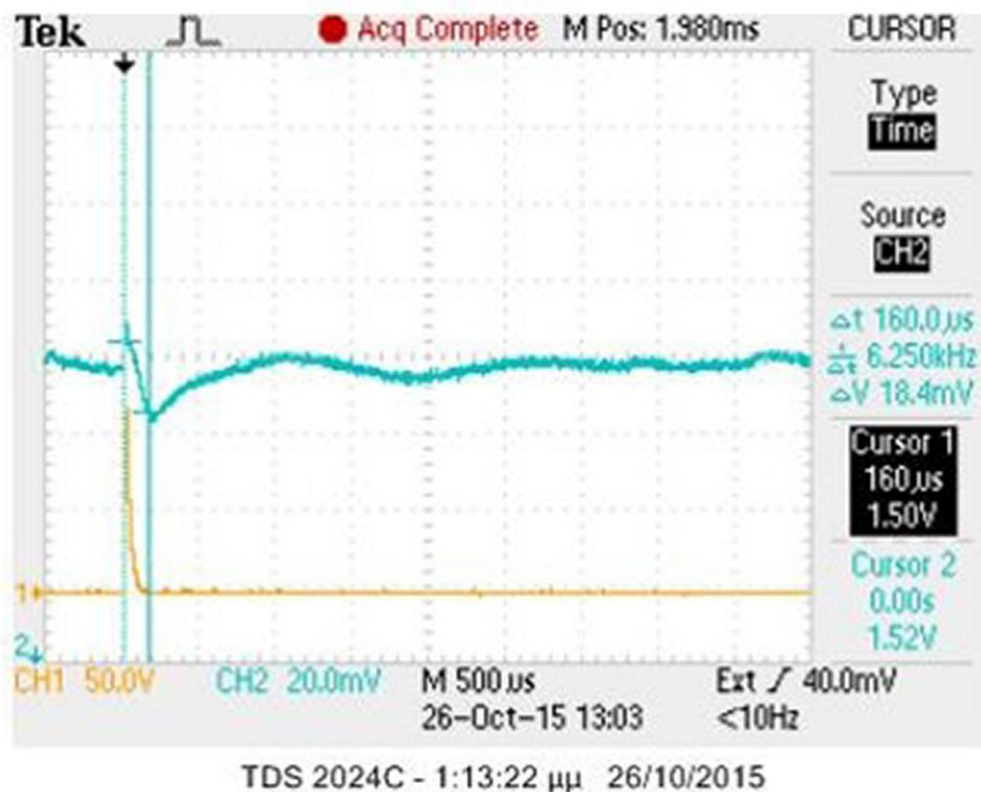


Εικόνα 5.9 Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε στην μετρολογία της πυροσυσσωμάτωσης με λέιζερ.

Η πειραματική διάταξη περιλαμβάνει δύο πηγές λέιζερ, όπου η μία είναι ένα Nd:YAG διάρκειας παλμού nanosecond (Innolas M² = 1.2) που λειτουργούσε στα 532 nm με μέγιστη ισχύ στα 18 W (@ 10 kHz) και χρησιμοποιήθηκε για την ακτινοβολία και πυροσυσσωμάτωση των νανοσωματιδίων αργύρου τα οποία επιστρώθηκαν μέσω λεπίδας σε υποστρώματα γυαλιού. Η δεύτερη πηγή λέιζερ ήταν ένα διοδικό λέιζερ συνεχούς λειτουργίας που εξέπεμπε στα 670 nm με ισχύ 4.5 mW και ακτίνα δέσμης στα 655 μm στην εστία ενός συγκλίνοντος φακού (30 mm) και η οποία χρησιμοποιήθηκε ως η δέσμη εκτροπής. Η διάταξη μετρολογίας που αναπτύχθηκε και περιελάμβανε το διοδικό λέιζερ (εικόνα 5.9) αποτελούνταν από δύο συγκλίνοντες φακούς εστιακής απόστασης 30 mm, ο πρώτος εκ των οποίων (L1) εστιάζει τη δέσμη του διοδικού -πάνω από- και παράλληλα ως προς την

επιφάνεια του δείγματος (και εντός της περιοχής εστίασης της δέσμης του λέιζερ ακτινοβολήσης), ενώ ο δεύτερος (L2) συνέλεγε την δέσμη και την εστίαζε στην επιφάνεια μίας φωτοδιόδου πυριτίου. Επιπλέον, ένα οπτικό φίλτρο χρησιμοποιήθηκε πριν από τον αισθητήρα για την αποκοπή του μήκους κύματος των 532 nm ώστε να μην συνεισφέρει στο μετρούμενο σήμα. Με σκοπό ο μηχανισμός ανίχνευσης να γίνει πιο ευαίσθητος στις γωνιακές μεταβολές τις εκτρεπόμενης δέσμης χρησιμοποιήθηκε η άκρη μίας λεπίδας (knife edge) η οποία τοποθετήθηκε με τέτοιο τρόπο ώστε να «κόβει» τη μισή δέσμη της δέσμης εκτροπής. Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν το μελάνι νανοσωματιδίων αργύρου της Sigma Aldrich με 30-35 wt% περιεκτικότητα σε άργυρο, ιξώδες 10-15 mPa·s και μέγεθος νανοσωματιδίων <50 nm. Το πάχος του υμενίου του μελανιού στα υποστρώματα γυαλιού ορίστηκε στο 1 μm. Για τα πειράματα μετρολογίας χρησιμοποιήθηκαν ακτινοβολήσεις ενός παλμού. Για την καταγραφή του σήματος, αρχικά ήταν απαραίτητος ο καθορισμός του σημείου μηδέν της μέτρησης, το οποίο ορίστηκε ως η χρονική στιγμή που το nanosecond λέιζερ ακτινοβολούσε το δείγμα. Αυτό πραγματοποιήθηκε τοποθετώντας μία φωτοδίοδο πυριτίου στην πορεία της δέσμης. Οι δύο φωτοδιόδοι ήταν ταυτόχρονα συνδεδεμένες σε έναν ψηφιακό παλμογράφο (Tektronix) καθιστώντας δυνατή την ταυτόχρονη μέτρηση δύο σημάτων. Με αυτό τον τρόπο, μπορούσε να μετρηθεί η χρονική απόσταση μεταξύ του σημείου μηδέν και της κορυφής της καμπύλης που λαμβανόταν από τη φωτοδίοδο της διάταξης μετρολογίας. Το χρονικό διάστημα κυμαινόταν από μερικά ms στην περίπτωση της ασθενούς θέρμανσης έως μερικά μs στην περίπτωση της αποδόμησης του δείγματος. Στην εικόνα 5.10 που ακολουθεί φαίνεται μία τυπική μέτρηση που αντιστοιχεί σε αποδόμηση του υλικού σε πυκνότητα ενέργειας 1 J/cm². Οι παράγοντες που μελετήθηκαν για τον καθορισμό των βέλτιστων συνθηκών ήταν:

- Ο αρνητικός λοβός που εμφανιζόταν στο μετρήσιμο σήμα στην περίπτωση χαμηλών πυκνοτήτων ενέργειας και αποδόθηκε σε ασθενή φαινόμενα, όπως η εξάτμιση παραμένουτος διαλύτη μέσω της θέρμανσης του δείγματος.



Εικόνα 5.10 Τυπική μέτρηση σήματος ψηφιακού παλμογράφου κατά την αποδόμηση του λεπτού υμενίου νανοσωματιδίων αργύρου με πυκνότητα ενέργειας 1 J/cm^2 . Στην εικόνα παρατηρούνται δύο γραμμές σημάτων, η μία (πορτοκαλί) προέρχεται από τη φωτοδίοδο που ανιχνεύει τη δέσμη ακτινοβολίας και ορίζει το σημείο μηδέν της μέτρησης, ενώ η δεύτερη καμπύλη (γαλάζιο) αντιστοιχεί στο σήμα από την εκτρεπόμενη δέσμη.

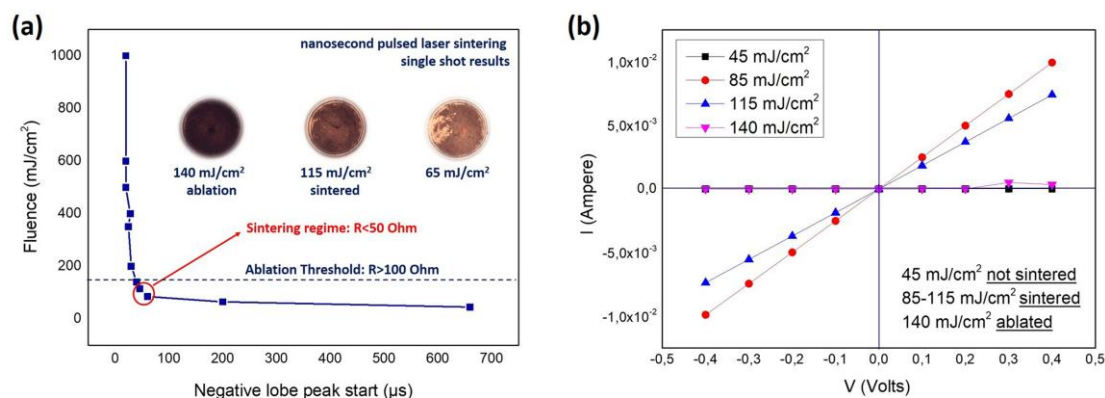
ii) Ο θετικός λοβός που εμφανιζόταν και η ένταση του οποίου αυξανόταν καθώς αυξανόταν η πυκνότητα ενέργειας, αποδόθηκε σε ταχύτερα φαινόμενα, όπως ο σχηματισμός πλάσματος, τα προϊόντα αποδόμησης και τα ακουστικά κύματα που παράγονται μετά από την ακτινοβολία.

Για να ερμηνευθούν οι δύο αυτοί παράγοντες πραγματοποιήθηκε μία σειρά πειραμάτων, όπου μεταβαλλόταν τόσο η απόσταση της δέσμης εκτροπής από το δείγμα όσο και η πυκνότητα ενέργειας της δέσμης ακτινοβολίας. Παρατηρήθηκε πως το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί μεταξύ των δύο αυτών παραγόντων (κορυφών) μειώνεται καθώς η πυκνότητα ενέργειας αυξάνεται. Στον πίνακα που ακολουθεί συνοψίζονται τα δεδομένα των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν και παρουσιάζεται ο συσχετισμός τους με τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των ακτινοβολημένων περιοχών.

Πίνακας 5.2 Συνθήκες πειράματος μετρολογίας πυροσυσσωμάτωσης.

Απόσταση δέσμης εκτροπής από επιφάνεια δείγματος (mm)	Πυκνότητα ενέργειας (mJ/cm^2)	Χρονική στιγμή εμφάνισης της κορυφής αρνητικού λοβού (μs)	Μέση ηλεκτρική αντίσταση ($\text{k}\Omega\text{m}$)
1,5	45	660	3072
1,5	65	200	0,25
1,5	85	60	0,050
1,5	115	46	0,056
1,5	140	40	0,13
1,5	200	30	Ablated
1,5	350	25	Ablated
1,5	400	28	Ablated
1,5	500	20	Ablated
1,5	600	20	Ablated
1,5	1000	20	Ablated

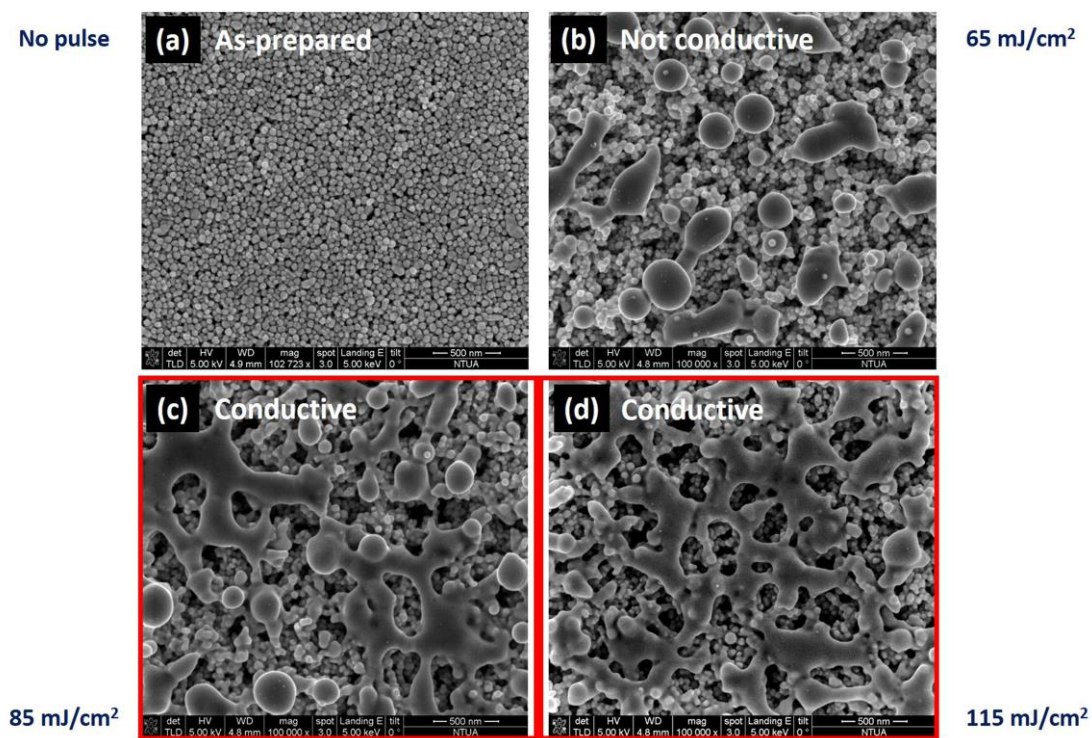
Όπως φαίνεται και στον πίνακα, για απόσταση της δέσμης εκτροπής από την επιφάνεια του δείγματος στο 1.5 mm καθώς η πυκνότητα ενέργειας αυξάνεται παρατηρείται μία απότομη μεταβολή στο χρόνο εμφάνισης της κορυφής που αντιστοιχεί στον αρνητικό λοβό της καμπύλης. Η συμπεριφορά αυτή παρατηρήθηκε για το σύνολο των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν και αποτυπώνεται γραφικά στην εικόνα 5.11(a) που ακολουθεί.



Εικόνα 5.11 (a) Συχετισμός πυκνοτητας ενέργειας ακτινοβολησης με τη χρονική στιγμή της εμφάνισης της κορυφής που αντιστοιχεί στον αρνητικό λοβό της καμπύλης και (b) Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά ακτινοβολημένων περιοχών για τα δείγματα της εικόνας (α).

Ο απότομη αυτή μεταβολή αποδίδεται στην μετάβαση μεταξύ των σταδίων της πυροσυσσωμάτωσης, όπως έχουν περιγραφεί και στο κεφάλαιο 2, δηλαδή της μετάβασης από την εξάτμιση των διαλυτών και την απομάκρυνση των οργανικών κατάλοιπων στην έναρξη του σχηματισμού «λαιμού» μεταξύ των νανοσωματιδίων και στην συνένωσή τους σε συσσωματώματα μεγαλύτερης διαμέτρου. Στην εικόνα 7.8(b) φαίνονται τα ηλεκτρικά

χαρακτηριστικά των δειγμάτων που ακτινοβολήθηκαν στο πείραμα της εικόνας 7.8(a). Όπως φαίνεται, σε πυκνότητες ενέργειας όπου ο αρνητικός λοβός μετατοπίζεται σε χρονικές στιγμές $<60 \mu\text{s}$ σε σχέση με το σημείο μηδέν, η ηλεκτρική αντίσταση μειώνεται σημαντικά από τα $3 \text{ M}\Omega$ του μη ακτινοβολημένου δείγματος σε τιμές $\sim 50 \Omega$. Σύμφωνα με την καμπύλη που προκύπτει από τη μελέτη του σήματος καθίσταται δυνατή η οριοθέτηση του παραθύρου συνθηκών πυροσυσσωμάτωσης και το συνολικό πείραμα ορίζεται από το χρονικό σημείο όπου παρατηρείται πλέον η αποδόμηση του υλικού και λειτουργεί ως όριο στις μετρήσεις. Με σκοπό τη διερεύνηση των μορφολογικών χαρακτηριστικών των νανοσωματιδίων κατά την ακτινοβολή στις συνθήκες που μελετήθηκαν πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης όπως φαίνεται και στην εικόνα 5.12.



Εικόνα 5.12 Εικόνες SEM νανοσωματιδίων αργύρου (a) μη ακτινοβολημένων και ακτινοβολημένων με πυκνότητα ενέργειας (b) 65 mJ/cm^2 , (c) 85 mJ/cm^2 , (d) 115 mJ/cm^2 .

Όπως φαίνεται και από τις εικόνες 5.12(a-d) τα νανοσωματίδια από διακριτά στην περίπτωση του μη ακτινοβολημένου δείγματος αρχίζουν να τήκονται και να συνενώνονται στην περίπτωση της ακτινοβολήσης με 65 mJ/cm^2 , ενώ η χρονική απόσταση εμφάνισης του αρνητικού λοβού εντοπίζεται στα $200 \mu\text{s}$ και η ηλεκτρική αντίσταση είναι της τάξης των 250Ω . Αντίστοιχα, με την αύξηση της ακτινοβολήσης στα 85 και 115 mJ/cm^2 (εικόνες 5.12(c) και (d)) το χρονικό διάστημα μειώνεται στα 60 και $46 \mu\text{s}$ και η ηλεκτρική αντίσταση στα 50 και 56Ω , αντίστοιχα. Σε αυτές τις δύο περιπτώσεις, όπως παρατηρείται και από τις εικόνες SEM,

ξεκινά ο σχηματισμός ενός δικτύου από συσσωματώματα τηγμένων νανοσωματιδίων τα οποία συνεισφέρουν στην αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του δείγματος.

Στο παρελθόν, διάφορες μελέτες έχουν παρουσιασθεί χρησιμοποιώντας την αρχή της φωτοθερμικής εκτροπής της δέσμης για εφαρμογές αποδόμησης πολυμερών και υπεραγωγών [Sell et al. 1991, Sell et al. 1989], μετατροπή ενέργειας κατά την αποδόμηση μετάλλων σε συνθήκες ατμόσφαιρας [Diaci et al. 1994], για το χαρακτηρισμό υπερηχητικών κυμάτων [Petronsek et al. 2005] και το μηχανισμό σχηματισμού του πλάσματος [Muniz et al. 2003], καθώς και για τη μελέτη της κινητικής και των ταλαντώσεων που αναπτύσσονται σε θύλακες πίεσης αερίων [Petronsek et al. 2007]. Πιο πρόσφατα, στη μετρολογία της πυροσυσσωμάτωσης μεταλλικών μελανιών νανοσωματιδίων αναφέρθηκε η χρήση τη ανακλώμενης δέσμης αντί της φωτοθερμικής εκτροπής για τον χαρακτηρισμό και καθορισμό των βέλτιστων συνθηκών κατά την ακτινοβολήση [Zenou et al. 2014].

Βιβλιογραφία

Ali M., Pages E., Ducom A., Fontaine A., Guillemot F. Controlling laser-induced jet formation for bioprinting mesenchymal stem cells with high viability and high resolution. *Biofabrication* 6, 045001 (2014).

Boutopoulos C., Papageorgiou D. P., Zergioti I., Papathanasiou A. G. Sticking of droplets on slippery superhydrophobic surfaces by laser induced forward transfer. *Appl. Phys. Lett.* 103(2), 024104 (2013).

Delrot P., Modestino M. A., Gallaire F., Psaltis D., Moser C. Inkjet Printing of Viscous Monodisperse Microdroplets by Laser-Induced Flow Focusing. *Phys. Rev. Appl.* 6, 024003 (2016).

Derby B., Inkjet printing of functional and structural materials: Fluid property requirements, feature stability and resolution. *Annu. Rev. Mater. Res.* 40, 395 (2010).

Diaci J., Mozina J. *J. Phys. IV* 4 737-740 (1994).

He Q., Yan G. Liu Y. Experimental investigation of surface tension of water-based graphene oxide nanofluids. *Proc. Of the Asian Conference on Thermal Sciences*, ACTS-P00495 (2017).

Hoath S. D. *Fundamentals of Inkjet Printing: The science of inkjet and droplets*. Wiley-VCH (2016).

Konios D., Stylianakis M. M., Stratakis E., Kymakis E. Dispersion behavior of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Journal of Colloid and Interface Science* 430, 108-112 (2014).

Korson L., Drost-Hansen W., Millero F. J. Viscosity of water at various temperatures. *Journal of Physical Chemistry* 73(1), 34-39 (1969).

Matthias E., Siegel J., Petzoldt S., Reichling M., Skurk H., Kading O., Neske E. In-situ investigation of laser ablation of thin films. *Thin Sol. Films* 254, 139-146 (1995).

Petkovsek R., Gregorcic P. and Mozina J. A beam-deflection probe as a method for optodynamic measurements of cavitation bubble oscillations. *Meas. Sci. Technol.* 18, 2972–2978 (2007).

Petkovsek R., Mozina J. and Mocnik G. Optodynamic characterization of shock waves after laser-induced breakdown in water. *Opt. Express* 13, 4107–4112 (2005).

Sell J. A., Heffelfinger D. M., Ventzek P. L. G., Gilgenbach R. M. Photoacoustic and photothermal beam deflection as a probe of laser ablation of materials, *J. Appl. Phys.* 69 (3) 1330-1336 (1991).

Sell J. A., Heffelfinger D. M., Ventzek P., Gilgenbach R. M. Laser beam deflection as a probe of laser ablation of materials, *Appl. Phys. Lett.* 55 (23) 2435-2437 (1989).

Villagran-Muniz M., Sobral H. and Navarro-Gonzalez R. Shock and thermal wave study of laser-induced plasmas in air by the probe beam deflection technique. *Meas. Sci. Technol.* 14, 614–618 (2003).

Visser W., Pohl R., Sun C., Romer G.-W., Huis in 't Veld B., Lohse D. Toward 3D Printing of pure metals by Laser-Induced Forward Transfer. *Advanced Materials* (2015(a)). DOI:10.1002/adma.201501058.

Visser C. W., Frommhold P. E., Wildeman S., Mettin R., Lohse D., Sun C. Dynamics of high-speed micro-drop impact: numerical simulations and experiments at frame-to-frame times below 100 ns. *Soft Matter* 11, 1708-1722 (2015(b)).

Zenou M., Ermak O., Saar A. and Kotler Z. Laser sintering of copper nanoparticles. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47(2), 25501-25511 (2014).

