



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

ΕΚΤΥΠΩΣΗ 2D ΥΛΙΚΩΝ ΣΕ ΕΥΚΑΜΠΤΑ ΚΑΙ ΜΗ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ ΜΕ
ΧΡΗΣΗ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΜΕ ΛΕΙΖΕΡ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
της
Λογοθέτη Αδαμαντίας

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Ζεργιώτη Ιωάννα

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία θα αναφερθούμε σε δύο διαφορετικά πειράματα στα οποία χρησιμοποιήσαμε τεχνολογία λέιζερ με σκοπό να μεταφέρουμε υμένια με λεπτό ή υπέρλεπτο πάχος σε εύκαμπτο ή μη εύκαμπτο υπόστρωμα σε διαστάσεις μικρών. Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν και στα δύο πειράματα ανήκουν στην κατηγορία της υποβοηθούμενης μεταφοράς με τη βοήθεια της τεχνολογίας λέιζερ. Συγκεκριμένα, το πρώτο πείραμα που περιγράφουμε στη συνέχεια της εργασίας αυτής, παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα που πήραμε για την μεταφορά δίσκων Au σε εύκαμπτο υπόστρωμα, PDMS, από δύο διαφορετικά υποστρώματα δότες (Glass και Si), για τρία πάχη Au, 60, 10 και 5 nm. Η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε στο αναφερθέν πείραμα ήταν η υποβοηθούμενη μεταφορά με χρήση τεχνολογίας λέιζερ LIBT. Προκειμένου να κατανοήσουμε και να αναλύσουμε τα αποτελέσματα του συγκεκριμένου πειράματος μελετήθηκαν παράμετροι που σχετίζονται με την αλληλεπίδραση του φωτός με την ύλη όπως η απορρόφηση και η ανακλαστικότητα των υποστρωμάτων-δοτών. Επιπλέον, διερευνήσαμε την επίδραση της πυκνότητας ενέργειας σε σχέση με την επιφανειακή πυκνότητα των νανοσωματιδίων που μεταφέρθηκαν για κάθε υπόστρωμα-δότη και πάχος του υμενίου Au. Το επόμενο πείραμα που θα αναλύσουμε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, είναι η μεταφορά μονοστρωματικού γραφενίου σε υπόστρωμα-δέκτη Si/SiO₂ με τη τεχνική της υποβοηθούμενης πρόσθιας μεταφοράς με χρήση τεχνολογίας λέιζερ (LIFT). Τα αποτελέσματα των πειραματικών διεργασιών χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία micro-Raman και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης / scanning electron microscopy (SEM).

Abstract

In the present thesis we have developed two different experiments relying on Laser-Induced Transfer (LIT) for the transfer of thin or ultra-thin films on flexible and rigid substrates. In particular, for the first experiment we have employed Laser Induced Backward Transfer (LIBT) for the digital transfer of thin and ultra-thin Au micro- disks onto a viscoelastic substrate, Polydimethylsiloxane (PDMS), from two different donor substrates (Glass and Si). This study was carried out for three Au thicknesses, 60, 10 and 5 nm, with latter being significantly lower than the optical penetration depth of Au (~18 nm). In order to understand and analyze the results of this experiment, parameters related to the interaction of light with matter such as absorption and reflectance of donor substrates were studied. In addition, we investigated the effect of laser fluence on the surface density of the nanoparticles transferred for each donor substrate as well as the resulting Au film thickness. The next experiment developed in the present work was the transfer of monolayer graphene to a Si / SiO₂ donor substrate by Laser-Induced Forward Transfer (LIFT). The results of the experimental processes were characterized by micro-Raman spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM).

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την κα. Ιωάννα Ζεργιώτη για την δυνατότητα που μου έδωσε να εργαστώ στο χώρο της έρευνας, καθώς και για την συμβολή της και την καθοδήγηση της για την εκπόνηση αυτής της εργασίας. Επιπλέον, θα ήθελα να την ευχαριστήσω για την βοήθεια της κατά την διάρκεια των πειραμάτων. Η συνεργασία μαζί της μου προσέφερε πολύτιμη εμπειρία και γνώσεις στο χώρο της έρευνας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους μεταδιδακτορικούς Σίμο Παπάζογλου και Φιλήμονα Ζαχαράτο για την καθοδήγηση και την αμέριστη βοήθεια τους και συνεργασία τους κατά την διάρκεια των πειραμάτων όσο και κατά την εκπόνηση της συγκεκριμένης εργασίας. Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω και τους Μαρίνα Μακρυγιάννη και Αγαμέμνονα Καλαϊτζή, μέλη της ομάδας laser για την βοήθεια τους και την συνεργασία τους, καθόλη τη διάρκεια της παρούσας εργασίας.

Τον κ. Δημήτρη Τσουκαλά, καθώς και τον Λάμπρο Πατσιούρα για την εναπόθεση των υμενίων Au με e-gun evaporation, καθώς και για την παραχώρηση του εργαστήριου προκειμένου να κατασκευαστούν τα πολυμερικά υποστρώματα.

Ακόμα, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στην Χριστίνα Σκουλικίδου για την πολύτιμη συμμετοχή της με την πραγματοποίηση χαρακτηρισμού των δειγμάτων με Σάρωση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου.

Περιεχόμενα

1.1	Σύγχρονες τεχνικές εκτύπωσης λεπτών υμενίων	6
2.1	Αλληλεπίδραση ύλης και φωτός στη διεπιφάνεια	9
2.1.1	Οπτικό Βάθος Διείσδυσης.....	11
2.1.2	Επίδραση της θερμότητας στον ακτινοβολούμενο στόχο.....	12
2.1.3	Θερμικό Μήκος Διάχυσης	13
2.1.4	Από τα θερμικά φαινόμενα στα λέιζερ	14
2.1.5	Λέιζερ μικρής διάρκειας παλμών.....	14
3.1	Εισαγωγή στις τεχνικές μεταφοράς	17
3.1.1	Τεχνικές άμεσης εκτύπωσης, Laser-Induced Transfer (LIT).....	17
3.2	Υλικά και εφαρμογές	21
3.3	Υπέρλεπτα μεταλλικά υμένια	21
3.4	Εφαρμογές και αγορά	22
4.1	Εισαγωγή.....	25
4.2	Πειραματική Διάταξη.....	25
4.2.1	Προετοιμασία Υλικού.....	25
4.2.2	Πειραματική Διάταξη.....	26
4.3	Εκτύπωση Au σε υπόστρωμα PDMS με χρήση της τεχνικής LIBT	27
4.3	Εκτύπωση Au σε υπόστρωμα PDMS για διαφορετικά πάχη υμενίων Au.....	27
4.3.1	Πάχος υμενίων Au συγκριτικά με το υπόστρωμα.....	28
4.4	Συμπεράσματα- Συζήτηση.....	40
5.1	Εισαγωγή στο γραφένιο	41
5.2	Εφαρμογές γραφενίου.....	41
5.3	Πειραματική Διάταξη.....	42
5.3.1	Προετοιμασία Υλικού.....	42
5.3.2	Πειραματική διάταξη	43
5.5	Οργανολογία και πειραματικός χαρακτηρισμός αποτελεσμάτων.....	47
5.5.1	Φασματοσκοπία Raman	47
5.5.2	Χαρακτηρισμός αποτελεσμάτων κατά Raman	51
5.6	Συμπεράσματα- Συζήτηση.....	53
6.1	Βιβλιογραφία.....	54

Μέρος 1^ο

Κεφάλαιο 1^ο

Εισαγωγή

1.1 Σύγχρονες τεχνικές εκτύπωσης λεπτών υμενίων

Τα τελευταία χρόνια έχει προκύψει η ανάγκη στην αγορά αλλά και στην βιομηχανία, για εξέλιξη της τεχνολογίας, η οποία σχετίζεται με υλικά και συσκευές που είναι γρήγορα στην παρασκευή τους, είναι συμβατά με εύρος άλλων υλικών, δεν κοστίζουν, είναι ελαφριά και εύκαμπτα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η επόμενη γενιά ηλεκτρονικών να απαρτίζεται κυρίως από εύκαμπτα ηλεκτρονικά, τα οποία θα έχουν παρόμοια ηλεκτρονικά χαρακτηριστικά όπως τα συμβατά ηλεκτρονικά, ενώ επιπλέον θα έχουν την ιδιότητα να λυγίζουν, να περιστρέφονται, να συμπιέζονται, να τεντώνονται και να μπορούν να προσαρμόζονται σε οποιαδήποτε μη επίπεδη επιφάνεια. Αφού ξεπεραστούν οι μηχανικές αναντιστοιχίες που μπορεί να προκύψουν λόγω των διαφορετικών υλικών που θα τις συνθέτουν, οι καινοτόμες αυτές συσκευές που θα προκύψουν θα ξεπεράσουν κατά πολύ τις εφαρμογές των τωρινών μικροηλεκτρονικών.

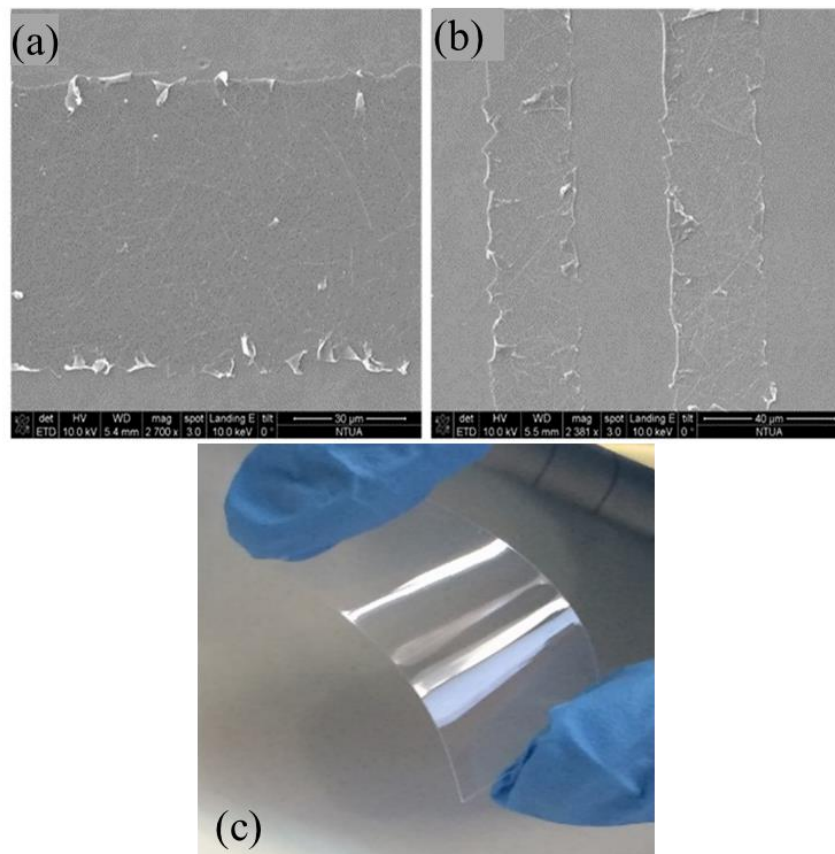
[1]

Η ανάπτυξη αυτή στο τομέα των εύκαμπτων ηλεκτρονικών, έχει δώσει ώθηση στην εξέλιξη των λεπτών υλικών και των υπέρλεπτων υλικών. Η πρόοδος αυτή έχει συνδυαστεί με το γεγονός ότι βελτιώνονται οι υπάρχουσες τεχνικές ή αναπτύσσονται καινούργιες, με αποτέλεσμα διεργασίες των μικρο και νανο-διατάξεων να μπορούν να συνδυαστούν με ένα εύκαμπτο υπόστρωμα. Αυτό σηματοδοτεί ότι τα λεπτά και τα υπέρλεπτα αυτά υλικά πέρα του ότι μπορούν να συνδυαστούν με κάποιο εύκαμπτο υπόστρωμα, μπορούν να διατηρούν τις εξαιρετικές οπτικο-ηλεκτρονικές ιδιότητες τους. Διατάξεις οι οποίες μπορούν να απαρτίζονται από εύκαμπτα ηλεκτρονικά είναι οι διόδοι και τα τρανζίστορ, δύο από τις πιο κοινά ενεργές συσκευές που χρησιμοποιούνται σε ένα ευρύ φάσμα ψηφιακών συσκευών και αναλογικών κυκλωμάτων.

Τεχνικές κατεργασίας και επεξεργασίας των υλικών υποβοηθούμενες από την χρήση τεχνολογίας λέιζερ έχουν αναπτυχθεί προκειμένου να ικανοποιηθούν οι ανάγκες που περιγράψαμε προηγουμένως και επιπλέον να ελαττώσουμε το εκτιμώμενο χρόνο επεξεργασίας και παραγωγής και να μειώσουμε το κόστος. Μια από αυτές τις τεχνικές είναι η υποβοηθούμενη μεταφορά με χρήση λέιζερ ή Laser Induced Transfer (LIT). Από το 1998 η ομάδα I. Zergioti et al. πρωτοστάτησε στην υποβοηθούμενη πρόσθια μεταφορά (LIFT) με χρήση λέιζερ μικρής διάρκειας παλμών, με αποτέλεσμα την εκτύπωση στοιχείων Cr σε διαστάσεις μικρομέτρων [2]. Αντίστοιχα, η ομάδα D. A. Willis et al. [3] εισήγαγαν την μεταφορά σταγόνων από Al (διαστάσεων 3 μm σε διάμετρο) με τη χρήση λέιζερ και συγκεκριμένα της τεχνικής LIFT. Ενώ οι J. A. Grant-Jacob et al., χρησιμοποίησαν την τεχνική LIFT για να μεταφέρουν χοντρά νήματα Cu διαστάσεων κάτω του μικρομέτρου [4]. Τέλος οι M. Zenou et al. και οι R. Pohl et al. έχουν επιδείξει την κατασκευή τρισδιάστατης μικροδομής η οποία βασίστηκε στην πρόσθια υποβοηθούμενη μεταφορά με χρήση λέιζερ από στερεό υπόστρωμα-δότη μετάλλου [5, 6, 7].

Οπτικο-ηλεκτρονικές διατάξεις, όπως εμφανίζεται και στην Εικόνα 1 έχουν επιτύχει την εφαρμογή τους σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών όπως λεπτά-φιλμ ηλιακών κυττάρων, διοδικόι φωτο-πομποί (LED), εύκαμπτες

οθόνες, οθόνες αφής και ηλεκτροχρωματικές συσκευές έχουν αποκτήσει ευρεία χρήση σε διάφανα αγώγιμα ηλεκτρόδια ως αναγκαία μέρη. Τέτοια ηλεκτρόδια χαρακτηρίζονται από υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και παράλληλα υψηλή οπτική διαφάνεια, η οποία επιτρέπει την είσοδο και την έξοδο του φωτός, του οποίου μπορούμε να καθορίσουμε το εύρος του φάσματος που θέλουμε να πάρουμε.



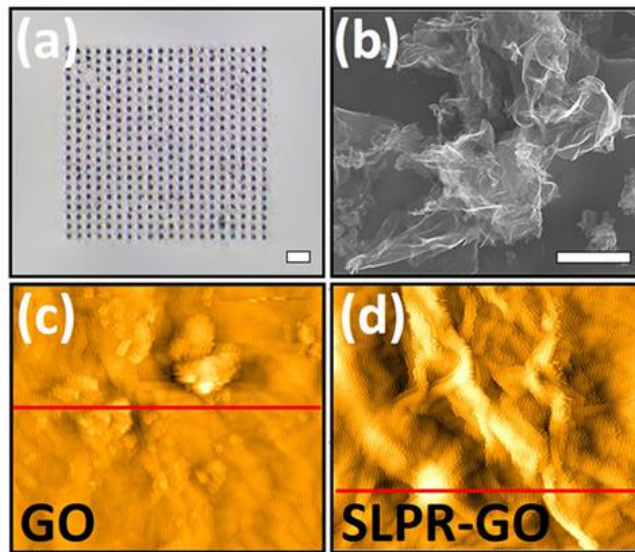
Εικόνα 1 (a), (b) & (c). [8] εύκαμπτα υποστρώματα τα οποία δημιουργήθηκαν στα πλαίσια πειραμάτων της ομάδας Zergioti *et al.*

Μέχρι και σήμερα το κύριο υλικό που χρησιμοποιείται για την κατασκευή οπτικό-ηλεκτρονικών συσκευών είναι το οξείδιο του ινδίου κασσίτερου ή indium tin oxide (ITO). Το ITO έχει κυριαρχήσει στα οπτικό-ηλεκτρονικά συστήματα υποστηριζόμενο από ένα άκαμπτο υπόστρωμα γυαλιού. Το πολυκρυσταλλικό ITO παρόλο που παρουσιάζει πολύ καλή αγωγιμότητα και οπτική διαπερατότητα στο ορατό φως της τάξης του 80%, η εναπόθεση του πάνω σε γυαλί γίνεται στους 250 °C και το επιτρεπτό πάχος του είναι στα 100 με 200 nm. Παράγοντες αποτρεπτικοί, διότι για να μπορέσουμε να συνδυάσουμε το συγκεκριμένο υλικό με θερμό-ευαίσθητα και εύκαμπτα πολυμερή θα χρειαζόταν να χρησιμοποιήσουμε ένα άμορφο υμένιο ITO, του οποίου η αγωγιμότητα αυξάνεται ανάλογα με το πάχος του. Η εφαρμογή ενός στρώματος άμορφου ITO με σχετικό πάχος πάνω σε ένα εύκαμπτο σύστημα φέρει το ρίσκο της δημιουργίας μικροσκοπικών ρωγμών, οι οποίες θα οδηγήσουν σε παροδική μείωση της αγωγιμότητας της συσκευής και σε σταδιακή της παραμόρφωση.

Προκειμένου να αποφύγουμε τις τεχνικές δυσκολίες που σχετίζονται με την εφαρμογή του κοινού ITO σε εξαιρετικά εύκαμπτα και θερμό-ευαίσθητα πολυμερή, η ερευνητική κοινότητα έχει εστιάσει την προσοχή της στην ανάπτυξη εναλλακτικών υλικών τα οποία επιδείχνουν αξιολογες οπτικό-ηλεκτρονικές

δυνατότητες ενώ παράλληλα μπορούν να παρασκευαστούν σε θερμοκρασία δωματίου, καθώς και να παρουσιάζουν καλή δομική ανθεκτικότητα κατά τη χρήση τους πάνω σε εύκαμπτα πολυμερή. Έχουμε την ευκαιρία να συνδυάσουμε την εξαιρετη ανθεκτικότητα των υλικών και την ταυτόχρονη μηχανική τους ευκαμψία, κρατώντας το κόστος χαμηλό και με χρήση τεχνικών που ήδη υπάρχουν.

Εναλλακτικά υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη θέση του ΙΤΟ είναι τα εξαιρετικά λεπτά ή λεπτά φιλμ μετάλλων, όπως χαλκός, ασήμι και χρυσός σε μορφή συνεχόμενου φιλμ, τα οποία έχουν την δυνατότητα να παρέχουν ταυτόχρονα ηλεκτρική αγωγιμότητα και οπτική διαφάνεια στο ορατό. Επίσης, υλικά με προοπτική να χρησιμοποιηθούν σε οπτικό-ηλεκτρονικές εφαρμογές είναι το γραφένιο ή οξείδιο του γραφενίου, όπως εμφανίζεται στην Εικόνα 2, καθώς και οι νάνο-σωλήνες άνθρακα για τα οποία ακόμα υπάρχουν υψηλές τεχνικές δυσκολίες στη κατασκευή τους.



Εικόνα 2. Εύκαμπτα υποστρώματα με εκτυπωμένα pixel οξειδίου του γραφενίου (GO) όπως απεικονίζονται (α) σε οπτικό μικροσκόπιο (b) σε scanning electron microscope (SEM) (c-d) σε AFM [9]

Στα κεφάλαια που θα ακολουθήσουν θα μελετήσουμε αρχικά στο Κεφάλαιο 2, το θεωρητικό υπόβαθρο της λειτουργίας των λέιζερ και συγκριμένα των λέιζερ βραχέων παλμών, όπου και θα επισυνάψουμε τα πλαίσια των μηχανισμών με την βοήθεια των οποίων προκύπτει η μεταφορά μικροδομών. Στη συνέχεια, στο Κεφάλαιο 3 θα αναφερθούμε στις τεχνικές με τις οποίες μπορούμε να πετύχουμε την μεταφορά αυτών των μικροδομών ή νανο-δομών με απώτερο στόχο τη χρήση τους ως εύκαμπτα ηλεκτρόδια. Επιπλέον, στο ίδιο κεφάλαιο θα περιγράψουμε τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στα περιγραφόμενα πειράματα και συγκεκριμένα τους λόγους που μας οδήγησαν σε αυτές στην επιλογή των υλικών αυτών. Τέλος στα Κεφάλαια 4 και 5 θα περιγράψουμε δυο πειράματα, διαφορετικών υλικών. Συγκεκριμένα για το κάθε ένα από αυτά θα αναφερθούμε στη διαδικασία προετοιμασίας των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν, στην πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε, στα αποτελέσματα της πειραματικής αυτής διαδικασίας, στους τρόπους χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν και τέλος στα συμπεράσματα τα οποία προέκυψαν από το χαρακτηρισμό και την επεξεργασία τους. Τέλος να αναφέρουμε ότι τα πειράματα που διεξήχθησαν έλαβαν μέρος στο εργαστήριο του τομέα Φυσικής, ΕΜΠ.

Κεφάλαιο 2^ο

Θεωρητικό Πλαίσιο

2.1 Αλληλεπίδραση ύλης και φωτός στη διεπιφάνεια

Οι διατάξεις που μόλις αναφέραμε βασίζονται στην απορρόφηση της ακτινοβολίας στην διεπαφή των υλικών αφότου η δέσμη του λέιζερ περάσει από το διάφανο υπόστρωμα. Τα διακριτά φαινόμενα που μπορεί να δημιουργηθούν, όπως τοπική παραμόρφωση, αλλαγή φάσης, τροποποίηση της μικροδομής, τήξη, υγροποίηση, εξάτμιση, αποδόμηση και αποσύνθεση του υλικού, εξαρτώνται κατά κύριο λόγο από τα χαρακτηριστικά του λέιζερ, δηλαδή το μήκος κύματος, την πυκνότητα ενέργειας ή την ένταση και τη διάρκεια παλμού. Άμεση εξάρτηση υπάρχει όμως κι από τις φυσικές ή χημικές ιδιότητες του υλικού που δέχεται την ακτινοβολία .

Προκειμένου να κατανοήσουμε τους μηχανισμούς που θα περιγράψουμε στη συνέχεια χρειάζεται να δώσουμε έμφαση στις οπτικές ιδιότητες των υλικών και του μήκους κύματος του λέιζερ. Οι μηχανισμοί που θα περιγράψουμε προκειμένου να κατανοήσουμε την αλληλεπίδραση του φωτός με την ύλη θα περιγραφούν από τις αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν σε ατομικό επίπεδο και τις σχετιζόμενες αλλαγές που υπεισέρχονται στα εμπλεκόμενα υλικά. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές έχουν διερευνηθεί με το συνδυαστικό μοντέλο ατομικής συνέχειας, στο οποίο η κλασική μοριακή θερμοδυναμική/ molecular dynamic (MD) [10] καλείται να ενσωματωθεί στο γενικό δι-θερμοκρασιακό μοντέλο/two-temperature model (TTM) [11] , στο οποίο περιγράφεται η χρονική εξέλιξη του πλέγματος και η εξέλιξη των θερμοκρασιών των ηλεκτρονίων από δυο συζευγμένες μη-γραμμικές διαφορικές εξισώσεις.

Περιγραφή συνδυαστικού μοντέλου MD-TTM

Στα μέταλλα, το μονοχρωματικό φως απορροφάται από τη ζώνη αγωγιμότητας, όπου βρίσκονται τα ηλεκτρόνια. Η ενέργεια που εναποτίθεται σε χρόνο femtosecond απορροφάται από τα ηλεκτρόνια και σε δεύτερο χρόνο και πιο αργά μεταφέρεται στα φωνόνια. Η προαναφερθείσα διαδικασία ελέγχεται από την δυναμικό φαινόμενο της σύζευξης ηλεκτρονίου-φωνονίου και μπορεί να διαρκέσει από ένα κλάσμα ενός picosecond έως και αρκετά δεκάδες picoseconds. Τελικά, το θερμικό ισοζύγιο θα υπεισέρθει μεταξύ των ηλεκτρονίων και των ταλαντώσεων του πλέγματος και η θερμότητα θα κατανεμηθεί από την περιοχή της επιφάνεια προς το σώμα του υλικού, η οποία κατανομή μπορεί να περιγραφεί ως μια απλή θερμική διάχυση. Στην περίπτωση που η διάρκεια παλμού του λέιζερ είναι μικρότερη ή συγκρίσιμη με το χρόνο που χρειάζεται προκειμένου το σύστημα ηλεκτρονίων-φωνονίων να υπεισέρθει σε θερμική ισορροπία, τότε δημιουργείται μια κατάσταση μη θερμικής ισορροπίας στην οποία τα ηλεκτρόνια και το πλέγμα έχουν διαφορετικές θερμοκρασίες. Σε ένα συνεχές επίπεδο, οι χρόνοι εξέλιξης των θερμοκρασιών του πλέγματος και των ηλεκτρονίων T_i και T_e , μπορούν να περιγραφούν από το επονομαζόμενο μοντέλο δύο θερμοκρασιών (TTM) το οποίο περιγράφεται από δυο συζευγμένες μη-γραμμικές διαφορικές εξισώσεις, που σχετίζονται με την θερμική χωρητικότητα και την θερμική αγωγιμότητα των ηλεκτρονίων και των φωνονίων. Επιπλέον, το μοντέλο αυτό εξαρτάται από την πηγή του φωτός ως προς την εναπόθεση της

ενέργειας του λέιζερ που συμβαίνει τοπικά στην μονάδα του χρόνου και του χώρου κατά την διάρκεια του ενός παλμού. Συνήθως ο όρος που περιγράφει την θερμική αγωγιμότητα των φωνονίων συχνά αγνοείται διότι η θερμική αγωγιμότητα των φωνονίων συγκριτικά με αυτή των ηλεκτρονίων είναι αμελητέα. Μέσω της επίλυσης των δύο διαφορικών αυτών εξισώσεων μπορούμε να λάβουμε την χωρική και χρονική εξέλιξη των θερμοκρασιών των ηλεκτρονίων και των φωνονίων. Στο μοντέλο αυτό, περιγράφεται επιπλέον η διαδικασία της τήξης, παρακολουθώντας διαφορετικά στιγμιότυπα από τη τήξη του υλικού, μέχρι να επιτευχθεί η πλήρης τήξη. Η διαδικασία της τήξης αναδεικνύεται σε περιοχές όπου έχει υπάρξει ένα πλατό σταθερής θερμοκρασίας στο προφίλ θερμοκρασίας του πλέγματος. Το μοντέλο προβλέπει ότι η τήξη στην μπροστινή πλευρά της επιφάνειας ξεκινάει 3 ps μετά από την παλμική ακτινοβολία και χρειάζεται 4 ps για να τηχθεί, ενώ για την επίτευξη της τήξης της πίσω πλευράς της επιφάνειας, η τήξη ξεκινάει 8 ps μετά την παλμική ακτινοβολία και χρειάζεται 12 ps για να ολοκληρωθεί. Τα τελευταία 30 χρόνια, το TTM έχει γίνει το κύριο μοντέλο περιγραφής της κινητικότητας των ηλεκτρονίων και της θερμοκρασιακής εξέλιξης του πλέγματος για έναν μεταλλικό στόχο ο οποίος ακτινοβολείται με μικρής διάρκειας παλμικό λέιζερ. Λόγω περιορισμών του μοντέλου, οι οποίοι δεν σχετίζονται με την εργασία μας, το μοντέλο TTM θα συνδυαστεί με το MD για μια πιο ρεαλιστική περιγραφή της διαδικασίας που προκύπτει από την ακτινοβολία ενός μεταλλικού στόχου με μικρής διάρκειας παλμικό λέιζερ.

