

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ



ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΔΟΜΩΝ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΣΕ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ ΥΓΡΩΝ ΚΑΤΑΛΥΤΩΝ

Διπλωματική Εργασία

Παναγιωτόπουλος Ραφαήλ

Επιβλέπων Καθηγητής

Χαριτίδης Κωνσταντίνος

Αθήνα, 2022

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Για την εκπόνηση της τρέχουσας διπλωματικής εργασίας οφείλω να απευθύνω τις ευχαριστίες μου στο επιβλέποντα καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Χαριτίδη για την ευκαιρία που μου προσέφερε να εντρυφήσω στο θέμα και στην ανεκτίμητη εμπειρία που κατάφερα να αντλήσω, τόσο επιστημονικά, όσο και ερευνητικά, και θα με συντροφεύει για το υπόλοιπο της ακαδημαϊκής μου πορείας.

Δεν μπορώ, ακόμη, παρά να ευχαριστήσω θερμά τον Δρ. Γιάννη Αβιζιώτη για την στήριξη του καθόλη την διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας, καθώς η βοήθεια του στο εργαστήριο ήταν καθοριστική και η καθοδήγηση του και η διάθεση του για βοήθεια στην παραμικρή απορία αποτέλεσαν καταλυτικό παράγοντα στο να τελεσφορήσει η εργασία.

Ξεχωριστά ευχαριστώ αξίζω στην Δρ. Αφροδίτη Ντζιούνη για την βοήθεια της στο εργαστήριο και την εκτέλεση φασματοσκοπικών αναλύσεων, αλλά και στον κύριο Κωνσταντίνο Κορδάτο, που με καλοσύνη προσέφερε αρωγή σε αρκετές πτυχές της πειραματικής διαδικασίας, ενώ διάθεσε αρκετό χρόνο, τόσο για να μου εξηγήσει απορίες, όσο και για ενδιαφέρουσες συζητήσεις και συμβουλές, για τις οποίες είμαι από καρδιάς ευγνώμων.

Κλείνοντας έναν 5ετή κύκλο σπουδών και μετά από ώρες διαβάσματος, κούρασης και επιμονής, οφείλω ένα μεγάλο και ανιδιοτελές ευχαριστώ στην οικογένεια μου, για την αμέριστη στήριξη που μου προσέφεραν, τους συμφοιτητές μου για την αγαστή συνεργασία και το κλίμα αλληλεγγύης που σε όλη την διάρκεια των σπουδών μας αποτέλεσε οδοδείκτη και πηγή δύναμης και, τέλος, τους φίλους μου. Συγκεκριμένα, όλους τους ανθρώπους, που όταν τα πράγματα δυσκόλεψαν και στις πιο σκοτεινές στιγμές, σαν δεύτερη οικογένεια μου έδειξαν ότι αξίζει να προσπαθήσεις λίγο παραπάνω, γιατί μόνο τότε ξέρεις ότι ο κόσμος μπορεί να αλλάξει. Και αν φαίνεται ότι είναι δύσκολο και ο χρόνος λίγος, δεν ξεχνώ ποτέ ένα πράγμα:

«υπάρχουν δεκαετίες στις οποίες τίποτα δεν συμβαίνει και υπάρχουν εβδομάδες στις οποίες συμβαίνουν δεκαετίες ολόκληρες»

Αθήνα, Ιούνιος 2022

Παναγιωτόπουλος Ραφαήλ

Πίνακας περιεχομένων

Περίληψη	1
Abstract	2
Μέρος 1. Θεωρητικό μέρος	3
1.Γραφένιο	3
1.1 Γενικά.....	3
1.2 Δομή και μορφολογία.....	3
1.3 Ιδιότητες.....	8
1.3.1 Ηλεκτρονικές ιδιότητες.....	8
1.3.2 Θερμικές ιδιότητες.....	9
1.3.3 Μηχανικές ιδιότητες.....	10
1.4 Μέθοδοι σύνθεσης.....	11
1.4.1 Μικρομηχανική αποφλοίωση (micromechanical cleavage).....	11
1.4.2 Αποφλοίωση υγρής φάσης (Liquid-phase exfoliation)	12
1.4.3 Ηλεκτροχημική αποφλοίωση γραφίτη (Electrochemical exfoliation of graphite) .	12
1.4.4 Σύνθεση μέσω του οξειδίου του γραφίτη (Graphene via graphite oxide).....	12
1.4.5 Σύνθεση με μηχανική άλεση γραφίτη (mechanical milling).....	14
1.4.6 Επιταξιακή ανάπτυξη (epitaxial growth).....	14
1.4.7 Οργανική σύνθεση (organic synthesis)	14
1.4.8 Τομή νανοσωλήνων άνθρακα (Unzipping of CNTs)	15
1.4.9 Χημική εναπόθεση ατμών (Chemical vapor deposition).....	15
1.5 Μέθοδοι χαρακτηρισμού.....	16
1.5.1 Οπτική μικροσκοπία.....	16
1.5.2 Μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (AFM)	16
1.5.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διερχόμενης Δέσμης (TEM)	16
1.5.4 Μικροσκοπία ARPES (Angle-resolved photoemission spectroscopy)	17
1.5.5 Σκέδαση Rayleigh	17
1.5.6 Φασματοσκοπία Raman	17
1.6 Εφαρμογές.....	25
2. Κράματα και διαμεταλλικές ενώσεις (Alloys and intermetallic compounds)	26
3. Χημική εναπόθεση ατμών (Chemical vapor deposition)	27
3.1 Γενικά.....	27
3.1.1 Αρχές λειτουργίας	27
3.1.2 Αντιδραστήρες CVD	29

3.1.3 Παραλλαγές CVD.....	30
3.2 Σύνθεση γραφενίου με χημική εναπόθεση ατμών.....	33
3.2.1 Μηχανισμός ανάπτυξης.....	33
3.2.2 Αντιδραστήρες.....	33
3.2.3 Πρόδρομες ενώσεις (Precursors).....	34
3.2.4 Υποστρώματα (Substrates).....	35
3.2.5 Παράμετροι σύνθεσης.....	37
3.3 Σύνθεση γραφενίου σε κράματα.....	40
3.4 Σύνθεση γραφενίου σε υγρά υποστρώματα.....	42
Μέρος 2. Πειραματικό μέρος.....	48
4. Προετοιμασία κραμάτων.....	48
5. Πειραματική διάταξη.....	58
6. Πειραματική διαδικασία.....	61
Μέρος 3. Αποτελέσματα και συζήτηση.....	65
7. Οπτική παρατήρηση.....	65
7.1 Δείγματα Cu-Ga.....	65
7.2 Δείγματα Pd-Ga.....	67
7.3 Δείγματα Ni-Ga.....	68
8. Παρατήρηση σε οπτικό μικροσκόπιο.....	69
8.1 Δείγματα Cu-Ga.....	69
8.2 Δείγματα Pd-Ga.....	70
8.3 Δείγματα Ni-Ga.....	71
9. Φασματοσκοπία Raman.....	72
9.1 Δείγματα Pd-Ga.....	72
9.2 Δείγματα Cu-Ga.....	77
9.3 Δείγματα Ni-Ga.....	79
Μέρος 4. Συμπεράσματα και μελλοντικές προτάσεις.....	84
Βιβλιογραφία.....	85

Περίληψη

Το γραφένιο από την ανακάλυψη του από τους Geim και Novoselov το 2004 έχει απασχολήσει την επιστημονική κοινότητα εξαιτίας των μοναδικών του ηλεκτρονικών, θερμικών, οπτικών και μηχανικών ιδιοτήτων. Οι ιδιότητες αυτές του έχουν αποδώσει δικαίως τον τίτλο του υπερυλικού και το έχουν φέρει στο προσκήνιο σε μία σειρά τεχνολογικών εφαρμογών αιχμής. Αισθητήρες, φωτοβολταϊκά κελιά και οθόνες αφής είναι μόνο λίγες από τις εφαρμογές αυτές, ενώ η φύση του γραφενίου ως ημιαγωγός μηδενικού χάσματος και η δυνατότητα διάνοιξης του χάσματος αυτού έχουν φέρει στην επιφάνεια προσπάθειες να αντικαταστήσει το πυρίτιο σε ηλεκτρονικές διατάξεις. Η σύνθεση του έχει επιτευχθεί με μία πληθώρα μεθόδων, ωστόσο ιδιαίτερο βιομηχανικό ενδιαφέρον εμφανίζει η χημική εναπόθεση ατμών. Κατά την χημική εναπόθεση ατμών η εναπόθεση γίνεται με τη χρήση προδρόμων αερίων πάνω σε κατάλληλο υπόστρωμα, με την παράλληλη προσφορά ενέργειας, εν προκειμένω την προσφορά θερμότητας. Τα πιο συνηθισμένα υποστρώματα είναι το νικέλιο και ο χαλκός, που εμφανίζουν χαμηλή και υψηλή διαλυτότητα σε άνθρακα αντίστοιχα, και άλλα μέταλλα μετάπτωσης όπως παλλάδιο, ιρίδιο και ασήμι. Στην προσπάθεια να ελαττωθεί η απαιτούμενη θερμοκρασία και συνεπώς το ενεργειακό κόστος της διεργασίας έχουν αξιοποιηθεί διάφορα μέταλλα, κράματα μετάλλων, αλλά και μέταλλα που τήκονται στην θερμοκρασία της εναπόθεσης. Αυτά τα «υγρά μέταλλα» έχουν ομαλή επιφάνεια, λόγω απουσίας περιοχών αυξημένης επιφανειακής ενέργειας, οπότε δίνουν γραφένιο χωρίς όρια κρυσταλλιτών και ατέλειες σε ελαττωμένη θερμοκρασία.

Στην προσπάθεια να μειωθεί περαιτέρω η θερμοκρασία και να αυξηθεί η καταλυτική δράση εξετάζεται η χρήση κραμάτων αυτών των υγρών μετάλλων με άλλα μέταλλα που εμφανίζουν σημαντική καταλυτική δράση στην εναπόθεση γραφενίου. Εν προκειμένω μελετάται η καταλυτική δράση κραμάτων παλλαδίου-γαλλίου, χαλκού-γαλλίου και νικελίου-γαλλίου σε συστάσεις, όπου βάσει των διαγραμμάτων ισορροπίας φάσεων, στην θερμοκρασία της εναπόθεσης προκύπτει υγρό διάλυμα. Από την πειραματική διαδικασία προκύπτει πως η χρήση τέτοιων κραμάτων είναι αποτελεσματική μέθοδος, καθώς επιτυγχάνεται η εναπόθεση γραφενικών δομών και συγκεκριμένα πολυστρωματικού οξειδίου του γραφενίου, ακόμη και σε θερμοκρασίες της τάξεως των 400°C. Αυτό αποδεικνύει πως είναι ικανοί να καταλύσουν την πυρόλυση των προδρόμων και την πυρηνοποίηση στοιβάδων γραφενίου σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες από ότι χρησιμοποιούνται βιβλιογραφικά, ανοίγοντας τον δρόμο για την οικονομικότερη σύνθεση γραφενίου, που αποτελεί καταλυτικό παράγοντα για την χρήση του μαζικά σε τεχνολογικές εφαρμογές. Την βέλτιστη καταλυτική δράση είχαν τα κράματα παλλαδίου-γαλλίου, σύστασης 2 at% σε παλλάδιο και συγκεκριμένα αυτό στο οποίο έγινε χημική εναπόθεση ατμών στους 500°C για δύο ώρες και έδωσε λόγο κορυφών $I_{2D}/I_G = 0,34$.

Abstract

Graphene has attracted the interest of the scientific community ever since its discovery by Geim and Novoselov in 2004, because of its unique electronic, thermal, optical and mechanical properties. These properties have awarded it the title of “supermaterial” and have placed it at the forefront of several state-of-the-art applications. Sensors, solar cells and touch screens are only a few of the aforementioned applications. Meanwhile, graphene’s zero bandgap semiconducting nature and the ability to modify this gap have brought about the effort to gradually replace silicon in electronic systems. Graphene has been successfully synthesized by several methods, with chemical vapor deposition (CVD) being one of the most industrially viable. CVD makes use of precursor gases that are deposited on suitable substrates, supported by an energy source (currently heat transfer). The most commonly used substrates for graphene CVD are nickel and copper, that display low and high carbon solubility respectively, and other transition metals such as palladium, iridium and silver.

In an attempt to reduce the required temperature and make the process more energy and cost efficient, a number of other substrates have been deployed, such as metal alloys and metals that melt at the given deposition temperature. These “liquid” metals have a smooth surface without sites of higher surface energy, so they provide graphene without grain boundaries and significant defects. In search of methods to further reduce the temperature and increase the catalytic action of the substrates, the use of alloys of these liquid metals with other transition metals used in graphene deposition is tested. In the present thesis the use of palladium-gallium, copper-gallium and nickel-gallium alloys is examined, with compositions that allow the formation of liquid solution in the given deposition temperature, as dictated by the phase diagrams of the studied systems. The experimental procedure proved that such alloys are quite effective, as they allowed the deposition of graphitic structures and more specifically multilayer graphene oxide, at temperatures as low as 400°C. This proves that such catalysts are capable of enabling the pyrolysis of the precursors (e.g. methane) and the nucleation of graphene layers at temperatures far lower than those found in literature, thus paving the way towards a cost-efficient method of graphene synthesis that will have a catalytic effect in its broad use in technology and industrial applications. The best results were achieved by deposition on palladium-gallium alloys consisting of 2 at% palladium at 500°C for 2 hours. The deposited graphene oxide film had a peak intensity ratio of $I_{2D}/I_G = 0,34$.

Μέρος 1. Θεωρητικό μέρος

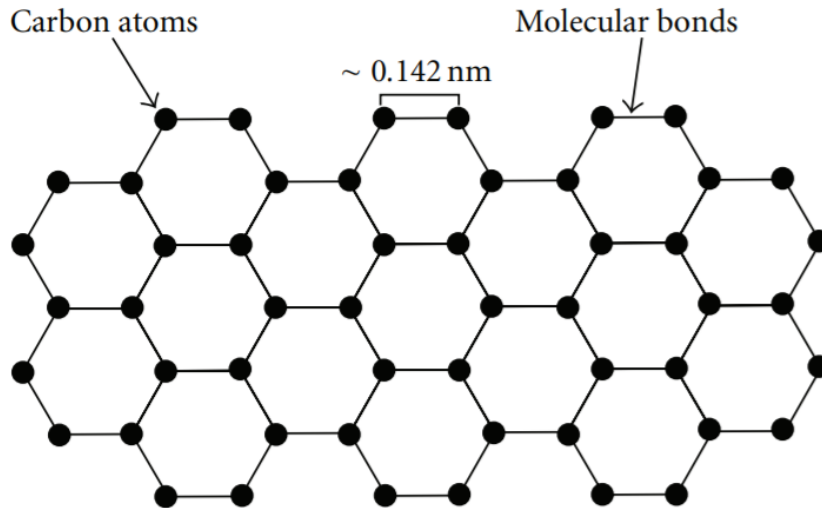
1.Γραφένιο

1.1 Γενικά

Το γραφένιο είναι ένα υλικό που έχει απασχολήσει την επιστημονική κοινότητα, με έναν αριθμό ερευνητών να του αποδίδουν τίτλους όπως «υπερυλικό (supermaterial)».[1] Θεωρητικές αναφορές στο γραφένιο συναντώνται αρκετά νωρίτερα της απομόνωσης του, με την επιστημονική κοινότητα να συνομολογεί, πως ως δι-διάστατος κρύσταλλος είναι θερμοδυναμικά ασταθές. Σύμφωνα με τους Peierls και Landau[2], οι θερμοκρασιακές διακυμάνσεις καταστρέφουν την τάξη μεγάλης εμβέλειας (long range order) οδηγώντας το πλέγμα σε τήξη σε κάθε πεπερασμένη θερμοκρασία, ενώ οι Mermin και Wagner απέδειξαν την αδυναμία ύπαρξης μαγνητικής και κατ'επέκταση κρυσταλλικής τάξης στις δύο διαστάσεις. Παράλληλα της θεωρίας παρατέθηκαν μία σειρά πειραμάτων προς επιβεβαίωση της άνωθεν θέσης.[3] Η ανακάλυψη του γραφενίου, ωστόσο, ήρθε να αναθεωρήσει την παραπάνω άποψη. Αυτή πραγματοποιήθηκε το 2004 στο πανεπιστήμιο του Manchester από τους K.S.Novoselov και A.K.Geim.[2] Αυτό επετεύχθη μέσω μίας σχετικά απλής διαδικασίας μικρομηχανικής αποφλοίωσης, γνωστή ως μέθοδο κολλητικής ταινίας (scotch tape method), σε πυρολιτικό γραφίτη υψηλού προσανατολισμού. Κατόπιν της αποφλοίωσης του γραφίτη, η ταινία διαλυόταν σε ακετόνη, ώστε να εναποτεθούν τα φύλλα γραφενίου στο επιθυμητό υπόστρωμα πυριτίου. Το γραφένιο μπορεί και παραμένει σταθερό εξαιτίας κυματισμών και αναδιπλώσεων σε ατομική κλίμακα στην επιφάνεια του, με αποτέλεσμα να ελαχιστοποιείται η επιφανειακή του ενέργεια.[1] Η πειραματική απομόνωση του γραφενίου «τάραξε τα νερά» της επιστημονικής κοινότητας, ανοίγοντας νέα μονοπάτια για την ανάπτυξη νέων καινοτόμων εφαρμογών, αλλά και την αντικατάσταση άλλων υλικών σε εφαρμογές υψηλής τεχνολογικής σημασίας, που θα αναπτυχθούν παρακάτω. Γενικά η μοναδικότητα στην δομή του γραφενίου συνδέεται άρρηκτα με τις ιδιαίτερες ιδιότητες που εμφανίζει, όπως θα αναλυθούν στην συνέχεια.[4]

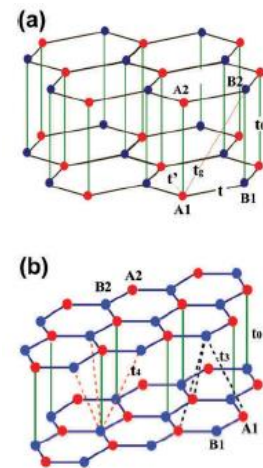
1.2 Δομή και μορφολογία

Το γραφένιο αποτελεί ένα δι-διάστατο στρώμα, πάχους ενός ατόμου, αποτελούμενο από άτομα άνθρακα με sp^2 υβριδισμό. Τα άτομα αυτά είναι διατεταγμένα σε εξαγωνικό πλέγμα, όπου το μήκος του προκύπτοντος δεσμού C-C έχει μήκος 0,142 nm. Αλλεπάλληλα στρώματα γραφενίου συγκροτούν τον γραφίτη, ενώ μπορεί να θεωρηθεί ως δομική μονάδα για άλλα ανθρακικά υλικά, όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα και τα φουλερένια.[1] Ο όρος γραφένιο αναφέρεται στο μονοστρωματικό γραφένιο, αλλά κάποιες φορές και στο διστρωματικό (Bilayer graphene ή BLG). Στην περίπτωση των 3 με 10 στρωμάτων, το υλικό ονομάζεται γραφένιο λίγων στρωμάτων (Few Layer graphene ή FLG). Ο αριθμός των στρώσεων έχει επιπτώσεις στις ιδιότητες του υλικού.

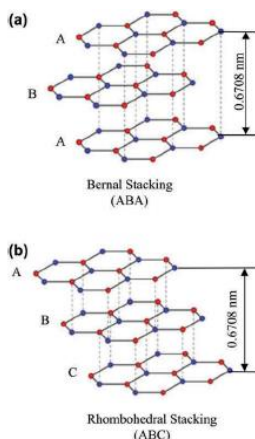


Σχήμα 1. Εξαγωνικό κρυσταλλικό πλέγμα γραφενίου [5]

Η επιστοίβαση των στρωμάτων επιδρά άμεσα στα χαρακτηριστικά των φιλμ γραφενίου που προκύπτουν. Στην περίπτωση του BLG οι δύο επικρατέστεροι τρόποι στοίβαξης είναι οι AA και AB (σχήμα 2), δηλαδή τα άτομα άνθρακα των δύο στρωμάτων να είναι ευθυγραμμισμένα στον κατακόρυφο άξονα ή τα άτομα του ενός να βρίσκονται στο κέντρο των εξαγωνικών δομών του άλλου στρώματος αντίστοιχα. Η διάκριση των δύο μπορεί να γίνει με τη χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, όπου στην διάταξη AA όλες οι ατομικές περιοχές παρουσιάζονται σε εξαγωνικές διατάξεις ίδιας φωτεινότητας, ενώ στην AB παρατηρούνται εξαγωνικές δομές με απόσταση $\sim 0,25\text{nm}$ μεταξύ τους.[6]



Σχήμα 2. Διατάξεις στοίβαξης BLG



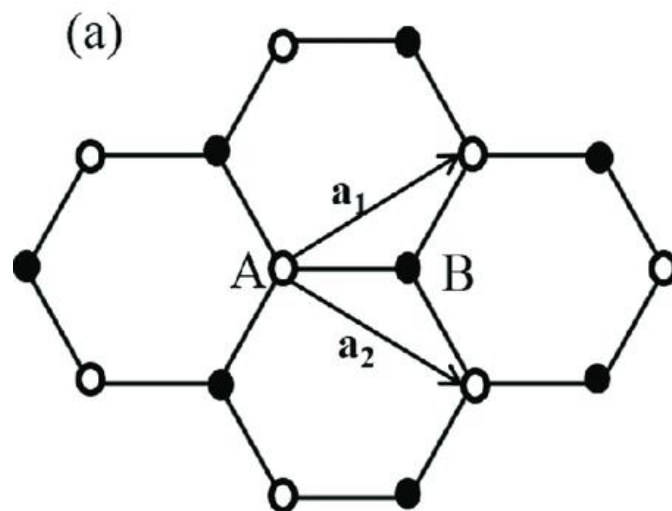
Σχήμα 3. Διατάξεις στοίβαξης FLG

Στην περίπτωση του FLG οι διατάξεις στοίβαξης είναι πολυπλοκότερες, ωστόσο οι θερμοδυναμικά επικρατέστερες φαίνεται να είναι η ABA ή διάταξη Bernal και η ABC ή ρομβοεδρική (Σχήμα 3). Και στις δύο περιπτώσεις η διαστρωματική απόσταση ανέρχεται στα $0,3354\text{nm}$. [6]

Επικεντρώνοντας στο μονοστρωματικό γραφένιο, ο υβριδισμός των ατόμων άνθρακα συνδέεται άμεσα με την εξαγωνική δομή του κρυσταλλικού πλέγματος. Ο υβριδισμός sp^2 συνεπάγεται την παρουσία 3 υβριδισμένων τροχιακών, ώστε ένα άτομο άνθρακα να σχηματίζει 3 σ δεσμούς με γειτονικά άτομα, καθώς και ενός p τροχιακού. Οι π δεσμοί που σχηματίζονται από τα τελευταία συμβάλλουν στην δημιουργία των BLG και FLG.

Η θεμελιώδης κυψελίδα του κρυσταλλικού πλέγματος του γραφενίου είναι σχήματος ρόμβου με σταθερά πλέγματος $a=0,246$ nm και περικλείει δύο άτομα άνθρακα. Η κυψελίδα χαρακτηρίζεται από δύο θεμελιώδη διανύσματα:[6]

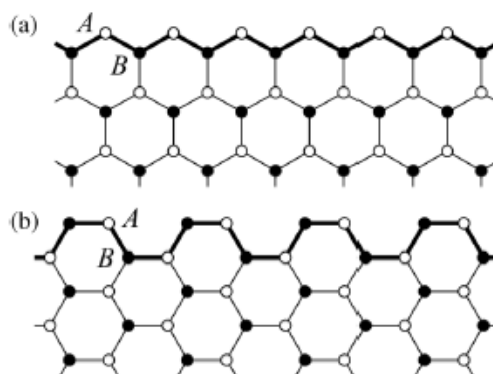
$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}) \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3})$$



Σχήμα 4. Μοναδιαία κυψελίδα πλέγματος γραφενίου [7]

Τα όρια του κρυστάλλου χαίρουν ιδιαίτερης σημασίας, καθώς αποτελούν την διεπιφάνεια του κρυστάλλου με το περιβάλλον. Αυτά παρουσιάζουν αυξημένη χημική δραστηριότητα και επηρεάζουν τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου, δεδομένου ότι καθορίζουν την κατανομή των ηλεκτρονίων τοπικά.

Τα επικρατέστερα είδη ορίων είναι είτε μορφής zig zag, είτε armchair, όπως φαίνονται κάτωθι[6]:



Σχήμα 5. Είδη εξωτερικών ορίων γραφενίου (a) τύπου ZigZag (b) τύπου armchair[8]

Τα όρια του κρυστάλλου, που αντιστοιχούν στην εξωτερική επιφάνεια του, είναι αναβαθμισμένα ενεργειακά και είναι αναπόφευκτη η παρουσία τάσεων και καταπονήσεων. Σε όρια τύπου zig zag και armchair εμφανίζονται τάσεις περί τα $2,248 \text{ eV A}^{-1}$ και $-2,640 \text{ eV A}^{-1}$ αντιστοίχως. Οι υψηλές τάσεις στα όρια συνδέονται με την αναδίπλωση και παραμόρφωση του δι-διάστατου μονοστρωματικού γραφενίου. Η ελάττωση των τάσεων μπορεί να γίνει με κατάλληλη χημική επεξεργασία (π.χ. hydrogen termination) ή την τεχνητή αναδόμηση των ορίων του κρυστάλλου. Είναι πιθανή, ακόμη, η αλληλεπίδραση μεταξύ των άκρων δύο διαδοχικών στρώσεων πολυστρωματικού γραφενίου, με αποτέλεσμα το σχηματισμό κλειστού ορίου. [9]

Η παρουσία δύο ατόμων στην κυψελίδα του γραφενίου προμηνύει την παρουσία 6 ζωνών διασποράς φωνονίων, 3 ακουστικών κλάδων (A) και 3 οπτικών (O). Στον έναν ακουστικό και τον έναν οπτικό κλάδο, οι ατομικές δονήσεις είναι κάθετες στο επίπεδο του γραφενίου και αντιστοιχούν στους τρόπους δόνησης των φωνονίων εκτός του επιπέδου. Για τους λοιπούς κλάδους, οι δονήσεις είναι επί του επιπέδου του γραφενίου. Η διεύθυνση αυτών των δονήσεων προσδιορίζεται ως προς την διεύθυνση των δύο πλησιέστερων ατόμων άνθρακα και κατηγοριοποιούνται σε εγκάρσιες (T) και διαμήκειες (L). [10], [11]

Κατά μήκος των διευθύνσεων υψηλής συμμετρίας ΓΜ και ΓΚ (σχήμα 6), οι 6 καμπύλες διασποράς φωνονίων αντιστοιχίζονται στους τρόπους δόνησης LO, iTO, oTO, LA, iTA, oTA. Κοντά στο κέντρο της ζώνης (σημείο Γ), οι οπτικοί τρόποι δόνησης iTO και LO αντιστοιχούν στις δονήσεις του υποπλέγματος A έναντι του υποπλέγματος B, αν θεωρηθούν A και B τα δύο άτομα της κυψελίδας του γραφενίου. Οι δύο αυτοί τρόποι είναι εκφυλισμένοι στο σημείο Γ. [10], [11]

Το εκφυλισμένο κέντρο ζώνης των LO και iTO ανήκουν στην δι-διάστατη αναπαράσταση E_{2g} και κατ'επέκταση οι δύο ζώνες είναι ενεργές κατά τη

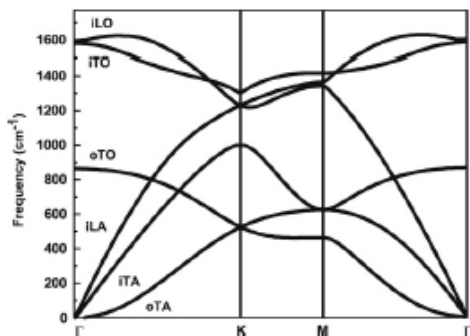
φασματοσκοπία Raman. Ο εκφυλισμός των παραπάνω τρόπων εξαλείφεται στο εσωτερικό της πρώτης ζώνης Brillouin.

Οι τρόποι δόνησης περί του σημείου K χαίρουν ιδιαίζουσας σημασίας, λόγω της σύνδεσης τους με τις χαρακτηριστικές κορυφές του γραφενίου σε φασματοσκοπία Raman (κορυφές D και G' ή 2D). [10], [11]

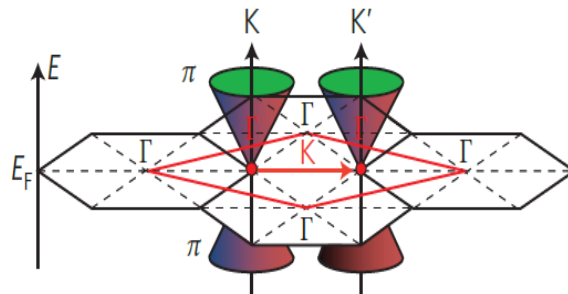
Ακριβώς στο K, τα φωνόνια εκ του κλάδου iTO είναι μη εκφυλισμένα και ανήκουν στην μη αναγώγιμη αναπαράσταση A'_1 του συνόλου σημείων D_{3h} . Οι κλάδοι LO και LA συναντώνται στο σημείο K, όπου προκύπτει ένα διπλά εκφυλισμένο φωνόνιο συμμετρίας E' . Για να περιγραφεί κατάλληλα η διασπορά των LO και iTO απαιτείται η επανακανονικοποίηση των ενεργειών των φωνονίων σχετικά με την διαδικασία σχηματισμού ζεύγους φωνονίου-ηλεκτρονίου. Η σύζευξη αυτή φέρνει το φαινόμενο της ανωμαλίας Kohn στην επιφάνεια, στην οποία εδράζεται η αποδυνάμωση (softening) μερικών φωνονίων στα σημεία Γ και K.[10], [11]

Στην περίπτωση του διστρωματικού γραφενίου, οι κλάδοι που αντιστοιχούν στο μονοστρωματικό γραφένιο διασπώνται στα δύο, που αντιστοιχούν στις συμμετρικές και αντισυμμετρικές δονήσεις των ατόμων των δύο στρωμάτων.[10], [11]

Στην περίπτωση του γραφενίου λίγων στρωμάτων, ο αριθμός των επιπέδων γραφενίου είναι πεπερασμένος και αρκετοί κλάδοι επί του επιπέδου διχοτομούνται μέσω διακριτών κυματικών διανυσμάτων. [10], [11]



Σχήμα 6. Διασπορά φωνονίων [11]

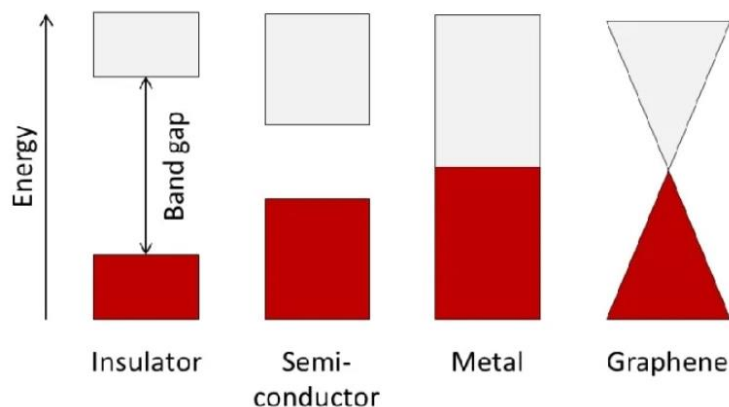


Σχήμα 7. Ηλεκτρονικές ζώνες Brillouin γραφενίου (μαύρα εξάγωνα), πρώτη ζώνη Brillouin (κόκκινος ρόμβος), Ηλεκτρονικές κατανομές Dirac[10]

1.3 Ιδιότητες

1.3.1 Ηλεκτρονικές ιδιότητες

Οι ιδιότητες είναι άμεσα συνυφασμένες με τον αριθμό των στρωμάτων του γραφενίου. Το γραφένιο, τόσο το μονοστρωματικό όσο και το διστρωματικό, είναι ημιαγωγός μηδενικού χάσματος (zero band semiconductor) ή εναλλακτικά ημιμέταλλο μηδενικής επικάλυψης, με μόνον έναν τύπο ηλεκτρονίων και έναν τύπο οπών. Στην περίπτωση του few layer graphene, τα ηλεκτρονικά φάσματα αναβαθμίζονται σε πολυπλοκότητα με την επικάλυψη των ζωνών σθένους (valence band) και αγωγιμότητας (conduction band) και την εμφάνιση περισσοτέρων φορέων φορτίου.



Σχήμα 8. Μορφή ενεργειακού χάσματος σε διάφορα υλικά

Οι φορείς φορτίου έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς δεν ακολουθούν την εξίσωση του Schrödinger, αλλά η συμπεριφορά τους τείνει σε αυτή σχετικιστικών σωματιδίων, οπότε και περιγράφονται πληρέστερα από την εξίσωση Dirac. Η αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με περιοδικό δυναμικό από το πλέγμα του γραφενίου οδηγεί στην εμφάνιση οίωνει σωματιδίων, που ονομάζονται άμαζα φερμιόνια Dirac. Τα σωματίδια αυτά μπορούν να παραλληλιστούν με ηλεκτρόνια που έχασαν την μάζα τους σε ηρεμία ή με νετρίνα που επιφορτίστηκαν με μάζα αντίστοιχη αυτή του ηλεκτρονίου. Για χαμηλές ενέργειες αυτά μπορούν να περιγραφούν από την εξίσωση Dirac για (2+1) διαστάσεις για ταχύτητα φωτός 10^6 m/s.

Το γραφένιο παρουσιάζει εξαιρετικά υψηλή συγκέντρωση φορέων φορτίου που ανέρχεται έως και 10^{13} cm⁻² με εξαιρετικά υψηλή κινητικότητα, ακόμα και σε συνθήκες περιβάλλοντος. Η υψηλή κινητικότητα σε υψηλές συγκεντρώσεις υποδεικνύει την ικανότητα των φορέων να κινούνται σε υπομικρομετρική κλίμακα άνευ σκεδάσεως, δηλαδή την ικανότητα βαλλιστικής μεταφοράς. [12] Βιβλιογραφικά η κινητικότητα υπολογίζεται ότι παίρνει τιμές μεταξύ 2000 και 25000 cm² V⁻¹ s⁻¹ για συγκέντρωση 5×10^{12} cm⁻², ενώ για αιωρούμενο γραφένιο (μετέωρο πάνω από εσοχή στο αντίστοιχο υπόστρωμα) κατόπιν ανοπτήσεως, η πρώτη αυξάνεται στην τιμή των 230000 cm² V⁻¹ s⁻¹. [13] Η υψηλή κινητικότητα των ηλεκτρονίων συνδέεται με την εμφάνιση του φαινομένου Hall. [14] Η δομή του γραφενίου οδηγεί στην εκδήλωση ορισμένων εντυπωσιακών φαινομένων κβαντικής ηλεκτροδυναμικής, ανάμεσα στα οποία συγκαταλέγεται η εμφάνιση του ανώμαλου κβαντικού φαινομένου Hall. [12]

Ιδιαίτερη σημασία, ιδίως στις τεχνολογικές εφαρμογές, έχει η μελέτη του ενεργειακού διάκενου του γραφενίου και συγκεκριμένα οι παράγοντες που επιδρούν σε αυτό. Ο τύπος των εξωτερικών ορίων του γραφενίου παίζει σημαντικό ρόλο, καθώς στην περίπτωση των νανο-λωρίδων γραφενίου (nano-ribbons) για παράδειγμα, αυτές που έχουν όρια zig zag είναι μεταλλικές ή ημιμεταλλικές με τη παρουσία μηδενικού χάσματος μεταξύ των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους, ενώ αυτές με άκρα arm chair είναι ημιαγωγοί με μικρό ενεργειακό διάκενο. Επιπροσθέτως, επίδραση έχει η συμμετρία των επιμέρους στρωμάτων του γραφενίου, πράγμα το οποίο εξηγεί τις διαφορές στις ιδιότητες ανάμεσα στο μονοστρωματικό και το διστρωματικό γραφένιο. Χαρακτηριστικά το BLG με διάταξη Bernal έχει μηδενικό χάσμα.[15] Η διάνοιξη του χάσματος είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα επιστημονικά και μπορεί να επιτευχθεί είτε με εισαγωγή ατελειών υδρογονανθράκων με sp^3 υβριδισμό στο πλέγμα, είτε με παραμόρφωση του πλέγματος υπό μονοαξονική καταπόνηση, είτε βεβαίως και με την αλληλεπίδραση του γραφενίου με κατάλληλο υπόστρωμα. Για παράδειγμα, η ανάπτυξη γραφενίου πάνω σε μέταλλα όπως το ρουθίνιο και ο χαλκός μπορεί να δώσει χάσμα της τάξεως των 1-2 eV.[14] Στην περίπτωση του BLG είναι εφικτή είτε η διάνοιξη του διακένου, είτε η επικάλυψη των ζωνών με μία σειρά τρόπων, μεταξύ των οποίων, η σχετική μετατόπιση των δύο στρωμάτων και η ενίσχυση (doping) μέσω προσρόφησης [15]

1.3.2 Θερμικές ιδιότητες

Στο γραφένιο, η θερμική αγωγιμότητα οφείλεται κατ'εξοχήν στα φωνόνια και συγκεκριμένα τα ακουστικά φωνόνια, ενώ η ηλεκτρονιακή συνεισφορά στην μεταφορά θερμότητας θεωρείται αμελητέα. [1] Η μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας στο γραφένιο δεν μπορεί να γίνει με τις συμβατικές μεθόδους. Είναι, ωστόσο, εφικτή χρησιμοποιώντας τις χαρακτηριστικές κορυφές του γραφενίου στην φασματοσκοπία Raman. Αξιοποιώντας την ευαισθησία της κορυφής G στην θερμοκρασία γίνεται να μελετηθεί η μεταβολή θερμοκρασίας που προκαλεί η μεταβολή της ισχύος του λέιζερ διέγερσης.[16] Γενικά το γραφένιο παρουσιάζει εξαιρετική θερμική αγωγιμότητα. Στην περίπτωση του SLG αιωρούμενου (άνευ υποστρώματος) η θερμική αγωγιμότητα του λαμβάνει την εξαιρετικά υψηλή τιμή των 5300 W/mK, που ξεπερνά αυτή υλικών όπως το διαμάντι και οι νανοσωλήνες άνθρακα. [16] Το γραφένιο υποστηριζόμενο από υπόστρωμα τείνει να έχει χαμηλότερη αγωγιμότητα εξαιτίας της αλληλεπίδρασης των φωνονίων με το υπόστρωμα. Χαρακτηριστικά, το γραφένιο σε υπόστρωμα πυριτίας εμφανίζει αγωγιμότητα της τάξεως των 600 W/mK, η οποία είναι σαφώς μικρότερη, ωστόσο εξακολουθεί να είναι υψηλότερη άλλων υλικών όπως ο χαλκός. [15] Η θερμική αγωγιμότητα μπορεί να επηρεαστεί από παράγοντες, όπως ατέλειες στο γραφένιο, επιμολύνσεις και ισοτοπικό doping και υπολείμματα από την διαδικασία σύνθεσης, καθώς όλα τα παραπάνω οδηγούν σε σκέδαση των φωνονίων (phonon scattering) ή τοπικοποίηση (localization). [1]

1.3.3 Μηχανικές ιδιότητες

Οι μηχανικές ιδιότητες του γραφενίου μπορούν να προσδιοριστούν μέσω νανοχάραξης (nanoindentation) χρησιμοποιώντας μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων AFM. Το μονοστρωματικό γραφένιο χωρίς ατέλειες (defects) εμφανίζει την μεγαλύτερη αντοχή σε εφελκυσμό ανάμεσα στα διάφορα υλικά, η οποία ανέρχεται στα 130 GPa, ενώ παρουσιάζει και εξαιρετικά μεγάλο μέτρο ελαστικότητας 1TPa. Σημειώνεται πως η αντοχή σε θραύση είναι κατά 200 φορές μεγαλύτερη του ατσαλιού. [1] Οι μηχανικές ιδιότητες επηρεάζονται από μία πληθώρα παραγόντων, όπως οι ατέλειες και τα χαρακτηριστικά των εξωτερικών ορίων ή των ορίων των κόκκων του γραφενίου.[15] Δεδομένα και αριθμητικοί υπολογισμοί και προσομοιώσεις υποδεικνύουν πως η ελαστική συμπεριφορά του γραφενίου είναι μη γραμμική και η σχέση τάσης παραμόρφωσης είναι της μορφής:

$$\sigma = E\varepsilon + D\varepsilon^2 \quad (1)$$

Όπου E το μέτρο ελαστικότητας (μέτρο Young) και D το μέτρο ελαστικότητας τρίτης τάξης, το οποίο είναι συνήθως αρνητικό. [17]

1.3.4 Οπτικές ιδιότητες

Το γραφένιο απορροφά το 2,3% του προσπίπτοντος λευκού φωτός. Η αδιαφάνεια αυτή (opacity) καθορίζεται αποκλειστικά από την σταθερά $\alpha=e^2/\hbar c \sim 1/137$ (fine structure constant), η οποία σχετίζεται με τη σύζευξη του φωτός και των σχετικιστικών ηλεκτρονίων. Η αδιαφάνεια αυξάνεται με τον αριθμό των στοιβάδων γραφενίου, καθώς με κάθε επιμέρους στοιβάδα αυξάνεται κατά 2,3%. Η αδιαφάνεια είναι ίση με $(1-T)\sim\pi\alpha$, όπου T η διαπερατότητα του γραφενίου. Η διαπερατότητα δίνεται από την σχέση $T \equiv (1 + 2\pi G/c)^{-2} = (1 + \frac{1}{2}\pi\alpha)^{-2}$ και η ανακλαστικότητα από την σχέση $R \equiv \frac{1}{4}\pi^2\alpha^2 T$. Η σταθερά G αντιστοιχεί στην δυναμική αγωγιμότητα για φερμιόνια Dirac και προκύπτει πως είναι καθολική και σταθερή με τιμή $e^2/4\hbar$, οπότε υποδεικνύεται πως και η διαπερατότητα και η ανακλαστικότητα του γραφενίου είναι καθολικές. Πειραματικά επιβεβαιώνεται πως η αδιαφάνεια του είναι $(2,3 \pm 0,1)\%$, προσδιορίζεται πως έχει αμελητέα ανακλαστικότητα, μικρότερη του 0,1% και υπολογίζεται πως η τιμή του G προσεγγίζει ικανοποιητικά την θεωρητική, όπου $G=(1,01 \pm 0,04) e^2/4\hbar$. [18]

1.4 Μέθοδοι σύνθεσης

Η σύνθεση του γραφενίου παίζει καθοριστικό ρόλο στην ικανότητα του να χρησιμοποιηθεί ευρέως στην βιομηχανία ή σε τεχνολογικές εφαρμογές. Η σύνθεση του μπορεί να γίνει είτε με πρώτη ύλη τον γραφίτη, είτε χρησιμοποιώντας πρόδρομες ενώσεις. Γενικά, οι μέθοδοι σύνθεσης χωρίζονται σε «bottom up», όπου ξεκινώντας από άτομα και μόρια πραγματοποιείται ο σχηματισμός νανοδομών, και «top down», όπου υλικά τρισδιάστατα και μεγάλου μεγέθους μειώνονται στην νανοκλίμακα.[1] Παρακάτω θα αναλυθούν ορισμένες από τις κύριες μεθόδους.