Κεφάλαιο 6

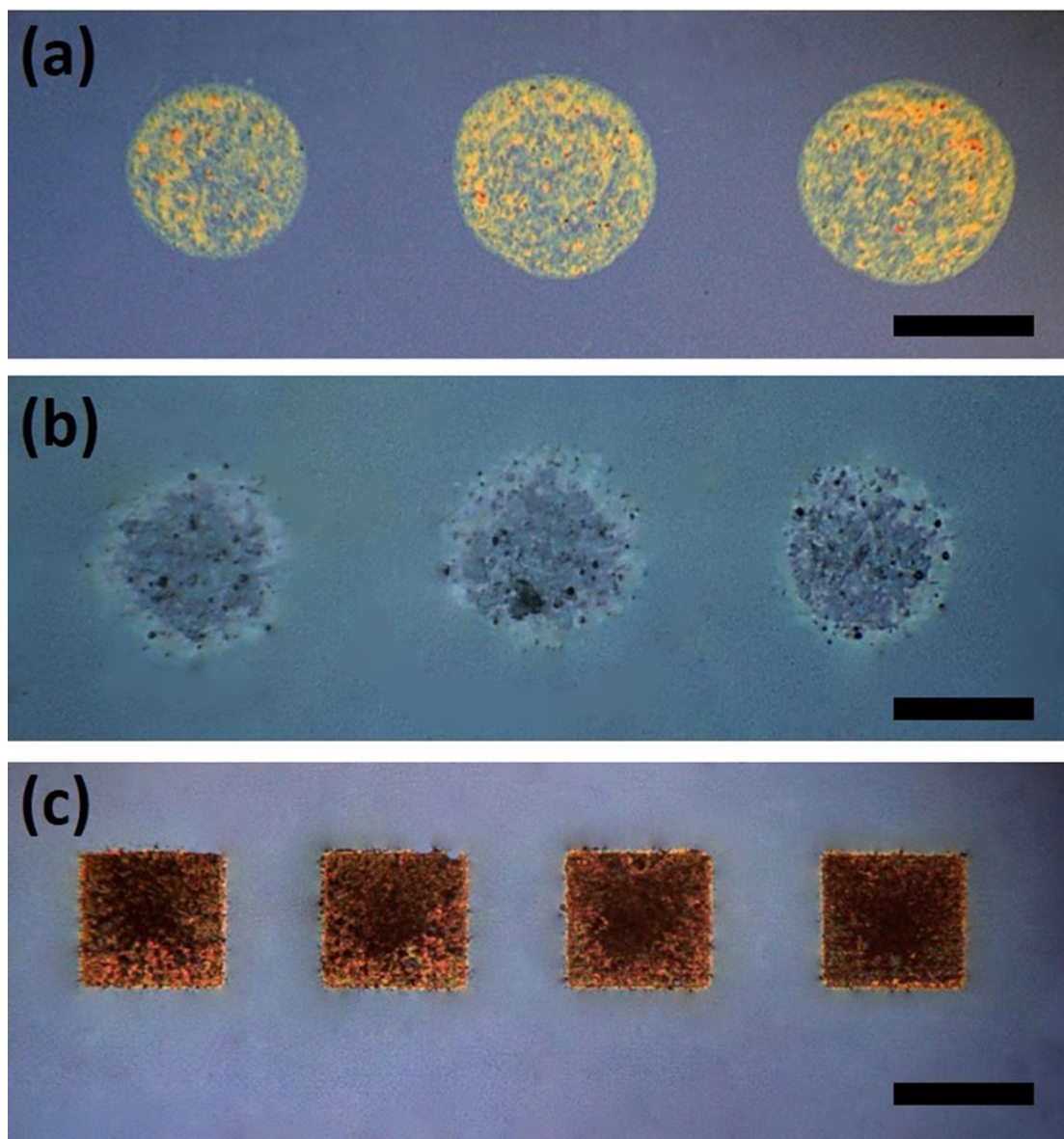
Εφαρμογή της τεχνικής LIFT για την εκτύπωση οξειδίου του γραφενίου και μελέτη αναγωγικών μεθόδων

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται αρχικά η μελέτη εκτύπωσης του οξειδίου του γραφενίου. Ακολούθως, αναλύονται οι δύο αναγωγικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν, ήτοι, η θερμική και η αναγωγή μέσω ακτινοβόλησης με σκοπό τη λήψη ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου επικεντρώνοντας στην εφαρμογή των χημικών αισθητήρων αντίστασης και τη σύγκριση της λειτουργίας τους.

6.1 Εκτύπωση οξειδίου του γραφενίου σε συμβατικά και πολυμερικά υποστρώματα

Στην εργασία αυτή, ένα από τα υλικά που μελετήθηκαν ήταν το οξείδιο του γραφενίου το οποίο ήταν εμπορικά διαθέσιμο από την εταιρία Graphenea και αποτελείτο από μονοστρωματικά φύλλα οξειδίου του γραφενίου διεσπαρμένα εντός υδατικής φάσης σε συγκέντρωση 4 mg/ml. Αρχικά πραγματοποιήθηκε μελέτη της εκτύπωσης του υλικού τόσο σε συμβατικά υποστρώματα Si/SiO₂ όσο και σε εύκαμπτα πολυμερικά υποστρώματα όπως το πολυϊμίδιο. Η εκτύπωση περιελάμβανε την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών και έλαβε χώρα σε υγρή αλλά και στερεά φάση. Για τα πειράματα υγρής φάσης η προετοιμασία του υποστρώματος δότη (quartz/Ti, πάχος υμενίου τιτανίου 40 nm) πραγματοποιήθηκε με τη χρήση λεπίδας, όπου αρχικά στάχθηκαν 5 ml του διαλύματος και ακολούθως η λεπίδα που τέθηκε σε ύψος 10 μm χρησιμοποιήθηκε για τη δημιουργία ενός ομοιόμορφου λεπτού υμενίου. Για τα υποστρώματα δότες στερεάς φάσης χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της εναπόθεσης δια της περιστροφής, όπου συνοπτικά μία μικροποσότητα του υλικού στάχθηκε στο υπόστρωμα δότη (quartz) και στη συνέχεια μέσω περιστροφής για 1 λεπτό στις 1500 στροφές/λεπτό λήφθηκε ένα υμένιο οξειδίου του γραφενίου το οποίο τοποθετήθηκε σε

φούρνο στους 60 °C για 30 λεπτά ώστε να απομακρυνθεί ο παραμένον διαλύτης. Το πάχος του υμενίου που παρελήφθη μετρήθηκε στα 400 nm, όπως προέκυψε από μετρήσεις οπτικής προφίλομετρίας.



Εικόνα 6.1 Φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου διαλύματος οξειδίου του γραφενίου (a) εκτύπωση υγρής φάσης σε Si/SiO₂, (b) εκτύπωση υγρής φάσης σε πολυϊμίδιο, (c) εκτύπωση στερεάς φάσης σε Si/SiO₂. Η κλίμακα σε όλες τις εικόνες αντιστοιχεί σε 200 μm.

Στην εικόνα 6.1(a), παρατηρούμε την εκτύπωση του διαλύματος σε υπόστρωμα Si/SiO₂ με πυκνότητες ενέργειας 150, 200 και 250 mJ/cm² από αριστερά προς τα δεξιά με απόσταση υποστρωμάτων δότη-αποδέκτη στα 150 μm. Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε μέσω της χρήσης πηγής λέιζερ που λειτουργούσε στα 266 nm με διάρκεια παλμού ns. Η εικόνα 6.1(b) αντιστοιχεί στην εκτύπωση του διαλύματος οξειδίου του γραφενίου σε υπόστρωμα

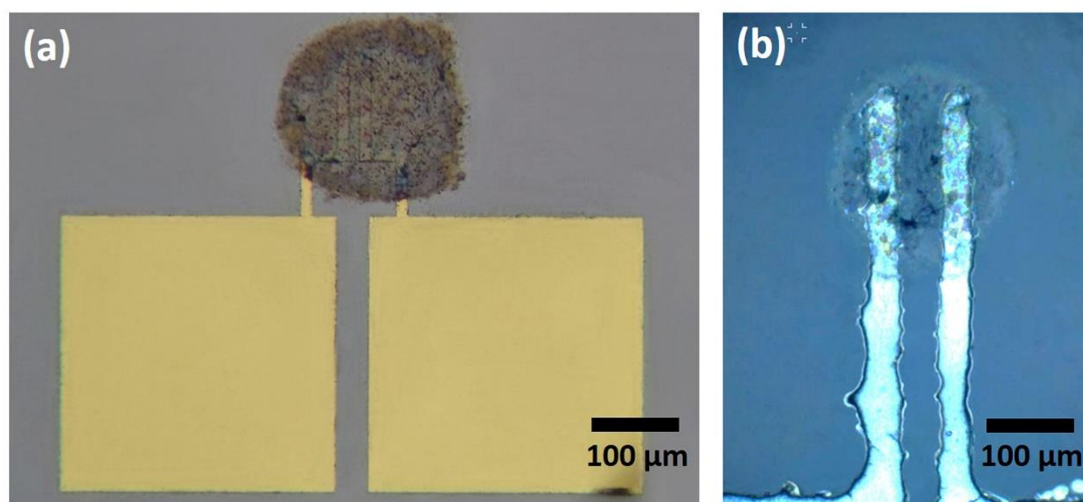
πολυϊμιδίου με πυκνότητα ενέργειας 200 mJ/cm^2 και απόσταση υποστρωμάτων στα $150 \text{ }\mu\text{m}$. Σε αυτή την περίπτωση, η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ενός Nd:YAG λέιζερ που λειτουργούσε στα 532 nm με διάρκεια παλμού ns . Η εικόνα 6.1(c) αντιστοιχεί στην εκτύπωση σε στερεά φάση του υλικού σε υπόστρωμα διοξειδίου του πυριτίου με πυκνότητα ενέργειας 100 mJ/cm^2 με τη χρήση λέιζερ που λειτουργούσε στα 532 nm με διάρκεια παλμού μs . Στη μελέτη που πραγματοποιήθηκε για τα πειράματα υγρής φάσης, τόσο στο υπόστρωμα διοξειδίου του πυριτίου όσο και στο πολυϊμίδιο, το εύρος πυκνοτήτων ενέργειας που χρησιμοποιήθηκε ήταν μεταξύ $140\text{-}500 \text{ mJ/cm}^2$. Προέκυψαν, τρεις περιοχές εκτύπωσης οι οποίες διακρίνονται στις εξής: i) κατώφλι πυκνότητας ενέργειας κάτω από το οποίο δεν προκύπτει εκτύπωση (sub-threshold regime), και το όριο αυτό μετρήθηκε στα 140 mJ/cm^2 , ii) Περιοχή ομοιογενούς εκτύπωσης απουσία περιφερειακών σταγονιδίων μεταξύ $150\text{-}400 \text{ mJ/cm}^2$ και iii) Περιοχή ανομοιογενούς εκτύπωσης με πληθώρα περιφερειακών σταγονιδίων για $> 400 \text{ mJ/cm}^2$. Αντίθετα, στην περίπτωση εκτύπωσης σε στερεά φάση, το εύρος πυκνοτήτων ενέργειας είναι σημαντικά χαμηλότερο και συγκεκριμένα μεταξύ $70\text{-}200 \text{ mJ/cm}^2$ ενώ η απόσταση των δύο υποστρωμάτων ορίστηκε στα $10 \text{ }\mu\text{m}$. Στην εκτύπωση στερεάς φάσης η απόσταση των υποστρωμάτων δότη και αποδέκτη είναι μικρότερη από ότι στην εκτύπωση υγρής φάσης καθώς για μεγαλύτερες αποστάσεις το υπό εκτύπωση υλικό καταστρέφεται κατά την πρόσκρουση στην επιφάνεια του υποστρώματος του αποδέκτη. Επιλέον, χρησιμοποιήθηκε περιστροφική αντλία κενού η οποία δύναται να παράξει χαμηλό κενό μερικών δεκάδων mbar , αφενός για να συγκρατεί το υπόστρωμα δότη σε παράλληλη προκαθορισμένη θέση ως προς το υπόστρωμα αποδέκτη και αφετέρου διότι σύμφωνα με την εργασία των Fardel et al. [Fardel et al. 2010] η ύπαρξη κενού κατά την εκτύπωση σε στερεά φάση εξαλείφει την πιθανότητα ανάπτυξης του ωστικού κύματος, που υπό συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης αναπτύσσεται. Το ωστικό κύμα ευθύνεται συχνά για τη μηχανική αποδόμηση του οδεύοντος υλικού, καθώς μετά την πρόσκρουση του παλμού στο υπόστρωμα δότη το ωστικό κύμα που κινείται με την ταχύτητα του ήχου προπορεύεται του υλικού υπό εκτύπωση, ανακλάται από το υπόστρωμα αποδέκτη και επιστρέφοντας συγκρούεται με το υλικό οδηγώντας στην αστοχία του.

Μέσω της μελέτης της εκτύπωσης του οξειδίου του γραφενίου τόσο σε στερεά όσο και σε υγρή φάση και για πάχη εκτυπωμένων υλικών 70 και 400 nm προέκυψε ότι πολυστρωματικές δομές του υλικού δύναται να εκτυπωθούν σε συμβατικά και πολυμερικά υποστρώματα. Οι πολυστρωματικές δομές οξειδίου του γραφενίου και ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (όπως θα περιγραφεί στην επόμενη παράγραφο), προσελκύουν το ερευνητικό ενδιαφέρον

σε εφαρμογές αισθητήρων όσο και σε εφαρμογές όπου απαιτούνται καλές ιδιότητες φραγμού για παράδειγμα σε συστήματα που απαιτείται αντοχή στη διάβρωση κ.α.

6.2 Θερμική αναγωγή οξειδίου του γραφενίου και χαρακτηρισμός

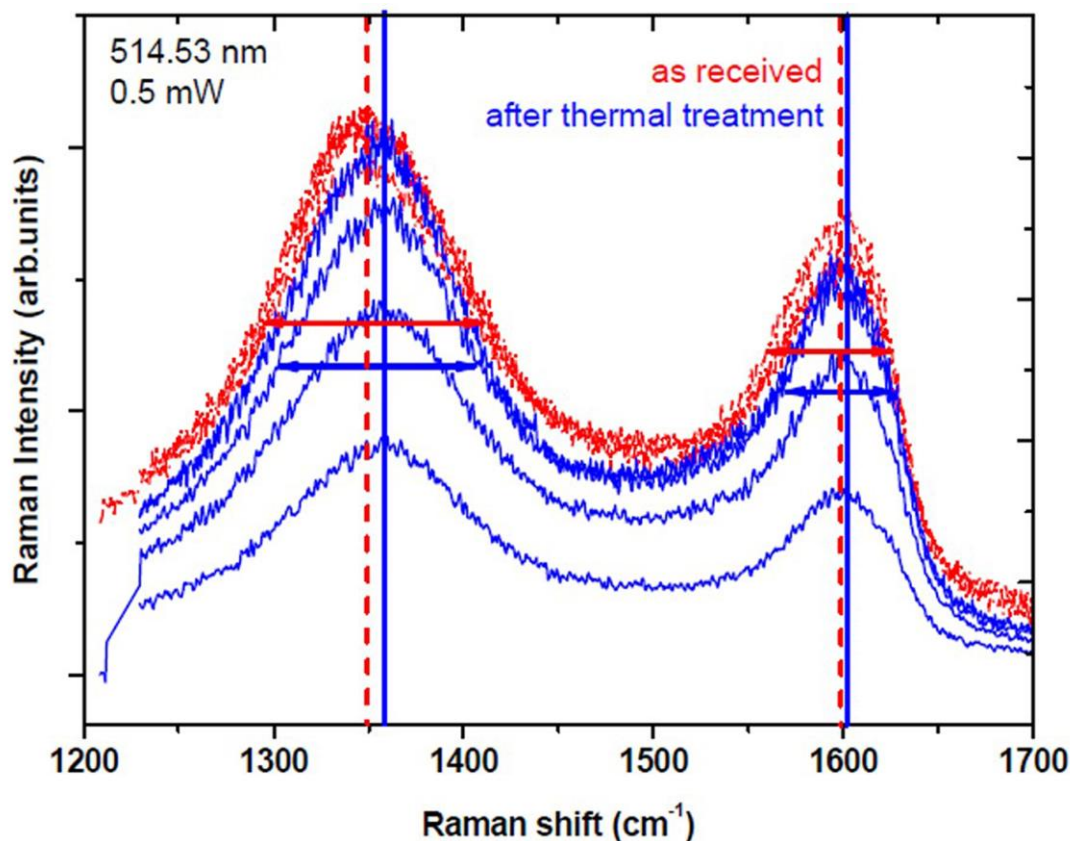
Η πρώτη μέθοδος αναγωγής των εκτυπωμένων δομών οξειδίου του γραφενίου που εφαρμόστηκε ήταν η θερμική. Σύμφωνα με αυτή την προσέγγιση, κάθε δείγμα μετά από την εκτύπωση τοποθετούνταν σε φούρνο ο οποίος βρισκόταν σε θερμοκρασία 300 °C για 1 ώρα σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης. Στόχος της αναγωγής ήταν η απομάκρυνση των ομάδων οξυγόνου κυρίως από την επιφάνεια των φύλλων οξειδίου του γραφενίου και η αποκατάσταση του sp^2 υβριδισμένου ανθρακικού δικτύου. Στην εικόνα 6.2 που ακολουθεί, φαίνονται οι εκτυπωμένες δομές οξειδίου του γραφενίου μετά την αναγωγή σε ζεύγη ηλεκτρικών επαφών χρυσού και αργύρου. Κάθε μία από τις δύο εικόνες αντιστοιχεί και σε μία διαφορετική διάταξη χημικού αισθητήρα αντίστασης, η λειτουργία των οποίων θα αναλυθεί διεξοδικά σε επόμενη παράγραφο αυτού του κεφαλαίου.



Εικόνα 6.2 Φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου σταγόνων ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου εκτυπωμένων σε (a) ηλεκτρόδια χρυσού και (b) ηλεκτρόδια αργύρου.

Η αρχική παρατήρηση που μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω της οπτικής μικροσκοπίας είναι η αλλαγή χρώματος του εκτυπωμένου υλικού κατά τη μετάβασή του από οξείδιο του γραφενίου σε ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου. Η χρωματική αλλαγή οφείλεται στην απομάκρυνση των ομάδων υδροξυλίου και των εποξειδίων που καλύπτουν την επιφάνεια του οξειδίου του γραφενίου. Ακολούθως, για να διερευνηθεί το επίπεδο της αναγωγής που έλαβε χώρα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις φασματοσκοπίας Raman με τη χρήση λέιζερ ιόντων αργού που λειτουργούσε σε μήκος κύματος 514.53 nm. Η μελέτη αυτή βασίστηκε κυρίως στη μεταβολή του λόγου των ολοκληρωμένων εντάσεων των κορυφών D και G ο

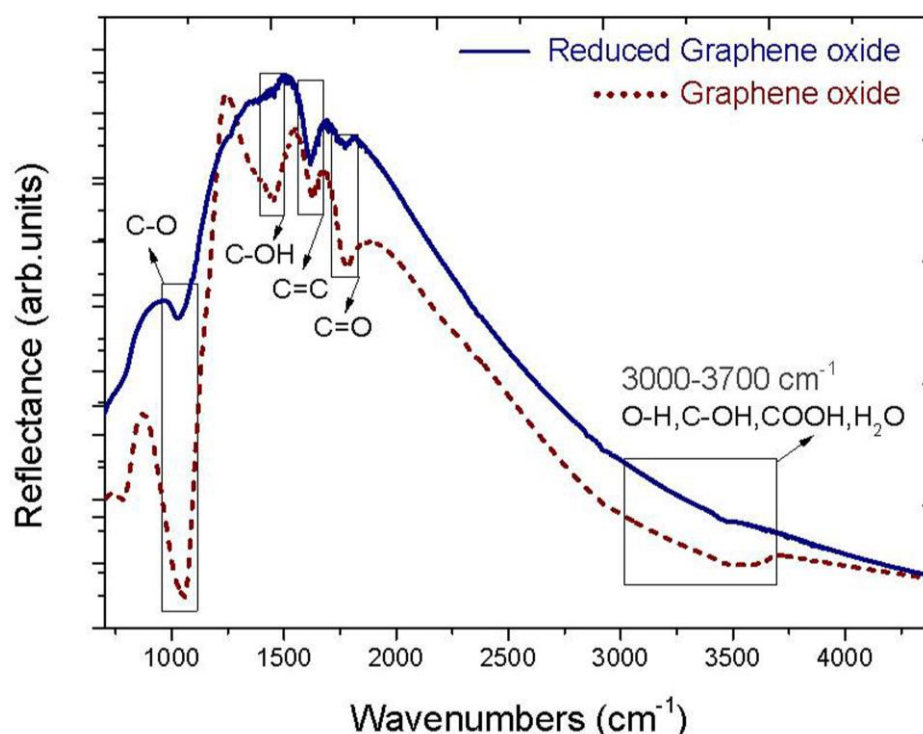
οποίος αποτελεί και ένα μέτρο εκτίμησης του επιπέδου των ατελειών και της κρυσταλλικότητας στο δείγμα [Ferrari et al. 2006]. Στην εικόνα 6.3 που ακολουθεί παρουσιάζεται ένα συγκριτικό φάσμα μεταξύ εκτυπωμένου οξειδίου του γραφενίου πριν (as received) και μετά (after thermal treatment) την θερμική αναγωγή στην περιοχή 1200-1700 cm^{-1} .



Εικόνα 6.3 Συγκριτικό φάσμα Raman μεταξύ του οξειδίου του γραφενίου και του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου.

Όπως παρατηρείται και στην εικόνα 8.3, το πλάτος στο μισό του ύψους (FWHM) των κορυφών D και G παρουσιάζει μία ελαφριά μείωση μετά την αναγωγή κατά 3% και 6% αντίστοιχα. Επιπλέον, χρησιμοποιώντας τον τύπο $L_a \text{ (nm)} = (2.4 \times 10^{-10}) \lambda_i^4 (I_D/I_G)^{-1}$, όπου λ_i το μήκος κύματος σε nm και I_D και I_G οι ολοκληρωμένες εντάσεις των κορυφών αντίστοιχα, είναι δυνατός ο υπολογισμός του μέσου μεγέθους των σωματιδίων ή η απόσταση μεταξύ των γειτονικών ατελειών [Sokolov et al. 2010, Cancado et al. 2006]. Στην περίπτωση της θερμικής αναγωγής η μεταβολή του μεγέθους L_a από 3.40 σε 3.44 nm είναι τόσο μικρή που θεωρείται στα πλαίσια του στατιστικού σφάλματος και επομένως δεν παρατηρήθηκε μεταβολή του σε σχέση με τον μη ανηγμένο υλικό, υποδεικνύοντας ενδεχομένως την υψηλή πυκνότητα ατελειών που παραμένει ακόμα και μετά το πέρας της αναγωγής.

