



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
Δ.Π.Μ.Σ. «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών»

Σύνθεση και χρήση υγρών κραμάτων για την ανάπτυξη χαμηλής θερμοκρασίας δομών γραφενίου

Διπλωματική Εργασία

Καρούντζου Γεωργία

Επιβλέπων Καθηγητής

Χαριτίδης Κωνσταντίνος

ΑΘΗΝΑ 2023

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία με θέμα «Σύνθεση και χρήση υγρών κραμάτων για την ανάπτυξη χαμηλής θερμοκρασίας δομών γραφενίου» εκπονήθηκε στο πλαίσιο του ΔΠΜΣ «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών» προγράμματος σπουδών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέπων Καθηγητή Κωνσταντίνο Χαριτίδη για την ευκαιρία και την εμπιστοσύνη του για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος. Η ανεκτίμητη εμπειρία που άντλησα θα με ακολουθεί για το υπόλοιπο της ακαδημαϊκής μου πορείας.

Ξεχωριστά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Ιωάννη Αβιζιώτη για την συνεργασία και για τις χρήσιμες συμβουλές και υποδείξεις καθ' όλη την διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Η καθοδήγηση και η στήριξή του ήταν καθοριστικές και αποτέλεσαν ένα αναπόσπαστο κομμάτι για την καταλυτική πορεία της διπλωματικής εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Δρ. Αφροδίτη Ντζιούνη για τις αναλύσεις Raman όπως και για την βοήθειά της κατά την διάρκεια των πειραμάτων. Οι επιστημονικές συζητήσεις αλλά και οι συμβουλές της με βοήθησαν στην κατανόηση και στην επίλυση όσων αποριών είχα. Όμως, θα ήθελα να ευχαριστήσω και τον Καθηγητή Κωνσταντίνο Κορδάτο για την βοήθειά του κατά την διάρκεια των πειραμάτων αλλά και τον χρόνο που διέθεσε για να μου εξηγήσει ότι χρειάστηκα.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον διευθυντή του Εργαστηρίου Προηγμένων Κεραμικών στο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, Δρ. Γεώργιο Βεκίνη που μας βοήθησε στην προετοιμασία των δειγμάτων.

Τέλος, η διπλωματική αυτή δεν θα ήταν δυνατή χωρίς την υποστήριξη της οικογένειάς μου και των φίλων μου μέχρι την περάτωση των μεταπτυχιακών σπουδών μου. Σας ευχαριστώ!

Καρούντζου Γεωργία

Αθήνα, Οκτώβριος 2023

Περιεχόμενα

Περίληψη	5
Abstract	7
Κεφάλαιο 1. Θεωρητικό Μέρος	8
1.1. Άνθρακας	8
1.2. Γραφένιο	10
1.2.1. Οξείδιο του γραφενίου	11
1.3. Δομή γραφενίου	12
1.4. Ιδιότητες γραφενίου	15
1.4.1. Ηλεκτρονιακές	15
1.4.2. Θερμικές	17
1.4.3. Μηχανικές	18
1.4.4. Οπτικές	19
1.5. Σύνθεση γραφενίου	20
1.5.1. Μικρομηχανική αποφλοίωση γραφίτη	22
1.5.2. Αποφλοίωση υγρής φάσης	23
1.5.3. Ηλεκτροχημική αποφλοίωση γραφίτη	24
1.5.4. Θερμική αναγωγή του οξειδίου του γραφίτη	25
1.5.5. Χημική αναγωγή του οξειδίου του γραφίτη	26
1.5.6. Χημική Εναπόθεση Ατμών (CVD) υδρογονανθράκων	26
1.5.7. Επιταξιακή ανάπτυξη	26
1.5.8. Οργανική σύνθεση	27
1.5.9. Τομή νανοσωλήνων άνθρακα	27
1.6. Εφαρμογές γραφενίου	28
1.7. Χημική Εναπόθεση Ατμών Γραφενίου (CVD - Chemical Vapor Deposition)	29
1.7.1. Αντιδραστήρες	31
1.7.2. Στάδια ανάπτυξης	32
1.7.3. Πηγές άνθρακα	33
1.7.4. Υπόστρωμα	33
1.8. Καταλύτες	34
1.8.1. Μέταλλα μετάπτωσης	34