1.4.1 Μικρομηχανική αποφλοίωση (micromechanical cleavage)

Η μικρομηχανική αποφλοίωση ονομάζεται εναλλακτικά και μέθοδος κολλητικής ταινίας (scotch tape method). Αποτελεί την μέθοδο που επέτρεψε την ανακάλυψη του γραφενίου το 2004 και ξεχωρίζει για την απλότητα της καθώς δεν απαιτεί ιδιαίτερο εξοπλισμό. Περιλαμβάνει την τοποθέτηση νιφάδων γραφίτη ανάμεσα σε δύο κομμάτια κολλητικής ταινίας και την αποκόλληση τους κατ'επανάληψη, έως ότου ληφθεί γραφένιο με τον επιθυμητό αριθμό στοιβάδων. Η μεταφορά του γραφενίου σε υπόστρωμα έχει ιδιαίτερη σημασία. Οι Geim και Novoselov, που πέτυχαν την απομόνωση γραφενίου χρησιμοποιώντας την μέθοδο σε πυρολυτικό γραφίτη με έντονο προσανατολισμό, μετέφεραν το γραφένιο σε υπόστρωμα οξειδωμένου πυριτίου, διαλύοντας την ταινία σε ακετόνη και εμβαπτίζοντας το υπόστρωμα στο διάλυμα. [5] Εναλλακτικά, μπορεί να επιτευχθεί πιέζοντας απλώς την ταινία σε κατάλληλο καθαρισμένο υπόστρωμα. Αυτό, βέβαια, προμηνύει την ανάγκη απομάκρυνσης υπολειμμάτων κόλλας. Κάτι τέτοιο είναι εφικτό με έψηση σε περιβάλλον υδρογόνου αργού ή θέρμανση Joule στους περίπου 500°C. [14] Πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η ευκολία και το χαμηλό κόστος που την διακρίνουν, καθώς και η ικανότητα της για παραγωγή γραφενίου υψηλής ποιότητας. Την ίδια στιγμή, όμως, εμφανίζει προβλήματα κατά την ανακλιμάκωση (upscaling) σε κλίμακα μαζικής παραγωγής. [1] [19]



Σχήμα 9. Μέθοδος scotch tape [19]

1.4.2 Αποφλοίωση υγρής φάσης (Liquid-phase exfoliation)

Η μέθοδος έγκειται στην διασπορά του γραφίτη σε κατάλληλο διαλύτη και την επιβολή είτε υπερήχων, είτε διατμητικών τάσεων. Βασίζεται στην υπέρβαση των δυνάμεων van der Waals που συγκρατούν τις επιμέρους στοιβάδες του γραφίτη, οπότε απαιτείται η χρήση υγρού μέσου με παραπλήσια επιφανειακή ενέργεια με αυτή του γραφενίου. Η αποφλοίωση πραγματοποιείται λόγω της δημιουργίας κενών και φυσαλίδων στο υγρό εξαιτίας διακυμάνσεων πίεσης, οι οποίες επιδρούν στον γραφίτη.[1] Διαλύτες κατάλληλοι για αυτή την χρήση είναι μεταξύ άλλων οι N-methylpyrrolidone (NMP), N,N-dimethylformamide (DMF), N,N-Dimethylacetamide (DMA), c-butyrolactone (GBL), 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone (DMEU) κ.α. [1], [14], [15] Η μέθοδος αυτή μπορεί να δώσει SLG έως FLG υψηλής ποιότητας, μπορεί να κλιμακωθεί εύκολα, καθώς είναι σχετικά απλή και οικονομική, και λειτουργεί σε χαμηλές θερμοκρασίες. Από την άλλη, ωστόσο, αρκετοί από τους χρησιμοποιούμενους διαλύτες είναι τοξικοί ή ακριβοί. [1]

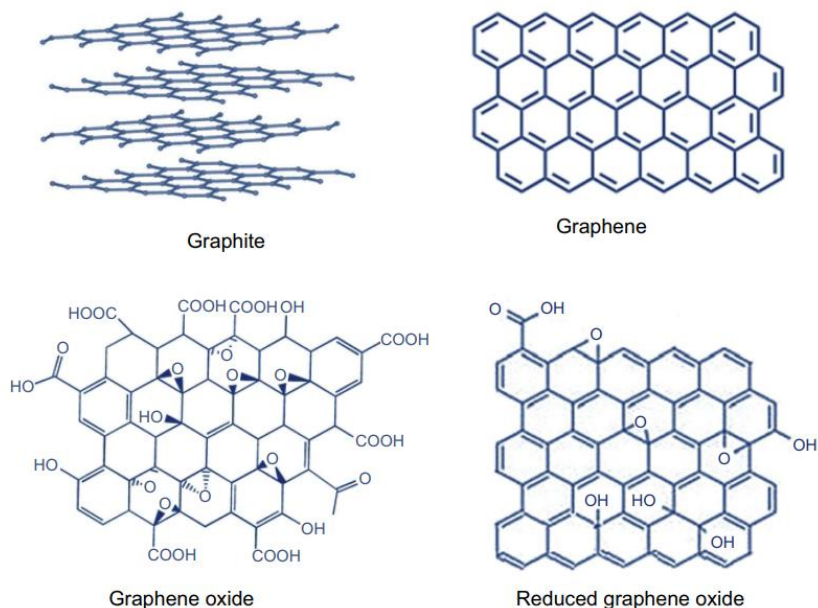
1.4.3 Ηλεκτροχημική αποφλοίωση γραφίτη (Electrochemical exfoliation of graphite)

Η μέθοδος πραγματοποιείται μέσω ηλεκτροχημείας, δηλαδή διεργασιών οξειδωσης και αναγωγής, ώστε να επιτευχθεί η παρεμβολή ενώσεων μεταξύ των στοιβάδων γραφίτη και η δημιουργία ενώσεων παρεμβολής γραφίτη (graphite intercalate compounds). Για αυτό το σκοπό χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο γραφίτη σε συνδυασμό με ένα ηλεκτρόδιο, συνήθως πλατίνας, που εμβαπτίζονται σε κατάλληλο υδατικό ή οργανικό διαλύτη. Εν συνεχεία επιβάλλεται τάση, ώστε να οξειδωθεί το ηλεκτρόδιο γραφίτη με στόχο την παρεμβολή ανιόντων (π.χ. SO_4^{2-} , OH^- , Cl^-) στις στοιβάδες του. [1] Πιθανοί ηλεκτρολύτες μπορεί να είναι οι $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, H_2SO_4 , MgSO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , NaNO_3 , NaClO_4 , H_3PO_4 , NH_4Cl , HClO_4 και KOH , με τις θεικές ενώσεις να εμφανίζουν καλύτερη απόδοση. [20] Η μέθοδος αυτή διακατέχεται από μία σειρά προτερημάτων, όπως η φιλικότητα στο περιβάλλον, η υψηλή απόδοση και ταχύτητα, το σχετικά χαμηλό κόστος και η δυνατότητα να δώσει γραφένιο με καλές ηλεκτρονικές ιδιότητες. Ωστόσο, απαιτείται προσοχή στην μορφή του χρησιμοποιούμενου ηλεκτροδίου, καθώς η αποφλοίωση μπορεί να πραγματοποιηθεί στο κυρίως σώμα του, όχι μόνο στην επιφάνεια, πράγμα που οδηγεί στην λήψη παχέων στοιβάδων γραφίτη. Συνεπώς, απαιτείται ο περιορισμός της επιφάνειας που εκτίθεται στον ηλεκτρολύτη.[1]

1.4.4 Σύνθεση μέσω του οξειδίου του γραφίτη (Graphene via graphite oxide)

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην παρεμβολή οξειδωτικού στις στοιβάδες γραφίτη και εισαγωγή χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου στην επιφάνεια του στοιβάδων, προς σχηματισμό οξειδίου του γραφίτη (graphite oxide). Κατόπιν επεξεργασίας με υπερήχους σε νερό είναι εφικτός ο διαχωρισμός των στοιβάδων του οξειδίου του γραφίτη. Προϊόν αυτού είναι φύλλα οξειδίου του γραφενίου (graphene oxide ή GO). Η

επικρατέστερη μέθοδος για την σύνθεση οξειδίου του γραφίτη είναι η μέθοδος Hummers. [1] Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την επεξεργασία του γραφίτη με άνυδρο μείγμα θεικού οξέος, νιτρικού νατρίου και υπερμαγγανικού καλίου. [21] Το οξείδιο του γραφενίου έχει παρόμοια εξαγωνική δομή, ωστόσο παρατηρούνται και χαρακτηριστικές ομάδες του οξυγόνου, όπως υδροξυλομάδες (-OH), αλκοξυομάδες (C-O-C), καρβοξυλομάδες (-COOH) ή καρβονυλομάδες (C=O). [22] Τα μονοστρωματικά φύλλα GO από μόνα τους εμφανίζουν ενδιαφέρουσες εφαρμογές, ωστόσο μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρόδρομη ένωση για την σύνθεση γραφενίου ή ενώσεων που εμφανίζουν χαρακτηριστικές ιδιότητες του γραφενίου. Συγκεκριμένα, είναι δυνατή η αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου με επεξεργασία με υδραζίνη (που είναι εξαιρετικά τοξική), πλάσμα υδρογόνου ή αποξυγόνωση του σε αλκαλικές συνθήκες,[14] με θερμική κατεργασία σε υψηλή θερμοκρασία και με επεξεργασία σε μικροκύματα.[1] Προϊόν της αναγωγής είναι το ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου (reduced graphene oxide ή rGO), το οποίο διαθέτει την εξαγωνική δομή του γραφενίου, όμως εμπεριέχει άτομα άνθρακα με υβριδισμό sp^3 . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να εμφανίζει διαφοροποίηση στις ιδιότητες.[14] Η μέθοδος αυτή χαρακτηρίζεται από χαμηλό κόστος, δυνατότητα ανακλιμάκωσης και υψηλή απόδοση, όμως η ευρεία χρήση της απαιτεί την εύρεση ενός τρόπου οξείδωσης του γραφίτη περισσότερο ασφαλούς για το περιβάλλον. Εκτός από την αρχική μέθοδο Hummers, ανά τα χρόνια έχουν προταθεί τροποποιήσεις της μεθόδου. Χαρακτηριστική είναι η βελτιωμένη μέθοδος Hummers (improved Hummers method), η οποία υποκαθιστά το νιτρικό νάτριο(π.χ. με φωσφορικό οξύ) και αυξάνει την ποσότητα του υπερμαγγανικού καλίου, εξαλείφοντας έτσι τοξικά προϊόντα(NO_x κ.α.). [22]



Σχήμα 10. Δομή γραφίτη, γραφενίου, GO και rGO [23]

1.4.5 Σύνθεση με μηχανική άλεση γραφίτη (mechanical milling)

Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την άλεση γραφίτη διεσπαρμένου σε υγρό μέσο (π.χ. νερό) σε μύλο με σφαίρες προς σχηματισμό γραφενίου μερικών στρωμάτων (FLG). Η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερα οικονομική και απλή, ωστόσο χαρακτηρίζεται από μία σειρά αποτρεπτικών μειονεκτημάτων, όπως οι μεγάλες ενεργειακές απαιτήσεις, οι εκτεταμένοι χρόνοι επεξεργασίας, η χαμηλή απόδοση και η υψηλή συγκέντρωση ατελειών στο τελικό προϊόν.[1]

1.4.6 Επιταξιακή ανάπτυξη (epitaxial growth)

Η επιταξιακή ανάπτυξη του γραφενίου ήρθε στην επιφάνεια με την μελέτη της θερμικής αποσύνθεσης καρβιδίων και συγκεκριμένα του καρβιδίου του πυριτίου (SiC). Κατά την ανόπτηση του σε υψηλή θερμοκρασία (>1300°C [14]), τα άτομα του πυριτίου εξαχνώνονται και εκροφώνται και η περίσσεια ελεύθερων ατόμων άνθρακα ενώνονται προς σχηματισμό γραφενίου μερικών στρωμάτων (FLG). Η θέρμανση μπορεί να γίνει είτε με δέσμη ηλεκτρονίων, είτε με αντίσταση χωρίς καμία ιδιαίτερη επίδραση, ωστόσο συνίσταται η θέρμανση σε υπερ-υψηλό κενό για την αποφυγή επιμολύνσεων. Υπολογίζεται πως για τον σχηματισμό μίας στοιβάδας γραφενίου απαιτούνται περί τις 3 διπλοστοιβάδες SiC. Η ανάπτυξη επιτυγχάνεται σε δύο επίπεδα του SiC, στο (0 0 0 1) (silicon-terminated) και το (0 0 0 -1) (carbon-terminated), με το δεύτερο να θεωρείται πως δίνει κακής ποιότητας φύλλα, εξαιτίας της αδυναμίας ακριβούς ελέγχου του πάχους του δείγματος. [24] Ο σχηματισμός γραφενίου σχετίζεται άμεσα με τη δομή της επιφάνειας του SiC, με τους συνηθέστερα χρησιμοποιούμενους τύπους να είναι οι 4H-SiC και 6H-SiC. [25] Η μέθοδος αυτή έχει διευρυνθεί και έχουν αναζητηθεί και άλλα καρβίδια που να επιτελούν επιταξιακή σύνθεση γραφενίου. Τέτοια καρβίδια είναι αυτά του τιτανίου και του ταντάλιου, με το πρώτο να δίνει αποτελεσματικά μονοστρωματικούς κρυσταλλίτες και το δεύτερο μονοστρωματικές νανο-λωρίδες. [14]

1.4.7 Οργανική σύνθεση (organic synthesis)

Κατά τη μέθοδο αυτή πραγματοποιούνται αντιδράσεις και σύζευξη πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων προς το σχηματισμό δομών που ομοιάζουν με αυτή του γραφενίου. Τέτοιες ενώσεις είναι οι coronene, ovalene, hexabenzocoronene. Η μέθοδος αυτή είναι ακόμα σε πρώιμο στάδιο και δεν επιδεικνύει εκτενές ερευνητικό υπόβαθρο, ωστόσο είναι πολλά υποσχόμενη για την εμπορική αξιοποίηση του γραφενίου, λόγω της βαθιάς γνώσης της οργανικής χημείας και την απαίτηση απλούστερων διατάξεων.[26]

1.4.8 Τομή νανοσωλήνων άνθρακα (Unzipping of CNTs)

Η μέθοδος βασίζεται στην διασπορά νανοσωλήνων άνθρακα και κυρίως πολλαπλών τοιχωμάτων (multiwall nanotubes) σε οξειδωτικό περιβάλλον, π.χ. θειικό οξύ παρουσία υπερμαγγανικού καλίου, με στόχο την διάρρηξη των νανοσωλήνων προς σχηματισμό νανολωρίδων γραφενιακών δομών. Λόγω του οξειδωτικού περιβάλλοντος, η δομή τους προσομοιάζει αυτή του οξειδίου του γραφενίου, οπότε απαιτείται ένα στάδιο αναγωγής. Είναι, επίσης, εφικτή η διάνοιξη νανοσωλήνων μονού τοιχώματος (single wall nanotubes), ωστόσο αυτό εμφανίζει μία επιπλέον δυσκολία στην ανάγκη απεμπλοκής των επιμέρους νανοσωλήνων. [27]

1.4.9 Χημική εναπόθεση ατμών (Chemical vapor deposition)

Η χημική εναπόθεση ατμών αποτελεί μία μέθοδο με μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον και θα αναλυθεί σε βάθος παρακάτω.

1.5 Μέθοδοι χαρακτηρισμού

1.5.1 Οπτική μικροσκοπία

Η παραδοσιακή οπτική μικροσκοπία προσφέρει τη δυνατότητα παρατήρησης του γραφενίου, η οποία μάλιστα συνδέεται με το παραδοσιακούς τρόπους απομόνωσης του και συγκεκριμένα την αποφλοίωση του και την εναπόθεση του σε υπόστρωμα οξειδωμένου πυριτίου. Για πάχος SiO_2 περί τα 300 nm, ακόμα και μία στοιβάδα γραφενίου δίνει αρκετή αντίθεση, ώστε να μπορεί να παρατηρηθεί από το ανθρώπινο μάτι. Η αντίθεση αυτή εμφανίζει ευαισθησία με μεταβολή του πάχους, καθώς μία μικρή μεταβολή της τάξεως του 5% μπορεί να την υποβαθμίσει σημαντικά.[28] Εναλλακτικές της πυριτίας έχουν έρθει στην επιφάνεια, όπου το γραφένιο είναι ορατό, όπως το Si_3N_4 πάχους 50 nm σε μπλε φως, το Al_2O_3 πάχους 72 nm επί υποστρώματος πυριτίου και το PMMA πάχους 90 nm σε λευκό φως. Η αντίθεση μπορεί να βελτιωθεί με την προσαρμογή του μήκους κύματος. Χαρακτηριστικά, βέλτιστη αντίθεση στην πυριτία παρατηρείται για μήκος κύματος 550nm.[14] Η χρήση της οπτικής μικροσκοπίας είναι επαρκής ουσιαστικά μόνο για την επιβεβαίωση της παρουσίας γραφενίου.

1.5.2 Μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (AFM)

Η μικροσκοπία AFM βασίζεται στη μέτρηση της δύναμης ανάμεσα στα άτομα της ακίδας του προβόλου του οργάνου και στα άτομα της επιφάνειας του δείγματος. Χρησιμοποιείται ευρέως σε συνθήκες περιβάλλοντος για το χαρακτηρισμό της επιφάνειας του γραφενίου και της ομοιομορφίας του πάχους τη στοιβάδας του. Η έντονη μεταβολή του σήματος, επίσης, μπορεί να διαχωρίσει το γραφένιο λίγων στρωμάτων (FLG) από στοιβάδες γραφίτη. [29] Επιπροσθέτως, το AFM προσφέρει την δυνατότητα της νανοχάραξης υλικών στην νανοκλίματα, που επιτρέπει τον προσδιορισμό των μηχανικών τους ιδιοτήτων.[17]

1.5.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διερχόμενης Δέσμης (TEM)

Η μικροσκοπία TEM αποτελεί μία χρήσιμη μέθοδο για τον χαρακτηρισμό αιωρούμενου γραφενίου (suspended graphene), ικανή να φέρει στην επιφάνεια λεπτομέρειες ακόμη και σε ατομική κλίμακα. [14] Η μικροσκοπία TEM βασίζεται στη βολή ακτίνας ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, που διαπερνά το δείγμα (πάχους <50 nm) και επιτρέπει την χαρτογράφηση του επιπέδου του δείγματος μέσω ενός σετ ηλεκτρομαγνητικών φακών. Στην περίπτωση του γραφενίου η ενέργεια της δέσμης πρέπει να είναι μικρότερη από 80 keV, ώστε να επιτευχθεί μικρότερος αριθμός ατελειών στο υλικό. [29]

1.5.4 Μικροσκοπία ARPES (Angle-resolved photoemission spectroscopy)

Η μικροσκοπία ARPES βασίζεται στην βολή φωτονίων ενέργειας 10-300 eV με σκοπό την εξαγωγή φωτοηλεκτρονίων. Η ανάλυση των τελευταίων ως προς την ορμή και την ενέργεια επιτρέπει την δόμηση του διαγράμματος ζωνών. Συνεπώς, η μέθοδος στο γραφένιο μπορεί να δώσει πληροφορίες για την ηλεκτρονιακή δομή, όπως η σχετικιστική γραμμική διασπορά τύπου Dirac κοντά στο σημείο K της ζώνης Brillouin που αναφέρθηκε παραπάνω [14]

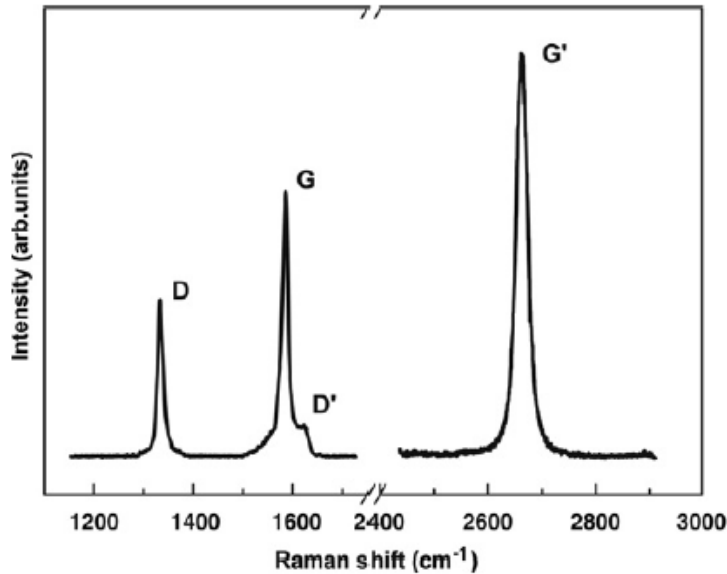
1.5.5 Σκέδαση Rayleigh

Η σκέδαση Rayleigh ή ελαστική σκέδαση αποτελεί τον κύριο τρόπο σκέδασης έναντι της ανελαστικής Raman, οπότε τα αντίστοιχα φωτόνια που σκεδάζονται είναι σαφώς περισσότερα από αυτά άλλων μεθόδων, όπως η φασματοσκοπία Raman. Η σκέδαση αυτή αξιοποιείται από μεθόδους, όπως η φασματοσκοπία υπερύθρου (IR, FT-IR κλπ). Η σκέδαση Rayleigh είναι μη καταστρεπτική και μπορεί να δώσει πληροφορίες για την απεικόνιση του γραφενίου, αλλά και για τον αριθμό των στοιβάδων του στην περίπτωση του FLG. Γενικά, οι μέθοδοι που εδράζονται στην ελαστική σκέδαση χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με την φασματοσκοπία Raman για την επίτευξη του προσδιορισμού της δομής του γραφενίου. [30]

1.5.6 Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman βασίζεται στην ανελαστική σκέδαση Raman. Αποτελεί κύρια μέθοδο χαρακτηρισμού του γραφενίου και κατ'επέκταση όλων των αλλοτροπικών μορφών άνθρακα με υβριδισμό sp^2 . Η μέθοδος δίνει πληροφορίες για τον αριθμό και τον προσανατολισμό των στοιβάδων του γραφενίου, για τον τύπο και την ποιότητα των άκρων του, καθώς και την παρουσία διαταραχών και ατελειών, όπως χαρακτηριστικές ομάδες, τάσεις και καταπόνηση, ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία. [10]

Ένα χαρακτηριστικό φάσμα Raman για μονοστρωματικό γραφένιο παρουσιάζεται παρακάτω:



Σχήμα 11. Φάσμα Raman για άκρο γραφενίου με laser ενέργειας διέγερσης 2,41eV[11]

Στο άνωθεν φάσμα παρατηρείται μία σειρά χαρακτηριστικών κορυφών. Η κορυφή G συνδέεται με τον διπλά εκφυλισμένο τρόπο δόνησης στο κέντρο της ζώνης Brillouin, που σχετίζεται με τους τρόπους iTO και LO και εμφανίζει συμμετρία E_{2g} . Η κορυφή αυτή ανακύπτει σε κυματάρημο περί τα 1582cm^{-1} , αποτελεί χαρακτηριστική κορυφή του γραφίτη και είναι η μόνη κορυφή που προέρχεται από σκέδαση Raman πρώτης τάξης (first order Raman scattering). Διακρίνονται άλλες δύο κορυφές, η D στα $\sim 1350\text{cm}^{-1}$ και η G' στα $\sim 2700\text{cm}^{-1}$. Επειδή η συχνότητα της G' προσεγγίζει το διπλάσιο αυτής της κορυφής D, είθισται να αποκαλείται και 2D στην βιβλιογραφία. Και οι δύο κορυφές οφείλονται σε διεργασίες δεύτερης τάξης, με την κορυφή D να συνδέεται με έναν τρόπο δόνησης iTO και μία ατέλεια, ενώ η G' με δύο τρόπους iTO . Συνεπώς, η κορυφή D εμφανίζεται λόγω της παρουσίας ατελειών στο κρυσταλλικό πλέγμα του γραφενίου. Η κορυφή D' οφείλεται σε μία ενδο-κοιλαδική διεργασία διπλού συντονισμού (intra-valley double resonance process) που συνδέει δύο σημεία εντός του ίδιου κύκλου περί το σημείο K ή K' (βλέπε σχήμα 7). [11]

Οι άνωθεν κορυφές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον χαρακτηρισμό δείγματος γραφενίου. Συγκεκριμένα:

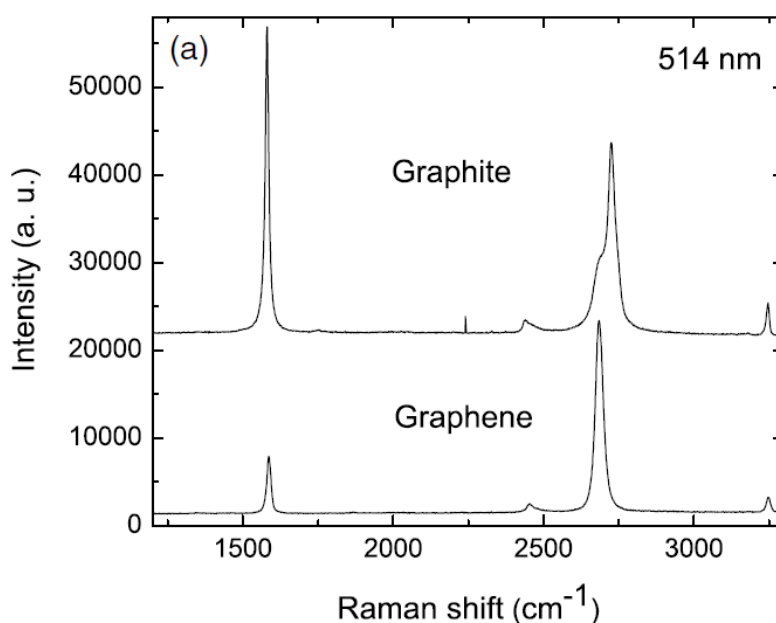
1.5.6.1 Άκρα (edges)

Η φασματοσκοπία μπορεί να δώσει πληροφορίες σχετικά με τον τύπο των άκρων του γραφενίου και συγκεκριμένα να διαχωρίσει ανάμεσα σε armchair και zig zag. Τα άκρα μπορούν να θεωρηθούν ως εκτεταμένες ατέλειες, καθώς διαταράσσουν την συμμετρία του πλέγματος. Αυτό υποδεικνύει την εμφάνιση των κορυφών D και D'. [10] Προκύπτει πως η ένταση της κορυφής D' είναι ανεξάρτητη της μορφής των άκρων, ωστόσο, η ένταση της κορυφής D διαφοροποιείται σημαντικά μεταξύ των δύο τύπων. Με βάση την ηλεκτρονική δομή του γραφενίου, προκύπτει πως μόνον άκρα τύπου armchair αναμένεται να δώσουν κορυφή D. Περαιτέρω έρευνα έχει αναδείξει πως για άκρα με

κλίση $n \times 30^\circ$, όπου $n=1,2,3$, η ένταση της κορυφής D ενός εκ των άκρων είναι πιο έντονη από τα άλλα. Γενικά, όμως, η διάκριση των άκρων με βάση την κορυφή D δεν είναι πάντα ευδιάκριτη, όπως στην περίπτωση που τα άκρα δεν είναι τέλεια όπως στις περιπτώσεις zig zag και armchair. [11]

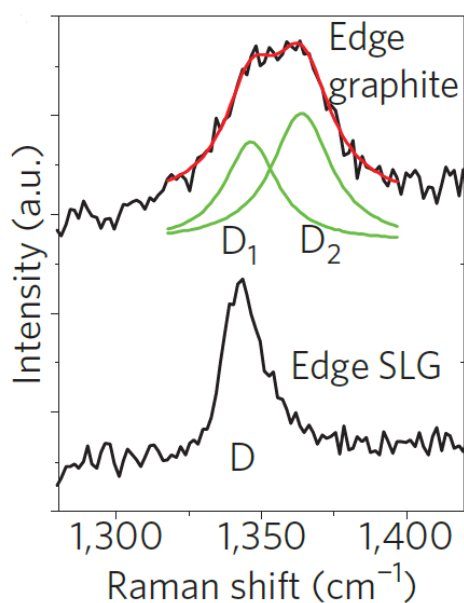
1.5.6.2 Αριθμός και σχετικός προσανατολισμός στοιβάδων

Στην περίπτωση του μονοστρωματικού γραφενίου δίχως αταξίες πλέγματος, αναμένεται η λήψη δύο οξειών κορυφών G και G' (ή 2D), με την δεύτερη να έχει σαφώς μεγαλύτερη ένταση. Μία σύγκριση ανάμεσα σε ένα τέτοιο φάσμα και στο φάσμα γραφίτη φαίνεται παρακάτω στο σχήμα 12:



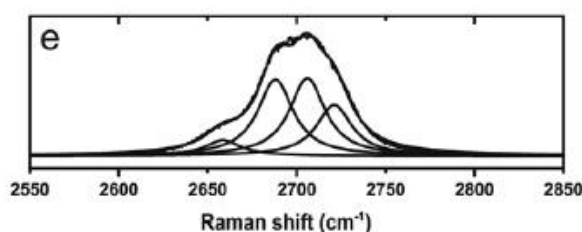
Σχήμα 12. Σύγκριση φάσματος Raman γραφενίου(κάτω) και γραφίτη(πάνω) για ακτινοβολία διέγερσης 514nm[31]

Η αύξηση των στοιβάδων οδηγεί σε σημαντική μεταβολή των κορυφών D και 2D. Παρακάτω φαίνεται η μεταβολή της κορυφής D ανάμεσα σε ένα μονοστρωματικό φύλλο γραφενίου και του γραφίτη:

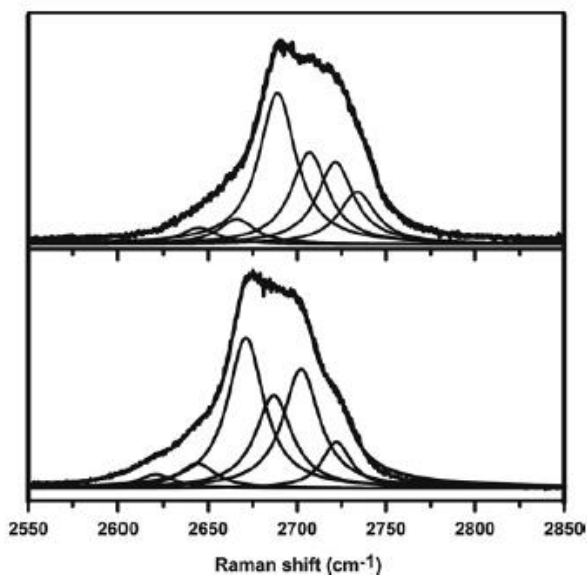


Σχήμα 13. Μεταβολή κορυφής D σε φάσματα Raman άκρων γραφίτη και SLG[10]

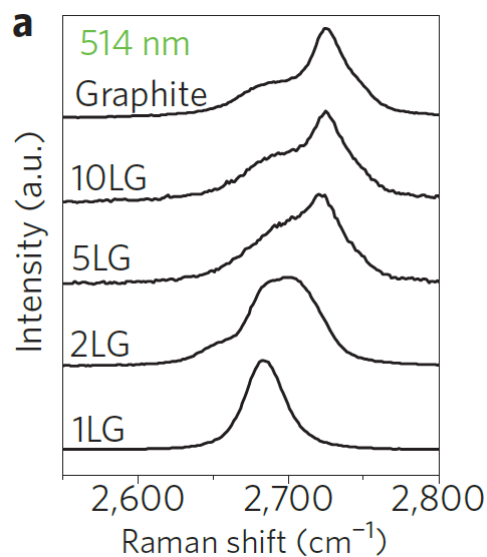
Παρατηρείται μία σαφή διεύρυνση της κορυφής και μία μετατόπιση σε υψηλότερο κυματάρθμο. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει η μελέτη της μεταβολής της κορυφής 2D για τον προσδιορισμό του αριθμού των στοιβάδων του υπό ανάλυση δείγματος γραφενίου. Το SLG εμφανίζει, ιδανικά, μία οξεία κορυφή μορφής Lorentzian περίπου στα 2700 cm^{-1} , το BLG λόγω της ηλεκτρονιακής δομής των στοιβάδων εμφανίζει 4 υποκορυφές, $2D_{1B}$, $2D_{1A}$, $2D_{2A}$, $2D_{2B}$, με τις $2D_{1A}$ και $2D_{2A}$ να είναι μεγαλύτερης έντασης. Από την άλλη, ο γραφίτης εμφανίζει δύο υποκορυφές $2D_1$ και $2D_2$ με υποτετραπλάσια και υποδιπλάσια ένταση, αντίστοιχα, σε σχέση με την κορυφή G. Διαπιστώνεται, επίσης, πως για περισσότερες από 5 στοιβάδες γραφενίου, η κορυφή δύσκολα διαφοροποιείται από εκείνη του γραφίτη.[10] Στην περίπτωση του γραφενίου τριών στρωμάτων απαιτούνται 6 υποκορυφές για την περιγραφή της κορυφής 2D.[11] Αυτές οι διαφοροποιήσεις φαίνονται στα σχήματα 14,15 και 16 που ακολουθούν:



Σχήμα 14. Φάσμα Raman BLG [11]

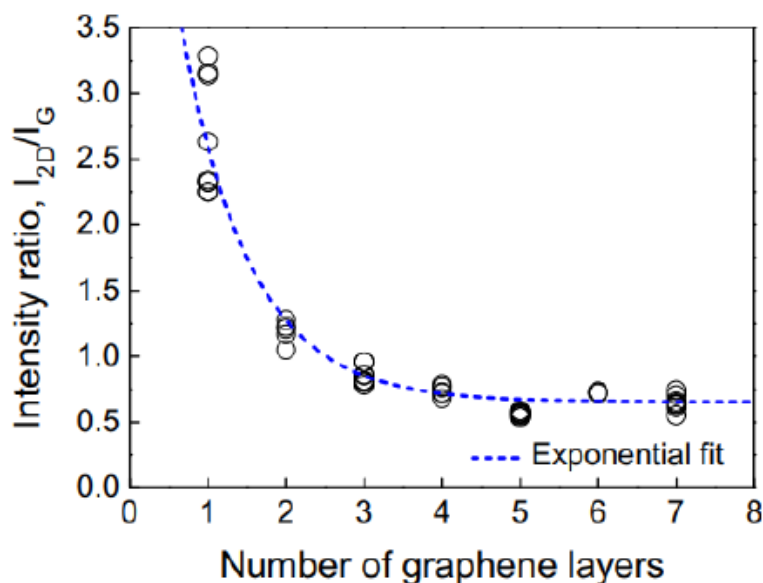


Σχήμα 15. Κορυφή 2D γραφενίου 3 στρωμάτων [11]



Σχήμα 16. Μεταβολή κορυφής 2D με την αύξηση των στοιβάδων γραφενίου[10]

Η παρατήρηση μία ιδανικής κορυφής 2D είναι απαραίτητη συνθήκη για τον χαρακτηρισμό του SLG, αλλά όχι και απαραίτητα ικανή, καθώς μία μοναδική κορυφή μπορεί να παρατηρηθεί και σε περιπτώσεις FLG, όπου τα επιμέρους στρώματα είναι συστραμμένα μεταξύ τους, ή και γραφίτη. Για παράδειγμα στο στροβιλοστρωματικό γραφίτη εμφανίζεται μία κορυφή 2D, που όμως είναι μετατοπισμένη κατά $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ και παρουσιάζει πλήρες πλάτος στο μισό μέγιστο (FWHM) διπλάσιο από ότι στο SLG. [10] Ο αριθμός των στοιβάδων είναι εφικτό να προσδιοριστεί μέσω του λόγου των εντάσεων των κορυφών 2D προς G. Αυτή η εξάρτηση φαίνεται στο σχήμα 17:



Σχήμα 17. Συσχέτιση λόγου I_{2D}/I_G με αριθμό στοιβάδων[32]

1.5.6.3 Αταξία

Ο προσδιορισμός του αριθμού και της μορφής των ατελειών στο γραφένιο μπορεί να γίνει βάσει των κορυφών G και D του φάσματος Raman του γραφενίου. Η φασματοσκοπία Raman ορατού φωτός είναι σαφώς πιο ευαίσθητη ως προς τον sp^2 υβριδισμό και μπορεί μόνο εμμέσως να δώσει πληροφορίες για την παρουσία sp^3 υβριδισμού. Οι Ferrari και Robertson συνιστούν ένα μοντέλο 3 σταδίων για την περιγραφή αταξιών στα υλικά του άνθρακα και κατ'έκταση του γραφενίου. Η μορφή του φάσματος Raman βασίζεται σε διαταραχές των δεσμών, την ομαδοποίηση φάσης sp^2 και την παρουσία αλυσίδων και δακτυλίων με υβριδισμό sp^2 και γενικότερα την αναλογία sp^2/sp^3 .