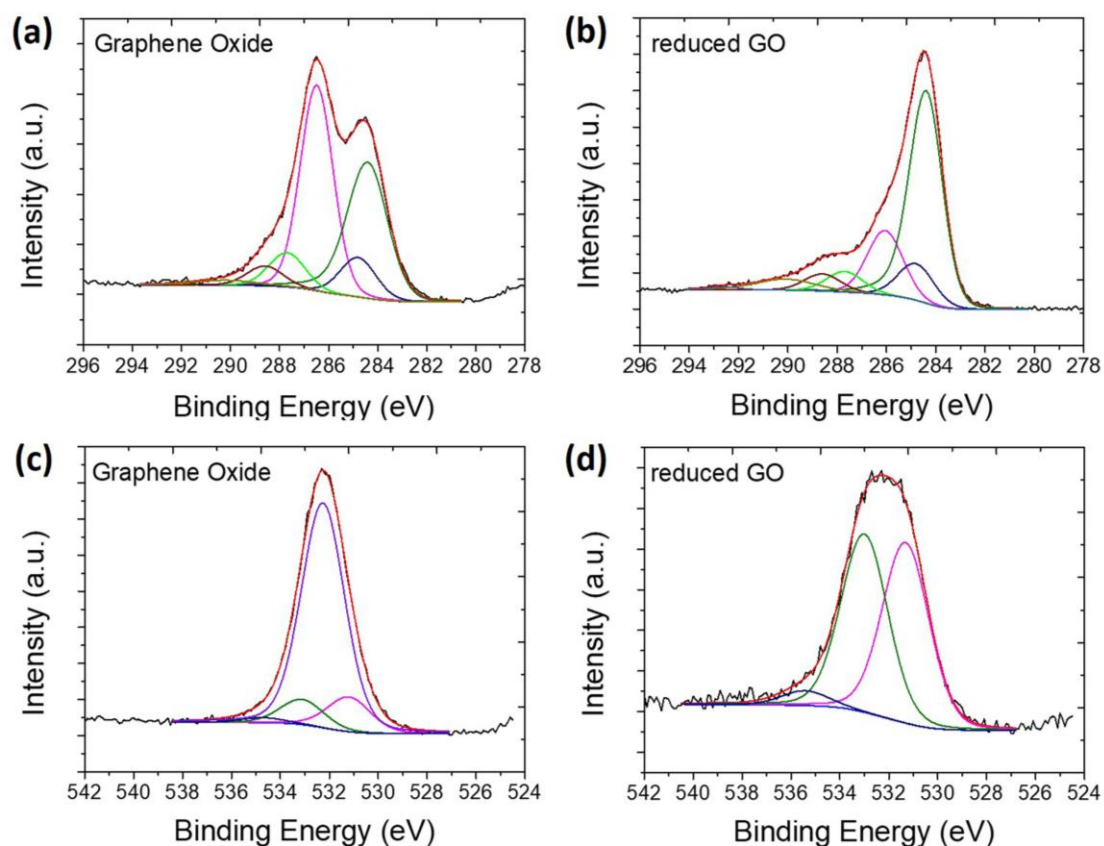
Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις φασματοσκοπίας υπερόθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR) η οποία είναι μία τεχνική που δύναται να ταυτοποιήσει τις ομάδες υδροξυλίου και εποξειδίου που απομακρύνθηκαν μετά την αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου. Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκαν δύο δείγματα τα οποία εκτυπώθηκαν μέσω της τεχνικής LIFT σε γυαλί και στη συνέχεια το ένα εκ των δύο ανήχθηθε θερμικώς σύμφωνα με τη μέθοδο που προαναφέρθηκε. Η μέτρηση εστιάσθηκε στην φασματική περιοχή $700\text{-}4400\text{ cm}^{-1}$ καθώς οι πιο σημαντικές κορυφές των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου εμφανίζονται σε αυτό το φασματικό εύρος. Στην εικόνα 6.4, παρατηρείται ένα συγκριτικό φάσμα των δύο δειγμάτων.



Εικόνα 6.4 Συγκριτικό φάσμα μετρήσεων φασματοσκοπίας υπερόθρου μετασχηματισμού Fourier των δειγμάτων οξειδίου του γραφενίου (στικτή γραμμή) και θερμικώς ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (συμπαγής γραμμή).

Στην περιοχή των χαμηλότερων συχνοτήτων ($900\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$), όπως παρατηρούμε στην εικόνα, όπου εντοπίζονται οι C-O, C-OH, C=C και C=O τρόποι ταλάντωσης [Pei et al. 2012], εμφανίζονται μεταβολές στην ένταση των κορυφών μεταξύ του αμιγούς και του ανηγμένου δείγματος. Πιο συγκεκριμένα, η κορυφή στους 1626 cm^{-1} που αποδίδεται στους δεσμούς C=C [Li et al. 2011] παρουσιάζει μία μικρή αύξηση στην περίπτωση του ανηγμένου δείγματος ενώ η κορυφή στους 1040 cm^{-1} που αποδίδεται σε δεσμούς C-O [Cao et al. 2014] εμφανίζει μία

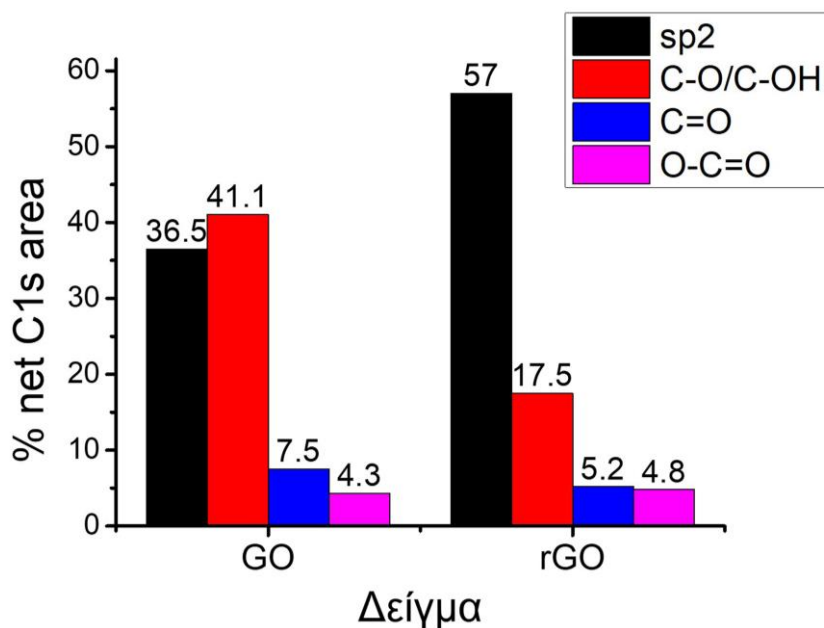
σημαντική μείωση στην ένταση της μετά την αναγωγή, που σημαίνει πως μεγάλος αριθμός των ομάδων οξυγόνου απομακρύνθηκαν από το ανηγμένο δείγμα. Το ποσοστό αυτής της μείωσης θα ποσοτικοποιηθεί στη συνέχεια μέσω της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων Χ μέσω του λόγου C/O. Επιπλέον, για υψηλότερες συχνότητες ($3000-3700\text{ cm}^{-1}$), περιοχή όπου στην περίπτωση του οξειδίου του γραφενίου εμφανίζεται μία πλατιά μπάντα (3550 cm^{-1}) και αποδίδεται σε ομάδες υδροξυλίου, καρβοξυλίου και νερού [Hu et al. 2011], η μπάντα απουσιάζει στο φάσμα του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου, γεγονός που υποδεικνύει τη μερική απομάκρυνση των ομάδων οξυγόνου οι οποίες επηρεάζουν δραματικά τις ηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού. Στοχεύοντας στην επιβεβαίωση των ανωτέρω υποθέσεων, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων Χ, μέσω των οποίων είναι δυνατή η ποσοτικοποιημένη μέτρηση του ποσοστού άνθρακα και οξυγόνου στο δείγμα καθώς και το ποσοστό των sp^2 περιοχών. Η μελέτη των δειγμάτων έγινε με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες Χ (XPS) σε θάλαμο υπερυψηλού κενού. Ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε η γραμμή MgK α (1253.6 eV). Η συλλογή των φωτοηλεκτρονίων έγινε με ημισφαιρικό αναλύτη τύπου Leybold EA-11 υπό σταθερή ενέργεια διέλευσης (pass energy) 100 eV .



Εικόνα 6.5 Η ανάλυση των φασμάτων XPS των κορυφών C1s (a), (b) και O1s (c), (d) των δειγμάτων οξειδίου του γραφενίου και ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου.

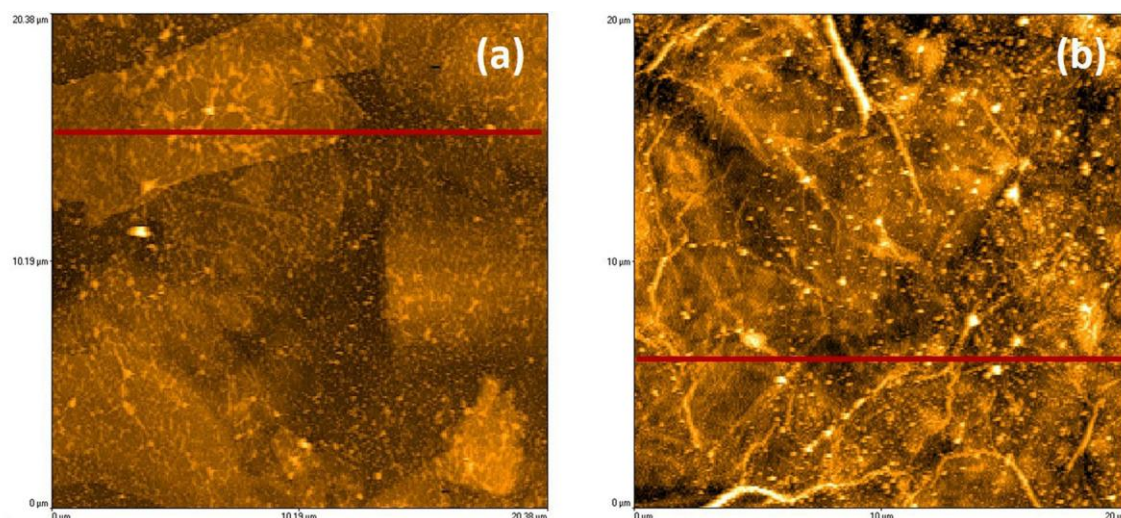
Στην εικόνα 6.5, παρατηρούμε τα φάσματα XPS των κορυφών C1s (a, b) και O1s (c, d) για τα δείγματα οξειδίου του γραφενίου και ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου, αντίστοιχα, όπου και τα δύο αρχικώς εκτυπώθηκαν μέσω της τεχνικής LIFT σε υποστρώματα Si.

Σύμφωνα με την εικόνα 6.5, τα φάσματα των κορυφών XPS C1s και O1s δείχνουν τη συμμετοχή αρκετών χημικών καταστάσεων του άνθρακα με το οξυγόνο σε διάφορες χημικές ομάδες. Η ανάλυση των φασμάτων είναι απαραίτητη ώστε να αναδειχθεί η επίδραση που έχει η θέρμανση στις χημικές αυτές ομάδες. Για την ανάλυση των κορυφών, η κορυφή XPS C1s μπορεί να αναλυθεί σε: 1) C-sp² στα 284.4 eV, 2) CHx-άνθρακας λόγω επιφανειακών προσμίξεων, κυρίως sp³ στα 284.8 eV, 3) C-O/C-OH δεσμοί στα 286.4 eV στο οξείδιο του γραφενίου και 286.1 eV στο θερμικώς ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου, 4) C=O στα 287.7 eV, 5) O-C=O στα 288.6 eV και 5) π-π* δορυφορική κορυφή της 1 στα 290.7 eV. Αντίστοιχα, για το οξυγόνο O1s: 1) C=O/O-C=O στα 531.3 eV, 2) C-O στα 533.2 eV, 3) Μια μικρή συνεισφορά σε υψηλές ενέργειες σύνδεσης στα 534.9 eV και 4) C-OH στα 532.3 eV μόνο στο οξείδιο του γραφενίου. Η ατομική αναλογία C/O υπολογίστηκε από τον λόγο των εντάσεων των κορυφών XPS O1s/ C1s, αφού πρώτα αφαιρέθηκε, η ένταση ενός λεπτού στρώματος επιφανειακού άνθρακα πάχους 0.8 nm, λόγω της έκθεσης των δειγμάτων στην ατμόσφαιρα. Ο ατομικός λόγος C/O υπολογίστηκε στο 1.5 για το οξείδιο του γραφενίου και αυξάνεται στο 3.7 στο ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου, σε συμφωνία με την βιβλιογραφία για παρόμοιες περιπτώσεις θερμικής αναγωγής [Mattevi et al. 2009, Yang et al. 2011]. Στην εικόνα που ακολουθεί, παρουσιάζεται το ποσοστό των διαφόρων στοιχείων που προέκυψαν από την ανάλυση της κορυφής C1s στα δείγματα.



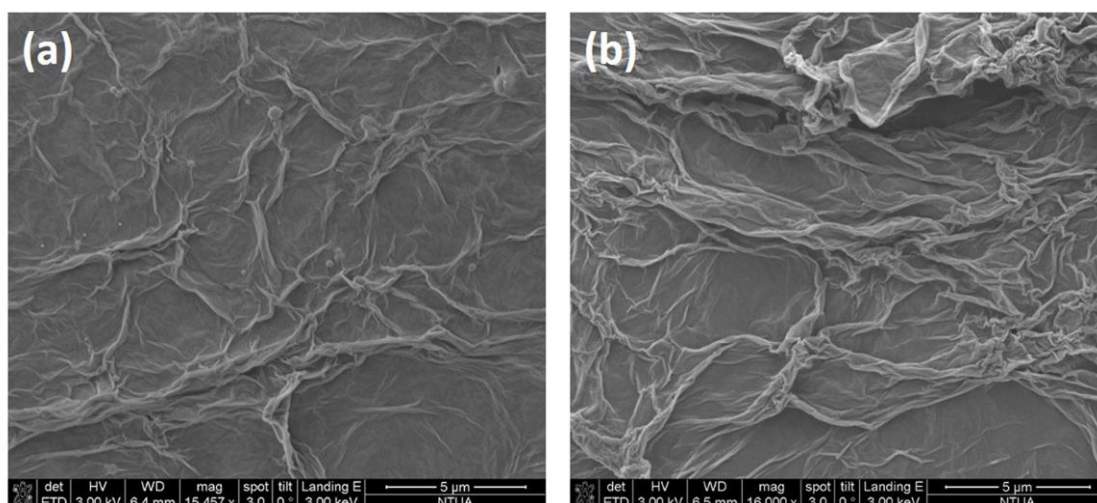
Εικόνα 6.6 Ποσοστό δεσμών C-O/C-OH, C=O, O-C=O και sp² υβριδισμών στα δείγματα οξειδίου του γραφενίου (GO) και ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (rGO).

Σύμφωνα με την εικόνα 6.6, το ποσοστό των sp² αυξάνεται από 36.5% στο 57% μετά τη θερμική αναγωγή με παράλληλη μείωση των C-O/C-OH από 41.1% στο 17.5% επιβεβαιώνοντας τις υποθέσεις που προέκυψαν από τις μετρήσεις φασματοσκοπίας Raman και υπερύθρου και επισημαίνοντας τη μερική απομάκρυνση των ομάδων οξυγόνου αλλά και την αποκατάσταση του sp² υβριδισμένου ανθρακικού δικτύου στην επιφάνεια του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μικροσκοπίας ατομικής δύναμης και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης με σκοπό το μορφολογικό χαρακτηρισμό των εκτυπωμένων δομών οξειδίου του γραφενίου.



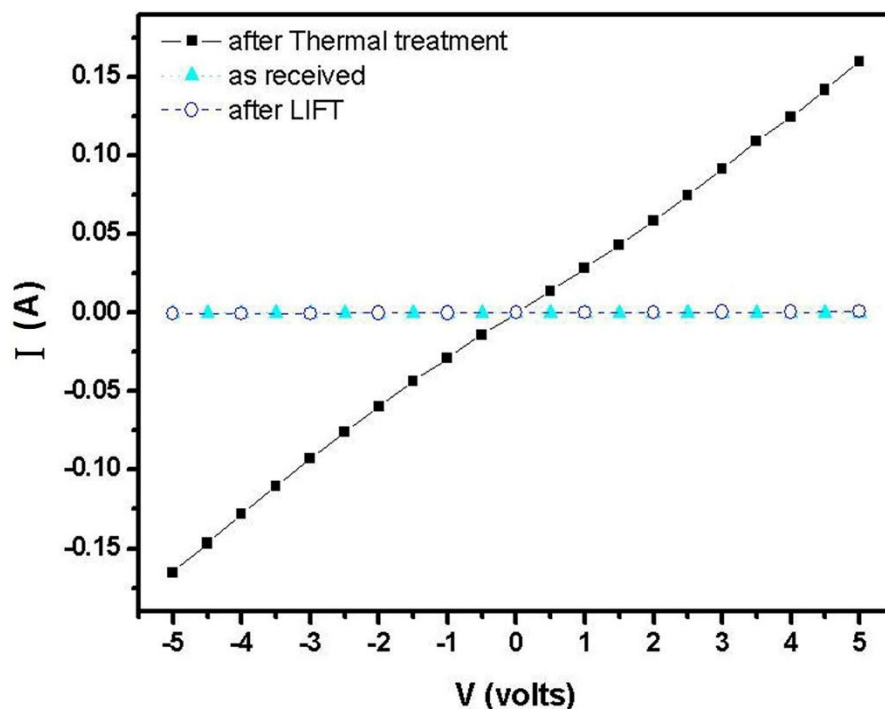
Εικόνα 6.7 Εικόνες μικροσκοπίας ατομικής δύναμης δειγμάτων οξειδίου του γραφενίου (a) και ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (b) εκτυπωμένων με LIFT.

Όπως φαίνεται και στην εικόνα 6.7, μετά τη θερμική αναγωγή η επιφανειακή τραχύτητα του υλικού αυξάνεται σε 32.9 ± 3.5 nm από 20.5 ± 3.4 nm στην περίπτωση του οξειδίου του γραφενίου (μέσο πάχος υμενίων 70 nm κατά μήκος της κόκκινης γραμμής). Η διαφορά αυτή που αποδίδεται στην αναγωγική διαδικασία οφείλεται στον αυξημένο αριθμό παραμορφώσεων στην επιφάνεια του υλικού που προκαλείται από την δημιουργία κενών πλεγματικών θέσεων και τοπολογικών ατελειών. Οι ατέλειες αυτές δημιουργούνται στο ανθρακικό πλέγμα εξαιτίας της ανάπτυξης και της απελευθέρωσης CO₂ κατά τη θέρμανση του υλικού, ενώ η βίαιη εξάτμιση των ενδοπαρεμβαλλόμενων μορίων νερού μεταξύ των φύλλων οξειδίου του γραφενίου, για θερμοκρασίες μεταξύ 140-180 °C, επίσης οδηγεί στην εισαγωγή ατελειών και παραμορφώσεων [Eigler et al. 2012, Huh et al. 2011]. Η αυξημένη παραμόρφωση στο ανθρακικό πλέγμα παρατηρείται επιπλέον και στις εικόνες SEM που φαίνονται στην εικόνα 6.8.



Εικόνα 6.8 Εικόνες SEM οξειδίου του γραφενίου (a) και ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (b) εκτυπωμένων με LIFT.

Οι φωτογραφίες έχουν ληφθεί από περιοχές εντός των εκτυπωμένων δομών όπου είναι εμφανής η αυξημένη αναδίπλωση και παραμόρφωση της επιφάνειας στην περίπτωση του ανηγμένου υλικού. Σύμφωνα με την έρευνα των Schniepp et al. [Schniepp et al. 2006] ο



Εικόνα 6.9 Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά οξειδίου του γραφενίου και ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου μετά από μέτρηση σε ηλεκτρόδια χρυσού.

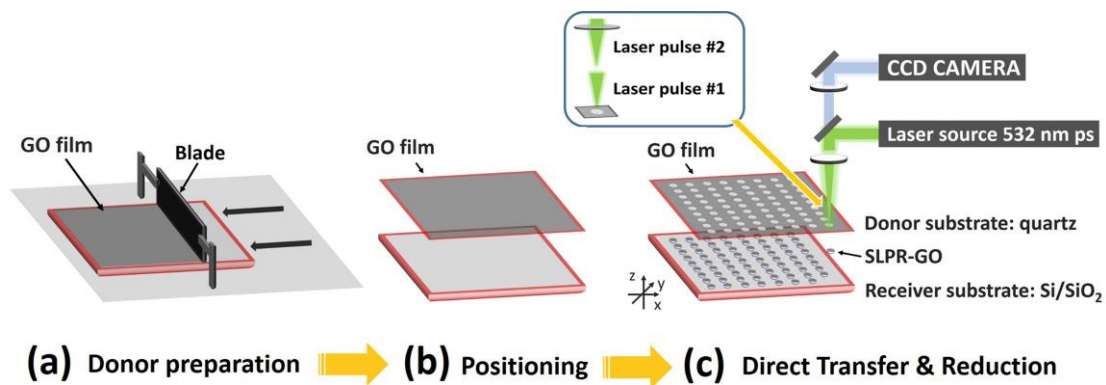
σχηματισμός των κυματισμών μπορεί να αποδοθεί στις ομάδες εποξειδίου που βρίσκονται στην επιφάνεια του οξειδίου του γραφενίου και οι οποίες έχουν την τάση να σχηματίζουν δομές σε μορφή αλυσίδας στη γραφιτική επιφάνεια οδηγώντας στην ανάπτυξη ατελειών που κατανέμονται κατά μήκος των κυματισμών μετά το πέρας της θερμικής αναγωγής.

Οι δομικές και μορφολογικές μεταβολές που προέκυψαν μετά την αναγωγή των εκτυπωμένων δομών αποτυπώθηκε και στα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά τους, όπως φαίνεται και στην εικόνα 6.9. Το οξείδιο του γραφενίου αποτελεί ένα διηλεκτρικό υλικό με ηλεκτρική αντίσταση της τάξης των GΩ, εξαιτίας της ύπαρξης πληθώρας λειτουργικών ομάδων οξυγόνου στην επιφάνεια του, οι οποίες οδηγούν στην αλλοίωση της σύζευξης των π ηλεκτρονίων, στην οποία οφείλεται και η πολύ υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα του γραφενίου. Παρόμοια ηλεκτρικά χαρακτηριστικά παρατηρούνται και στην περίπτωση του εκτυπωμένου με LIFT οξειδίου του γραφενίου, ενώ αντίθετα στην περίπτωση του θερμικώς ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου η ηλεκτρική αντίσταση μειώνεται σημαντικά στα 30 kΩ,

που μεταφράζεται σε τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας στο εύρος μεταξύ 120-240 S/m για το σύνολο των δειγμάτων που μελετήθηκαν.

6.3 Αναγωγή οξειδίου του γραφενίου μέσω ακτινοβολήσης και χαρακτηρισμός

Η συνέχεια της μελέτης της αναγωγής του οξειδίου του γραφενίου πραγματοποιήθηκε μέσω της ακτινοβολήσης των εκτυπωμένων δομών. Στο πλαίσιο των πειραμάτων αυτών επετεύχθη η ταυτόχρονη εκτύπωση αλλά και αναγωγή των δομών οξειδίου του γραφενίου με τη χρήση δύο παλμών, όπως θα αναλυθεί και στη συνέχεια. Στην εικόνα 6.10 που ακολουθεί αναπαρίστανται σχηματικά τα βήματα τις διαδικασίας από την προετοιμασία του υποστρώματος δότη, έως και την ακτινοβολήση του δείγματος.