1.8.2. Κράματα	35
1.8.3. Υγρά κράματα	35
Κεφάλαιο 2. Πειραματικό μέρος	37
2.1. Πειραματική διάταξη	37
2.2. Πρωτόκολλο πειραματικής διαδικασίας	40
2.2.1. Προετοιμασία υποστρωμάτων	40
2.2.2. Σύνθεση	49
Κεφάλαιο 3. Αποτελέσματα	52
3.1. Ομάδα Ι	54
3.2. Ομάδα ΙΙ	56
Κεφάλαιο 4. Συμπεράσματα	76
Βιβλιογραφία	78

Περίληψη

Η ανακάλυψη του γραφενίου έχει απασχολήσει την επιστημονική κοινότητα για τη πληθώρα εφαρμογών, όπως αισθητήρες και φωτοβολταϊκές κυψελίδες. Συγκεκριμένα οι αξιοσημείωτες ιδιότητες αναφέρονται στις οπτικές, την ηλεκτρική αγωγιμότητα, τη μηχανική αντοχή και τη θερμική αγωγιμότητα. Το 2004 οι A. K. Geim και K. S. Novoselov από το Πανεπιστήμιο του Μάντσεστερ κατάφεραν να αποσπάσουν ένα ενιαίο στρώμα γραφενίου από γραφίτη μέσω της μικρομηχανικής αποφλοΐωσης. Πλέον μία από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους σύνθεσης γραφενίου είναι η χημική εναπόθεση ατμών (CVD).

Γενικότερα, στη χημική εναπόθεση ατμών, χρησιμοποιούνται συχνά ως καταλύτες, μέταλλα όπως ο χαλκός σε υψηλές θερμοκρασίες λόγω των πλεονεκτικών καταλυτικών του ιδιοτήτων και λόγω του ότι παρά τις υψηλές θερμοκρασίες εναπόθεσης, παραμένει σε στερεά κατάσταση λόγω του υψηλού σημείου τήξης του. Στη συνέχεια, η μέθοδος συνδυάζεται με την μηχανική αποφλοΐωση ώστε να αποσπαστεί το στρώμα του γραφενίου από την επιφάνεια του καταλύτη κάτι που οδηγεί στην παραγωγή γραφενίου σε μεγάλη κλίμακα. Ως επί το πλείστον, η παραγωγή γραφενίου είναι μία δαπανηρή μέθοδος και ενεργειακά μη αποδοτική λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που απαιτούνται. Επιπλέον, κατά την διαδικασία λήψης του γραφενίου από την επιφάνεια του καταλύτη, τα όρια των κόκκων στα μεταλλικά υποστρώματα μπορούν να δημιουργήσουν ατέλειες με αποτέλεσμα την υποβάθμιση των ιδιοτήτων. Έτσι, έχει αναπτυχθεί ενδιαφέρον ως προς τα υγρά υποστρώματα, στα οποία υπάρχουν ενδείξεις για την ανάπτυξη γραφενίου χωρίς ατέλειες λόγω της απουσίας κρυσταλλικού πλέγματος και κατ' επέκταση ορίων κόκκων (grain boundaries).

Στην παρούσα διπλωματική εξετάζεται το ενδεχόμενο της χρήσης της χημικής εναπόθεσης ατμών σε χαμηλές θερμοκρασίες σε υπόστρωμα υγρών κραμάτων. Το κλειδί για την επιτυχή ανάπτυξη γραφενίου σε χαμηλή θερμοκρασία είναι τα υγρά υποστρώματα. Η ιδέα έγκειται στη χρήση κραμάτων στα οποία το ένα μέταλλο έχει χαμηλό σημείο τήξης, ώστε το κράμα να είναι υγρό στη χαμηλή θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος και το άλλο μέταλλο είναι κάποιος ενεργός καταλύτης στη διεργασία ανάπτυξης γραφενίου. Η λογική είναι το υγρό υπόστρωμα να διευκολύνει την ανάπτυξη γραφενίου στην επιθυμητή χαμηλή θερμοκρασία και στην συνέχεια, αφού το γραφένιο ληφθεί από την επιφάνειά του, να μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί, κατά τρόπο παρόμοιο με την παραγωγή γυαλιού σε υγρά υποστρώματα οξειδίου του κασσίτερου.