Στο συνδυαστικό μοντέλο TTM-MD συμπεριλαμβάνουμε όρους όπως οι εξισώσεις κίνησης των ατόμων και στον όρο της σύζευξης συμπεριλαμβάνεται η θερμοκρασία των ηλεκτρονίων, οι οποίοι όροι είναι υπεύθυνοι για την ανταλλαγή ενέργειας των ηλεκτρονίων με τα φωνόνια. Δεδομένου ότι το μέγεθος του σποτ του λέιζερ είναι πολύ μεγάλο συγκριτικά με το βάθος που επηρεάζεται από την ακτινοβολία του λέιζερ, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση διάχυσης την θερμοκρασίας των ηλεκτρονίων σε μια διάσταση. Η εναπόθεση της ενέργειας του λέιζερ περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση [11]:

$$S(\mathbf{z}, t) = I_0(1 - R)\delta^{-1}e^{-\frac{z}{\delta}}e^{-\frac{(t-t_0)^2}{2\sigma^2}} \quad (1)$$

Όπου I_0 είναι η μέγιστη ένταση, R είναι η ανακλαστικότητα, δ είναι το βάθος οπτικής απορρόφησης και σ η Γκαουσιανή απόκλιση, η οποία συνδέεται με την διάρκεια του παλμού τ_L . Η πυκνότητα ενέργειας συνδέεται με την μέγιστη ένταση με τη σχέση [12, 13]:

$$F = \frac{2\pi w^2}{f} \tau_L I_0 \quad (2)$$

Με w να είναι η ακτίνα της Γκαουσιανής δέσμης και f είναι η διάμετρος της περιοχής εστίασης. Η πυκνότητα ενέργειας που απορροφάται, σχετίζεται με την στιγμιαία πυκνότητα μέσω της σχέσης:

$$F_{abs} = F(1 - R) \quad (3)$$

Επιπρόσθετα της διάχυσης της ενέργειας μέσω της μεταφοράς της από τα ηλεκτρόνια όπως ειπώθηκε στο Tow-Temperature Model (TTM) [11], η βαλλιστική ενέργεια των διεγερμένων ηλεκτρονίων μπορεί να επηρεάσει το αρχικό βάθος της εναπόθεσης της ενέργειας για την s/p-ζώνη των μετάλλων, όπου η συχνότητα σύγκρουσης e-e είναι μικρή. Προτού τα διεγερμένα ηλεκτρόνια υπεισέρθουν σε ισορροπία, λόγω των μεταξύ τους συγκρούσεων κοντά στη ζώνη Fermi, και δημιουργήσουν την κατανομή Fermi με συγκεκριμένη θερμοκρασία, μπορούν να προπορευτούν βαθύτερα σε σχέση με το βάθος της οπτικής απορρόφησης μέσα στο υπόλοιπο σώμα του ακτινοβολημένου δείγματος. Οι ταχύτητες που αναπτύσσονται κατά την διαδικασία αυτή πλησιάζουν την ταχύτητα Fermi (106 m/s). Η βαλλιστική αυτή κίνηση των

διεγερμένων ηλεκτρονίων οδηγεί σε μια ταχύτατη (100 fs) αναδιανομή της ενέργειας που έχει εναποτεθεί στα όρια της βαλλιστικής περιοχής, η οποία καθορίζεται από την ελεύθερη διαδρομή των ηλεκτρονίων. Τέλος έχει προταθεί πως ο όρος της βαλλιστικής κίνησης των ηλεκτρονίων χρειάζεται να ενσωματωθεί στο μοντέλο TTM αντικαθιστώντας τον όρο του βάθους της οπτικής διείσδυσης από έναν όρο που θα αναφέρεται στο συνολικό βάθος εναπόθεσης της ενέργειας λέιζερ, ο οποίος θα καθορίζεται από το οπτικό βάθος διείσδυσης και από τη βαλλιστική περιοχή όπου γίνεται μεταφορά της ενέργειας, $\delta + L_b$, όπου L_b είναι το εύρος της βαλλιστικής περιοχής. [11]

Μηχανισμοί απορρόφησης για μικρής διάρκειας παλμική ακτινοβολία

Η ανακλαστικότητα ενός υλικού εξαρτάται από την συχνότητα της φωτεινής πηγής μέσω της σχέσης διασπορά του δείκτη διάθλασης. Επίσης, η ανακλαστικότητα της επιφάνειας θα εξαρτάται από την διαμόρφωση της θερμοκρασίας του υλικού όταν μεταβάλλονται οι ενεργειακές ζώνες, η διαπερατότητα, οι ταλαντώσεις του πλάσματος, γνωστά και ως κύματα Langmuir, του υλικού. Παραδείγματος χάριν, η ανακλαστικότητα του πυριτίου όταν αυξάνεται υπόκειται σε διπλασιασμό, ενώ ένα μέταλλο όπως το νικέλιο, αλλάζει κατά ένα πολύ μικρό ποσοστό. Στα μέταλλα, η δέσμη λέιζερ απορροφάται μέσα στα πρώτα στρώματα του υλικού, που επίσης αναφέρεται ως το βάθος οπτικής διείσδυσης δ . Το βάθος οπτικής διείσδυσης τυπικά βρίσκεται στην περιοχή από δέκα έως είκοσι νανόμετρα (π.χ. Ag ~ 12 nm, Al ~ 10 nm, Au ~ 18.9 nm [14] και Cu ~ 13 nm, Fe ~ 18 nm [15] για ορατό φως). Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, που υπάρχουν ήδη στη ζώνη αγωγιμότητας, απορροφούν άμεσα το φως του λέιζερ. Τα ηλεκτρόνια αυξάνουν την εσωτερική τους ενέργεια με την ποσότητα της ενέργειας των φωτονίων [16]. Στα ευγενή μέταλλα καθώς και στα μέταλλα της ζώνης s / p, μια βαλλιστική κίνηση αυτών των διεγερμένων ηλεκτρονίων μπορεί να οδηγήσει σε αυξημένο βάθος διείσδυσης των ηλεκτρονίων (π.χ. Au ~ 100 nm [17], Ag ~ 142 nm, Cu ~ 70 nm). Με την πάροδο του χρόνου με συγκρούσεις ηλεκτρονίων-ηλεκτρονίων, το αέριο ηλεκτρονίων θερμαίνεται για να φτάσει τη κατανομή Fermi-Dirac και στη συνέχεια μια ηλεκτρονική θερμοκρασία T_e μπορεί να αποδοθεί στο ηλεκτρονικό αέριο.

$$I(z) = \frac{I(t)}{\delta} \exp\left(-\frac{z}{\delta}\right) \quad (4)$$

Στην περίπτωση δομών με μικρή διάσταση, υπάρχει επιπλέον οπτικός συντονισμός, δηλαδή επιφανειακά και χωρικά πλάσμονια και πολαριτόνια, τα οποία λόγω των αλληλεπιδράσεων φωτονίων και ηλεκτρονίων μπορούν να ενισχύσουν την απορρόφηση ή ανάκλαση. Μέσα στο υλικό, η απορρόφηση συναρτηθεί του βάθους, προκαλεί μείωση της έντασης της ενέργειας, ο ρυθμός της μείωσης εξαρτάται από το συντελεστή απορρόφησης α του υλικού.[18]

2.1.1 Οπτικό Βάθος Διείσδυσης

Σύμφωνα με το νόμο του Beer-Lambert που μόλις αναφέραμε, η αντίστροφη τιμή του συντελεστή απορρόφησης α μας δίνει το οπτικό βάθος διείσδυσης ως:

$$I_{optical} = 1/\alpha \quad (5)$$

Κατά την οποία εξίσωση η ένταση του μεταδιδόμενου φωτός πέφτει στο 1/e της εισερχόμενης τιμής. Ο συντελεστής απορρόφησης α σχετίζεται με το μήκος κύματος λ της δέσμης του λέιζερ σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\alpha = 4\pi k_e / \lambda \quad (6)$$

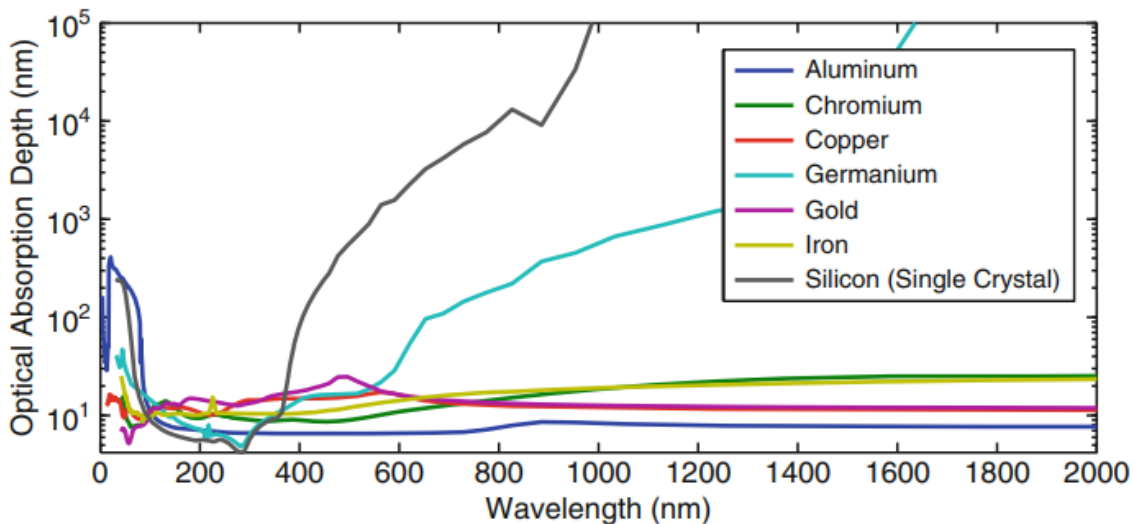
όπου k_e είναι ο συντελεστής απόσβεσης.

Προκειμένου να αποφύγουμε την πιθανότητα καταστροφής του παρακείμενου στρώματος από τη δέσμη του λέιζερ, το βάθος διείσδυσης I_{optical} χρειάζεται να είναι όσο πιο λεπτό γίνεται. Υλικά τα οποία είναι ενεργά στην ακτινοβολία των λέιζερ έχουν πολύ πιο ισχυρή ικανότητα απορρόφησης στο φάσμα του υπέρυθρου (UV) παρά στο ορατό ή στο υπέρυθρο. Με αποτέλεσμα οι περισσότερες τεχνικές να βασίζονται σε λέιζερ με μικρά μήκη κύματος των οποίων το οπτικό βάθος διείσδυσης, I_{optical} φτάνει τα μερικά εκατοστά νανομέτρων. Αυτό συνεπάγεται ότι το πάχος των ενεργών υλικών μερικών μικρομέτρων χρειάζεται να είναι ικανοποιητικό, ώστε να μπορεί να προστατεύσει το παρακείμενο στρώμα από οπτική καταστροφή.

Ο συντελεστής απορρόφησης, προκύπτει από την διηλεκτρική συνάρτηση και την αγωγιμότητα του υλικού. Παρ' όλα αυτά, ο μηχανισμός που επηρεάζει το συντελεστή απορρόφησης αλλάζει ανάλογα με το υλικό. Γενικά, ανάλογα με την ενέργεια των φωτονίων, τα φωτόνια κάνουν σύζευξη με την αντίστοιχη ηλεκτρονική κατάσταση. Φωτόνια με ενέργεια μικρότερη της ζώνης χάσματος δεν απορροφώνται (εκτός κι αν υπάρχουν ατέλειες).

Συγκεκριμένα στα μέταλλα, στην οπτική απορρόφηση, κυριαρχούν τα ελεύθερα ηλεκτρόνια μέσω μηχανισμών όπως η αντίστροφη ακτινοβολία πέδησης. Στη συνέχεια η ενέργεια μεταφέρεται μέσω κρούσεων στα φωτόνια του πλέγματος. Μια σημαντική παράμετρος που σχετίζεται με την πυκνότητα των ηλεκτρονίων των μετάλλων και τις οπτικές τους ιδιότητες είναι η συχνότητα πλάσματος $\omega_p = \sqrt{\frac{N_e e^2}{m_e \epsilon_0}}$.

Όπου N_e είναι η πυκνότητα ηλεκτρονίων του μετάλλου, m_e η μάζα του ηλεκτρονίου και ϵ_0 η σταθερά διαπερατότητας του κενού. Η ανακλαστικότητα και η απορρόφηση για συχνότητες φωτός μικρότερες από αυτές τις συχνότητες πλάσματος είναι υψηλές λόγω του ότι τα ηλεκτρόνια στα μέταλλα μπορούν να δουν και να ακολουθήσουν το ηλεκτρικό πεδίο του φωτός. Για συχνότητες όμως μεγαλύτερες από τις συχνότητες πλάσματος η απορροφητικότητα και η ανακλαστικότητα πέφτουν απότομα, διότι τα ηλεκτρόνια δεν μπορούν να ανταποκριθούν γρήγορα και να ακολουθήσουν το ηλεκτρικό πεδίο.



Εικόνα 3. Οπτικό βάθος απορρόφησης για διάφορα υλικά για μήκη κύματος από 0-2000 nm [19]

2.1.2 Επίδραση της θερμότητας στον ακτινοβολούμενο στόχο

Στα πειράματα που ακολουθούν χρησιμοποιήθηκαν παλμικά λέιζερ, με παλμούς διάρκειας ps και ns. Όπως εξηγήσαμε και παραπάνω οι διαδικασίες που πραγματοποιούνται οφείλονται σε φωτοθερμικά φαινόμενα, τα οποία φωτοθερμικά φαινόμενα που συντελούνται επηρεάζονται από την μεταβολή της θερμοκρασίας.

Η χωρική και η χρονική εξέλιξη της θερμοκρασίας μέσα σε ένα υλικό περιγράφεται μέσω της εξίσωσης θερμότητας. Η εξίσωση αυτή προκύπτει από την διατήρηση της ενέργειας και το νόμο Fourier, ο οποίος δηλώνει ότι η τοπική ροή θερμότητας είναι ανάλογη της αρνητικής κλίσης της θερμοκρασίας. Σε ένα σταθερό σύστημα συντεταγμένων ως προς τη δέσμη του λέιζερ, η εξίσωση θερμότητας γράφεται:

$$Q(x, t) = \rho(x, T)c_p(x, T) \left(\frac{\partial T(x, T)}{\partial t} \right) - \nabla[\kappa(x, T)c] + \rho(x, T)c_p(x, T)\vec{v}_s \rho(x, T)c_p(x, T) \quad (7)$$

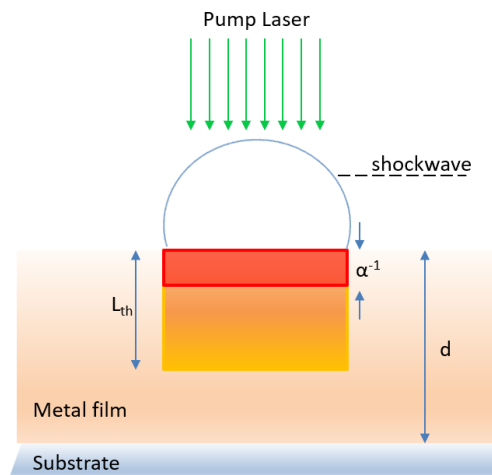
Όπου ρ η πυκνότητα, c_p η ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση, κ η θερμική αγωγιμότητα και v_s η σχετική ταχύτητα υποστρώματος-πηγής θερμότητας.

2.1.3 Θερμικό Μήκος Διάχυσης

Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν το υλικό κατά την αλληλεπίδραση του με το φως του λέιζερ είναι οι φυσικές ιδιότητες του υλικού, όπως η θερμική αγωγιμότητά του. Επίσης οι παράμετροι που αφορούν το λέιζερ, όπως η πυκνότητα ενέργειας και η ένταση της ακτινοβολίας, ο χρόνος αλληλεπίδρασης του λέιζερ και ο ρυθμός επαναληψιμότητας έχουν ιδιαίτερη επιρροή στην επιτυχία της εκτύπωσης. Ένας ακόμα σημαντικός παράγοντας είναι το θερμικό μήκος διάχυσης $L_{thermal}$, όπως παριστάνεται και στην Εικόνα 4, το οποίο δίνεται από το τύπο:

$$L_{th} = (2\kappa\tau_L)^{1/2} \quad (8)$$

όπου τ_L είναι το μήκος διάρκειας του παλμού και το κ ο συντελεστής της θερμικής διάχυσης. Υλικά με υψηλή θερμική διάχυση άγουν την θερμότητα πιο γρήγορα με αποτέλεσμα να έχουν μια πιο έντονη βαθμίδα θερμοκρασίας-βάθους, η οποία τελικά επηρεάζει τη σύνθεση και τη δομή της ακτινοβολούμενης διεπαφής.



Εικόνα 4. Σχήμα στο οποίο απεικονίζεται μια δέσμη φωτός λέιζερ να προκαλεί ωστικό κύμα. Απεικονίζονται το βάθος διείσδυσης και το μήκος θερμικής διάχυσης.

Κατά τη διάρκεια του παλμού, η θερμότητα συσσωρεύεται στο υμένιο και πάνω από ένα κατώφλι πυκνότητας ενέργειας οδηγεί στη τήξη του υλικού, ενώ για μεγαλύτερη πυκνότητα ενέργειας στην εξάτμιση. Για κάποια πάχη υμενίων το ενεργειακό κατώφλι της τήξης και της εξάτμισης καθορίζεται από το θερμικό μήκος διάχυσης. Να σημειώσουμε ότι εδώ χρησιμοποιούμε το μήκος όπου η θερμοκρασία έχει μειωθεί κατά $e^{-1/2}$. Για πάχη $d < L_{th}$ καταλήγουμε ότι το κατώφλι αποδόμησης αυξάνεται γραμμικά με το πάχος του υμενίου. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να γίνει κατανοητή λαμβάνοντας υπόψιν το θερμικό

μοντέλο. Είναι βασισμένο στο γεγονός, ότι σε ένα καθεστώς nanosecond παλμών, η κρίσιμη πυκνότητα ενέργειας, ϵ_T η οποία είναι αναγκαία για να προκαλέσει τήξη ή εξάτμιση δίνεται από τη σχέση:

$$\epsilon_T = \frac{F_T}{L_{th}} \quad (9)$$

η οποία θα πρέπει να διαχωριστεί από τη σχέση της ενέργειας πυκνότητας:

$$\epsilon_a = F_T \alpha \quad (10)$$

και καθορίζεται από το μήκος της οπτικής απορρόφησης $1/\alpha$ και F_T το οποίο είναι το κατώφλι ενέργειας που προκαλεί αποδόμηση.

2.1.4 Από τα θερμικά φαινόμενα στα λέιζερ

Λέιζερ με μικρής διάρκειας παλμούς είναι προτιμότερα για εφαρμογές που χρειάζονται γρήγορους κύκλους θέρμανσης και ψύξης και επιπλέον περιορισμένες περιοχές οι οποίες εκτίθενται στη θερμότητα, προκειμένου να αποφευχθούν καταστροφές σε θερμο-ευαίσθητα υλικά. Λέιζερ με εξαιρετικά σύντομη διάρκεια παλμού (picosecond και femtosecond) είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά για ακριβείς διαδικασίες, διότι μειώνουν την ζώνη που επηρεάζεται από την θερμότητα και πετυχαίνουν εξαιρετικά υψηλή ανάλυση. Σε αντίθεση με τα λέιζερ με διάρκεια παλμού nanosecond, οι διεργασίες που προκαλούνται από την αλληλεπίδραση της δέσμης με το στόχο με λέιζερ fs και ps μετά την επακόλουθη διέγερση του ηλεκτρονικού υποσυστήματος από την ακτίνα λέιζερ συχνά μπορούν να διερευνηθούν ξεχωριστά καθώς εμφανίζονται χρονικά διαχωρισμένες. Η χρήση λέιζερ Picosecond (ps) μπορεί να θεωρηθεί παρόμοια με το fs, ιδίως για τα υλικά με χρόνους σύζευξης ηλεκτρονίων-φωτών που υπερβαίνουν τη διάρκεια του παλμού που εφαρμόζεται. Επίσης οι υψηλές θερμοκρασίες στην διεπιφάνεια μπορούν να καθοριστούν από την ένταση της ενέργειας του λέιζερ, η οποία μπορεί να προκαλέσει διάφορα φαινόμενα που σχετίζονται με τη θερμοκρασία, όπως είναι τοπική παραμόρφωση στην ακτινοβολημένη περιοχή, αλλαγή φάσης, μικρο-δομικές αλλαγές καθώς και θερμοχημική αποδόμηση στην διεπιφάνεια των υλικών. Συνεπώς, η πυκνότητα ενέργειας χρειάζεται να ελέγχεται προσεκτικά προκειμένου να αποφεύγονται καταστροφές ή η ελλιπής αλληλεπίδραση ύλης-φωτός. Αρκετές φορές όταν εκθέτουμε μια περιοχή πολλές φορές στην ακτινοβολία της δέσμης λέιζερ μπορούμε να προκαλέσουμε συνεχόμενες χημικές ή φυσικές αντιδράσεις, κι αυτό διότι χρειαζόμαστε το προϊόν της αντίδρασης. Σε τέτοιες περιπτώσεις, χρειάζεται να λάβουμε υπόψιν μας τη συνολική διάρκεια έκθεσης της ακτινοβολημένης διεπαφής όπως και της συχνότητας, τα οποία καθορίζονται από τον αριθμό των παλμών κι από το σχήμα της δέσμης του λέιζερ.[20]

2.1.5 Λέιζερ μικρής διάρκειας παλμών

Η μεταφορά ενέργειας κατά τη γρήγορη θέρμανση των στερεών με λέιζερ έχει γίνει ένας ενεργός ερευνητικός χώρος ο οποίος ενεργοποιήθηκε με την χρήση λέιζερ βραχέων παλμών για την κατασκευή μικροδομών, το σχεδιασμό με λέιζερ, την κατεργασία υμενίων διαμαντιών από ιόντα άνθρακα εμφυτευμένα σε υποστρώματα χαλκού και τη σκλήρυνση επιφανειών με τη χρήση λέιζερ. Στη βιβλιογραφία, υπάρχουν τέσσερα μοντέλα που περιγράφουν το μηχανισμό μεταφοράς ενέργειας κατά τη διάρκεια θέρμανσης λέιζερ βραχέων παλμών. Η πρώτη βασίζεται στο παραβολικό με ένα βήμα μοντέλο το οποίο βασίζεται στον κλασικό νόμο αγωγιμότητας του Fourier. Το δεύτερο είναι το υπερβολικό μοντέλο ενός βήματος, το οποίο διατυπώθηκε πρώτα από τον Maxwell. Στο τρίτο και στο τέταρτο, χρησιμοποιούνται τόσο το παραβολικό όσο και το υπερβολικό μοντέλο δύο σταδίων. Στα δύο πρώτα μοντέλα, η μεταφορά μικροενέργειας παραμελείται και η μεταφορά ενέργειας περιγράφεται από

εμπειρικούς νόμους. Οι μικροσκοπικοί μηχανισμοί εναπόθεσης ενέργειας καθίστανται σημαντικοί όταν η διαδικασία θέρμανσης είναι σχετικά γρήγορη.

Η θέρμανση με λέιζερ των μετάλλων αποτελείται από δύο σημαντικά στάδια μεταφοράς μικρο-ενέργειας που συμβαίνουν ταυτόχρονα. Στο πρώτο βήμα, τα ηλεκτρόνια απορροφούν το μεγαλύτερο μέρος της προσπίπτουσας ενέργειας της ακτινοβολίας και το διεγερμένο ηλεκτρόνιο μεταδίδει ενέργεια στο πλέγμα μέσω της διαδικασίας ανελαστικής διάχυσης ηλεκτρονίων-φωονίων. Στο δεύτερο βήμα, η προσπίπτουσα ακτινοβολία απορροφάται από τη μεταλλική μεμβράνη και έπειτα διαχέεται χωρικά μέσα στο υμένιο κυρίως από το ηλεκτρονικό αέριο. Για τυπικά μέταλλα, ανάλογα με το βαθμό ζεύξης ηλεκτρονίου-φωονίου, χρειάζεται περίπου 0,1-1 ps για τα ηλεκτρόνια και το πλέγμα για να φτάσουν σε θερμική ισορροπία. Όταν η διάρκεια του παλμού του λέιζερ είναι συγκρίσιμη ή μικρότερη από αυτό τον χρόνο που χρειάζονται για να φτάσουν σε θερμική ισορροπία, τότε τα ηλεκτρόνια και το πλέγμα δεν έρχονται σε θερμική ισορροπία. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, πρέπει να εξεταστούν ταυτόχρονα τόσο τα παραβολικά όσο και τα υπερβολικά μοντέλα δύο-βημάτων. Το μικροσκοπικό μοντέλο δύο-βημάτων παρουσιάστηκε για πρώτη φορά από τον Anisimov *et al.* [21] και στη συνέχεια εξετάστηκε και συνεχίστηκε από τους Fujimoto *et al.*, [22] και περιλαμβάνει δύο συζευγμένες εξισώσεις ενέργειας που διέπουν τη μεταφορά θερμότητας στο αέριο ηλεκτρονίων και το μεταλλικό πλέγμα. Υποθέσεις που εμπλέκονται με τα μοντέλα δύο βημάτων είναι:

- 1) Η αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων-φωονίων είναι η κυρίαρχη διαδικασία σκέδασης για τα ηλεκτρόνια,
- 2) Η αγωγιμότητα της θερμότητας από τα φωνόνια είναι αμελητέα και
- 3) Η ενέργεια του λέιζερ απορροφάται πλήρως από το αέριο ηλεκτρονίων.

Αυτές οι υποθέσεις περιορίζουν την εγκυρότητα του μοντέλου 2-βημάτων. Είναι γνωστό ότι η ενέργεια διεισδύει στα υλικά με διαφορετικούς τρόπους, ανάλογα με τη φύση των μεθόδων θέρμανσης και τη δομή των υλικών. Για παράδειγμα, η ενέργεια μπορεί να μεταφέρεται ταυτόχρονα σε ηλεκτρόνια και φωνόνια μέσω της επαφής δυο επιφανειών και τη μεταφορά της θερμότητας από την μια επιφάνεια στην άλλη. Η θέρμανση με ακτινοβολία διεγείρει και τα ελεύθερα και τα δεσμευμένα ηλεκτρόνια στα μέταλλα, αλλά διεγείρει ηλεκτρόνια ή φωνόνια σθένους στους ημιαγωγούς. Κάθε μία από τις εξισώσεις ενέργειας των μοντέλων δύο-βημάτων πρέπει να περιέχει έναν όρο ώστε να ληφθεί υπόψη το απορροφημένο τμήμα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από ηλεκτρόνια ή φωνόνια. Η υπόθεση (2) δεν ισχύει για μέταλλα που περιέχουν πολλές ατέλειες ή για ημιαγωγικά υλικά, όπου είναι γνωστό ότι η ενέργεια μπορεί διαχυθεί τόσο από το στερεό πλέγμα όσο και από το αέριο ηλεκτρονίων. Επιπρόσθετα, σε αυτούς τους περιορισμούς του μοντέλου δύο-βημάτων, είναι δύσκολη η επίλυση των εξισώσεων της ενέργειας ζεύξης ακόμα και μετά την εξάλειψη της ζεύξης. Η απομάκρυνση της σύζευξης αποδίδει μία απλή εξίσωση που περιέχει μικτά παράγωγα ανώτερης τάξης με χρονικούς και χωρικούς όρους που οδηγεί σε επιπλοκές της διαδικασίας επίλυσης.

Ωστόσο, σε καταστάσεις που συνεπάγονται υψηλή σύζευξη ηλεκτρονίων-φωονίων και χαμηλή θερμική αγωγιμότητα ηλεκτρονίων, ισχύει μια απλούστευση των γενικευμένων εξισώσεων του παραβολικού μοντέλου δυο-βημάτων. Αυτό μπορεί να γίνει με την συνειδητοποίηση ότι το η θερμική συμπεριφορά εμφανίζεται σε δύο ξεχωριστά βήματα. Κατά το πρώτο στάδιο, το οποίο είναι πολύ σύντομο, το αέριο ηλεκτρονίων απορροφά την ακτινοβολία και μεταδίδει την ενέργεια του στο μεταλλικό πλέγμα. Η προσπίπτουσα ακτινοβολία αυξάνει τη θερμοκρασία του αερίου ηλεκτρονίων, η οποία με τη σειρά του, προκαλεί απότομη πτώση της θερμικής αγωγιμότητας όπως αναφέρθηκε για την περίπτωση των

περισσότερων μετάλλων. Αυτό σημαίνει ότι η ενέργεια που διαχέεται από το αέριο ηλεκτρονίων μπορεί να παραληφθεί σε σύγκριση με εκείνη που μεταδίδεται στο στερεό πλέγμα κατά τη διάρκεια του πρώτου σταδίου. Ως αποτέλεσμα, το πρώτο στάδιο περιγράφεται από το παραβολικό μοντέλο δύο-βημάτων που αποκλείει τον όρο της διάχυσης. Η ζεύξη των εξισώσεων ενέργειας και του παραβολικού μοντέλου δύο-βημάτων εξαλείφεται εύκολα μετά την απομάκρυνση του όρου διάχυσης. Τότε μπορούν να χρησιμοποιηθούν εξισώσεις μειωμένης ενέργειας για την απόκτηση της περιόδου μη ισορροπίας, δηλαδή ο χρόνος που απαιτείται τόσο από τα ηλεκτρόνια όσο και από το πλέγμα για την επίτευξη της τοπικής θερμικής ισορροπίας. Στο τέλος της πρώτης φάσης, τόσο το αέριο ηλεκτρονίων όσο και το πλέγμα του στερεού παίρνει την ίδια θερμοκρασία. Το δεύτερο στάδιο αρχίζει μετά την περίοδο μη ισορροπίας. Σε αυτό το στάδιο, η απορροφώμενη ενέργεια αρχίζει να διαχέεται μέσα στο λεπτό φιλμ. Δεδομένου ότι τόσο το αέριο ηλεκτρονίων όσο και το στερεό πλέγμα έχουν την ίδια θερμοκρασία, μπορούμε να περιγράψουμε τη θερμική συμπεριφορά του λεπτού φιλμ από το παραβολικό μοντέλο ενός-βήματος που αποτελείται από μία εξίσωση ενέργειας που περιέχει τον όρο διάχυσης. Η αρχική συνθήκη για αυτό το μοντέλο λαμβάνεται από τη χωρική κατανομή θερμοκρασίας των ηλεκτρονίων ή του πλέγματος που δίνεται στο τέλος της περιόδου μη ισορροπίας.