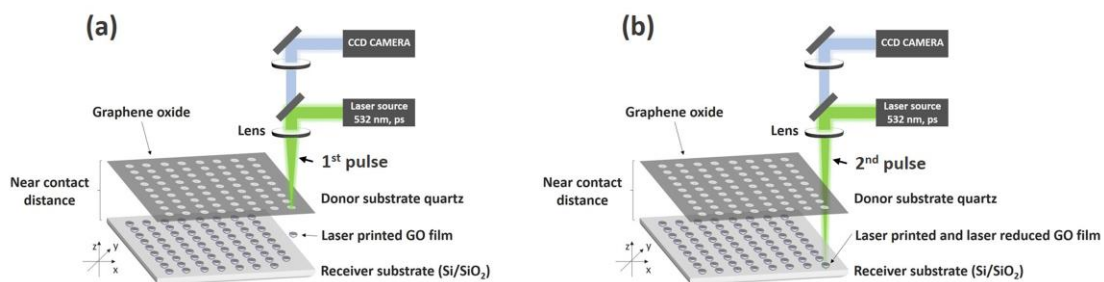


Εικόνα 6.10 Βήματα διαδικασίας εκτύπωσης και αναγωγής μέσω ακτινοβολήσης δομών οξειδίου του γραφενίου: (a) προετοιμασία υποστρώματος δότη, (b) ευθυγράμμιση υποστρωμάτων, (c) ακτινοβολήση δείγματος.

Η ακτινοβολήση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ενός Nd:YAG λέιζερ που λειτουργούσε στα 532 nm με διάρκεια παλμού ps, ενώ η ακτίνα της δέσμης στην εστία (beam waist) του συγκλίνοντος αντικειμενικού φακού που χρησιμοποιήθηκε, εστιακής απόστασης 50 mm, μετρήθηκε στα 4.2 μm. Η τελική διάμετρος του spot που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα που θα περιγραφούν επιλέχθηκε να είναι 20 μm και παρήχθη ύστερα από απεστίαση κατά τον z άξονα. Η προετοιμασία του υποστρώματος δότη περιελάμβανε την επίστρωση ενός λεπτού υμενίου από το διάλυμα οξειδίου (υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 4 mg/ml) του γραφενίου με τη χρήση λεπίδας, ενώ το επικαλυμμένο υπόστρωμα τοποθετήθηκε στο φούρνο στους 60 °C για 30 λεπτά με σκοπό την απομάκρυνση του εναπομείναντος διαλυτη. Το υπόστρωμα δότης αποτελείτο από ένα διαφανές δισκίο χαλαζία επικαλυμμένο με το διάλυμα του οξειδίου του γραφενίου, απουσία ενδιάμεσου απορροφητικού στρώματος, καθώς στόχος ήταν η απευθείας απορρόφηση της ακτινοβολίας από το υλικό και η επικείμενη αναγωγή του. Οι συνθήκες που μελετήθηκαν αρχικά αφορούσαν στην πυκνότητα

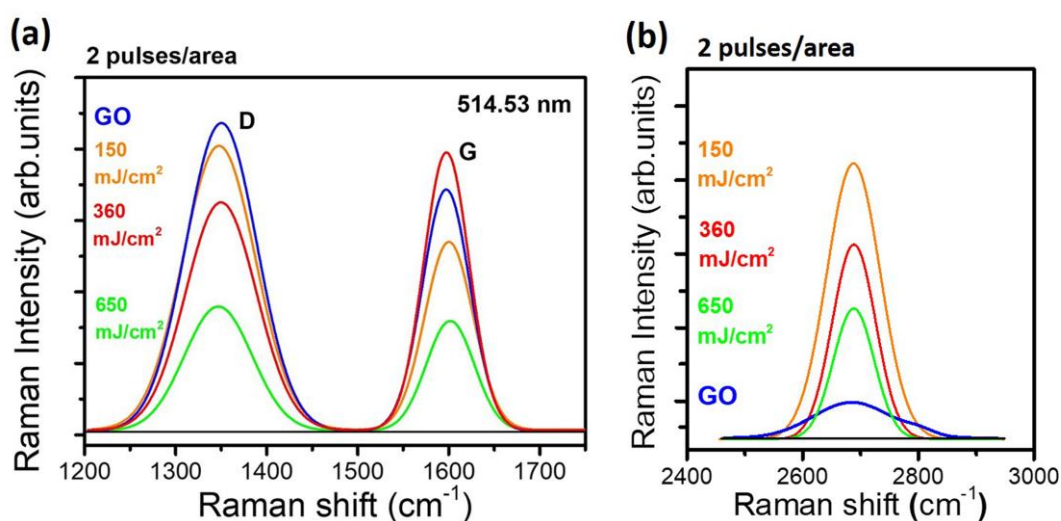
ενέργειας η οποία κυμάνθηκε μεταξύ $150\text{-}650\text{ mJ/cm}^2$, και επιπλέον μελετήθηκε και η επίδραση του αριθμού των παλμών στο υλικό που τελικώς εκτυπώθηκε στο υπόστρωμα αποδέκτη. Το υπόστρωμα αποδέκτης που επιλέχθηκε στα συγκεκριμένα πειράματα ήταν Si/SiO_2 . Τα δύο υποστρώματα τοποθετήθηκαν σε απόσταση $10\text{ }\mu\text{m}$ μεταξύ τους ενώ η διαδικασία έλαβε χώρα σε ειδικά σχεδιασμένο κελί το οποίο είχε τη δυνατότητα παραγωγής κενού της τάξης των 50 mbar .

Αρχικά, κρατώντας σταθερή την πυκνότητα ενέργειας (360 mJ/cm^2) και μεταβάλλοντας τον αριθμό των παλμών που ακτινοβολούσαν το υπόστρωμα δότη παρατηρήθηκε μέσω οπτικής μικροσκοπίας και ηλεκτρικού χαρακτηρισμού πως η χρήση ενός παλμού οδηγούσε στην μερική εκτύπωση της δομής επιτυγχάνοντας χαμηλού επιπέδου αναγωγή με ηλεκτρική αντίσταση $139\text{ k}\Omega$. Αντίθετα, για περισσότερους από 3 παλμούς παρατηρήθηκε σημαντική παραμόρφωση των δομών που μεταφέρθηκαν και σε αυτή την περίπτωση η ηλεκτρική αντίσταση υπερέβη τα $400\text{ k}\Omega$. Τα βέλτιστα αποτελέσματα ελήφθησαν για 2 παλμούς, όπου η εκτύπωση χαρακτηρίστηκε από σαφώς ορισμένες δομές που διατηρούσαν το σχήμα της κυκλικής μάσκας που χρησιμοποιήθηκε και η ηλεκτρική αγωγιμότητα μετρήθηκε στα 200 S/m (με ηλεκτρική αντίσταση $< 20\text{ k}\Omega$). Ο μηχανισμός της σειριακής εκτύπωσης και αναγωγής του οξειδίου του γραφενίου μπορεί να περιγραφεί με τον εξής τρόπο: καθώς ο πρώτος παλμός ακτινοβολεί τη διεπιφάνεια μεταξύ του διαφανούς υποστρώματος δότη και του λεπτού υμενίου οξειδίου του γραφενίου, θερμικώς προκαλούμενες τάσεις αναπτύσσονται και οδηγούν στην αποκόλληση του υμενίου προς το υπόστρωμα αποδέκτη. Σε αυτή τη στιγμή η ακτινοβολημένη περιοχή του υμενίου μεταφέρεται στο Si/SiO_2 . Ακολούθως, καθώς προσκρούει ο δεύτερος παλμός διαπερνά το διαφανές υπόστρωμα (όπου πλέον δεν υπάρχει υμένιο) και ακτινοβολεί το ήδη εκτυπωμένο υμένιο οξειδίου του γραφενίου, προκαλώντας την αναγωγή του. Μία σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού φαίνεται στην εικόνα 6.11.



Εικόνα 6.11 Σχηματική αναπαράσταση διαδικασίας εκτύπωσης και αναγωγής οξειδίου του γραφενίου (a) εκτύπωση δομής μετά τον πρώτο παλμό και (b) αναγωγή δομής μετά τον δεύτερο παλμό.

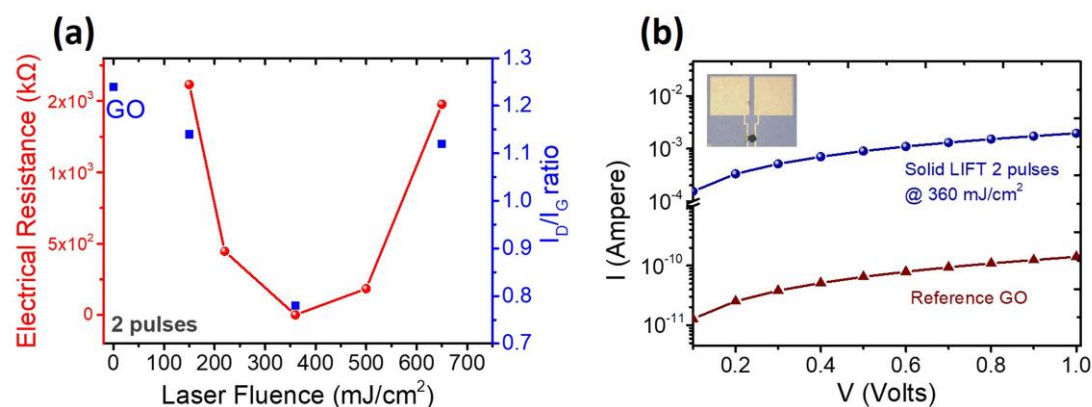
Στοχεύοντας στην καλύτερη κατανόηση του φαινομένου και διατηρώντας τον αριθμό των παλμών σταθερό (2 παλμοί άνα περιοχή), το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε 3 διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας ήτοι, 150, 360 και 650 mJ/cm². Ο χαρακτηρισμός των αποτελεσμάτων έγινε μέσω της φασματοσκοπίας Raman με τη χρήση ενός λέιζερ ιόντων αργού που λειτουργούσε στα 514.53 nm. Για την επεξήγηση των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε, όπως και στην περίπτωση της θερμικής αναγωγής, ο λόγος των ολοκληρωμένων εντάσεων των κορυφών D και G, καθώς και η μεταβολή της έντασης της κορυφής 2D. Στην εικόνα 6.12 αναπαρίστανται γραφικά τα φάσματα Raman του πειράματος σε σύγκριση με το αρχικό υλικό.



Εικόνα 6.12 Συγκριτικό φάσμα Raman δειγμάτων οξειδίου του γραφενίου (μη ακτινοβολημένο) και οξειδίου του γραφενίου ακτινοβολημένου με 2 παλμούς σε πυκνότητες ενέργειας 150, 360 και 650 mJ/cm² στις φασματικές περιοχές (a) 1200-1750 cm⁻¹ και (b) 2400-3000 cm⁻¹.

Όπως φαίνεται και στην εικόνα 6.12(a), η κορυφή D του οξειδίου του γραφενίου εντοπίζεται στους 1353 cm⁻¹ με τιμή πλάτους στο μισό του ύψους στους 92.54 cm⁻¹ ενώ η κορυφή G εντοπίζεται στους 1603 cm⁻¹ με τιμή πλάτους στο μισό του ύψους 60.42 cm⁻¹. Αντίστοιχα, στην περίπτωση του ακτινοβολημένου δείγματος με 2 παλμούς λέιζερ (360 mJ/cm²) η κορυφή D εμφανίζει μία μικρή μετατόπιση στους 1355 cm⁻¹ και FWHM: 91.4 cm⁻¹ ενώ η κορυφή G εντοπίζεται στους 1604 cm⁻¹ και FWHM: 58.7 cm⁻¹. Η μικρή μείωση του πλάτους κατά 1% και 3% για τις δύο κορυφές αντίστοιχα, πιθανώς υποδεικνύει την αυξημένη εμφάνιση κρυσταλλικότητας στην περίπτωση του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου. Επιπλέον, αξιολογώντας συνολικά τα φάσματα της εικόνας 6.12(a) υπάρχει μία χαρακτηριστική τάση στην ένταση της κορυφής D, σύμφωνα με την οποία η ένταση της κορυφής μειώνεται καθώς η πυκνότητα ενέργειας αυξάνεται. Αυτή η τάση μπορεί να αποδοθεί στη μερική αποδόμηση των γραφιτικών φύλλων που εντοπίζονται στην επιφάνεια του εκτυπωμένου υλικού, εξαιτίας

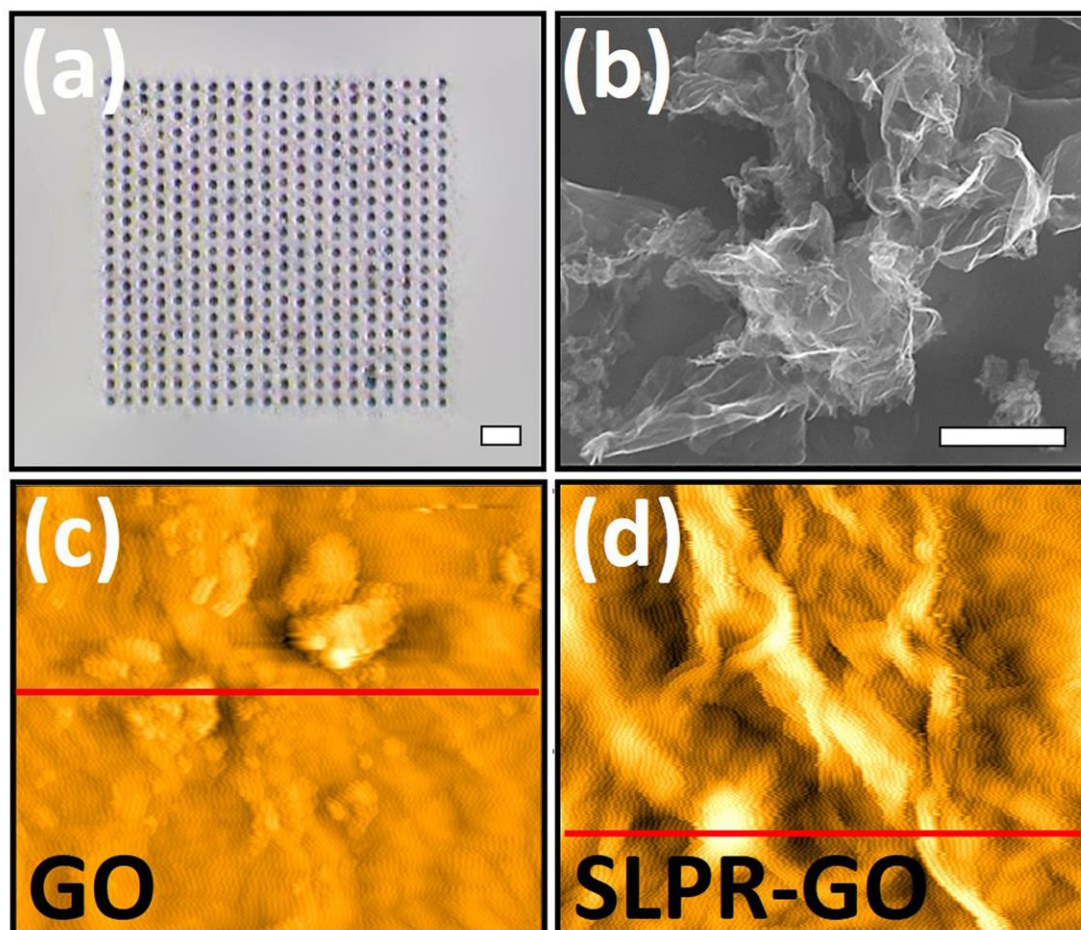
του αυξημένου ποσού ενέργειας που παρέχεται στο υλικό [Trusovas et al. 2012]. Επιπλέον, ο λόγος I_D/I_G μεταβάλλεται αντίστοιχα μεταξύ των διαφορετικών πυκνοτήτων ενέργειας που χρησιμοποιήθηκαν. Πιο συγκεκριμένα, ξεκινώντας από την τιμή του 1.24 στην περίπτωση του αμιγούς οξειδίου του γραφενίου, ο λόγος μειώνεται στο 0.78 για το δείγμα που ακτινοβολήθηκε με πυκνότητα ενέργειας 360 mJ/cm^2 (πυκνότητα ενέργειας στην οποία παρατηρήθηκε και η ελάχιστη ηλεκτρική αντίσταση), ενώ για μεγαλύτερες πυκνότητες ενέργειας (650 mJ/cm^2) η τιμή του λόγου αυξάνεται στο 1.12 εξαιτίας της αυξημένης σε ενέργεια ακτινοβολήσης υποδεικνύοντας μία μεγαλύτερη συσσώρευση ατελειών. Μέσω της χρήσης του τύπου $L_a \text{ (nm)} = (2.4 \times 10^{-10}) \lambda^4 (I_D/I_G)^{-1}$, η τιμή του L_a για τις πυκνότητες ενέργειας 150 και 650 mJ/cm^2 είναι της τάξης των 14.9 nm πλησιάζοντας την τιμή του αμιγούς οξειδίου του γραφενίου (13.5 nm), ενώ στην πυκνότητα ενέργειας 360 mJ/cm^2 η τιμή ανεβαίνει στα 21.5 nm που είναι 8 nm μεγαλύτερη από την περίπτωση του οξειδίου του γραφενίου και επιβεβαιώνει την αύξηση των κρυσταλλικών περιοχών μέσω της αύξησης της απόστασης μεταξύ των περιοχών που συναντώνται ατέλειες (L_a). Σχετικά με τα φάσματα της εικόνας 6.12(b), αντίθετα με την περίπτωση του οξειδίου του γραφενίου όπου η κορυφή 2D δεν είναι εμφανής, παρατηρείται αύξηση της έντασής της για τις πυκνότητες ενέργειας που χρησιμοποιήθηκαν και η κορυφή εντοπίζεται στους 2688 cm^{-1} . Η ένταση της κορυφής, όπως και στην περίπτωση των κορυφών D και G μειώνεται καθώς η πυκνότητα ενέργειας αυξάνεται, εξαιτίας των ανταγωνιστικών φαινομένων της μερικής αποδόμησης και της αναγωγής του οξειδίου του γραφενίου. Ένα συγκεντρωτικό γράφημα που συνοψίζει τους λόγους των κορυφών D και G σε σύγκριση με την πυκνότητα ενέργειας του λέιζερ (για 2 παλμούς ανά σημείο) και την ηλεκτρική αντίσταση φαίνεται στην εικόνα 6.13(a).



Εικόνα 6.13 (a) Ηλεκτρική αντίσταση συναρτήσει λόγου I_D/I_G για 2 παλμούς ανά σημείο στις πυκνότητες ενέργειας που μελετήθηκαν και (b) Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά δείγματος ανηγμένου

οξειδίου του γραφενίου ακτινοβολημένου με 2 παλμούς (LIFT) στα 360 mJ/cm^2 και δείγματος αμιγούς οξειδίου του γραφενίου εκτυπωμένου με LIFT.

Στην εικόνα 6.14 που ακολουθεί φαίνεται ένας πίνακας 20×20 εκτυπωμένων δομών ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου με διάμετρο $20 \mu\text{m}$.

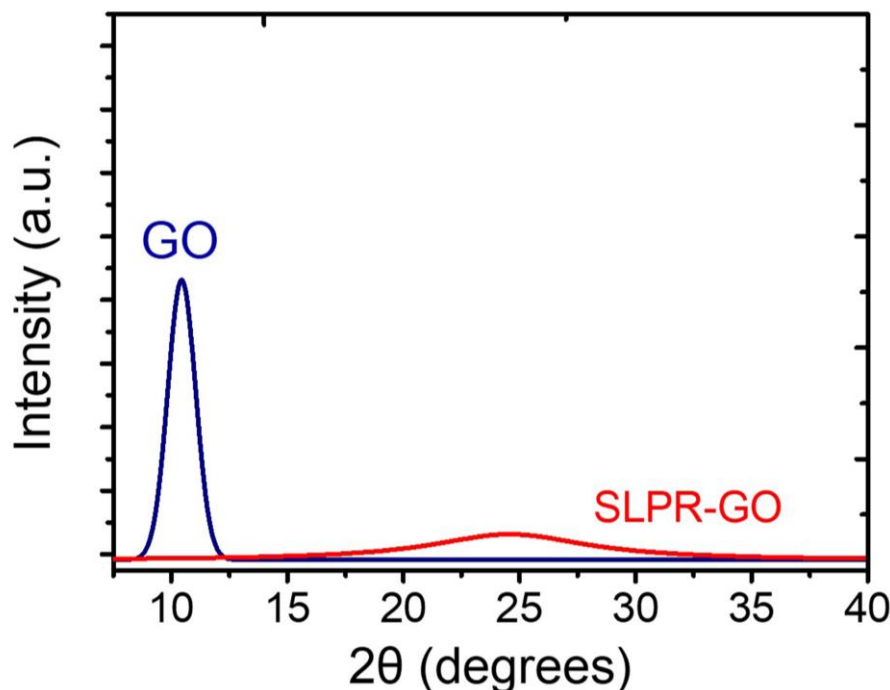


Εικόνα 6.14 (a) Πίνακας 20×20 εκτυπωμένου και ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (κλίμακα $100 \mu\text{m}$), (b) Φωτογραφία SEM από το εσωτερικό ενός σποτ της εικόνας (a) (κλίμακα 500 nm), (c) Εικόνα AFM $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ σε tapping mode, οξειδίου του γραφενίου πάχους 800 nm , (d) Εικόνα AFM $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ σε tapping mode ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου ακτινοβολημένου με 2 παλμούς στα 360 mJ/cm^2 και πάχους 800 nm .

Όπως παρατηρούμε και στις εικόνες 6.14(c) και (d), η επιφανειακή τραχύτητα του δείγματος του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου παρουσιάζει σημαντική αύξηση σε σχέση με το αμιγές υλικό και συγκεκριμένα μέσω του προγράμματος SPM LabAnalysis μετρήθηκε στα $57.7 \pm 4.2 \text{ nm}$ έναντι $30.6 \pm 4.0 \text{ nm}$ στο οξείδιο του γραφενίου. Οι τιμές αποτελούν τη μέση τιμή που προέκυψε από 5 διαφορετικά σημεία σε διαφορετικές περιοχές του δείγματος. Η

αύξηση της τραχύτητας είναι αποτέλεσμα της αναγωγικής διαδικασίας και αποδίδεται στην αυξημένη κυμάτωση (wrinkling) των φύλλων ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου.