Τα κράματα που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία για την καταλυτική τους δράση στην ανάπτυξη γραφενίου χαμηλής θερμοκρασίας ήταν γαλλίου-νικελίου και γαλλίου-αργύρου-χαλκού. Η επιλογή των κραμάτων πραγματοποιήθηκε βάσει των διαγραμμάτων φάσεων, έτσι ώστε να προκύπτουν υγρά κράματα στη ζητούμενη θερμοκρασία εναπόθεσης (500°C). Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων προκύπτει ότι επιτυγχάνεται, για πρώτη φορά, η εναπόθεση πολυστρωματικού οξειδίου του γραφενίου και πιθανώς, δι-στρωματικού γραφενίου με λίγες ατέλειες στο κρυσταλλικό του πλέγμα, σε θερμοκρασία της τάξεως 500°C και σε συνδυασμό με

ανόπτηση σε θερμοκρασία 600°C, για 4 ώρες εναπόθεσης χρησιμοποιώντας κράμα γαλλίου-άργυρου-χαλκού (91at% Ga, 3at% Ag, 6at% Cu). Ως εκ τούτου, αποδεικνύεται η καταλυτική δράση των υγρών υποστρωμάτων σε χαμηλές θερμοκρασίες, αναδεικνύοντας, ταυτόχρονα, μια νέα, καινοτόμα προσέγγιση στην ανάπτυξη γραφενίου.

Abstract

The discovery of graphene has attracted the interest of scientific community for the variety of applications, such as sensors and photovoltaic cells. In particular, the remarkable properties refer to optical, electrical conductivity, mechanical strength and thermal conductivity. In 2004, A. K. Geim and K. S. Novoselov from the University of Manchester succeeded in extracting a single layer of graphene from graphite through micromechanical exfoliation. Nowadays, one of the most widely used methods of graphene synthesis is chemical vapour deposition (CVD).

Generally, in chemical vapour deposition, metals such as copper are often used as catalysts at high temperature because of its advantageous catalytic properties and due to the fact that despite the high deposition temperature, it remains in a solid state owing to its high melting point. The method is then combined with mechanical exfoliation to remove the graphene layer from the surface of the catalyst, which leads to the production of graphene on a large scale. For its most part, graphene production is a costly method and energy inefficient mainly due to the high temperature required. In addition, during the process of obtaining graphene from the catalyst surface, grain boundaries on the metal substrates can create defects resulting in the degradation of graphene properties. Thus, interest has been risen in liquid substrates, for which there is evidence for the growth of graphene without defects due to the absence of a crystal lattice and consequently, grain boundaries.

In the present thesis, the use of low-temperature chemical vapour deposition on liquid alloy substrates is considered. The key to the successful low-temperature graphene growth is the liquid catalysts. The idea is to use alloys in which the first metal is a low melting point one, so that the alloy is liquid at the targeted experimental low temperature and the other metal is an active catalyst in the graphene growth process. The rationale is that the liquid substrate facilitates graphene growth at the desired low temperature and then, after graphene is removed from its surface, it can be reused, in a way similar to glass production on liquid tin oxide substrates.

The alloys investigated in the present work for their catalytic activity on low-temperature graphene growth were gallium-nickel and gallium-silver-copper. The alloys were selected on the basis of the corresponding phase diagrams, so as to obtain liquid alloys at the targeted deposition temperature (500°C). The experimental results show that the deposition of multilayer graphene oxide and, possibly, bilayer graphene with few defects in its crystal lattice is obtained, for the first time, at 500°C and in combination with thermal annealing at 600°C for 4 hours of CVD using a gallium-silver-copper alloy (91at% Ga, 3at% Ag, 6at% Cu). Hence, the catalytic activity of liquid substrates at the low experimental temperature is demonstrated, highlighting, at the same time, a new, innovative approach for graphene growth.