Η υπόθεση ότι ο μηχανισμός μεταφοράς θερμότητας στο πρώτο στάδιο ελέγχεται κυρίως από την μεταφορά ενέργειας από το αέριο ηλεκτρονίων στο πλέγμα του μετάλλου χωρίς να προηγηθεί θερμική διάχυση από το αέριο ηλεκτρονίων μπορεί να δικαιολογηθεί από τον παρακάτω λόγο:

Ο όρος του ισχυρού συστήματος ζεύξης ηλεκτρονίου-φωνονίου έχει πολύ μικρή περίοδο μη ισορροπίας. Κατά τη διάρκεια αυτής της σύντομης περιόδου, η χαμηλή θερμική αγωγιμότητα των ηλεκτρονίων δεν δίνει τη δυνατότητα για τη διάχυση της ενέργειας στο μεταλλικό υμένιο. Η διαδικασία της διάχυσης απαιτεί μια σχετικά μεγαλύτερη περίοδο και ελέγχει τη θερμική συμπεριφορά κατά τη διάρκεια του δεύτερου σταδίου.[23]

Κεφάλαιο 3^ο

Τεχνικές μεταφοράς και υλικά

3.1 Εισαγωγή στις τεχνικές μεταφοράς

Η λειτουργικότητα των ηλεκτρονικών εξαρτάται κατά πολύ από την ικανότητα μας να κατασκευάζουμε τα στρώματα των υλικών με ακρίβεια ως προς την αρχιτεκτονική και τη μεταξύ τους σχέση. Τέτοιες διατάξεις απαιτούν τεχνικές με τις οποίες μπορούμε να εναποθέσουμε ή να απομακρύνουμε υλικά και να τα τοποθετήσουμε ελεγχόμενα.

Τα τελευταία χρόνια δυο είναι οι κύριες τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί για τα εύκαμπτα ηλεκτρονικά, η αφαιρετική και προσθετική. Στην πρώτη ανήκει και η φωτολιθογραφία και η εγχάραξη. Η φωτολιθογραφία, είναι μια από τις κύριες τεχνικές που χρησιμοποιούνται εδώ και 50 χρόνια σε σκληρά υποστρώματα όπως είναι το πυρίτιο και το γυαλί. Παρουσιάζει όμως πολλές δυσκολίες στο να διαμορφώσει μοτίβα πάνω σε εύκαμπτα υποστρώματα. Επιπλέον είναι μια τεχνική η οποία κοστίζει πολύ ακόμα και για την παραγωγή φτηνών διατάξεων [24] και επιπλέον, απαιτεί πολλά βήματα. Από την άλλη οι προσθετικές μέθοδοι δεν απαιτούν προεργασία, δεν κοστίζουν και μπορούν να γίνουν σε συνθήκες δωματίου. Συγκεκριμένα σε αυτή τη κατηγορία ανήκει η τεχνική μεταφοράς με χρήση λέιζερ, η οποία και θα αναλυθεί στη συνέχεια.

3.1.1 Τεχνικές άμεσης εκτύπωσης, Laser-Induced Transfer (LIT)

Η κατασκευή μεταλλικών μικρο-και νανοδομών είναι σημαντική για την εφαρμογή σε πολλούς τομείς, όπως αναφορικά η οπτική, η μικροηλεκτρονική, τα μετα-υλικά, κι άλλα. Δύο από τις τεχνικές κατασκευής είναι η πρόσθια εκτύπωση με λέιζερ (LIFT) και η ανάστροφη εκτύπωση με λέιζερ (LIBT). Το LIFT και το LIBT ανήκουν στην ευρεία τεχνική προσθετικής άμεσης εκτύπωσης ή διαφορετικά Laser- Induced Transfer (LIT) της οποίας η κύρια λειτουργία στηρίζεται στην επαγόμενη μεταφορά με χρήση λέιζερ. Δηλαδή μια ελεγχόμενη ποσότητα υλικού μεταφέρεται από το υπόστρωμα δότη στο υπόστρωμα αποδέκτη αφότου ακτινοβοληθεί με λέιζερ. Η σχετική εναπόθεση της δέσμης του λέιζερ πάνω στο υπόστρωμα του δότη και τελικά στο υπόστρωμα αποδέκτη κάνει δυνατή τη δημιουργία του επιθυμητού μοτίβου που θέλουμε να εκτυπώσουμε. Η τεχνική LIT λειτουργεί με το υπόστρωμα δότη να είναι ένα λεπτό υμένιο και η πηγή λέιζερ να είναι παλμική.

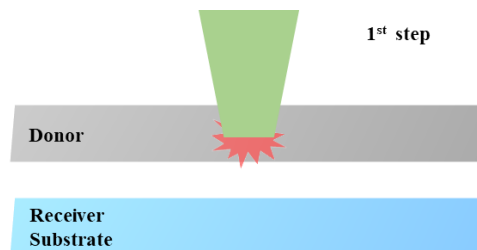
Η πρώτη αναφορά στη τεχνική LIFT (Laser-induced Forward Transfer) έγινε στις αρχές του 1970, σε πατέντα από τους A. D. Brisbane *et al* [25] στην οποία εμφανίζονται οι αρχές λειτουργίας και οι δυνατότητες της. Στην πατέντα αυτή χρησιμοποιείται η τεχνική LIFT για την εκτύπωση πλατίνας σε πυρίτιο, με στόχο να εφαρμοστεί στην κατασκευή μικροηλεκτρονικών διατάξεων (ηλεκτροδίων). Ο όρος LIFT εισάγεται αργότερα την δεκαετία του '80 (1986) από τους Bohandy *et al.* [26] κι αφορά την εκτύπωση γραμμών χαλκού σε επιφάνειες πυριτίου. Τα πρώτα πειράματα είναι υποβοηθούμενα από συνθήκες κενού, ενώ σε δημοσίευση του 1991 γίνεται με χρήση της τεχνικής αυτής εκτύπωση αλουμινίου σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης. Όπως περιεκτικά αναφέραμε προηγουμένως η τεχνική LIFT είναι μια προσθετική μέθοδος για μικρο-επεξεργασία, η οποία επιτρέπει την εναπόθεση διαφόρων μικροδομών σε

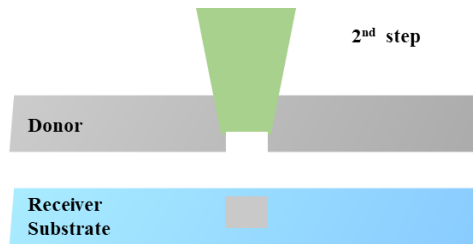
διαφορετικά υποστρώματα με μια απλή, γρήγορη διαδικασία η οποία δεν αποτελείται από πολλά βήματα και μπορεί να εκτελεστεί σε συνθήκες περιβάλλοντος. Τυπικά το μέγεθος των μεταφερόμενων δομών LIFT είναι της τάξης της εστίασης της δέσμης λέιζερ και μπορεί να μειωθεί σε κλίμακα μικρομέτρου ή ακόμη και υπό-μικρομέτρου. Το υλικό του δότη στην τεχνική LIFT μπορεί να είναι είτε υγρό είτε στερεό. Στα πρώτα πειράματα που έγιναν με την παρούσα τεχνική το υλικό του δότη ήταν πάντα στερεό. Σ' αυτή την περίπτωση η μεταφορά γινόταν στην αέρια φάση με το ακτινοβολημένο υλικό να εξατμίζεται ή στην υγρή φάση με το υλικό να λιώνει μερικών ή ολικώς. Συνεπώς, η εναπόθεση πραγματοποιείται στο υπόστρωμα του αποδέκτη μέσω επανασυμπύκνωσης του εξαχνωμένου υλικού, ή στερεοποίησης του εάν ήταν στην υγρή φάση. Αυτές οι τεχνικές μεταφοράς χρησιμεύουν κυρίως στην εκτύπωση μετάλλων, διότι μπορεί να επιτευχθεί εξαιρετικά καλή ανάλυση. Στην πορεία ανακαλύφθηκε ότι μπορεί να γίνει μεταφορά σε στερεή μορφή χωρίς να χρειαστεί να γίνει αλλαγή φάσης κατά τη μεταφορά του υλικού. Στην περίπτωση αυτή η εναπόθεση του υλικού προκαλείται από ένα σχηματιζόμενο πίδακα που δημιουργεί η ακτινοβολή με το λέιζερ. Ο πίδακας αυτός προβάλλεται πάνω στο υπόστρωμα του αποδέκτη όπου και προσγειώνεται, δίνοντάς μας το σχηματισμό του επιθυμητού πίζελ. Μ' αυτό τον τρόπο όχι μόνο δεν γίνεται αποσύνθεση του υλικού, αλλά μας δίνει τη δυνατότητα να εκτυπώνουμε κομμάτια διαφορετικών υλικών, ιδιαίτερα ενδιαφέρον για την κατασκευή πολυστρωματικών συσκευών. Προκειμένου να επιτευχθεί η διαδικασία που περιγράψαμε μόλις, χαρακτηριστικό της τεχνικής LIFT είναι ότι ανάμεσα στο υλικό του δότη και στο υπόστρωμα του υπάρχει ένα υποστηρικτικό στρώμα, ονομαζόμενο ως στρώμα δυναμικής απελευθέρωσης (DRL), το οποίο βοηθάει στην απορρόφηση της ενέργειας της δέσμης του λέιζερ και επάγεται την αποφυγή δημιουργίας θερμικών φαινομένων, τα οποία θα επηρέαζαν τη χημική σύσταση του υλικού προς εναπόθεση.[27]

- *Μηχανισμός στη τεχνική LIFT*

Συγκεκριμένα, στη τεχνική LIFT (Laser-Induced Forward Transfer), ένα οπτικό σύστημα φακών εστιάζει μια παλμική δέσμη λέιζερ η οποία διαπερνάει το λεπτό φιλμ του υποστρώματος του δότη, όπως και τα υποστηρικτικά στρώματα που περιέχει το υπόστρωμα του δότη, το οποίο χρειάζεται να είναι διάφανο στο φως του λέιζερ. Ύστερα από την επίδραση του λέιζερ πάνω στο δότη ένα μικρό ποσοστό του υλικού του δότη εκτοξεύεται προς το υπόστρωμα του αποδέκτη και έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία του επιθυμητού πίζελ στο υπόστρωμα, το οποίο θα αποδώσουμε με ένα σχήμα στην Εικόνα 5.

Με την επανάληψη της συγκεκριμένης διαδικασίας σε διαφορετικές περιοχές πάνω στο σύστημα δότη/αποδέκτη μπορούμε να σχεδιάσουμε όποιο μοτίβο επιθυμούμε.





Εικόνα 5

Τεχνική πρόσθιας εκτύπωσης LIFT

Στη τεχνική ανάστροφης εκτύπωσης (LIBT), το υπόστρωμα αποδέκτης και το υπόστρωμα δότης πρέπει να είναι διαφανές στο φως του προσπίπτοντος φωτός λέιζερ, το οποίο απορροφάται στην διεπιφάνεια του αποδέκτη. Το υπόστρωμα του δότη ακτινοβολείται άμεσα, είτε μέσω ενός διαφανούς υποστρώματος υποδοχής ή σε πλάγια διεύθυνση μέσω εύκαμπτου υποστρώματος υποδοχής, με αποτέλεσμα το ακτινοβολημένο υλικό να κινείται προς κατεύθυνση αντίθετη από τη διεύθυνση της δέσμης του λέιζερ. Αυτή η τεχνική προτείνεται ότι είναι κατάλληλη για την κατασκευή π.χ. φωτονικών ή μικρο-ρευστομηχανικών συσκευών, λόγω της δυνατότητας που έχουμε να εργαστούμε με εύκαμπτους και λεπτούς δότες και αποδέκτες όπως είναι τα πολυμερή. Ενώ στην περίπτωση που χρησιμοποιούμε τη τεχνική LIFT για υποστρώματα δοτών που δεν μπορούν να απορροφήσουν την ενέργεια της δέσμης του λέιζερ, πρέπει να υπάρχει ένα δυναμικό στρώμα απελευθέρωσης (DRL) το οποίο είναι τοποθετημένο μεταξύ του υποστρώματος δότη και του υλικού μεταφοράς ώστε να απορροφήσει τον παλμό της προσπίπτουσας δέσμης λέιζερ και να μπορέσει να μεταφερθεί το υλικό. Στην περίπτωση της τεχνικής LIBT στερεάς φάσης, η πλειονότητα της ενέργειας του λέιζερ απορροφάται στα πρώτα λίγα 10 s των νανόμετρων του υποστρώματος αποδέκτη και όχι εντός του μη απορροφώμενου υποστρώματος του δότη. Υπάρχει επομένως ένα ισχυρό φαινόμενο θερμοβαθμίδας το οποίο συμβαίνει στη διεπιφάνεια φορέα-υλικού και υποστρώματος δότη και αυτή η περιοχή του φορέα-υλικού παρουσιάζει τη μεγαλύτερη μεταβολή στις φυσικές της ιδιότητες, η οποία πιθανώς είναι υπεύθυνη για την επακόλουθη αποσύνδεση και την προς τα πίσω διάδοση της εναπόθεσης του υλικού του υποστρώματος δότη.

Μια ακόμα ειδοποιός διαφορά ανάμεσα στις δυο τεχνικές LIFT και LIBT είναι το γεγονός ότι το δυναμικό στρώμα απελευθέρωσης (DRL) το οποίο χρησιμοποιείται στην τεχνική LIFT εμπεριέχει το κίνδυνο το μεταφερόμενο υλικό να μολυνθεί από το υλικό του DRL, διότι κατά την εμπρόσθια μεταφορά υλικού του DRL παραμένει κολλημένο πάνω στο μεταφερόμενο υλικό, ενώ δυσκολότερα θα παρατηρήσουμε κάτι αντίστοιχο στην τεχνική LIBT. Αυτή η διαφορά ανάμεσα στις δυο τεχνικές σηματοδοτεί έναν σημαντικό παράγοντα στη λειτουργία της διαδικασίας εναπόθεσης, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε καλύτερη ποιότητα εναποτιθέμενου υλικού όταν χρησιμοποιούμε τη τεχνική LIBT.

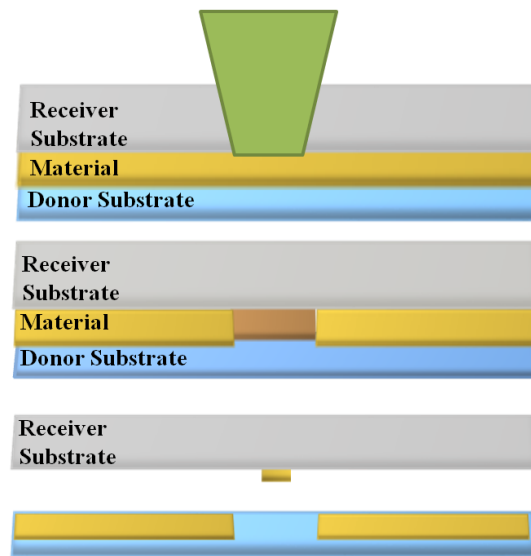
Επιπλέον η τεχνική αυτή μας επιτρέπει να μειώσουμε αισθητά το μέγεθος του μεταφερόμενου υλικού συγκριτικά με το μέγεθος της δέσμης του λέιζερ. Σύμφωνα με τους A. I. Kuznetsov, *et al.* (2009) [28] ρίχνοντας μια δέσμη φωτός ενός femtosecond λέιζερ σε ένα λεπτό υμένιο χρυσού ακολουθώντας την τεχνική LIBT, σχηματίζεται ένας πίδακας του λιωμένου υλικού. Του πίδακα προηγείται μια μικρο-φυσαλίδα η οποία υπό τις κατάλληλες συνθήκες εναποτίθεται τελικά πάνω στο υπόστρωμα του αποδέκτη, ενώ ο πίδακας υποχωρεί σταδιακά. (ελεγχόμενο μέγεθος)

Τέλος στην περίπτωση της τεχνικής του LIBT το μέγεθος του μεταφερόμενου υλικού είναι άμεσα εξαρτώμενο από τον όγκο του υλικού που έχει λιώσει η δέσμη λέιζερ, τον οποίο μπορούμε να ελέγξουμε

από το μέγεθος της δέσμης του λέιζερ και από το πάχος του υμενίου του υλικού που θέλουμε να μεταφέρουμε.

- *Μηχανισμός στη τεχνική LIBT*

Στην τεχνική LIBT (Laser-Induced Backward Transfer), ένα οπτικό σύστημα εστιάζει τη δέσμη του λέιζερ πάνω στο υπόστρωμα του αποδέκτη το οποίο χρειάζεται να είναι διάφανο στο φως της ιριδίζουσας δέσμης. Στη συνέχεια η δέσμη του λέιζερ περνάει μέσα από το υπόστρωμα του αποδέκτη για να πέσει τελικά πάνω στο υλικό του υποστρώματος δότη. Υπό την επίδραση του φωτός λέιζερ, τμήμα του υλικού αποκολλάται από το υπόστρωμα του δότη και μεταφέρεται στο υπόστρωμα του αποδέκτη και δημιουργεί το πίκσελ της μορφής που θέλουμε, το οποίο αποδίδεται στην Εικόνα 6. Αντίστοιχα και σε αυτήν την τεχνική μπορούμε να μετακινηθούμε χωρικά πάνω στην επιφάνεια του συστήματος δότη/αποδέκτη και να παράγουμε το επιθυμητό μοτίβο.



Εικόνα 6
Τεχνική εκτύπωσης LIBT

➤ *Πλεονεκτήματα της τεχνικής LIBT*

- ✓ Μεταφορά υλικού χωρίς κατάλοιπα άλλων υλικών
- ✓ Έλεγχος μεγέθους του μεταφερόμενου υλικού
- ✓ Διαδικασία γρήγορη και με λίγα βήματα
- ✓ Αισθητά μικρότερο μέγεθος εκτυπωμένου υλικού συγκριτικά με το μέγεθος της δέσμης του λέιζερ
- ✓ Δεν χρειάζεται προεργασία του ενεργού υλικού (μείωση του E_{active})

Οι τεχνικές εκτύπωσης με χρήση της τεχνολογίας λέιζερ είναι ανεξάρτητες από τις ιδιότητες ή την προετοιμασία του υποστρώματος του αποδέκτη και έχουν καλύτερες επιδόσεις όσον αφορά την συμβατότητα της πρόσφυσης, την αποδοτικότητα αλλά και δυνατότητα τα εκτυπωμένα υλικά να κυμαίνονται από το μεγάλες κλίμακες έως τις νάνο κλίμακες. Στην παρούσα εργασία θα αναφερθούμε στις επιλογές που έγιναν σχετικά με τα χαρακτηριστικά των λέιζερ που χρησιμοποιήσαμε, όπως και στην επιλογή των ενεργών υλικών.

3.2 Υλικά και εφαρμογές

Οι λεπτές ή εξαιρετικά λεπτές μεμβράνες προσελκύουν μεγάλη προσοχή λόγω της στερεάς τους κατάστασης, της χαμηλής διάστασης και της μεγάλης ειδικής επιφάνειάς τους. Αυτές οι λεπτές μεμβράνες, υποστηρίζονται από ένα εύκαμπτο υπόστρωμα και διαθέτουν ηλεκτρικές ή οπτικό-ηλεκτρονικές ιδιότητες, διατηρούν την μεταλλική τους φύση ενώ παράλληλα είναι ελαφριές, εύκαμπτες, προσαρμόσιμες, ανθεκτικές και δεν σπάνε εύκολα.

Για τέτοιες νανοδομές χρησιμοποιούνται μέταλλα όπως Ag, Cu και Au, καθώς και υλικά με μεταλλικές ιδιότητες όπως το γραφένιο με τη μορφή συνεχών λεπτών μεμβρανών. Οι δομές αυτές κατασκευάζονται με τέτοιο τρόπο ώστε να διατηρούν την ηλεκτρική τους αγωγιμότητα και ταυτόχρονα την υψηλή οπτική διαφάνεια στο φάσμα του ορατού φωτός.

Πολλά πρόσφατα άρθρα έχουν δημοσιευτεί αναφερόμενα στις δυνατότητες των αναφερόμενων νανοδομών και στην πληθώρα εφαρμογών τους. Συγκεκριμένα, οι Wang *et al.*, έχουν δείξει την κατασκευή εύκαμπτων βιο-αισθητήρων με λεπτά υμένα Ti/Au του οποίου έχει γίνει εναπόθεση πάνω PDMS [29] με χρήση της τεχνικής εξάτμισης της δέσμης ηλεκτρονίων (e-beam evaporator technique). Οι Jung Hyuk Im *et al.*, πρότεινε τη χρήση ενός εξαιρετικά λεπτού Al/Ag με δυο φύλα υμενίου ως διαφανή κάθοδο για έναν εξαιρετικά διαφανή οργανικό διοδικό εκπομπό φωτός (OLED). Σε αυτή τη διάταξη χρησιμοποίησαν τη τεχνική θερμικής εξάτμισης προκειμένου να εναποθέσουν το υμένιο [30]. Επιπλέον, οι Lee JY *et al.*, ανέφεραν την δημιουργία ηλιακών κυψελίδων [31] με ένα πλαστικοποιημένο πλέγμα νάνο-καλωδίων ασημιού, το οποίο χρησιμοποίησαν ως διάφανο και αγωγίμο φιλμ καθόδου. Τέλος οι Zhaoyang Liu *et al.*, δημοσίευσαν στο άρθρο τους τη επιτυχή εναπόθεση φιλμ γραφενίου πάνω σε PEDOT: PSS, σαν ηλεκτρόδιο βάσης σε ένα εξαιρετικά λεπτό οργανικό φωτοανιχνευτή [32].

3.3 Υπέρλεπτα μεταλλικά υμένα

Η φυσική που διέπει τα ηλεκτρόνια, τα φωτόνια και τις πλασμονικές αλληλεπιδράσεις αλλάζει αισθητά όταν μια ή περισσότερες διαστάσεις μειώνονται σε μέγεθος νάνο [33]. Για παράδειγμα, το graphene παρουσιάζει μοναδικές ηλεκτρικές, οπτικές και πλασμονικές ιδιότητες, οι οποίες ρυθμίζονται μέσω εισαγωγή φορέων ή χημικών ντόπινγκ. Ομοίως, οι υπέρλεπτες μεταλλικές μεμβράνες (UTMFs) των οποίων το πάχος προσεγγίζει το ατομικό πάχος, μπορούν να έχουν νέες κβαντικές οπτικές ιδιότητες [34, 35], ιδιαίτερες διηλεκτρικές ιδιότητες [36] και ισχυρές πλασμονικές ιδιότητες [37,38]. Ωστόσο, μέχρι στιγμής οι πλασμονικές ιδιότητες των δισδιάστατων μετάλλων είναι δύσκολο στο να παραχθούν λόγω της δυσκολίας να φτιάξουμε συνεχόμενες περιοχές υπέρλεπτων μεταλλικών φιλμ.

Τα πλασμονικά, ένας τομέας που έχει αναπτυχθεί μέσα στην τελευταία δεκαετία, έφερε τεράστιες νέες ευκαιρίες για τον έλεγχο του φωτός σε κλίμακες που προηγουμένως θεωρούσαμε αδύνατες. Με την ανάπτυξη τεχνικών nanofabrication, η διάσταση των πλασμονικών συσκευών έχει συρρικνωθεί στην νανοκλίμακα, όπου η επίδραση της κβαντικής φυσικής καθίσταται σημαντική. Διάφορες πλασμονικές συσκευές κλίμακας νανομέτρου έχουν δείξει νέα χαρακτηριστικά που διαφέρουν από τα παραδοσιακά πλασμονικά. Τα τελευταία χρόνια, ο αντίκτυπος των κβαντικών επιδράσεων στις γραμμικές ιδιότητες των πλασμονικών συσκευών έχει εξεταστεί τόσο από πειραματική όσο και από τη θεωρητική πλευρά. Η γενίκευση της μη γραμμικότητας μέσω του περιορισμού των ηλεκτρονίων έχει διερευνηθεί εκτεταμένα στο πλαίσιο κβαντικών φρεατίων των ημιαγωγών από τη δεκαετία του 1980, όπου έχουν αναφερθεί και η μη γραμμική απόκριση δεύτερης και τρίτης τάξης. Οι εξαρτώμενες από το μέγεθος μη γραμμικές επιδράσεις έχουν διερευνηθεί σε μερικές από τις προηγούμενες μελέτες για συστήματα μεταλλικών νανοσωματιδίων.

Ωστόσο, το μέγεθος των σωματιδίων δεν ήταν αρκετά μικρό ώστε τα συστήματα να υπόκεινται σε κβαντικά φαινόμενα. Σημαντικό ρόλο σε αυτά τα συστήματα έχουν τα «καυτά» ηλεκτρόνια, που είναι μια μη στιγμιαία μη γραμμική απόκριση.

Η μη γραμμική οπτική μελετάται εκτεταμένα από την εφεύρεση του λέιζερ, τη δεκαετία του 1960. Η μη γραμμική αλληλεπίδραση του φωτός με την ίδια την ύλη οδηγεί σε πολλά ενδιαφέροντα φυσικά φαινόμενα, όπως την γέννηση αρμονικών συχνοτήτων, οπτική παραμετρική ταλάντωση και οπτικό soliton. Επιπλέον, τα μη γραμμικά αποτελέσματα οδηγούν επίσης σε πολλές χρήσιμες πρακτικές εφαρμογές. Για παράδειγμα, οι κηρήθρες συχνότητας που δημιουργούνται σε οπτικές κοιλότητες έχουν εφαρμοστεί στη μετρολογία και τα συστήματα οπτικής επικοινωνίας και η δημιουργία υπερ-συνεχής γεννήτριας μέσω ινών φωτονικού κρυστάλλου χρησιμοποιείται σήμερα ως συνεκτική ευρυζωνική πηγή φωτός στην απεικόνιση. Ωστόσο, παρά την πολύ μεγάλη προσπάθεια και τα πολλά χρόνια προόδου στον τομέα αυτό, οι ολοκληρωμένες μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες δεν μπορούν να υλοποιηθούν λόγω της έλλειψης υλικών με εξαιρετικά υψηλές μη γραμμικές αποκρίσεις. [39]

3.4 Εφαρμογές και αγορά

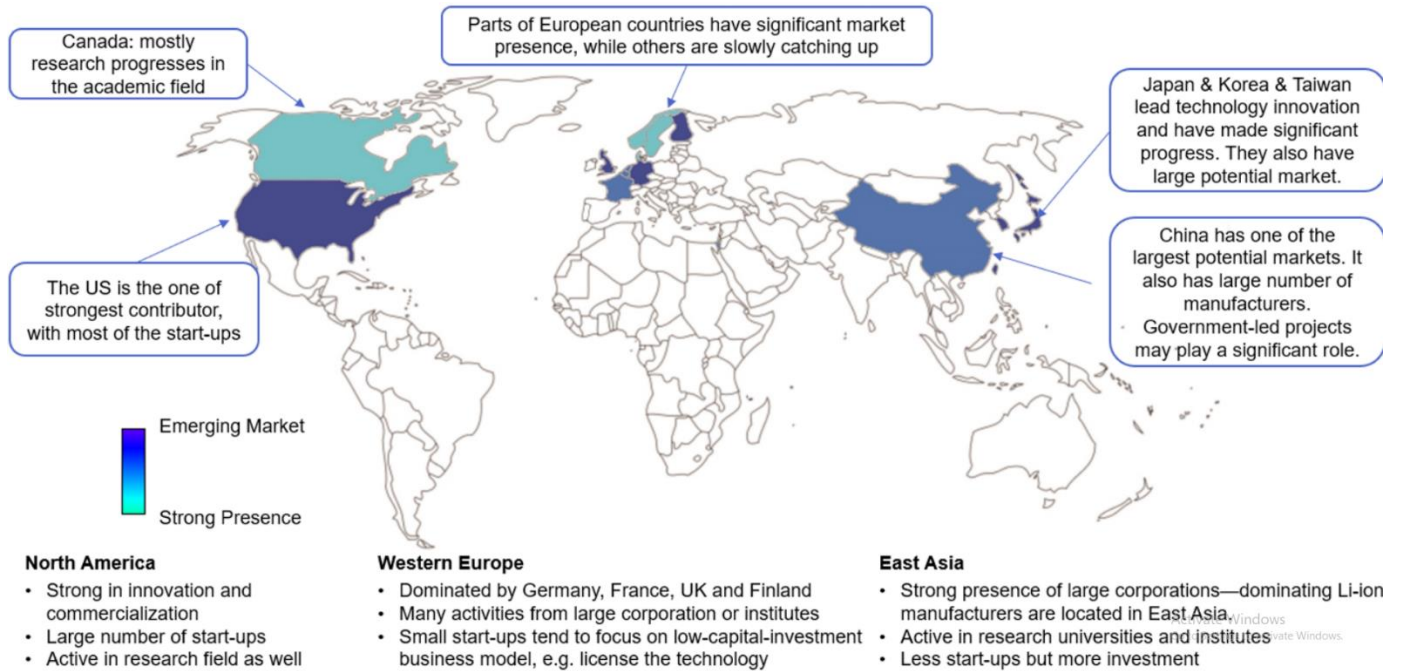
Τα λεπτά και τα υπέρλεπτα υμένια τα οποία είναι λεπτά φύλλα ενός υλικού των οποίων το πάχος κυμαίνεται από μερικά νανόμετρα έως αρκετά μικρόμετρα. Αυτά τα υλικά χρησιμοποιούνται σε πληθώρα συσκευών όπως τα ηλεκτρονικά, τα ηλιακά κύτταρα και στις μπαταρίες λόγω των τρομερών προτερημάτων που προσδίδουν. Οι συσκευές ηλεκτρονικών ημιαγωγών, τα ηλιακά πάνελ και η οπτική επένδυση είναι οι κύριες εφαρμογές που ωφελούνται από την κατασκευή των λεπτών φιλμ. Η παγκόσμια αξία της αγοράς των λεπτών και των υπέρλεπτων φιλμ για το 2015 ήταν στα 32,78 δις. US\$ και αναμένεται να φτάσει τα 115,41 δις US\$ έως το 2024. Επιπλέον η τάση για σμίκρυνση των ημιαγωγικών διατάξεων και της βιομηχανίας ηλιακών πάνελ αναμένεται να προωθήσει την ανάπτυξη συνολικά της αγοράς μέσα στα επόμενα χρόνια.