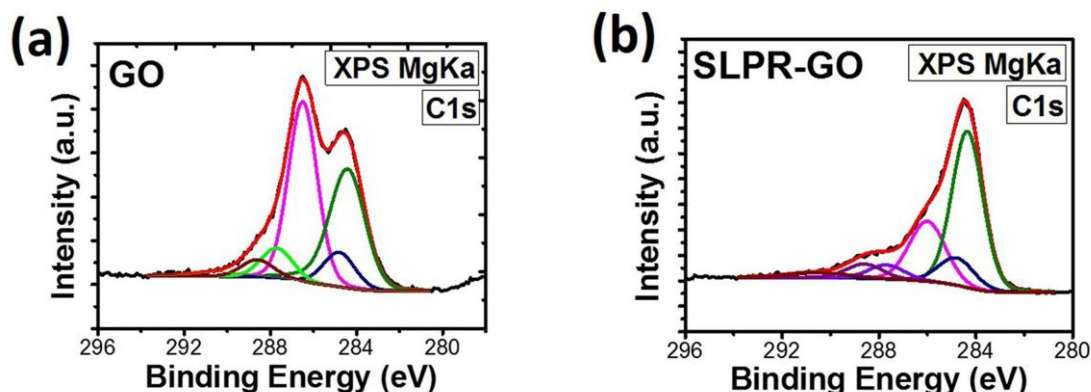
Ακολούθως, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων X με σκοπό τη διερεύνηση του βαθμού αναγωγής στο δείγμα που ανήχθη μέσω ακτινοβολήσης με 2 παλμούς ανά σημείο στα 360 mJ/cm^2 (Εικόνα 6.15).



Εικόνα 6.15 Φάσματα XRD δειγμάτων οξειδίου του γραφενίου εκτυπωμένου με LIFT (GO) και ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου ακτινοβολημένου με 2 παλμούς ανά σημείο στα 360 mJ/cm^2 (SLPR-GO).

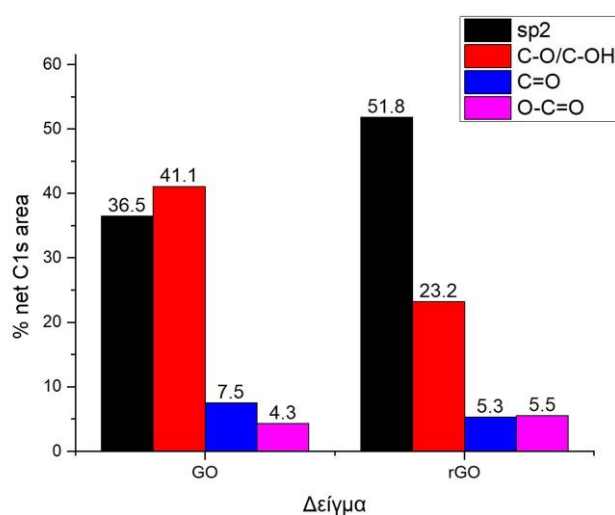
Όπως φαίνεται και στην εικόνα, το φάσμα του οξειδίου του γραφενίου παρουσιάζει μία αρκετά στενή κορυφή σε γωνία $2\theta = 10.4^\circ$ που αντιστοιχεί σε μία απόσταση μεταξύ των γραφιτικών φύλλων της ίδιας κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης (d-spacing) της τάξης των 8.49 \AA (μέσω του τύπου του Bragg $2d\sin\theta = n\lambda$) και μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου που εισάγονται στο υλικό κατά τη διαδικασία της οξείδωσης κατά την παρασκευή του υλικού. Αντίθετα, μετά το πέρας της ακτινοβολήσης του δείγματος που οδήγησε στην εκτύπωση και την αναγωγή του η στενή κορυφή μετατοπίζεται σε υψηλότερες γωνίες και εμφανίζεται ως μία πλατιά κορυφή στις $2\theta = 24.54^\circ$ που αντιστοιχεί σε μία απόσταση της τάξης των 3.62 \AA , υποδεικνύοντας την μερική απομάκρυνση των ομάδων οξυγόνου [Xue et al. 2015]. Στην εικόνα 6.16 που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα φάσματα που λήφθηκαν μέσω της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων X για τα δύο υπό

μελέτη δείγματα, δηλαδή το οξείδιο του γραφενίου και το ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου (2 παλμοί, 360 mJ/cm²).



Εικόνα 6.16 Φάσμα XPS C1s κορυφής (α) οξειδίου του γραφενίου με βασική κορυφή που αντιστοιχεί στο δεσμό μεταξύ C-C (284.4 eV) και C-O/C-OH (286.1 eV) και (β) ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου.

Όπως φαίνεται και στην εικόνα, η ένταση της κορυφής C-C (284.4 eV) αυξάνεται από 36.5% στο οξείδιο του γραφενίου στο 51.8% στο ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου, ενώ η ένταση της κορυφής C-O/C-OH (286.1 eV) μειώνεται από το 41.1% στο 23.2% αντίστοιχα. Όσον αφορά στο λόγο άνθρακα προς οξυγόνο στα δύο δείγματα, η τιμή του λόγου αυξάνεται από 1.5 (GO) σε 3 (SLPR-GO), υποδεικνύοντας τη μερική αναγωγή του υλικού μετά την ακτινοβόληση.



Εικόνα 6.17 Συγκριτικό ιστόγραμμα ποσοστού δεσμών C-O/C-OH, C=O, O-C=O και sp² υβριδισμών στα δείγματα οξειδίου του γραφενίου (GO) και ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (rGO).

Στην εικόνα 6.17, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα ποσοστά των δεσμών C-O/C-OH, C=O, O-C=O και sp^2 υβριδισμών στα δύο δείγματα. Η μεγαλύτερη μεταβολή παρατηρείται στο ποσοστό των sp^2 υβριδισμένων περιοχών καθώς και στους δεσμούς C-O/C-OH που υφίστανται τη μεγαλύτερη μείωση μετά την αναγωγική διαδικασία, ενώ τα ποσοστά των δεσμών C=O και O-C=O παρουσιάζουν μικρή μεταβολή υπονοώντας πως οι θερμοκρασίες που αναπτύσσονται κατά την ακτινοβολήση δεν επαρκούν ώστε να οδηγήσουν στην λύση τους.

Βιβλιογραφία

Cancado L. G. et al. General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* 88, 163106 (2006).

Cao N., Zhang Y. Study of reduced oxide preparation by Hummers' method and related characterization, *J. Nanomater.* 168125 (2014).

Eigler S., Dotzer C., Hirsch A., Enzelberger M., Muller P. Formation and decomposition of CO_2 intercalated graphene oxide. *Chem. Mater.* 24, 1276–1282 (2012).

Fardel R., Nagel M., Nüesch F., Lippert T., Wokaun A. Laser-Induced Forward Transfer of Organic LED Building Blocks Studied by Time-Resolved Shadowgraphy. *J. Phys. Chem. C.* 114(12), 5617 (2010).

Ferrari A. C., Meyer J. C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K. S., Roth S., Geim A. K. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.* 97, 187401 (2006).

Huh S. H. Thermal reduction of graphene oxide, in: Sergey Mikhailov (Ed.), *Physics and Applications of Graphene-Experiments*, InTech, 2011, ISBN: 978- 953-307-217-3.

Li J., Lin H., Yang Z., Li J. A method for the catalytic reduction of graphene oxide at temperatures below 150 °C. *Carbon* 49 3024–3030 (2011).

Mattevi C., Eda G., Agnoli S., Miller S., Mkhoyan K. A., Celik O., Mastrogiovanni D., Cranozzi C., Carfunkel E., and Chhowalla M. Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived craphene thin films. *Adv. Funct. Mater.* 19(16), 2577–2583 (2009).

Pei S., Cheng H.-M. The reduction of graphene oxide. *Carbon* 50 3210–3228 (2012).

Schniepp H. C., Li J.-L., McAllister M. J., Sai H., Herrera-Alonso M., Adamson D. H., Prud'homme R. K., Car R., Saville D. A., Aksay I. A. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *J. Phys. Chem. B* 110(17), 8535–8539 (2006).

Sokolov D. A., Shepperd K. R., Orlando T. M. Formation of Graphene Features from Direct Laser-Induced Reduction of Graphite Oxide *J. Phys. Chem. Letters* 1, 2633 (2010).

Trusovas R., Raciukaitis G., Barkauskas J., Mažeikiene R. Laser Induced Graphite Oxide/Graphene Transformation. *J. Laser Micro/Nanoeng.* 7, 49 (2012).

Xue Y., Zhu L., Chen H., Qu J., Dai L. Multiscale patterning of graphene oxide and reduced graphene oxide for flexible supercapacitors. *Carbon* 92, 305 (2015).

Yang S.-Y., Chang K.-H., Tien H.-W., Lee Y.-F., Li S.-M., Wang Y.-S., Wang J.-Y., Ma C. M., and Hu C. Design and tailoring of a hierarchical graphene-carbon nanotube architecture for supercapacitors, *J. Mater. Chem.* 21, 2374 (2011).

Κεφάλαιο 7

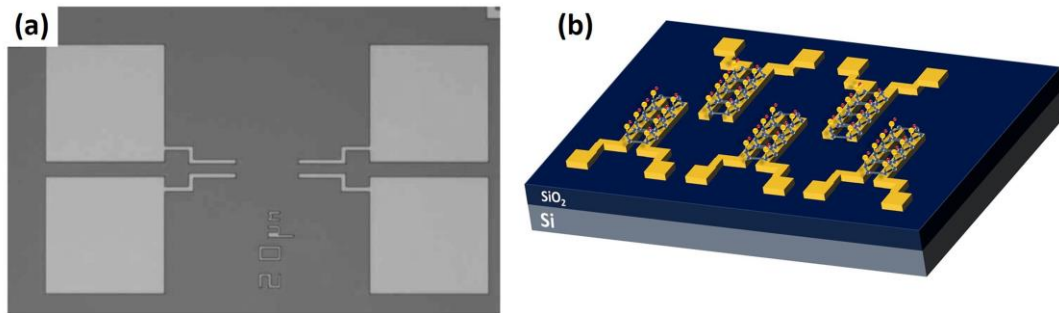
Ανάπτυξη χημικών αισθητήρων αντίστασης ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου

Στο κεφάλαιο αυτό, περιγράφονται οι χημικοί αισθητήρες τύπου αντίστασης που αναπτύχθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής. Στο πρώτο σκέλος, γίνεται περιγραφή της διάταξης και των ηλεκτρικών επαφών που αποτέλεσαν τον κάθε αισθητήρα, ενώ στη συνέχεια παρατίθενται οι πειραματικές μετρήσεις. Τέλος, πραγματοποιείται η σύγκριση της λειτουργίας τους ανάλογα με τον τύπο των ηλεκτροδίων που χρησιμοποιήθηκαν.

7.1 Σχεδιασμός διατάξεων και επιλογή τύπου ηλεκτροδίων αισθητήρων

Στα πλαίσια της μελέτης επιλέχθηκαν 2 τύποι αισθητήρων οι οποίοι διαχωρίζονται βάσει του υλικού των ηλεκτρικών επαφών που χρησιμοποιήθηκαν και συγκεκριμένα αργύρου και χρυσού. Ο πρώτος τύπος αισθητήρα κατασκευάστηκε στο Δημόκριτο (Εργαστήριο Ερευνητή Σ. Χατζανδρούλη), και για την κατασκευή του επιλέχθηκαν ηλεκτρόδια χρυσού, τα οποία αναπτύχθηκαν στην επιφάνεια ενός n-τύπου (1-10 Ω·cm) δισκίδιου Si 100 mm. Αρχικά, το δισκίδιο υποβλήθηκε σε θερμική ξηρή οξείδωση που οδήγησε στο σχηματισμό ενός λεπτού υμενίου SiO₂ στην επιφάνειά του, πάχους 20 nm. Στην συνέχεια τα ηλεκτρόδια σχηματίστηκαν στο SiO₂ χρησιμοποιώντας οπτική λιθογραφία και μία μάσκα που περιείχε μοτίβα ηλεκτροδίων διαφορετικών μηκών (100, 800 και 1600 μm) και αποστάσεων (5, 10, 20, 40 μm), όπως φαίνονται και στην εικόνα 7.1. Ένα υμένιο χρυσού, πάχους 60 nm, εναποτέθηκε στη συνέχεια μέσω ιοντοβολής σχηματίζοντας τα ηλεκτρόδια. Το δισκίδιο κόπηκε σε μέρη των 5.6 x 4.4 mm², όπου κάθε διάταξη μπορούσε να φιλοξενήσει αρκετά ζεύγη ηλεκτροδίων, τα οποία και χρησιμοποιήθηκαν ως χημικοί αισθητήρες τύπου αντίστασης. Στους συγκεκριμένους αισθητήρες που βασίστηκαν στις διατάξεις που αναπτύχθηκαν στο Δημόκριτο, η ηλεκτρική διασύνδεση των διατάξεων με την πλακέτα ολοκληρωμένου

κυκλώματος που την αποτελούσαν ηλεκτρόδια χαλκού, πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο σχηματισμού επαφών (wire bonding) χρυσού.

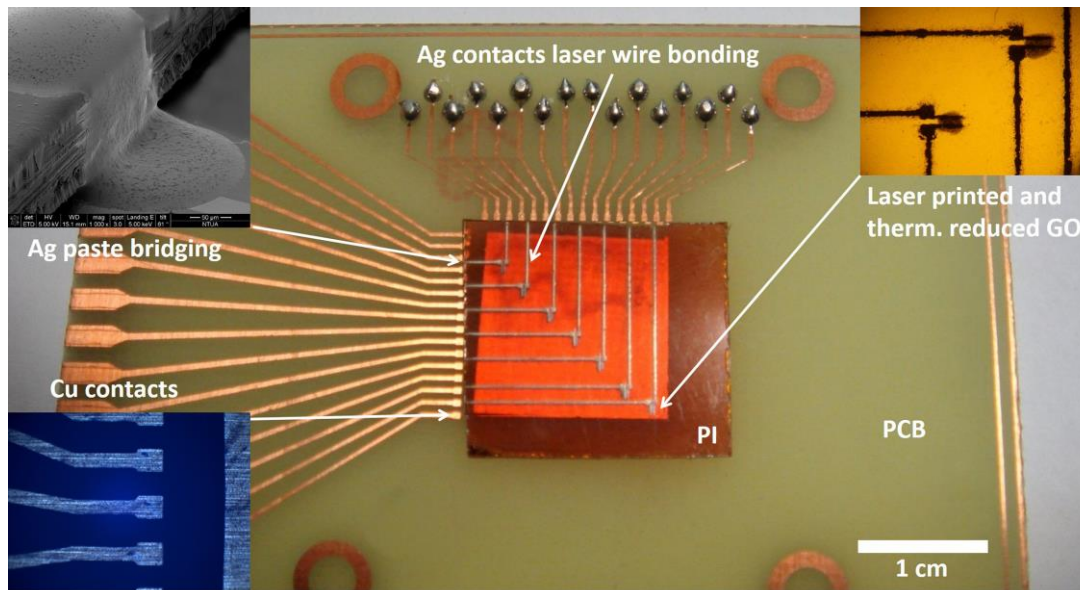


Εικόνα 7.1 (a) Φωτογραφία οπτικού μικροσκοπίου των ηλεκτρικών επαφών χρυσού που αναπτύχθηκαν στην επιφάνεια του SiO₂ πάχους 20 nm, (b) Σχηματική αναπαράσταση διάταξης με τη συστοιχία ζευγών ηλεκτροδίων.

Σε αυτού του τύπου τα ηλεκτρόδια αναπτύχθηκαν δύο ειδών χημικοί αισθητήρες, η διαφορά των οποίων εντοπίζεται στη μέθοδο αναγωγής του υλικού που χρησιμοποιήθηκε ως μέσο ανίχνευσης. Πιο συγκεκριμένα, ο πρώτος τύπος βασίστηκε σε οξείδιο του γραφενίου το οποίο εκτυπώθηκε με τη χρήση της τεχνικής LIFT και ακολούθως ανήχθηκε θερμικώς, με τη διαδικασία που περιγράφηκε στο κεφάλαιο 6. Ο δεύτερος τύπος χημικού αισθητήρα ηλεκτροδίων χρυσού βασίστηκε σε οξείδιο του γραφενίου το οποίο εκτυπώθηκε (LIFT) και ανήχθηκε μέσω ακτινοβόλησης. Οι δύο τύποι αισθητήρων και τα χαρακτηριστικά της λειτουργίας τους θα περιγραφούν διεξοδικά στη συνέχεια του κεφαλαίου.

Οι χημικοί αισθητήρες που βασίστηκαν στα ηλεκτρόδια μελανιών νανοσωματιδίων αργύρου αναπτύχθηκαν εξ'ολοκλήρου με τη χρήση λέιζερ. Τα ηλεκτρόδια αναπτύχθηκαν στην επιφάνεια πολυϊμιδίου, ενώ η ηλεκτρική διασύνδεση με την πλακέτα του ολοκληρωμένου κυκλώματος πραγματοποιήθηκε με την εκτύπωση πάστας νανοσωματιδίων αργύρου. Ο σχεδιασμός της διάταξης των ηλεκτροδίων βασίστηκε στην ανάπτυξη 7 ζευγών επαφών αργύρου κατά μήκος της διαγωνίου του φύλλου πολυϊμιδίου, όπως φαίνεται και στην εικόνα 7.2. Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε ως μέσο ανίχνευσης είναι οξείδιο του γραφενίου που εκτυπώθηκε με τη μέθοδο LIFT και ανήχθηκε θερμικά στους 300 °C για 1 ώρα.

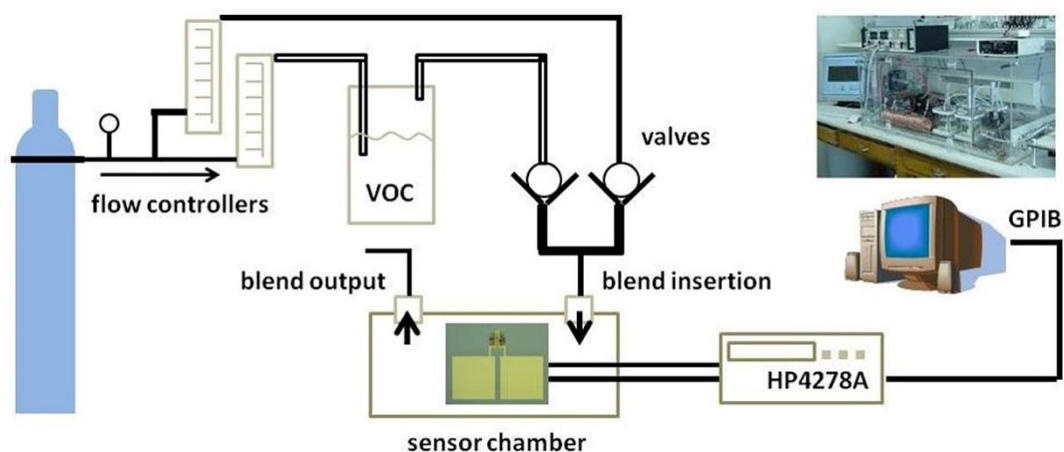
Η λειτουργία όλων των τύπων αισθητήρων που περιγράφηκαν, αξιολογήθηκε κατά την ανίχνευση ατμών υγρασίας σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, ενώ στην περίπτωση του αισθητήρα ηλεκτροδίων χρυσού σε υπόστρωμα Si/SiO₂ μελετήθηκε και η ανίχνευση ατμών πτητικών οργανικών ενώσεων όπως το ξυλόλιο και η αιθανόλη.



Εικόνα 7.2 Φωτογραφία οπτικού μικροσκοπίου χημικού αισθητήρα που αναπτύχθηκε σε εύκαμπτο υπόστρωμα πολυϊμιδίου.

7.2 Πειραματικό σύστημα μέτρησης αισθητήρων

Η μονάδα διανομής των αερίων που πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις αποτελείται από φιάλες, μέσα στις οποίες περιέχονται οι αναλύτες (bubbler), δύο ροόμετρα, με τα οποία ρυθμίζεται η συγκέντρωση των ατμών των αναλυτών και του ξηρού αζώτου, και ένα μεταλλικό θάλαμο στον οποίο αναμιγνύεται το μίγμα αζώτου και πτητικής ένωσης. Αρχικά το ξηρό άζωτο χωρίζεται σε δύο μέρη με τη βοήθεια των ροόμετρων.



Εικόνα 7.3 Πειραματικό σύστημα μέτρησης αισθητήρων (Εργαστήριο Ερευνητή Σ. Χατζανδρούλη, Δημόκριτος).

Το ένα μέρος από αυτά περνά από τις φιάλες όπου με βάση τις επιλογές από το πρόγραμμα του υπολογιστή δημιουργεί φυσαλίδες στον επιλεγμένο αναλύτη. Οι δύο ροές στη συνέχεια ενώνονται ξανά δίνοντας την επιθυμητή συγκέντρωση του αναλύτη η οποία τελικά περνά από το θάλαμο όπου βρίσκεται το δείγμα. Το σύστημα επιτρέπει έλεγχο της υγρασίας 0.1% και της θερμοκρασίας 0.1 °C.

Για τη μέτρηση των αισθητήρων, αρχικά με τη χρήση ενός ψηφιακού πολύμετρου, μετρήθηκε η αρχική αντίσταση των διατάξεων καθώς στο σύστημα έρεε άζωτο ώστε να αφαιρεθεί η παραμένουσα υγρασία και να ληφθεί το υπόβαθρο της μέτρησης. Ακολούθως, εισερχόταν το αέριο αναλύτης σε δεδομένες συγκεντρώσεις και σε πραγματικό χρόνο πραγματοποιούνταν η μέτρηση της μεταβολής της αντίστασης ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης του αερίου με το υλικό που χρησιμοποιήθηκε ως μέσο ανίχνευσης/αλληλεπίδρασης, το ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου. Στον τύπο που ακολουθεί παρουσιάζεται η μαθηματική φόρμουλα σύμφωνα με την οποία υπολογίστηκε το ποσοστό της μεταβολής της αντίστασης, μέγεθος που ορίζεται ως και η ευαισθησία του αισθητήρα.

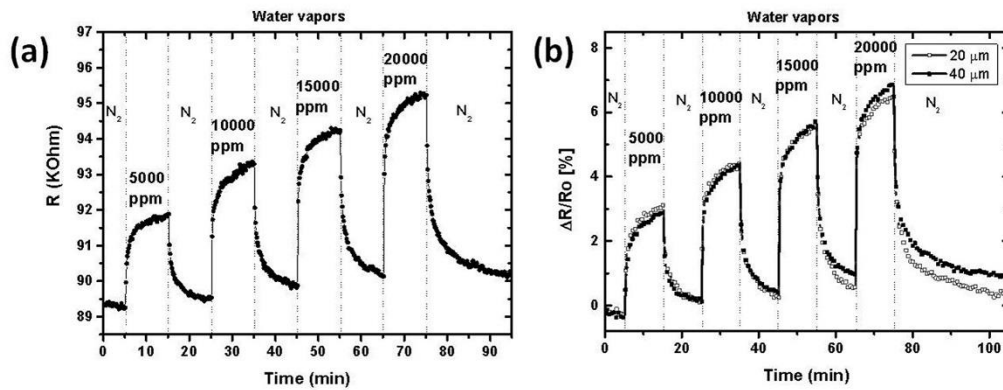
$$\frac{\Delta R}{R_0} (\%) = 100x \frac{\Delta R}{R_0} = 100x \frac{R-R_0}{R_0} \quad (9.1)$$

, όπου R η αντίσταση του αισθητήρα μετά την εισαγωγή του αερίου αναλύτη και R₀ η αρχική αντίσταση της διάταξης.