Κεφάλαιο 1. Θεωρητικό Μέρος

1.1. Άνθρακας

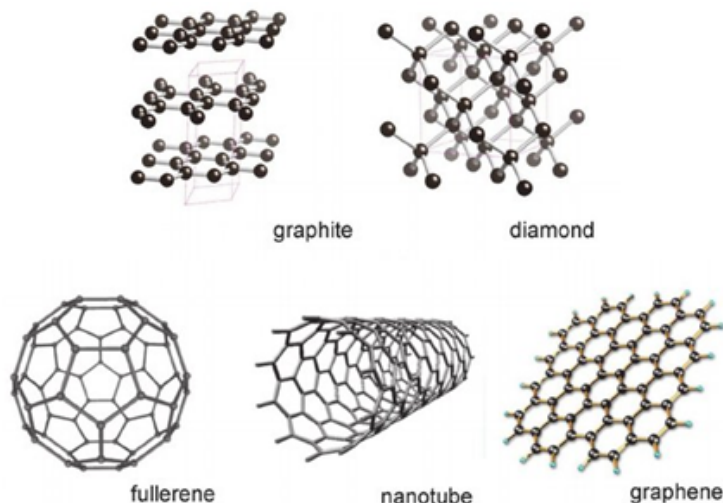
Ο άνθρακας είναι το χημικό στοιχείο C και απαντάται στον φλοιό της Γης ως κρυσταλλικός ή άμορφος. Το ποσοστό που καταλαμβάνει στην Γη είναι περίπου 0.03% [1]. Είναι ένα προϊόν καύσης του ηλίου (He), και για να παραχθεί ένας πυρήνας άνθρακα χρειάζονται να ενωθούν 3 πυρήνες He [2]. Ο άνθρακας έχει δύο σταθερά ισότοπα το ^{12}C και ^{13}C . Ωστόσο, υπάρχει το ισότοπο ^{14}C που είναι ασταθές και ραδιενεργό και χρησιμοποιείται στις έρευνες για ραδιοχρονολογήσεις [1].

Ο άνθρακας κατατάσσεται ως αμέταλλο στην IV_A ομάδα του περιοδικού πίνακα με ατομικό αριθμό 6 και ηλεκτρονιακή δομή $1s^2 2s^2 2p^2$. Στο τροχιακό $1s^2$ είναι 2 ηλεκτρόνια ισχυρά συνδεδεμένα αλλά στα τροχιακά $2s^2$ και $2p^2$ είναι 4 πιο χαλαρά συνδεδεμένα. Συγκεκριμένα βάσει των αρχών της ηλεκτρονιακής δόμησης των ατόμων η αρχική κατάσταση του ατόμου C είναι $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$. Όταν ο άνθρακας είναι κρυσταλλικός τότε δημιουργούνται τα τροχιακά $2s$, $2p_x$, $2p_y$, και $2p_z$ όπου συνεισφέρουν για τον σχηματισμό των ομοιοπολικών δεσμών. Η διαφορά ενέργειας μεταξύ επιπέδων $2s$ και $2p$ σε σχέση με την ενέργεια σύνδεσης για χημικούς δεσμούς είναι μικρή με αποτέλεσμα τα ατομικά τροχιακά των 4 ηλεκτρονίων να μπορούν να αναμιχθούν εύκολα. Έτσι, αλλάζει η κατανομή των τροχιακών $2s$ και $2p$ ώστε να ενισχυθεί η ενέργεια δέσμευσης του ατόμου C με τα γειτονικά άτομα. Ο συνδυασμός των ατομικών τροχιακών $2s$ και $2p$ ορίζεται ως υβριδισμός και η ανάμιξη ενός μονού $2s$ ηλεκτρονίου με ένα, δύο ή τρία $2p$ ηλεκτρόνια ονομάζεται sp^n υβριδισμός, με $n = 1, 2, 3$ [3].