Τα στάδια αυτά που αξιοποιούνται για την κατάταξη των υλικών άνθρακα είναι τα κάτωθι:

- 1) Γραφίτης έως νανοκρυσταλλικός γραφίτης
- 2) Νανοκρυσταλλικός γραφίτης έως άμορφος άνθρακας χαμηλής περιεκτικότητας σε sp^3
- 3) άμορφος άνθρακας χαμηλής περιεκτικότητας σε sp^3 έως άμορφος άνθρακας υψηλής περιεκτικότητας σε sp^3

Τα στάδια τα οποία αφορούν το γραφένιο είναι τα δύο πρώτα. Το πρώτο στάδιο χαρακτηρίζεται από μετατόπιση της κορυφής G (από τα 1581cm^{-1} στα 1600cm^{-1}), από εμφάνιση της κορυφής D και αύξηση του λόγου εντάσεων $I(D)/I(G)$ και απουσία διασποράς στην G. Η αύξηση του λόγου εντάσεων γίνεται βάσει της σχέσεως Tuinstra-Koenig και συγκεκριμένα:

$$\frac{I(D)}{I(G)} = \frac{C(\lambda)}{L_a} \quad (2)$$

Όπου η σταθερά C εξαρτάται από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας διέγερσης (για $\lambda=515.5 \text{ nm}$ $C \sim 44 \text{ \AA}$) και L_a το μέγεθος των κρυσταλλιτών. Η μετατόπιση της κορυφής οφείλεται πρακτικά στην εμφάνιση κορυφής D', η οποία για μικρούς κόκκους συνδυάζεται με την κορυφή G. Η εξίσωση Tuinstra-Koenig θεωρεί ομοιόμορφη μετατροπή του γραφίτη σε νανοκρυσταλλικό. Σε περίπτωση που κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει, το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών υπολογίζεται ως εξής[33]:

$$\frac{1}{L_{a,eff}} = \sum_i^N X_i \frac{1}{L_{ai}} \quad (3)$$

Για αύξηση της συγκέντρωσης των ατελειών, η εξίσωση (2) αναμένεται να μην είναι κατάλληλη, καθώς με αύξηση της αταξίας, οι ομάδες sp^2 συρρικνώνονται και παραμορφώνονται μέχρις ρήξης των δακτυλίων. Η κορυφή G συνδέεται με τις αλληλεπιδράσεις των ατόμων άνθρακα με sp^2 υβριδισμό, συνεπώς, αναμένεται η ένταση της κορυφής να είναι σε συνάρτηση με την συγκέντρωση των ατελειών και η ρήξη των εξαγωνικών δομών του γραφενίου αναμένεται να οδηγήσει σε μείωση της έντασης της D ως προς την ένταση της G. Αυτό οδηγεί σε κατάρριψη της εξίσωσης Tuinstra-Koenig. [10]

Το δεύτερο στάδιο χαρακτηρίζεται από μετατόπιση της κορυφής G από τα 1600 στα 1510 cm^{-1} , από ραγδαία μείωση του λόγου εντάσεων των κορυφών D προς G, που τείνει στο 0, από την κατάρριψη της σχέσης Tuinstra-Koenig και αύξηση της διασποράς της κορυφής G. Παράλληλα, με εξαίρεση μία μικρή κορυφή για υψηλούς κυματάριθμους ($2400\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$), οι κορυφές που συνδέονται με διεργασίες Raman δεύτερης τάξης (D και 2D) απουσιάζουν. Το άνωθεν στάδιο συνδέεται με την εισαγωγή διαταραχών στις στοιβάδες του γραφίτη. Το τέλος του σταδίου αντιστοιχεί σε άμορφο άνθρακα sp^2 υβριδισμού με πλήρως διαταραγμένο πλέγμα ή/και την παρουσία ατόμων άνθρακα με υβριδισμό sp^3 (το πολύ 20%). Η αύξηση της συγκέντρωσης των διαταραχών και η προκύπτουσα μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών οδηγούν σε ελάττωση της έντασης της κορυφής D, την ώρα που η κορυφή G διατηρεί την ένταση της. Αυτό οδηγεί στην δραματική ελάττωση του λόγου εντάσεων που προαναφέρθηκε. Επιπροσθέτως, η εισαγωγή ατελειών και διαταραχών που επηρεάζουν τις γωνίες και τις δονήσεις των δεσμών, αλλά και η παρουσία υβριδισμού sp^3 , επιδρούν στην πυκνότητα δονητικών καταστάσεων (vibrational density of states ή VDOS), που αποκλίνει από εκείνη του γραφίτη. Ο λόγος των εντάσεων των κορυφών D και G φαίνεται να ακολουθεί την σχέση:

$$\frac{I(D)}{I(G)} = C'(\lambda)L_a^2 \quad (4)$$

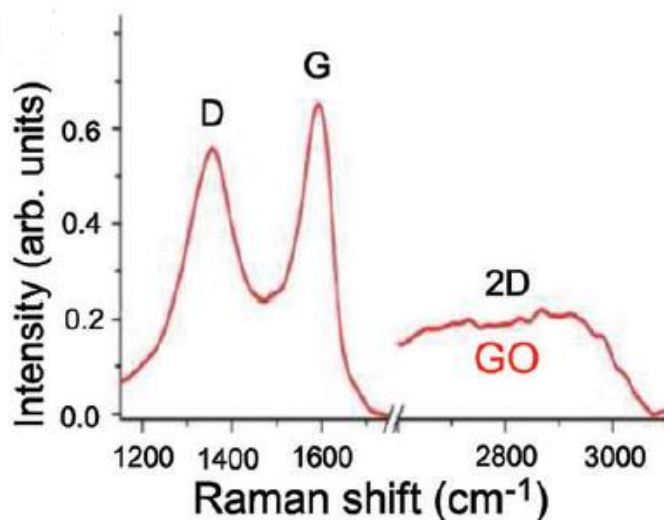
Όπου η σταθερά C' για μήκος κύματος περί τα 514 nm λαμβάνει την τιμή 0,0055.[33]

1.5.6.4 Συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας

Όπως αναφέρεται στο κεφάλαιο 1.3.2, η ευαισθησία της κορυφής G στη θερμοκρασία επιτρέπει τον προσδιορισμό της θερμικής αγωγιμότητας δείγματος γραφενίου.

Για την πληρέστερη κατανόηση των προκύπτοντων φασμάτων Raman είναι ωφέλιμη η μελέτη των αντίστοιχων φασμάτων κάποιων παραγώγων του γραφενίου. Χαρακτηριστικά:

Οξείδιο του γραφενίου



Σχήμα 18. Φάσμα Raman GO [34]

Στο φάσμα Raman διακρίνονται οι κορυφές 2D και G που συνδέονται με τη δομή του γραφενίου και τους δεσμούς των ατόμων άνθρακα με υβριδισμό sp^2 . Διαπιστώνεται, βέβαια, αυξημένη ένταση για την κορυφή D και κατ'επέκταση αυξημένος λόγος $I(D)/I(G)$, γεγονός που υποδεικνύει την αυξημένη συγκέντρωση ατελειών και διαταραχών στο πλέγμα. Σημαντικό μέρος αυτών των διαταραχών αποδίδεται στην οξείδωση που έχει λάβει μέρος, οπότε αναμένεται η παρουσία ατελειών που παραπέμπουν σε υβριδισμό sp^3 . Τα παραπάνω αιτιολογούν και την ραγδαία ελάττωση της έντασης της κορυφής 2D που παρατηρείται, καθώς η κορυφή αυτή είναι περισσότερο ευαίσθητη σε ατέλειες. Τέλος, παρατηρείται διάνοιξη της κορυφής G, που συνδέεται και με την εμφάνιση κορυφής D', η οποία συγχωνεύεται με την G. [34]

1.6 Εφαρμογές

Καταλυτικός παράγοντας στην ανάπτυξη ερευνητικού ενδιαφέροντος για το γραφένιο αποτελούν οι εφαρμογές του.

Το γραφένιο παρουσιάζει σαφές ενδιαφέρον στο τομέα της ηλεκτρονικής, καθώς οι ηλεκτρονικές του ιδιότητες (αυξημένη κινητικότητα φορέων, band gap) το καθιστούν πιθανό να χρησιμοποιηθεί ως ημιαγωγός σε ενσωματωμένα κυκλώματα, σε τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (FET), σε πυκνωτές και αισθητήρες. Μπορεί ακόμη να χρησιμοποιηθεί στην δημιουργία των λεγόμενων barristor γραφενίου, συσκευών τριόδων ελεγχόμενης πύλης με φράγμα Schottky, ικανών να παρουσιάζουν λόγο on/off της τάξεως του 10^5 . [15] Βρίσκει εφαρμογή, ωστόσο, και σε μία σειρά πιο εξειδικευμένων εφαρμογών, όπως η χρήση του ως άνοδος σε μπαταρίες ιόντων λιθίου, υπερπυκνωτές κ.α..[35], [36]

Στο πεδίο της οπτικής και της οπτοηλεκτρονικής, το γραφένιο εμφανίζει ενδιαφέρον στην παραγωγή διαφανών ηλεκτροδίων ικανά να χρησιμοποιηθούν σε φωτοβολταϊκά κελιά, σε οθόνες αφής προς αντικατάσταση του ITO (indium tin oxide) και σε φωτοανιχνευτές μεταξύ άλλων. [14], [15]

Εξαιτίας των μηχανικών του ιδιοτήτων, το γραφένιο εμφανίζει ενδιαφέρον στην ανάπτυξη ανιχνευτών πίεσης και resonators, ενώ δύναται να δώσει ίνες αυξημένης αντοχής σε εφελκυσμό, μέσα από την θερμική ανόπτηση ινών οξειδίου του γραφενίου. [15]

2. Κράματα και διαμεταλλικές ενώσεις (Alloys and intermetallic compounds)

Ως διαμεταλλική ένωση (intermetallic compound ή IMC) ορίζεται η ένωση που αποτελείται από δύο ή περισσότερα μέταλλα και έχει κρυσταλλική δομή διαφορετική από αυτή των μετάλλων που την απαρτίζουν ενώ τα άτομα στο κρυσταλλικό της πλέγμα είναι τουλάχιστον μερικώς διατεταγμένα (at least partially ordered). [37] Οι διαμεταλλικές ενώσεις, οι οποίες έχουν σαφή στοιχειομετρία και δομή, διαχωρίζονται από μία άλλη μεγάλη κατηγορία υλικών, τα κράματα. Τα κράματα αποτελούν τυχαίο μίγμα μετάλλων ή στοιχείων, όπου έστω ένα από αυτά είναι μέταλλο, και που λαμβάνει την κρυσταλλική δομή ενός εκ των υλικών. Τα κράματα εμφανίζουν χαμηλότερη αρνητική ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού. Αυτό οδηγεί σε ελάττωση της θερμικής ευστάθειας τους και κατ'επέκταση στην εκδήλωση διαχωρισμού φάσεων. Η εγγενής τάξη των IMCs συνδέεται άμεσα με τις ιδιαίτερες ιδιότητες τους, που τα διαχωρίζουν από τα κράματα. [38],[39] Βασικό εργαλείο στην κατανόηση και την μελέτη των κραμάτων και των διαμεταλλικών ενώσεων είναι η ανάπτυξη και η μελέτη των διαγραμμάτων φάσεων.[40]

Οι ενώσεις αυτές προσελκύουν ενδιαφέρον στον τομέα της ετερογενούς κατάλυσης. Σε αντίθεση με τα κράματα, η κανονικότητα που διέπει την δομή των IMCs συνεπάγεται την ομοιομορφία της κατανομής των ενεργών κέντρων. [41] Η δομή των κραμάτων και των διαμεταλλικών, τόσο η κρυσταλλική, όσο και η ηλεκτρονιακή, παίζει σημαντικό ρόλο στην χρήση τους στο τομέα της κατάλυσης, καθώς οδηγούν στην εμφάνιση χημικού δυναμικού σε στοιχεία που δεν εμφανίζουν σε άλλες ενώσεις. Η εκδήλωση του δυναμικού συνδέεται άρρηκτα με την μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ των επιμέρους συστατικών, λόγω της διαφοράς ηλεκτροαρνητικότητας. Για παράδειγμα, το παλλάδιο που συναντάται ως στοιχειακό Pd^0 και στην οξειδωμένη μορφή $\text{Pd}^{2+}\text{O}^{2-}$, μπορεί να φορτισθεί αρνητικά εάν συνδυαστεί με ένα πιο ηλεκτροθετικό μέταλλο, όπως το Ga. Οι παραπάνω ενώσεις στην κατάλυση μπορούν να χρησιμοποιηθούν αυτούσιες, όπου απαιτείται χαρακτηρισμός τους πριν και μετά την μελέτη των καταλυτικών ιδιοτήτων τους, ως πρόδρομες ενώσεις που αποδομούνται σε καταλυτικά ενεργές ενώσεις στις συνθήκες μελέτης ή, τέλος, να σχηματίζονται κατά την διάρκεια και τις συνθήκες της αντίδρασης. Γενικότερα, σε σχέση με τα κράματα, οι διαμεταλλικές ενώσεις διατρέχονται από τρεις βασικές διαφορές στον τομέα της κατάλυσης [42]–[44] :

- Αυξημένη σταθερότητα λόγω των δεσμών
- Ιδιαίτερο συνδυασμό ηλεκτρονιακής και κρυσταλλικής δομής, όπως προαναφέρθηκε
- Ευρεία γκάμα χημικών δυναμικών των εμπλεκόμενων μετάλλων (μετάπτωσης ή μη)

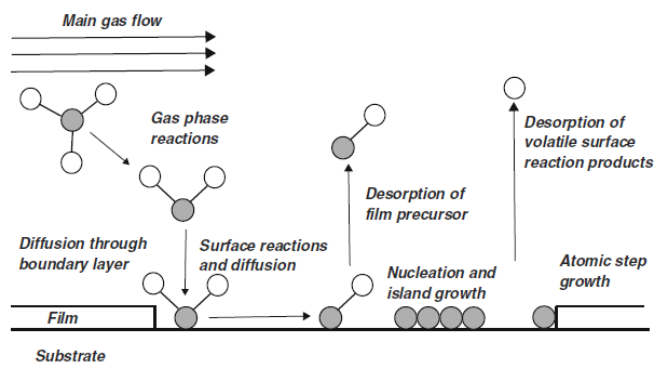
3. Χημική εναπόθεση ατμών (Chemical vapor deposition)

3.1 Γενικά

Ο όρος χημική εναπόθεση ατμών (chemical vapor deposition ή CVD) εμφανίζεται πρώτη φορά το 1960 στο συμπόσιο της ECS (Electrochemical Society) στο Χιούστον των ΗΠΑ. Για την εισαγωγή του όρου οφείλεται ο J.M. Blocher, ο οποίος διαχώρισε την σύνθεση λεπτών υμενίων μέσω χημικών διεργασιών από αυτή μέσω φυσικών. Ο ίδιος θεωρείται ως «πατέρας» της σύγχρονης CVD εμπλουτίζοντας την γνώση γύρω από τους παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία σύνθεσης, τις ιδιότητες και τη δομή των υμενίων. Η ιστορία του, ωστόσο, έχει ρίζες δεκαετίες νωρίτερα, στις εργασίες των Sawyer και Man περί τα τέλη του 19^{ου} αιώνα. Οι παραπάνω βασίστηκαν σε διεργασίες χημικής εναπόθεσης για την σύνθεση κόνεως άνθρακα για χρήση ως χρωστική και την επικάλυψη νημάτων για χρήση σε λάμπες, με σκοπό την βελτίωση της διάρκειας ζωής τους. [45], [46]

3.1.1 Αρχές λειτουργίας

Η χημική εναπόθεση ατμών αναφέρεται στο σύνολο των μεθόδων, όπου αναπτύσσεται στερεό (υπό μορφή φιλμ) μέσω αντιδράσεων πρώτων υλών που βρίσκονται στην αέρια φάση. Η ανάπτυξη του στερεού βασίζεται στην συμπύκνωση και αντίδραση των μορίων αερίου (συνήθως πίεσης $> \sim 0,1 \text{ Pa}$) στην επιφάνεια ενός υποστρώματος. [47] Η χημεία της CVD διαχέεται από μία πολυπλοκότητα, καθώς μπορεί να περιλαμβάνει τόσο αντιδράσεις στην επιφάνεια του υποστρώματος, όσο και στην αέρια φάση. Το αντιδρών μίγμα εισέρχεται στον αντιδραστήρα υπό συνθήκες εξαναγκασμένης ροής και απαρτίζεται από την επιθυμητή πρόδρομη ένωση, ένα φέρον αέριο ή/και κάποιο ακόμη αντιδρών αέριο. Το φέρον αέριο μεταφέρει την πρόδρομη ένωση στην περιοχή της αντίδρασης, όπου αυτή είτε διασπάται ή αντιδρά με κάποιο άλλο αντιδρών αέριο απευθείας στην αέρια φάση, είτε προσροφάται στην επιφάνεια του υποστρώματος και στην συνέχεια αντιδρά ή διασπάται. Σε αυτές τις περιπτώσεις λαμβάνουν χώρα ομογενείς και ετερογενείς αντιδράσεις αντίστοιχα. [48] Το σύνολο των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε μία διεργασία CVD παρουσιάζονται παρακάτω:



Σχήμα 19. Σύνολο αντιδράσεων στην χημική εναπόθεση ατμών [46]

Στις περισσότερες διεργασίες CVD οι πρόδρομες ενώσεις συμμετέχουν σε αντιδράσεις και στην αέρια φάση, οι οποίες ενδέχεται να εκδηλώνονται κατόπιν της προσφοράς θερμότητας ή από κάποια πηγή ενέργειας και δίνουν πιο δραστικές ενώσεις. Η ρευστομηχανική του αέριου μίγματος οδηγεί στην δημιουργία ενός οριακού στρώματος επί του υποστρώματος. Σε αυτό το στρώμα, καθώς και την επιφάνεια του υποστρώματος, λαμβάνουν μέρος οι σημαντικότερες αντιδράσεις. Η ανάπτυξη του στερεού, λοιπόν, απαιτεί την διάχυση αντιδρώντων μέσω του οριακού στρώματος προς την επιφάνεια, όπου λαμβάνουν μέρος αντιδράσεις και φαινόμενα διάχυσης. Αποτέλεσμα αυτών είναι ο σχηματισμός λεπτού υμενίου (φιλμ). Από τις αντιδράσεις προκύπτουν τόσο παραπροϊόντα, όσο και περίσσεια αντιδρώντων, τα οποία εκροφώνται διαμέσου του οριακού στρώματος και παρασέρνονται από την ροή του αέριου μίγματος στην έξοδο του αντιδραστήρα. [46] Στην έξοδο εντοπίζονται παγίδες και scrubbers για την διαχείριση των αέριων αποβλήτων. [49]

Η ανάπτυξη του φιλμ περιλαμβάνει δύο σημαντικά στάδια, την πυρηνοποίηση και την ανάπτυξη του. Κατά την πυρηνοποίηση, τα αντιδρώντα που διαχέονται στην επιφάνεια προσαρμόζονται θερμικά (thermal accommodation) και στη συνέχεια, είτε εξατμίζονται εκ νέου, είτε διαχέονται στην επιφάνεια. Αποτέλεσμα της διάχυσης είναι η δημιουργία μετασταθών πυρήνων και στη συνέχεια σταθερών συμπλεγμάτων. Η εκδήλωση των τελευταίων αποδίδεται σε περιοχές του υποστρώματος με χαμηλή ελεύθερη ενέργεια (ατέλειες, όρια κόκκων).

Η ανάπτυξη του φιλμ εκδηλώνεται με τρεις κύριους τρόπους[49]–[51]:

- Σε στρώσεις (Layer by layer) ή Prank-van der Merve: Αφορά τις περιπτώσεις όπου η συνάφεια των ατόμων του υμενίου με το υπόστρωμα είναι μεγαλύτερη από ότι μεταξύ τους. Η ανάπτυξη είναι διδιάστατη και κάθε επιμέρους στρώμα αναπτύσσεται αφού ολοκληρωθεί η ανάπτυξη του προηγούμενου.
- Σε νησίδες (island growth) ή Vollmer- Weber: Αφορά τις περιπτώσεις όπου η συνάφεια των ατόμων μεταξύ τους είναι μεγαλύτερη, οπότε αναπτύσσονται τρισδιάστατες νησίδες
- Σε στρώσεις και νησίδες ή Stranski-Krastanov: Ενδιάμεση περίπτωση των δύο άνωθεν τρόπων. Μετά την ανάπτυξη μίας πλήρους στρώσης, παρατηρείται ανάπτυξη τρισδιάστατων νησίδων .

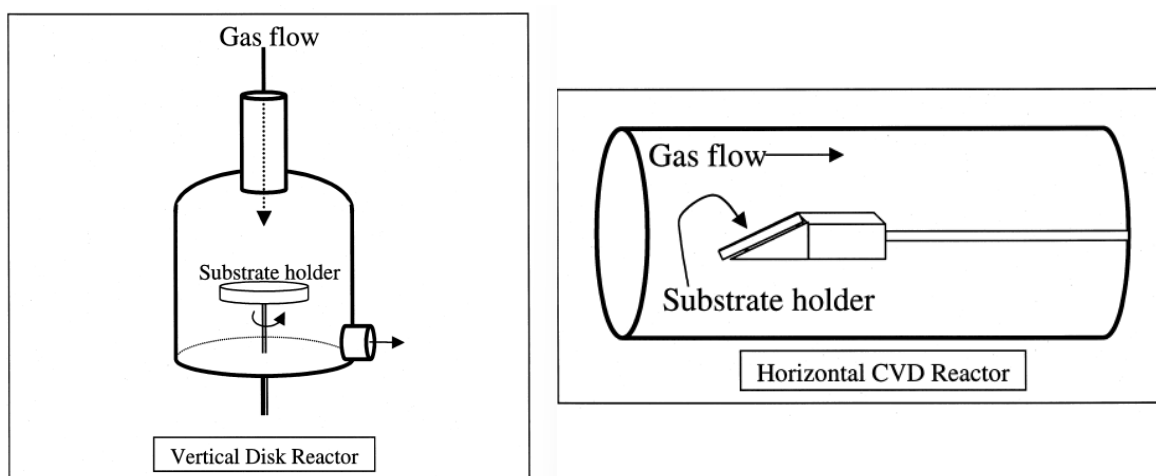
3.1.2 Αντιδραστήρες CVD

Ο σχεδιασμός των αντιδραστήρων έγκειται στην ικανότητα ελέγχου των διαφόρων παραμέτρων του φιλμ που αναπτύσσεται. Κατά τον σχεδιασμό πρέπει να ληφθούν υπ' όψη οι συνθήκες λειτουργίας. Συνήθως, η χημική εναπόθεση ατμών λαμβάνει χώρα, είτε σε ατμοσφαιρική πίεση, είτε σε ελαττωμένη πίεση. Προκύπτει, συνεπώς, μία κατάταξη των μεθόδων σε CVD ατμοσφαιρικής πίεσης (atmospheric pressure CVD ή APCVD) και CVD χαμηλής πίεσης (low pressure CVD ή LPCVD), η οποία επιδρά στην επιλογή αντιδραστήρα.

Μία διάταξη CVD αποτελείται από τα κάτωθι μέρη:

- Σύστημα πολλαπλών αερίων που επιτρέπει τον έλεγχο της ροής των επιμέρους αερίων.
- Εξατμιστής ή σύστημα παροχής αερίου για τη διοχέτευση της πρόδρομης ένωσης σε αέρια κατάσταση
- Σύστημα διανομής αερίων στον θάλαμο της αντίδρασης για την ρύθμιση της αναλογίας των επιμέρους αερίων
- Πηγή ενέργειας
- Σύστημα επεξεργασίας των απαερίων στην έξοδο της διάταξης

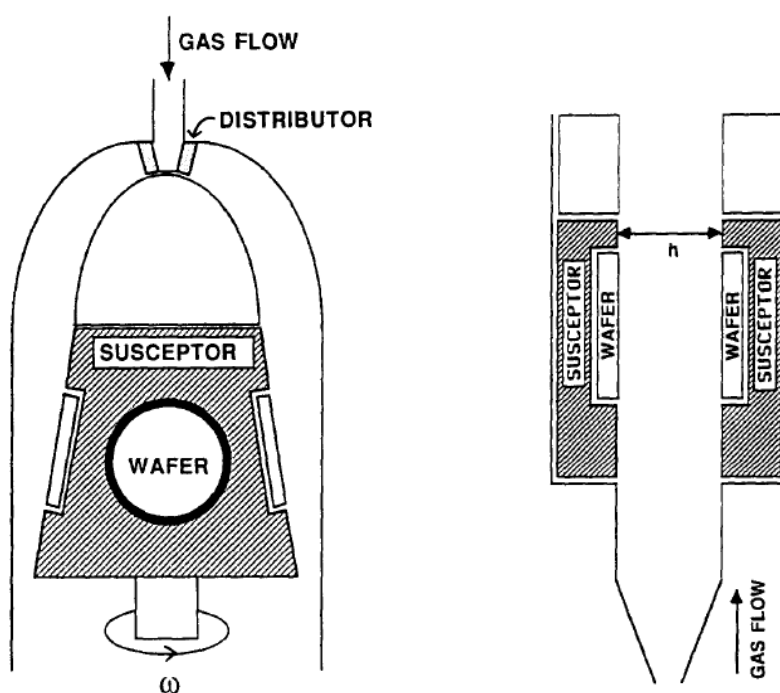
Οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται κατατάσσονται σε σχέση με την κατεύθυνση της ροής ως προς το υπόστρωμα σε οριζόντιους και κατακόρυφους. [49]



Σχήμα 20. Τύποι αντιδραστήρων CVD [49]

Για την επίτευξη ομοιομορφίας στα φιλμ είναι εφικτή η περιστροφή του υποστρώματος κατά την εναπόθεση, ενώ υπάρχουν και αντιδραστήρες πολλαπλών υποστρωμάτων για βιομηχανικές εφαρμογές. [49] Οι οριζόντιοι αντιδραστήρες είναι οι πλέον δημοφιλέστεροι στην έρευνα, αλλά και στην παραγωγή. Εν προκειμένω, οι φορείς του υποστρώματος είναι στο κάτω μέρος της διάταξης, με λίγες εξαιρέσεις όπου αυτός βρίσκεται στο πάνω μέρος. Ενδέχεται, ακόμη, το απέναντι τοίχωμα του φορέα να ψύχεται, ώστε να επιτυγχάνεται ομοιόμορφο θερμοκρασιακό προφίλ. [52]

Δύο ακόμη, λιγότερο κοινοί τύποι αντιδραστήρων είναι οι αντιδραστήρες barrel και οι αντιδραστήρες καμινάδας (chimney reactors). Αυτοί βρίσκουν εφαρμογή σε περιπτώσεις πολλαπλών υποστρωμάτων. Στους πρώτους, το αέριο μίγμα διοχετεύεται στον θάλαμο του αντιδραστήρα, όπου τα υποστρώματα στερεωμένα στον φορέα περιστρέφονται σε χαμηλές γωνιακές ταχύτητες για βελτιστοποίηση της ομοιομορφίας των φιλμ. Στους δεύτερους, ρεύμα αερίου διοχετεύεται από κάτω και διαστέλλεται μέσω διαχυτήρα (diffuser) και θερμαίνεται από κωνικό φορέα, πάνω στον οποίο βρίσκονται τα υποστρώματα. [53]



Σχήμα 21. Αντιδραστήρες Barrel και Καμινάδας[53]

3.1.3 Παραλλαγές CVD

Μία βασική κατηγοριοποίηση των μεθόδων χημικής εναπόθεσης ατμών, όπως προαναφέρθηκε, είναι ως προς την πίεση. Η LPCVD προσφέρει αυξημένη ομοιομορφία ως προς το πάχος και την σύσταση των φιλμ, σε μεγάλο βαθμό εξαιτίας της αύξησης του ρυθμού διάχυσης στο οριακό στρώμα, με αποτέλεσμα ο ρυθμός εναπόθεσης να καθορίζεται από τις επιφανειακές αντιδράσεις. Στα πλαίσια των εφαρμογών μεγάλης κλίμακας, η LPCVD εμφανίζει καλύτερη κάλυψη οπών και εγχοπών στο υπόστρωμα (step coverage), δίνοντας όμως ελαττωμένους ρυθμούς εναποθέσεως. [49]

Συναντώνται, βέβαια, και παραλλαγές στην συμβατική CVD με σκοπό την προσαρμογή της σε συγκεκριμένες εφαρμογές. Κάποιες από αυτές παρατίθενται στην συνέχεια:

3.1.3.1 Θερμική CVD

Στην θερμική CVD, η ενέργεια που απαιτείται για την ενεργοποίηση των αντιδράσεων παρέχεται μέσω την προσφοράς θερμότητας. Οι υψηλές θερμοκρασίες προτιμώνται στην χημική εναπόθεση ατμών, καθώς εκτός από την ενεργοποίηση αντιδράσεων που σε χαμηλότερες θερμοκρασίες είναι θερμοδυναμικά αδύνατες, συνδέονται με αύξηση του ρυθμού απόθεσης και την βελτίωση της πυκνότητας και της κρυσταλλικότητας των φιλμ. Απαιτείται προσοχή, ωστόσο, καθώς η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί στην δημιουργία τάσεων και ευνοεί την διάχυση στοιχείων από το υπόστρωμα στα φιλμ. [49] Η θέρμανση μπορεί να γίνει είτε με θέρμανση των τοιχωμάτων του αντιδραστήρα (αντιδραστήρας θερμών τοιχωμάτων), είτε με θέρμανση μόνον του υποστρώματος και του φορέα του (αντιδραστήρας ψυχρών τοιχωμάτων). Η πρώτη περίπτωση ουσιαστικά αφορά την τοποθέτηση του σωλήνα όπου πραγματοποιείται η αντίδραση εντός φούρνου. Αυτό οδηγεί σε καλύτερο έλεγχο της θερμοκρασίας και πυροδοτεί μία σειρά αντιδράσεων στην αέρια φάση. Οι τελευταίες απαιτούν προσοχή, καθώς ενδέχεται να οδηγήσουν σε εναποθέσεις ακόμη και στον ίδιο τον σωλήνα της αντίδρασης, που εάν αποκολληθούν ενδέχεται να επιμολύνουν το υπόστρωμα. Στην δεύτερη περίπτωση, η θέρμανση γίνεται απευθείας και αποκλειστικά στο υπόστρωμα. Η μικρότερη θερμική μάζα σε αυτή την περίπτωση υποδεικνύει την ταχύτερη θέρμανση και ψύξη και το περιορισμό των αντιδράσεων μόνο σε αυτή την περιοχή. [48]

3.1.3.2 CVD υποβοηθούμενη από πλάσμα (*Plasma enhanced CVD ή PECVD*)

Η PECVD περιλαμβάνει την διέγερση του αερίου προς σχηματισμό πλάσματος. Η ενέργεια που απαιτείται μπορεί να προσφερθεί μέσω επιβολής τάσης υψηλής συχνότητας, παραδείγματος χάριν μικροκύματα ή ραδιοσυχνότητες. [49] Η PECVD αποτελεί πρακτικά υποκατηγορία της LPCVD, καθώς σε υψηλές πιέσεις είναι σαφώς δυσκολότερο να διατηρηθεί το πλάσμα. Ανελαστικές συγκρούσεις στο πλάσμα ανάμεσα σε ηλεκτρόνια και μόρια του αερίου οδηγούν στην δημιουργία δραστικότερων μορφών, χωρίς την ανάγκη αύξησης της θερμοκρασίας. Αυτό δίνει την δυνατότητα εναπόθεσης υμενίων σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, που εκτός από την εξοικονόμηση ενέργειας, επιτρέπουν την καταπολέμηση κάποιων από τα βασικά μειονεκτήματα της θερμικής CVD. [53]

3.1.3.3 CVD με λέιζερ (*Laser-induced CVD ή LCVD*)

Η μέθοδος επιτυγχάνεται είτε με πυρολυτική, είτε με φωτολυτική αποδόμηση των μορίων των αερίων. Στην πυρολυτική CVD το υπόστρωμα θερμαίνεται μέσω λέιζερ που δεν απορροφάται από τα μόρια της αέριας φάσης. Στην φωτολυτική LCVD χρησιμοποιείται υπεριώδες ή υπέρυθρο λέιζερ για την ηλεκτρονική ή δονητική διέγερση των ατόμων του αερίου. [49]

3.1.3.4 Φωτοϋποβοηθούμενη CVD

Η μέθοδος περιλαμβάνει την χρήση υπεριώδους φωτός για την αποσύνθεση των προδρόμων ενώσεων σε χαμηλές πιέσεις (0,3-1 torr). Η φωτόλυση μπορεί να γίνει είτε άμεσα, είτε έμμεσα με την χρήση ατμού υδραργύρου που απορροφά την UV ακτινοβολία και μεταβιβάζει την ενέργεια στα αντιδρώντα αέρια. [49]

3.1.3.5 Μεταλλο-οργανική CVD (*MOCVD*)

Η μέθοδος βασίζεται στην βελτίωση της πτητικότητας μετάλλων, μέσω της ένωσης τους σε οργανικά σύμπλοκα.[46] Οι οργανομεταλλικές ενώσεις χρησιμοποιούνται ως πρόδρομες για την εναπόθεση σε θερμαινόμενο υπόστρωμα υπό κενό. Βασικά πλεονεκτήματα της MOCVD είναι η δυνατότητα κάλυψης μεγαλύτερων επιφανειών και η πιο ομοιογενής εναπόθεση σε εφαρμογές τριών διαστάσεων, την ώρα που δίνει μεγαλύτερους ρυθμούς εναπόθεσης και δυνατότητες ευκολότερου ελέγχου της στοιχειομετρίας των φιλμ. Βασικό μειονέκτημα της είναι η πολυπλοκότητα που απορρέει από τις απαιτούμενες αντιδράσεις και την αστάθεια των προδρόμων ενώσεων. [54]

3.2 Σύνθεση γραφενίου με χημική εναπόθεση ατμών

3.2.1 Μηχανισμός ανάπτυξης

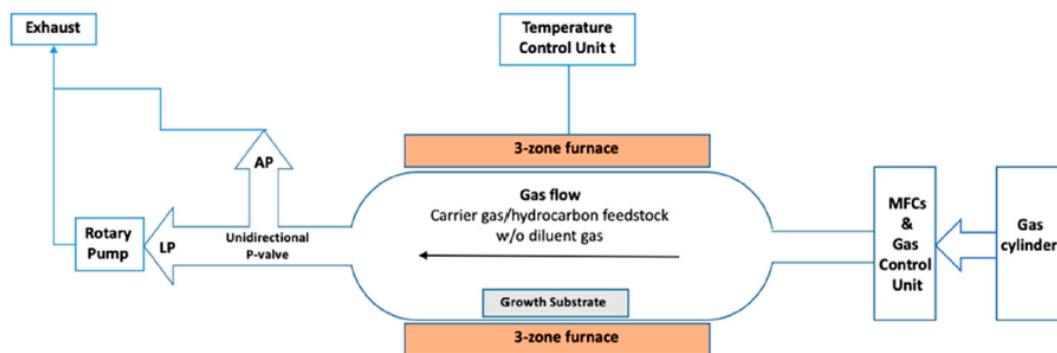
Η επίτευξη της ευρείας χρήσης του γραφενίου απαιτεί την εύρεση μία αξιόπιστης μεθόδου που μπορεί να καλύψει τις ανάγκες της βιομηχανίας. Η χημική εναπόθεση ατμών αποτελεί μία αξιόπιστη μέθοδο, η οποία έχει δυνατότητες ανακλιμάκωσης σε βιομηχανική κλίμακα. Βέβαια, το γραφένιο που λαμβάνεται από την CVD υστερεί σε ποιότητα σε σχέση με το γραφένιο που παράγεται από μεθόδους, όπως η αποφλοίωση γραφίτη, όμως η μέθοδος αυτή δεν μπορεί να παράξει γραφένιο σε μεγάλη κλίμακα. [55]

Η διαδικασία σύνθεσης γραφενίου ακολουθεί τα παρακάτω γενικά στάδια[55]:

- Θέρμανση: Το υπόστρωμα θερμαίνεται σε κατάλληλη ελεγχόμενη ατμόσφαιρα, καθώς και τα αέρια, κυρίως σε αντιδραστήρες θερμών τοιχωμάτων.
- Ανόπτηση: Το υπόστρωμα παραμένει στην θερμοκρασία αυτή. Στο στάδιο αυτό παρατηρείται η πρώτη χημική αντίδραση, που αφορά τον καθαρισμό της επιφάνειας του υποστρώματος. Η ανόπτηση έχει επίδραση και στην μορφολογία της επιφάνειας.
- Ανάπτυξη: Οι πρόδρομες ενώσεις εισέρχονται στο θάλαμο της αντίδρασης και η σύνθεση ξεκινάει στην επιφάνεια του υποστρώματος.
- Ψύξη: Το στάδιο περιλαμβάνει την ψύξη του αντιδραστήρα, συνήθως σε παρόμοια ατμόσφαιρα με τα στάδια της ανόπτησης και της ανάπτυξης. Η ψύξη συνεχίζεται μέχρι θερμοκρασίας κάτω των 200°C στις συνθήκες αυτές για να αποφευχθεί η οξειδωση του μη καλυμμένου υποστρώματος ή η δραστηριοποίηση του γραφενίου με χαρακτηριστικές ομάδες οξυγόνου.
- Σε περιπτώσεις ελαττωμένης πίεσης, απαιτείται η εισροή αδρανών αερίων στον αντιδραστήρα μέχρι ατμοσφαιρικής πίεσης.

3.2.2 Αντιδραστήρες

Η ανάπτυξη γραφενίου έχει επιτευχθεί σε οριζόντιες διατάξεις, τόσο θερμών όσο και ψυχρών τοιχωμάτων, αλλά και με CVD υποβοηθούμενη από πλάσμα. Η χημική εναπόθεση ατμών ψυχρών τοιχωμάτων προσφέρει ορισμένα προτερήματα, μεταξύ των οποίων είναι η μείωση του απαιτούμενου χρόνου απόθεσης, η ταχύτερη θέρμανση και ψύξη του υποστρώματος, που συνεπάγεται ταχύτερη σύνθεση γραφενίου, και η μείωση των αντιδράσεων στα τοιχώματα λόγω της ελαττωμένης θερμοκρασίας στο θάλαμο της αντίδρασης, η οποία οδηγεί σε μείωση των επιμολύνσεων στο δείγμα. Από την άλλη, η PECVD επιτρέπει την ελάττωση της θερμοκρασίας απόθεσης και παράλληλα την επίτευξη ταχύτερης απόθεσης, υψηλότερης εκλεκτικότητας και καλύτερου ελέγχου της νανοδομής του γραφενίου. Ενδιαφέρουσα είναι, ακόμη, η δυνατότητα εναπόθεσης γραφενίου σε διηλεκτρικά υποστρώματα. Παρόλα αυτά, η μέθοδος χημικής εναπόθεσης ατμών θερμών τοιχωμάτων παρουσιάζει ερευνητικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον, εξαιτίας της απλούστερης διάταξης που απαιτείται σε σχέση με άλλες μεθόδους, όπως το PECVD. [56]



Σχήμα 22. Διάταξη CVD θερμών τοιχωμάτων για την σύνθεση γραφενίου [56]

Η διάταξη απαιτεί την χρήση συστημάτων παροχής αερίων, ροόμετρα και κατάλληλο εξοπλισμό ανάμιξης των αερίων σε κατάλληλη αναλογία, ενώ για την θέρμανση του χώρου της αντίδρασης απαιτείται η χρήση θερμοστοιχείων στα τοιχώματα. Η εναπόθεση του γραφενίου είναι εφικτή τόσο υπό κενό, όσο και σε ατμοσφαιρική πίεση, οπότε απαιτείται η χρήση αντλίας κενού ή βαλβίδας εκτόνωσης αντίστοιχα. [56]

3.2.3 Πρόδρομες ενώσεις (Precursors)

Οι πρόδρομες ενώσεις, δηλαδή οι πηγές του άνθρακα μπορεί να είναι στέρεες, υγρές ή και σε αέρια φάση. Οι στερεές πρόδρομες πρέπει να προτοποθετούνται άμεσα στον χώρο της αντίδρασης, ενώ οι υγρές μπορούν να τροφοδοτηθούν στο θάλαμο μετά από εξάτμιση τους με διάφορους τρόπους, για παράδειγμα μέσω bubblers. [56] Οι στερεές πρόδρομες ενώσεις έχει παρατηρηθεί πως μπορούν να δώσουν γραφένιο υψηλής ποιότητας και μεγάλης επιφάνειας. Τέτοια στερεά είναι διάφορα πολυμερικά φιλμ, μεταξύ άλλων το πολυστυρένιο, που χαρακτηρίζεται από ασθενείς δεσμούς C-H και χαμηλότερη θερμοκρασία πυρόλυσης, και το PMMA, διάφορα μικρά μόρια, στερεά κατόπιν εξάχνωσης, ακόμη και βιομάζα, όπως έντομα και υπολείμματα τροφών καθώς και το πιο διαδεδομένο καρβίδιο του πυριτίου, SiC. Στην περίπτωση των υγρών προδρόμων χρησιμοποιούνται ενώσεις όπως το εξάνιο και το τολουόλιο, με το τελευταίο να δίνει συνεχές μονοστρωματικό γραφένιο σε LPCVD σε αρκετά χαμηλή θερμοκρασία (500-600°C). [55], [56] Η πιο συνήθης αέρια πρόδρομη ένωση είναι το μεθάνιο (CH₄). [56] Εξαιτίας των ισχυρών δεσμών C-H του μεθανίου, η πυρόλυση του λαμβάνει μέρος σε υψηλές θερμοκρασίες άνω των 1200°C. Η ελάττωση της θερμοκρασίας πυρόλυσης είναι εφικτή μέσω της αξιοποίησης καταλυτών. Χαρακτηριστική περίπτωση καταλυτών για αυτόν τον σκοπό είναι τα μέταλλα μετάπτωσης, όπως το νικέλιο, ο χαλκός, το κοβάλτιο και το ιρίδιο. [55] Παρά την απλότητα στην δομή του μεθανίου, η διαδικασία της θερμικής διάσπασης του δεν είναι πλήρως γνωστή, λόγω των πολλαπλών ενδιάμεσων σταδίων που περιλαμβάνει. [57] Άλλα αέρια που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι το αιθένιο και το αιθίνιο, τα οποία, ωστόσο, έχουν υψηλότερη ενέργεια αφυδρογόνωσης. Γενικά, η ενέργεια του δεσμού C-H των ενώσεων παίζει καθοριστικό ρόλο, μιας και συνδέεται με την θερμοκρασία

πυρόλυσης και την ενέργεια που απαιτείται για αυτήν.