Η ανάγκη για χρήση λεπτών και υπέρλεπτων έχει αρθεί από την σκόπιμη τάση σμίκρυνσης των ημιαγωγικών και ηλεκτρονικών εξαρτημάτων. Το γεγονός αυτό υποστηρίζεται επιπλέον από το σχεδιασμό και την ανάπτυξη των εκτυπωμένων ηλεκτρονικών τα οποία υπάγονται στη κατηγορία των λεπτών ή υπέρλεπτων υμενίων. Στα επόμενα χρόνια, η τεχνολογία των λεπτών ή υπέρλεπτων υμενίων θα γνωρίσει άνθηση λόγω της χρήσης της τεχνολογίας αυτής από την αεροναυτική, λόγω του ότι η συγκεκριμένη τεχνολογία μπορεί να βελτιώσει την ταχύτητα, τη δύναμη, την αποδοτικότητα και να μειώσει το βάρος των πολύ μικρών ηλεκτρονικών. Η ανάγκη για ανανεώσιμη ενέργεια εκτιμάται ότι θα είναι καθοριστικός παράγοντας ο οποίος θα μας οδηγήσει στη χρήση της τεχνολογίας των λεπτών ή υπέρλεπτων υμενίων.

Οι τελικοί χρήστες στην παγκόσμια αγορά των λεπτών ή υπέρλεπτων υμενίων είναι τα λεπτά ηλεκτρονικά, οι λεπτές μπαταρίες και τα λεπτά ηλιακά κύτταρα. Από αυτά, τα λεπτά ηλεκτρονικά έχουν ένα μέρος της τάξης του 75% της παγκόσμιας αγοράς. Η αυξητική χρήση ηλεκτρονικών όπως τα κινητά τηλέφωνα, οι τηλεοράσεις, τα τάμπλετ και άλλες συσκευές έχουν καλλιεργήσει την ανάπτυξη αυτού του τομέα. Επιπλέον, η ευρεία χρήση των λεπτών ή υπέρλεπτων υμενίων στην μικροηλεκτρονική, η οποία είναι σημαντικός κλάδος των ηλεκτρονικών αναμένεται να προωθήσει την τεχνολογία και σε άλλους κλάδους.

Με γεωγραφικούς όρους, η παγκόσμια αγορά των λεπτών και υπέρλεπτων φιλμ χωρίζεται όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 7. από αυτές τις περιοχές η Άπω Ανατολή αναμένεται να κυριαρχήσει στην παγκόσμια αγορά τα επόμενα χρόνια. Η αυξανόμενη αποδοχή της τεχνολογίας σε ολόκληρη την περιοχή

της Άπω Ανατολής και η άνοδος των παραγωγικών δραστηριοτήτων είναι πιθανό να δώσει ώθηση στην αγορά λεπτών και υπέρλεπτων φιλμ στην περιοχή. Επιπλέον οι ενισχυμένες οικονομίες της Κίνας, της Ρωσίας και της Ινδίας περιμένουμε να συμβάλλουν στην αύξηση εσόδων της Άπω Ανατολής στην αγορά των λεπτών και υπέρλεπτων φιλμ.



Εικόνα 7. Περιγραφή της αγοράς ανά περιοχή

Στη παρούσα εργασία τα υλικά τα οποία επιλέξαμε να δουλέψουμε είναι ο χρυσός και το γραφένιο. Ο χρυσός χρησιμοποιείται συχνά σε μικροδιατάξεις εξαιτίας της πολύ υψηλής ηλεκτρικής του αγωγιμότητας και της οπτικής του ανακλαστικότητας. Ακόμα τα λεπτά και τα εξαιρετικά λεπτά υμένια Au είναι διάφανα στο ορατό φως. Επιπλέον, είναι από τα πιο ελατά μέταλλα, γεγονός που το καθιστά πολύ καλό υποψήφιο για εύκαμπτα υποστρώματα. Επίσης, χρησιμοποιήσαμε ως υπόστρωμα PDMS το οποίο είναι εύκαμπτο, αναπτύσσει καλή συνάφεια με τα άλλα υλικά, είναι μη τοξικό και δεν καίγεται εύκολα.

Μέρος 2^ο

Κεφάλαιο 4ο

Εκτύπωση υπέρλεπτων υμενίων Au σε εύκαμπτο υπόστρωμα

4.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο θα αναφερθούμε στην ελεγχόμενη μεταφορά υπέρλεπτων υμενίων χρυσού με τη βοήθεια της τεχνικής LIBT. Όπως αναφέραμε και σε προηγούμενο κεφάλαιο η εκτύπωση υπέρλεπτων υμενίων τα οποία διατηρούν το σχήμα τους και τις οπτικές ιδιότητες τους είναι μια τεχνολογική πρόκληση για τις περισσότερες από τις ήδη εφαρμοζόμενες τεχνικές. Συγκεκριμένα, σε αυτό το κεφάλαιο θα παρουσιάσουμε τα αποτελέσματα των μεταφερόμενων δίσκων, για τους οποίους χρησιμοποιήθηκαν τρία διαφορετικά πάχη χρυσού και θα αναλύσουμε πως το πάχος Au καθώς και το υπόστρωμα φορέας επηρέασαν τον μηχανισμό μεταφοράς. Το πείραμα έγινε για δυο διαφορετικά υποστρώματα φορείς, πυρίτιο και γυαλί. Τα αποτελέσματα που θα παρουσιάσουμε θα αναδείξουν τις διαφορές που προέκυψαν στην μεταφορά των δίσκων λόγω των δύο διαφορετικών υποστρωμάτων-φορέων που προαναφέραμε καθώς τους λόγους για τους οποίους η μεταφορά συντελέστηκε με επιτυχία.

4.2 Πειραματική Διάταξη

4.2.1 Προετοιμασία Υλικού

Το υπόστρωμα-δότη glass/Au προετοιμάστηκε στο καθαρό χώρο του τμήματος Φυσικής ΕΜΠ, από την ομάδα του κ. Τσουκαλά.

Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική εξάχνωσης με δέσμη ηλεκτρονίων (electron beam evaporation). Στην περίπτωση της εξάχνωσης με δέσμη ηλεκτρονίων, ηλεκτρόνια που παράγονται θερμικά από ένα νήμα (filament) βολφραμίου που διαρρέεται από μικρό ρεύμα, σχηματίζουν δέσμη που κατευθύνεται και προσκρούει σε ένα δοχείο (crucible) στο οποίο τοποθετείται ο στόχος του υλικού που θέλουμε να εξαχνώσουμε, όταν αυτό πολώνεται σε υψηλό δυναμικό (της τάξης των kV). Η κινητική ενέργεια που μεταφέρουν τα ηλεκτρόνια κατά την πρόσκρουση στην επιφάνεια του δοχείου θερμαίνει τοπικά το υλικό του στόχου. Κατά την διάρκεια της εναπόθεσης το δοχείο του στόχου ψύχεται. Η ισχύς στα άκρα του νήματος W και το εφαρμοζόμενο υψηλό δυναμικό είναι αυτές που ελέγχουν τον ρυθμό εναπόθεσης. Η στοχευμένη θέρμανση της δέσμης ηλεκτρονίων επιτρέπει την ανάπτυξη υψηλότερων θερμοκρασιών και συνεπώς την εναπόθεση πιο δυστήκτων μετάλλων όπως το βολφράμιο. Επίσης, η συνεχής ψύξη του στόχου σε συνδυασμό με την τοπική θέρμανση μειώνει τους ατμούς από άλλα περιφερειακά υλικά.

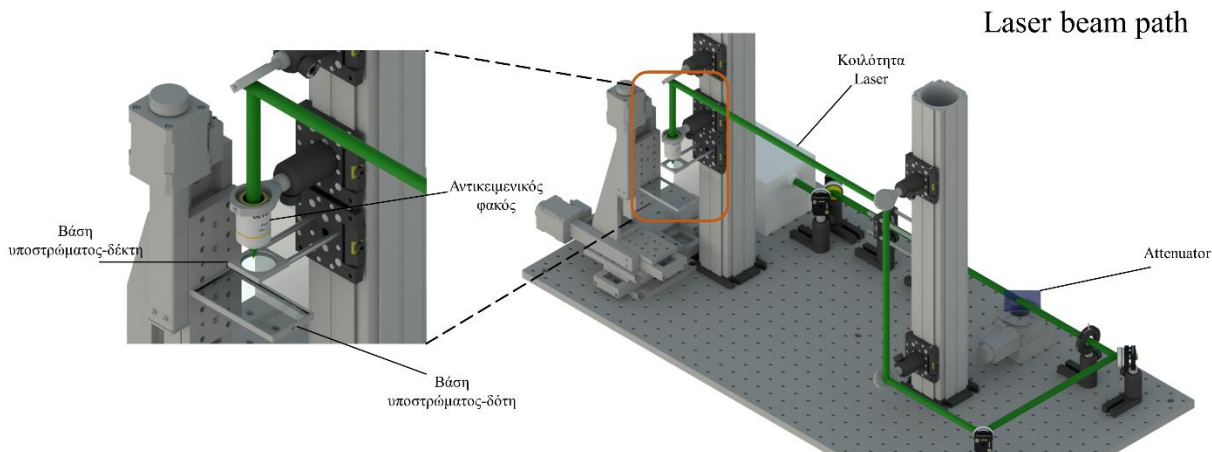
Αυτό εξασφαλίζει την δημιουργία υμενίων με λιγότερες προσμίξεις. Στα μειονεκτήματα της τεχνικής περιλαμβάνεται ο μικρότερος κώνος εκπομπής υλικού. Η εξάχνωση λαμβάνει χώρα σε έναν θάλαμο υψηλού κενού πίεσης 10⁻⁵ mbar. Τα δείγματα τοποθετούνται σε μια βάση κάθετα στην διεύθυνση του κώνου εξάχνωσης. Το πάχος του υμενίου χρυσού παρακολουθείται μέσω ενός πιεζοκρυστάλλου ανίχνευσης μάζας (Quartz Crystal Microbalance).

Συγκεκριμένα οι συνθήκες που εφαρμόστηκαν για την εναπόθεση του χρυσού ήταν:

Ισχύς στο νήμα: 35 W, ρεύμα που διαρρέει το νήμα 0.8 A, ρυθμός εναπόθεσης: 0.2 Å/s, 2kV στο crucible του στόχου εφαρμόζεται τάση 2 kV.

4.2.2 Πειραματική Διάταξη

Στο συγκεκριμένο πείραμα, η πειραματική διάταξη όπως φαίνεται και στην Εικόνα 8 που χρησιμοποιήθηκε περιλαμβάνει ένα παλμικό λέιζερ Compact Picosecond Laser Emmiter (Passat) με διάρκεια παλμών 6-8 ns και με εύρος μηκών κύματος 213, 266, 355, 532, 1064 nm και ένα σταθμό μικρομηχανικής, με προσαρμοσμένο σύστημα μικροσκοπίου. Το ενεργό υλικό του λέιζερ αυτού είναι το αργλικό ύτριο, $Y_3Al_5O_{12}$ (Yttrium Aluminium Garnet- YAG) με το μεταλλικό ιόν σπάνιας γαίας, νεοδύμιο Nd^{+3} να παρευρίσκονται ως πρόσμιξη. Στα πειράματα που έγιναν για την μεταφορά γραφενίου έγινε χρήση της τέταρτης αρμονικής (532 nm), η οποία εντοπίζεται στην περιοχή του φωτός. Συγκεκριμένα, η δέσμη φεύγει από τη κοιλότητα του λέιζερ και συναντά ένα σύστημα φακών που λειτουργεί ως τηλεσκοπική διάταξη. Η τηλεσκοπική διάταξη αποτελείται από έναν συγκλίνων φακό (εστιακή απόσταση $f=-100\text{mm}$) και έναν αποκλίνων φακό (εστιακή απόσταση, $f= 150\text{ mm}$). Στη συνέχεια η δέσμη διέρχεται από έναν εξασθενητή (attenuator), ο οποίος είναι προσαρμοσμένος σε μια περιστροφική βάση και ελέγχεται μέσω του προγράμματος Lab View. Έπειτα η δέσμη κατευθύνεται σε μια κυκλική μάσκα, συγκεκριμένα χρησιμοποιήσαμε μια ίριδα, μέσω της οποίας καθορίζεται το σχήμα και οι διαστάσεις της δέσμης πάνω στο στόχο. Στη συνέχεια μέσω κατόπτρων η δέσμη προσπίπτει σε έναν αντικειμενικό φακό 30 mm και από κει οδηγείται στο στόχο με πυκνότητα ενέργειας ικανή να μεταφέρει υλικό στο υπόστρωμα και παράλληλα να μη προκαλέσει ζημιά. Το υπόστρωμα τοποθετείται παράλληλα και σε μικρή απόσταση από το στόχο προκειμένου να γίνει η εναπόθεση του. Η θέση του υποστρώματος ελέγχεται από το σταθμό μικρομηχανικής. Συγκεκριμένα, το υπόστρωμα-δότη τοποθετείται πάνω σε μια βάση η οποία ελέγχεται από μοτέρ μέσω του προγράμματος Lab View ως προς τη κίνηση στους άξονες (x,y,z), επιπλέον η βάση αυτή περιλαμβάνει ένα κελί το εσωτερικού του οποίου μπορεί να κινείται στον άξονα z σε εύρος μικρομέτρων και ελέγχεται με τη χρήση βερνιέρου, προκειμένου να μπορούμε να καθορίζουμε την απόσταση μεταξύ στόχου και υποστρώματος. Μέσα στο κελί λοιπόν τοποθετείται το υπόστρωμα-δότη και στη συνέχεια τοποθετούμε το υπόστρωμα-αποδέκτη πάνω στο κελί. Τα όρια του κελιού είναι σταθερά και επιτρέπουν την σταθερή εναπόθεση του. Αφότου τοποθετήσουμε δότη και υπόστρωμα-αποδέκτη, ρυθμίζουμε την απόσταση τους ανάλογα με τις απαιτήσεις του πειράματος κάθε φορά.

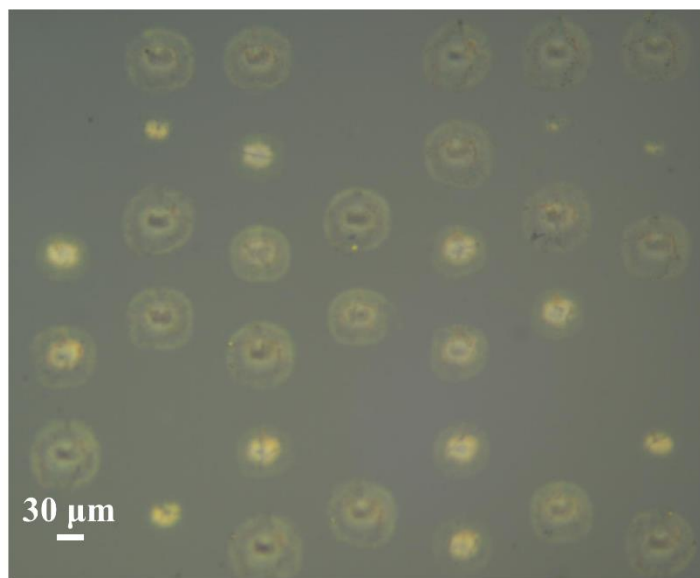


Εικόνα 8. Πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε κατά την εκτέλεση πειραμάτων με την τεχνική LIBT για την εκτύπωση χρυσού πάνω σε πολυμερικό υπόστρωμα PDMS.

4.3 Εκτύπωση Au σε υπόστρωμα PDMS με χρήση της τεχνικής LIBT

Στο σύστημα που περιγράψαμε παραπάνω τοποθετούμε το υπόστρωμα Au, το οποίο φτιάχτηκε για το συγκεκριμένο πείραμα στο καθαρό χώρο του τμήματος Φυσικής ΕΜΠ,. Όπως περιγράψαμε και προηγουμένως τοποθετούμε το υπόστρωμα-δότη στο χώρο του κελιού και με τρόπο ώστε η πλευρά του χρυσού να κοιτάζει προς το υπόστρωμα-δέκτη. Στη συνέχεια τοποθετούμε πάνω στο κελί το υπόστρωμα-δέκτη PDMS. Στη συνέχεια ρυθμίζουμε την απόσταση δέκτη και δότη, η οποία στο σύνολο των πειραμάτων μας την κρατήσαμε στην επαφή δέκτη και αποδέκτη. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες απεικόνισης, δηλαδή το σχήμα του μεταφερόμενου υλικού να έχει το βέλτιστο σχήμα, συγκριτικά με τη μάσκα που χρησιμοποιήσαμε. Αντιθέτως σε πειράματα που γίνονται στην περιοχή της εστίας, η δέσμη αποδομεί (ablation) το υλικό στο σημείο του δότη όπου εκείνη ακτινοβολείται. Η τεχνική μεταφοράς που χρησιμοποιήσαμε ήταν η εκτύπωση LIBT με λέιζερ, την οποία περιγράψαμε στο υποκεφάλαιο □

Εκτελέσαμε το πείραμα για ένα εύρος ενεργειών από $1,2 \text{ J/cm}^2$ μέχρι ενέργειες μικρότερες από $0,07 \text{ J/cm}^2$. Ο αριθμός συνθηκών για διάφορες πυκνότητες ενέργειας που πήραμε έγινε προκειμένου να μπορέσουμε να μελετήσουμε εκ του αποτελέσματος ποιες είναι η βέλτιστες συνθήκες με τις οποίες μπορούμε να δουλέψουμε. Οι συνθήκες με υψηλή πυκνότητα ενέργειας αποδόμησαν το υπόστρωμα-δότη και προκαλούσαν κάψιμο στο υλικό και άπλωμα του υλικού με τη βοήθεια του ωστικού κύματος πάνω στο υπόστρωμα-δέκτη κατά τη μεταφορά του pixel. Η εικόνα που λάβαμε μετά από χαρακτηρισμό οπτικό μικροσκόπιο τη συνθήκη των $1,14 \text{ J/cm}^2$ για σποτ $20 \times 30 \text{ }\mu\text{m}$ δίνεται από την Εικόνα 9.



Εικόνα 9. Δείγμα AuG2PDMS 6 με πυκνότητα ενέργειας $1,14 \text{ J/cm}^2$

4.3 Εκτύπωση Au σε υπόστρωμα PDMS για διαφορετικά πάχη υμενίων Au

Στην παρούσα πειραματική μελέτη χρησιμοποιήσαμε σαν υπόστρωμα-δότη, Au με διαφορετικά πάχη και εναποθετημένα σε διαφορετικό υπόστρωμα, συγκεκριμένα χρησιμοποιήσαμε γυαλί και πυρίτιο.

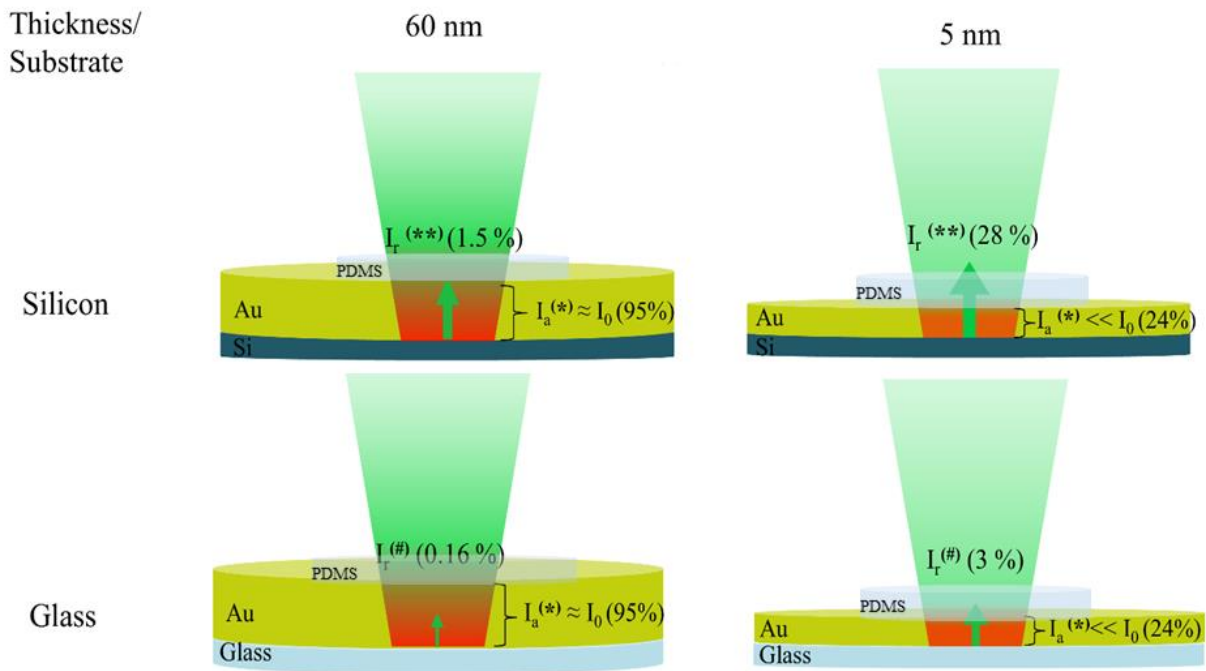
Συγκεκριμένα τα πειράματα που εκτελέστηκαν είχαν υποστρώματα-δότη τους εξής συνδυασμούς glass/Au για πάχη 5, 10 και 60 nm και Si/Au για πάχη 5, 10 και 60 nm.

Στόχος μας ήταν να μελετήσουμε και πειραματικά πως το οπτικό βάθος διείσδυσης παρ. 2.1.1 σε συνδυασμό με την ανακλαστικότητα του υλικού μπορούν να βοηθήσουν στην εκτύπωση λεπτών και υπέρλεπτων υμενίων χρυσού.

Στην συνέχεια θα παρουσιάσουμε τα θεωρητικά στοιχεία για τα διαφορετικά υποστρώματα και τα διάφορα πάχη Au.

4.3.1 Πάχος υμενίων Au συγκριτικά με το υπόστρωμα

Όπως αναφέραμε και στην εισαγωγή του 1^{ου} Κεφαλαίου το βάθος διείσδυσης του ορατού φωτός σε bulk Au υπολογίστηκε πως είναι 18.9 nm [14]. Λόγω του τελευταίου δεδομένου όπως και σχηματικά φαίνεται στην Εικόνα 10, για τις δυο ακραίες τιμές πάχους Au, 60 και 5 nm η ανακλαστικότητα και η απορρόφηση της ακτινοβολίας λέιζερ για τα δύο διαφορετικά υποστρώματα-δότες, πυρίτιο και γυαλί αντίστοιχα, είναι διαφορετική. Με λίγα λόγια η Εικόνα 10 παρουσιάζει ότι για υπόστρωμα-δότη Si/Au με πάχος υμενίου Au 60 nm, το μεγαλύτερο ποσοστό της ενέργειας του παλμού (95%) απορροφάται πριν αυτός προλάβει να ανακλαστεί από την διεπιφάνεια Si/Ai και μόνο ένα μικρό ποσοστό (1.5%) ανακλάται. Αντίστοιχα, για το υπόστρωμα-δότη Glass/Au και πάχος υμενίου Au 60 nm, το ποσοστό απορρόφησης είναι 95% (όπως και για το Si/Au), ενώ μόνο ένα αμελητέο ποσοστό (0.16%) ανακλάται. Στην περίπτωση των υπέρλεπτων υμενίων Au (πάχος 5 nm) για το υπόστρωμα δότη Si/Au η απορρόφηση της ενέργειας του παλμού είναι μικρότερη από 24%, ενώ η ανάκλαση στην διεπιφάνεια είναι της τάξης του 28%. Για υπόστρωμα-δότη Glass/Au η απορρόφηση είναι κατά πολύ μικρότερη από 24% και το ποσοστό ανάκλασης στην διεπιφάνεια Glass/Au είναι 3%. Λόγω της διαφορά που υπολογίσαμε να υπάρχει στο ποσοστό ανάκλασης της ενέργειας παλμού, τα παρακάτω πειράματα έχουν στόχος να διερευνήσουν κατά πόσο η θεωρία συμβαδίζει με τα πειραματικά αποτελέσματα και επιπλέον να ελέγξουμε αν λόγω των διαφορετικών ποσοστών απορρόφησης και ανάκλασης στα αναφερόμενα πάχη υμενίων Au και στα υποστρώματα-δότες, η ποιότητα των μεταφερόμενων δίσκων παρουσιάζει διαφορά. Τέλος, ένας ακόμα παράγοντας που λάβαμε υπόψιν για την επιτυχή μεταφορά ήταν το παράθυρο ενεργειών και για ποιες ενέργειες θα έχουν έχουμε την βέλτιστη μεταφορά συγκριτικά με το πάχος των υμενίων Au.



Εικόνα 10. Ανακλαστικότητα και απορρόφηση της ακτινοβολίας λέιζερ για διαφορετικά υποστρώματα με διαφορετικά πάχη Au. (*) ένταση απορρόφησης του Au, (**) ένταση ανακλαστικότητας του υποστρώματος-φορέα (πυρίτιο), (#) ένταση ανακλαστικότητας του υποστρώματος-φορέα (γυαλί)

Πιο αναλυτικά θα δούμε στον Πίνακα 1, τα ποσοστά ανάκλασης και απορρόφησης του πυριτίου και του γυαλιού για τα διαφορετικά πάχη υμενίων Au.