7.3 Πειραματικές μετρήσεις αισθητήρων αντίστασης

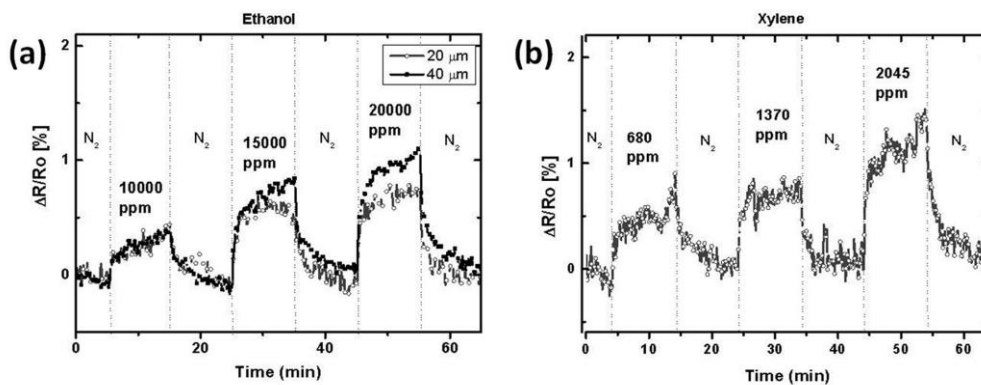
Η ανάπτυξη και η μελέτη της λειτουργίας των αισθητήρων της διατριβής πραγματοποιήθηκε με σκοπό την παρουσίαση μίας εφαρμογής όπου το ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου, το οποίο παρήχθη μέσω δύο μεθόδων, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί. Η περαιτέρω μελέτη για τη βελτιστοποίηση της λειτουργίας, των ορίων ανίχνευσης και της ευαισθησίας των αισθητήρων, αποτελεί αντικείμενο συζήτησης επόμενης παραγράφου, όπου περιλαμβάνονται οι μελλοντικοί στόχοι προς αυτή την κατεύθυνση.

- *Θερμικώς ανηγμένο γραφένιο-ανίχνευση με χρήση ηλεκτροδίων χρυσού σε Si/SiO₂*
Αρχικά, θα περιγραφεί η λειτουργία του αισθητήρα ο οποίος βασίστηκε στα υποστρώματα από το Δημόκριτο με ζεύγη επαφών χρυσού διαφορετικών αποστάσεων που κυμαίνονταν μεταξύ 5, 10, 20 και 40 μm. Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε ως μέσο ανίχνευσης ήταν το θερμικώς ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου, το οποίο πριν από την αναγωγική διαδικασία εκτυπώθηκε μέσω της τεχνικής LIFT. Στην εικόνα που ακολουθεί παρουσιάζεται η μέτρηση που αντιστοιχεί στην ανίχνευση ατμών υγρασίας με ελάχιστη συγκέντρωση τα 5000 ppm υγρασίας που αντιστοιχεί σε σχετική υγρασία (Relative Humidity) 0.22%/RH.



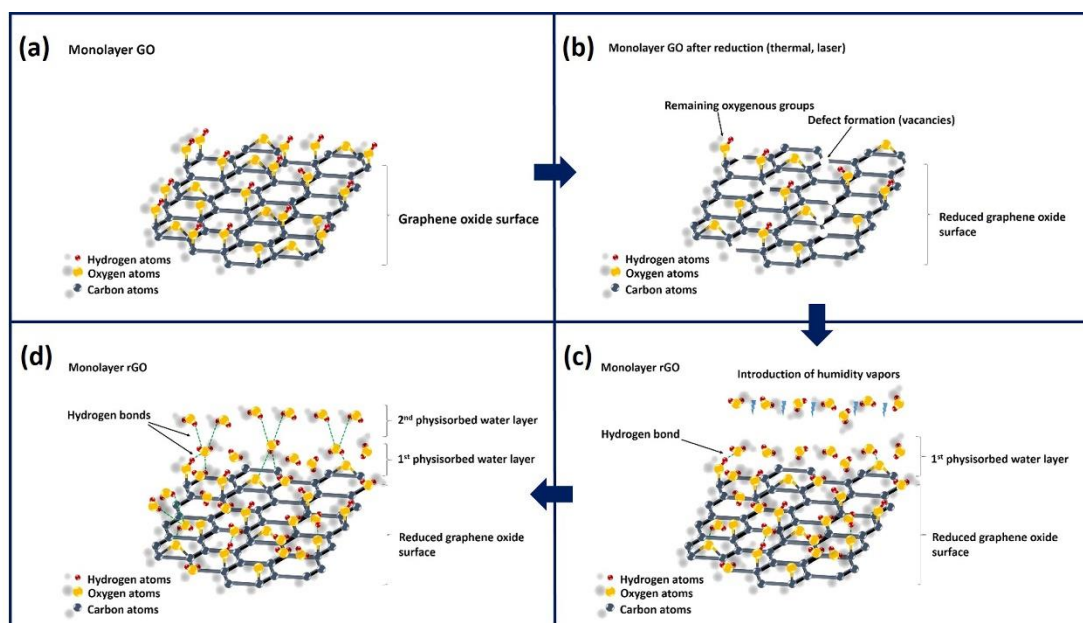
Εικόνα 7.4 Μέτρηση ανίχνευσης ατμών υγρασίας σε πραγματικό χρόνο όπου φαίνεται η τιμή της αντίστασης του αισθητήρα κατά τη μέτρηση (a) και κανονικοποιημένη μέτρηση της ποσοστιαίας μεταβολής της αντίστασης (b).

Η εικόνα 7.4(a) παρουσιάζει τη μέτρηση ενός αισθητήρα με απόσταση ηλεκτροδίων 20 μm , ενώ στην εικόνα 7.4(b) τη μέτρηση δύο αισθητήρων με αποστάσεις ηλεκτροδίων 20 και 40 μm αντίστοιχα. Η απόκριση και για τους δύο αισθητήρες προσεγγίζει το 4% για εισαγωγή 5000 ppm ατμών υγρασίας. Από τις καμπύλες γίνεται αντιληπτό πως ενώ ο χρόνος απόκρισης (response time) του αισθητήρα είναι γρήγορος (3 min) κατά την έκθεση στον αναλύτη, ο χρόνος αποκατάστασης (recovery time) είναι σημαντικά μεγαλύτερος (έως ότου η τιμή της αντίστασης επιστρέψει στην αρχική της τιμή), καθώς ο μηχανισμός της προσρόφησης αποτελεί ταχύτερο φαινόμενο από το μηχανισμό της εκρόφησης, όπως θα αναλυθεί και στη συνέχεια. Ακολούθως οι αισθητήρες μελετήθηκαν στην ανίχνευση πτητικών οργανικών ενώσεων και συγκεκριμένα στο ξυλόλιο και στην αιθανόλη.



Εικόνα 7.5 Κανονικοποιημένες μετρήσεις απόκρισης αισθητήρων (a) σε ατμούς αιθανόλης και (b) σε ατμούς ξυλόλιου.

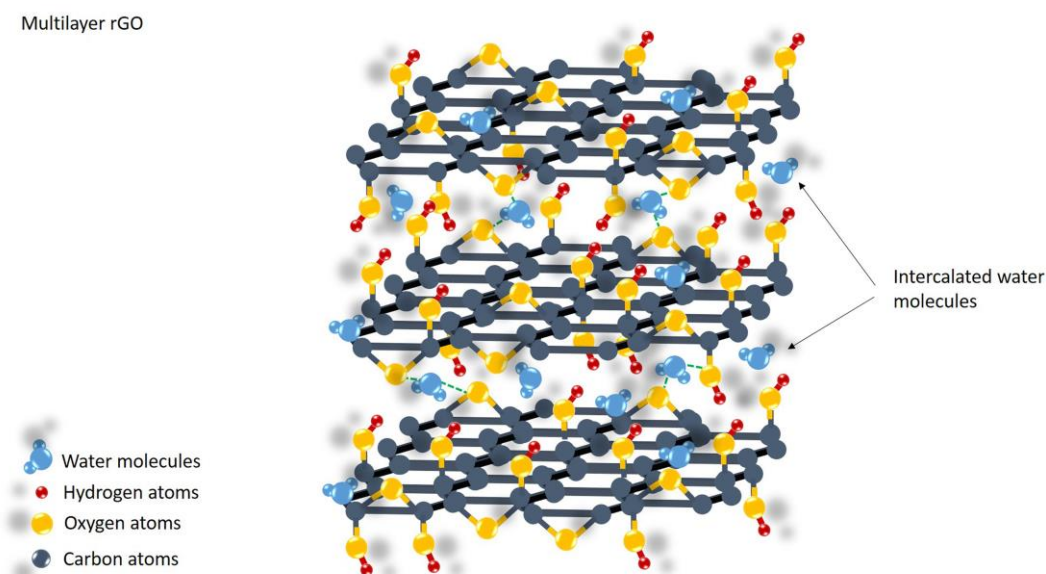
Όπως παρατηρούμε και στην εικόνα 7.5(α), ο αισθητήρας παρουσιάζει μία απόκριση της τάξης του 0.5% στα 10000 ppm ατμών αιθανόλης απόκριση η οποία προσέγγισε το 1% για τη συγκέντρωση των 20000 ppm. Αντίστοιχα, στην περίπτωση του αισθητήρα της εικόνας 7.5(b), παρουσιάζεται η απόκριση του αισθητήρα σε ατμούς ξυλολίου στο εύρος συγκεντρώσεων 700-2000 ppm. Στις δύο αυτές περιπτώσεις, σε αντίθεση με την περίπτωση των ατμών υγρασίας, ο αισθητήρας παρουσιάζει μικρότερο χρόνο απόκρισης (10 λεπτά) μετά από την έκθεση του σε ατμούς αιθανόλης και ξυλολίου, ενώ η απόκριση στο ξυλόλιο για τα 700 ppm (0.5%) είναι μεγαλύτερη από την απόκριση σε 10000 ppm αιθανόλης (0.3%). Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός πως κάθε αισθητήρας αποτελείται από πολλαπλά στρώματα φύλλων ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου [Lipatov et al. 2013]. Τα μόρια του αναλύτη, καθώς έρχονται σε επαφή με το μέσο ανίχνευσης, πρώτα αλληλεπιδρούν με την επιφάνεια και ακολούθως εισέρχονται μεταξύ των φύλλων του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου. Τα μόρια νερού συγκεκριμένα, έχουν τη δυνατότητα να παρεμβληθούν μεταξύ των φύλλων του υλικού οδηγώντας στην παρατηρούμενη αύξηση της αντίστασης και την αυξημένη απόκριση. Ο μηχανισμός της ανίχνευσης μπορεί να αποδοθεί στην προσρόφηση των μορίων νερού στην περιοχή των ατελειών που έχουν δημιουργηθεί εξαιτίας της αναγωγικής διαδικασίας καθώς και στην αλληλεπίδραση των μορίων νερού με το ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου μέσω δεσμών υδρογόνου [Gurta et al. 2017], όπως φαίνεται και στην εικόνα 7.6.



Εικόνα 7.6 Σχηματική αναπαράσταση (α) οξειδίου του γραφενίου, (β) ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου, (γ) πρόσδεση μέσω δεσμών υδρογόνου μορίων νερού στην επιφάνεια του ανηγμένου

οξειδίου του γραφενίου και (d) πλήρωση δεύτερου στρώματος μορίων νερού μέσω δεσμών υδρογόνου με το πρώτο στρώμα μορίων νερού.

Η εικόνα αναπαριστά το σχηματισμό των δεσμών υδρογόνου κατά την εισαγωγή των ατμών υγρασίας στο σύστημα και αφορά στη δομή ενός μονοστρωματικού φύλλου ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου [Bi et al. 2013]. Στην περίπτωση των αισθητήρων που αναπτύχθηκαν στην παρούσα εργασία, η διαφορά είναι πως η ύπαρξη πολυστρωματικού ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου προσφέρει τη δυνατότητα παρεμβολής των μορίων νερού μεταξύ των γειτονικών φύλλων, όπως φαίνεται και στην εικόνα 7.7, που ακολουθεί.



Εικόνα 7.7 Σχηματική αναπαράσταση παρεμβαλλόμενων μορίων νερού μεταξύ των φύλλων του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου.

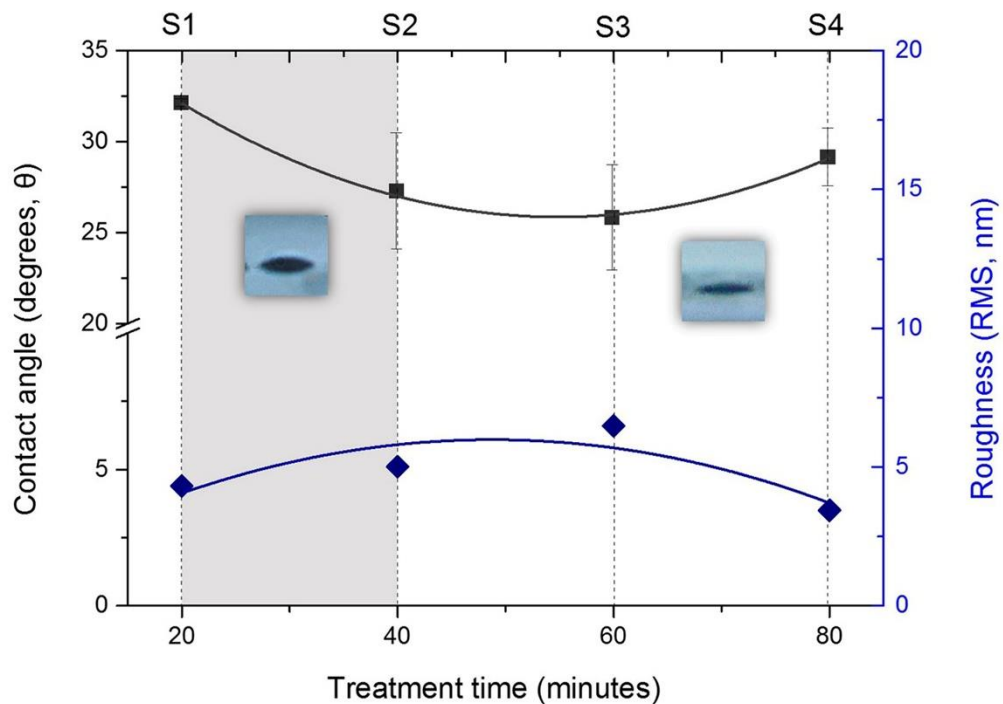
Τα παρεμβαλλόμενα μόρια νερού μεταξύ των φύλλων του υλικού, όπως και τα επιφανειακά προσδεδεμένα μόρια νερού, συνεισφέρουν στην απόκριση του αισθητήρα, με συνέπεια όμως τον αργό ρυθμό αποκατάστασης κατά το στάδιο εισαγωγής του αζώτου, καθώς ειδικά για τις υψηλότερες συγκεντρώσεις αερίου ο χρόνος που απαιτείται για την πλήρη απομάκρυνση τους είναι σημαντικά μεγαλύτερος.

Στην περίπτωση των ατμών ξυλολίου και αιθανόλης, όπου τα μόρια τους είναι μεγαλύτερα από αυτά του νερού, κατά την αλληλεπίδραση με το ανηγμένο οξύδιο του γραφενίου δεν μπορούν να παρεμβληθούν παρά μόνο στα πρώτα επιφανειακά στρώματα και για αυτό το λόγο οι συγκεκριμένοι αισθητήρες παρουσιάζουν μικρότερη -σε σχέση με την υγρασία- αλλά ταχύτερη απόκριση. Η διαφορά στην απόκριση μεταξύ ξυλολίου και αιθανόλης μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός πως η αιθανόλη λειτουργεί ως δότης ηλεκτρονίων και αποτελεί

γνωστό διαλύτη του οξειδίου του γραφενίου [Choi et al. 2010] ο οποίος δύναται να συνδεθεί μέσω δεσμών υδρογόνου με τις εναπομένουσες ομάδες υδροξυλίου στην επιφάνεια του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου. Αντίθετα το ξυλόλιο χαρακτηρίζεται από αρωματική δομή και τείνει να προσροφάται στους αρωματικούς δακτυλίους της επιφάνειας του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου μέσω μη ομοιοπολικών π-π αλληλεπιδράσεων [Bjork et al. 2010].

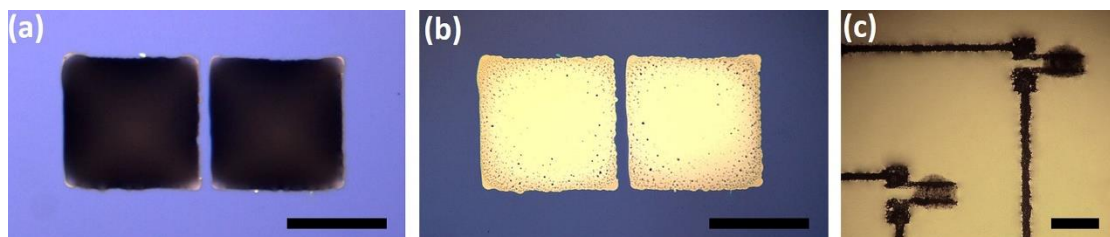
- *Θερμικώς ανηγμένο γραφένιο-ανίχνευση με χρήση ηλεκτροδίων αργύρου σε πολυϊμίδιο*

Στην συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις του αισθητήρα που αναπτύχθηκε σε υποστρώμα πολυϊμιδίου εξ'ολοκλήρου με τη χρήση λέιζερ. Παρακάτω, περιγράφεται σύντομα η μελέτη της εκτύπωσης και πυροσυσσωμάτωσης των ηλεκτροδίων αργύρου που βασίστηκε σε μελάνια μεταλλικών νανοσωματιδίων. Το μελάνι που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρίας Sun Chemical. Αρχικά, με σκοπό να διερευνηθεί η διαβρεξιμότητα του πολυμερικού εύκαμπτου υποστρώματος (πολυϊμίδιο) πραγματοποιήθηκαν πειράματα εκτύπωσης γραμμών. Στα πειράματα αυτά, φάνηκε πως ο σχηματισμός γραμμών στην επιφάνεια του πολυϊμιδίου δεν ήταν δυνατός χωρίς την ύπαρξη ανομοιομορφιών, όπως συγκέντρωση μεγαλύτερης ποσότητας μελανίου κατά μήκος της γραμμής (bulging) καθώς και κενών. Για το λόγο αυτό αποφασίστηκε να χρησιμοποιηθεί χημική επεξεργασία του υποστρώματος η οποία περιελάμβανε: εμβάπτιση του υποστρώματος σε διάλυμα KOH συγκέντρωσης 10 wt% για 4 διαφορετικούς χρόνους, ήτοι 20 λεπτά (S1), 40 λεπτά (S2), 60 λεπτά (S3) και 80 λεπτά (S4) (4 διαφορετικά υποστρώματα), ακολούθως έκπλυση με απιονισμένο νερό και στέγνωμα με αέριο N₂ και τέλος εμβάπτιση σε διάλυμα HCl (6N) για 3 λεπτά. Μέσω μετρήσεων μικροσκοπίας ατομικής δύναμης και μετρήσεων της γωνίας επαφής του μελανιού κατά την εκτύπωση στα 4 υποστρώματα παρατηρήθηκε πως το πολυϊμίδιο μετά την επεξεργασία καθίσταται πιο υδρόφιλο (μικρότερη γωνία επαφής) καθώς και με αυξημένη τραχύτητα όπως φαίνεται στην εικόνα 7.8. Μετά από πειράματα εκτύπωσης που πραγματοποιήθηκαν και στα τέσσερα διαφορετικώς επιφανειακώς τροποποιημένα υποστρώματα, φάνηκε πως τα δείγματα που υπέστησαν την εμβάπτιση στο KOH για 20 και 40 λεπτά (S1 και S2 αντίστοιχα) παρουσίασαν την κατάλληλη διαβροχή και οι εκτυπωμένες γραμμές χαρακτηρίζονταν από ομοιομορφία και για αυτό το λόγο επιλέχθηκαν για την συνέχεια των πειραμάτων.



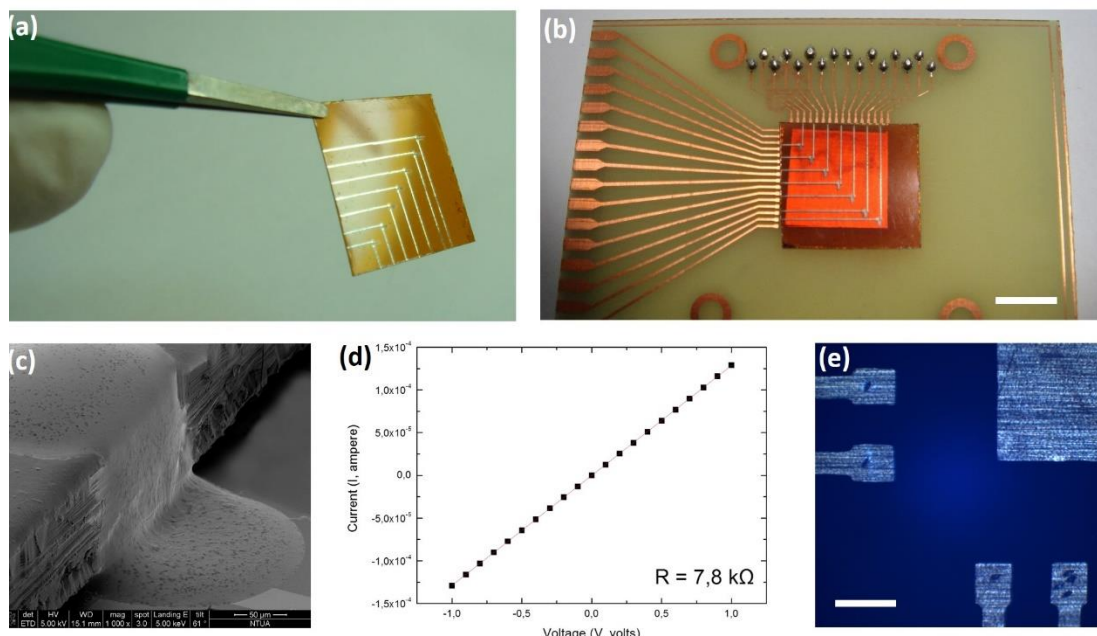
Εικόνα 7.8 Γωνία επαφής κατά την εκτύπωση του μεταλλικού μελανιού νανοσωματιδίων αργύρου και επιφανειακή τραχύτητα πολυϊμιδίου συναρτήσεως του χρόνου χημικής επεξεργασίας του υποστρώματος.