Εκτός από την πηγή του άνθρακα, στην περίπτωση του μεθανίου, σημαντικό ρόλο παίζει η χρήση υδρογόνου, τόσο στο στάδιο της ανόπτησης, όσο και της ανάπτυξης του γραφενίου. Κατά την ανόπτηση, η παρουσία του υδρογόνου συμβάλλει στην κρυστάλλωση του μεταλλικού υποστρώματος και στον καθαρισμό του δια της αναγωγής του οξυγόνου, που βρίσκεται στην επιφάνεια του, λόγω της παρουσίας οξειδίων. Την ίδια ώρα, το υδρογόνο μπορεί να επιτελέσει τον ρόλο του αραιωτικού για τον χρησιμοποιούμενο υδρογονάνθρακα. Η παρουσία του και η αλληλεπίδραση με το υπόστρωμα επηρεάζουν την προσρόφηση του μεθανίου (χημειορόφηση), με τους κάτωθι τρόπους: [55]

- Συμβάλλει στην μετατροπή των ατόμων άνθρακα από υβριδισμό sp^3 σε sp^2
- Απενεργοποιεί ατέλειες και όρια κόκκων που μπορεί να δράσουν ως κέντρα πυρηνοποίησης
- Τόσο το μοριακό, όσο και το ατομικό υδρογόνο, διαχέονται στο υπόστρωμα (όταν αυτό έχει υψηλή διαλυτότητα σε υδρογόνο) και συναγωνίζεται το μεθάνιο κατά την αρχική φυσική ρόφηση
- Το ατομικό υδρογόνο δημιουργεί σημεία πρόσδεσης υδρογονανθράκων και ελεύθερων ριζών στην επιφάνεια, επιτρέποντας την αφυδρογόνωση τους

Η ποσότητα του υδρογόνου και κατ'επέκταση η αναλογία CH_4/H_2 έχει σημαντική επίδραση στην σύνθεση και τα χαρακτηριστικά του γραφενίου, ωστόσο αυτή διαφέρει σημαντικά ανάλογα με το υπόστρωμα που χρησιμοποιείται, ανάλογα δηλαδή με την διαλυτότητα και το συντελεστή διάχυσης του υδρογόνου σε αυτό. [56] Συνεπώς, η επιλογή υποστρώματος είναι κρίσιμη για την επίτευξη της επιθυμητής δομής, κρυσταλλικότητας και χαρακτηριστικών στο γραφένιο που θα συντεθεί.

3.2.4 Υποστρώματα (Substrates)

Όπως προαναφέρθηκε, τα υποστρώματα συμβάλλουν στην ελάττωση της ενέργειας που απαιτείται για την πυρόλυση των υδρογονανθράκων και παίζουν καθοριστικό ρόλο στις ιδιότητες του γραφενίου. Συνεπώς, η προσεκτική επιλογή υποστρώματος είναι επιτακτικής σημασίας. Τα καταλυτικά υποστρώματα μπορεί να είναι μία σειρά υλικών, με κυριότερα τα μέταλλα και μεταλλικά υλικά και συγκεκριμένα τα μέταλλα μετάπτωσης. [55] Τα σημαντικότερα μεταλλικά υποστρώματα είναι το νικέλιο και ο χαλκός.

Η πρώτη σύνθεση γραφενίου επετεύχθη σε νικέλιο, καθώς σε αυτό είχε ήδη παρατηρηθεί σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα.[58] Η βασική διαφορά στην σύνθεση αυτών των δύο είναι η μερική πίεση του αερίου της πρόδρομης ένωσης, με το γραφένιο να απαιτεί μικρότερη πίεση για την επίτευξη μικρότερου ρυθμού εναπόθεσης. Η σύνθεση γραφενίου μπορεί να πραγματοποιηθεί με την τροφοδοσία μεθανίου και υδρογόνου, τόσο υπό κενό (LPCVD), όσο και σε ατμοσφαιρική πίεση (APCVD). Με την χρήση της APCVD είναι απαραίτητη η τροφοδοσία του αντιδραστήρα με ρεύμα αδρανούς αερίου, όπως το αργό, για την απομάκρυνση του οξυγόνου, το οποίο μπορεί να επιφέρει οξείδωση του υποστρώματος. [57] Στις περισσότερες περιπτώσεις ο

ρυθμός της εναπόθεσης ελέγχεται από τον ρυθμό της αντίδρασης και όχι από τα φαινόμενα μεταφοράς και τον ρυθμό διάχυσης, εξαιτίας των χαμηλών πιέσεων που χρησιμοποιούνται. Βασικό κώλυμα στην χρήση του νικελίου, είναι πως ελαττώνει σημαντικά την ενέργεια πυρόλυσης και έτσι την ενέργεια σχηματισμού γραφενίου, με αποτέλεσμα να αυξάνεται έντονα ο ρυθμός εναπόθεσης. Αυτό επακολούθως δυσχεραίνει την ανάπτυξη ομοιόμορφου μονοστρωματικού γραφενίου, αφού καθιστά τον έλεγχο της διεργασίας δυσκολότερο. Εργαστηριακή μελέτη του γραφενίου που εναποτίθεται σε νικέλιο δείχνει πως αυτό δεν έχει ομοιόμορφη κατανομή πάχους. Παρουσιάζει περιοχές πολυστρωματικές, στις οποίες παρεμβάλλονται περιορισμένες μονοστρωματικές περιοχές. [57]

Σε αντίθεση με το νικέλιο, ο χαλκός δίνει φιλμ γραφενίου τα οποία στο μεγαλύτερο μέρος τους είναι μονοστρωματικά με σαφώς βελτιωμένη ομοιομορφία πάχους. Βέβαια, ο χαλκός αντιμετωπίζει το πρόβλημα, ότι είναι λιγότερο δραστικός, άρα και απαιτείται επιπλέον ενέργεια ενώ ταυτόχρονα απαιτείται προσοχή για αποφυγή οξειδωσης του μετάλλου. Η έντονη διαφορά στην ποιότητα του εναποτιθέμενου γραφενίου έγκειται στους διαφορετικούς μηχανισμούς ανάπτυξης στα δύο μέταλλα. Το νικέλιο χαρακτηρίζεται από αξιοσημείωτη διαλυτότητα του άνθρακα, οπότε η διαδικασία της σύνθεσης του γραφενίου βασίζεται στην διάλυση και την καθίζηση (dissolution and precipitation) των ατόμων άνθρακα. Εν αντιθέσει, ο χαλκός παρουσιάζει πρακτικά μηδενική διαλυτότητα, οπότε και η διεργασία της εναπόθεσης του γραφενίου είναι επιφανειακή. Αυτό προσδίδει στον χαλκό το πλεονέκτημα του καλύτερου ελέγχου της εναπόθεσης, αλλά και την δυνατότητα «αυτοπεριορισμού». Το τελευταίο οφείλεται στην δηλητηρίαση του καταλύτη, αφού η κάλυψη της επιφάνειας από την πρώτη στοιβάδα του γραφενίου καθιστά τα ενεργά κέντρα «απρόσιτα». Επειδή η πυρηνοποίηση στην επιφάνεια του γραφενίου είναι σαφώς δυσκολότερη, πρακτικά αμελητέα, με κατάλληλο έλεγχο των συνθηκών της αντίδρασης είναι εφικτή η σύνθεση μονοστρωματικού γραφενίου. [57]

Ο χαλκός και το νικέλιο δεν είναι τα μόνα μέταλλα που έχουν χρησιμοποιηθεί για την σύνθεση γραφενίου. Μέταλλα με χαμηλή διαλυτότητα άνθρακα που έχουν δώσει γραφένιο είναι το γερμάνιο (Ge), το μολυβδένιο (Mo), το ρουθίνιο (Ru), το ιρίδιο (Ir) και το ρήνιο (Re). [59]–[63] Μέταλλα με υψηλή διαλυτότητα σε άνθρακα είναι το κοβάλτιο (Co), η πλατίνα (Pt) και το παλλάδιο (Pd). [59] Σύνθεση γραφενίου έχει επιτευχθεί και σε βολφράμιο (W), το οποίο έχει μικρή, αλλά σημαντική διαλυτότητα άνθρακα. [64] Η ικανότητα του τελευταίου να σχηματίζει καρβίδια δίνει ένα μεγάλο περιθώριο σφάλματος για την επίτευξη σύνθεσης ομοιόμορφου μονοστρωματικού γραφενίου. [65]

Πέρα από τα μέταλλα μεταπτώσεως, ανάπτυξη γραφενίου μπορεί να πραγματοποιηθεί σε μεταλλικά κράματα, καθώς και σε διηλεκτρικά υποστρώματα, όπως τα BN, Al₂O₃, GaN, MgO, Si₃N₄ και SiO₂. Η ανάπτυξη γραφενίου απευθείας στα τελευταία παραμένει σε μεγάλο βαθμό δύσκολη, ωστόσο έχει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον, καθώς αυτά τα υποστρώματα χρησιμοποιούνται σε μεγάλο αριθμό τεχνολογικών εφαρμογών. [55]

Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται είναι τις περισσότερες φορές πολυκρυσταλλικά υλικά. Η παρουσία πολλαπλών κρυσταλλιτών με συχνά διαφορετικούς προσανατολισμούς, όρια κρυσταλλιτών και πιθανώς ατέλειες και επιμολύνσεις υποδεικνύει πως το γραφένιο που λαμβάνεται θα είναι και αυτό πολυκρυσταλλικό. [57] Η παρουσία κρυσταλλιτών υποβαθμίζει μία σειρά ιδιοτήτων του γραφενίου, όπως οι ηλεκτρονικές ιδιότητες, οπότε δεν είναι επιθυμητοί. [66]

Προκύπτει, λοιπόν, πως εκτός από το υλικό του υποστρώματος, προσοχή απαιτεί και η μορφολογία και η προετοιμασία του υποστρώματος. Επιθυμούνται υποστρώματα με μεγάλο μέγεθος κρυσταλλιτών. Σε αυτό συμβάλλει το στάδιο της ανόπτησης, που οδηγεί σε μεγέθυνση των κρυσταλλιτών. [55], [57] Επίσης, πολλές φορές παίζει ρόλο ο προσανατολισμός των κρυσταλλιτών. Χαρακτηριστικά, στην περίπτωση του χαλκού το επίπεδο (1 1 1) ευνοεί την ανάπτυξη γραφενίου υψηλότερης ποιότητας σε σχέση με το επίπεδο (1 0 0). [55] Τέλος, για την επίτευξη επαρκούς κάλυψης της επιφάνειας και ομοιόμορφης κατανομής του πάχους, πρέπει να ληφθεί υπ' όψη η τραχύτητα της επιφάνειας και να επεξεργαστεί κατάλληλα, τόσο για την αποφυγή ατελειών, όσο και για τον καθαρισμό της από ακαθαρσίες. [55]

3.2.5 Παράμετροι σύνθεσης

3.2.5.1 Πίεση

Γενικά, η ελάττωση της πίεσης (LPCVD) οδηγεί στον περιορισμό των ακαθαρσιών και του υπολειμματικού οξυγόνου στον αντιδραστήρα, οπότε και αναμένεται να συμβάλλει στην βελτίωση της καθαρότητας και της ποιότητας των στοιβάδων του γραφενίου. [55] Η μέθοδος APCVD συνδέεται με τη σύνθεση γραφενίου μερικών στρωμάτων, καθώς είναι εφικτή η πυρηνοποίηση νέων στρωμάτων πάνω στην πρώτη στοιβάδα εναπόθεσης, ή με φιλμ πλούσια σε ατέλειες. Αυτό μπορεί να αναστραφεί, είτε με αραίωση των προδρόμων ενώσεων με υδρογόνο, είτε με αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από τη θερμοκρασία τήξης των μετάλλου του υποστρώματος. Κατ'επέκταση προκύπτει, πως με έλεγχο της πίεσης είναι δυνατός ο έλεγχος των στοιβάδων που θα εναποτεθούν, με μονοστρωματικό γραφένιο να συντίθεται κυρίως σε χαμηλές πιέσεις. Η πίεση έχει αντίκτυπο, ακόμη, και στην διάταξη των στοιβάδων. Σε χαμηλές πιέσεις, για παράδειγμα, το few layer graphene που προκύπτει έχει διάταξη στροβιλοστρωματική, ενώ σε ατμοσφαιρική πίεση έχει διάταξη Bernal. [56] Τέλος, η πίεση επιδρά στο μέγεθος και την μορφολογία των περιοχών του αναπτυσσόμενου γραφενίου. Σε χαμηλές πιέσεις, το γραφένιο αναπτύσσεται σε δομές άνθους (flower like structures) με τέσσερις ή έξι λοβούς, ενώ σε ατμοσφαιρική πίεση αναπτύσσονται εξαγωνικές δομές. [56]

3.2.5.2 Συγκέντρωση και μερική πίεση προδρόμων αερίων

Η μερική πίεση των προδρόμων ενώσεων είναι καθοριστικός παράγοντας για την σύνθεση γραφενίου υψηλής ποιότητας. Η πίεση αυτή είναι ενδεικτική της συγκέντρωσης των ανθρακικών ενώσεων που θα φτάσουν στην επιφάνεια του υποστρώματος. Ανεξαιρέτως της πίεσης εντός του αντιδραστήρα, η ελάχιστη δυνατή μερική πίεση προτιμάται για την βέλτιστη ποιότητα του γραφενίου. Και αυτό γιατί η μερική πίεση επιδρά στην μορφολογία των κρυσταλλιτών. Χαρακτηριστικά για

σταθερή αναλογία μεθανίου προς υδρογόνο, εν προκειμένω 1:12,5, η αύξηση της μερικής πίεσης έχει ως αποτέλεσμα οι κρυσταλλίτες να μεταβληθούν από μικρές νιφάδες σε κρυσταλλίτες τεσσάρων λοβών, στην συνέχεια σε δομές άνθους με 6 λοβούς και τέλος σε μεγάλες δομές ακαθόριστου σχήματος. [55]

Η χρήση χαμηλών συγκεντρώσεων μεθανίου προκύπτει πως οδηγεί σε μονοστρωματικό γραφένιο, ενώ με την αύξηση της παρατηρείται η εναπόθεση γραφενίου πολλαπλών στοιβάδων, ενώ παράλληλα εμφανίζονται περισσότερες ατέλειες στο τελικό φιλμ. Αυτό, πιθανότατα οφείλεται στην αύξηση των σωματιδίων που προκύπτουν από αντιδράσεις της αέριας φάσης, εξαιτίας της μεγαλύτερης ροής μεθανίου. [56]

3.2.5.3 Θερμοκρασία

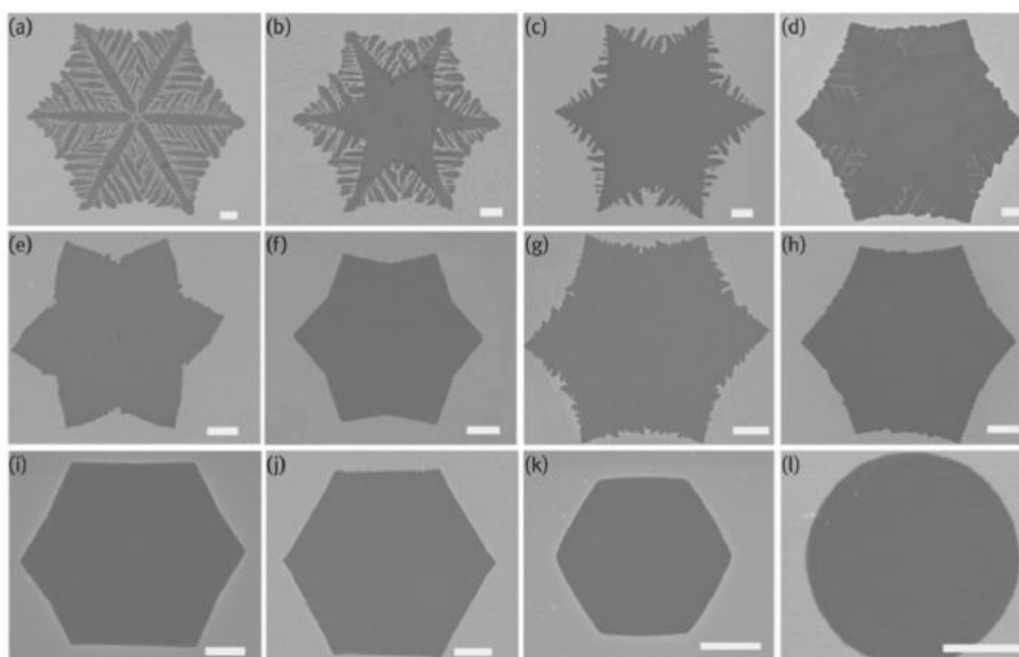
Δεδομένου ότι η εναπόθεση του γραφενίου βασίζεται στις διεργασίες της προσρόφησης, της εκρόφησης και της διάχυσης, οι οποίες επηρεάζονται έντονα από την μεταβολή της θερμοκρασίας, είναι εμφανής η σημασία της θερμοκρασίας ως πειραματική παράμετρος. Γενικά, η αύξηση της θερμοκρασίας συμβάλλει στην αύξηση του ρυθμού ανάπτυξης του φιλμ γραφενίου. Επιπροσθέτως, η αύξηση της οδηγεί σε μείωση της τραχύτητας και συνεπώς μείωση των ενεργών κέντρων πυρηνοποίησης, με παράλληλη βελτίωση της κινητικότητας των ενεργών και δραστικών ειδών. Αυτό οδηγεί φυσικά στον περιορισμό της πυκνότητας πυρηνοποίησης. Αυτά σε συνδυασμό με την ευκολότερη πυρόλυση και αφυδρογόνωση των προδρόμων, έχουν ως αποτέλεσμα την εναπόθεση γραφενίου μονοστρωματικού, κρυσταλλικού, συνεχούς και ομοιογενούς χωρίς ατέλειες με την αύξηση της θερμοκρασίας κοντά ή ακόμη και πάνω από το σημείο τήξης του υποστρώματος. [56]

3.2.5.4 Συγκέντρωση υδρογόνου

Η παρουσία του υδρογόνου παίζει καθοριστικό ρόλο στο στάδιο της ανόπτησης και της ανάπτυξης του γραφενίου. Γενικότερα, με αύξηση της παροχής του οξυγόνου παρατηρείται αύξηση της ανάπτυξης των κρυσταλλιτών, ενώ για χαμηλές συγκεντρώσεις υδρογόνου, διαπιστώνεται υψηλή επιφανειακή επιμόλυνση λόγω της παραμονής περισσότερων χαρακτηριστικών ομάδων του οξυγόνου στην επιφάνεια. Η επίδραση της συγκέντρωσης του υδρογόνου στην ανόπτηση και την ανάπτυξη του φιλμ διαφέρει ανάλογα με το υπόστρωμα και έχει άμεση σχέση με την διαλυτότητα του υδρογόνου σε αυτό. Γενικά, κατά την ανόπτηση το υδρογόνο, μοριακό ή ατομικό, προσροφάται στην επιφάνεια και ανταγωνίζεται την χημειορόφηση του μεθανίου, ενώ το ατομικό υδρογόνο ευνοεί την αφυδρογόνωση του μεθανίου. Ο σχηματισμός ενώσεων C_xH_y στην επιφάνεια είναι ουσιαστικά αυτός που εν τέλει επιτρέπει την σύνθεση του γραφενίου. Σε υποστρώματα με υψηλή διαλυτότητα του υδρογόνου, όπως ο χαλκός, το υδρογόνο διαχέεται στο υπόστρωμα. Συνεπώς, η αύξηση της συγκέντρωσης οδηγεί σε παρεμπόδιση των επιφανειακών ενεργών κέντρων και της προσρόφησης του μεθανίου, με αποτέλεσμα να επιβραδύνεται η κινητική της εναπόθεσης του φιλμ και έτσι ο ρυθμός ανάπτυξης.[56] Στην περίπτωση του χαλκού,

για λόγους CH_4/H_2 κάτω του 40% η αύξηση του λόγου οδηγεί σε ελάττωση του λόγου I_{2D}/I_G , δηλαδή αύξηση του αριθμού των στοιβάδων, ωστόσο δεν επηρεάζει τον λόγο I_D/I_G , άρα δεν επιδρά στην συγκέντρωση των ατελειών. Για πολύ υψηλούς λόγους, άνω του 40%, προκύπτει γραφένιο πολυστρωματικό και με μεγάλη συγκέντρωση δομικών ατελειών.[67] Σε υποστρώματα με χαμηλή διαλυτότητα, όπως το νικέλιο, τα άτομα υδρογόνου αντιδρούν εκ νέου στην επιφάνεια και εκροφώνται, με αποτέλεσμα να αυξάνονται τα ενεργά κέντρα στην επιφάνεια με την αύξηση της παροχής του υδρογόνου και, εν συνεχεία, να επιταχύνεται ο ρυθμός εναπόθεσης. [56], [68]

Τέλος, η συγκέντρωση του υδρογόνου επηρεάζει την μορφή των άκρων των αναπτυσσόμενων κρυσταλλιτών, καθώς επιφέρει την εγχάραξη (etching) τους. Σε υψηλές συγκεντρώσεις, προκύπτουν άκρα πιο ομαλά και δομές εξαγωνικές. Χαρακτηριστικά, σε υπόστρωμα χαλκού, σε χαμηλές συγκεντρώσεις προκύπτουν σχεδόν δενδριτικές δομές, οι οποίες με αύξηση της συγκέντρωσης εξομαλύνονται, όπως φαίνεται στο σχήμα 23. Αυτό οφείλεται στο ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις η ανάπτυξη περιορίζεται από την διάχυση, ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις επέρχεται κορεσμός στο υπόστρωμα και η ανάπτυξη περιορίζεται από την συνένωση των άκρων. [55], [56]



Σχήμα 23. Μορφή άκρων και αναπτυσσόμενων δομών με αύξηση της συγκέντρωσης του υδρογόνου[56]

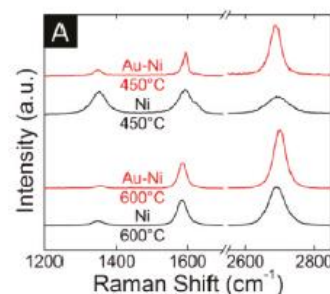
3.3 Σύνθεση γραφενίου σε κράματα

Για να μπορέσει το γραφένιο να χρησιμοποιηθεί σε εμπορική κλίμακα είναι απαραίτητη η ταχύτερη σύνθεση του σε χαμηλότερη θερμοκρασία και κατά προτίμηση απαιτείται η λήψη γραφενίου μονοκρυσταλλικού. Σε αυτήν την κατεύθυνση, δεδομένου ότι μόνο ο έλεγχος των πειραματικών παραμέτρων δεν επαρκεί, έχουν αξιοποιηθεί υποστρώματα κραμάτων. Αυτό είναι εφικτό εξαιτίας της αμοιβαίας διαλυτότητας πολλών μετάλλων μετάπτωσης, που οδηγεί στην λήψη κραμάτων που συνδυάζουν τα πλεονεκτήματα των επιμέρους μετάλλων. Η αξιοποίηση των κραμάτων μπορεί να συμβάλλει στην σύνθεση του γραφενίου σε τρεις άξονες. Πρώτον, μπορεί να ενισχυθεί η καταλυτική δράση ενός μετάλλου και συνεπώς του ρυθμού εναπόθεσης με την κραμάτωση του με ένα άλλο μέταλλο υψηλής καταλυτικής δράσης. Γενικά η καταλυτική δράση των πιο συνηθισμένων μετάλλων ακολουθεί της σειρά $Ru \sim Rh \sim Ir > Co \sim Ni > Cu > Au \sim Ag$. Δεύτερον, μπορεί να ρυθμιστεί η διαλυτότητα του υποστρώματος σε άνθρακα, μέσω της τροποποίησης των ποσοστών των επιμέρους μετάλλων, για την επίτευξη του επιθυμητού αριθμού στοιβάδων γραφενίου. Τρίτον, η κραμάτωση μπορεί να τροποποιήσει την επιφανειακή κατάσταση του υποστρώματος, επηρεάζοντας έτσι την αλληλεπίδραση ανάμεσα στο γραφένιο και το μέταλλο. Τα συστατικά των κραμάτων μπορεί να είναι μέταλλα με χαμηλή διαλυτότητα σε άνθρακα (Cu, Au, Pt), μέταλλα με υψηλή διαλυτότητα (Ni, Co) και μέταλλα που σχηματίζουν ισχυρούς δεσμούς με τον άνθρακα (Mo, Ti). Είναι δυνατή, βέβαια, και η χρήση μη μεταλλικών στοιχείων, με χαρακτηριστικό το πυρίτιο. [69]

Μία χαρακτηριστική περίπτωση τέτοιου κράματος είναι το κράμα Cu-Ni, είτε με εναπόθεση μεταλλικών φιλμ πάνω σε υπόστρωμα SiO_2/Si , είτε με τη χρήση εμπορικών φύλλων Cu-Ni. Τα παραπάνω μπορεί να είναι είτε πολυκρυσταλλικά, είτε μονοκρυσταλλικά, με προτιμητέο επίπεδο για την σύνθεση γραφενίου το (1 1 1). [70] Η χρήση του κράματος Cu-Ni και κατ'έκταση ο έλεγχος του ποσοστού των συστατικών επιτρέπει τον έλεγχο των χαρακτηριστικών του προκύπτοντος γραφενίου. Για χαμηλά ποσοστά νικελίου, η εναπόθεση καθορίζεται κυρίως από τον χαλκό, οπότε και λαμβάνεται γραφένιο ως επί το πλείστον μονοστρωματικό. Με την αύξηση του ποσοστού του νικελίου αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων άνθρακα που διαλύονται στο κράμα, οπότε αυξάνεται και ο αριθμός των στοιβάδων του γραφενίου. Συγκεκριμένα για νικέλιο 5,5% λαμβάνεται μονοστρωματικό γραφένιο που καλύπτει το 95% της επιφάνειας, ενώ με αύξηση του ποσοστού στο 10,4% λαμβάνεται γραφένιο διστρωματικό με κάλυψη 89%. Σημαντική δυνατότητα που προσφέρει το κράμα είναι ο έλεγχος της διάταξης των στοιβάδων στην περίπτωση γραφενίου μερικών στρωμάτων, είτε από τον έλεγχο της σύστασης και της κατάλληλης κατανομής των υλικών στην επιφάνεια, είτε από τον έλεγχο του προσανατολισμού των κρυσταλλιτών. Χαρακτηριστικά, για μονοκρυσταλλικό φύλλο Cu-Ni(111), προκύπτει είτε διστοιβαδικό γραφένιο με διάταξη AB, είτε γραφένιο τριών στοιβάδων με διάταξη ABA. Η κραμάτωση του χαλκού με το νικέλιο συμβάλλει, βέβαια, και στην βελτίωση της ποιότητας του γραφενίου, καθώς και στην αύξηση της απόδοσης της διαδικασίας εναπόθεσης. Αφενός, η αύξηση του ποσοστού του νικελίου οδηγεί στην ελάττωση της συγκέντρωσης των κέντρων πυρηνοποίησης, με αποτέλεσμα το προκύπτον γραφένιο να χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερο μέγεθος κρυσταλλιτών. Αυτό ισχύει μέχρις ποσοστού περί του 40%, όπου και τα άτομα άνθρακα τείνουν στο να διαχέονται στο υλικό, παρά να διατάσσονται σε εξαγωνικό πλέγμα γραφενίου. Αφετέρου, η χρήση

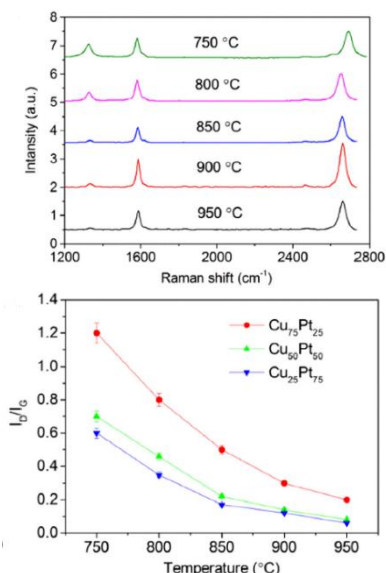
Cu-Ni και συγκεκριμένα Cu-Ni(1 1 1), έναντι απλού χαλκού οδηγεί σε αύξηση της καταλυτικής δράσης και της αλληλεπίδρασης του υποστρώματος με το γραφένιο. Αυτό επιτρέπει την ραγδαία αύξηση του ρυθμού εναπόθεσης, έως και 50 φορές, καθώς και την εναπόθεση γραφενίου με χαμηλή συγκέντρωση ατελειών σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. [69]

Το κράμα Au-Ni επιτρέπει την ελάττωση της συγκέντρωσης των κέντρων πυρηνοποίησης, με αποτέλεσμα να λαμβάνεται γραφένιο υψηλής ποιότητας, ενώ επιτρέπει την σύνθεση γραφενίου σε χαμηλές θερμοκρασίες, ακόμη και στους 450°C. Αυτό είναι εφικτό, καθώς η κραμάτωση του νικελίου με χρυσό οδηγεί σε κάλυψη περιοχών του νικελίου με υψηλή δραστηριότητα, όπως σπές και όρια, ενώ ταυτόχρονα ελαττώνει την σταθερότητα του επιφανειακού άνθρακα. [71]



Σχήμα 24. Φάσματα Raman για κράμα Au-Ni

Ένα άλλο κράμα το οποίο έχει μελετηθεί είναι το κράμα Ni-Ti. Τα κράματα του νικελίου και του τιτανίου είναι ιδιαίτερα επιθυμητά σε βιοϊατρικές εφαρμογές και η εναπόθεση του γραφενίου στην επιφάνεια συμβάλλει στην αύξηση της επιφανειακής βιοδραστικότητας τους. Η ανάπτυξη του γραφενίου γίνεται σε σκωληκοειδείς δομές, ενώ ο μηχανισμός ανάπτυξης βασίζεται σε μεγάλο ποσοστό στην έντονη αλληλεπίδραση των ατόμων τιτανίου με τα άτομα άνθρακα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό στοιβάδων TiC στην επιφάνεια. [72]



Σχήμα 25. Επίδραση θερμοκρασίας και ποσοστού Pt στον λόγο I_D/I_G

Το κράμα Cu-Pt έχει επίσης μελετηθεί ως προς την καταλυτική του δράση. Η κραμάτωση του χαλκού με την πλατίνα οδηγεί σε βελτίωση της καταλυτικής δράσης. Αυτό συνδέεται τόσο με την επίτευξη της ταχύτερης εναπόθεσης, όσο και με την εναπόθεση γραφενίου σε χαμηλότερη θερμοκρασία, της τάξεως των 750°C. Η σύσταση του κράματος συνδέεται άμεσα με την ποιότητα του γραφενίου και τον αριθμό των στοιβάδων. Παρατηρείται πως τόσο η αύξηση της θερμοκρασίας, όσο και η αύξηση του ποσοστού της πλατίνας, οδηγούν στην μείωση του λόγου εντάσεων D προς G, που υποδεικνύει την βελτίωση της ποιότητας του γραφενίου. [73]

Σε αντιστοιχία με τα άνωθεν έχουν μελετηθεί μία σειρά από άλλα κράματα, όπως τα Cu-Co, Pt-Si και Cu-Si, τα οποία όπως και το Cu-Ni προσφέρουν την δυνατότητα ελέγχου του αριθμού των στοιβάδων και της διάταξης του. Όπως και το Ni, έτσι και το Co έχει ικανοποιητική διαλυτότητα σε άνθρακα και ισχυρή αλληλεπίδραση με το γραφένιο. Αναφορά αξίζει και στο κράμα Pt₃Si-Pt, το οποίο παρόλο που είναι κοστοβόρο λόγω την χρήσης ευγενών μετάλλων, έχει την ιδιαιτερότητα ότι το Pt₃Si τήκεται σε σαφώς χαμηλότερη θερμοκρασία από τη στοιχειακή πλατίνα, με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια επιφανειακή τηγμένη κατάσταση που επιτρέπει την σύνθεση γραφενίου εξαιρετικά ομοιογενούς. Επιτρέπει, ακόμη, την επίτευξη συγκεκριμένης διάταξης των επιμέρους στοιβάδων σε περιπτώσεις BLG και συγκεκριμένα διάταξη AB. [69] Με βάση αυτή την παρατήρηση προκύπτει η ανάγκη μελέτης, γενικότερα, και άλλων υγρών υποστρωμάτων, αλλά και κραμάτων, όπου ένα από τα δύο συστατικά τήκεται στην θερμοκρασία εναπόθεσης.

3.4 Σύνθεση γραφενίου σε υγρά υποστρώματα

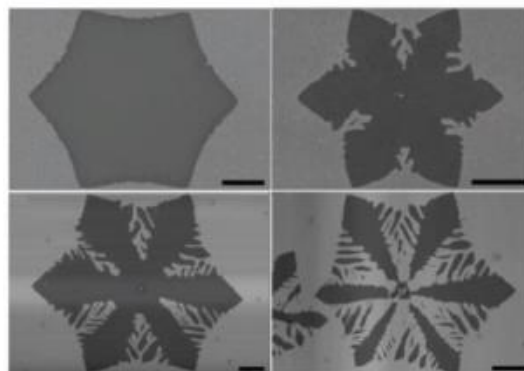
Τα στερεά μεταλλικά υποστρώματα χαίρουν μεγάλου ερευνητικού υποβάθρου, ωστόσο η μορφολογικά πλούσια επιφάνεια τους οδηγεί σε κινητική ανάπτυξης η οποία είναι δύσκολο να ελεγχθεί. Συνεπώς, τα μεταλλικά υποστρώματα χαρακτηρίζονται από ανομοιογενή πυρηνοποίηση στα όρια των κρυσταλλιτών και μη ελεγχόμενη καθίζηση άνθρακα, η οποία οδηγεί σε ανομοιόμορφη κατανομή στοιβάδων στην επιφάνεια. [74] Αυτό συνδέεται με το γεγονός ότι η πυρηνοποίηση εκδηλώνεται σε περιοχές με υψηλότερη επιφανειακή ενέργεια, όπως τα όρια κρυσταλλιτών, οι ατέλειες, οι αταξίες και οι οπές στην επιφάνεια. Απότοκο των άνωθεν είναι η εναπόθεση γραφενίου πολυκρυσταλλικού με σημαντικά μικρό μέγεθος κόκκων και κατ'επέκταση χαμηλότερης ποιότητας. Η παραδοσιακή προσέγγιση περιορισμού του προβλήματος αυτού βασίζεται στην βελτίωση της επιφανειακής μορφολογίας του υποστρώματος με κατάλληλη προεπεξεργασία, την ελάττωση της χημική δραστηριότητας του, την ελαχιστοποίηση της παροχής των αερίων στην είσοδο του αντιδραστήρα και την βελτιστοποίηση των πειραματικών παραμέτρων. Ωστόσο, παρά τις πιθανές βελτιώσεις το αποτέλεσμα δεν είναι πλήρως ικανοποιητικό. [75] Είναι, επιπροσθέτως, εφικτή η χρήση μονοκρυσταλλικών υποστρωμάτων, κάτι το οποίο έχει υψηλό κόστος και περιορισμένη απόδοση. [74]

Προς αντιμετώπιση των παραπάνω μπορεί να αξιοποιηθεί η χρήση υγρών υποστρωμάτων, τα οποία δεν έχουν ερευνηθεί σε τέτοιο βάθος όσο τα στερεά μεταλλικά υποστρώματα. Τα υγρά χαρακτηρίζονται από τυχαία και στενά συντεταγμένη γεωμετρία, ενώ η επίδραση συνδυαστικά των επιφανειακών τάσεων και της θερμικής κίνησης των ατόμων συμβάλλουν στην δημιουργία οιονεί-ατομικά ομαλής επιφάνειας. Φυσικό επακόλουθο αυτού είναι η μείωση της επιφανειακής ενέργειας. Η μετάβαση στην υγρή φάση οδηγεί στην ελάττωση των ενεργειακά προτιμώμενων περιοχών πυρηνοποίησης, όπως οι ατέλειες και τα όρια, οπότε και περιορίζεται σημαντικά η ανομοιογενής πυρηνοποίηση. Η θερμική κίνηση των επιφανειακών ατόμων συμβάλλει στην αυξομείωση της διατομικής απόστασης, περιορίζοντας την αλληλεπίδραση ανάμεσα στα προσροφημένα άτομα και την επιφάνεια του υποστρώματος. Αποτέλεσμα αυτού είναι η αύξηση του ρυθμού διάχυσης των ατόμων άνθρακα στην επιφάνεια και συνεπώς ο έλεγχος της ανάπτυξης μονοκρυσταλλικού γραφενίου με ιδιαίτερη και ελεγχόμενη μορφολογία. Η τελευταία

εμπλουτίζεται και από την ταχύτερη μετακίνηση ατόμων υδρογόνου στην επιφάνεια.[74]

Τα πρώτα υγρά υποστρώματα που διερευνήθηκαν ήταν στοιχειακά μέταλλα που ήδη χρησιμοποιούνταν για την εναπόθεση γραφενίου, όπως ο χαλκός και το νικέλιο, και στην συνέχεια μέταλλα που ανήκουν στο «p-block», δηλαδή μέταλλα όπου το ηλεκτρόνιο με την μέγιστη ενέργεια καταλαμβάνει p τροχιακό, όπως το γάλλιο (Ga) και το ίνδιο (In). [74], [76] Τα πρώτα αποτελέσματα, ωστόσο, δεν ήταν ενθαρρυντικά, καθώς το προκύπτον γραφένιο είχε χαμηλή κρυσταλλικότητα και ανομοιογενές πάχος. Αυτό οφείλεται στο ότι για τα υγρά μέταλλα και ιδίως σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, η ενεργειακά επικρατέστερη διαμόρφωση είναι αυτή σφαιριδίων. Συνεπώς, απαιτείται η χρήση κάποιου υποστρώματος, ώστε να επιτευχθεί η διασπορά του υγρού μετάλλου και να επιτευχθεί η επιθυμητή ομαλή επιφάνεια. Ένα χαρακτηριστικό τέτοιο παράδειγμα είναι η χρήση φύλλων βολφραμίου (W) ή μολυβδενίου (Mo). [74], [77], [78]

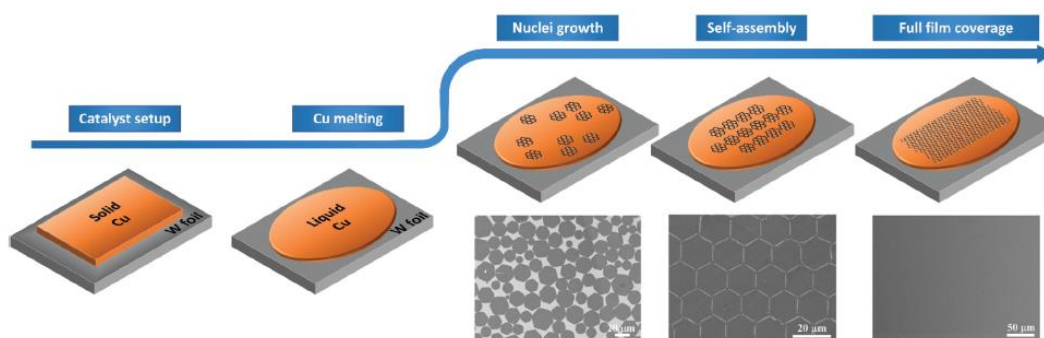
Ιδιαίτερο χαρακτηριστικό του μηχανισμού ανάπτυξης του γραφενίου στα υγρά υποστρώματα είναι πως εναποτίθεται γραφένιο αυστηρά μονοστρωματικό με έως και 100% κάλυψη με σημαντική ανοχή στην μεταβολή των παραμέτρων, όπως η πηγή άνθρακα, ο χρόνος ανάπτυξης, ο ρυθμός ψύξης και η θερμοκρασία, πράγμα που μπορεί να πραγματοποιηθεί ακόμα και σε ατμοσφαιρική πίεση (APCVD). [79] Η παρουσία υδρογόνου εκ νέου μπορεί να επιφέρει εγχάραξη (etching) του γραφενίου, μέσω της οποίας μπορεί να επιτευχθεί η επιθυμητή μορφολογία. Εξαιτίας της κινητικής της αντίδρασης στα υγρά υποστρώματα, τόσο εξαιτίας του υδρογόνου, όσο και της ταχείας διάχυσης των προσροφημένων ατόμων, η εγχάραξη προκύπτει είτε μορφοκλασματικά (fractal etching), όπου η μορφολογία εξαρτάται από την αναλογία Ar:H₂, είτε και με απλή εγχάραξη (regular etching), όπου η εγχάραξη οφείλεται στην παρουσία του υδρογόνου.