Υπάρχουν 3 πιθανές περιπτώσεις υβριδισμού να προκύψουν στον άνθρακα. Στην 1^η περίπτωση το άτομο του άνθρακα διεγείρεται σύμφωνα με τη θεωρία του υβριδισμού και καταλαμβάνεται θέση στο κενό τροχιακό $2p_z$ από ένα ηλεκτρόνιο $2s$. Έτσι, για να ισοσταθμιστεί ενεργειακά το άτομο, συνδυάζονται τα ατομικά τροχιακά και μειώνεται η ενέργεια της διεγερμένης κατάστασης με αποτέλεσμα τον σχηματισμό 4 νέων ισότιμων υβριδισμένων τροχιακών sp^3 . Τα συγκεκριμένα υβριδισμένα τροχιακά σχηματίζουν τετραεδρική δομή στον χώρο και γωνία μεταξύ δεσμών $109,5^\circ$. Άλλη μία περίπτωση υβριδισμού του άνθρακα είναι ο sp^2 , όπου τα $2s$, $2p_x$ $2p_y$ τροχιακά ενώνονται χωρίς να μεταβάλλεται το $2p_z$ και δημιουργούν 3 ισότιμα sp^2 . Ο sp^2 υβριδισμός εμφανίζει επίπεδη τριγωνική διάταξη με γωνία μεταξύ των δεσμών 120° . Τέλος η ένωση των τροχιακών $2s$ και $2p_x$ χωρίς την μεταβολή των $2p_y$ και $2p_z$ δημιουργούν 2 ισότιμους υβριδικούς δεσμούς sp . Ο υβριδισμός sp εμφανίζει δομές αλυσίδας. Όταν υπάρχουν 2 άτομα άνθρακα με sp υβριδισμό σχηματίζεται ένας δεσμός σ (επικάλυψη τροχιακών $sp - sp$) και δύο δεσμοί π (επικάλυψη τροχιακών $p_y - p_y$, $p_z - p_z$) με αποτέλεσμα τον σχηματισμό τριπλού δεσμού [4].

Ο άνθρακας είναι ένα από τα πιο σημαντικά στοιχεία του περιοδικού πίνακα διότι μπορεί να σχηματίσει απλούς ή πολλαπλούς δεσμούς. Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως εκτός από τον σχηματισμό δεσμών μεταξύ άλλων ατόμων άνθρακα, μπορεί και με άλλα στοιχεία όπου

δημιουργούνται μακρομοριακές ενώσεις [2]. Οι κρυσταλλικές αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα (Εικόνα 1) που απαντώνται στην φύση είναι το διαμάντι και ο γραφίτης, ενώ ως άμορφη αλλοτροπική μορφή θεωρούνται οι γαϊάνθρακες. Τέλος ως κρυσταλλικές αλλοτροπικές μορφές θεωρούνται το γραφένιο, οι νανοσωλήνες άνθρακα και τα φουλερένια όπου παράχθηκαν εργαστηριακά.



Εικόνα 1 Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα - Τροποποιημένη εικόνα [5]

Αξίζει να αναφερθεί η σημαντικότητα του άνθρακα όπου αποδεικνύεται μέσω των πρόσφατων βραβείσεων για το Νόμπελ Χημείας και Φυσικής. Σημαντικές αναφορές είναι οι ανακαλύψεις του W.F. Libby το 1961 για την ισοτοπική χρονολόγηση άνθρακα - 14, των R.F. Curl, R.E. Smalley και H.W. Kroto το 1996 για την ανακάλυψη των φουλερενίων και των A. Geim και K.S. Novoselov για εκείνη του γραφενίου το 2010. Τα παραδείγματα αυτά υπογραμμίζουν την ύπαρξη εντελώς νέων μορφών άνθρακα με ιδιότητες, οι οποίες οδηγούν σε νέες καινοτομίες [6].