I_0 (mJ)	t (nm)	I_t (mJ)	I_a (mJ) (*)	I_r Si (%) (**)	I_r Glass (%) (#)
100	60	4,18	95,82	1,5	0,16
	20	32,8	67,2	12,1	1,3
	10	57,3	42,7	21,2	2,3
	5	75,7	24,3	28	3

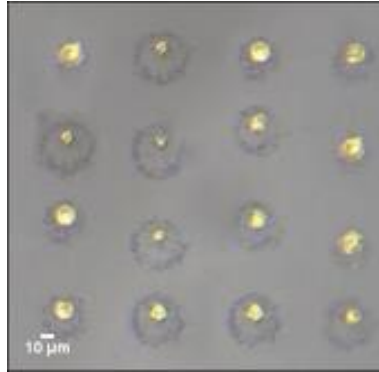
Πίνακας 1. Ανάκλαση και απορρόφηση πυριτίου και γυαλιού για τα διαφορετικά πάχη. (*) ένταση απορρόφησης του Au, (**) ένταση ανακλαστικότητας του υποστρώματος-φορέα (πυρίτιο), (#) ένταση ανακλαστικότητας του υποστρώματος-φορέα (γυαλί)

Δουλεύοντας με βάση το παραπάνω μοντέλο πραγματοποιήσαμε πειράματα με δύο υποστρώματα-δότες glass/Au και Si/Au για 60, 10 και 5 nm πάχος υμενίων Au. Το παράθυρο ενεργειών είχε εύρος από 3 J/cm² έως ενέργειες μικρότερες από 0,07 J/cm². Τα αποτελέσματα των πειραμάτων χαρακτηρίστηκαν με οπτικό μικροσκόπιο, SEM και AFM και ο υπολογισμός της επιφανειακής πυκνότητας νανοσωματιδίων έγινε με τη βοήθεια του προγράμματος Matlab.

60 nm πάχος υμενίου Au

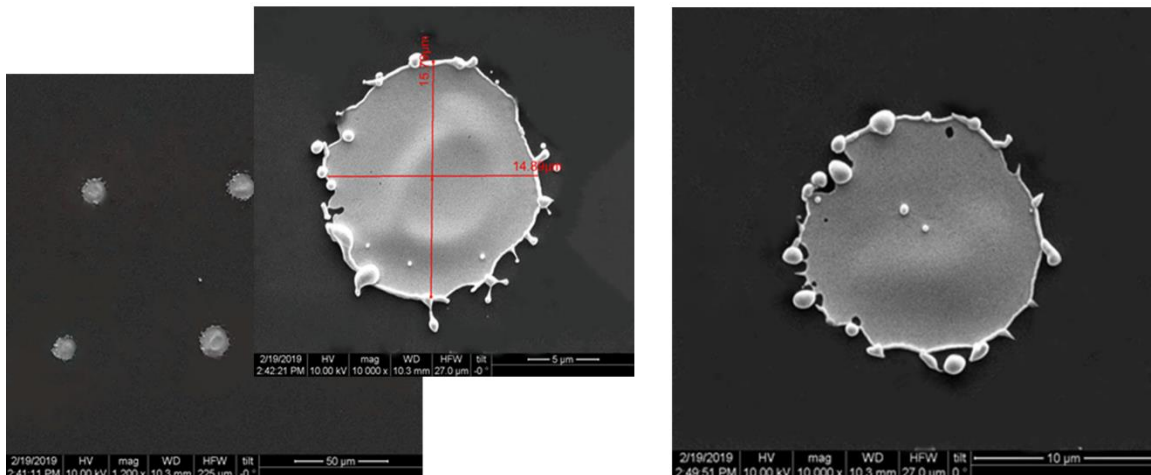
- Υποστρώματα-δότες Glass/Au και Si/Au

Το συγκεκριμένο πείραμα διεξήχθη στο τομέα του Φυσικού ΕΜΠ, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική LIBT για την μεταφορά δίσκων υλικού Au. Το σποτ της μάσκας μας ήταν $30 \mu\text{m}^2$ και το εύρος ενεργειών κυμάνθηκε από $1,17 \text{ J/cm}^2$ μέχρι ενέργειες $1,05 \text{ J/cm}^2$. Συγκεκριμένα τα αποτελέσματα στο οπτικό μικροσκόπιο ήταν όπως φαίνεται και στην Εικόνα 11:



Εικόνα 11. Εικόνα του δείγματος Au-PDMS6 από οπτικό μικροσκόπιο για υπόστρωμα-δότη glass/Au με πάχος υλικού στα 60 nm

Στη συνέχεια χρησιμοποιήσαμε χαρακτηρισμό SEM προκειμένου να εξετάσουμε κατά πόσο τα εκτυπωμένα υμένια παρουσιάζουν συνέχεια και το αποτέλεσμα φαίνεται στις παρακάτω εικόνες. Με το χαρακτηρισμό SEM μας δόθηκε η δυνατότητα να έχουμε φωτογραφίες των δειγμάτων με μεγάλη ευκρίνεια και εστίαση. Με αυτόν τον τρόπο μετρήσαμε την διάμετρο, η οποία κυμαίνεται στα 15 μm , ενώ παράλληλα μπορέσαμε να μελετήσουμε την δομή των εκτυπωμένων δομών. Από την Εικόνα 12, παρατηρούμε ότι ο δίσκος είναι ομογενής και ενιαίος, ενώ οι άκρες του έχουν υποστεί λιώσιμο. Ο μηχανισμός μεταφοράς των συγκεκριμένων υμενίων έχει γίνει με την βοήθεια της ανακλώμενης παλμικής δέσμης. Τα άκρα του υμενίου υπέστησαν λιώσιμο σε στη συνέχεια το υπόλοιπο τμήμα του δίσκου μεταφέρθηκε στο υπόστρωμα PDMS με τη βοήθεια του παλμού λέιζερ.



Εικόνα 12. Εικόνες από χαρακτηρισμό SEM του Δειγμάτων (a)-(b) Au-PDMS6 για υπόστρωμα γυαλί και (c) Au-PDMS8 για υπόστρωμα πυριτίου, για μεγέθυνση 10000x.

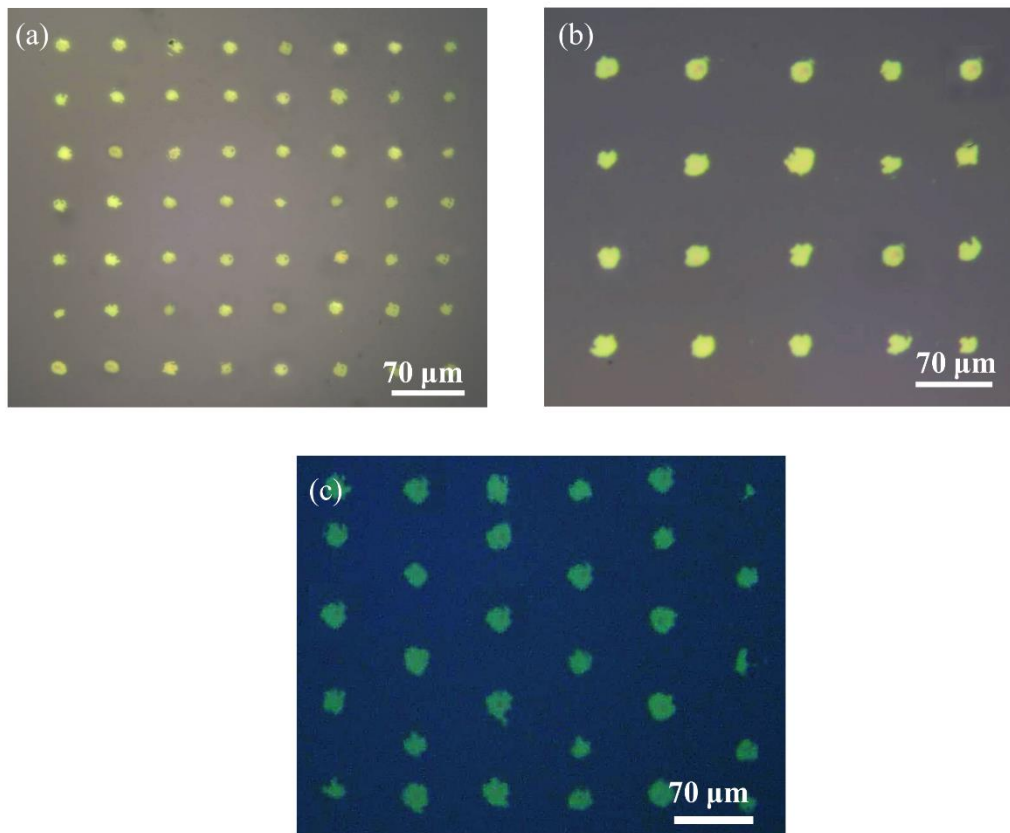
Το επόμενο βήμα ήταν να χαρακτηρίσουμε τα δείγματα μας με AFM. Από μέτρηση που πήραμε μέσω του χαρακτηρισμού AFM το ύψος του δίσκου είναι στα 60 nm στην επίπεδη περιοχή και στην περιοχή που χαρακτηρίζεται από ύψωμα φτάνει τα 190 nm. Ενώ η τραχύτητα μετρήθηκε στα 23 nm.

10 nm πάχος υμενίου Au

- Υπόστρωμα-δότη Glass/Au

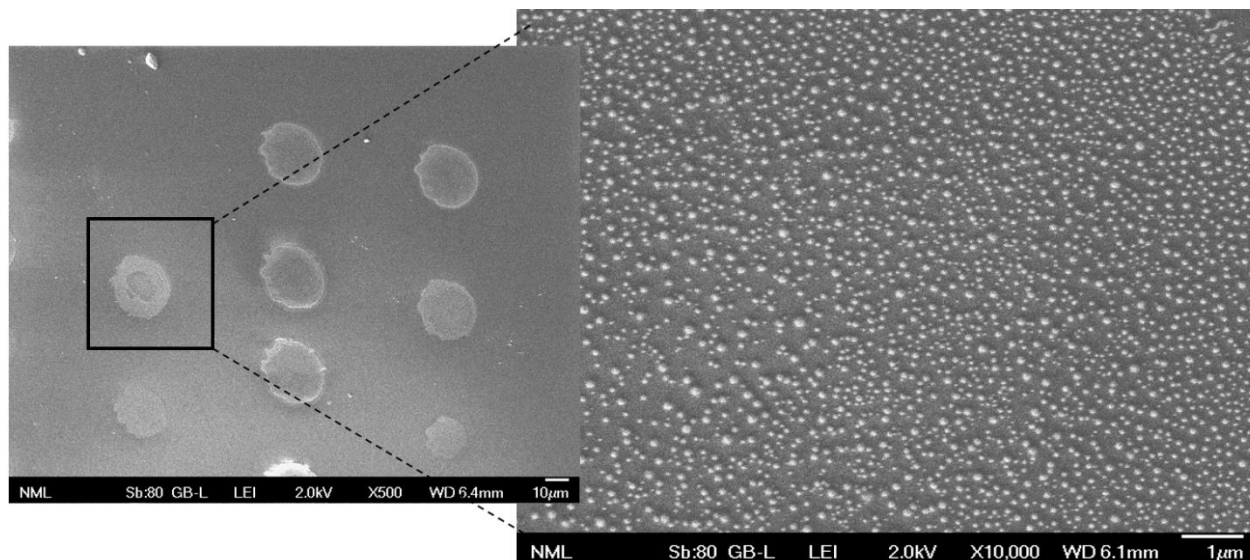
Η πειραματική μελέτη μας συνεχίστηκε για πιο λεπτά φιλμ χρυσού. Το υπόστρωμα-δότη κατασκευάστηκε με την ίδια διαδικασία εναπόθεσης του χρυσού πάνω σε γυαλί (electron beam evaporation) στον καθαρό χώρο του Φυσικού, ΕΜΠ. Χρησιμοποιήσαμε picoseconds laser (Passat) με διάρκεια παλμού 8 ps και μήκος κύματος 532 nm. Για στατιστικούς λόγους το σύστημα λέιζερ και φακών παρέμεινε ίδιο με αυτό του πειράματος με πάχος υποστρώματος-δότη 60 nm.

Για τα 10 nm πάχους Au το παράθυρο ενεργειών που χρησιμοποιήθηκαν ήταν από 0,2 J/cm² έως ενέργειες μικρότερες από 0,07 J/cm². Στο συγκεκριμένο παράθυρο ενεργειών που πήραμε μπορέσαμε και λάβαμε διακριτά αποτελέσματα, όπως εμφανίζονται στις παρακάτω εικόνες μικροσκοπίου



Εικόνα 13. Δείγμα UTAu-PDMS 3 (a) για πυκνότητα ενέργειας 0,07 J/cm² και (b) για πυκνότητα ενέργειας > 0,07 J/cm², (c) Δείγμα UTAu-PDMS 4 για πυκνότητα ενέργειας > 0,07 J/cm² με 2 παλμούς

Τα δείγματα της δεν εμφάνισαν εσωτερικές διαφοροποιήσεις, ωστόσο το σχήμα του σποτ δεν είναι σταθερό, το οποίο όπως θα δούμε και στη συνέχεια σχετίζεται με το υλικό του υποστρώματος του δότη. Στο σετ του δείγματος UTAu-PDMS 4 για πυκνότητα ενέργειας $0,07 \text{ J/cm}^2$ δοκιμάσαμε να μεταφέρουμε συνεχόμενα σποτ, σχηματίζοντας ένα σχέδιο ενώ μετατοπιζόμασταν στους άξονες x-y κατά $10 \mu\text{m}$. Συνεχίσαμε χαρακτηρίζοντας τα δείγματα μας με SEM

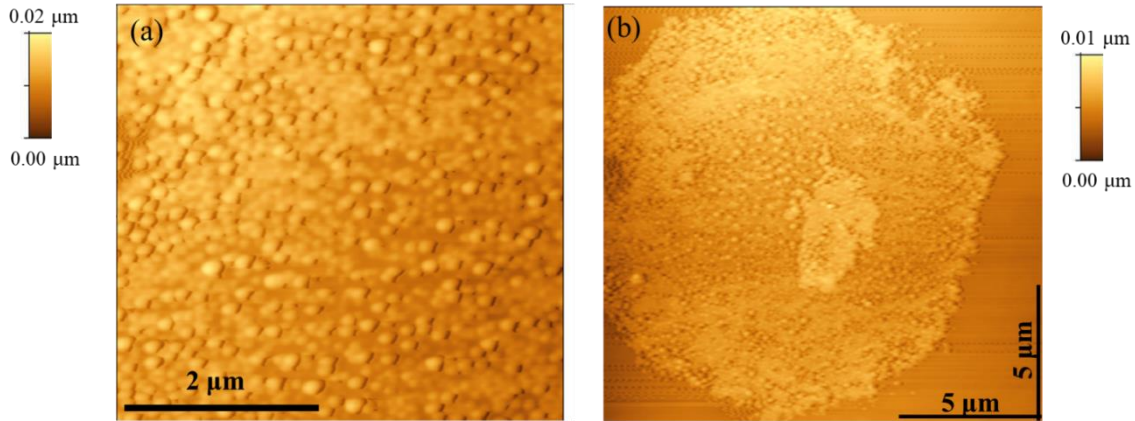


Εικόνα 14. UTAu-PDMS 4 (a) για πυκνότητα ενέργειας $0,07 \text{ J/cm}^2$ και μεγέθυνση 1.600x και (b) για μεγέθυνση 20000x και διακύμανση πλάτους NP Au 47 nm- 104 nm

Στις παραπάνω φωτογραφίες που πήραμε από το SEM βλέπουμε την μεταφορά δίσκου Au διαμέτρου $10 \mu\text{m}$, ο οποίος μεταφέρθηκε για πυκνότητα ενέργειας $\sim 120 \text{ mJ/cm}^2$. Σε διπλανή φωτογραφία παρουσιάζεται η μεγέθυνση του προαναφερόμενου σποτ, όπου μπορούμε να διακρίνουμε την απόσταση των νανοσωματιδίων, όπως και την διακύμανση που παρουσιάζουν στο μέγεθός τους. Συγκεκριμένα, οι διαστάσεις πλάτους που έχουν τα νανο-σωματίδια είναι από 40 έως 100 nm . Στη συγκεκριμένη μεγέθυνση είναι εύκολο να παρατηρήσουμε την συνέχεια των νανοσωματιδίων, τα οποία σχηματίζουν νησίδες κόκκων. Τέλος υπολογίσαμε την πυκνότητα των νανο-κόκκων που έχουν μεταφερθεί στο PDMS, η οποία βρέθηκε στα $170 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$.

Σύμφωνα με τους υπολογισμούς του Πίνακα 1, για το υμένιο πάχους 10 nm η διαπερατότητα είναι μεγαλύτερη από 57% και η συμβολή του ανακλώμενου παλμού από το υπόστρωμα-δότη/Au αρχίζει να γίνεται σημαντική. Επιπλέον, παρόλο που θα περιμέναμε λόγω της υψηλής οπτικής διαπερατότητας του υμενίου Au να χρειάζεται υψηλή πυκνότητα ενέργειας για να ολοκληρωθεί επιτυχώς η μεταφορά, οι πυκνότητες ενέργειας που χρησιμοποιήθηκαν για την επιτυχή εναπόθεση των δίσκων Au ήταν κατά πολύ μικρότερη από αυτή για τα 60 nm Au .

Το επόμενο βήμα ήταν να χαρακτηρίσουμε τα δείγματά μας με την μέθοδο AFM προκειμένου να πάρουμε το ύψος των μεταφερόμενων νανοσωματιδίων, καθώς και το αν σχηματίζουν ένα συνεχόμενο υμένιο. Συγκεκριμένα:

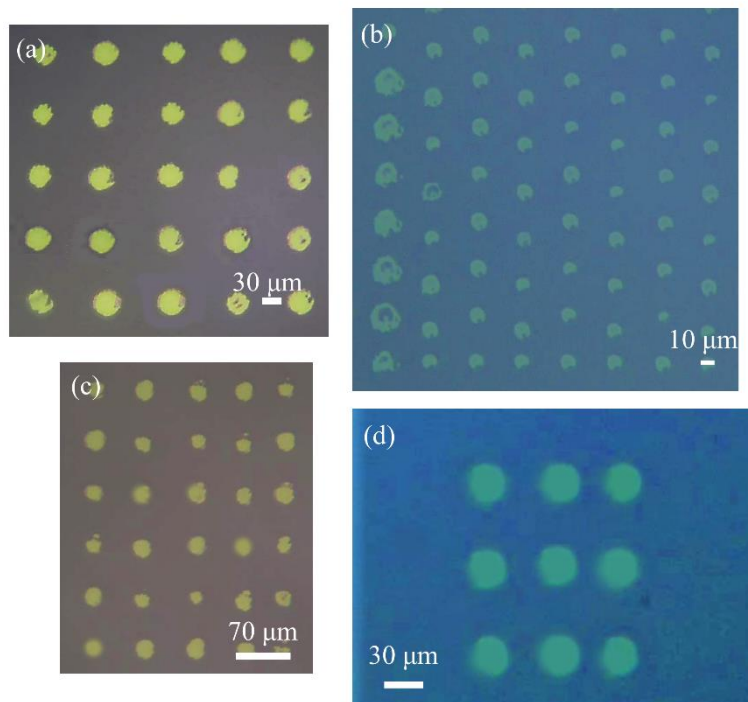


Εικόνα 15. Χαρακτηρισμός AFM του δείγματος UTAu-PDMS 4

Κατά τον χαρακτηρισμό του δείγματος με τη τεχνική AFM λάβαμε ότι το μέσο ύψος του δείγματος είναι ~ 10 nm με τραχύτητα να κυμαίνεται από 9 έως 10 nm. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 15 σχηματίζονται νανο-κόκκοι Au, οι οποίοι διακρίνονται στο χώρο είτε απομονωμένοι ή σε σχηματισμούς νησιών.

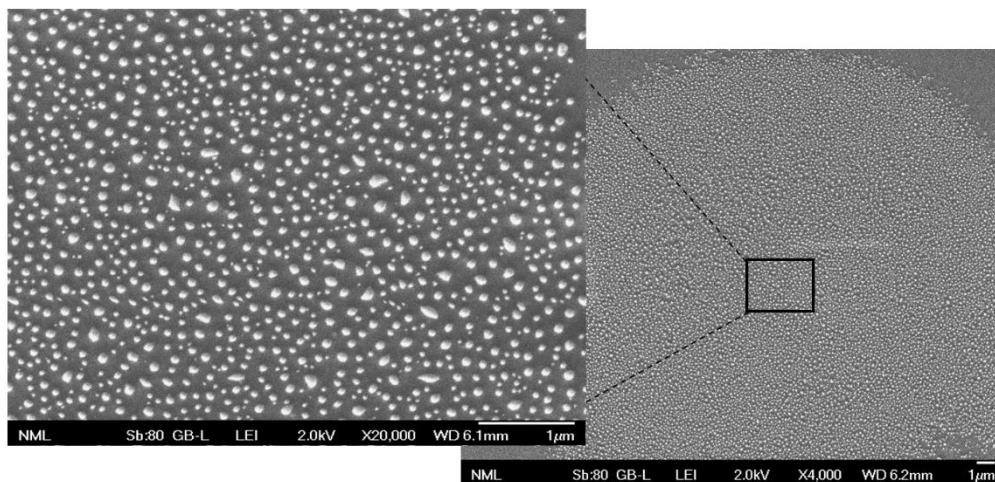
- Υπόστρωμα-δότη Si/Au

Επαναλάβαμε το ίδιο πείραμα για τις ίδιες πειραματικές συνθήκες και για το ίδιο πάχος Au (10 nm), αλλάζοντας το υπόστρωμα πάνω στο οποίο εναποθέσαμε το Au, σε πυρίτιο (Si). Το υλικό στο οποίο έγινε η μεταφορά των δίσκων Au παρέμεινε το πολυμερές PDMS. Η μέθοδος εκτύπωσης του υλικού παρέμεινε η ίδια. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήσαμε LIBT όπως περιγράφεται στο υποκεφάλαιο □. Η απόσταση υποστρώματος-δότη και υποστρώματος-αποδέκτη παρέμεινε στην επαφή και δεν χρησιμοποιήσαμε συνθήκη κενού. Συγκεκριμένα, με την βοήθεια του οπτικού μικροσκοπίου λάβαμε τις παρακάτω φωτογραφίες.



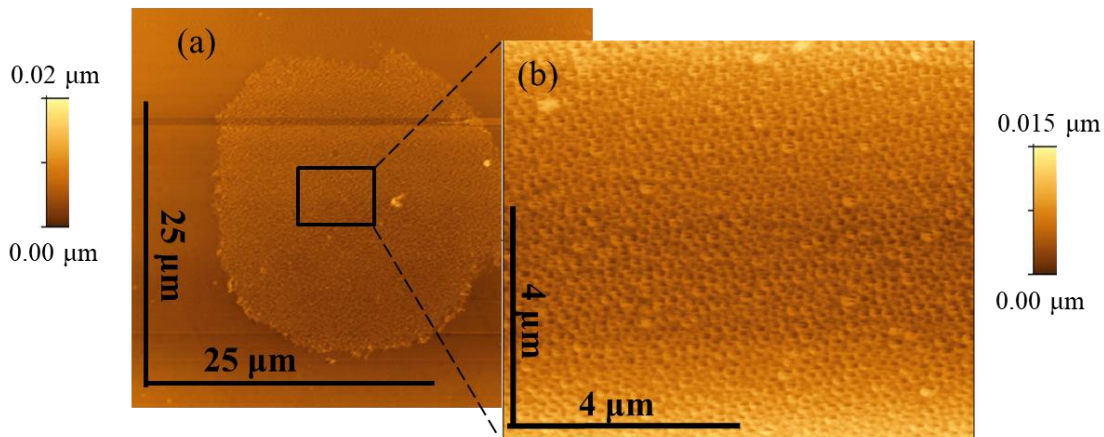
Εικόνα 16. Δείγμα UTAu-PDMS 6 για πυκνότητες ενέργειας (a & c) 0.25 J/cm^2 και 1 παλμό/ανά σποτ, δείγμα UTAu-PDMS 101 για b) σύνοψη πυκνοτήτων ενέργειας από 0.25 J/cm^2 έως $> 0.07 \text{ J/cm}^2$ και τέλος d) 0.2 J/cm^2 και 1 παλμό ανά σποτ.

Παρατηρούμε στην Εικόνα 16(b) όπως το διαβάζουμε από αριστερά προς τα δεξιά ότι για το παράθυρο ενεργειών από 0.25 J/cm^2 έως $> 0.07 \text{ J/cm}^2$ τα αποτελέσματα των μεταφερόμενων δίσκων Au δεν αποκλίνουν αισθητά για τις διάφορες πυκνότητες ενέργειας που έχουμε ορίσει. Η πρώτη γραμμή από τα αριστερά αντιστοιχεί στην πυκνότητα ενέργειας από 0.25 J/cm^2 . Στην Εικόνα 16 (a&c) οι δίσκοι που έχουν μεταφερθεί είναι πιο συνεκτικοί ως προς το σχήμα της μάσκας που έχουμε χρησιμοποιήσει και ως προς την επαναληψιμότητα τους μέσα στο array συγκριτικά με τους αντίστοιχους δίσκους που μεταφέρθηκαν από υπόστρωμα-δότη Glass/Au του ίδιου πάχους. Το αποτέλεσμα αυτό υποδεικνύει τη συμβατότητα θεωρίας πειράματος ως προς την ανακλαστικότητα και την μετάδοση της ακτινοβολούμενης δέσμης από τα δυο υλικά (πυρίτιο και γυαλί). Έπειτα, χαρακτηρίσαμε τα δείγματα με SEM



Εικόνα 17. Εικόνες SEM για το δείγμα UTAu-PDMS 6 με μεγέθυνση (a) 4000x και (b) 20000x.

Όπως διακρίνουμε στις εικόνες **Εικόνα 16** και **Εικόνα 17**, οι μεταφερόμενοι δίσκοι είναι επαναλήψιμοι και έχουν πραγματοποιηθεί για ένα παλμό ανά σποτ. Σε χαρακτηρισμό που έγινε με SEM οι δίσκοι που μεταφέρθηκαν στο PDMS αποτελούνται από διακριτά νανοσωματίδια που έχουν υποστεί τήξη, των οποίων η πυκνότητα είναι $184 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$. Από τη σύγκριση των πυκνοτήτων που προκύπτουν από τα δύο υποστρώματα (γυαλί και πυρίτιο) προκύπτει το συμπέρασμα ότι το πυρίτιο λόγω της μεγαλύτερης ανακλαστικότητας που έχει σε σχέση με το γυαλί στο μήκος κύματος 532, επιτρέπει τη μεταφορά πιο πυκνών δομών με χρήση μικρότερων πυκνοτήτων ενέργειας. Σε επόμενο βήμα χαρακτηρίσαμε τα δείγματα μας με AFM.



Εικόνα 18. Χαρακτηρισμός AFM του δείγματος UTAu-PDMS 6 (a) άποψη του μεταφερόμενου σποτ (b) άποψη στο εσωτερικό του μεταφερόμενου δίσκου.

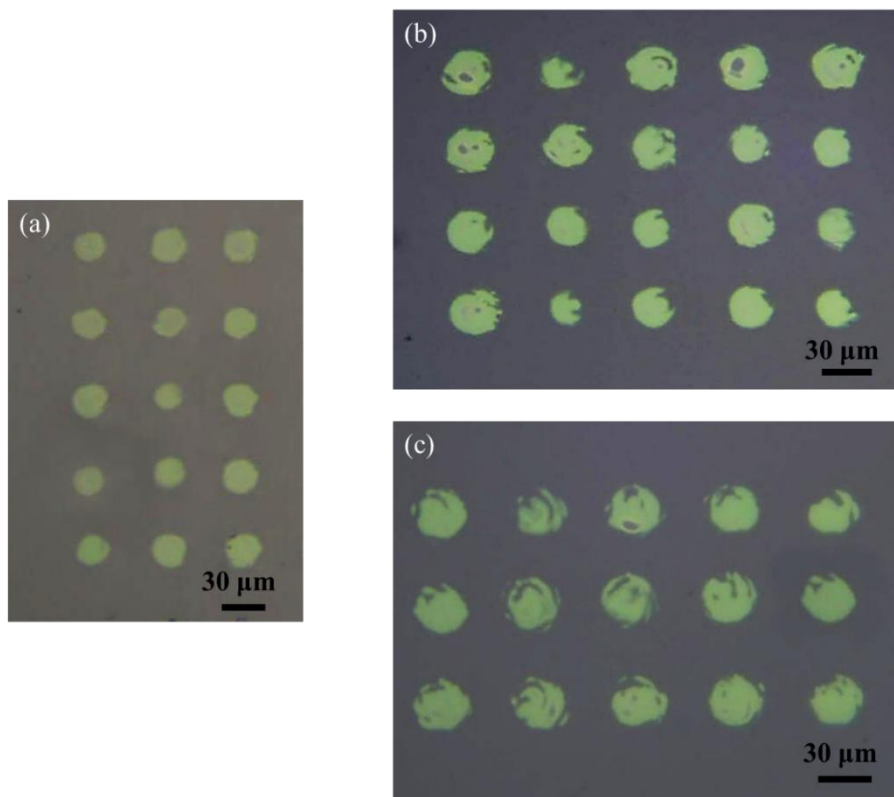
Σε μέτρηση του AFM το ύψος του δίσκου του δείγματος UTAu_PDMS 6 μετρήθηκε στα 10 nm περίπου με τοπικές διακυμάνσεις. Η τραχύτητα μετρήθηκε στα ~10 nm.