Σχήμα 26. Μορφοκλασματική χάραξη

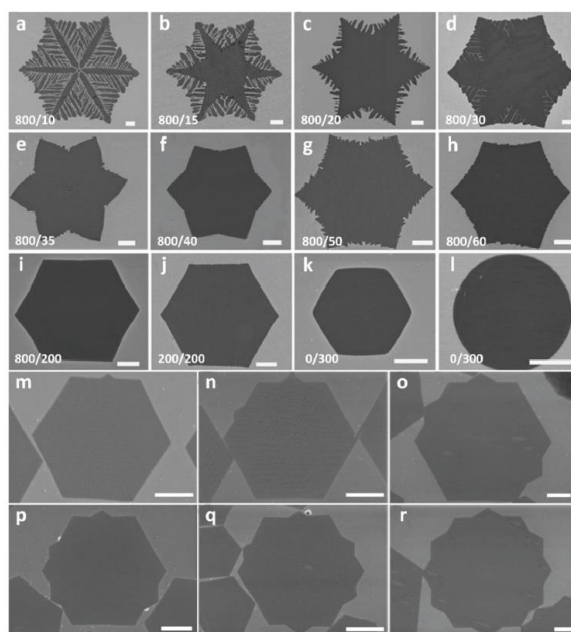
Το πρώτο υγρό μέταλλο, το οποίο διερευνήθηκε είναι ο τηγμένος χαλκός. Ο υγρός χαλκός σε κατάλληλο υπόστρωμα, εν προκειμένω βολφράμιο, έχει σημαντικά προτερήματα έναντι του στερεού υποστρώματος. Η παρουσία μεγάλης συγκέντρωσης ελεύθερων ηλεκτρονίων στον υγρό χαλκό επιταχύνει την πυρηνοποίηση του γραφενίου, ενώ όπως προαναφέρθηκε η ομαλή επιφάνεια, επιφέρει τον περιορισμό της πυκνότητας πυρηνοποίησης. Ο ρυθμός εναπόθεσης για υγρό χαλκό μπορεί να ανέλθει έως τα 79 μm/s. Επίσης, η ενέργεια ενεργοποίησης της πυρηνοποίησης είναι σαφώς μικρότερη στον υγρό χαλκό (1,72 eV), από ότι στον στερεό (3,98 eV). Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία και προσεγγίζεται το σημείο τήξης του χαλκού (1083°C), ο χαλκός τήκεται και η πυκνότητα πυρηνοποίησης εμφανίζει ελάττωση κατά δύο τάξεις μεγέθους, όπως και ο χρόνος πυρηνοποίησης. Για περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας η πυκνότητα αυτή εμφανίζει βραδεία μείωση, έως ότου λάβει μία τελική τιμή. [75] Η χημική εναπόθεση ατμών σε ατμοσφαιρική πίεση δίνει γραφένιο ομοιόμορφο, μονοκρυσταλλικό και μονοστρωματικό σε ποσοστό έως και 100%, την ώρα που ο

στερεός χαλκός ακόμα και στις βέλτιστες συνθήκες εναπόθεσης δίνει γραφένιο που διαθέτει περισσότερες στοιβάδες στο 5% της επιφάνειας του. Το γραφένιο που εναποτίθεται στον υγρό χαλκό παρουσιάζει κινητικότητα της τάξης των $1000-2500 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, που βρίσκεται σε αντιστοιχία με την περίπτωση του στερεού χαλκού. [78]



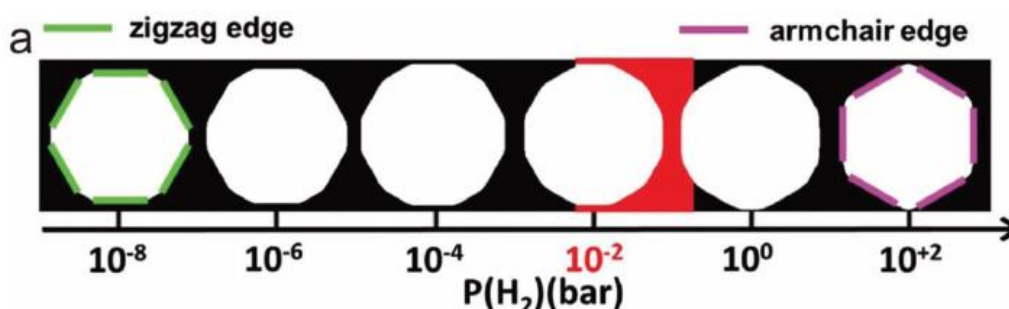
Σχήμα 27. Εναπόθεση γραφενίου σε υπόστρωμα υγρού χαλκού [80]

Οι δομές που αναπτύσσονται στην επιφάνεια του υγρού χαλκού εμφανίζουν μεγαλύτερη ποικιλομορφία από ότι στον στερεό χαλκό και συνήθως εμφανίζουν εξαιρετική συμμετρία. Η μορφολογία των αναπτυσσόμενων δομών επηρεάζεται από τον ρυθμό διάχυσης των προσροφημένων ατόμων άνθρακα στην επιφάνεια και τις αναπτυσσόμενες νησίδες και γενικότερα στον ρυθμό εναπόθεσης ατόμων άνθρακα. Για αργούς ρυθμούς διάχυσης, τα άτομα προλαβαίνουν να καταλάβουν θέσεις περισσότερο ενεργειακά ευνοϊκές στα όρια νησίδων και σε γωνίες, οπότε και προκύπτει ο σχηματισμός συμπαγών νησίδων. Εν αντιθέσει, για υψηλούς ρυθμούς εναπόθεσης παρατηρείται ο σχηματισμός δενδριτικών δομών. Ο έλεγχος τη δομής μπορεί να επιτευχθεί με έλεγχο του λόγου αργό προς υδρογόνο $\text{Ar}:\text{H}_2$, καθώς η αύξηση του υδρογόνου οδηγεί σε ελάττωση της πυκνότητας των προσροφημένων ατόμων άνθρακα, λόγω περιορισμού της διάσπασης του μεθανίου, και η αύξηση του αργού οδηγεί στην αύξηση του ρυθμού επιφανειακής διάχυσης των ατόμων άνθρακα. Έτσι, για υψηλούς λόγους $\text{Ar}:\text{H}_2$ προκύπτουν συμμετρικές δενδριτικές δομές, ενώ για χαμηλότερους λόγους προκύπτουν συμπαγείς δομές. [74], [80]



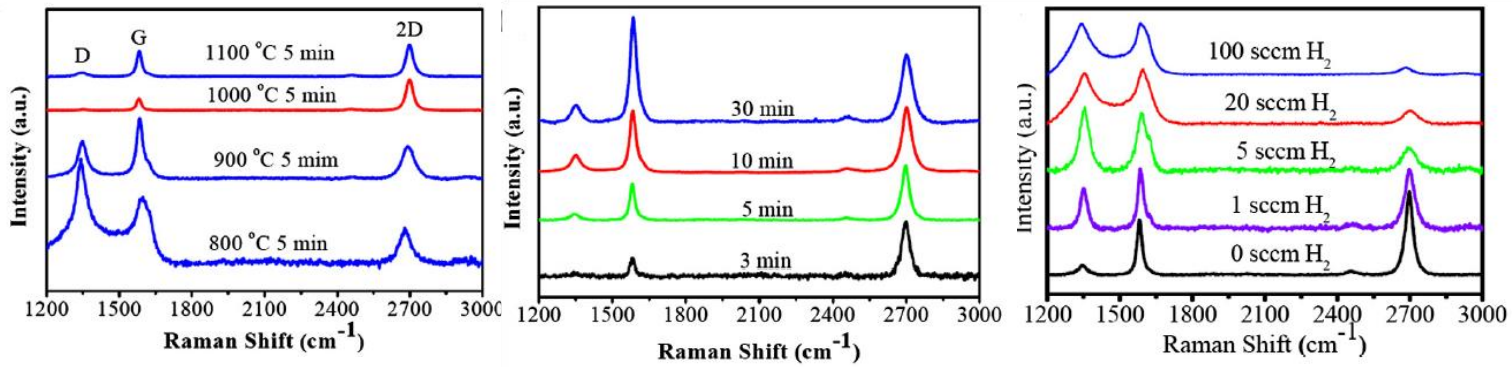
Σχήμα 28. Μορφολογία δομών γραφενίου για διάφορους λόγους $\text{Ar}:\text{H}_2$ [80]

Η μερική πίεση του υδρογόνου επιδρά και στην μορφή των άκρων του γραφενίου, με την αύξηση της να οδηγεί στην εκδήλωση άκρων τύπου armchair και την ελάττωση της να ευνοεί άκρα τύπου zigzag. [74]



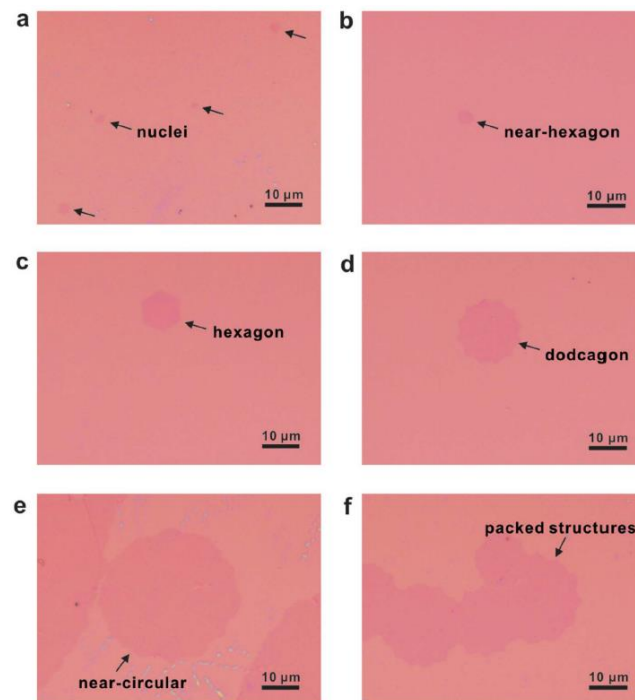
Σχήμα 29. Συσχέτιση μορφής άκρων με την μερική πίεση του υδρογόνου[74]

Αναζητώντας αποδοτικότερες και οικονομικότερες μεθόδους σύνθεσης του γραφενίου, προέκυψε η χρήση της χημικής εναπόθεσης ατμών για μέταλλα, όπως το γάλλιο και το ίνδιο. Το γάλλιο παραμένει στην υγρή φάση σε ένα εξαιρετικά πλατύ εύρος θερμοκρασιών, από τους $29,8^\circ\text{C}$ έως τους 2403°C , με αποτέλεσμα να είναι πολλά υποσχόμενο για την εναπόθεση γραφενίου σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Το γάλλιο, ακόμη, έχει ερευνητικό ενδιαφέρον, καθώς δίνει καλής ποιότητας γραφένιο σε ατμοσφαιρική πίεση.[77] Το γάλλιο είναι αδιάλυτο στον άνθρακα και αποτελεί εξαιρετικό απορροφητή άνθρακα με πολύ καλές καταλυτικές ιδιότητες. Για να χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα, όπως και ο χαλκός, απαιτείται ένα βοηθητικό υπόστρωμα βολφραμίου (ή και μολυβδενίου), το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί πολλαπλές φορές, καθώς το γάλλιο μπορεί να απομακρυνθεί με etching με επεξεργασία με αραιό υδροχλωρικό οξύ. Με χρήση του γαλλίου σε APCVD προκύπτει γραφένιο μεγάλης επιφάνειας, υψηλής ομοιογένειας και ποιότητας, καθώς και μονοστρωματικό. Μάλιστα, δίνει πάντα μονοστρωματικό γραφένιο, ακόμη και κατόπιν έντονης αύξησης της πηγής άνθρακα σε ποσότητα σημαντικά μεγαλύτερη της απαιτούμενης για πλήρη κάλυψη της επιφάνειας. Έτσι αποδεικνύεται πως η διαδικασία εναπόθεσης είναι αυτοπεριοριζόμενη. Αυτό οφείλεται στην υψηλή επιφανειακή ενέργεια του γαλλίου, που οδηγεί στην δέσμευση και αποθήκευση ατόμων ή συσσωμάτων άνθρακα στην επιφάνεια, τα οποία πυρηνοποιούνται και σχηματίζουν το φιλμ γραφενίου. Με την κάλυψη της επιφάνειας του, περαιτέρω άτομα άνθρακα εμποδίζονται από την επιφάνεια, οπότε και η ανάπτυξη γραφενίου παύει. Επιπροσθέτως, η υψηλή κινητικότητα του υγρού γαλλίου επιτρέπει την απομάκρυνση κενών πυρηνοποίησης, οπότε και αποτρέπεται η ανάπτυξη δεύτερης στοιβάδας στα ίδια σημεία. [76] Με την εναπόθεση στο γάλλιο παρατηρείται μεταβολή του χρώματος της επιφάνειας. Το γάλλιο μπορεί να παραμείνει υγρό για αρκετές μέρες, οπότε και υπάρχει μία δυσκολία στην ανάλυση του δείγματος. Για το σκοπό αυτό καταψύχεται ή/και καλύπτεται στην συνέχεια με PMMA. Το κατά τα άλλα συνεχές φιλμ γραφενίου ενδέχεται να διαθέτει κενά εξαιτίας της διαχείρισης του υγρού. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η μεταφορά του γραφενίου σε άλλο υπόστρωμα για περαιτέρω ανάλυση επιτυγχάνεται μέσω αραιού διαλύματος υδροχλωρικού. Μετά από την μεταφορά του σε επίπεδο στερεό υπόστρωμα, το γραφένιο ενδέχεται να περιέχει αναδιπλώσεις, που οφείλονται στην κυρτή επιφάνεια του υγρού. Κατόπιν μεταβολής των πειραματικών παραμέτρων, προκύπτουν τα κάτωθι:



Σχήμα 30. Φάσματα Raman για μεταβολή της θερμοκρασίας, του χρόνου αντίδρασης και της παροχής υδρογόνου[81]

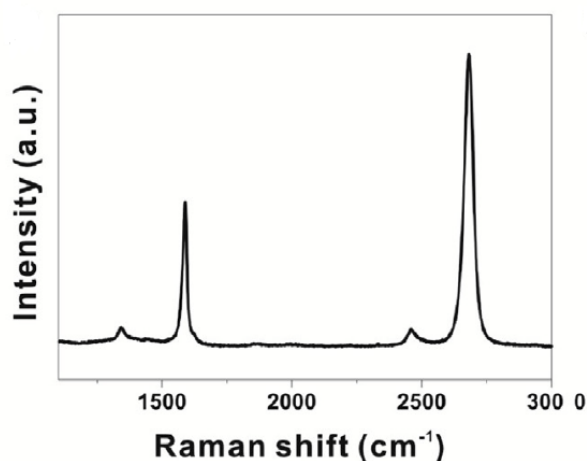
Παρατηρείται πως για αύξηση της θερμοκρασίας, η ποιότητα του γραφενίου βελτιώνεται, ωστόσο παρατηρείται σύνθεση γραφενίου ακόμη στους 900°C. Επίσης, πειραματικά προκύπτει, πως παρόλο που η διεργασία θεωρείται αυτοπεριοριζόμενη, για μεγάλους χρόνους εναπόθεσης διαπιστώνεται η εναπόθεση παραπάνω στοιβάδων. Ωστόσο, διαπιστώνεται πως με τη χρήση του γαλλίου, ο ρυθμός εναπόθεσης αυξάνεται ραγδαία, καθώς μόλις σε 3 λεπτά έχει επιτευχθεί η εναπόθεση μονοστρωματικού γραφενίου. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει η μεταβολή του υδρογόνου, καθώς παρατηρείται πως με αύξηση της παροχής του, παρατηρείται μείωση της ποιότητας του γραφενίου. Αυτό υποδεικνύει την δυνατότητα χρήσης APCVD απουσία υδρογόνου, που είναι σαφώς ασφαλέστερο. [81] Η παρουσία και η μερική πίεση του υδρογόνου επιδρούν στην μορφολογία και το μέγεθος των αναπτυσσόμενων δομών γραφενίου. Οι δομές γραφενίου μπορεί να είναι είτε εξαγωνικές, είτε δωδεκαγωνικές, είτε κυκλικές. Αυτές μπορούν να παρατηρηθούν με οπτική μικροσκοπία με μεταφορά του γραφενίου σε υπόστρωμα Si/SiO₂ [76]



Σχήμα 31. Δομές γραφενίου σε υπόστρωμα γαλλίου[76]

Στην προσπάθεια να χρησιμοποιηθούν κατευθείαν μονωτικά υποστρώματα, ώστε να μην απαιτείται η μεταφορά του γραφενίου, έχει εξερευνηθεί και η εναπόθεση γραφενίου απευθείας σε γυαλί, για παράδειγμα γυαλί soda lime. Φέρνοντας την ύαλο σε τηγμένη κατάσταση είναι εφικτή η εναπόθεση δίσκων γραφενίου και εν συνεχεία συνεχούς φιλμ με παρατεταμένη τροφοδοσία, καθώς η επιφάνεια της υάλου προσφέρει μία ισοτροπική ομαλή επιφάνεια χωρίς περιοχές υψηλής επιφανειακής ενέργειας. [80]

Η χρήση βοηθητικών υποστρωμάτων W ή Mo στην περίπτωση των υγρών μετάλλων δημιουργεί την απορία, κατά πόσο η βελτιωμένη καταλυτική δράση οφείλεται στην μεταφορά ατόμων από το υποστηρικτικό υπόστρωμα στο υγρό μέταλλο και στην αλληλεπίδραση των δύο μετάλλων. Έτσι, στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής θα διερευνηθεί η καταλυτική δράση κραμάτων μετάλλων, χωρίς την χρήση βοηθητικού υποστρώματος. Η κραμάτωση των παραπάνω μετάλλων με άλλα ενδέχεται να ελαττώσει την επιφανειακή τους ενέργεια, με αποτέλεσμα να απλώνονται ευκολότερα και σε χαμηλότερη θερμοκρασία, ανοίγοντας έτσι τον δρόμο για την σύνθεση υψηλής ποιότητας γραφενίου σε χαμηλότερη θερμοκρασία. [77] Επίσης, η κραμάτωση πιθανώς να οδηγήσει και σε βελτίωση της καταλυτικής δράσης, κάτι το οποίο δεν είναι πρωτάκουστο, καθώς βιβλιογραφικά υγροί καταλύτες Pd-Ga έχουν μελετηθεί ως προς την βελτιωμένη καταλυτική τους δράση σε διεργασίες όπως η αφυδρογόνωση αλκανίων. [82] Επίσης βιβλιογραφικά προκύπτει πως κράματα In-Cu, Sn-Ni και Sn-Ag-Cu έχουν μελετηθεί με σχετικά καλά αποτελέσματα, ενώ κράματα του γαλλίου, όπως το Ga-Cu, δίνουν σε APCVD μονοστρωματικό γραφένιο υψηλής ποιότητας σε χαμηλές θερμοκρασίες, έως και τους 800°C [77], [81]



Σχήμα 32. Φάσμα Raman γραφενίου σε υπόστρωμα Ga-Cu στους 800°C

Μέρος 2. Πειραματικό μέρος

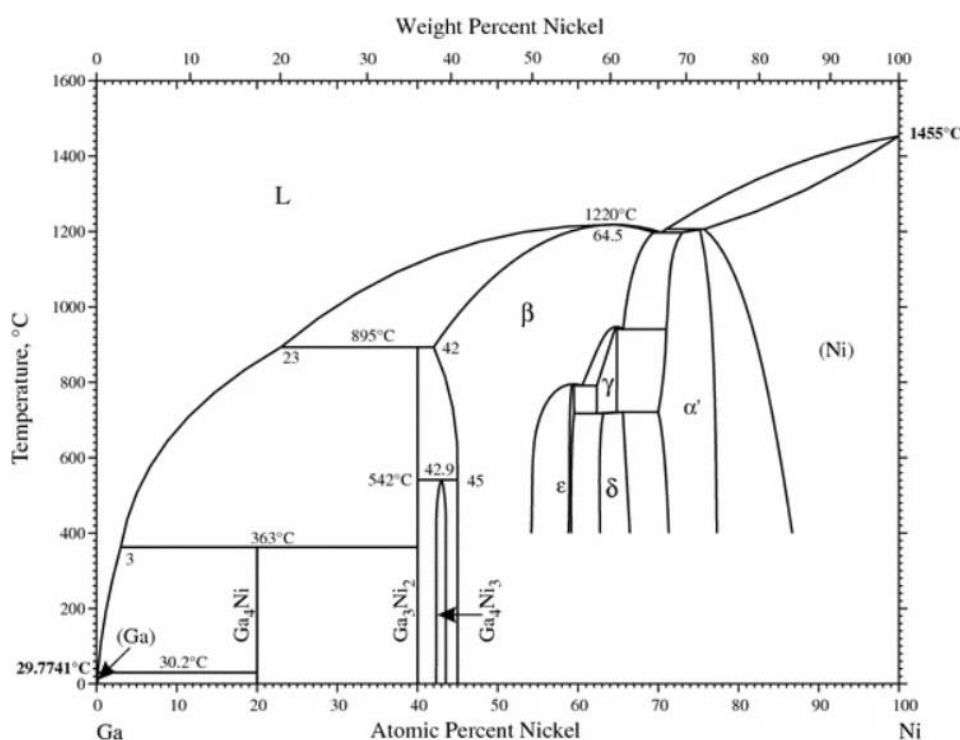
4. Προετοιμασία κραμάτων

Κατά την πειραματική διαδικασία θα χρησιμοποιηθούν κράματα του γαλλίου με μέταλλα που εμφανίζουν σημαντική καταλυτική δράση για την σύνθεση γραφενίου. Έτσι, επιλέχθηκαν τα κράματα Ni-Ga, Cu-Ga και Pd-Ga. Τα μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή προέρχονται από την εταιρία chemPUR και έχουν τα εξής χαρακτηριστικά:

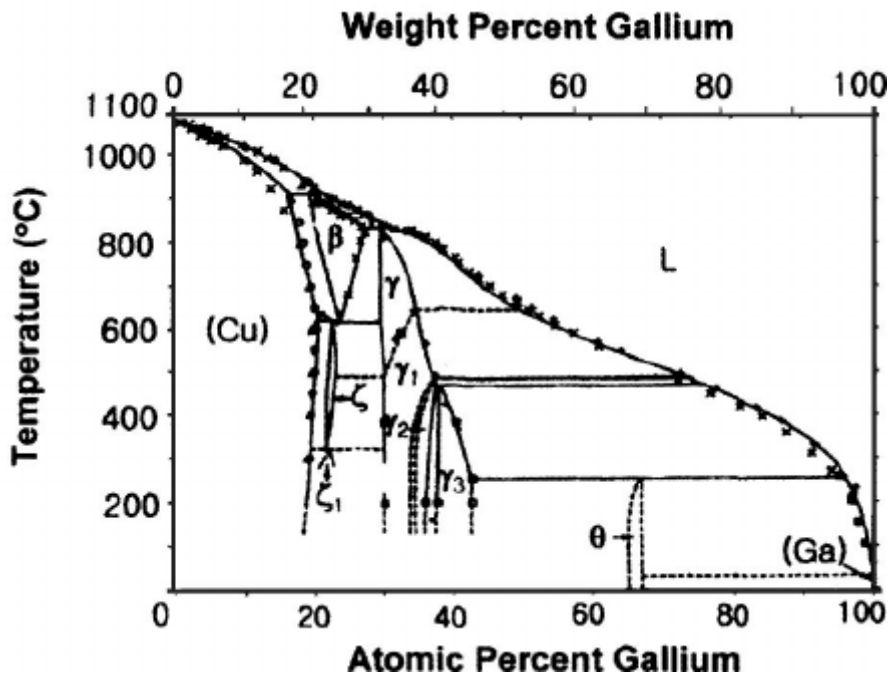
Πίνακας 1. Μέταλλα για παρασκευή κραμάτων

Μέταλλο	Καθαρότητα	Μορφή
Ga	99,999%	pellets
Cu	99,9999%	shots
Ni	Co<1ppm	pellets
Pd	99,9%	φύλλο

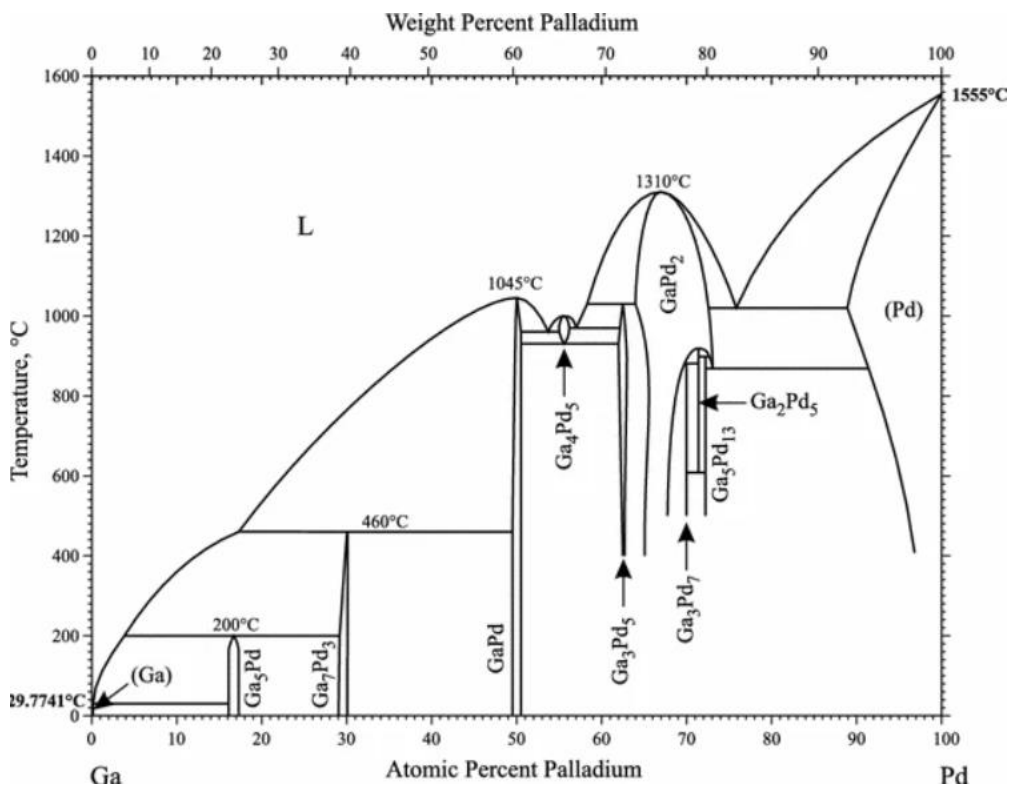
Για τον προσδιορισμό της αναλογίας των μετάλλων στα κράματα επιστρατεύονται τα αντίστοιχα διαγράμματα ισορροπίας φάσεων των επιμέρους μετάλλων. Βιβλιογραφικά βρίσκονται τα κάτωθι:



Σχήμα 33. Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Ni-Ga[83]



Σχήμα 34. Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Cu-Ga[84]



Σχήμα 35. Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων Pd-Ga[85]

Επιδιώκοντας τα δείγματα να είναι στην υγρή φάση για θερμοκρασίες άνω των 400°C, επιλέχθηκαν οι εξής ατομικές συστάσεις των κραμάτων βάσει των διαγραμμάτων ισορροπίας φάσεων:

Πίνακας 2. Ατομική σύσταση κραμάτων Ni-Ga

Κωδικός δείγματος	Σύσταση Ni (at%)	Σύσταση Ga (at%)
YA0-040	4	96
YA0-042	4	96

Πίνακας 3. Ατομική σύσταση κραμάτων Cu-Ga

Κωδικός δείγματος	Σύσταση Cu (at%)	Σύσταση Ga (at%)
YA0-037	4	96
YA0-038	4	96
RP0-004	4	96

Πίνακας 4. Ατομική σύσταση κραμάτων Pd-Ga

Κωδικός δείγματος	Σύσταση Pd (at%)	Σύσταση Ga (at%)
YA0-015	2	98
YA0-016	3	97
YA0-031	4	96
YA0-033	4	96
RP0-001	4	96
RP0-002	4	96
RP0-003	4	96

Στην περίπτωση του παλλαδίου επιλέχθηκαν τρεις συστάσεις, ώστε να εξετασθεί η επίδραση της σύστασης στην εναπόθεση του γραφενίου. Για την επεξεργασία και την κοπή των μετάλλων χρησιμοποιήθηκε μία σειρά από κόφτες και ψαλίδια, κάθε ένα καθαρισμένο διαδοχικά με ακετόνη, αιθανόλη και νερό και στεγνωμένο, μέσω θέρμανσης του σε πυριατήριο στους 200°C. Σημειώνεται πως για κάθε μέταλλο χρησιμοποιήθηκε διαφορετικό εργαλείο, ώστε να αποφευχθεί η μεταξύ τους επιμόλυνση.



Σχήμα 36. Κόφτες και ψαλίδια

Βιβλιογραφικά προέκυψαν οι μοριακές μάζες των μετάλλων ως εξής:

Πίνακας 5. Μοριακές μάζες μετάλλων[86]–[89]

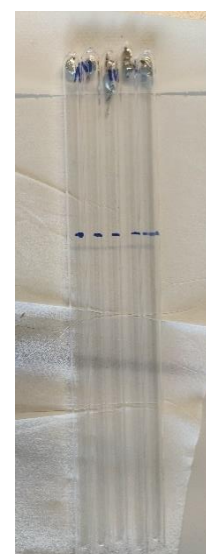
Μέταλλο	Μοριακή μάζα (g/mol)
Ga	69,723
Ni	58,693
Cu	63,546
Pd	106,42

Με βάση τις μοριακές μάζες προκύπτει η μάζα του κάθε συστατικού που απαιτείται ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή ατομική σύσταση. Η ζύγιση πραγματοποιείται σε ζυγό ακριβείας. Τόσο οι θεωρητικά απαιτούμενες μάζες, όσο και οι πραγματικές που προέκυψαν από την ζύγιση παρουσιάζονται στο πίνακα 6.

Πίνακας 6. Ζύγιση συστατικών κραμάτων

Δείγμα	Θεωρητική μάζα μετάλλου(g)	Πραγματική μάζα μετάλλου(g)	Θεωρητική μάζα Ga(g)	Πραγματική μάζα Ga(g)	Θεωρητική σύσταση μετάλλου (at%)	Πραγματική σύσταση μετάλλου (at%)
YA0-040	0,0175	0,0183	0,5	0,5010	4	4,16
YA0-042	0,0175	0,0176	0,5	0,5010	4	4,01
YA0-037	0,0190	0,0190	0,5	0,5000	4	4,00
YA0-038	0,0190	0,0195	0,5	0,5004	4	4,10
RP0-004	0,0300	0,0204	0,5	0,4850	4	4,41
YA0-015	0,0290	0,0294	1,0	1,0013	2	1,89
YA0-016	0,0472	0,0467	1,0	1,0003	3	2,97
YA0-031	0,0318	0,0322	0,5	0,5010	4	4,04
YA0-033	0,0318	0,0325	0,5	0,5021	4	4,07
RP0-001	0,0300	0,0280	0,5	0,4590	4	3,84
RP0-002	0,0300	0,0324	0,5	0,5170	4	3,94
RP0-003	0,0300	0,0304	0,5	0,5023	4	3,81

Αφού ολοκληρώθηκε η ζύγιση των επιμέρους συστατικών, ακολούθησε η διαδικασία τήξης των μετάλλων προς σχηματισμό των κραμάτων. Αρχικά, τα μέταλλα τοποθετούνται εντός σωλήνων χαλαζία, οι οποίοι έχουν καθαριστεί με ακετόνη, αιθανόλη και νερό και έχουν τοποθετηθεί στο πυριατήριο μέχρις απομάκρυνσης της υγρασίας. Για την αποφυγή παράπλευρων αντιδράσεων κατά την τήξη, όπως ο σχηματισμός οξειδίων, και για την προστασία των δειγμάτων από το περιβάλλον, απαιτείται η στεγανοποίηση (sealing) των μετάλλων σε αδρανή ατμόσφαιρα αργού. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε συγκεκριμένη διάταξη η οποία παρατίθεται παρακάτω στο σχήμα 38.

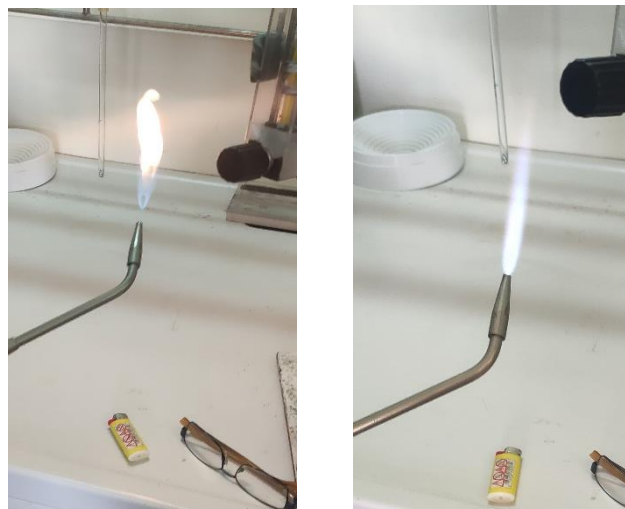


Σχήμα 37. Μέταλλα εντός των σωλήνων πριν το sealing



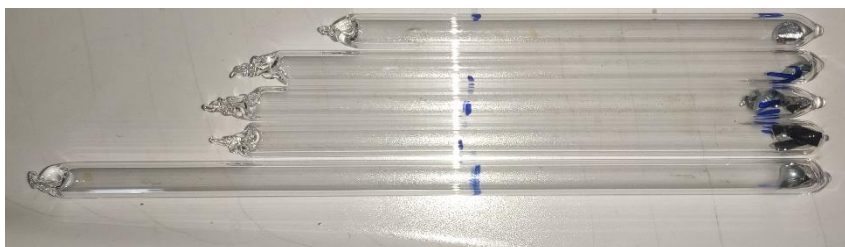
Σχήμα 38. Διάταξη στεγανοποίησης υπό κενό.

Η διάταξη είναι συνδεδεμένη τόσο σε μία αντλία κενού, εν προκειμένω της εταιρίας PFEIFFER-VACUUM και κενού 76mmHg, όσο και σε παροχή αερίου αργού. Αφού επιβληθεί κενό εντός του σωλήνα, ο οποίος είναι τοποθετημένος κατακόρυφα στο κάτω μέρος της διάταξης, ακολουθεί μία διαδικασία flashing, όπου τρεις φορές συνεχόμενα κατακλύζεται ο σωλήνας από αργό και αμέσως επιβάλλεται κενό. Με το πέρας του flashing τροφοδοτείται στον σωλήνα αργό και ξεκινά η διαδικασία της στεγανοποίησης. Για τον σκοπό αυτό αξιοποιείται φλόγιστρο, το οποίο τροφοδοτείται με προπάνιο και οξυγόνο. Η φλόγα ελέγχεται μέσα από την ρύθμιση της παροχής των αερίων. Πρώτα ρυθμίζεται η παροχή του προπάνιου και στην συνέχεια του οξυγόνου, έως ότου επιτευχθεί φλόγα επαρκούς θερμοκρασίας.



Σχήμα 39. Φλόγα πριν και μετά την ρύθμιση

Κατόπιν της ρύθμισης της φλόγας ξεκινάει η διαδικασία του sealing, όπου τα τοιχώματα του σωλήνα θερμαίνονται ομοιόμορφα στο σημείο όπου επιθυμείται η στένωση του σωλήνα, μέχρι ο χαλαζίας να φτάσει στο σημείο τήξης. Αφού ξεκινήσει η τήξη του χαλαζίας, ο σωλήνας περιστρέφεται ελαφρώς, ώστε να επιτευχθεί το αεροστεγές κλείσιμο του ενός άκρου του.



Σχήμα 40. Μέταλλα εντός των σωλήνων μετά το sealing

Οι αεροστεγείς αμπούλες που προέκυψαν τοποθετήθηκαν εντός φούρνου στους 500°C, όπου και παρέμειναν για δέκα ημέρες, με σκοπό την καλύτερη ομογενοποίηση των κραμάτων και την ομοιόμορφη διασπορά των ετέρων μετάλλων στο γάλλιο.



Σχήμα 41. Φούρνος για την τήξη των μετάλλων



Με το πέρας των δέκα ημερών τα δείγματα αφαιρέθηκαν από τον φούρνο και τοποθετήθηκαν εντός παγόλουτρου ξηρού πάγου, ο οποίος προέκυψε προσθέτοντας ποσότητα αιθανόλης στον πάγο. Απότοκο αυτού του βήματος ήταν η στερεοποίηση όσων κραμάτων βρίσκονται ακόμη σε υγρή κατάσταση, ώστε να είναι εφικτή η μεταχείριση τους κατά την πειραματική διαδικασία.

Σχήμα 42. Παγόλουτρο

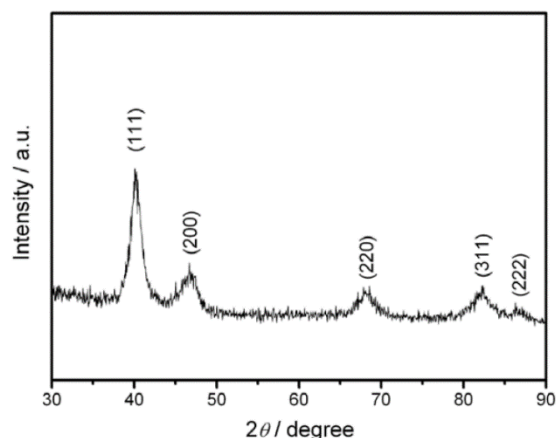
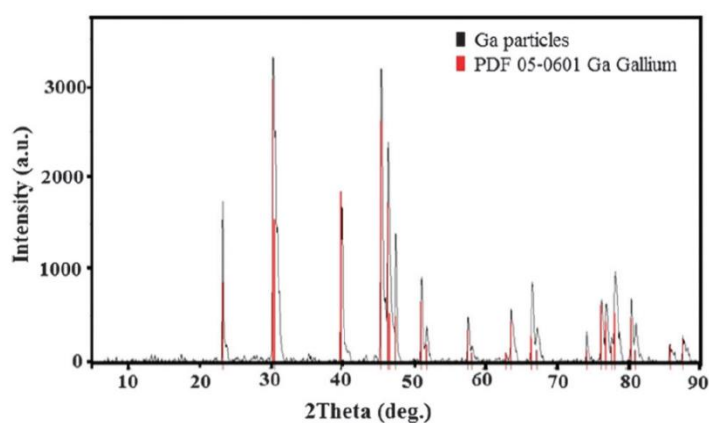
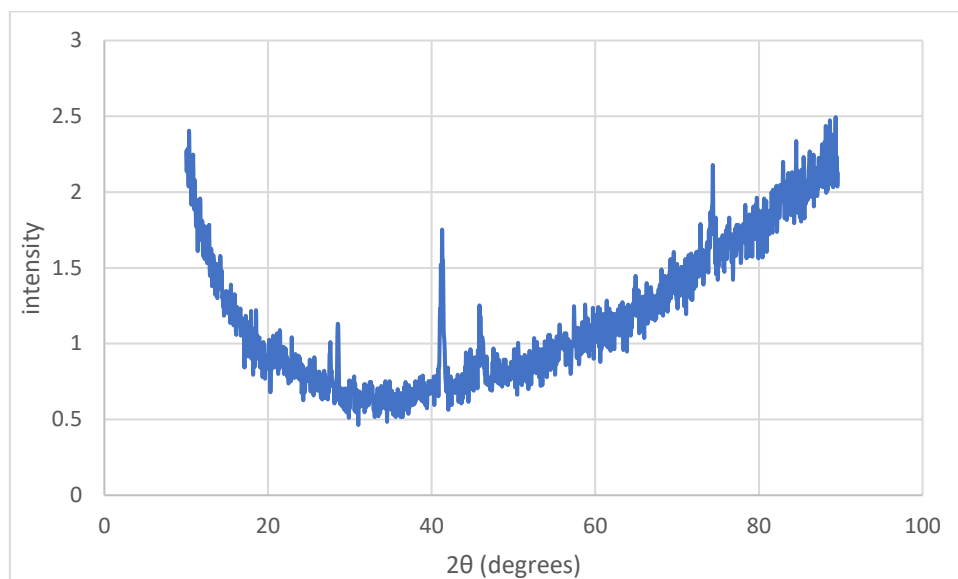
Τα κράματα που προέκυψαν παρουσιάζονται ακολούθως.