Για το σχηματισμό των ηλεκτροδίων η πυκνότητα ενέργειας που επιλέχθηκε καθορίστηκε στο εύρος $170\text{-}220 \text{ mJ/cm}^2$ και η απόσταση μεταξύ του κάθε ζεύγους ορίστηκε στα $80 \mu\text{m}$. Η ανάπτυξη του αισθητήρα εξ'ολοκλήρου από εκτυπωμένες με λέιζερ δομές περιελάμβανε τρία στάδια όσον αφορά στις ηλεκτρικές επαφές της διάταξης. Αρχικά, ο αισθητήρας σχεδιάστηκε με τέτοιο τρόπο ώστε να φιλοξενεί 7 ζεύγη ηλεκτροδίων που θα μπορούσαν να λειτουργούν παράλληλα και ήταν διατεταγμένα κατά μήκος της διαγωνίου του τετράγωνου υποστρώματος πολυϊμιδίου (εικόνα 7.9). Τα ζεύγη αυτά ακολούθως ενώθηκαν με αγώγιμες γραμμές (μελανιού νανοσωματιδίων αργύρου) μήκους μεταξύ $500 \mu\text{m} - 1 \text{ cm}$, ώστε να παρέχουν την ηλεκτρική διασύνδεση του κάθε ζεύγους επαφών με την πλακέτα



Εικόνα 7.9 (a) Εκτυπωμένες δομές ηλεκτροδίων πριν την πυροσυσσωμάτωση που λειτουργήσαν ως σημεία επαφής (pads) των ακίδων κατά τις μετρήσεις, (b) Εκτυπωμένες δομές ηλεκτροδίων μετά την πυροσυσσωμάτωση, (c) δύο από τα επτά ζεύγη των ηλεκτροδίων της διάταξης καθώς και οι αγώγιμες γραμμές που ενώνουν τα ζεύγη με την πλακέτα ολοκληρωμένου κυκλώματος.

ολοκληρωμένου κυκλώματος, το οποίο προμηθευτήκαμε από το Δημόκριτο (Εργαστήριο Ερευνητή Σ. Χατζανδρούλη). Καθώς το πολυϊμίδιο είχε πάχος 120 μm ήταν απαραίτητο να δημιουργηθεί ένα αγώγιμο «σκαλοπάτι» το οποίο θα ένωνε τη διάταξη με τις επαφές χαλκού της πλακέτας (εικόνα 7.10), παράγοντας για τον οποίο κρίθηκε σκόπιμο να χρησιμοποιηθεί η πάστα νανοσωματιδίων αργύρου της εταιρίας Hagima καθώς είχε υψηλό ιξώδες (70.000-120.000 mPa·s) και επομένως δεν θα υπόκειτο σε δομικές αστοχίες κατά την εκτύπωση με την τεχνική LIFT. Η εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (εικόνα 7.10(c)) και οι ηλεκτρικές μετρήσεις (εικόνα 7.10(d)) επιβεβαιώνουν την ανωτέρω υπόθεση.

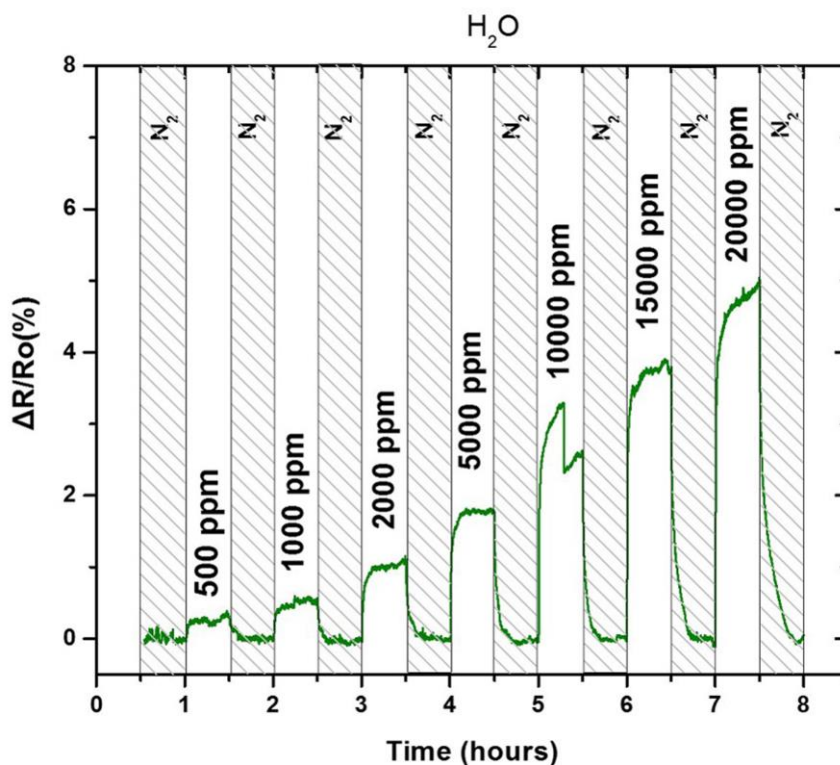


Εικόνα 7.10 (a) Η εξ' ολοκλήρου εκτυπωμένη με λέιζερ διάταξη διάστασης ($1,6 \times 1,6 \text{ cm}^2$) με τα 7 ζεύγη ηλεκτροδίων και τις αγώγιμες διασυνδέσεις, (b) το υπόστρωμα πολυϊμιδίου ηλεκτρικά ενωμένο (wire bonding) με την πλακέτα ολοκληρωμένου κυκλώματος (κλίμακα 5 mm), (c) το αγώγιμο «σκαλοπάτι» μεταξύ του πολυϊμιδίου και των ηλεκτροδίων χαλκού της πλακέτας, (d) μέτρηση I-V χαρακτηριστικών μεταξύ των ζευγών ηλεκτροδίων και του ηλεκτροδίου χαλκού της πλακέτας, (e) φωτογραφία οπτικού μικροσκοπίου των ηλεκτρικών επαφών χαλκού της πλακέτας (κλίμακα 1 mm).

Μετά το πέρας της εκτύπωσης κάθε ηλεκτρόδιο από τα 7 ζεύγη επαφών της διάταξης συνδέθηκε με ένα ηλεκτρόδιο χαλκού της πλακέτας, επομένως συνολικά 14 ηλεκτρικές

διασυνδέσεις (wire bonding) αναπτύχθηκαν σε μία x-y διάταξη. Η πυροσυσσωμάτωση όλων των μεταλλικών στοιχείων που χρησιμοποιήθηκαν (μελάνι νανοσωματιδίων, πάστα νανοσωματιδίων) πραγματοποιήθηκε μέσω θέρμανσης στους 150 °C για 1 ώρα. Παρά το γεγονός ότι το πολυϊμίδιο είναι ένα πολυμερικό υπόστρωμα παρουσιάζει εξαιρετική θερμική σταθερότητα σε θερμοκρασίες μέχρι τους 400 °C επομένως η θέρμανση του κατά την πυροσυσσωμάτωση δεν μετέβαλλε τις μηχανικές του ιδιότητες.

Ο συγκεκριμένος αισθητήρας μελετήθηκε για την ανίχνευση ατμών υγρασίας στο εύρος συγκεντρώσεων 500-20000 ppm.



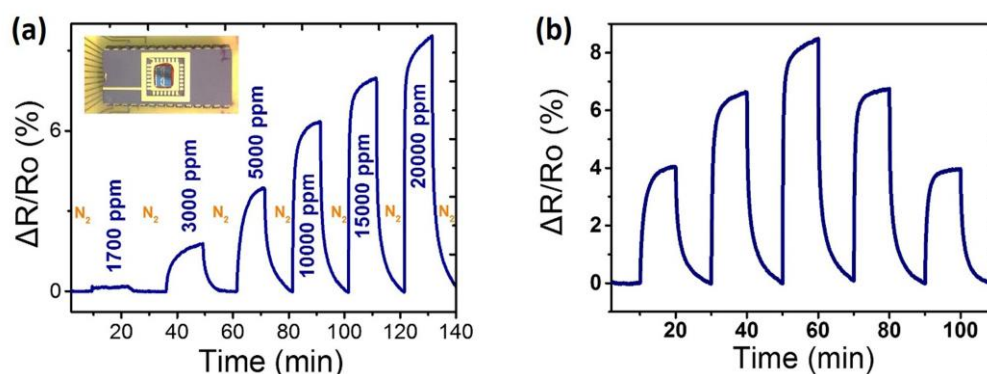
Εικόνα 7.11 Κανονικοποιημένη απόκριση αισθητήρα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις ατμών υγρασίας.

Όπως φαίνεται και στην εικόνα 7.11, η μέτρηση πραγματοποιήθηκε σε ένα διάστημα 8 ωρών, όπου η έκθεση στο αέριο έλαβε χώρα σε χρονικά διαστήματα των 30 λεπτών ενώ ένα βήμα αποκατάστασης επίσης 30 λεπτών μέσω της ροής αζώτου ακολουθούσε κάθε βήμα έκθεσης. Η απόκριση παρουσιάζει μία γραμμική αύξηση σε σχέση με την αύξηση της συγκέντρωσης του αναλύτη, ενώ το όριο ανίχνευσης βρέθηκε στα 500 ppm υγρασίας με απόκριση 0.2% η οποία αυξήθηκε στο 4.8% στα 20000 ppm. Όπως και στην περίπτωση του τύπου αισθητήρα που προαναφέρθηκε (ηλεκτροδίων χρυσού, εικόνα 7.4), παρότι ο χρόνος απόκρισης είναι

σχεδόν άμεσος, ο χρόνος αποκατάστασης είναι μεγαλύτερος και αυξάνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των ατμών υγρασίας στο θάλαμο.

- *Ανηγμένο οξύδιο του γραφενίου μέσω ακτινοβολήσης-ανίχνευση με χρήση ηλεκτροδίων χρυσού σε Si/SiO₂*

Σε αυτή την περίπτωση, ο αισθητήρας αναπτύχθηκε μέσω της ταυτόχρονης εκτύπωσης και αναγωγής του γραφενίου μετά από ακτινοβολήση με 2 παλμούς στα 360 mJ/cm². Στην εικόνα 7.12 που ακολουθεί φαίνεται η κανονικοποιημένη απόκριση του αισθητήρα μετά από έκθεση σε ατμούς υγρασίας.



Εικόνα 7.12 Κανονικοποιημένη απόκριση αισθητήρων (a) Σε διαφορετικές συγκεντρώσεις ατμών υγρασίας (1700-20000 ppm) και (b) Αντιστρεπτή λειτουργία αισθητήρα σε συγκεντρώσεις: 5000, 10000, 15000, 10000 και 5000 ppm. Η ένθετη φωτογραφία της εικόνας (a) απεικονίζει τον αισθητήρα ο οποίος έχει τοποθετηθεί στην πλακέτα του ολοκληρωμένου κυκλώματος και έχει συνδεθεί ηλεκτρικά μέσω wire bonding με νήματα χρυσού.

Ο αισθητήρας βασίστηκε σε ζεύγη ηλεκτροδίων απόστασης 5 μm , ενώ το σύνολο του αισθητήρα αναπτύχθηκε σε χρονικό διάστημα < 1 λεπτού. Αρχικά με σκοπό να υπολογιστεί το όριο ανίχνευσης του αισθητήρα πραγματοποιήθηκε μέτρηση, στην οποία ο αισθητήρας εκτέθηκε σε ατμούς υγρασίας διαφορετικών συγκεντρώσεων μεταξύ 1700 και 20000 ppm, με τα 1700 ppm να αποτελούν την ελάχιστη ανιχνεύσιμη συγκέντρωση. Ο αισθητήρας παρουσίασε ταχεία απόκριση (< 1 λεπτό) ενώ σε όλες τις περιπτώσεις, κατά το στάδιο της εισαγωγής του αζώτου στο θάλαμο, η ηλεκτρική αντίσταση απεκαταστάθη στην αρχική της τιμή (τιμή υποβάθρου). Επιπλέον, με σκοπό τη διερεύνηση της αντιστρεπτής λειτουργίας του, δηλαδή την ικανότητά του να παρουσιάζει την ίδια απόκριση σε δεδομένες συγκεντρώσεις μέσα από μία αλληλουχία μετρήσεων ο αισθητήρας εκτέθηκε στις ακόλουθες συγκεντρώσεις υγρασίας: 5000, 10000, 15000, 10000 και 5000 ppm. Όπως φαίνεται και στην εικόνα 7.12(b) η απόκριση του αισθητήρα για τις προαναφερθείσες συγκεντρώσεις παραμένει η ίδια με τις

αντίστοιχες τιμές της μέτρησης στην εικόνα 9.9(α), υποδηλώνοντας την δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του αισθητήρα.

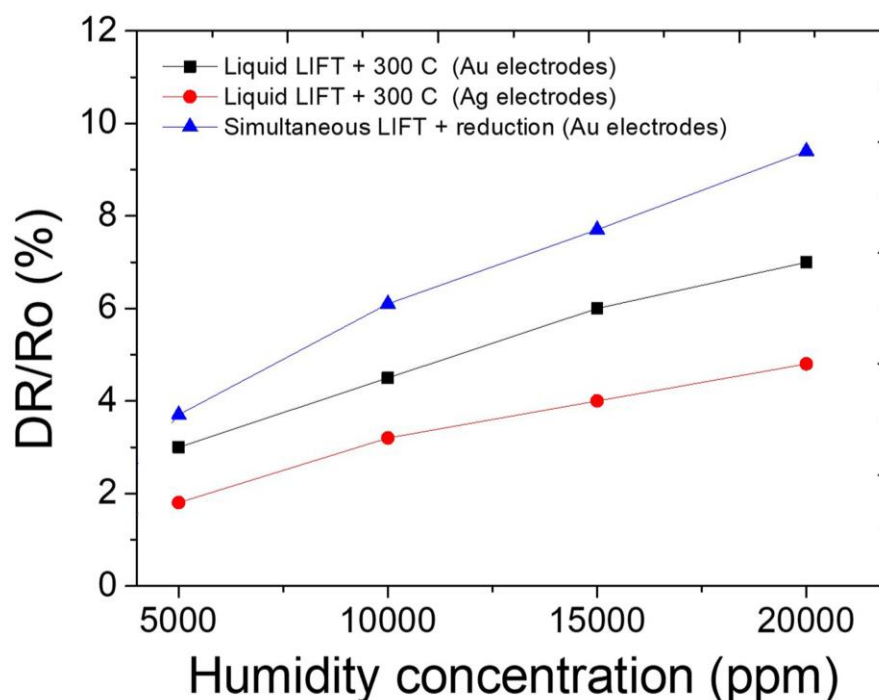
7.4 Μελέτη λειτουργίας αισθητήρων και επίδραση ηλεκτρικής αντίστασης στην απόκριση

Στα πλαίσια της διατριβής αναπτύχθηκαν τρεις διαφορετικοί τύποι αισθητήρων και σε αυτή την παράγραφο γίνεται μία προσπάθεια επεξήγησης των διαφορετικών αποκρίσεων και ορίων ανίχνευσης που παρατηρήθηκαν μεταξύ τους. Παρόλα αυτά αξίζει να σημειωθεί πως άμεση σύγκριση δεν δύναται να πραγματοποιηθεί καθώς το σύνολο των παραμέτρων που μεταβλήθηκαν μεταξύ των αισθητήρων ήταν ευρύ (τύπος υποστρώματος, ηλεκτροδίων, αναγωγικής μεθόδου, τύπος εκτύπωσης με LIFT). Στον πίνακα που ακολουθεί συνοψίζονται τα χαρακτηριστικά των αισθητήρων που αναπτύχθηκαν, στο κοινό εύρος συγκεντρώσεων υγρασίας.

Πίνακας 7.1 Χαρακτηριστικά αισθητήρων ανάλογα με τη μέθοδο αναγωγής και το είδος των επαφών.

Υλικό	Αναγωγή	Επαφές	Υπόστρωμα	Όριο ανίχν. (ppm)	$\Delta R/R_0\%$ στα 5000 ppm	$\Delta R/R_0\%$ στα 10000 ppm	$\Delta R/R_0\%$ στα 15000 ppm	$\Delta R/R_0\%$ στα 20000 ppm
Ανηγμένο οξύδιο του γραφενίου	Θερμική	Au	Si/SiO ₂	5000	3	4.5	6	7
Ανηγμένο οξύδιο του γραφενίου	Θερμική	Ag	Πολυϊμίδιο	500	1.8	3.2	4	4.8
Ανηγμένο οξύδιο του γραφενίου	Λέιζερ	Au	Si/SiO ₂	1700	3.7	6.1	7.7	9.4

Όπως γίνεται αντιληπτό από τον πίνακα, η μεγαλύτερη απόκριση αντιστοιχεί στον αισθητήρα όπου το μέσο ανίχνευσης εκτυπώθηκε και ανήχθη ταυτόχρονα μέσω ακτινοβολίας με λέιζερ, ενώ ακολουθεί ο αισθητήρας που το οξύδιο του γραφενίου ανήχθη θερμικώς σε υπόστρωμα πολυϊμίδιο με επαφές αργύρου. Αξίζει να αναφερθεί πως η απόκριση σε όλους τους αισθητήρες έχει γραμμική συμπεριφορά σε σχέση με την αύξηση της συγκέντρωσης όπως φαίνεται και στην εικόνα 7.13.

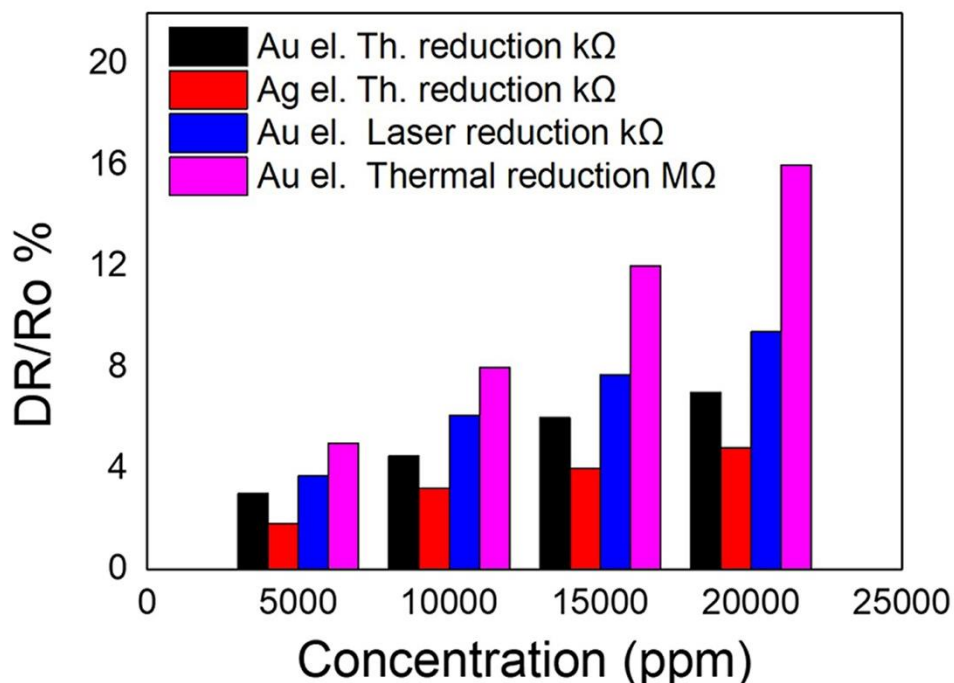


Εικόνα 7.13 Συγκριτική καμπύλη ποσοστιαίας απόκρισης αισθητήρων συναρτήσει της συγκέντρωσης των ατμών υγρασίας.

Ο μηχανισμός μεταφοράς φορτίου που συνεισφέρει στην ηλεκτρική αγωγιμότητα των διατάξεων ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου αποδίδεται σε μηχανισμούς άλματος (hopping mechanism) μεταξύ των γειτονικών πολυαρωματικών μορίων, όπως και στην περίπτωση των οργανικών ημιαγωγών [Borini et al. 2013]. Κατά την προσρόφηση μορίων νερού στο ανθρακικό δίκτυο είτε μέσω της κατάληψης κενών θέσεων στο πλέγμα, είτε μέσω του σχηματισμού δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων του νερού και των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου, η μεταφορά φορτίου διαταράσσεται με αποτέλεσμα την αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης του υλικού και τη μεταβολή του σήματος.

Σχετικά με την απόκριση των αισθητήρων αναλύοντας τις καμπύλες των μετρήσεων μπορούν να διακριθούν δύο περιοχές: αρχικά παρατηρείται μία απότομη αύξηση (ταχεία απόκριση) της απόκρισης (μεγάλη κλίση) που αποδίδεται στην μοριακή προσρόφηση σε χαμηλής ενέργειας θέσεις δέσμευσης, όπως sp^2 υβριδισμένες περιοχές στο πλέγμα, ενώ η καμπύλη ακολούθως παίρνει μία μικρότερη κλίση (αργή απόκριση) πλησιάζοντας την περιοχή του πλατώ και η οποία αποδίδεται σε μοριακές αλληλεπιδράσεις με θέσεις δέσμευσης υψηλότερης ενέργειας, όπως κενές πλεγματικές θέσεις, ατέλειες και ομάδες οξυγόνου [Robinson et al. 2008].

Αξίζει να σημειωθεί πως η ευαισθησία του αισθητήρα εξαρτάται σημαντικά από το βαθμό αναγωγής του οξειδίου του γραφενίου [Tegou et al. 2016]. Καθώς το υλικό ανάγεται και αποκαθίσταται η ηλεκτρική του αγωγιμότητα, μέρος των ομάδων υδροξυλίου και οξυγόνου παραμένουν στο πλέγμα. Από τη απόκριση των αισθητήρων της εικόνας 7.10 γίνεται αντιληπτό πως ο αισθητήρας, στην περίπτωση του οποίου το υλικό εκτυπώθηκε και ανήχθη με τη χρήση λέιζερ παρουσιάζει τη μέγιστη απόκριση σε όλο το εύρος των συγκεντρώσεων υγρασίας. Η παρατήρηση αυτή μπορεί να εξηγηθεί, λαμβάνοντας υπόψη τις μετρήσεις φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων Χ, το ποσοστό των δεσμών C-O/C-OH και O-C=O είναι μεγαλύτερο σε σύγκριση με τα δείγματα που ανήχθηκαν θερμικώς. Η ύπαρξη μεγαλύτερου ποσοστού στους ανωτέρω δεσμούς παρέχει τη δυνατότητα πρόσδεσης μεγαλύτερου αριθμού μορίων νερού στο υλικό κάτι που αντικατοπτρίζεται και στην απόκρισή του κατά τη μέτρηση. Σε προκαταρκτικά πειράματα που έλαβαν χώρα για την επιβεβαίωση της ανωτέρω υπόθεσης, πραγματοποιήθηκε η αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου θερμικώς στους 150 °C για 1 ώρα. Στην εικόνα 7.14 που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι αποκρίσεις των τριών διατάξεων αισθητήρων αντίστασης που παρουσιάστηκαν νωρίτερα και η σύγκρισή τους με τον αισθητήρα που αναπτύχθηκε μέσω της θέρμανσης σε χαμηλότερη θερμοκρασία.



Εικόνα 7.14 Συγκριτικό ιστόγραμμα απόκρισης αισθητήρων στους ατμούς υγρασίας συναρτήσει της συγκέντρωσης.