5 nm πάχος υμενίου Au

- Υπόστρωμα Glass/Au :

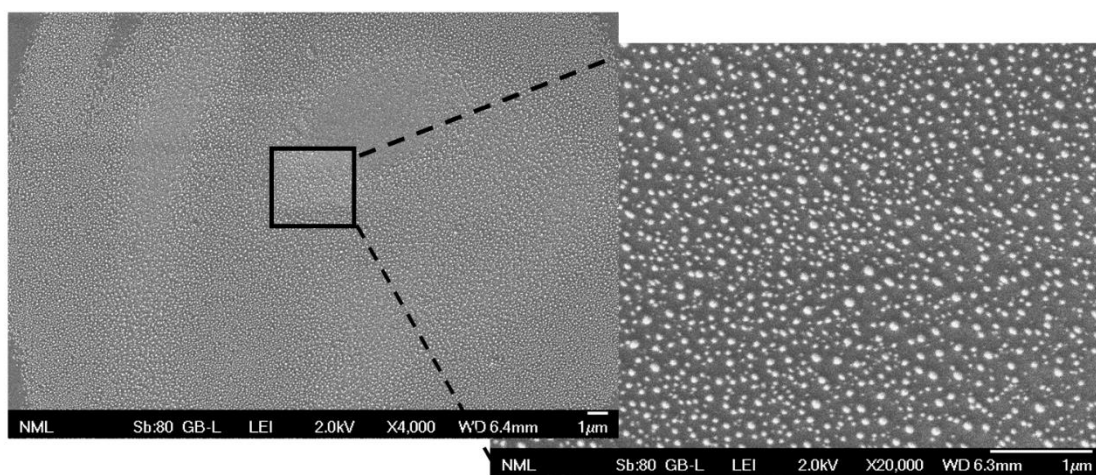
Η πειραματική μελέτη μας συνεχίστηκε για εξαιρετικά λεπτά φιλμ χρυσού. Το υπόστρωμα-δότη κατασκευάστηκε με την ίδια διαδικασία εναπόθεσης του χρυσού πάνω σε γυαλί (electron beam evaporation) στον καθαρό χώρο του Φυσικού, ΕΜΠ. Χρησιμοποιήσαμε picoseconds laser (Passat) με διάρκεια παλμού 8 ps και μήκος κύματος 532 nm. Για στατιστικούς λόγους το σύστημα λέιζερ και φακών παρέμεινε ίδιο με αυτό του πειράματος με πάχος υποστρώματος-δότη 60 nm.

Για τα 5 nm πάχους Au το παράθυρο ενεργειών που χρησιμοποιήθηκαν ήταν από 0,2 J/cm² έως ενέργειες μικρότερες από 0,1 J/cm². Στο συγκεκριμένο παράθυρο ενεργειών που πήραμε μπορέσαμε και λάβαμε διακριτά αποτελέσματα, όπως εμφανίζονται στις παρακάτω εικόνες τις οποίες λάβαμε από το οπτικό μικροσκόπιο του εργαστηρίου μας.



Εικόνα 19. Φωτογραφίες οπτικού μικροσκοπίου (a-b) δείγμα UTAu-PDMS 204 για πυκνότητα ενέργειας 0.1 J/cm^2 και $<0.1 \text{ J/cm}^2$ αντίστοιχα, και τέλος (c) δείγμα UTAu-PDMS 207 για πυκνότητα ενέργειας $>0.1 \text{ J/cm}^2$

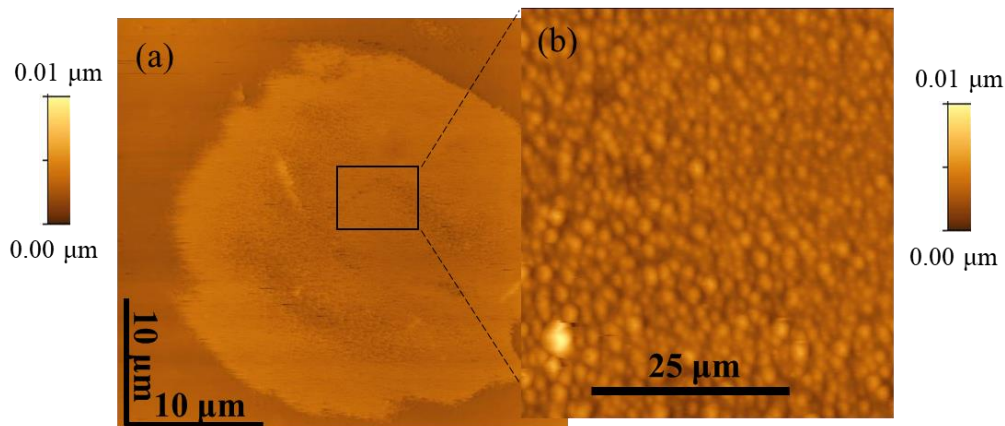
Στην παραπάνω εικόνα διακρίνουμε δίσκους διαμέτρου $30 \mu\text{m}$ οι οποίοι έχουν μεταφερθεί για διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας. Συγκεκριμένα, στα $0,1 \text{ J/cm}^2$ οι δίσκοι παρουσιάζουν ομογένεια ως προς την μεταφορά υλικού, ενώ αντίστοιχα για ενέργειες μικρότερες ή μεγαλύτερες των $0,1 \text{ J/cm}^2$ το σχήμα των σποτ δεν είναι ενιαίο. Προκειμένου να μπορέσουμε να κατανοήσουμε καλύτερα μηχανισμό μεταφοράς, χαρακτηρίσαμε τα δείγματα μας με AFM και SEM, όπως βλέπουμε στις εικόνες **Εικόνα 20** και **Εικόνα 21** αντίστοιχα.



Εικόνα 20. Εικόνες SEM για το δείγμα UTAu-PDMS 204 με μεγέθυνση (a) 4000x και (b) 20000x

Όπως και προηγουμένως χαρακτηρίσαμε τα δείγματα με AFM και SEM, και από τον χαρακτηριμό SEM προέκυψε ότι ο εκτυπωμένος δίσκος Au αποτελείται από διακριτά νανοσωματίδια τα οποία έχουν υποστεί τήξη και ύστερα από υπολογισμό καταλήξαμε στο ότι η επιφανειακή πυκνότητα νανοσωματιδίων κυμαίνεται στα ~ 190 NPs/ μm^2 .

Αντίστοιχα τα αποτελέσματα από τον χαρακτηρισμό AFM υπέδειξαν ότι το μέσος ύψος του εκτυπωμένου δίσκου είναι στα 5 nm και η τραχύτητα του μετρήθηκε στα 5 nm.

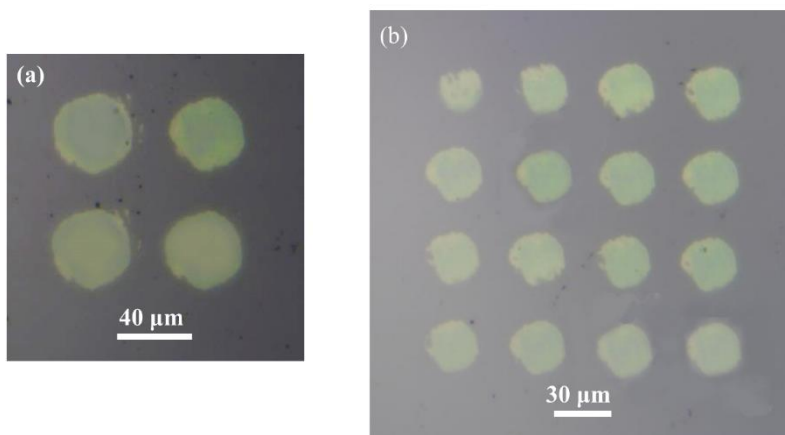


Εικόνα 21. Φωτογραφίες χαρακτηρισμού AFM για το δείγμα UTAu-PDMS 204
(a) άποψη του μεταφερόμενου σποτ και (b) άποψη στο εσωτερικό του μεταφερόμενου δίσκου

- Υπόστρωμα Si/Au

Επαναλάβαμε το ίδιο πείραμα για τις ίδιες πειραματικές συνθήκες και για το ίδιο πάχος Au (5 nm), αλλάζοντας το υπόστρωμα πάνω στο οποίο εναποθέσαμε το Au, σε πυρίτιο (Si). Το υλικό πάνω στο οποίο έγινε η μεταφορά των ριχελ Au παρέμεινε το πολυμερές PDMS. Η μέθοδος εκτύπωσης του υλικού παρέμεινε η ίδια. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήσαμε LIBT όπως περιγράφεται στο υποκεφάλαιο □. Η απόσταση υποστρώματος-δότη και υποστρώματος-αποδέκτη παρέμεινε στην επαφή και δεν χρησιμοποιήσαμε συνθήκη κενού.

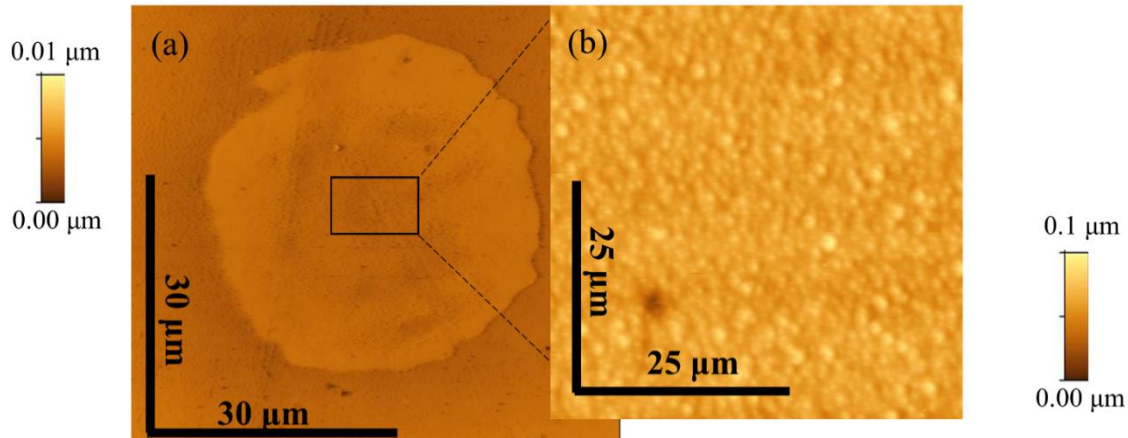
Συγκεκριμένα, με την βοήθεια του οπτικού μικροσκοπίου λάβαμε τις παρακάτω φωτογραφίες:



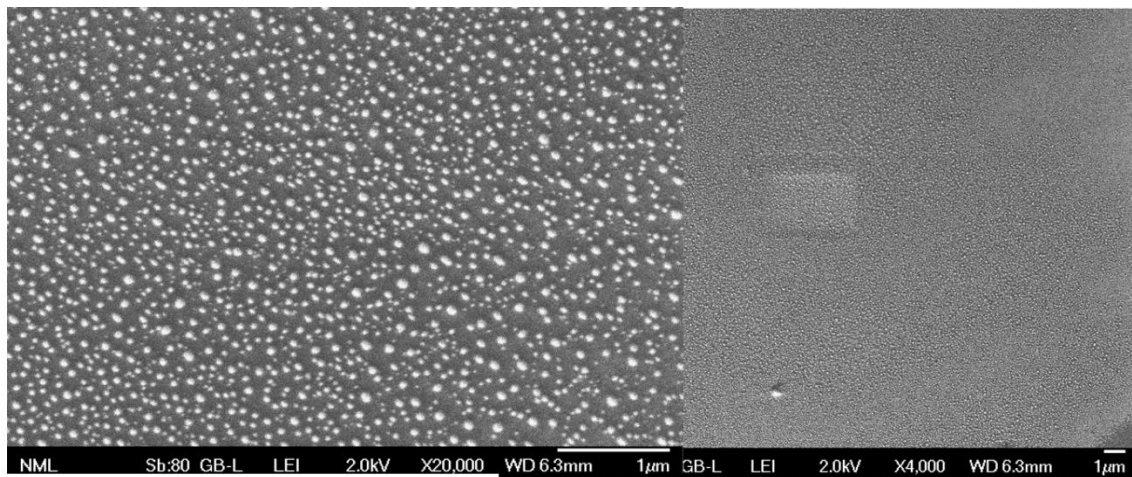
Εικόνα 22. Δείγμα UTAu-PDMS 201 για πυκνότητα ενέργειας για (a) 0.08 J/ cm^2 και (b) 0.1 J/ cm^2 .

Στην Εικόνα 22 μπορούμε να διακρίνουμε την επιτυχή μεταφορά των δίσκων Au με διάμετρο 30 μm . Το παράθυρο ενεργειών που χρησιμοποιήθηκε σε αυτό το μέρος του πειράματος ήταν όμοιο με αυτό που

χρησιμοποιήθηκε και για προηγούμενα πάχη. Μόνο που στην συγκεκριμένη περίπτωση οι εκτυπωμένοι δίσκοι μεταφέρθηκαν με ομοιογένεια για ενέργειες κοντά στα 0.1 J/cm^2 . Προκειμένου να κατανοήσουμε την ομοιομορφία, το πάχος και την τραχύτητα των μεταφερόμενων δίσκων χαρακτηρίσαμε τα δείγματα μας AFM και SEM. Έπειτα από τον χαρακτηρισμό AFM (Εικόνα 23) λάβαμε το μέσο ύψος του αναφερομένου δείγματος να βρίσκεται περίπου στα 5 nm στη κέντρο του δείγματος, ενώ στις άκρες του να υπεισέρχεται μέχρι και τα 10 nm. Στη συνέχεια υπολογίσαμε την τραχύτητα να κυμαίνεται στα 3 με 4 nm. Έπειτα από τις εικόνες SEM (Εικόνα 24) που λάβαμε υπολογίσαμε την επιφανειακή πυκνότητα νανοσωματιδίων και την συγκρίναμε με αυτήν που την πυκνότητα που πήραμε στην περίπτωση του υποστρώματος δότη glass/Au.



Εικόνα 23. Φωτογραφίες χαρακτηρισμού AFM για το δείγμα UTAu-PDMS 201, (a) άποψη του μεταφερόμενου σποτ και (b) άποψη στο εσωτερικό του μεταφερόμενου δίσκου

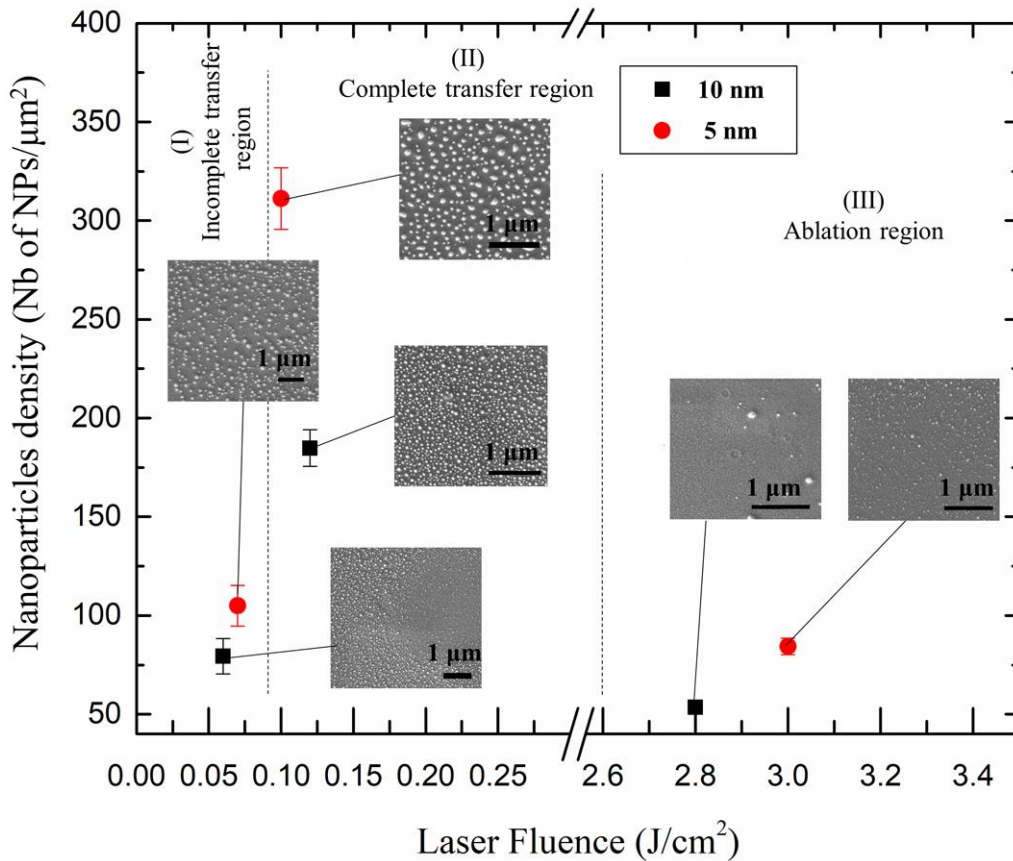


Εικόνα 24. Εικόνες SEM για το δείγμα UTAu-PDMS 201 με μεγέθυνση (a) 4000x και (b) 20000x

Συγκεκριμένα, η επιφανειακή πυκνότητα νανοσωματιδίων υπολογίστηκε στα $204 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$ για το υπόστρωμα δότη Si/Au, δηλαδή υπήρξε αύξηση 7% συγκριτικά με το υπόστρωμα-δότη glass/Au. Το οποίο τονίζει την σημασία της χρήσης υποστρώματος-δότη Si/Au.

Τέλος, συγκεντρώνοντας τα αποτελέσματα από τα δύο τελευταία πάχη υμενίων Au που χρησιμοποιήσαμε (10 και 5 nm) για όλο το εύρος των ενεργειών που δοκιμάστηκαν για την μεταφορά των δίσκων Au,

καταλήξαμε στην οριοθέτηση τριών περιοχών όπως φαίνεται και στην Εικόνα 25. Πιο αναλυτικά, στην πρώτη περιοχή, η οποία αντιστοιχεί σε πυκνότητες ενεργειών πολύ μικρότερες του 0.1 J/cm^2 , παρατηρούμε και για τα δύο πάχη υμενίων Au πως η μεταφορά δεν έχει ολοκληρωθεί και η επιφανειακή πυκνότητα των νανοσωματιδίων είναι κάτω από $125 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$. Αντίστοιχα, στην περιοχή (II), όπου και έχουν μεταφερθεί ολόκληροι οι δίσκοι Au, η πυκνότητα ενέργεια είναι μεγαλύτερη από 0.1 J/cm^2 , ενώ η μεσή τιμή επιφανειακής πυκνότητας νανοσωματιδίων είναι περίπου στα $250 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$. Τέλος στην περιοχή (III) η πυκνότητα ενέργειας ήταν τόσο υψηλή ($< 2.6 \text{ J/cm}^2$) ώστε προκάλεσε αποδόμηση του υλικού, με αποτέλεσμα το μεταφερόμενο υλικό να εξαχνωθεί και μην έχουμε εναπόθεση των δισκίων πάνω στο PDMS.



Εικόνα 25. Επιφανειακή πυκνότητα νανοσωματιδίων σε σχέση με την πυκνότητα ενέργειας του λέιζερ. Στην περιοχή (I) διακρίνουμε ημιτελή μεταφορά, στην (II) ολοκληρωμένη μεταφορά των δισκων κα τέλος η (III) αντιστοιχεί στην περιοχή όπου έχει συντελεστεί αποδόμηση.

4.4 Συμπεράσματα- Συζήτηση

Στο αναφερθέν κεφάλαιο παρουσιάσαμε τα αποτελέσματα που πήραμε για την μεταφορά δίσκων Au σε εύκαμπτο υπόστρωμα, PDMS, από δύο διαφορετικά υποστρώματα δότες (Glass και Si), για τρία πάχη Au, 60, 10 και 5 nm. Αναδείξαμε την τεχνική που χρησιμοποιήσαμε, η οποία ήταν η Laser-Induced Backward Transfer (LIBT), κατάλληλη για την μεταφορά υπέρλεπτων μεταλλικών υμενίων με χρήση χαμηλών πυκνοτήτων ενέργειας. Επιπλέον επαληθεύσαμε την θεωρία με το αποτέλεσμα, πετυχαίνοντας την μεταφορά δίσκων Au από υπόστρωμα-δότη Si/Au με αυξημένη επιφανειακή πυκνότητα νανοσωματιδίων σε σχέση με την μεταφορά των δίσκων Au από υπόστρωμα-δότη glass/Au για τα υπέρλεπτα πάχη υμενίων Au (10 και 5 nm). Συγκεκριμένα και για τα δυο υποστρώματα-φορείς η μεταφορά των δίσκων Au συντελέστηκε για πολύ μικρότερες πυκνότητες ενέργειας συγκριτικά με την περίπτωση των 60 nm πάχος Au και για τα δυο επόμενα πάχη (10 και 5 nm). Σύμφωνα με το θερμοδυναμικό μοντέλο συναρτήσει της μεταβολής του μεγέθους, όσο μικραίνει το μέγεθος των κόκκων τόσο μειώνεται και το σημείο τήξης του. Συνεπώς, παρόλο που τα υπέρλεπτα υμένια έχουν χαμηλή ποσοστό απορρόφησης της ενέργειας του λέιζερ, για τη μεταφορά τους απαιτείται χαμηλή πυκνότητα ενέργειας λέιζερ. Γεγονός που τονίζει την καταλληλότητα της τεχνικής LIBT για την κατεργασία των υπέρλεπτων και των νανοδομημένων μεταλλικών υμενίων. Αυτές οι δομές μπορούν να συνδυαστούν με βισκοελαστικά πολυμερή προκειμένου να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές. Λόγω της δυνατότητας να δουλεύουμε με χαμηλές πυκνότητες ενέργειας, ο παραπάνω συνδυασμός είναι εφικτός διότι δεν θα προκληθούν αλλοιώσεις στο πολυμερικό υπόστρωμα, όπως και το σχήμα των μεταφερόμενων μεταλλικών υμενίων.

Κεφάλαιο 5^ο

Εκτύπωση Γραφενίου σε Si/SiO₂

5.1 Εισαγωγή στο γραφένιο

Οι κακές μηχανικές ιδιότητες των συμβατών ανόργανων ηλεκτρονικών υλικών εμποδίζουν την ενσωμάτωσή τους σε εύκαμπτα ή ελαστικά υποστρώματα, γεγονός που ενθάρρυνε τους ερευνητές να καταβάλουν προσπάθειες για την ανάπτυξη εναλλακτικών υλικών με εξαιρετική μηχανική αντοχή όπως και αντοχή στην κάμψη ή στο τέντωμα. Η ιδιότητα να διατηρείται το σχήμα της διάταξης χωρίς να επηρεάζεται από την κίνηση, συμπληρώνεται από την δυνατότητα να διατηρούνται οι λειτουργικές και οι ηλεκτρονικές παράμετροι της διάταξης χωρίς να επηρεάζονται από την κίνηση.

Στην προσπάθεια αυτή να μελετήσουμε υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανάπτυξη εύκαμπτων συσκευών, το γραφένιο έχει κάνει την εμφάνισή του ως το πιο υποσχόμενο υλικό τις τελευταίες δεκαετίες. Το γραφένιο είναι μια μονοστοιβάδα ομοιοπολικά συνδεδεμένων ατόμων άνθρακα, το οποίο λόγω των χαρακτηριστικών που θα περιγράψουμε στη συνέχεια, το κάνει ιδανικό για συσκευές που χρειάζονται ευελιξία και αντοχή. Σε μια πρώτη πειραματική ανάλυση της αντοχής που διέπει το γραφένιο ,που έγινε από τον Lee et al. [40], βρέθηκε ότι το γραφένιο παρουσιάζει μη γραμμική ελαστική συμπεριφορά. Επιπρόσθετα, παρουσιάζει εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, στις οποίες συγκαταλέγεται η τεράστια αντοχή του σε θραύση ~130 GPa (σημείο θραύσης διαμαντιού 2,8GPa), επιπλέον το μέτρο ελαστικότητας Young είναι $E = 1 \text{ TPa}$, ενώ η ελαστική του δυσκαμψία είναι τρίτης τάξης και ίση με $D = 2.0 \text{ TPa}$, τέλος το πάχος του μονοστρωματικού γραφενίου να είναι στα 3.4 \AA . Να συμπληρώσουμε σε όλα όσα έχουμε αναφέρει πως το γραφένιο μπορεί να λυγίσει εύκολα, συγκεκριμένα η ελαστική σταθερά του γραφενίου μετρήθηκε και βρέθηκε να κυμαίνεται μεταξύ των τιμών $1-5 \text{ N/m}$. Επιπλέον παρουσιάζει πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια που θεωρητικά προσεγγίζει τα $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ και άριστη θερμική αγωγιμότητα της τάξης των $\sim 5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Παρουσιάζει θαυμαστή κινητικότητα ηλεκτρονίων σε θερμοκρασία δωματίου, η οποία είναι σχεδόν ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία για τιμές μεταξύ 10K και 100K . Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση των μεμβρανών του γραφενίου είναι $10^{-6} \text{ \Omega}\cdot\text{cm}$, μικρότερη από την ειδική ηλεκτρική αντίσταση του αργύρου, η οποία είναι η χαμηλότερη από όλα τα άλλα μέταλλα σε θερμοκρασία δωματίου. Όσον αφορά τις οπτικές του ιδιότητες, το γραφένιο παρουσιάζει μεγάλη διαφάνεια, απορροφώντας το $\sim 2,3\%$ του προσπίπτοντος φωτός, για ένα μεγάλο εύρος μηκών κύματος στο ορατό και στο υπέρυθρο. Η απορρόφηση αυτή αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση των αριθμών φύλλων του γραφενίου.[41 ,42]

5.2 Εφαρμογές γραφενίου

Μετά την πρώτη φυσική ύπαρξη του γραφενίου το 2004 [43], αναπτύχθηκαν διαδικασίες ανάπτυξης και μεταφοράς του σε μεγάλη κλίμακα [44]. Αυτές οι διαδικασίες ανάπτυξης και μεταφοράς βελτιστοποιούνται συνεχώς με το πέρασμα του χρόνου. Οι διεργασίες ανάπτυξης και μεταφοράς γραφενίου σε μεγάλη κλίμακα έχουν δώσει την ευκαιρία να ενσωματωθεί το γραφένιο σε διάφορες ηλεκτρονικές εφαρμογές. Πιο αναλυτικά, θα αναφερθούμε σε μερικές εφαρμογές όπου το graphene μπορεί να χρησιμοποιηθεί δυνητικά σε εύκαμπτα ηλεκτρονικά στη συνέχεια.

Συγκεκριμένα, οι Tanmoy Das *et al.* (2018) [45] μπόρεσαν να αναπτύξουν και στη συνέχεια να μεταφέρουν γραφένιο το οποίο το χρησιμοποίησαν για τη κατασκευή εφαρμογών όπως, εύκαμπτο τρανζίστορ πεδίου, εύκαμπτες οθόνες αφής, εύκαμπτες οργανικές διόδους εκπομπής φωτός, εύκαμπτα ηλιακά κύτταρα.

Οι B. Aghabarari *et al.* (2019) [46] έδειξαν ότι το γραφένιο είναι βιοσυμβατό και γι' αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές όπως μεταφορά φαρμάκων, υπερθερμία, βίο-αισθητήρες και στο MRI.

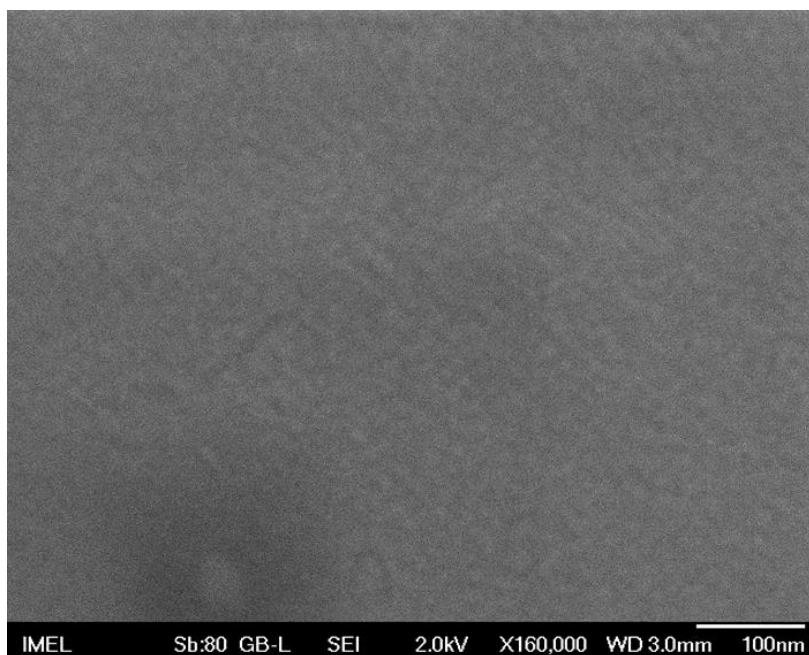
Οι περιβαλλοντικές προκλήσεις, ως μείζον πρόβλημα της εποχής μας, θα μπορούσαν να αντιμετωπιστούν με την βοήθεια νέων νανοϋλικών με βάση το γραφένιο, σύμφωνα με τους F. Perreault *et al.* (2015) [47] σε διάφορους τομείς όπως η επεξεργασία νερού, η παραγωγή ενέργειας και η ανίχνευση ρύπων.