Σχήμα 43. Κράματα Ni-Ga, Cu-Ga, Pd-Ga

Για την επιβεβαίωση της σύνθεσης των επιθυμητών κραμάτων απαιτείται η ανάλυση των δειγμάτων με περίθλαση ακτίνων X (XRD) και η σύγκριση των κορυφών με τις αντίστοιχες κορυφές στα φάσματα XRD των επιμέρους συστατικών.

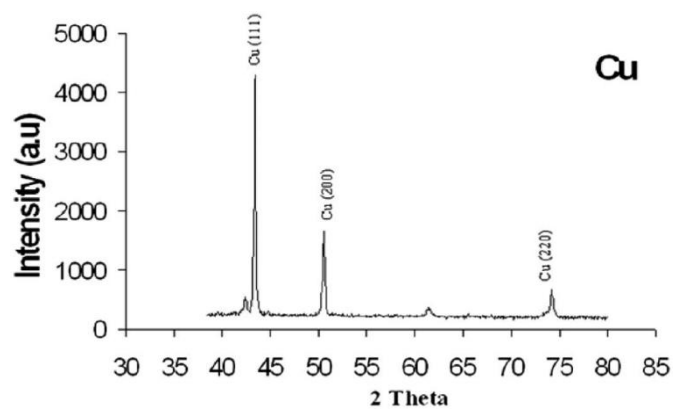
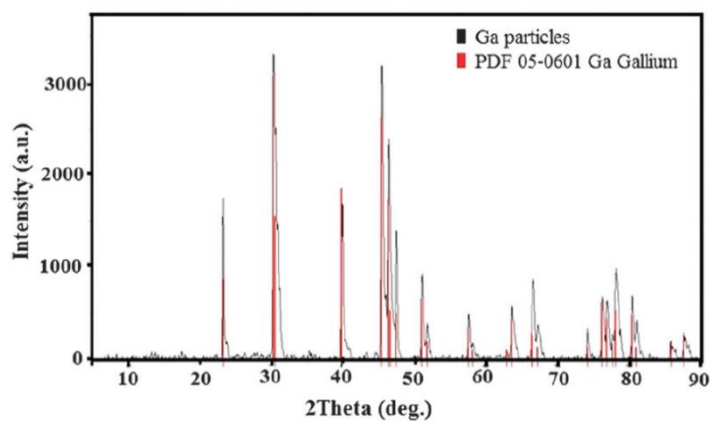
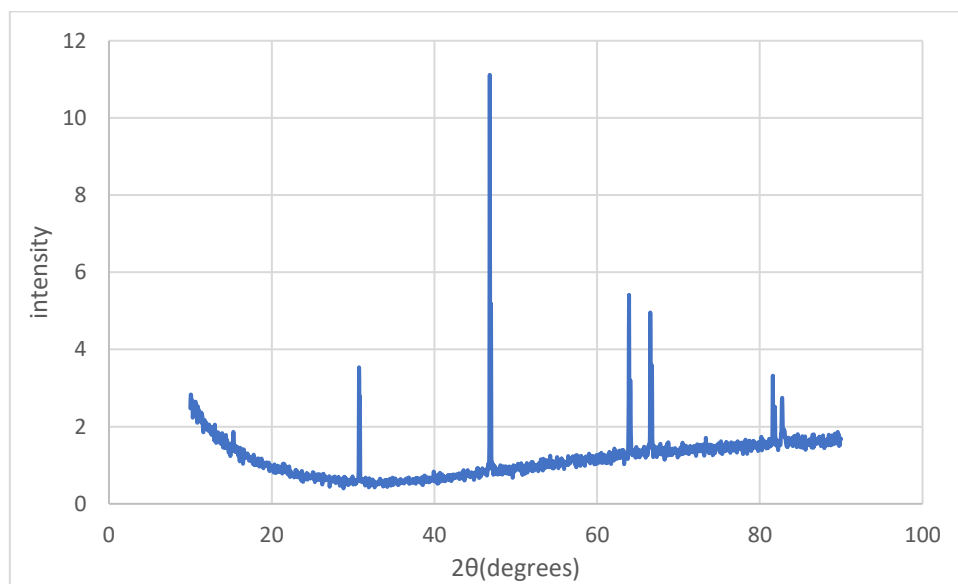
Για τα δείγματα Pd-Ga προκύπτουν φάσματα XRD της παρακάτω μορφής:



Σχήμα 44. Φάσμα XRD για κράματα Pd-Ga και για τα επιμέρους συστατικά[90], [91]

Συγκρίνοντας το προκύπτον φάσμα με τα βιβλιογραφικά παρατηρείται πως διακρίνονται κυρίως οι κορυφές του γαλλίου με χαρακτηριστικές τις γωνίες 30° και 77° , ενώ σε γωνίες περί των 42° και 48° παρατηρούνται κορυφές οι οποίες συναντώνται στα φάσματα και των δύο επιμέρους συστατικών, οπότε ενδέχεται να υπάρχει αλληλοεπικάλυψη κορυφών που αντιστοιχούν στο κρυσταλλικό πλέγμα και των δύο υλικών. Εν προκειμένω, η κορυφή περί των 42° εμφανίζεται ελαφρώς μετατοπισμένη σε σχέση με εκείνη του γαλλίου, πράγμα που υποδεικνύει ότι οφείλεται στην παρουσία του παλλαδίου.

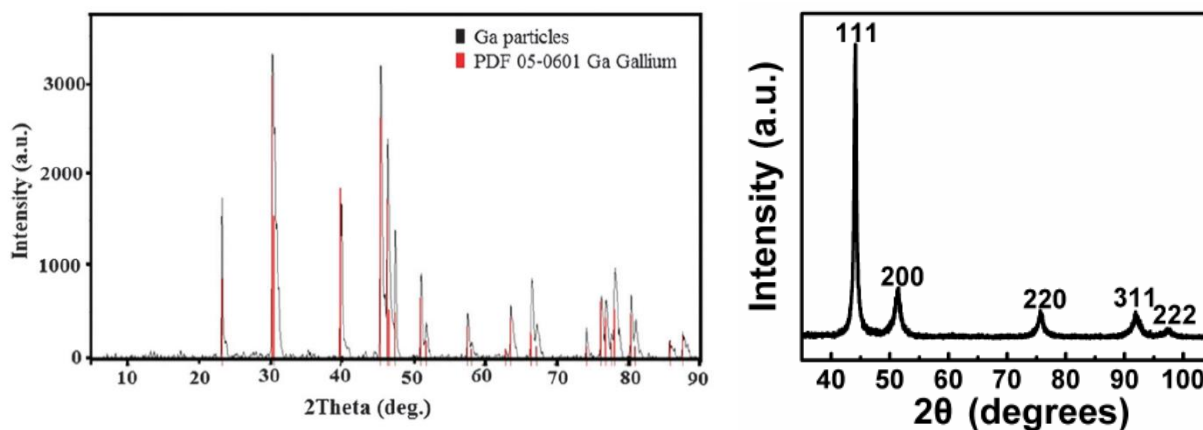
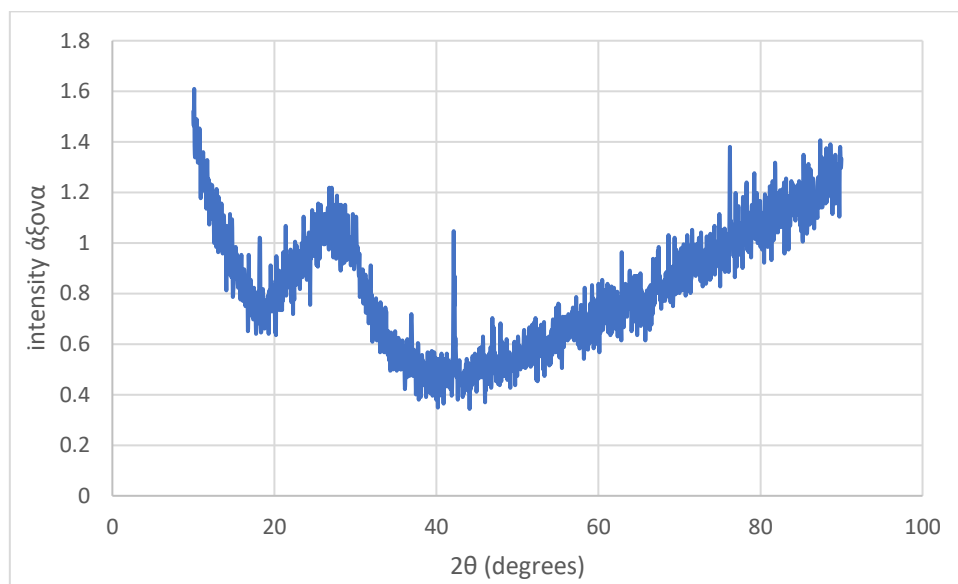
Για τα δείγματα Cu-Ga προκύπτουν φάσματα XRD της παρακάτω μορφής:



Σχήμα 45. Φάσμα XRD για κράματα Cu-Ga και για τα επιμέρους συστατικά[92]

Συγκρίνοντας τα διαγράμματα προκύπτει πως παρατηρούνται κορυφές χαρακτηριστικές του γαλλίου σε γωνίες 30°, 62°, 64° και περί των 81°, ενώ η ένταση της κορυφής περί των 44° πιθανότατα οφείλεται στην παρουσία του χαλκού.

Για τα δείγματα Ni-Ga προκύπτουν φάσματα XRD της παρακάτω μορφής:

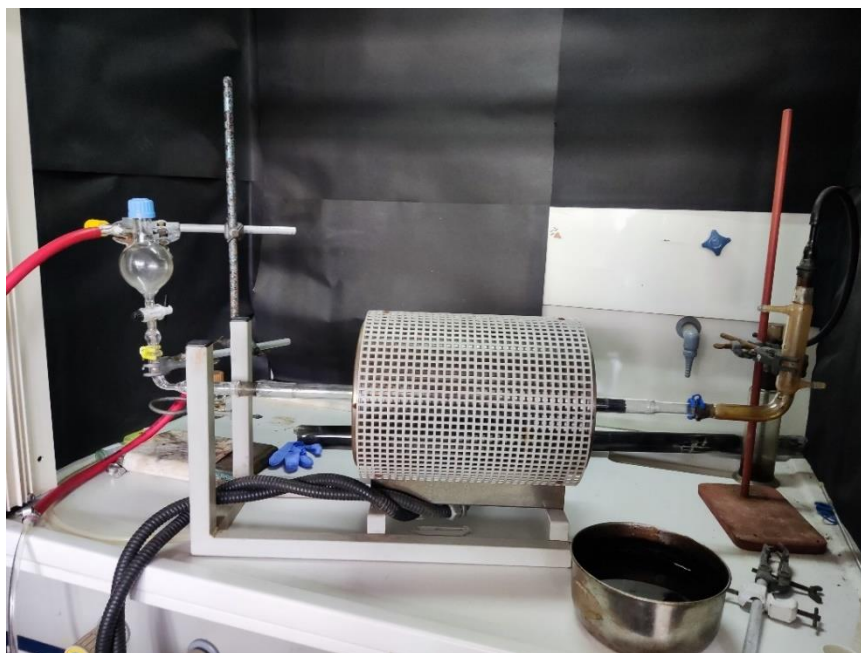


Σχήμα 46. Φάσμα XRD για κράματα Ni-Ga και για τα επιμέρους συστατικά[93]

Συγκρίνοντας τα διαγράμματα προκύπτει πως παρατηρούνται κορυφές χαρακτηριστικές του γαλλίου σε γωνίες 42° , 62° και περί των 81° , ενώ η παρουσία της κορυφής περί των 75° πιθανότατα οφείλεται στην παρουσία του νικελίου.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως για το νικέλιο, τον χαλκό και το παλλάδιο, τα διαγράμματα περίθλασης αφορούν νανοσωματίδια, οπότε υπάρχουν διαφοροποιήσεις από τα αντίστοιχα του bulk υλικού.

5. Πειραματική διάταξη



Σχήμα 47. Πλήρης διάταξη χημικής εναπόθεσης ατμών

Η κύρια διάταξη απαρτίζεται από τον σωλήνα της αντίδρασης, τον φούρνο, το σύστημα εισαγωγής των προδρόμων αερίων και την έξοδο του αντιδραστήρα. Τα δείγματα τοποθετούνται εντός κατάλληλων κεραμικών σκαφιδίων (boats), τα οποία αντέχουν τις υψηλές θερμοκρασίες.



Σχήμα 48. Κεραμικό σκαφίδιο

Η αντίδραση πραγματοποιείται εντός σωλήνα χαλαζία, κατάλληλα διαμορφωμένου ώστε να χωράει στον φούρνο και στα άκρα του να μπορούν να συνδεθούν η παροχή των προδρόμων αερίων και η έξοδος τη διάταξης.



Σχήμα 49. Σωλήνας αντίδρασης από χαλαζία

Η διάταξη χημικής εναπόθεσης ατμών που χρησιμοποιείται είναι διάταξη θερμών τοιχωμάτων, οπότε απαιτείται η χρήση φούρνου. Το σύστημα φούρνου που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από θάλαμο θέρμανσης, στον οποίο τοποθετείται ο σωλήνας χαλαζία και από θερμοστάτη, που ελέγχει την θερμοκρασία. Εν προκειμένω χρησιμοποιήθηκε θερμοστάτης της εταιρίας CARBOLITE.



Σχήμα 50. Σύστημα φούρνου

Οι πρόδρομες ενώσεις βρίσκονται αποθηκευμένες σε φιάλες και η παροχή τους ελέγχεται μέσω ροομέτρων. Τα αέρια τα οποία χρησιμοποιούνται εν προκειμένω είναι αργό και μεθάνιο καθαρότητας 99,5%. Η χημική εναπόθεση ατμών πραγματοποιείται σε ατμοσφαιρική πίεση και βάσει των δεδομένων που αντλήθηκαν από την βιβλιογραφία επιλέγεται η μελέτη της χημικής εναπόθεσης ατμών σε υγρά υποστρώματα απουσία υδρογόνου. Αυτό καθιστά την διάταξη λιγότερο επικίνδυνη για τον χρήστη, ωστόσο σε κάθε περίπτωση είναι τοποθετημένη εντός απαγωγού, δεδομένου ότι υπάρχει ο κίνδυνος διαρροής μεθανίου, που είναι εύφλεκτο. Τα αέρια αναμειγνύονται πριν την είσοδο του στον αντιδραστήρα και εισέρχονται σε αυτόν μέσω ακροφυσίου. Ο βασικός εξοπλισμός που χρησιμοποιείται στην είσοδο του αντιδραστήρα παρατίθεται παρακάτω.



Σχήμα 51. Ροόμετρα



Σχήμα 52. Φιάλες προδρόμων ενώσεων



Σχήμα 53. Ανάμιξη ρευμάτων αερίων



Σχήμα 54. Ακροφύσιο εισόδου αερίων στον αντιδραστήρα

Στην έξοδο του αντιδραστήρα είναι τοποθετημένη παγίδα, έτσι ώστε να παγιδεύονται παραπροϊόντα και αντιδραστήρια που δεν έχουν αντιδράσει και να μην απορρίπτονται στο περιβάλλον. Επιπροσθέτως, η παγίδα επιτρέπει τον έλεγχο της ροής αερίων στον σωλήνα, καθώς αυτή οδηγεί σε αφρισμό.



Σχήμα 55. Παγίδα απαερίων

6. Πειραματική διαδικασία

Κατά την έναρξη της πειραματικής διαδικασίας θραύεται η αμπούλα του δείγματος που θα χρησιμοποιηθεί και τοποθετείται στο σκαφίδιο. Μαζί με το δείγμα επιλέχθηκε να προστεθεί και τμήμα ενός σωλήνα χαλαζία (σχήμα 56), ώστε να επιτευχθεί αύξηση της τοπικής συγκέντρωσης του μεθανίου στην επιφάνεια και συνεπώς του χρόνου παραμονής, εξαιτίας περιορισμών των ροόμετρων.



Σχήμα 56. Τμήμα σωλήνα χαλαζία

Εν συνεχεία, το σκαφίδιο τοποθετείται στο εσωτερικό του σωλήνα με τη χρήση κατάλληλης ράβδου με ιδιαίτερη προσοχή, ώστε να μην αναποδογυρίσει το σκαφίδιο και το δείγμα να είναι περίπου στο μισό του μήκους του σωλήνα.

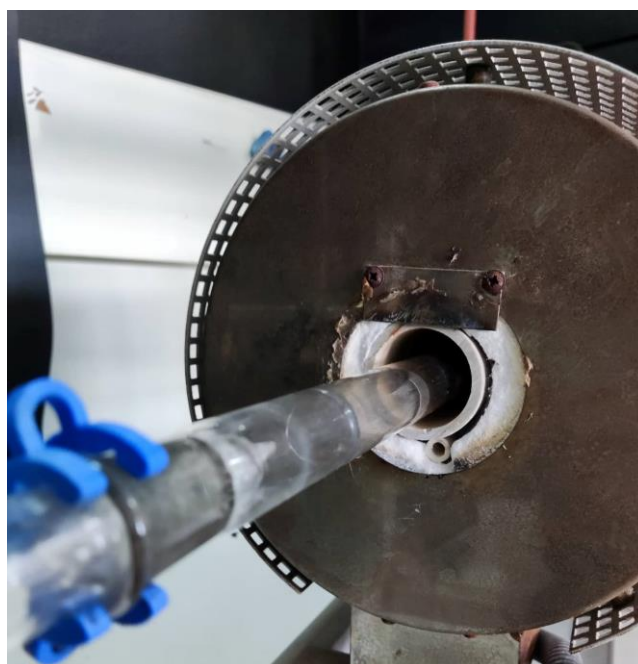


Σχήμα 57. Ράβδος για τοποθέτηση δείγματος

Κατόπιν, ο σωλήνας τοποθετείται με προσοχή στο εσωτερικό του θαλάμου θέρμανσης και συνδέεται με τα συστήματα εισόδου και εξόδου. Για να επιτευχθεί η αεροστεγής σύνδεση των τμημάτων χρησιμοποιείται λιπαντικό στα σημεία επαφής των υάλινων εξαρτημάτων, ενώ για να σταθεροποιηθεί η διάταξη χρησιμοποιούνται κλιπ ασφαλείας στα σημεία σύνδεσης. Ιδιαίτερη σημασία έχει η τοποθέτηση του σωλήνα κατάλληλα στην διάταξη, ώστε να μην εφάπτονται τα τοιχώματα του με τα τοιχώματα του θαλάμου. Κάτι τέτοιο θα είχε αποτέλεσμα την δημιουργία ανομοιόμορφου προφίλ θερμοκρασιών στο εσωτερικό του χώρου της αντίδρασης.



Σχήμα 58. Κλιπ ασφαλείας



Σχήμα 59. Κατάλληλη τοποθέτηση του σωλήνα

Αφού έχει τοποθετηθεί κατάλληλα ο σωλήνας της αντίδρασης, ενεργοποιείται η παροχή του αργού. Επιλέγεται η παροχή του αργού να είναι η μέγιστη δυνατή που επιτρέπει το ροόμετρο, δηλαδή 16 slm, ώστε να επιτευχθεί η απομάκρυνση του ατμοσφαιρικού αέρα από τον χώρο της αντίδρασης. Το αργό αφήνεται να απομακρύνει το οξυγόνο της ατμόσφαιρας για περίπου 5 min και στη συνέχεια ενεργοποιείται ο φούρνος στους 100°C και το σύστημα αφήνεται σε αυτήν την θερμοκρασία για 45 min. Σκοπός αυτού είναι η απομάκρυνση τυχόν υγρασίας στα δείγματα που παραμένει προσροφημένα από την διαδικασία της παρασκευής των δειγμάτων ή την διαχείριση των δειγμάτων κατά την πειραματική διαδικασία. Μετά το πέρας των 45 min, η θερμοκρασία ρυθμίζεται στην θερμοκρασία εναπόθεσης και αφού σταθεροποιηθεί ενεργοποιείται η παροχή του μεθανίου. Εξαιτίας της χαμηλής ακρίβειας των διαθέσιμων ροόμετρων επιλέγεται μία μέση παροχή μεθανίου, εν προκειμένω 20 sccm, και γίνεται κυρίως μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας ή/και του χρόνου εναπόθεσης στην εναπόθεση γραφενίου. Είναι σημαντικό να σημειωθεί, πως κατά την ενεργοποίηση της παροχής και συνεπώς το άνοιγμα των φιαλών, πρώτα ανοίγεται η κεντρική βαλβίδα της φιάλης, στην συνέχεια ρυθμίζεται η μερική πίεση στην έξοδο της φιάλης και τέλος ρυθμίζεται η επιθυμητή παροχή στο ροόμετρο.



Σχήμα 60. Κεντρική βαλβίδα φιάλης



Σχήμα 61. Μανόμετρο στην έξοδο της φιάλης



Σχήμα 62. Αντιδραστήρας CVD σε λειτουργία

Με το τέλος της εναπόθεσης, απενεργοποιείται ο φούρνος και κλείνει η παροχή του μεθανίου. Για να πραγματοποιηθεί το τελευταίο, πρώτα κλείνει η κεντρική βαλβίδα της φιάλης και αφού μηδενιστεί το αντίστοιχο μανόμετρο, κλείνει η δεύτερη βαλβίδα στην έξοδο της φιάλης και τέλος το ροόμετρο. Η παροχή αργού συνεχίζεται μέχρι η θερμοκρασία να πέσει κάτω από τους 80°C, ώστε να αποφευχθεί η οξείδωση της επιφάνειας που δεν έχει επικαλυφθεί ή η επαφή του γραφενίου με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας. Στη συνέχεια κλείνει η παροχή του αργού με τρόπο αντίστοιχο με αυτόν παραπάνω. Η διάταξη αποσυναρμολογείται, το σκαφίδιο αφαιρείται από το εσωτερικό του σωλήνα και στην συνέχεια αφήνεται να ψυχθεί ή τοποθετείται στην κατάψυξη, ώστε να επιτευχθεί η στερεοποίηση του δείγματος, με σκοπό την ανάλυση του. Τα στερεά δείγματα υποβάλλονται σε φασματοσκοπία Raman, ώστε να εξετασθεί εάν έχει εναποτεθεί γραφένιο και να προσδιοριστούν τα χαρακτηριστικά του. Για το σκοπό αυτό αξιοποιείται το όργανο Renishaw inVia Reflex με λέιζερ μήκους κύματος 532nm και το λογισμικό Wire 4.3.

Οι πειραματικές συνθήκες που επιλέχθηκαν για τα δείγματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.

Πίνακας 7. Πειραματικές συνθήκες

Δείγμα	Θερμοκρασία(°C)	Χρόνος εναπόθεσης(h)
Ni-Ga		
YA0-040	400	1
YA0-042	500	1
Cu-Ga		
YA0-037	400	1
YA0-038	500	1
RP0-004	800	1
Pd-Ga		
YA0-015	600	0,5
YA0-016	500	2
YA0-031	500	0,5
YA0-033	400	0,5
RP0-001	750	1
RP0-002	800	1
RP0-003	500	1

Μέρος 3. Αποτελέσματα και συζήτηση

7. Οπτική παρατήρηση

7.1 Δείγματα Cu-Ga



Σχήμα 63. Δείγμα YA0-037

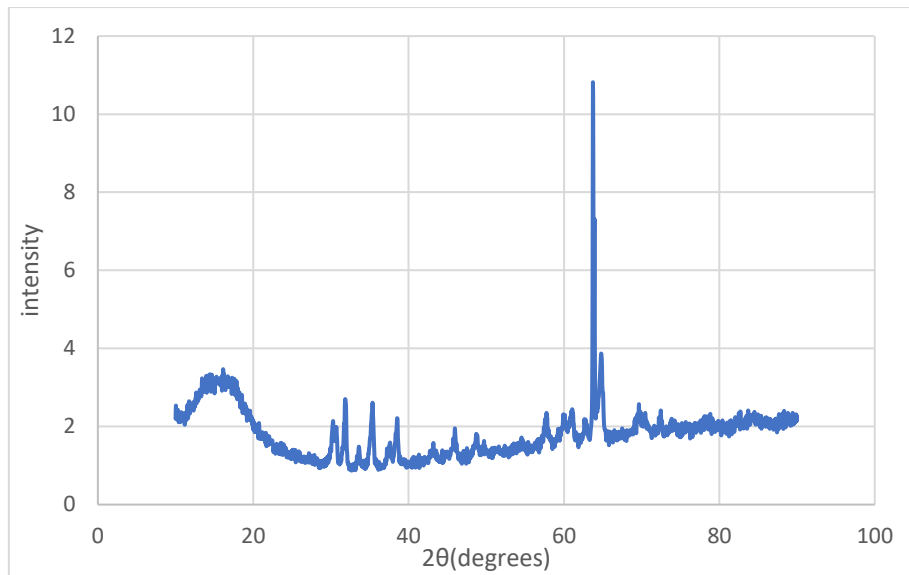


Σχήμα 64. Δείγμα YA0-038



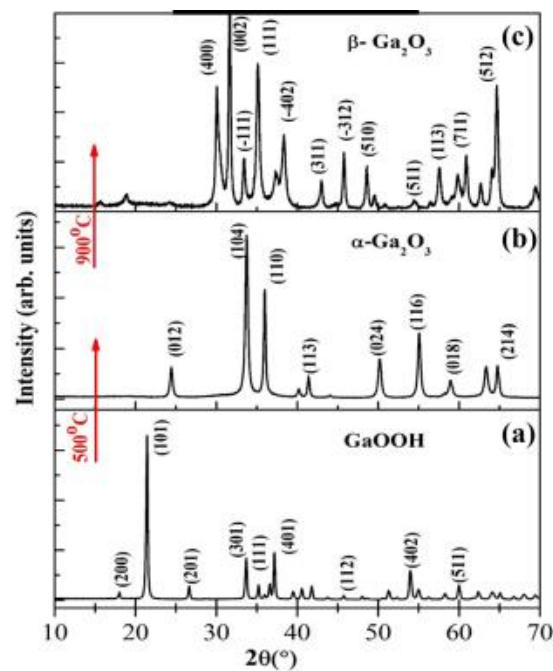
Σχήμα 65. Δείγμα RP0-004

Με το πέρας της πειραματικής διαδικασίας διακρίνεται ένας χρωματισμός στην επιφάνεια των περισσότερων δειγμάτων. Αυτός ο σκουρόχρωμος χρωματισμός διατηρείται με την ψύξη και αποθήκευση των δειγμάτων και αποτελεί μία πρώτη ένδειξη για την εναπόθεση δομών άνθρακα, έστω και άμορφου άνθρακα. Ωστόσο, στο δείγμα RP0-004, στο οποίο έγινε εναπόθεση σε υψηλότερες θερμοκρασίες, διαπιστώνεται η εναπόθεση ενός λευκού φιλμ στο μεγαλύτερο μέρος της. Βιβλιογραφικά βρίσκεται, πως η λευκή επίστρωση πιθανώς να είναι οξείδιο του γαλλίου. Εξαιτίας της παρουσίας υγρασίας στο δείγμα που δεν απομακρύνθηκε, είναι πιθανή η αντίδραση της με το γάλλιο προς σχηματισμό GaOOH , το οποίο με αύξηση της θερμοκρασίας είναι πιθανό να δώσει οξείδιο του γαλλίου και συγκεκριμένα $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$. [94], [95] Προς επιβεβαίωση του συλλογισμού αυτού πραγματοποιήθηκε ανάλυση με XRD. Το διάγραμμα που προέκυψε φαίνεται παρακάτω:



Σχήμα 66 . Διάγραμμα XRD δείγματος RP0-004

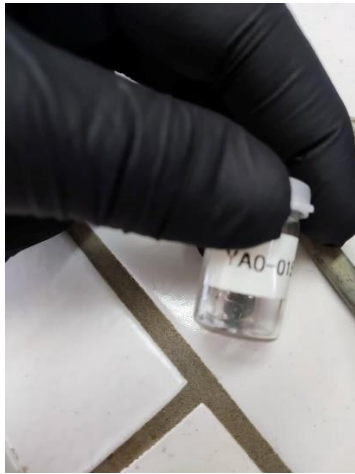
Βιβλιογραφικά αντλούνται τα αντίστοιχα XRD των GaOOH και κάποιων βασικών δομών του οξειδίου του γαλλίου:



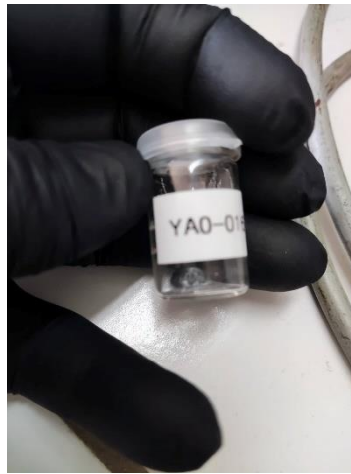
Σχήμα 67. Διαγράμματα XRD GaOOH και Ga₂O₃[96]

Συγκρίνοντας τα επιμέρους φάσματα XRD, με αυτό του σχήματος 66, διαπιστώνεται ότι το τελευταίο αντιστοιχεί σε α-Ga₂O₃. Αυτό επιβεβαιώνει την βασική υποψία περί σχηματισμού οξειδίου του γαλλίου στην επιφάνεια. Ωστόσο, διακρίνονται και κορυφές που αντιστοιχούν στη φάση β του οξειδίου, κάτι που πιθανώς οφείλεται σε μετασχηματισμό της φάσης α σε β, εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας εναπόθεσης. Αυτό επιβεβαιώνεται και βιβλιογραφικά, καθώς η φάση α παραμένει σταθερή μέχρι τους 550°C και πάνω από τους 600°C ξεκινάει ο μετασχηματισμός σε φάση β.[97]

7.2 Δείγματα Pd-Ga



Σχήμα 68. Δείγμα YA0-015



Σχήμα 69. Δείγμα YA0-016



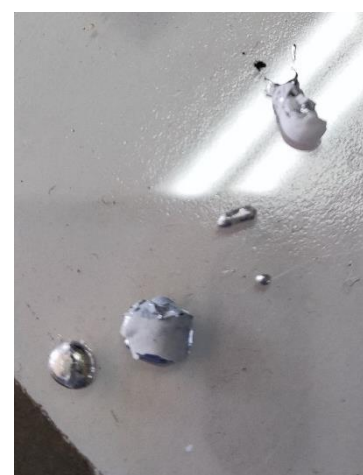
Σχήμα 70. Δείγμα YA0-031



Σχήμα 71. Δείγμα YA0-033



Σχήμα 72. Δείγμα RP0-001



Σχήμα 73. Δείγμα RP0-002



Σχήμα 74. Δείγμα RP0-003

Στην περίπτωση των δειγμάτων Pd-Ga παρατηρείται εκ νέου ένας γκρίζος χρωματισμός στα περισσότερα δείγματα ενδεικτικός της εναπόθεσης δομών άνθρακα. Στα δείγματα που η εναπόθεση έγινε σε υψηλότερη θερμοκρασία, παρατηρείται ξανά σχηματισμός οξειδίου του γαλλίου, οπότε αυτά δεν θα ληφθούν υπόψη στις ακόλουθες φασματοσκοπικές αναλύσεις.

7.3 Δείγματα Ni-Ga



Σχήμα 75. Δείγμα YA0-040



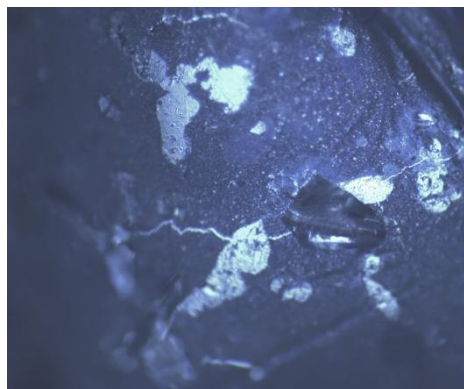
Σχήμα 76. Δείγμα YA0-042

Για τα δείγματα του Ni-Ga δεν παρατηρούνται σημάδια οξείδωσης, μόνον ένας γκρίζος χρωματισμός ενδεικτικός της εναπόθεσης δομών άνθρακα.

8. Παρατήρηση σε οπτικό μικροσκόπιο

Για την παρατήρηση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε μικροσκόπιο της εταιρίας Zeiss και μοντέλο Axioscope. Για την λήψη των φωτογραφιών χρησιμοποιήθηκε ο φακός μεγέθυνσης x10.

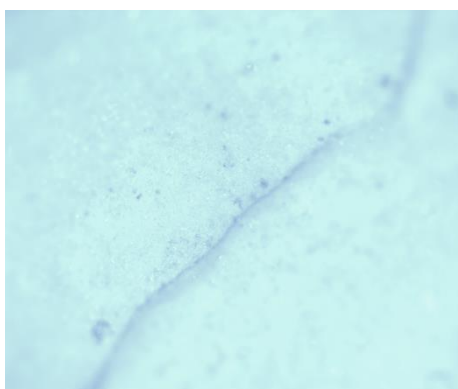
8.1 Δείγματα Cu-Ga



Σχήμα 77. Δείγμα YA0-037



Σχήμα 78. Δείγμα YA0-038

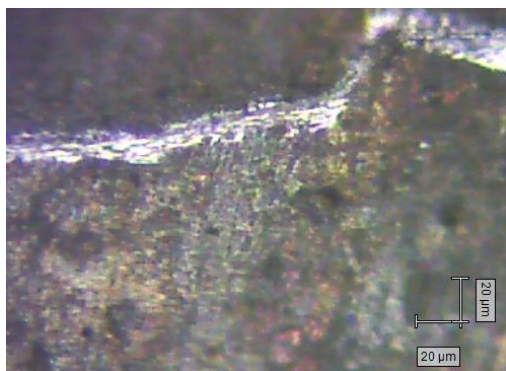


Σχήμα 79. Δείγμα RP0-004

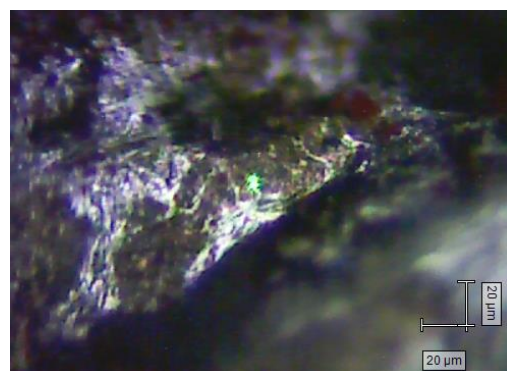
Στα δείγματα YA0-037 και YA0-038 παρατηρείται η εναπόθεση φιλμ στο οποίο δεν είναι ευδιάκριτα όρια κρυσταλλιτών. Αυτό υποδεικνύει την εναπόθεση ομοιόμορφου και συνεχούς φιλμ. Βέβαια και στα δύο φιλμ διακρίνονται ρωγμές και αναδιπλώσεις, που σχετίζονται με την μεταχείριση των δειγμάτων προτού προλάβουν να στερεοποιηθούν πλήρως. Επιπροσθέτως, στο δείγμα YA0-037 διακρίνονται περιοχές, όπου δεν υπάρχει εναπόθεση. Αυτό πιθανότατα συνδέεται με την χαμηλή θερμοκρασία εναπόθεσης, οπότε σε ορισμένα ενεργά κέντρα δεν ήταν εφικτή η υπέρβαση της ενέργειας ενεργοποίησης για την διάσπαση του μεθανίου. Τέλος, στο RP0-004 παρατηρείται μία ομοιόμορφη λευκή επίστρωση με την παρουσία ρωγμής. Αυτό δηλώνει εμμέσως την αδυναμία εναπόθεσης δομών άνθρακα στην επιφάνεια. Ουσιαστικά παρατηρείται ομοιόμορφη εναπόθεση, τόσο στους 400 °C, όσο και στους 500°C.

8.2 Δείγματα Pd-Ga

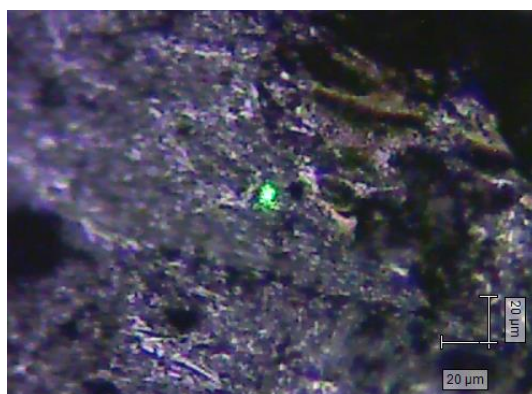
Για τα κράματα Pd-Ga επιλέχθηκαν ενδεικτικά τρία δείγματα στα οποία δεν εντοπίζεται σχηματισμός οξειδίου.



Σχήμα 80. Δείγμα YA0-016



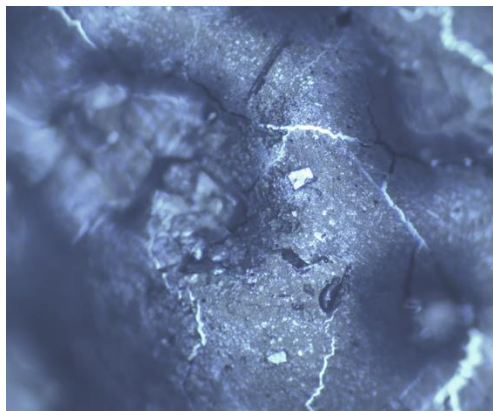
Σχήμα 81. Δείγμα YA0-031



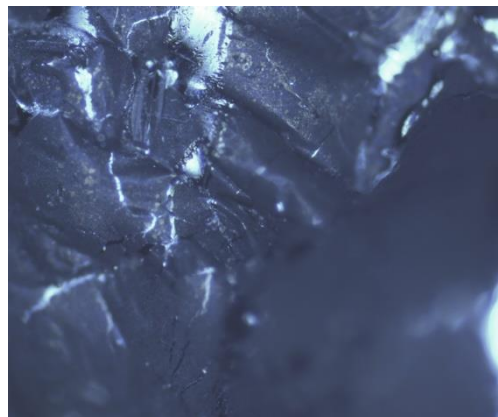
Σχήμα 82. Δείγμα YA0-033

Το δείγμα YA0-016, το οποίο υπεβλήθη στο μεγαλύτερο χρόνο εναπόθεσης (2 h) εμφανίζει αξιοσημείωτη ομοιογένεια στην επιφάνεια του, με εξαίρεση την παρουσία ρωγμών, εξαιτίας της μεταφοράς του δείγματος. Από την άλλη στο YA0-031, παρόλο που η εναπόθεση έγινε στην ίδια θερμοκρασία, ο χρόνος εναπόθεσης του ήταν σαφώς μικρότερος (30 min). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να εμφανίζει έντονη ανομοιομορφία, πιθανώς γιατί ο χρόνος εναπόθεσης δεν ήταν επαρκής, οπότε και είναι εμφανή ακόμη τμήματα της επιφάνειας που δεν έχουν επικαλυφθεί. Τέλος, στο δείγμα YA0-033 που υπεβλήθη σε μικρότερη θερμοκρασία εναπόθεσης και μόνο για 30 min, η επιφάνεια του είναι ανομοιόμορφη και δεν είναι ευδιάκριτη η εναπόθεση φιλμ.