Η ηλεκτρική αντίσταση του αισθητήρα που ανήχθη στους 150 °C για 1 ώρα, παρότι εμφάνισε ηλεκτρική αντίσταση της τάξης των MΩ, παρουσίασε τη μεγαλύτερη απόκριση από το σύνολο των αισθητήρων. Αυτό οφείλεται στο μικρό βαθμό αναγωγής του οξειδίου του γραφενίου και επομένως στην ύπαρξη πληθώρας συστοιχιών λειτουργικών ομάδων οξυγόνου οι οποίες όμως ευνοούν την δέσμευση των μορίων νερού και άρα την αύξηση της απόκρισης του αισθητήρα. Το συγκεκριμένο θέμα μπορεί να αποτελέσει πεδίο έρευνας σε μελλοντικές μελέτες που θα αφορούν στην βελτιστοποίηση της απόκρισης των αισθητήρων και όχι στη βελτιστοποίηση του βαθμού της αναγωγής.

Βιβλιογραφία

- Bi H., Yin K., Ji J., Wan S., Sun L., Terrones M., Dresselhaus M. S. Ultrahigh humidity sensing of graphene oxide. *Scien. Reports* 3, 2714 (2013).
- Bjork J., Hanke F., Palma C.-A., Samori P., Cecchini M., Persson M. Adsorption of aromatic and anti-aromatic systems on graphene through π - π stacking, *J. Phys. Chem. Lett.* 1, 3407–3412 (2010).
- Borini S., White R., Whei D., Astley M., Haque S., Spigone E., Harris N., Kivioja J., Ryhanen T. Ultrafast graphene oxide humidity sensors, *ACS Nano* 7(12), 11166-11173 (2013).
- Choi E.-Y., Han T. H., Hong J., Kim J. E., Lee S. H., Kim H. W., Kim S. O. Noncovalent functionalization of graphene with end-functional polymers, *J. Mater. Chem.* 20, 1907–1912 (2010).
- Gupta B., Kumar N., Panda K., Kanan V., Joshi S., Visoly-Fisher I. Role of oxygen functional groups in reduced graphene oxide for lubrication. *Scien. Reports* 7, 45030 (2017).
- Lipatov A., Varezhnikov A., Wilson P., Sysoev V., Kolmakov A., Sinitskii A. Highly selective gas sensor arrays based on thermally reduced graphene oxide. *Nanoscale* 5, 5426–5434 (2013).
- Robinson J. T., Pekrins F. K., Snow E. S., Wei Z., Sheehan P. E. Reduced graphene oxide molecular sensors. *Nano Letters* 8(10), 3137-3140 (2008).
- Tegou E., Pseiroopoulos G., Filippidou M. K., Chatzandroulis S. Low temperature thermal reduction of graphene oxide films in ambient atmosphere: infrared spectroscopic studies and gas sensing applications. *Microel. Engineer.* 159, 146-150 (2016).

Κεφάλαιο 8

Συμπεράσματα και μελλοντικές προοπτικές έρευνας

Η παρούσα διατριβή εστιάστηκε στην μελέτη της αλληλεπίδρασης ακτινοβολίας λέιζερ με νανοϋλικά, όπως το γραφένιο, το οξειδίο του γραφενίου και τα μελάνια μεταλλικών νανοσωματιδίων. Παράλληλα, διερευνήθηκαν δύο αναγωγικές μέθοδοι, μία θερμική και μία μέσω ακτινοβολήσης, ούτως ώστε να καταστεί δυνατή η αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου και η αποκατάσταση των δομικών και ηλεκτρικών του χαρακτηριστικών. Συνολικά, χρησιμοποιήθηκαν 2 μήκη κύματος (266, 532 nm) και δύο διάρκειες παλμού λέιζερ (ns, ps) για τα πειράματα εκτύπωσης, αναγωγής και πυροσυσσωμάτωσης που έλαβαν χώρα. Μελετήθηκε επίσης, στα πλαίσια της σειριακής εκτύπωσης και αναγωγής με λέιζερ του οξειδίου του γραφενίου, η χρήση περισσότερων του ενός παλμών για την επίτευξη του τελικού πειραματικού στόχου. Η τεχνική εκτύπωσης LIFT, στην οποία βασίστηκε η διατριβή, μελετήθηκε τόσο σε διατάξεις εκτύπωσης υλικών για υγρή αλλά και στερεά φάση, ενώ στα πειράματα εκτύπωσης του γραφενίου και του οξειδίου του γραφενίου χρησιμοποιήθηκε ενδιάμεσο απορροφητικό στρώμα τιτανίου. Αντίστοιχα, στα πειράματα εκτύπωσης και αναγωγής του οξειδίου του γραφενίου το ενδιάμεσο απορροφητικό στρώμα αφαιρέθηκε και η ακτινοβολία απορροφήθηκε απευθείας, από τον όγκο του υλικού.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε η εκτύπωση διαλύματος γραφενίου, το οποίο συνετέθη μέσω της χημικής αποφλοίωσης του γραφίτη, σε υγρή φάση, με διαλύτη το NMP. Η εύρεση των βέλτιστων συνθηκών εκτύπωσης οδήγησε στην ανάπτυξη αγώγιμων δομών, όπως γραμμές και σταγόνες σε υποστρώματα πυριτίου/οξειδίου του πυριτίου και ναφθαλικού πολυαιθυλενίου με ηλεκτρική αγωγιμότητα 1 S/m (δημοσιευμένες τιμές για την εκτύπωση του ίδιου διαλύματος μέσω ink-jet είναι 30 S/m⁴). Μέσω της φασματοσκοπίας Raman απεδείχθη πως η εκτύπωση με λέιζερ δεν επιφέρει κάποια δομική μεταβολή στο υλικό, όπως

⁴ F. Torrisi et al. Ink-jet printed graphene electronics. ACS Nano 6(4), 2992–3006 (2012).

ατέλειες και μετασχηματισμούς φάσης. Το επίπεδο της ηλεκτρικής αγωγιμότητας που επετεύχθη είναι κατά μία τάξη μεγέθους χαμηλότερο από ότι στην περίπτωση της εκτύπωσης με τη μέθοδο ψεκασμού μελάνης και αυτό αποδίδεται στη χρήση του NMP ως διαλύτη, ο οποίος παρά την καταλληλότητα που παρουσιάζει στην παραγωγή διαλυμάτων γραφενίου ομοιογενούς διασποράς, κατά τη θέρμανση του σε ατμοσφαιρικές συνθήκες οξειδώνεται. Επομένως, μελλοντικά η επιλογή ενός διαφορετικού πολικού διαλύτη, θα μπορούσε να βελτιώσει σημαντικά τις ηλεκτρικές ιδιότητες του τελικού υλικού.

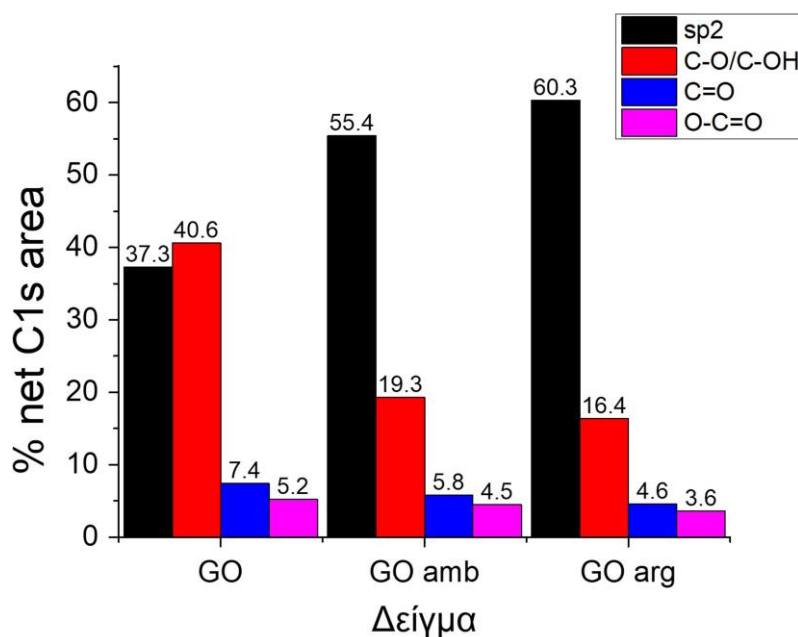
Επιπλέον, μελετήθηκε η εκτύπωση διαλύματος οξειδίου του γραφενίου, όπου μετά τον καθορισμό των βέλτιστων συνθηκών εκτύπωσης ακολούθησε η διερεύνηση της αποτελεσματικότητας των αναγωγικών μεθόδων (θέρμανσης και ακτινοβόλησης) όσον αφορά στην αποκατάσταση της sp^2 υβριδισμένης δομής του ανθρακικού δικτύου. Αρχικά μέσω της εκτύπωσης του οξειδίου του γραφενίου και της επικείμενης θερμικής αναγωγής του, κατέστη δυνατή η ανάπτυξη χημικών αισθητήρων ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου, που κατασκευάστηκαν εξ'ολοκλήρου με τη χρήση λέιζερ όσον αφορά στην εκτύπωση των αγωγίμων ηλεκτροδίων και διεπαφών (μεταλλικά νανοσωματίδια αργύρου) και του μέσου ανίχνευσης (ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου). Η θερμική αναγωγή που πραγματοποιήθηκε απεκατέστησε την ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού σε τιμές της τάξης των 120-240 S/m και μέσω της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων Χ, βρέθηκε πως ο λόγος C/O σε αυτή την περίπτωση αυξήθηκε από 1.5 σε 3.7.

Η μελέτη της εκτύπωσης μελανιών μεταλλικών νανοσωματιδίων και της πυροσυσσωμάτωσής τους, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως ηλεκτρικές επαφές στον χημικό αισθητήρα που αναπτύχθηκε εξ'ολοκλήρου με διεργασίες λέιζερ, ολοκληρώθηκε με την ανάπτυξη μίας διάταξης μετρολογίας της πυροσυσσωμάτωσης. Η διάταξη βασίστηκε στην γωνιακή εκτροπή μίας δέσμης λέιζερ (probe beam), εξαιτίας της μεταβολής της θερμοκρασίας και του δείκτη διάθλασης πάνω από την επιφάνεια ενός μελανιού νανοσωματιδίων αργύρου, κατά την πυροσυσσωμάτωση με μία δεύτερη δέσμη λέιζερ (pump beam). Στα πειράματα αυτά, ορίστηκε, για το συγκεκριμένο υλικό, το εύρος των ιδανικών συνθηκών πυροσυσσωμάτωσης, το οποίο επιβαβαιώθηκε παράλληλα και μέσω ηλεκτρικών μετρήσεων αλλά και μετρήσεων ηλεκτρονικής μικροσκοπίας.

Η ταυτόχρονη εκτύπωση και αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου αποτέλεσε επίσης μέρος της παρούσας διατριβής σε μία διεργασία στην οποία χρησιμοποιήθηκαν 2 διαδοχικοί παλμοί λέιζερ, μέσω της οποίας σημειώθηκαν ηλεκτρικές αγωγιμότητες της τάξης των 180-200 S/m. Στη μελέτη αυτή, παρατηρήθηκε η ύπαρξη ενός μικρού παραθύρου βέλτιστων συνθηκών, στις οποίες το υλικό καθίσταται αγωγίμο, χωρίς να απωλέσει τα δομικά και

μορφολογικά του χαρακτηριστικά, κάτι που παρατηρήθηκε με τη χρήση >2 παλμών, ενώ για <2 πραγματοποιείται μόνο μερική αναγωγή του υλικού. Στην περίπτωση των δύο παλμών ανά σημείο, ο λόγος C/O μετρήθηκε στο 3, ο οποίος είναι χαμηλότερος από την περίπτωση της θερμικής αναγωγής, όμως η διαδικασία έλαβε χώρα σε < 1 s σε σχέση με 1 ώρα στην περίπτωση της θερμικής αναγωγής. Για αυτό το λόγο, η διαδικασία παρουσιάζει ένα σημαντικό πλεονέκτημα το οποίο με μελλοντικές βελτιώσεις θα δύναται να παρουσιάσει αυξημένα επίπεδα αγωγιμότητας.

Σε προκαταρκτικά πειράματα που έχουν πραγματοποιηθεί (εικόνα 8.1), μελετήθηκε ο λόγος C/O των δειγμάτων οξειδίου του γραφενίου, θερμικώς ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (σε ατμοσφαιρικές συνθήκες), και θερμικώς ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου υπό ροή αργού.



8.1 Συγκριτικό ιστόγραμμα ποσοστού δεσμών και sp^2 υβριδισμών στα δείγματα οξειδίου του γραφενίου (GO), θερμικώς ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου σε ατμοσφαιρικές συνθήκες (GO amb) και θερμικώς ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου σε ροή αργού (GO arg).

Όπως γίνεται αντιληπτό και από την εικόνα 8.1 ο λόγος άνθρακα προς οξυγόνο στην περίπτωση της ροής αργού παρουσιάζει την υψηλότερη τιμή και συγκεκριμένα 5.3 με ποσοστό των sp^2 περιοχών στο 60% ποσοστό υψηλότερο από τα δείγματα της εικόνας, αλλά και από το δείγμα που προέκυψε από την ταυτόχρονη εκτύπωση και αναγωγή του μέσω ακτινοβόλησης. Η παρουσία του αδρανούς αερίου, όπως φαίνεται οδήγησε στην βέλτιστη

αναγωγή του υλικού, εξαιτίας της απουσίας του περιβάλλοντος οξυγόνου, και επομένως η παροχή ροής αερίου κατά τη διαδικασία εκτύπωσης θα μπορούσε να είναι μία πιθανή λύση με σκοπό την αύξηση του λόγου C/O και επομένως των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών του υλικού.

Η εφαρμογή που επιλέχθηκε (ως απόδειξη της ορθότητας της ιδέας, proof of concept) στα πλαίσια της διατριβής, με σκοπό την ανάδειξη της χρήσης των διεργασιών λέιζερ στην ανάπτυξη διατάξεων με εφαρμογή στα οργανικά ηλεκτρονικά, ήταν οι χημικοί αισθητήρες αντίστασης. Αναπτύχθηκαν συνολικά τριών τύπων αισθητήρες ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν στην ανίχνευση ατμών υγρασίας σε υποστρώματα πυριτίου/οξειδίου του πυριτίου και πολυϊμιδίου. Η διαφοροποίηση μεταξύ των τριών περιπτώσεων έγκειται στο είδος των ηλεκτροδίων (χρυσού και αργύρου) και τον τρόπο αναγωγής του οξειδίου του γραφενίου, ενώ οι βέλτιστες μετρήσεις ανίχνευσης λήφθηκαν στην περίπτωση του αισθητήρα που κατασκευάστηκε εξ'ολοκλήρου με λέιζερ και ο οποίος παρουσίασε όριο ανίχνευσης τα 500 ppm ατμών υγρασίας.

Μελλοντικές προοπτικές βελτίωσης της λειτουργίας των αισθητήρων που προαναφέρθηκαν θα μπορούσε να είναι ο συνδυασμός μεταλλικών νανοσωματιδίων μαζί με το ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου, ενώ ενδιαφέρον παρουσιάζει και η μελέτη της επιλεκτικότητας των αισθητήρων στην ανίχνευση διαφορετικών αναλυτών. Όπως προέκυψε από τους αισθητήρες ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου που ανήχθηκε θερμικά, η απόκριση της διάταξης παρουσίασε διαφορετικές αποκρίσεις, τόσο χρονικά όσο και σε επίπεδο DR/Ro, κατά την εισαγωγή ατμών υγρασίας, ξυλολίου και αιθανόλης. Επομένως, η συστηματική χαρτογράφηση των αποκρίσεων του αισθητήρα, κατά την ανίχνευση διαφορετικών αέριων αναλυτών, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως “αποτύπωμα” -χαρακτηριστικό του κάθε αναλύτη- σύμφωνα με το οποίο θα μπορούσε να ταυτοποιηθεί η ύπαρξη ενός αερίου, σε ένα σύνθετο σε αέριες ενώσεις, περιβάλλον.

Κατάλογος συντομογραφιών

DRL	Dynamic Release Layer
FMM	Final Metal Mask
FWHM	Full width at Half Maximum
GO	Graphene Oxide
LIBT	Laser Induced Backward Transfer
LIFT	Laser Induced Forward Transfer
LITI	Laser Induced Thermal Imaging
LAMP	Laser Microdisseciton and Pressure Catapulting
LOD	Limit of Detection
μCP	Microcontact printing
NMP	N-methyl pyrrolidone
OLEDs	Organic Light Emitting Diodes
PEN	Polyethylene Napthalate
PET	Polyethylene Terephthalate
PI	Polyimide
rGO	reduced Graphene Oxide
SLPR-GO	Sequentially Laser Printed and Reduced Graphene Oxide

Δημοσιεύσεις και συμμετοχές σε συνέδρια

Η ερευνητικές δραστηριότητες που έλαβαν χώρα στην παρούσα διδακτορική διατριβή οδήγησαν στη δημοσιοποίηση των αποτελεσμάτων στα ακόλουθα περιοδικά, συνέδρια και διπλώματα ευρεσιτεχνίας:

I. Δημοσιεύσεις άρθρων επισκόπησης σε διεθνή περιοδικά με κριτές:

1. Symeon Papazoglou, Ioanna Zergioti, « Laser-Induced Forward Transfer (LIFT) of nano-micro patterns for sensor applications », Review article, Journal of Microelectronics Engineering Volume 182 (5) 25-34, (2017).

II. Δημοσιεύσεις άρθρων σε διεθνή περιοδικά με κριτές:

1. S. Papazoglou, Y.S. Raptis, S. Chatzandroulis, I. Zergioti, "A study on the pulsed laser printing of liquid-phase exfoliated graphene for organic electronics", Applied Physics A, 117, 301–306 (2014).
2. S. Papazoglou, V. Tsouti, S. Chatzandroulis, I. Zergioti, "Direct laser printing of graphene oxide for resistive chemosensors", Optics and Laser Technology, 82:163-169 (2016).
3. S. Papazoglou, C. Petridis, E. Kymakis, S. Kennou, Y. S. Raptis, S. Chatzandroulis, I. Zergioti, "In-situ sequential laser printing and laser reduction of graphene oxide films", Applied Physics Letters, 112(18), (2018).

III. Δημοσιεύσεις άρθρων στα πρακτικά διεθνών συνεδρίων με κριτές:

1. Symeon Papazoglou, Marina Makrygianni, Myrto K. Filippidou, Stavros Chatzandroulis, Ioanna Zergioti, 'All-printed reduced graphene oxide gas sensors (Conference Presentation) ', Proceedings of SPIE Vol. 9350, 9350-19 (2015).

IV. Δημοσιεύσεις κεφάλαιων σε βιβλία με κριτές:

1. M. Makrygianni, S. Papazoglou, I. Zergioti, "Direct Laser Printing for Organic Electronics", IEEE Online Encyclopedia, Book Chapter, (2015).
2. S. Papazoglou, I. Zergioti, "LIFT towards additive manufacturing", Springer, Book Chapter, under publication, (2018).

V. Δημοσιεύσεις άρθρων από συμπληρωματική έρευνα σε διεθνή περιοδικά με κριτές:

1. L. Agiotis, I. Theodorakos, S. Samothrakitis, S. Papazoglou, I. Zergioti, Y.S. Raptis,

"Magnetic manipulation of superparamagnetic nanoparticles in a microfluidic system for drug delivery applications", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 401 (2015).

2. Francesco Milano, Livia Giotta, Daniela Chirizzi, Simos Papazoglou, Christina Kryou, Annarita De Bartolomeo, Vincenzo De Leo, Maria Rachele Guascito, Ioanna Zergioti, *"Phosphate modified screen printed electrodes by LIFT treatment for glucose detection"*, submitted at Biosensors (2018).

VI. Προφορικές παρουσιάσεις σε διεθνή συνέδρια:

1. SPIE Photonics West 2017, San Francisco, United States, "Laser induced forward transfer technique for the immobilization of biomaterials in biosensors applications".
2. SPIE Photonics West 2017, San Francisco, United States, "High-speed imaging and evolution dynamics of laser induced deposition of conductive inks".
3. SPIE Photonics West 2015, San Francisco, United States, "All laser printed reduced graphene oxide gas sensors".
4. SPIE Photonics West 2015, San Francisco, United States, "Raman study for drug delivery applications and tissue imaging".
5. 8th International Conference on Flexible Organic Electronics, 7-11 July 2014, Thessaloniki, Greece, "Laser transfer of graphene oxide for chemical sensing applications".
6. XXIX Panhellenic Conference on Solid-State Physics and Materials Science, 22-25 September 2013, Athens, Greece, Laser Induced Forward Transfer as a Tool for the Fabrication of Graphene-Based Organic Electronic Devices'.
7. 7th International Conference on Flexible Organic Electronics, 8-11 July 2013, Thessaloniki, Greece, "Pulsed-laser printing of Graphene/Polymer materials for electronic devices".
8. E-MRS Spring Meeting 2013 Strasbourg, France, "Laser Induced Forward Transfer of hybrid Graphene/PQT for organic electronics applications".

VII. Παρουσιάσεις αφίσας σε διεθνή συνέδρια:

1. 7th International Symposium on Transparent Conductive Materials, Crete October 2018, S. Papazoglou, K. Petridis, G. Kakavelakis, E. Gagaoudakis, V. Binas, G. Kiriakidis, S. Chatzandroulis, Y. S. Raptis, E. Kymakis and I. Zergioti, "Gas sensing elements based on graphene related and hybrid perovskite materials".

2. International Conference on Nanotechnologies and Bionanoscience, Crete September 2018, S. Papazoglou, K. Petridis, G. Kakavelakis, E. Gagaoudakis, V. Binas, G. Kiriakidis, S. Chatzandroulis, Y. S. Raptis, E. Kymakis and I. Zergioti, "Gas sensing elements based on graphene related and hybrid perovskite materials".
3. Graphene Week, Athens Greece September 2017, "Simultaneous laser printing and laser reduction of graphene oxide for sensor applications".
4. E-MRS Spring Meeting 2014 Lille, France, Laser transfer and thermal reduction of graphene oxide for chemical sensing applications'.
5. E-MRS Spring Meeting 2014 Lille, France, "Functionalization of carbon-based nanomaterials for magnetic drug delivery applications".
6. 30th Panhellenic Conference on Solid-State Physics and Materials Science, Heraklion, Crete, September 21-24, 2014, "Chemical functionalization of carbon nanomaterials for magnetic drug delivery applications".
7. 30th Panhellenic Conference on Solid-State Physics and Materials Science, Heraklion, Crete, September 21-24, 2014, "Laser transfer and thermal reduction of graphene oxide for chemical sensing applications".
8. International Conference on Nanosciences and Nanotechnologies, 8-11 July 2014, Thessaloniki, Greece, "Chemically functionalized multi-wall carbon nanotubes for magnetic drug delivery applications".
9. 12th International Conference on Laser Ablation, COLA 2013, 6-11 October 2013, Ischia, Italy, Laser printed polymeric semiconductor/graphene composite for electronic devices.

VIII. Βραβεύσεις:

1. Βραβείο καλύτερης παρουσίασης αφίσας για την εργασία "Laser transfer and thermal reduction of graphene oxide for chemical sensing applications" στο διεθνές συνέδριο EMRS, Στρασβούργο, Γαλλία, 2014.