5.3 Πειραματική Διάταξη

5.3.1 Προετοιμασία Υλικού

Λαμβάνοντας υπόψιν την σημαντική συμβολή που θα μπορούσε να έχει μια εύκολη και με λίγα βήματα μεταφορά μονοστρωματικού γραφενίου σε υποστρώματα της αρεσκείας μας και της εφαρμογής που στοχεύουμε να εξυπηρετήσουμε, στον παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται η διαδικασία που ακολουθήθηκε με τελικό στόχο τη μεταφορά μονοστρωματικού γραφενίου σε ποικίλα υποστρώματα. Στην παρούσα εργασία θα αναλύσουμε την μεταφορά μονοστρωματικού γραφενίου σε Si/SiO₂.

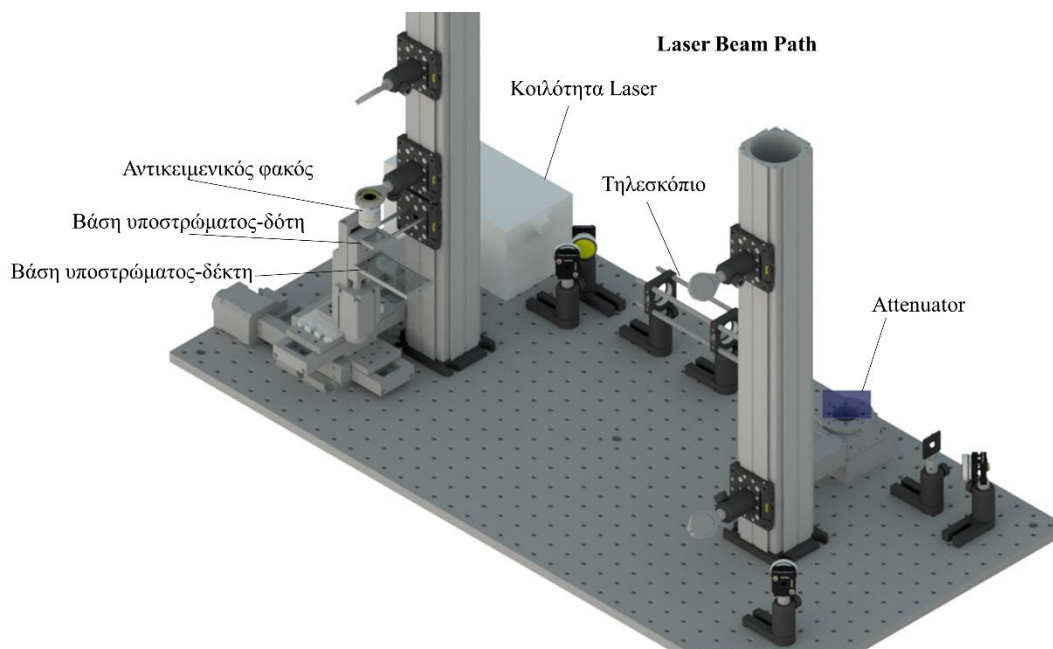
Το υπόστρωμα του δότη προετοιμάστηκε από την Graphenea.co και συγκεκριμένα αποτελούταν από Quartz/Ni(50 nm)/graphene. Το μονοστρωματικό γραφένιο αρχικά αναπτύχθηκε πάνω σε υπόστρωμα χαλκού, μέσω της τεχνικής χημικής εναπόθεσης από ατμό (Chemical Vapor Deposition CVD). Στη συνέχεια ο χαλκός απομακρύνθηκε με χημικό τρόπο και το γραφένιο μεταφέρθηκε επάνω σε υπόστρωμα quartz/Ni(50 nm), όπως φαίνεται κι από την Εικόνα 26 που λάβαμε μέσω χαρακτηρισμού SEM.



Εικόνα 26. Εικόνα από χαρακτηρισμό SEM του υποστρώματος-δότη Quartz/Ni(50 nm)/graphene

5.3.2 Πειραματική διάταξη

Στο συγκεκριμένο πείραμα, η πειραματική διάταξη όπως φαίνεται και στην Εικόνα 27 που χρησιμοποιήθηκε περιλαμβάνει ένα παλμικό λέιζερ Nd:YAG με διάρκεια παλμών 10 ns και με μήκη κύματος 266, 355, 532, 1064 nm και ένα σταθμό μικρομηχανικής, με προσαρμοσμένο σύστημα μικροσκοπίου. Το ενεργό υλικό του λέιζερ αυτού είναι το αργλικό ύτριο, $Y_3Al_5O_{12}$ (Yttrium Aluminium Garnet- YAG) με το μεταλλικό ιόν σπάνιας γαίας, νεοδύμιο Nd^{+3} να παρευρίσκονται ως πρόσμιξη. Στα πειράματα που έγιναν για την μεταφορά γραφενίου έγινε χρήση της δεύτερης αρμονικής (355 nm), η οποία εντοπίζεται στην περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας. Συγκεκριμένα, η δέσμη φεύγει από τη κοιλότητα του λέιζερ και συναντά ένα σύστημα φακών που λειτουργεί ως τηλεσκοπική διάταξη. Η τηλεσκοπική διάταξη αποτελείται από έναν φακό συγκλίνων (εστιακή απόσταση $f=-100\text{mm}$) και έναν αποκλίνων φακό (εστιακή απόσταση, $f= 150\text{ mm}$). Στη συνέχεια η δέσμη διέρχεται από έναν εξασθενητή (attenuator), ο οποίος είναι προσαρμοσμένος σε μια περιστροφική βάση και ελέγχεται μέσω του προγράμματος Lab View. Έπειτα η δέσμη κατευθύνεται σε μια τετράγωνη μάσκα, μέσω της οποίας καθορίζεται το σχήμα και οι διαστάσεις της δέσμης πάνω στο στόχο. Στη συνέχεια μέσω κατόπτρων η δέσμη προσπίπτει σε έναν αντικειμενικό φακό εστιακής απόστασης 30 mm και στη συνέχεια οδηγείται στο στόχο με πυκνότητα ενέργειας ικανή να μεταφέρει υλικό στο υπόστρωμα και παράλληλα να μη προκαλέσει ζημιά. Το υπόστρωμα τοποθετείται παράλληλα και σε μικρή απόσταση από το στόχο προκειμένου να γίνει η εναπόθεση του. Η θέση του υποστρώματος ελέγχεται από το σταθμό μικρομηχανικής. Συγκεκριμένα, το υπόστρωμα τοποθετείται πάνω μια βάση η οποία ελέγχεται από μοτέρ μέσω του προγράμματος Lab View ως προς τη κίνηση στους άξονες (x,y,z), επιπλέον η βάση αυτή περιλαμβάνει ένα κελί το εσωτερικού του οποίου μπορεί να κινείται στον άξονα z σε εύρος μικρομέτρων και ελέγχεται με τη χρήση βερνιέρου, προκειμένου να μπορούμε να καθορίζουμε την απόσταση μεταξύ στόχου και υποστρώματος. Μέσα στο κελί λοιπόν τοποθετείται το υπόστρωμα και στη συνέχεια τοποθετούμε το στόχο-δότη πάνω στο κελί. Τα όρια του κελιού είναι σταθερά και επιτρέπουν την σταθερή εναπόθεση του. Αφότου τοποθετήσουμε δότη και υπόστρωμα, ρυθμίζουμε την απόσταση τους ανάλογα με τις απαιτήσεις του πειράματος κάθε φορά.

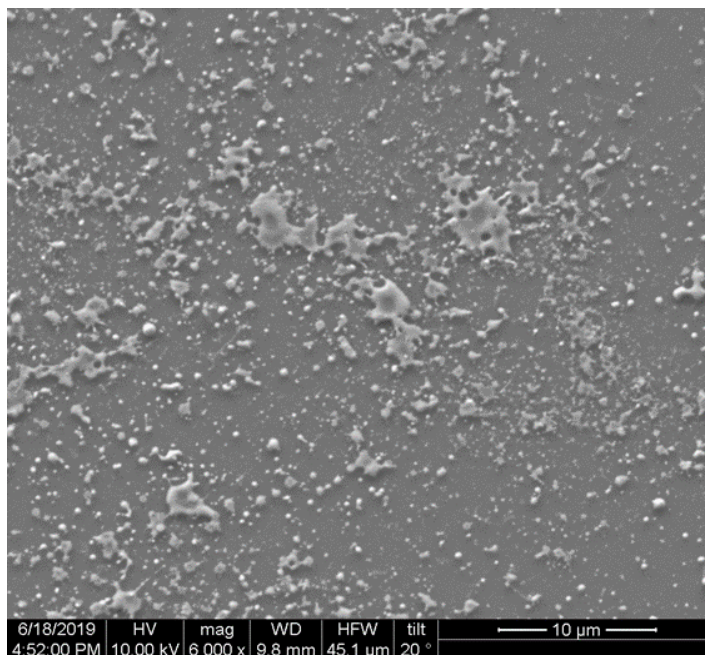


Εικόνα 27. Πειραματική διάταξη για εκτύπωση γραφενίου με χρήση της τεχνικής LIFT

5.4 Εκτύπωση γραφενίου σε υποστρώματα Si/SiO₂ με χρήση της τεχνικής LIFT

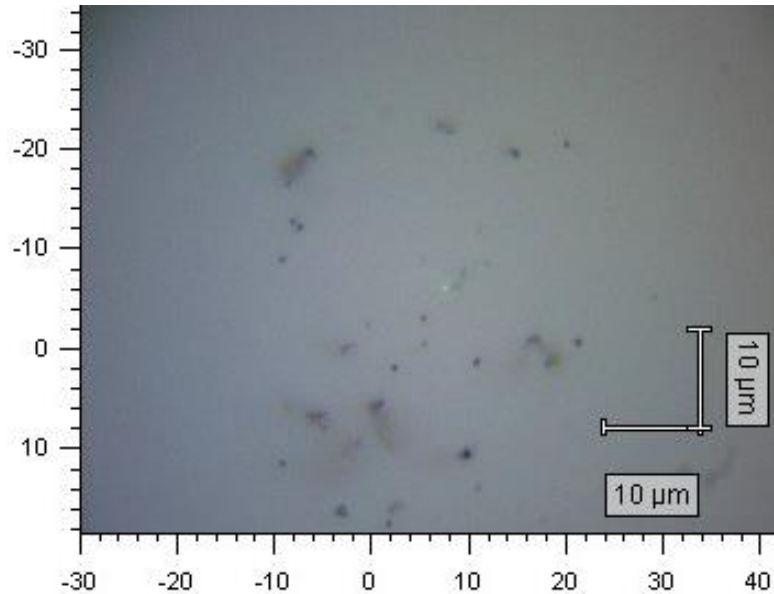
Στο σύστημα που περιγράψαμε παραπάνω τοποθετούμε το υπόστρωμα Si/SiO₂, το οποίο φτιάχτηκε για το συγκεκριμένο πείραμα στο καθαρό χώρο του τμήματος Φυσικής ΕΜΠ. Όπως περιγράψαμε και προηγουμένως τοποθετούμε το υπόστρωμα-δέκτη μέσα στο χώρο του κελιού. Στη συνέχεια τοποθετούμε πάνω στο κελί το υπόστρωμα-δότη Quartz/Ni(50 nm)/graphene, με την πλευρά του γραφενίου να κοιτάζει προς το υπόστρωμα-δέκτη. Το μήκος κύματος (355) που χρησιμοποιήσαμε μπορεί να περνάει από υπόστρωμα-δότη, διότι το quartz είναι διάφανο στο υπεριώδες φως. Στη συνέχεια ρυθμίζουμε την απόσταση δέκτη και δότη. Στο συγκεκριμένο δείγμα (GrF19200 109) τα δυο υποστρώματα βρισκόντουσαν στην επαφή και επιπλέον δεν χρησιμοποιήσαμε συνθήκες κενού ή πλάσματος. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες απεικόνισης, δηλαδή το σχήμα του μεταφερόμενου υλικού να έχει το βέλτιστο σχήμα, συγκριτικά με τη μάσκα που χρησιμοποιήσαμε. Αντιθέτως σε πειράματα που γίνονται στην περιοχή της εστίας, η δέσμη αποδομεί (ablation) το υλικό στο σημείο του δότη όπου εκείνη ακτινοβολείται. Η τεχνική μεταφοράς που χρησιμοποιήσαμε ήταν η πρόσθια εκτύπωση με λέιζερ, την οποία περιγράψαμε στο υποκεφάλαιο που αναφέρεται στην τεχνική LIFT.

Εκτελέσαμε το πείραμα για ένα εύρος ενεργειών από 100 mJ/cm² μέχρι ενέργειες μικρότερες από 30 mJ/cm². Ο αριθμός συνθηκών για διάφορες πυκνότητες ενέργειας που πήραμε έγινε προκειμένου να μπορούμε να μελετήσουμε εκ του αποτελέσματος ποιες είναι η βέλτιστες συνθήκες με τις οποίες μπορούμε να δουλέψουμε. Οι συνθήκες με υψηλή πυκνότητα ενέργειας αποδόμησαν το υπόστρωμα-δότη μεταφέροντας στο υπόστρωμα-δέκτη τηγμένο νικέλιο, ενώ δεν υπάρχει κάποια ένδειξη για μεταφορά γραφενίου. Η εικόνα που λάβαμε μετά από χαρακτηρισμό SEM τη συνθήκη των 100 mJ/cm² δίνεται από την Εικόνα 28.



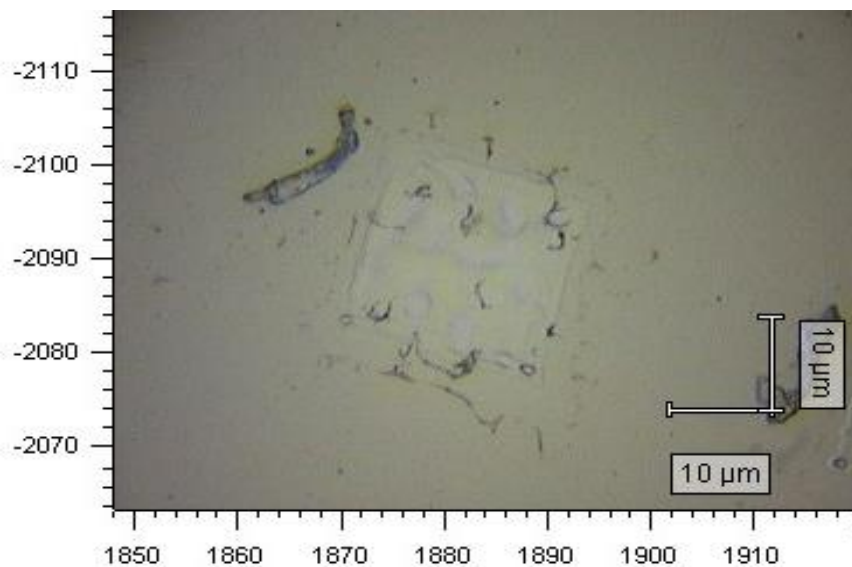
Εικόνα 28. Φωτογραφία από χαρακτηρισμό SEM του δείγματος GrF19200 109 E1 για πυκνότητα ενέργειας 100 mJ/cm², όπου έχει προκληθεί η τήξη του Ni, ενώ δεν υπάρχει εμφανής μεταφορά γραφενίου.

Η φωτογραφία που λάβαμε λειτούργησε σαν δείκτης, ο οποίος μας οδήγησε στη μείωση του παράθυρου ενεργειών προκειμένου να μπορέσουμε να έχουμε μεταφορά χωρίς αποδόμηση του υλικού ή τήξη του μετάλλου. Συγκεκριμένα, μειώνοντας την πυκνότητα ενέργειας της δέσμης λέιζερ φτάσαμε σε συνθήκη των 30 mJ/cm^2 , το αποτέλεσμα της οποίας λήφθηκε μέσω του οπτικού μικροσκοπίου και το παραθέτουμε στην Εικόνα 29. Στην παρακάτω εικόνα διακρίνονται κάποιες ανοιχτές γκρι-καφές σκιάς, τις οποίες εξετάσαμε στη συνέχεια με SEM και Raman.



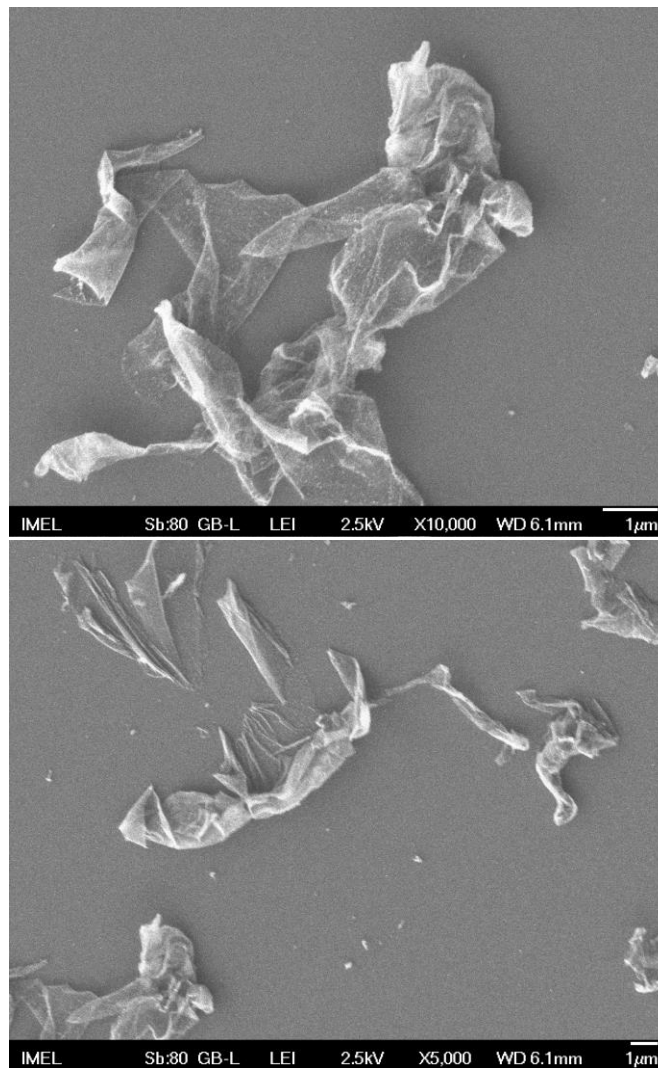
Εικόνα 29. Φωτογραφία οπτικού μικροσκοπίου δείγματος GrF19200 109 G1 για πυκνότητα ενέργειας 30 mJ/cm^2

Επιπλέον, λάβαμε μια φωτογραφία (Εικόνα 30) του δότη στο σημείο που αντιστοιχεί στο παραπάνω σπότη. Προβήκαμε σε αυτή την ενέργεια προκειμένου να έχουμε μια πρώτη εκτίμηση κατά πόσο η ενέργεια που χρησιμοποιήσαμε αποδόμησε το υλικό, με πιθανότητα να μεταφέρει θραύσματα νικελίου.



Εικόνα 30. Φωτογραφία οπτικού μικροσκοπίου του δότη Quartz/Ni(50 nm)/graphene μετά την ακτινοβολήσή του για το δείγμα GrF19200 109 G1 για πυκνότητα ενέργειας 30 mJ/cm^2

Στην παραπάνω εικόνα διακρίνουμε το πλαίσιο του σπότη που έχει δημιουργήσει η δέσμη λέιζερ κατά την ακτινοβολήση του δότη. Επιπλέον, διακρίνουμε ανομοιόμορφα σημάδια λευκού χρώματος, το οποίο μπορεί να σχετίζεται με την ομοιομορφία της δέσμης. Τέλος, βλέπουμε κάποια μαύρα νήματα τα οποία είναι κατάλοιπα του υλικού μεταφοράς, τα οποία είτε έσπασαν και βρέθηκαν στη μορφή αυτή κατά την ακτινοβολήση χωρίς όμως η ενέργεια να είναι αρκετή για την μεταφορά τους, είτε λόγω του ότι το υπόστρωμα-δότης ήταν σε επαφή με το υπόστρωμα-δέκτη και όταν αποκολλήθηκαν κάποιο μεταφερόμενο υλικό παρέμειναν τελικά πάνω στο υπόστρωμα-δότη και όχι στο δέκτη. Προκειμένου να πιστοποιήσουμε αν το γραφένιο μεταφέρθηκε πραγματοποιήσαμε χαρακτηρισμό φασματοσκοπίας Raman, το οποίο θα δείξουμε στο κεφάλαιο 5.5.2. σε συνδυασμό με τον χαρακτηρισμό Raman που πραγματοποιήθηκε λάβαμε τα αποτελέσματα των παρακάτω, Εικόνα 31 (a) & (b).



Εικόνα 31 (a) & (b). Διαφορετικά στιγμιότυπα μεγέθυνσης μεταφοράς γραφενίου σε Si/SiO₂ ύστερα από χαρακτηρισμό SEM του δείγματος GrF19200 109 G1

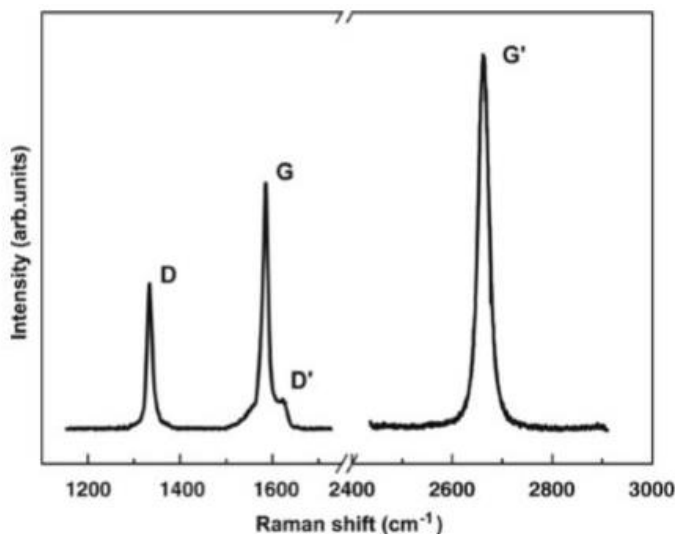
Για τις παραπάνω εικόνες πραγματοποιήσαμε χαρακτηρισμό Raman και όπως θα εξηγήσουμε και στο επόμενο κεφάλαιο πήραμε το αποτέλεσμα ότι το υλικό που μεταφέρθηκε και οπτικά μοιάζει με κομμένες λουρίδες σεντονιού, είναι γραφένιο.

5.5 Οργανολογία και πειραματικός χαρακτηρισμός αποτελεσμάτων

Προκειμένου να γίνει μια πλήρης μελέτη, χρειάστηκε να γίνει ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων με φασματοσκοπία Raman προκειμένου να διαπιστώσουμε τις ιδιότητες του υλικού που μεταφέραμε.

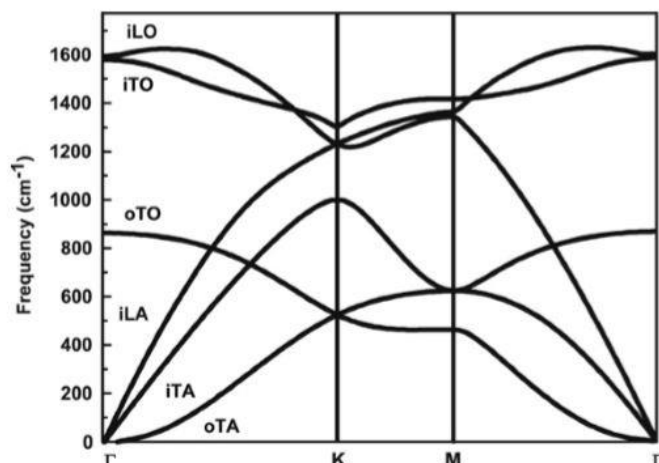
5.5.1 Φασματοσκοπία Raman

Για ένα φύλλο γραφενίου παρατηρούνται κάποιες χαρακτηριστικές κορυφές, η μάντα G η οποία εμφανίζεται στα 1582 cm^{-1} και η μάντα G' στα 2700 cm^{-1} . Επιπλέον στην περίπτωση ενός δείγματος με ατέλειες στα άκρα του ανθρακικού πλέγματος ή τοπικές παραμορφώσεις εμφανίζεται μια χαρακτηριστική κορυφή η D στα $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$, η οποία βρίσκεται στη μισή σχεδόν συχνότητα της κορυφής G', όπως φαίνεται και στην Εικόνα 32.



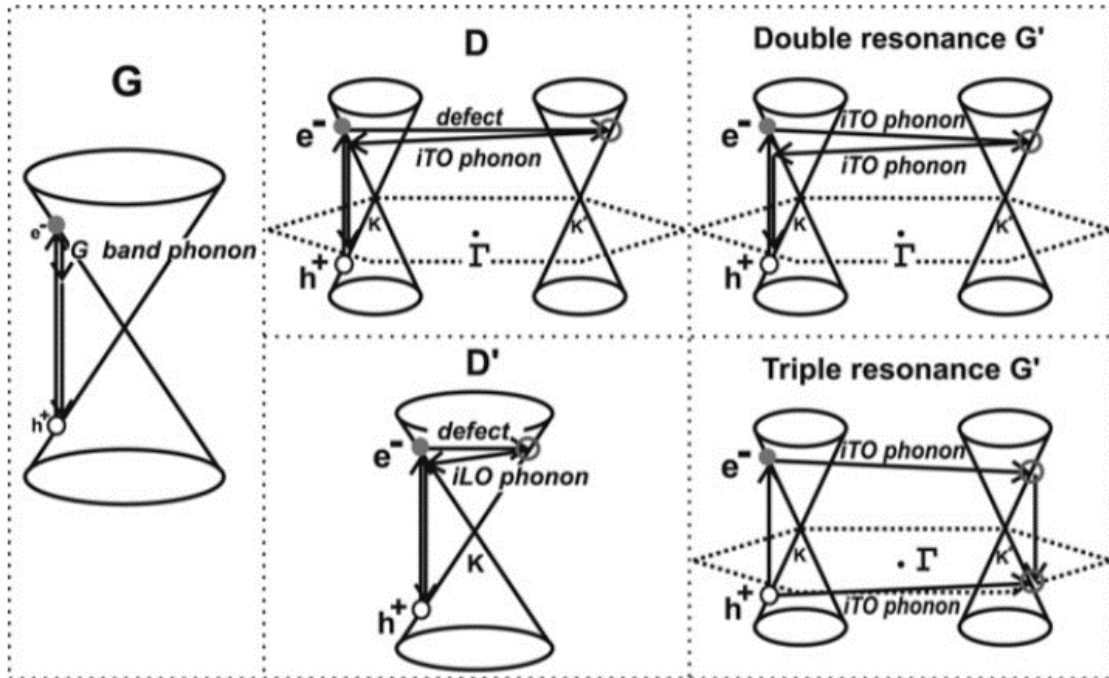
Εικόνα 32. Χαρακτηριστικές κορυφές φάσματος Raman του γραφενίου (2.41 eV) [48]

Προκειμένου να μπορέσουμε να ερμηνεύσουμε σωστά το φάσμα Raman του γραφενίου, χρειάζεται να κατανοήσουμε τη διασπορά των φωτονίων στο γραφένιο. Το ένα φύλλο γραφενίου στη μοναδιαία κυψελίδα περιέχει 2 άτομα άνθρακα, A και B και γι' αυτό το λόγο υπάρχουν 6 φωνονικές μάντες διασποράς. Από τις 6 οι τρεις είναι ακουστικές (A) και οι άλλες τρεις είναι οπτικές (O). Για τον ένα ακουστικό κλάδο (A) και έναν οπτικό (O), οι ατομικές δονήσεις είναι κάθετες στο επίπεδο του γραφενίου και αντιστοιχούν στην εκτός επιπέδου (o) φάση φωνονίων. Για τους δυο ακουστικούς (A) και τους δυο οπτικούς κλάδους (O) των οποίων οι ατομικές δονήσεις βρίσκονται στο επίπεδο του γραφενίου, οι δονήσεις αυτές είναι στην εντός επιπέδου φάση φωνονίων (i). Κλασικά, η διεύθυνση των δονήσεων μπορεί να είναι δύο ειδών, διαμήκη (L) ή εγκάρσια (T) και σχετίζονται με το πλησιέστερο άτομο άνθρακα. Στην Εικόνα 33 φαίνονται οι φάσεις φωνονίων που δημιουργούνται στο πλέγμα του γραφενίου.