8.3 Δείγματα Ni-Ga



Σχήμα 83. Δείγμα YA0-040



Σχήμα 84. Δείγμα YA0-042

Και στις δύο περιπτώσεις παρατηρείται ομοιόμορφη εναπόθεση φιλμ, τόσο στους 400°C, όσο και στους 500°C. Και στις δύο περιπτώσεις παρατηρούνται ρωγμές, ωστόσο στο δείγμα YA0-042 παρατηρείται σημαντική παραμόρφωση της επιφάνειας με την παρουσία ρωγμών και αναδιπλώσεων. Αυτό οφείλεται στην αφαίρεση του δείγματος από την αντιδραστήρα και στην μεταχείριση του, όσο ήταν ακόμη σε υγρή φάση. Μάλιστα, αυτό είναι εμφανές και με γυμνό μάτι.

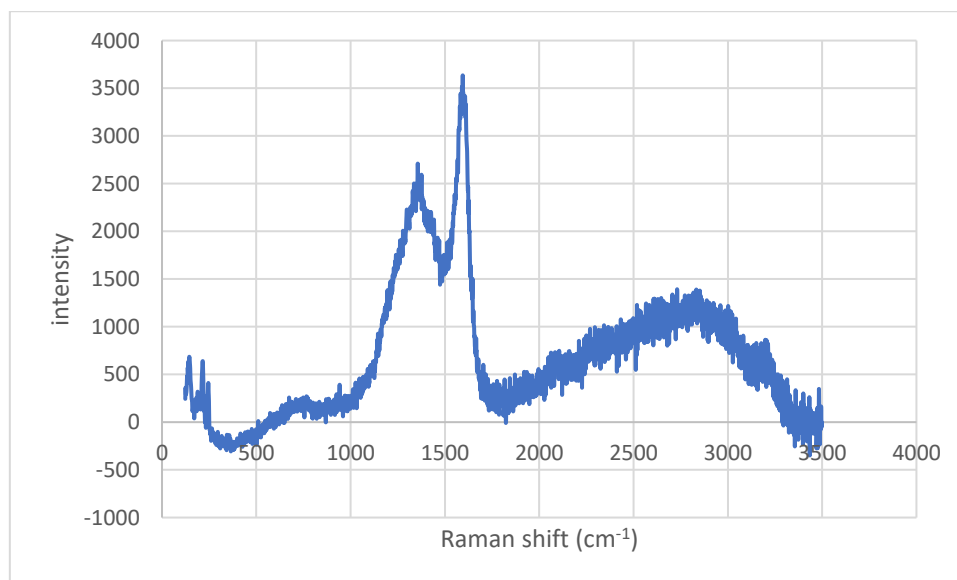
9. Φασματοσκοπία Raman

Το γεγονός πως κατά την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκε διάταξη ατμοσφαιρικής πίεσης χωρίς υδρογόνο (δηλαδή απουσία ανόπτησης) και απουσία αντλίας κενού προοικονομεί την παρουσία και άλλων μορφών άνθρακα, είτε άμορφου είτε παραγώγων του γραφενίου.

9.1 Δείγματα Pd-Ga

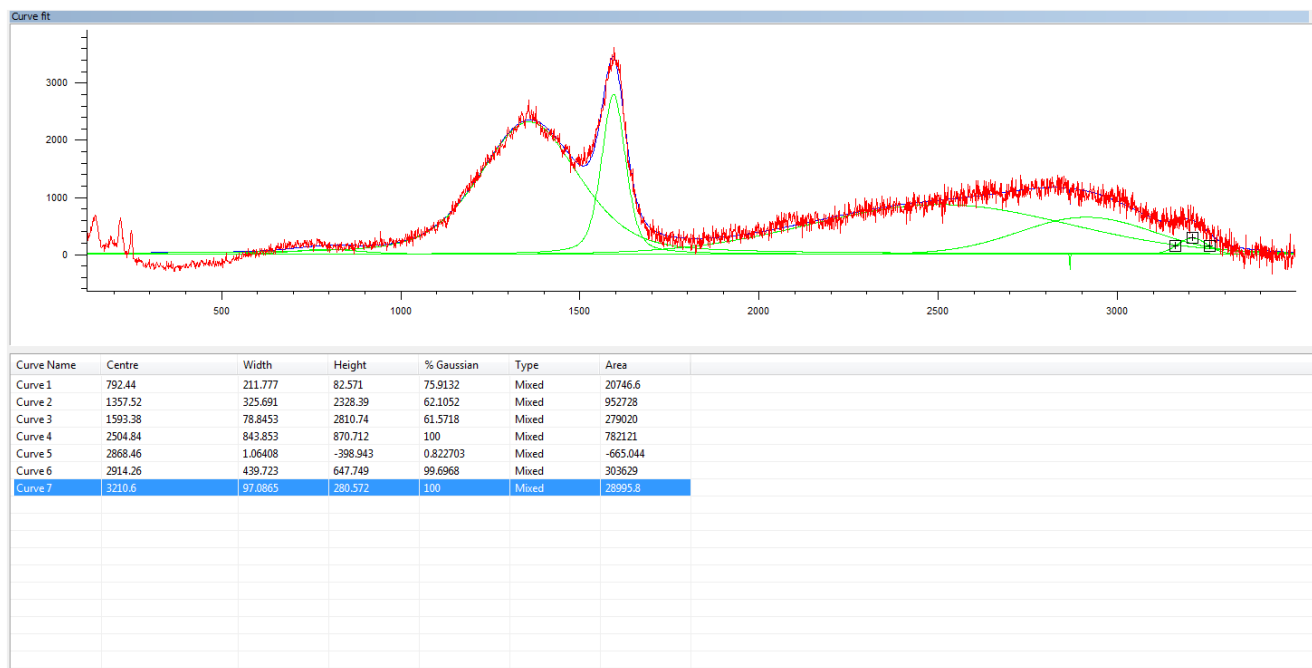
Το δείγμα YA0-015 δεν εμφάνισε κορυφές κατά την φασματοσκοπία Raman, οπότε και το φάσμα δεν συμπεριλήφθηκε. Αυτό καταδεικνύει πως στην επιφάνεια εναποτέθηκε άμορφος άνθρακα, πράγμα το οποίο συνδέεται με τον μικρό χρόνο εναπόθεσης (30min) και κυρίως με τη σύσταση του κράματος σε παλλάδιο, καθώς το δείγμα αυτό έχει την μικρότερη περιεκτικότητα (2 at% Pd). Η θερμοκρασία δεν είναι αρκετά υψηλή ώστε να ξεκινήσει εναπόθεση στην επιφάνεια του γαλλίου και η συγκέντρωση των καταλυτικών σωματιδίων δεν είναι επαρκής, ώστε να πραγματοποιηθεί η διάσπαση του μεθανίου. Το τελευταίο πιθανώς να οφείλεται και στο ότι τα καταλυτικά σωματίδια δεν είναι ομοιογενώς κατανεμημένα στην μάζα και την επιφάνεια του γαλλίου.

Για το δείγμα YA0-016 προέκυψε το ακόλουθο φάσμα:



Σχήμα 85. Φάσμα Raman δείγματος YA0-016

Στην συνέχεια έγινε ανάλυση του φάσματος για την προσαρμογή καμπυλών στις κορυφές (fitting), οπότε προέκυψαν τα εξής:



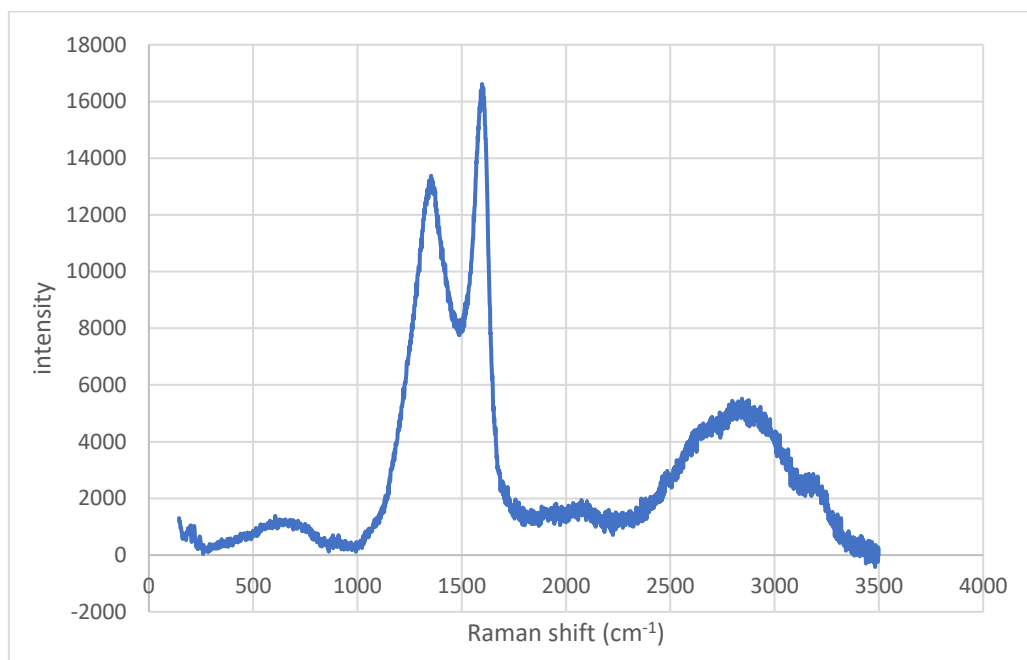
Σχήμα 86. Προσαρμογή καμπυλών στο φάσμα του δείγματος YA0-016

Στο φάσμα Raman είναι ευδιάκριτες οι χαρακτηριστικές κορυφές του γραφενίου. Διακρίνεται η κορυφή G στα 1594cm^{-1} και η 2D στα $\sim 2800\text{cm}^{-1}$. Η τελευταία εμφανίζεται χαμηλότερης έντασης και αμβλυμμένη. Παρατηρείται, επίσης, και η κορυφή D στα 1358cm^{-1} . Οι λόγοι εντάσεων των κορυφών είναι $I_{2D}/I_G = 0,34$ και $I_D/I_G = 0,70$. Ο αυξημένος λόγος εντάσεων της κορυφής D προς την G είναι ενδεικτικός της παρουσίας ατελειών.

Η μετατόπιση της κορυφής σε υψηλότερο κυματάρηθμο καταδεικνύει την παρουσία περισσότερων της μίας στοιβάδων. Κατά την προσαρμογή καμπυλών στο διάγραμμα προκύπτει πως η 2D αποτελείται από 4 υποκορυφές. Με βάση το σχήμα 14, αυτό συνδέεται με την παρουσία διστρωματικού γραφενίου. Ωστόσο, η χαμηλή ένταση της κορυφής και η παρουσία ατελειών δεν επιτρέπουν την εξαγωγή ασφαλούς συμπεράσματος. Με βάση το σχήμα 17, από τον λόγο I_{2D}/I_G προκύπτει πως η δομή αποτελείται από αρκετές στοιβάδες.

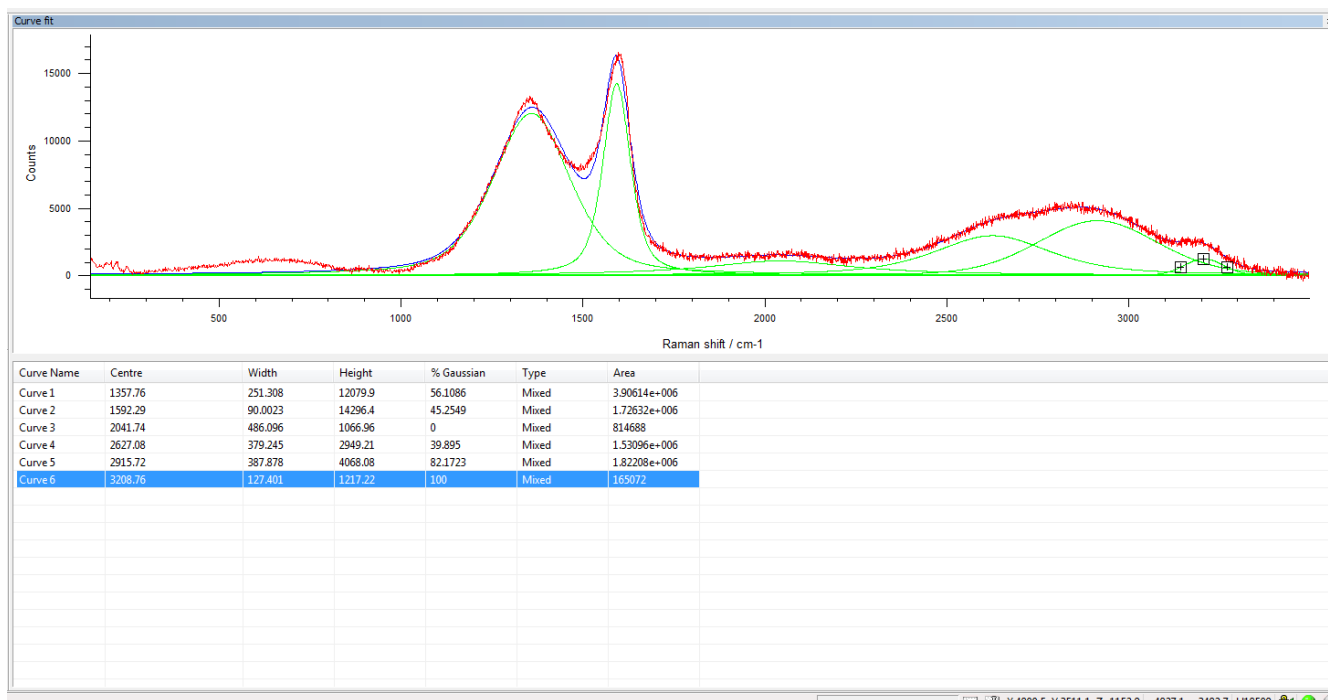
Κατά την σύγκριση με την βιβλιογραφία, η μορφή του φάσματος παραπέμπει με αρκετή ακρίβεια σε εκείνη του οξειδίου του γραφενίου, κάτι το οποίο ερμηνεύει την εμφάνιση της κορυφής D και την εξασθένιση της 2D, εξαιτίας της παρουσίας ατόμων άνθρακα με υβριδισμό sp^3 . Βεβαίως, αυτό εντείνεται και από την παρουσία και άμορφων περιοχών και άλλων ατελειών, που πιθανώς οφείλονται στην μη ομοιογενή ανάμιξη των δύο συστατικών, με αποτέλεσμα να υπάρχουν στερεά συσσωματώματα του ενός συστατικού στην μάζα του υγρού μετάλλου και όχι διάλυμα. Σε γενικές γραμμές, ωστόσο, με βάση τα παραπάνω από την διαδικασία προέκυψε πολυστρωματικό οξείδιο του γραφενίου.

Για το δείγμα YA0-031 προέκυψε το ακόλουθο φάσμα:



Σχήμα 87. Φάσμα Raman δείγματος YA0-031

Στην συνέχεια έγινε ανάλυση του φάσματος για την προσαρμογή καμπυλών στις κορυφές (fitting), οπότε προέκυψαν τα εξής:

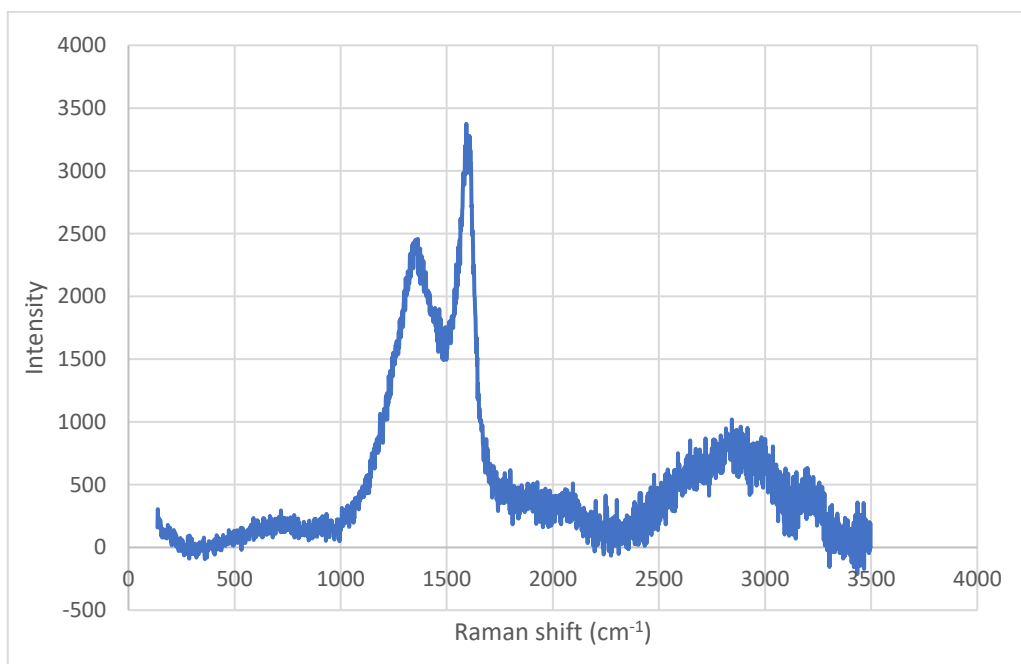


Σχήμα 88. Προσαρμογή καμπυλών στο φάσμα του δείγματος YA0-031

Εκ νέου προκύπτει φάσμα, το οποίο παραπέμπει σε εκείνο του οξειδίου του γραφενίου. Διακρίνονται η κορυφή G στα 1592 cm^{-1} , η κορυφή D στα 1358 cm^{-1} και η 2D στα $\sim 2800\text{ cm}^{-1}$. Οι λόγοι εντάσεων των κορυφών υπολογίζονται ως $I_{2D}/I_G = 0,24$ και $I_D/I_G = 0,71$. Ο λόγος I_{2D}/I_G εμφανίζεται ελαττωμένος σε σχέση με το δείγμα YA0-016, όπως και ο I_D/I_G . Αυτό υποδεικνύει την αύξηση των στοιβάδων και την ελάττωση της ποιότητας του γραφενίου και την ελάττωση των ατελειών αντίστοιχα.

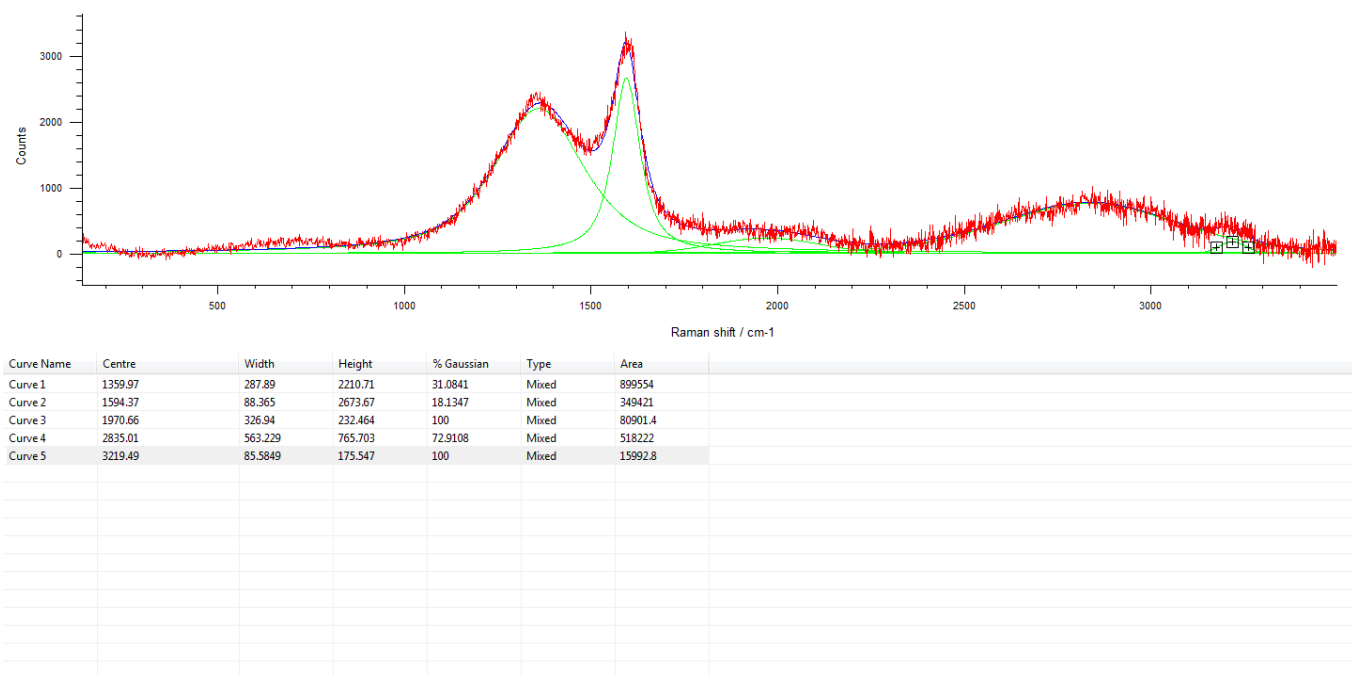
Η ελάττωση του τελευταίου, όμως, είναι μικρή οπότε δεν μπορεί να θεωρηθεί η βελτίωση της ποιότητας του φιλμ. Όμως, η ελάττωση του λόγου I_{2D}/I_G μπορεί να συνδεθεί άμεσα με τον περιορισμένο χρόνο εναπόθεσης των 30 min που υπεβλήθη το δείγμα. Κατά την διαδικασία του fitting προέκυψαν καμπύλες για τις κορυφές D και G και διαπιστώθηκε πως στην καμπύλη 2D μπορούν να προσαρμοστούν 3 υποκορυφές. Αυτό υποδεικνύει ξανά την παρουσία πολλαπλών στοιβάδων, πράγμα που επιβεβαιώνεται από το σχήμα 17. Προκύπτει, εν ολίγοις, πολυστρωματικό οξείδιο του γραφενίου.

Για το δείγμα YA0-033 προέκυψε το ακόλουθο φάσμα:



Σχήμα 89. Φάσμα Raman δείγματος YA0-033

Στην συνέχεια έγινε ανάλυση του φάσματος για την προσαρμογή καμπυλών στις κορυφές (fitting), οπότε προέκυψαν τα εξής:



Σχήμα 90. Προσαρμογή καμπυλών στο φάσμα του δείγματος YA0-033

Σε συνέχεια των προηγούμενων δύο, προκύπτει φάσμα αντίστοιχο εκείνου του οξειδίου του γραφενίου. Διακρίνονται η κορυφή G στα 1594 cm^{-1} , η κορυφή D στα 1360 cm^{-1} και η 2D στα $\sim 2800 \text{ cm}^{-1}$. Οι λόγιοι εντάσεων των κορυφών υπολογίζονται ως $I_{2D}/I_G = 0,19$ και $I_D/I_G = 0,69$. Η ραγδαία μείωση του λόγου I_{2D}/I_G συνδέεται με σημαντική μείωση της ποιότητας του γραφενίου, ωστόσο είναι αναμενόμενη, καθώς στο εν λόγω δείγμα εφαρμόστηκε τόσο ελαττωμένη θερμοκρασία (400°C), όσο και 30min χρόνος εναπόθεσης.

Η προσαρμογή καμπυλών έδειξε ότι η κορυφή 2D μπορεί να περιγραφεί από 3 υποκορυφές, το οποίο σε συνδυασμό με το σχήμα 17 δηλώνει ότι έχει εναποτεθεί οξείδιο του γραφενίου πολλαπλών στρωμάτων.

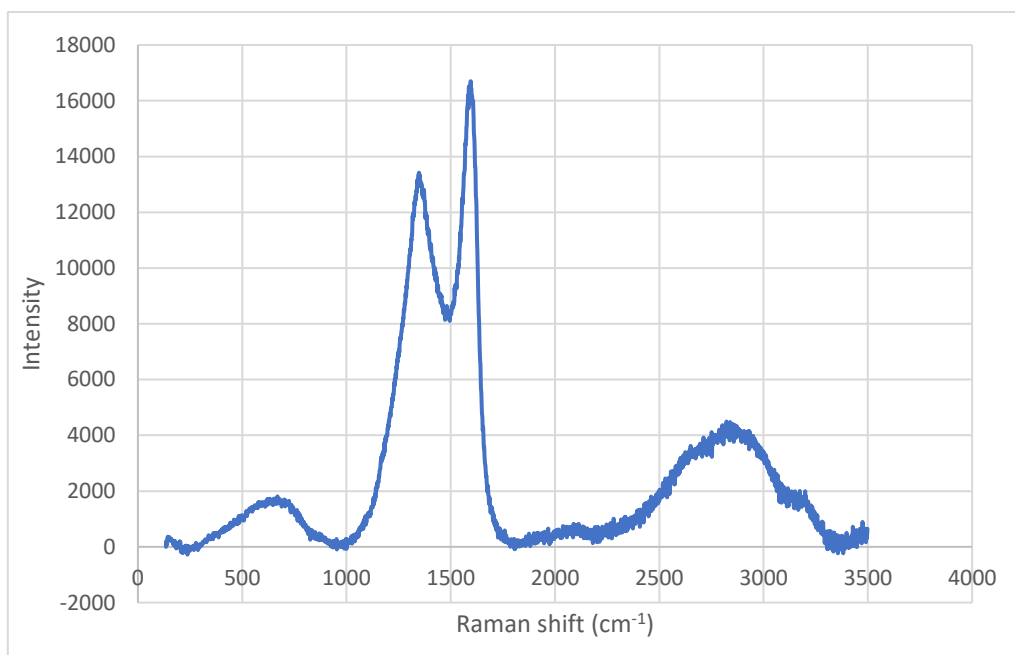
Τα δείγματα RP0-001 και RP0-002 δεν αναλύθηκαν με φασματοσκοπία Raman, καθώς η επιφάνεια τους είναι πλήρως καλυμμένη από οξείδιο του γαλλίου.

Από τα παραπάνω δείγματα Pd-Ga, το δείγμα YA0-016 αναμένεται να έχει τον μικρότερο αριθμό στοιβάδων οξειδίου του γραφενίου, ενώ σε όλα τα δείγματα αναμένεται να υπάρχει άμορφος άνθρακας.

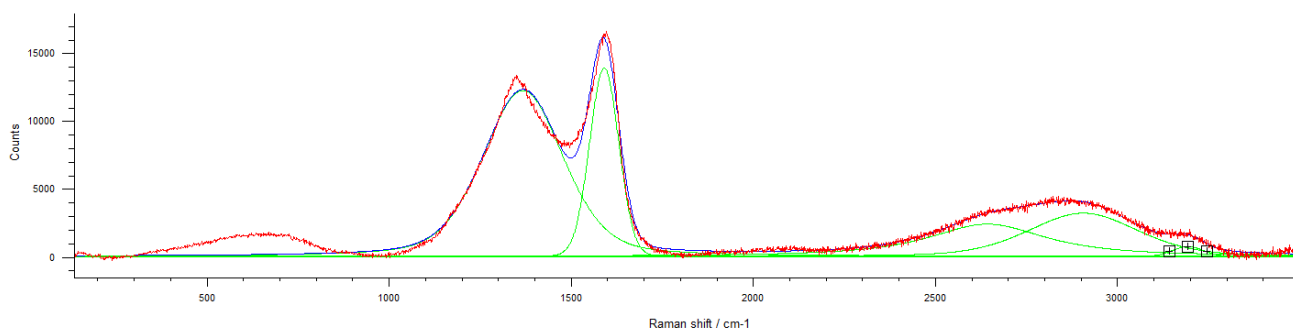
9.2 Δείγματα Cu-Ga

Το δείγμα RP0-004 δεν αναλύθηκε κατά Raman, καθώς η επιφάνεια του είναι πλήρως καλυμμένη από οξείδιο του γαλλίου.

Για το δείγμα YA0-037 προέκυψε το ακόλουθο φάσμα:



Σχήμα 91. Φάσμα Raman δείγματος YA0-037



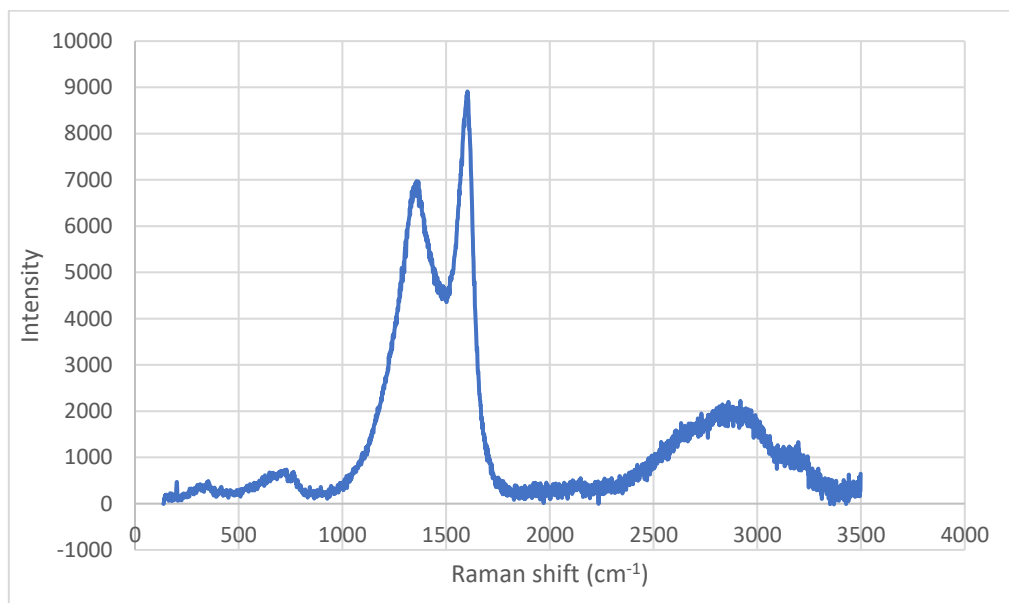
Curve Name	Centre	Width	Height	% Gaussian	Type	Area
Curve 1	1366.43	262.28	12324.3	66.7025	Mixed	3.98579e+006
Curve 2	1589.93	94.5749	13993.5	96.2409	Mixed	1.43395e+006
Curve 3	2643.17	387.187	2407.75	11.4051	Mixed	1.41054e+006
Curve 4	2906.78	355.168	3222.56	68.6971	Mixed	1.39974e+006
Curve 5	3194.46	102.917	729.525	100	Mixed	79920.7

Σχήμα 92. Προσαρμογή καμπυλών στο φάσμα του δείγματος YA0-037

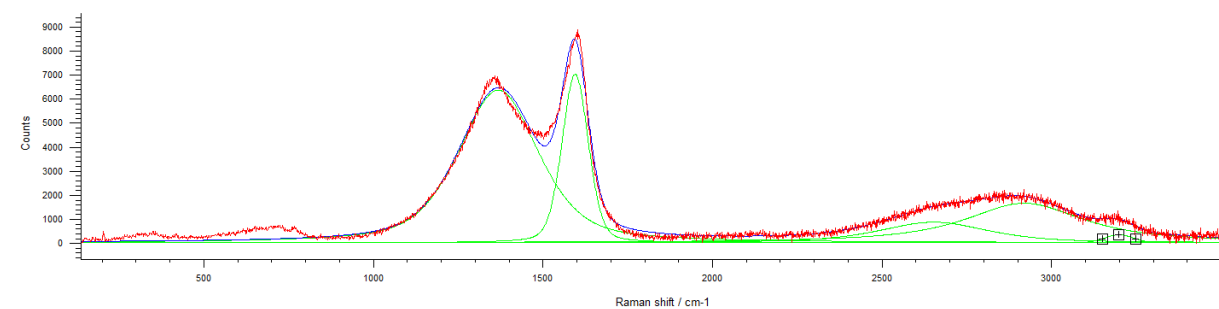
Σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των δειγμάτων Pd-Ga, το φάσμα του δείγματος YA0-037 προσομοιάζει εκείνο του οξειδίου του γραφενίου. Διακρίνονται η κορυφή G στα 1590 cm^{-1} , η κορυφή D στα 1366 cm^{-1} και η 2D στα $\sim 2800\text{ cm}^{-1}$. Οι λόγοι εντάσεων των κορυφών υπολογίζονται ως $I_{2D}/I_G = 0,29$ και $I_D/I_G = 0,73$.

Η προσαρμογή καμπυλών έδειξε ότι η κορυφή 2D μπορεί να περιγραφεί από 3 υποκορυφές, το οποίο σε συνδυασμό με το σχήμα 17 δηλώνει ότι έχει εναποτεθεί οξείδιο του γραφενίου πολλαπλών στρωμάτων.

Για το δείγμα YA0-038 προέκυψε το ακόλουθο φάσμα:



Σχήμα 93. Φάσμα Raman δείγματος YA0-038



Curve Name	Centre	Width	Height	% Gaussian	Type	Area
Curve 1	1367.54	279.78	6396.16	48.1592	Mixed	2.37461e+006
Curve 2	1594.42	91.6439	7052.64	75.0177	Mixed	769755
Curve 3	2653.01	380.113	861.558	40.1587	Mixed	447829
Curve 4	2920.35	420.966	1653.95	9.51745	Mixed	1.06012e+006
Curve 5	3200.35	99.0287	331.091	100	Mixed	34901.2

Σχήμα 94. Προσαρμογή καμπυλών στο φάσμα του δείγματος YA0-038

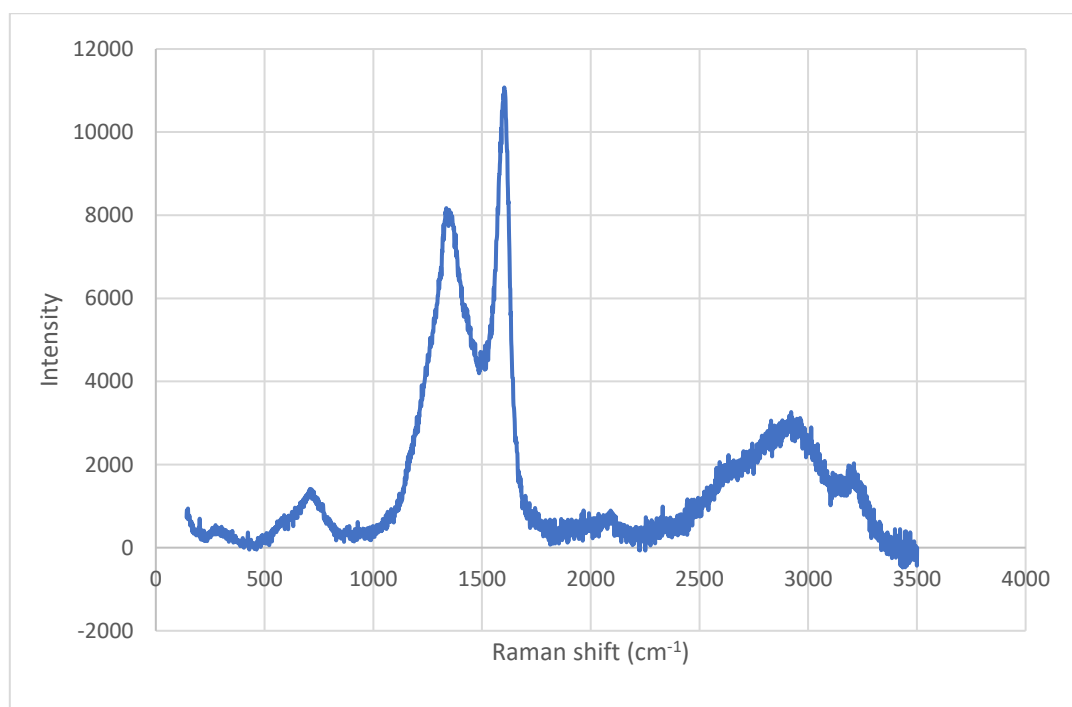
Το προκύπτον φάσμα είναι σε αντιστοιχία με το φάσμα του οξειδίου του γραφενίου. Διακρίνονται η κορυφή G στα 1594 cm^{-1} , η κορυφή D στα 1368 cm^{-1} και η 2D στα $\sim 2800\text{ cm}^{-1}$. Οι λόγοι εντάσεων των κορυφών υπολογίζονται ως $I_{2D}/I_G = 0,22$ και $I_D/I_G = 0,77$. Ο λόγος I_{2D}/I_G εμφανίζει μία οριακή μείωση, η οποία δεν αναμένεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Ωστόσο, αυτή είναι ανεπαίσθητη και μπορεί να αποδοθεί σε πειραματικά σφάλματα και διαφοροποιήσεις του δείγματος.

Με βάση το συλλογισμό που αναπτύχθηκε παραπάνω, προκύπτει πως από την πειραματική διαδικασία προέκυψε πολυστρωματικό οξείδιο του γραφενίου.

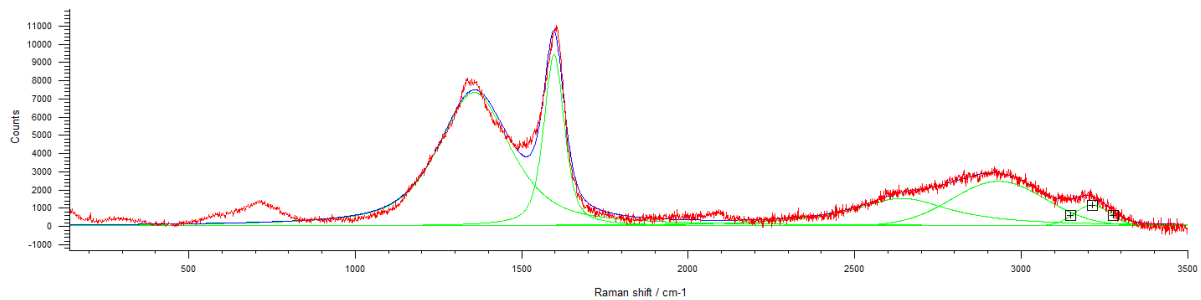
Συγκρίνοντας τα δύο δείγματα, παρατηρείται πως το δείγμα YA0-037 έχει τις λιγότερες στοιβάδες.

9.3 Δείγματα Ni-Ga

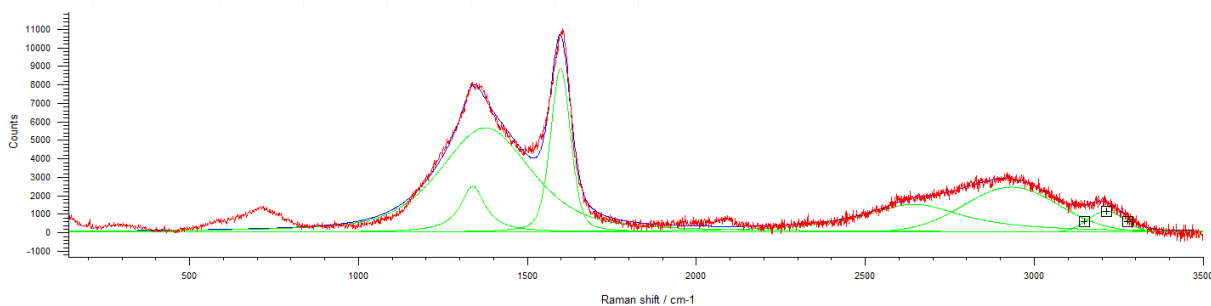
Για το δείγμα YA0-040 προέκυψε το ακόλουθο φάσμα:



Σχήμα 95. Φάσμα Raman δείγματος YA0-040



Curve Name	Centre	Width	Height	% Gaussian	Type	Area
Curve 1	1356.66	256.036	7378.63	34.4903	Mixed	2.63762e+006
Curve 2	1596.61	73.3223	9444.77	46.2352	Mixed	925678
Curve 3	2642.55	356.656	1518.27	0	Mixed	850588
Curve 4	2933.14	330.077	2460.08	100	Mixed	864363
Curve 5	3214.63	127.473	1142.35	100	Mixed	155007

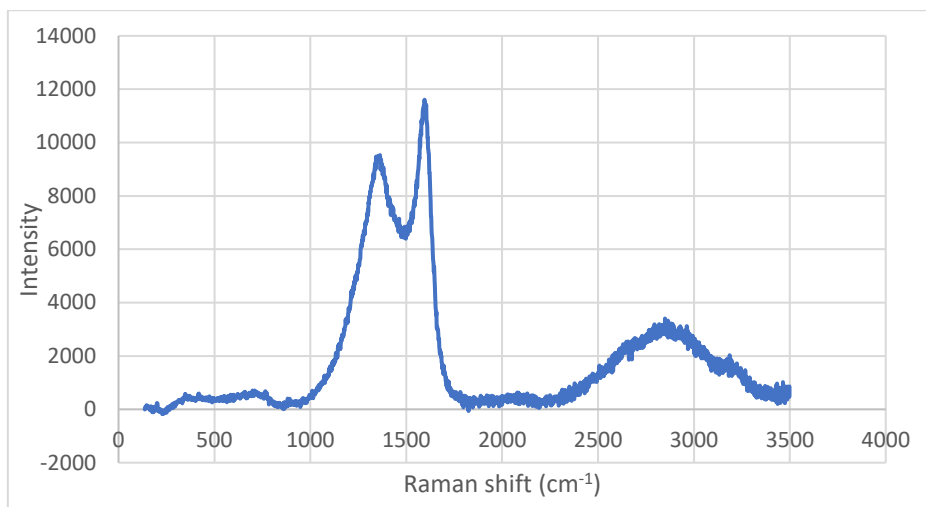


Curve Name	Centre	Width	Height	% Gaussian	Type	Area
Curve 1	1337.47	88.6051	2500.04	0	Mixed	347957
Curve 2	1374.85	320.173	5689.74	45.155	Mixed	2.44502e+006
Curve 3	1597.66	69.9792	8911.69	67.2595	Mixed	767219
Curve 4	2643.95	358.82	1521.75	0	Mixed	857708
Curve 5	2933.54	328.789	2451.73	100	Mixed	858071
Curve 6	3214.47	127.271	1144.49	100	Mixed	155051

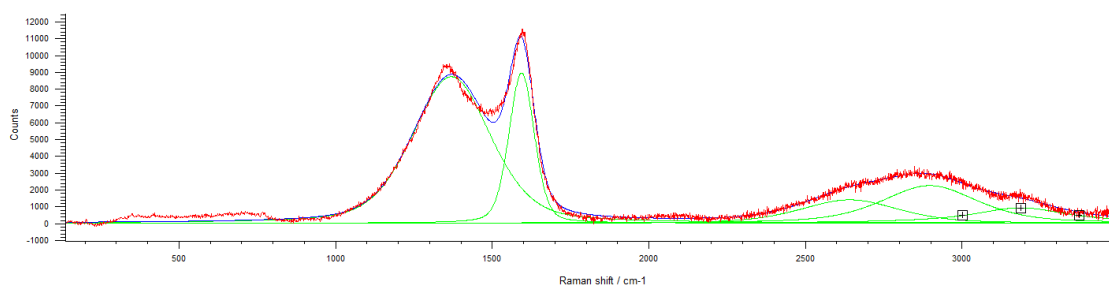
Σχήμα 96. Προσαρμογή καμπυλών στο φάσμα του δείγματος YA0-040

Σε αντιστοιχία με τα δείγματα Pd-Ga και Cu-Ga, το δείγμα YA0-040 δίνει φάσμα Raman που ακολουθεί την μορφή εκείνου του οξειδίου του γραφενίου. Διακρίνονται η κορυφή G στα 1598 cm^{-1} , η κορυφή D στα 1357 cm^{-1} και η 2D στα $\sim 2800 \text{ cm}^{-1}$. Οι λόγιοι εντάσεων των κορυφών υπολογίζονται ως $I_{2D}/I_G = 0,25$ και $I_D/I_G = 0,62$. Ακολουθώντας αντίστοιχη διαδικασία με παραπάνω, προκύπτει ότι έχει εναποτεθεί πολυστρωματικό οξείδιο του γραφενίου.

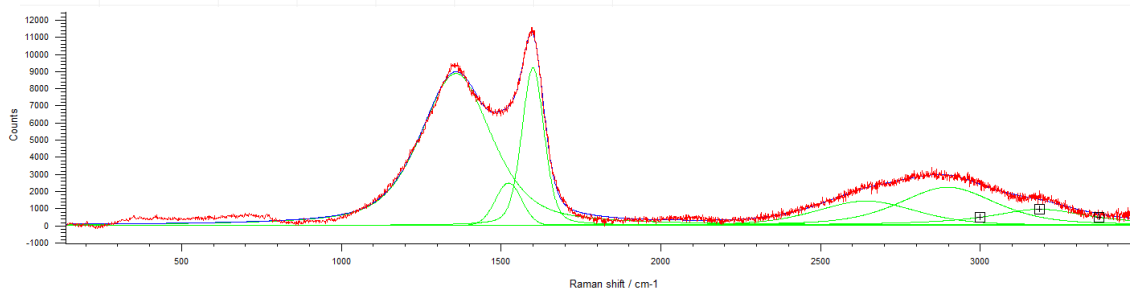
Για το δείγμα ΥΑ0-042 προέκυψε το ακόλουθο φάσμα:



Σχήμα 97. Φάσμα Raman δείγματος ΥΑ0-042



Curve Name	Centre	Width	Height	% Gaussian	Type	Area
Curve 1	1368.72	295.873	8765.13	63.4684	Mixed	3.24025e+006
Curve 2	1593.16	95.5296	8994.36	73.5802	Mixed	1.02956e+006
Curve 3	2641.96	368.764	1397.59	58.7577	Mixed	656228
Curve 4	2897.74	362.149	2248.79	47.6145	Mixed	1.08291e+006
Curve 5	3188.5	372.039	917.766	0	Mixed	538241

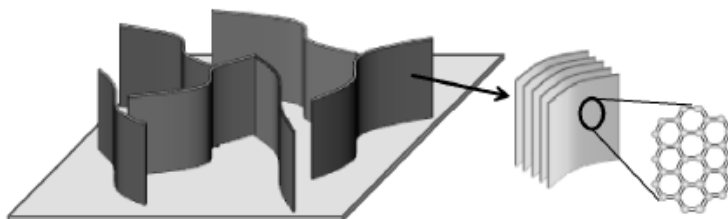


Curve Name	Centre	Width	Height	% Gaussian	Type	Area
Curve 1	1357.72	263.324	8914.96	45.5683	Mixed	3.14585e+006
Curve 2	1522.59	97.0687	2478.9	100	Mixed	256135
Curve 3	1599.13	82.2793	9259.88	71.4212	Mixed	921263
Curve 4	2643.09	367.473	1422.27	62.6903	Mixed	655072
Curve 5	2898.81	356.192	2232.44	49.9255	Mixed	1.04805e+006
Curve 6	3187.67	372.347	943.569	0	Mixed	531888

Σχήμα 98. Προσαρμογή καμπυλών στο φάσμα του δείγματος ΥΑ0-042

Όπως και για το δείγμα YA0-040, έτσι και το YA0-042 δίνει φάσμα Raman που αντιστοιχεί σε οξείδιο του γραφενίου. Διακρίνονται η κορυφή G στα 1593 cm^{-1} , η κορυφή D στα 1358 cm^{-1} και η 2D στα $\sim 2800\text{ cm}^{-1}$. Οι λόγοι εντάσεων των κορυφών υπολογίζονται ως $I_{2D}/I_G = 0,25$ και $I_D/I_G = 0,74$. Με αύξηση της θερμοκρασίας εναπόθεσης δε παρατηρείται σημαντική μεταβολή του λόγου I_{2D}/I_G . Παρατηρείται, όμως, σημαντική αύξηση του λόγου I_D/I_G . Αυτό μπορεί να ερμηνευθεί από τα αποτελέσματα της οπτικής μικροσκοπίας, δεδομένου ότι το δείγμα YA0-042 είχε εμφανείς ρωγμές και αναδιπλώσεις, εξαιτίας της μεταφοράς του προτού πήξει, οι οποίες μπορούν να συμβάλλουν στην ενίσχυση της κορυφής D.

Ιδιαίτερο γνώρισμα των φασμάτων Raman των δειγμάτων Ni-Ga είναι πως κατά την προσαρμογή καμπυλών, παρατηρείται ο διαμοιρασμός της κορυφής D σε δύο υποκορυφές. Αυτό είναι κάτι ασυνήθιστο για φάσματα GO. Από την βιβλιογραφία προκύπτει, πως ο διαχωρισμός της κορυφής D σε δύο υποκορυφές D_1 και D_2 συναντάται στα φάσματα Raman νανοτοιχών γραφενίου που είναι κατακόρυφα ευθυγραμμισμένοι (vertically aligned graphene nanowalls). [98] Οι νανοτοίχοι γραφενίου είναι κατακόρυφες δομές που αποτελούνται από γραφένιο μερικών στρωμάτων και συνδέονται με ορισμένες ενδιαφέρουσες εφαρμογές, όπως οι μπαταρίες και αισθητήρες μεταξύ άλλων. [99]



Σχήμα 99. Δομή νανοτοιχών γραφενίου [99]

Η πιθανή ανάπτυξη κατακόρυφων δι-διάστατων δομών δεν είναι απρόσμενη, δεδομένου ότι το νικέλιο χρησιμοποιείται και για την ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα. Η ανάπτυξη τέτοιων δομών ίσως βασίζεται σε κάποιο μηχανισμό ανάπτυξης bottom up, σε αντιστοιχία με τους νανοσωλήνες, με βάση τα άτομα νικελίου που βρίσκονται στην επιφάνεια του δείγματος. [100]

Γενικεύοντας, παρατηρείται πως στις περιπτώσεις που υπήρξε επιτυχημένη εναπόθεση δομών άνθρακα, εναποτέθηκε οξείδιο του γραφενίου. Αυτό δεν είναι τυχαίο και δεδομένου ότι σε αρκετά δείγματα παρατηρήθηκε σχηματισμός οξειδίου το γαλλίου, διαπιστώνεται πως κατά την προετοιμασία των δειγμάτων ενδέχεται να υπήρξε ποσότητα υγρασίας εγκλωβισμένη στα δείγματα ή οξείδια στην επιφάνεια τους που δεν διασπάστηκαν επιτυχώς. Υπενθυμίζεται, επίσης, ότι η πειραματική διαδικασία εναπόθεσης πραγματοποιήθηκε σε ατμοσφαιρικές συνθήκες απουσία αντλίας κενού. Είναι, ακόμη, πιθανό να υπήρξε προσρόφιση υγρασίας ή/και σχηματισμός οξειδίων κατά την αποθήκευση και την τοποθέτηση των δειγμάτων. Τον μεγαλύτερο λόγο I_{2D}/I_G και εμμέσως τον μικρότερο αριθμό στοιβάδων παρουσίασε το δείγμα Pd-Ga YA0-016.

Κοινός άξονας σε όλα τα δείγματα είναι πως παρατηρείται μετατόπιση της κορυφής G σε μεγαλύτερο κυματάριθμο σε σχέση με το γραφένιο και πλάτυνση της κορυφής D. Από την βιβλιογραφία προσδιορίζεται, πως αυτές οι μεταβολές σχετίζονται άμεσα με την παρουσία οξειδίου του γραφενίου, πράγμα που επιβεβαιώνει την αρχική διαπίστωση. [101]

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει πως ο μικρότερος χρόνος απόθεσης οδηγεί σε σημαντική υποβάθμιση του υλικού. Η αύξηση της θερμοκρασίας στα κράματα του Ni-Ga δεν επιφέρει σημαντική μεταβολή, στα κράματα Cu-Ga προκαλεί μικρή ελάττωση του λόγου I_{2D}/I_G , η οποία μπορεί να θεωρηθεί στα όρια του στατιστικού λάθους, και στα κράματα Pd-Ga οδηγεί σε σημαντική αύξηση του λόγου I_{2D}/I_G . Σε όλα τα δείγματα παρατηρήθηκε πως η μεταβολή της θερμοκρασίας δεν οδήγησε σε σημαντική μεταβολή του λόγου I_D/I_G , με εξαίρεση τα δείγματα Ni-Ga, η οποία μεταβολή ωστόσο ενδέχεται να οφείλεται στην μηχανική καταπόνηση της επιφάνειας τους κατά την μεταφορά τους.

Η σύσταση των κραμάτων είχε σημαντική επίδραση, καθώς παρατηρήθηκε πως σύσταση 2 at% δεν ήταν επαρκής για την εναπόθεση οξειδίου του γραφενίου. Βέβαια, διαπιστώθηκε πως για σύσταση 3 at% προέκυψαν τα βέλτιστα αποτελέσματα. Αυτό, ωστόσο, πιθανώς να συνδέεται με τον αυξημένο χρόνο εναπόθεσης για το εν λόγω δείγμα, που επέτρεψε την πιο ομοιόμορφη κατανομή των ενεργών κέντρων του μετάλλου στην επιφάνεια του γαλλίου και την επαρκή κάλυψη όλης της επιφάνειας του δείγματος, οπότε απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση της επίδρασης του αυξημένου χρόνου εναπόθεσης σε δείγμα σύστασης 4 at%.

Μέρος 4. Συμπεράσματα και μελλοντικές προτάσεις

Η παραπάνω πειραματική διαδικασία απέδειξε πως η χρήση κραμάτων που βρίσκονται στην υγρή φάση στην θερμοκρασία της εναπόθεσης αποτελεί μία υποσχόμενη μέθοδο για την σύνθεση γραφενίου με τη μέθοδο χημικής εναπόθεσης ατμών. Παρόλο που επιτεύχθηκε μόνον η εναπόθεση οξειδίου του γραφενίου, το οποίο έχει και από μόνο του επιστημονικό ενδιαφέρον σε μία σειρά τεχνολογικών εφαρμογών, αυτό αποδεικνύει πως τα κράματα αυτά μπορούν να καταλύσουν επιτυχώς την πυρόλυση του μεθανίου και την πυρηνοποίηση των στοιβάδων του γραφενίου σε θερμοκρασίες πολύ χαμηλότερες από ότι αναφέρονται στην βιβλιογραφία, τόσο για το υγρό γάλλιο, όσο και για τα στερεά μέταλλα. Αυτό οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην αλληλεπίδραση των δύο συστατικών των κραμάτων, αλλά και στην διασπορά των επιμέρους μετάλλων στην φάση του γαλλίου. Η μείωση της ειδικής επιφάνειας των σωματιδίων του μετάλλου εντός του γαλλίου μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική αύξηση της καταλυτικής δράσης. Παρόλο που η χημική εναπόθεση ατμών στην επιφάνεια του γαλλίου θεωρείται αυτοπεριοριζόμενη διεργασία, εν προκειμένω παρατηρήθηκε η εναπόθεση πολλαπλών στρωμάτων. Κάτι τέτοιο ενδεχομένως να ερμηνευθεί από την παρουσία επιμολύνσεων στην επιφάνεια, είτε κατά την παρασκευή, είτε κατά την εναπόθεση, όπως ο σχηματισμός οξειδίου του γαλλίου στην επιφάνεια, το οποίο μπορεί να δράσει ως περιοχή αυξημένης επιφανειακής ενέργειας για την πυρηνοποίηση επιμέρους στοιβάδων. Σε κάθε περίπτωση την βέλτιστη καταλυτική δράση είχε το κράμα Pd-Ga με 3 at% Pd, στο οποίο έγινε χημική εναπόθεση ατμών στους 500°C για δύο ώρες. Ορισμένα δείγματα δεν μπόρεσαν να αναλυθούν, καθώς κατά την εναπόθεση τους σχηματίστηκε επικάλυψη οξειδίου του γαλλίου στην επιφάνεια τους και συγκεκριμένα β -Ga₂O₃. Η εναπόθεση οξειδίου του γραφενίου σε μεγάλο βαθμό οφείλεται στην παρουσία υγρασίας ή/και οξειδίων στην επιφάνεια των δειγμάτων.

Μελλοντικά, για την βελτιστοποίηση της διαδικασίας θα μπορούσε η διαδικασία παρασκευής των δειγμάτων να πραγματοποιηθεί σε καθαρό χώρο (glovebox), ώστε να αποφευχθεί η παραμονή υγρασίας στο εσωτερικό των αμπούλων. Θα μπορούσε επίσης να εξετασθεί η αλλαγή των πειραματικών παραμέτρων, δεδομένου ότι κατά την πειραματική διαδικασία δεν χρησιμοποιήθηκε αντλία κενού και εξετάστηκε η χρήση υδρογόνου για την ανόπτηση του δείγματος, ούτε η μεταβολή της παροχής του μεθανίου, εξαιτίας περιορισμών των διαθέσιμων ροόμετρων. Τέλος, μπορούν να εξετασθούν μία σειρά κραμάτων του γαλλίου, π.χ. Pt-Ga, άλλα και κράματα άλλων μετάλλων που τήκονται σε χαμηλή θερμοκρασία, όπως το ίνδιο.

Βιβλιογραφία

- [1] J. Phiri, P. Gane, and T. C. Maloney, "General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites," *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, vol. 215, pp. 9–28, 2017, doi: 10.1016/j.mseb.2016.10.004.
- [2] K. S. Novoselov *et al.*, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films." [Online]. Available: www.arXiv.org/quant-ph/
- [3] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, and S. Roth, "The structure of suspended graphene sheets," *Nature*, vol. 446, no. 7131, pp. 60–63, Mar. 2007, doi: 10.1038/nature05545.
- [4] P. Bondavalli *et al.*, "Deposition of graphene and related nanomaterials by dynamic spray-gun method: A new route to implement nanomaterials in real applications," *JPhys Materials*, vol. 2, no. 3, Jul. 2019, doi: 10.1088/2515-7639/ab1795.
- [5] C. B. Clemons, M. W. Roberts, J. P. Wilber, G. W. Young, A. Buldum, and D. D. Quinn, "Continuum plate theory and atomistic modeling to find the flexural rigidity of a graphene sheet interacting with a substrate," *Journal of Nanotechnology*, 2010, doi: 10.1155/2010/868492.
- [6] G. Yang, L. Li, W. B. Lee, and M. C. Ng, "Structure of graphene and its disorders: a review," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 19, no. 1. Taylor and Francis Ltd., pp. 613–648, Dec. 31, 2018. doi: 10.1080/14686996.2018.1494493.
- [7] K. M. K, M. K. Kavitha, and M. Jaiswal, "Graphene: A review of optical properties and photonic applications Water transport in 2D membranes View project Flexible Electronics View project Graphene: A review of optical properties and photonic applications," 2016. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/312070999>
- [8] N. A. Poklonski, E. F. Kislyakov, S. A. Vyrko, O. N. Bubel', and S. v. Ratkevich, "Electronic band structure and magnetic states of zigzag graphene nanoribbons: quantum chemical calculations," *Journal of Nanophotonics*, vol. 6, no. 1, p. 061712, Oct. 2012, doi: 10.1117/1.jnp.6.061712.
- [9] X. Zhang, J. Xin, and F. Ding, "The edges of graphene," *Nanoscale*, vol. 5, no. 7. pp. 2556–2569, 2013. doi: 10.1039/c3nr34009k.
- [10] A. C. Ferrari and D. M. Basko, "Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene," Jun. 2013, doi: 10.1038/nnano.2013.46.
- [11] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, "Raman spectroscopy in graphene," *Physics Reports*, vol. 473, no. 5–6. pp. 51–87, Apr. 2009. doi: 10.1016/j.physrep.2009.02.003.
- [12] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "THE RISE OF GRAPHENE," *Nature Mater* 6, pp. 183–191, 2007, doi: <https://doi.org/10.1038/nmat1849>.

- [13] K. I. Bolotin *et al.*, "Ultrahigh electron mobility in suspended graphene," *Solid State Communications*, vol. 146, no. 9–10, pp. 351–355, Jun. 2008, doi: 10.1016/j.ssc.2008.02.024.
- [14] C. Soldano, A. Mahmood, and E. Dujardin, "Production, properties and potential of graphene," *Carbon*, vol. 48, no. 8, pp. 2127–2150, Jul. 2010. doi: 10.1016/j.carbon.2010.01.058.
- [15] Y. Zhong, Z. Zhen, and H. Zhu, "Graphene: Fundamental research and potential applications," *FlatChem*, vol. 4. Elsevier B.V., pp. 20–32, Aug. 01, 2017. doi: 10.1016/j.flatc.2017.06.008.
- [16] A. A. Balandin *et al.*, "Superior thermal conductivity of single-layer graphene," *Nano Letters*, vol. 8, no. 3, pp. 902–907, Mar. 2008, doi: 10.1021/nl0731872.
- [17] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene," *Science (1979)*, vol. 321, no. 5887, pp. 385–388, Jul. 2008, doi: 10.1126/science.1157996.
- [18] R. R. Nair *et al.*, "Fine structure constant defines visual transparency of graphene," *Science (1979)*, vol. 320, no. 5881, p. 1308, Jun. 2008, doi: 10.1126/science.1156965.
- [19] J. Wei, T. Vo, and F. Inam, "Epoxy/graphene nanocomposites - processing and properties: a review," *RSC Advances*, vol. 5, no. 90, pp. 73510–73524, Aug. 2015, doi: 10.1039/c5ra13897c.
- [20] E. Aawani, • Hamid, R. Dizaji, N. Memarian, and H. Rezagholipour, "Exfoliation of graphite in various electrolytes and preparation of graphene films via electrochemical approach," *Optical and Quantum Electronics*, vol. 50, p. 129, 2018, doi: 10.1007/s11082-018.
- [21] W. S. Hummers and R. E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide," 1958. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [22] A. T. Smith, A. M. LaChance, S. Zeng, B. Liu, and L. Sun, "Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites," *Nano Materials Science*, vol. 1, no. 1, pp. 31–47, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.nanoms.2019.02.004.
- [23] R. G. Bai, K. Muthoosamy, S. Manickam, and A. Hilal-Alnaqbi, "Graphene-based 3D scaffolds in tissue engineering: Fabrication, applications, and future scope in liver tissue engineering," *International Journal of Nanomedicine*, vol. 14. Dove Medical Press Ltd., pp. 5753–5783, 2019. doi: 10.2147/IJN.S192779.
- [24] X. Z. Yu, C. G. Hwang, C. M. Jozwiak, A. Köhl, A. K. Schmid, and A. Lanzara, "New synthesis method for the growth of epitaxial graphene," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 184, no. 3–6, pp. 100–106, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.elspec.2010.12.034.
- [25] H. Tetlow, J. Posthuma de Boer, I. J. Ford, D. D. Vvedensky, J. Coraux, and L. Kantorovich, "Growth of epitaxial graphene: Theory and experiment," *Physics Reports*, vol. 542, no. 3. Elsevier B.V., pp. 195–295, Sep. 20, 2014. doi: 10.1016/j.physrep.2014.03.003.

- [26] J. S. Siegel and Y.-T. Wu, "Polyarenes I." [Online]. Available: <http://www.springer.com/series/128>
- [27] D. v. Kosynkin *et al.*, "Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons," *Nature*, vol. 458, no. 7240, pp. 872–876, Apr. 2009, doi: 10.1038/nature07872.
- [28] P. Blake *et al.*, "Making graphene visible," *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 6, 2007, doi: 10.1063/1.2768624.
- [29] G. R. Yazdi, T. Yakimov, and R. Yakimova, "Epitaxial graphene on SiC: A review of growth and characterization," *Crystals*, vol. 6, no. 5. MDPI AG, May 01, 2016. doi: 10.3390/cryst6050053.
- [30] C. Casiraghi *et al.*, "Rayleigh imaging of graphene and graphene layers," *Nano Letters*, vol. 7, no. 9, pp. 2711–2717, Sep. 2007, doi: 10.1021/nl071168m.
- [31] A. C. Ferrari *et al.*, "Raman spectrum of graphene and graphene layers," *Physical Review Letters*, vol. 97, no. 18, 2006, doi: 10.1103/PhysRevLett.97.187401.
- [32] V. Kumar, A. Kumar, D. J. Lee, and S. S. Park, "Estimation of number of graphene layers using different methods: A focused review," *Materials*, vol. 14, no. 16. MDPI AG, Aug. 02, 2021. doi: 10.3390/ma14164590.
- [33] A. C. Ferrari and J. Robertson, "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon," *Physical review. B, Condensed matter* 61, May 2000, doi: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>.
- [34] J. bin Wu, M. L. Lin, X. Cong, H. N. Liu, and P. H. Tan, "Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices," *Chemical Society Reviews*, vol. 47, no. 5. Royal Society of Chemistry, pp. 1822–1873, Mar. 07, 2018. doi: 10.1039/c6cs00915h.
- [35] E. J. Yoo, J. Kim, E. Hosono, H. S. Zhou, T. Kudo, and I. Honma, "Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries," *Nano Letters*, vol. 8, no. 8, pp. 2277–2282, Aug. 2008, doi: 10.1021/nl800957b.
- [36] C. Liu, Z. Yu, D. Neff, A. Zhamu, and B. Z. Jang, "Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density," *Nano Letters*, vol. 10, no. 12, pp. 4863–4868, Dec. 2010, doi: 10.1021/nl102661q.
- [37] J. H. Westbrook, "Applications of intermetallic compounds," *MRS Bulletin*, vol. 21, no. 5, pp. 26–28, 1996, doi: 10.1557/s0883769400035478.
- [38] E. Antolini, "Alloy vs. intermetallic compounds: Effect of the ordering on the electrocatalytic activity for oxygen reduction and the stability of low temperature fuel cell catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 217. Elsevier B.V., pp. 201–213, 2017. doi: 10.1016/j.apcatb.2017.05.081.
- [39] W. D. Callister, "*Materials Science and Engineering: An Introduction*", 7th ed., vol. Section 4.3Chapter 9. New York: John Wiley and Sons, Inc, 2007.
- [40] N. S. Stoloff, C. T. Liu, and S. C. Deevi, "Emerging applications of intermetallics, Intermetallics, Volume 8, Issues 9–11, 2000, Pages 1313-1320, ISSN 0966-9795,

- [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(00\)00077-7](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(00)00077-7)." [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/intermet
- [41] D. P. Pope, "CHAPTER 24 - MECHANICAL PROPERTIES OF INTERMETALLIC COMPOUNDS, Editor(s): Robert W. CAHN, Peter HAASEN†, Physical Metallurgy (Fourth Edition), North-Holland, 1996, Pages 2075-2104, ISBN 9780444898753, <https://doi.org/10.1016/B978-044489875-3/50029-6>."
- [42] M. Armbrüster, "Intermetallic compounds in catalysis—a versatile class of materials meets interesting challenges," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 21, no. 1. Taylor and Francis Ltd., pp. 303–322, Jan. 31, 2020. doi: 10.1080/14686996.2020.1758544.
- [43] M. Armbrüster, R. Schlögl, and Y. Grin, "Intermetallic compounds in heterogeneous catalysis - A quickly developing field," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 15, no. 3. Institute of Physics Publishing, 2014. doi: 10.1088/1468-6996/15/3/034803.
- [44] V. Ponec, "Alloy catalysts: the concepts," in *Applied Catalysis A: General*, vol. 222, 2001, pp. 31–45.
- [45] H. Pedersen and S. D. Elliott, "Studying chemical vapor deposition processes with theoretical chemistry," *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 133, no. 5, pp. 1–10, May 2014, doi: 10.1007/s00214-014-1476-7.
- [46] R. Haubner, "The history of hard CVD coatings for tool applications at the University of Technology Vienna," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 41. pp. 22–34, Nov. 2013. doi: 10.1016/j.ijrmhm.2013.01.012.
- [47] A. Rockett, *The Materials Science of Semiconductors*, 1st ed. Springer New York, NY, 2008. doi: <https://doi.org/10.1007/978-0-387-68650-9>.
- [48] K.-H. Dahmen, "Chemical Vapor Deposition, Editor(s): Robert A. Meyers, Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition), Academic Press, 2003, Pages 787-808, ISBN 9780122274107, <https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00102-2>."
- [49] J. E. Greene, "Thin Film Nucleation, Growth, and Microstructural Evolution: An Atomic Scale View," in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, Elsevier Inc., 2010, pp. 554–620. doi: 10.1016/B978-0-8155-2031-3.00012-0.
- [50] G. H. Gilmer and M. H. Grabow, "Models of Thin Film Growth Modes. JOM 39, 19–23 (1987). <https://doi.org/10.1007/BF03258055>."
- [51] K. Oura, M. Katayama, A. V. Zotov, V. G. Lifshits, and A. A. Saranin, "Growth of Thin Films. In: Surface Science. Advanced Texts in Physics. Springer, Berlin, Heidelberg.(2003) https://doi.org/10.1007/978-3-662-05179-5_14."
- [52] W. L. Holstein, "DESIGN AND MODELING OF CHEMICAL VAPOR DEPOSITION REACTORS," in *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 24, 1992, pp. 111–211. doi: [https://doi.org/10.1016/0960-8974\(92\)90031-K](https://doi.org/10.1016/0960-8974(92)90031-K).

- [53] J. H. Warner, F. Schäffel, A. Bachmatiuk, and M. H. Rummeli, "Methods for Obtaining Graphene," in *Graphene*, Elsevier, 2013, pp. 129–228. doi: 10.1016/b978-0-12-394593-8.00004-7.
- [54] G. Niu, G. Saint-Girons, and B. Vilquin, "Epitaxial systems combining oxides and semiconductors," in *Molecular Beam Epitaxy*, Elsevier Inc., 2013, pp. 451–475. doi: 10.1016/B978-0-12-387839-7.00018-X.
- [55] R. Muñoz and C. Gómez-Aleixandre, "Review of CVD synthesis of graphene," *Chemical Vapor Deposition*, vol. 19, no. 10–12. pp. 297–322, Dec. 2013. doi: 10.1002/cvde.201300051.
- [56] M. Saeed, Y. Alshammari, S. A. Majeed, and E. Al-Nasrallah, "Chemical Vapour Deposition of Graphene—Synthesis, Characterisation, and Applications: A Review," *Molecules*, vol. 25, no. 17. MDPI AG, Sep. 01, 2020. doi: 10.3390/molecules25173856.
- [57] C. Miao, C. Zheng, O. Liang, and Y. Xie, "Chemical Vapor Deposition of Graphene," 2011. doi: <http://dx.doi.org/10.5772/15543>.
- [58] G. P. Gakis, S. Termine, A. F. A. Trompeta, I. G. Aviziotis, and C. A. Charitidis, "Unraveling the mechanisms of carbon nanotube growth by chemical vapor deposition," *Chemical Engineering Journal*, vol. 445, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.136807.
- [59] S. Xu, L. Zhang, B. Wang, and R. S. Ruoff, "Chemical vapor deposition of graphene on thin-metal films," *Cell Reports Physical Science*, vol. 2, no. 3. Cell Press, Mar. 24, 2021. doi: 10.1016/j.xcrp.2021.100372.
- [60] C. Vo-Van *et al.*, "Epitaxial graphene prepared by chemical vapor deposition on single crystal thin iridium films on sapphire," *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 18, May 2011, doi: 10.1063/1.3585126.
- [61] J. Coraux *et al.*, "Growth of graphene on Ir(111)," *New Journal of Physics, Institute of Physics: Open Access Journals*, no. 111, 2009, doi: 10.1088/1367-2630/11/2/023006i.
- [62] C. Tonnoir *et al.*, "Induced superconductivity in graphene grown on rhenium," *Physical Review Letters*, vol. 111, no. 24, Dec. 2013, doi: 10.1103/PhysRevLett.111.246805.
- [63] W. J. Arnoult and R. B. Mclellan, "THE SOLUBILITY OF CARBON IN RHODIUM RUTHENIUM, IRIIDIUM AND RHENIUM," Pergamon Press, Inc, 1972.
- [64] M. R. Andrews and S. Dushman, "DIFFUSION OF CARBON THRU TUNGSTEN AND TUNGSTEN CARBIDE." [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [65] Z. Zou, X. Song, K. Chen, Q. Ji, Y. Zhang, and Z. Liu, "Uniform single-layer graphene growth on recyclable tungsten foils," *Nano Research*, vol. 8, no. 2, pp. 592–599, Feb. 2015, doi: 10.1007/s12274-015-0727-9.
- [66] Q. Yu *et al.*, "Control and characterization of individual grains and grain boundaries in graphene grown by chemical vapour deposition," *Nature Materials*, vol. 10, no. 6, pp. 443–449, 2011, doi: 10.1038/nmat3010.

- [67] M. P. Lavin-Lopez *et al.*, "Synthesis and characterization of graphene: Influence of synthesis variables," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, no. 7, pp. 2962–2970, Feb. 2014, doi: 10.1039/c3cp54832e.
- [68] M. Sarno, C. Cirillo, R. Piscitelli, and P. Ciambelli, "A study of the key parameters, including the crucial role of H₂ for uniform graphene growth on Ni foil," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 366, pp. 303–314, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.molcata.2012.10.009.
- [69] Y. Li, L. Sun, H. Liu, Y. Wang, and Z. Liu, "Rational design of binary alloys for catalytic growth of graphene via chemical vapor deposition," *Catalysts*, vol. 10, no. 11, MDPI, pp. 1–18, Nov. 01, 2020. doi: 10.3390/catal10111305.
- [70] M. Huang and R. S. Ruoff, "Growth of Single-Layer and Multilayer Graphene on Cu/Ni Alloy Substrates," *Accounts of Chemical Research*, vol. 53, no. 4, pp. 800–811, Apr. 2020, doi: 10.1021/acs.accounts.9b00643.
- [71] R. S. Weatherup *et al.*, "In situ characterization of alloy catalysts for Low-temperature graphene growth," *Nano Letters*, vol. 11, no. 10, pp. 4154–4160, Oct. 2011, doi: 10.1021/nl202036y.
- [72] J. Li *et al.*, "CVD growth of graphene on NiTi alloy for enhanced biological activity," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 7, no. 36, pp. 19876–19881, Sep. 2015, doi: 10.1021/acsami.5b06639.
- [73] Y. Zhang, Y. Fu, M. Edwards, K. Jeppson, L. Ye, and J. Liu, "Chemical vapor deposition grown graphene on Cu-Pt alloys," *Materials Letters*, vol. 193, pp. 255–258, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.matlet.2017.01.089.
- [74] J. Liu and L. Fu, "Controllable Growth of Graphene on Liquid Surfaces," *Advanced Materials*, vol. 31, no. 9, Wiley-VCH Verlag, Mar. 01, 2019. doi: 10.1002/adma.201800690.
- [75] S. Zheng *et al.*, "Insight into the rapid growth of graphene single crystals on liquid metal via chemical vapor deposition," *Science China Materials*, 2019, doi: 10.1007/s40843-019-9406-7.
- [76] J. Wang *et al.*, "High-mobility graphene on liquid p-block elements by ultra-low-loss CVD growth," *Scientific Reports*, vol. 3, 2013, doi: 10.1038/srep02670.
- [77] J. Wang *et al.*, "Uniform graphene on liquid metal by chemical vapour deposition at reduced temperature," *Carbon N Y*, vol. 96, pp. 799–804, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2015.10.015.
- [78] M. Zeng, L. Tan, J. Wang, L. Chen, M. H. Rummeli, and L. Fu, "Liquid metal: An innovative solution to uniform graphene films," *Chemistry of Materials*, vol. 26, no. 12, pp. 3637–3643, Jun. 2014, doi: 10.1021/cm501571h.
- [79] L. Tan, M. Zeng, T. Zhang, and L. Fu, "Design of catalytic substrates for uniform graphene films: From solid-metal to liquid-metal," *Nanoscale*, vol. 7, no. 20, Royal Society of Chemistry, pp. 9105–9121, May 28, 2015. doi: 10.1039/c5nr01420d.

- [80] C. Tsakonas, M. Dimitropoulos, A. C. Manikas, and C. Galiotis, "Growth and in situ characterization of 2D materials by chemical vapour deposition on liquid metal catalysts: A review," *Nanoscale*, vol. 13, no. 6, pp. 3346–3373, Feb. 2021, doi: 10.1039/d0nr07330j.
- [81] G. Ding *et al.*, "Chemical vapor deposition of graphene on liquid metal catalysts," *Carbon N Y*, vol. 53, pp. 321–326, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2012.11.018.
- [82] N. Taccardi *et al.*, "Gallium-rich Pd-Ga phases as supported liquid metal catalysts," *Nature Chemistry*, vol. 9, no. 9, pp. 862–867, Sep. 2017, doi: 10.1038/NCHEM.2822.
- [83] H. Okamoto, "Ga-Ni (Gallium-Nickel)," *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 29, no. 3, pp. 296–296, Jun. 2008, doi: 10.1007/s11669-008-9314-z.
- [84] S. J. Hong and C. Suryanarayana, "Mechanism of low-temperature θ -Cu Ga 2 phase formation in Cu-Ga alloys by mechanical alloying," *Journal of Applied Physics*, vol. 96, no. 11, pp. 6120–6126, Dec. 2004, doi: 10.1063/1.1808243.
- [85] H. Okamoto, "Ga-Pd (Gallium-Palladium)," *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 29, no. 5, pp. 466–467, Oct. 2008, doi: 10.1007/s11669-008-9363-3.
- [86] National Center for Biotechnology Information, "PubChem Compound Summary for CID 5360835, Gallium," <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Gallium>. Accessed June 8, 2022.
- [87] National Center for Biotechnology Information, " PubChem Compound Summary for CID 935, Nickel.," <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Nickel>. Accessed 8 June, 2022.
- [88] National Center for Biotechnology Information, " PubChem Compound Summary for CID 23978, Copper," <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Copper>. Accessed 8 June, 2022.
- [89] National Center for Biotechnology Information, "PubChem Compound Summary for CID 23938, Palladium," <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Palladium>. Accessed 8 June, 2022.
- [90] V. B. Kumar, Y. Mastai, Z. Porat, and A. Gedanken, "Chiral imprinting in molten gallium," *New Journal of Chemistry*, vol. 39, no. 4, pp. 2690–2696, Apr. 2015, doi: 10.1039/c4nj02081b.
- [91] L. Xu, X. C. Wu, and J. J. Zhu, "Green preparation and catalytic application of Pd nanoparticles," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 30, Jul. 2008, doi: 10.1088/0957-4484/19/30/305603.
- [92] M. Raja, J. Shuba, F. B. Ali, and S. H. Ryu, "Synthesis of copper nanoparticles by electroreduction process," *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 23, no. 8, pp. 782–785, Oct. 2008, doi: 10.1080/10426910802382080.
- [93] H. Wang, X. Kou, J. Zhang, and J. Li, "Large scale synthesis and characterization of Ni nanoparticles by solution reduction method," *Bulletin of Materials Science*, vol. 31, no. 1, pp. 97–100, Feb. 2008, doi: 10.1007/s12034-008-0017-1.

- [94] K. Sonoda, M. Yamamoto, T. Tanabe, and T. Yoshida, "Synthesis of α -Ga₂O₃ by Water Oxidation of Metallic Gallium as a Photocatalyst for CO₂ Reduction with Water," *ACS Omega*, vol. 6, no. 29, pp. 18876–18880, Jul. 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c02088.
- [95] M. A. Creighton, M. C. Yuen, M. A. Susner, Z. Farrell, B. Maruyama, and C. E. Tabor, "Oxidation of gallium-based liquid metal alloys by water," *Langmuir*, vol. 36, no. 43, pp. 12933–12941, Nov. 2020, doi: 10.1021/acs.langmuir.0c02086.
- [96] A. Sharma *et al.*, "Nano-structured phases of gallium oxide (GaOOH, α -Ga₂O₃, β -Ga₂O₃, γ -Ga₂O₃, δ -Ga₂O₃, and ϵ -Ga₂O₃): fabrication, structural, and electronic structure investigations," *International Nano Letters*, vol. 10, no. 1, pp. 71–79, Mar. 2020, doi: 10.1007/s40089-020-00295-w.
- [97] S. D. Lee, K. Akaiwa, and S. Fujita, "Thermal stability of single crystalline alpha gallium oxide films on sapphire substrates," *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*, vol. 10, no. 11, pp. 1592–1595, Nov. 2013, doi: 10.1002/pssc.201300259.
- [98] R. Kar and N. Maiti, "Observation of D band splitting in vertically aligned graphene nanowalls and their evolution with laser power during Raman spectroscopy," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 23, no. 1, Jan. 2021, doi: 10.1007/s11051-021-05147-y.
- [99] M. Hiramatsu, H. Kondo, and M. Hori, "Graphene Nanowalls," in *New Progress on Graphene Research*, InTech, 2013. doi: 10.5772/51528.
- [100] A. Venkataraman, E. V. Amadi, Y. Chen, and C. Papadopoulos, "Carbon Nanotube Assembly and Integration for Applications," *Nanoscale Research Letters*, vol. 14, no. 1. Springer New York LLC, Dec. 01, 2019. doi: 10.1186/s11671-019-3046-3.
- [101] D. Kostiuik *et al.*, "Reliable determination of the few-layer graphene oxide thickness using Raman spectroscopy," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 47, no. 4, pp. 391–394, Apr. 2016, doi: 10.1002/jrs.4843.