Εικόνα 33. Φωνονικές μάντρες που έχουμε κατά τη διασπορά των φωνονίων στο γραφένιο [48]

Κοντά στη ζώνη κέντρου οι φάσεις iTO και LO εκφυλίζονται. Αυτός ο εκφυλισμός δημιουργεί 2-διαστάσεων ενέργεια E_{2g} οι οποίες είναι κατά Raman ενεργές. Ο εκφυλισμός των δυο αυτών κλάδων παύει όταν τα φωνόνια πάνε σε σημεία της πρώτης ζώνης Brillouin. Οι φωνονικές φάσεις κοντά στο σημείο K είναι πολύ σημαντικές διότι οι μάντρες D και η μάντρε G' σχετίζονται με το πόσο κοντά βρίσκονται στο σημείο K. Συγκεκριμένα, η G κορυφή είναι η μόνη χαρακτηριστική κορυφή η οποία προέρχεται από μια πρώτης τάξης σκέδαση Raman στο γραφένιο. Αντιθέτως, οι D και G' κορυφές οφείλονται σε μια δεύτερης τάξης διαδικασία, η οποία περιλαμβάνει δυο iTO φωνόνια κοντά στο σημείο K της ζώνης Brillouin και για την G' κορυφή ή ένα iTO φωνόνιο και μια ατέλεια για την κορυφή D. Επειδή η G' κορυφή είναι σχεδόν στη διπλάσια συχνότητα της D, πολλοί συγγραφείς προτιμούν να την γράφουν ως 2D κορυφή. Σημαντικό είναι να αναφερθεί πως η G' κορυφή εμφανίζεται και χωρίς την παρουσία παραμορφώσεων ή ατελειών. Επίσης, τόσο η G' όσο και η D κορυφή παρουσιάζει μια συμπεριφορά διασποράς στις συχνότητες του φάσματος Raman οι οποίες αλλάζουν ανάλογα με την ενέργεια της δέσμης λέιζερ. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται σε μια διαδικασία διπλού συντονισμού, όπου τα κυματανύσματα q των φωνονίων που σχετίζονται με τις κορυφές D και G' (μετρημένα από το σημείο K) προτιμούν τη σύζευξη με ηλεκτρονιακές καταστάσεις με κυματάνυσμα k , τέτοιο ώστε $q \cong 2k$. Η διαδικασία του διπλού συντονισμού όπως απεικονίζεται στο κέντρο και στα δεξιά της Εικόνα 34 ξεκινάει με ένα ηλεκτρόνιο κυματανύσματος k περιφερειακά του σημείου K, το οποίο απορροφά ένα φωτόνιο ενέργειας E_{laser} . Το ηλεκτρόνιο αυτό σκεδάζεται ανελαστικά από ένα φωνόνιο ή από μια ατέλεια με κυματάνυσμα q και ενέργεια E_{laser} σε σημείο που ανήκει στην περιφέρεια του σημείου K', με κυματάνυσμα $k+q$. Το σημείο K' σχετίζεται με το K με την ανάστροφη συμμετρία χρόνου. Στη συνέχεια το ηλεκτρόνιο σκεδάζεται πίσω σε μια κατάσταση k και εκπέμπει ένα φωνόνιο καθώς επανασυνδέεται με μια οπή η οποία βρίσκεται στην κατάσταση k . Στην περίπτωση της D κορυφής οι δυο σκεδάσεις που συμβαίνουν οφείλονται η μεν σε μια ελαστική σκέδαση από ατέλειες του κρυστάλλου και η δε σε μια ανελαστική σκέδαση μέσω της εκπομπής ή απορρόφησης ενός φωνονίου.[48]



Εικόνα 34. Διαδικασίες συντονισμού πρώτης και δεύτερης τάξης Raman στο γραφένιο [48]

Για την G κορυφή και οι δυο διαδικασίες οφείλονται σε ανελαστική σκέδαση και περιλαμβάνουν 2 φωνόνια. Αυτός ο μηχανισμός του διπλού συντονισμού ονομάζεται διακοιλαδική (intervalley) διαδικασία καθώς συνδέει σημεία κύκλων γύρω από τα μη ισοδύναμα σημεία K και K' της πρώτης ζώνης Brillouin στο γραφένιο. Για την εμφάνιση της κορυφής D' ο διπλός συντονισμός που είναι υπεύθυνος για την εμφάνιση της, οφείλεται σε μηχανισμό ο οποίος είναι μια ενδο-κοιλαδική (intravalley) διαδικασία καθώς συνδέει δυο σημεία τα οποία βρίσκονται στον ίδιο κύκλο γύρω από το σημείο K της ζώνης Brillouin. Στην πραγματικότητα πολλές διαφορετικές αρχικές ηλεκτρονιακές καταστάσεις γύρω από το σημείο K , κυματανύσματα διαφορετικής συμμετρίας και κυματαριθμού μπορούν να ικανοποιήσουν τη συνθήκη του διπλού συντονισμού. Παρόλα αυτά εξαιτίας α) της ύπαρξης ανωμαλιών και οντοτήτων (singularities) στην πυκνότητα καταστάσεων που ικανοποιούν τη συνθήκη διπλού συντονισμού, β) της γωνιακής εξάρτησης των στοιχείων της μήτρας σκέδασης ηλεκτρονίου-φωνονίου, γ) των φαινομένων καταστροφικής συμβολής που εμφανίζονται όταν υπολογίζουμε τη πιθανότητα μεταβάσεων Raman. Για τους παραπάνω λόγους, μόνο λίγες διαδικασίες διπλού συντονισμού συνεισφέρουν ισχυρά στην εμφάνιση των D και G χαρακτηριστικών κορυφών του φάσματος Raman στο γραφένιο. Επιπλέον η σκέδαση Raman μπορεί να προκύψει και από σκέδαση των οπών. Στην περίπτωση του γραφενίου, όταν η ζώνη σθένους καθρεφτίζει την ζώνη αγωγιμότητας και αντίστροφα συγκριτικά με τη στάθμη Fermi, τότε προκύπτει ένα σημαντικό φαινόμενο, ο τριπλός συντονισμός. Όπως βλέπουμε και στην μπορούμε να θεωρήσουμε πως αντί για σκέδαση ενός ηλεκτρονίου από ένα φωνόνιο κυματανύσματος $-q$, έχουμε σκέδαση οπής κυματανύσματος $+q$. Στην περίπτωση αυτή η δημιουργία του ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής είναι μια διαδικασία συντονισμού, κατά την οποία οι σκεδάσεις τόσο των ηλεκτρονίων όσο και των οπών θα είναι σε συντονισμό και η επανασύνδεση ηλεκτρονίου-οπής στην αντίθετη πλευρά του σημείου K της ζώνης Brillouin, θα προκύψει κοντά στο σημείο K' μεταξύ ενός ηλεκτρονίου και μιας οπής σε κατάσταση συντονισμού. Η διαδικασία του τριπλού συντονισμού δύναται να εξηγήσει γιατί η ένταση της κορυφής G' είναι πιο έντονη από αυτή της κορυφής G στο φάσμα Raman για ένα μονοστρωματικό γραφένιο. [48]

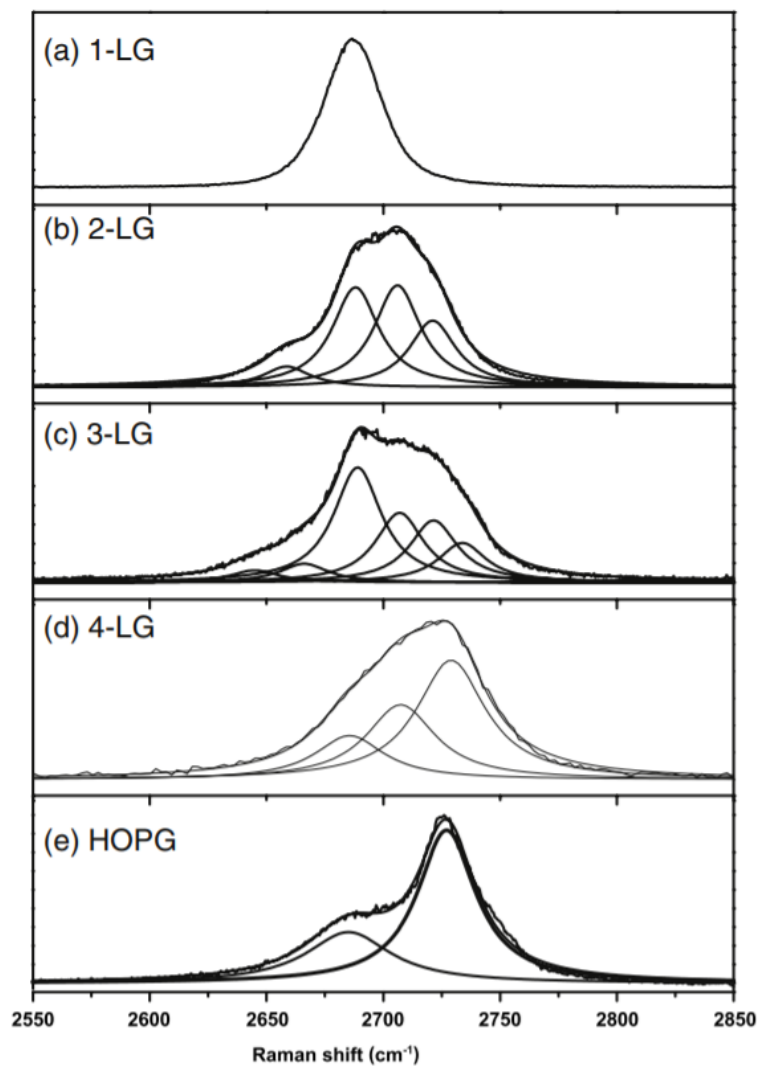
5.5.1.1 Ενεργοί τρόποι δόνησης κατά Raman

Στην παράγραφο αυτή θα επικεντρωθούμε σε τρεις χαρακτηριστικές κορυφές του φάσματος Raman του γραφενίου και οι οποίες αποτελούν ένα σημαντικό εργαλείο στη μελέτη της παρουσίας sp^2 - sp^3 υβριδισμένων περιοχών, ατελειών, παραμορφώσεων και στον υπολογισμό του αριθμού των φύλλων γραφενίου.

G κορυφή: η κορυφή αυτή εμφανίζεται στη 1582 cm^{-1} και είναι κοινή για όλα τα sp^2 ανθρακικά υλικά. Οφείλει την ύπαρξη της στην διάταξη του δεσμού C-C. Όταν το μήκος δεσμού (C-C) στο γραφένιο μεταβάλλεται λόγω της τάσης που προκύπτει από την αλληλεπίδραση του με το υπόστρωμα ή με άλλα φύλλα γραφενίου η εξαγωνική συμμετρία καταστρέφεται. Γι' αυτό το λόγο η G κορυφή είναι ιδιαίτερος ευαίσθητη στην παρουσία παραμορφώσεων και τάσεων στα sp^2 ανθρακικά υλικά και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να υποδείξει οποιαδήποτε απόκλιση από την επίπεδη γεωμετρία του γραφενίου.

G' κορυφή (ή 2D): όλες οι αλλότροπες μορφές άνθρακα με sp^2 υβριδισμό παρουσιάζουν μια ισχυρή Raman κορυφή στην περιοχή $2500\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ η οποία σε συνδιασμό με την G κορυφή αποτελούν ουσιαστικά «την απόδειξη» του γραφενίου όπως αυτό εκφράζεται μέσω της φασματοσκοπίας Raman. Για παράδειγμα η κορυφή G' μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να γίνει η διάκριση μεταξύ ενός ή περισσότερων φύλλων γραφενίου, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 35.

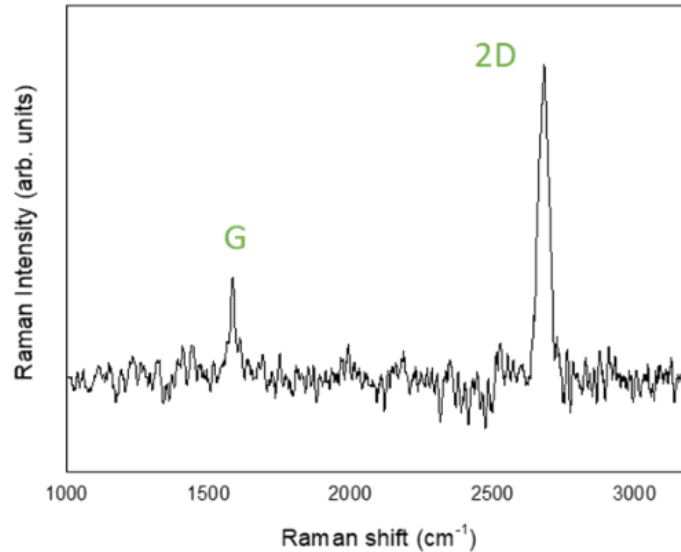
D μπάντα: η παρουσία διαταραχών στα sp^2 υβριδισμένα ανθρακικά συστήματα συνεισφέρει στην εμφάνιση μιας πληθώρας φαινομένων στο φάσμα συντονισμού Raman, καθιστώντας τη φασματοσκοπία Raman ένα πολύ σημαντικό εργαλείο στο χαρακτηρισμό ατελειών στο ανθρακικό πλέγμα. Η ποσοτικοποίηση των ατελειών πραγματοποιείται με τον υπολογισμό του λόγου I_D/I_G , δηλαδή της έντασης της κορυφής D προς την ένταση της κορυφής G του φάσματος Raman. Επιπλέον η εμφάνιση της D κορυφής υπονοεί παρουσία sp^3 υβριδισμένων περιοχών που αντιστοιχούν στην κορυφή που παρουσιάζει το διαμάντι στην 1330 cm^{-1} . [48]



Εικόνα 35. Η κορυφή G' συναρτήσει του αριθμού φύλλων γραφενίου [48]

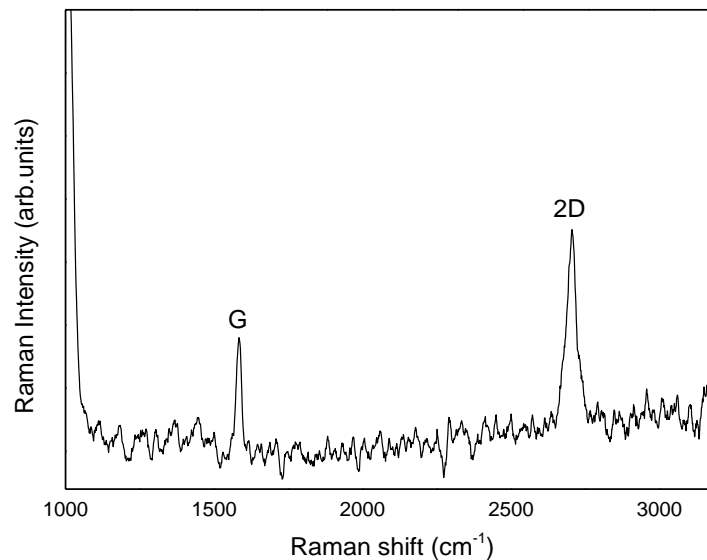
5.5.2 Χαρακτηρισμός αποτελεσμάτων κατά Raman

Οι μετρήσεις Raman πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο micro-Raman στο τομέα Φυσικό-Χημείας του Δημόκριτου. Στο κεφάλαιο 5.3.1 αναφερθήκαμε στην προετοιμασία του υποστρώματος-δότη το οποίο στη συνέχεια το χαρακτηρίσαμε με φασματοσκοπία Raman προκειμένου να έχουμε ένα σημείο αναφοράς στο υπόλοιπο της μελέτης μας. Το αποτέλεσμα διακρίνεται στην Εικόνα 36.



Εικόνα 36. Χαρακτηρισμός Raman του donor quartz/Ni(50nm)/graphene

Στην Εικόνα 36 μπορούμε να διακρίνουμε τις κορυφές G και 2D (ή αλλιώς G') να εμφανίζονται στα 1582 cm⁻¹ και στα 2700 cm⁻¹ αντιστοίχως. Αυτές οι δυο κορυφές αποτελούν ένδειξη ότι το υλικό του υποστρώματος-δότη είναι γραφένιο και μάλιστα μονοστρωματικό. Αντίστοιχα και για το δείγμα GrF19200 109 οι εικόνα που πήραμε μετά το χαρακτηρισμό Raman απεικονίζεται παρακάτω



Εικόνα 37. Χαρακτηρισμός κατά Raman του δείγματος GrF19200 109 G1

Στην Εικόνα 37 φαίνονται τρεις κορυφές. Η 2D στα 2700 cm⁻¹ και η G ~1580 cm⁻¹, επιπλέον στα 1000 cm⁻¹ χαρακτηριστική συχνότητα του υποστρώματος Si/SiO₂.

5.6 Συμπεράσματα- Συζήτηση

Το γραφένιο ως ένα καινοτόμο και με ιδιαίτερες ιδιότητες υλικό έχει ερευνηθεί αρκετά τα τελευταία χρόνια. λόγω της ανάγκης της αγοράς και της βιομηχανίας για εξέλιξη στο τομέα των υπέρλεπτων υμενίων. Επιπλέον η δυνατότητα να συνδυάσουμε τις εξαιρετικές ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες του με ένα εύκαμπτο υπόστρωμα καθιστά το γραφένιο σημαντικό συστατικό της εξέλιξης αυτής. Παρ' όλη την πλούσια βιβλιογραφία που έχει γραφτεί ακόμα δεν γνωρίζουμε να έχει υπάρξει αναφορά σε μεταφορά μονοστρωματικού γραφενίου με τεχνολογία λέιζερ, όπου απαιτούνται λίγα βήματα, διατηρούνται οι εξαιρετικές του ιδιότητες, ενώ παράλληλα το κόστος παραγωγής παραμένει χαμηλό, χωρίς να επιβαρύνεται το περιβάλλον. Επιπλέον σημαντικό στοιχείο της τεχνικής αυτής για μια πετυχημένη μεταφορά είναι η δυνατότητα επεξεργασίας του υλικού σε επίπεδο διαστάσεων μικρομέτρων. Στο εν λόγω κεφάλαιο, παρατηρήσαμε ότι δύναται η τεχνική υποβοηθούμενης πρόσθιας μεταφοράς με χρήση της τεχνολογίας Laser να αναδειχθεί κατάλληλη για την μεταφορά και την επεξεργασία μονοστρωματικού γραφενίου. Αυτό οφείλεται στη δυνατότητα που έχουμε να επιλέξουμε από ένα εύρος πυκνοτήτων ενέργειας την πιο ωφέλιμη για την επιτυχία της μεταφοράς, χωρίς να καταστρέφουμε και να αλλοιώνουμε το υπόστρωμα. Συγκεκριμένα, η συνθήκη με την οποία πετύχαμε μερική μεταφορά του γραφενίου ήταν αυτή των 30 mJ/cm². Επιπλέον, κρίσιμη ήταν η ανάλυση του δείγματος με φασματοσκοπία Raman. Έπειτα από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων των φασμάτων Raman καταλήξαμε στην πιστοποίηση της μεταφοράς του γραφενίου, συγκρίνοντας τα φάσματα Raman που λάβαμε για το υπόστρωμα-δότη (quartz/Ni(50 nm)/Gr) και τα αντίστοιχα φάσματα του υποστρώματος-δέκτη (σε Si/SiO₂) μετά από την μεταφορά. Από την παραπάνω σύγκριση εκτιμήσαμε πως λόγω της μορφής και της θέσης της 2D κορυφής ότι η μεταφορά του γραφενίου από το υπόστρωμα-δότη στο υπόστρωμα-δέκτη, συντελέστηκε με επιτυχία. Το επόμενο βήμα ήταν να χαρακτηρίσουμε το δείγμα του υποστρώματος-δέκτη με SEM προκειμένου να έχουμε μια σαφή εικόνα της μορφής που πήρε το εναποτιθέμενο γραφένιο ύστερα από την ακτινοβολία του υποστρώματος-δότη και την μεταφορά του στο υπόστρωμα-δέκτη Si/SiO₂. Η εικόνες που λάβαμε μέσω χαρακτηρισμού SEM (Εικόνα 31) μαρτυρούν την επιτυχή μεταφορά, όμως όχι την επιτυχή εναπόθεση στη μορφή που προσβλέπαμε αρχικά.

6.1 Βιβλιογραφία

- [1] J. Bian, L. Zhou, X. Wan, C. Zhu, B. Yang, Y. A. Huang, Laser Transfer, Printing, and Assembly Techniques for Flexible Electronics, *Adv. El. Mat.*, (2019) 1800900
- [2] I. Zergioti, S. Mailis, N. Vainos, Microdeposition of metal and oxide structures using ultrashort laser pulses, *Appl. Phys. A*, 66 (1998) 579
- [3] D. A. Willis, V. Grosu, Microdroplet deposition by laser-induced forward transfer, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 244103
- [4] J. A. Grant-Jacob, B. Mills, M. Feinaeugle, C. L. Sones, G. Oosterhuis, M. B. Hoppenbrouwers, R. W. Eason, Micron-scale copper wires printed using femtosecond laser-induced forward transfer with automated donor replenishment, *Opt. Mater. Express* 3 (2013) 747-754
- [5] M. Zenou, Z. Kotler, Printing of metallic 3D micro-objects by laser induced forward transfer, *Opt. Express* 24 (2016) 1431-1446
- [6] M. Zenou A. Sa'ar, Z. Kotler, Laser Transfer of Metals and Metal Alloys for Digital Microfabrication of 3D Objects, *Small*, 11 (2015) 4082-4089
- [7] C. W. Visser, R. Pohl, C. Sun, G. Römer, B. Huis in 't Veld, D. Lohse, Toward 3D Printing of Pure Metals by Laser-Induced Forward Transfer, *Adv. Mater.*, 27 (2015) 4087-4092
- [8] F. Zacharatos et. al, *Materials* **11**, 1036 (2018)
- [9] S. Papazoglou et. al, *Applied Physics Letters*, **112** (2018)
- [10] S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich, and T. L. Perel'man, Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses, *JETP*, 39 (1974) 375
- [11] Dmitriy S. Ivanov and Leonid V. Zhigilei Combined atomistic-continuum modeling of short-pulse laser melting and disintegration of metal films, *Physical Review B* 68, 064114 (2003)
- [12] PR encyclopedia., <https://www.rp-photonics.com>
- [13] Lidaris Glossary, <http://lidaris.com/glossary>
- [14] D. I. Yakubovsky, A. V. Arsenin, Y. V. Stebunov, D. Yu. Fedyanin, V. S. Volkov, Optical constants and structural properties of thin gold films, *Opt. Express* 25 (2017) 25574-25587
- [15] Bauerle D 2011 Laser Processing and Chemistry (Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg)
- [16] Mueller B Y and Rethfeld B 2013 *Physical Review B* 87
- [17] Fann W S, Storz R, Tom H W K and Bokor J 1992 *Physical review letters* 68 2834–2837
- [18] S. B. Matthew, C. B. Arnold, *Fundamentals of Laser-Material Interaction and Application to Multiscale Surface Modification*, Chap. 4 (2010) 91-120
- [19] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 82nd edn. (CRC, Boca Raton, 2001)
- [20] E. Matthias , M. Reichling , J. Siegel , O.W. Käding , S. Petzoldt 1 H. Skurk , P. Bizenberger , E. Neske, The Influence of Thermal Diffusion on Laser Ablation of Metal Films, *Ap. Phys. A*, 58 (1994) 129-136
- [21] S. L. Anisimov, B. L. Kapeliovich, and T. L. Perelman, *Sov. Phys. JETP*39, 375 (1974)
- [22] J. G. Fujimoto, J. M. Liu, and E. P. Ippen, *Phys. Rev. Lett.* 53, 1837 (1984)
- [23] M. A. Al-Nimr, V. S. Arpaci, Picosecond thermal pulses in thin metal films, *J. App. Physics*, 85 (1999) 2517
- [24] B. E. Kahn, *Proc. IEEE* 103 (2015), 497
- [25] A.D. Brisbane, (1967) Pattern deposit by laser. US Patent US 3, 560,258, filed May 31, 1967 and issued Feb. 2, 1971.
- [26] J. Bohandy, B.F. Kimand, F.J. AdrianMetal, Deposition from a supported metal film using an excimer laser. *J. Appl. Phys.*, 60 (1986) 1538–1539
- [27] P. Serra, A. Piqué, , *Laser Printing of Functional Materials: 3D Microfabrication, Electronics and Biomedicine*, Chapter 1: Introduction to Laser- Induced Transfer and Other Associated Process, (2018)
- [28] A.I. Kuznetsov, J. Koch, B.N. Chichkov, Laser-induced backward transfer of gold nanodroplets, *Optics Express*, 17 (2009) 18820

-
- [29] D. Wang, D. Ba, Z. Hao, Y. Li, F. Sun, K. Liu, G. Du, Q. Mei, A novel approach for PDMS thin films J. H. Im, K.-T Kang, S.H. Lee, J. Y. Hwang, H. Kang, K. H. Cho, Bulk-like Al/Ag bilayer film due to suppression of surface plasmon resonance for high transparent organic light emitting diodes, *Organic Electr*, 33 (2016) 116–120
- [30] J. H. Im, K.-T Kang, S.H. Lee, J. Y. Hwang, H. Kang, K. H. Cho, Bulk-like Al/Ag bilayer film due to suppression of surface plasmon resonance for high transparent organic light emitting diodes, *Organic Electr*, 33 (2016) 116–120
- [31] J.-Y. Lee, S.T. Connor, Y. Cui, P. Peumans, Semitransparent Organic Photovoltaic Cells with Laminated Top Electrode, *Nano Lett.* 10 (2010) 1276–1279
- [32] Z. Liu, K. Parvez, R. Li, R. Dong, X. Feng, K. Müllen, Transparent Conductive Electrodes from Graphene/PEDOT: PSS Hybrid Inks for Ultrathin Organic Photodetectors, *Advanced M.* 27 (2015) 669-675
- [33] L. Britnell, R. M. Ribeiro, A. Eckmann, R. Jalil, B. D. Belle, A. Mishchenko, Y.-J. Kim, R. V. Gorbachev, T. Georgiou, S. V. Morozov, A. N. Grigorenko, A. K. Geim, C. Casiraghi, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, Strong Light-Matter Interactions in Heterostructures of Atomically Thin Films, *Science*, 340 (2013) 1311-1314
- [34] Qian, H., Xiao, Y. & Liu, Z. Giant Kerr response of ultrathin gold films from quantum size effect. *Nat. Commun.* 7, 13153 (2016)
- [35] Dryzek, J. & Czapla, A. Quantum size effect in optical spectra of thin metallic films. *Phys. Rev. Lett.* 58, 721–724 (1987).
- [36] Hövel, M., Gompf, B. & Dressel, M. Dielectric properties of ultrathin metal films around the percolation threshold. *Phys. Rev. B* 81, 035402 (2010).
- [37] Manjavacas, A. & García de Abajo, F. J. Tunable plasmons in atomically thin gold nanodisks. *Nat. Commun.* 5, 3548 (2014)
- [38] García de Abajo, F. J. & Manjavacas, A. Plasmonics in atomically thin materials. *Faraday Discuss.* 178, 87–107 (2015).
- [39] H. Quian, Y. Xiao, Z. Liu, Giant Kerr response of ultrathin gold films from quantum size effect, *Nature*, 7 (2016) 13153
- [40] ⁴⁰ Jin-Wu Jiang, Jian-Sheng Wang, and Baowen Li, Elastic and non-linear stiffness of graphene: a simple approach, *Phys. Rev. B*, 81 (2010) 073405
- [41] F. Scarpa, S. Adhikari, A. S. Phani, Effective elastic mechanical properties of single layer graphene sheets, *Nanotechnology*, 20 (2009) 065709
- [42] S. Papazoglou, Master Thesis, Laser process in Graphene (2013)
- [43] Novoselov K S. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306 (2004) 666
- [44] Bae S, Kim H, Lee Y, et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes, *Nat. Nanotechnol.*, 5 (2010) 574
- [45] T. Das, B. K. Sharma, A. K. Katiyar, J. -H Ahn, Graphene-based flexible and wearable electronics, *J. Semic.*, 39 (2018) 011007
- [46] B. Aghabarari, S. Pourhashem, M.R. Vaezi, A short review on various applications of carbon nanotubes and graphene nanosheets in different industries, *Bol. Gr. Esp. Carbon*, 51 (2019) 7-15
- [47] F. Perreault, A. F. de Faria, M. Elimelech, Environmental applications of graphene-based nanomaterials, *Ch. Soc. Rev.*, 44 (2015) 5861-5896
- [48] L.M. Malarda, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene, *Physics Reports*, 473 (2009) 51–87