1.2. Γραφένιο

Τα τελευταία χρόνια έχουν σημειωθεί πολλά επιτεύγματα γύρω από το γραφένιο ως τον πρώτο δισδιάστατο ατομικό κρύσταλλο, καθώς και σημαντική πρόοδο στη μαζική παραγωγή αυτού του υλικού [7]. Είναι ένα ενιαίο στρώμα ατόμων άνθρακα με πυκνή στοίβαξη σε μια δομή βενζολικού δακτυλίου, και χρησιμοποιείται ευρέως για να περιγράψει ιδιότητες πολλών υλικών με βάση τον άνθρακα, όπως τον γραφίτη, τα φουλερένια, τους νανοσωλήνες άνθρακα κ.λπ. [8]. Το γραφένιο μπορεί να χαρακτηριστεί ως το λεπτό υμένιο από άνθρακα πάχους ενός ατόμου. Συνδυάζει ακραία μηχανική αντοχή, εξαιρετικά υψηλή ηλεκτρονική και θερμική αγωγιμότητα, αδιαπερατότητα σε αέρια, καθώς και πολλές άλλες ιδιότητες, οι οποίες το καθιστούν ιδιαίτερα ελκυστικό για πολυάριθμες εφαρμογές [7]. Γενικότερα, το γραφένιο αντιπροσωπεύει μία νέα κατηγορία υλικών και προσφέρει νέες προσεγγίσεις σε θέματα φυσικής στην χαμηλή διάσταση [9].

Ύστερα από τις αμφιλεγόμενες απόψεις χρειάστηκαν πάνω 60 χρόνια για την επιτυχή απόσπαση του γραφενίου. Οι L. D. Landau και R. E. Peierls πρότειναν ότι το υλικό είναι θερμοδυναμικά ασταθές και λόγω αυτού θα πραγματοποιούταν ταχεία αποσύνθεση σε θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση [10],[11]. Η θεωρία τους ανέφερε ότι μία αποκλίνουσα συμβολή θερμικών διακυμάνσεων σε κρυσταλλικά πλέγματα χαμηλής διάστασης θα έπρεπε να οδηγεί σε τέτοιες μετατοπίσεις των ατόμων που να γίνονται συγκρίσιμες με τις διατομικές αποστάσεις σε οποιαδήποτε πεπερασμένη θερμοκρασία [12]. Επιπλέον, το 1966 οι D. Mermin και H. Wagner παρουσιάζουν μία θεωρία υποδεικνύοντας την αδυναμία ύπαρξης μαγνητικής και κατ' επέκταση κρυσταλλικής τάξης στις δύο διαστάσεις [13],[14]. Πράγματι, η θερμοκρασία τήξης των λεπτών υμενίων μειώνεται ραγδαία με τη μείωση του πάχους, και τα υμένια γίνονται ασταθή [9]. Μέχρι πρότινος ατομικές μονοστρωματικές δομές ήταν γνωστές μόνο ως ένα αναπόσπαστο μέρος μεγαλύτερων τρισδιάστατων δομών, που συνήθως αναπτύσσονταν επιταξιακά πάνω σε μονοκρυστάλλους με αντίστοιχα κρυσταλλικά πλέγματα [15],[16]. Έτσι, το 2004 οι A. K. Geim και K. S. Novoselov από το Πανεπιστήμιο του Μάντσεστερ κατάφεραν να απομονώσουν ένα ενιαίο στρώμα γραφενίου από γραφίτη. Η μέθοδος αποκόλλησης που επιλέχθηκε ήταν η μηχανική αποφλοιώση με την χρήση ταινίας, έτσι ώστε να αφαιρεθεί το επιφανειακό στρώμα ενός εξαιρετικά προσανατολισμένου πυρολυτικού γραφίτη [8]. Γενικότερα, δοκιμάστηκαν αρκετοί τρόποι για την συλλογή γραφενίου αλλά αυτός ήταν ο πιο αποτελεσματικός. Η παρατήρηση των πειραμάτων αυτών οδήγησε τους επιστήμονες να βρουν τις τεράστιες ποσότητες γραφενίου στα υπολείμματα γραφίτη [17].

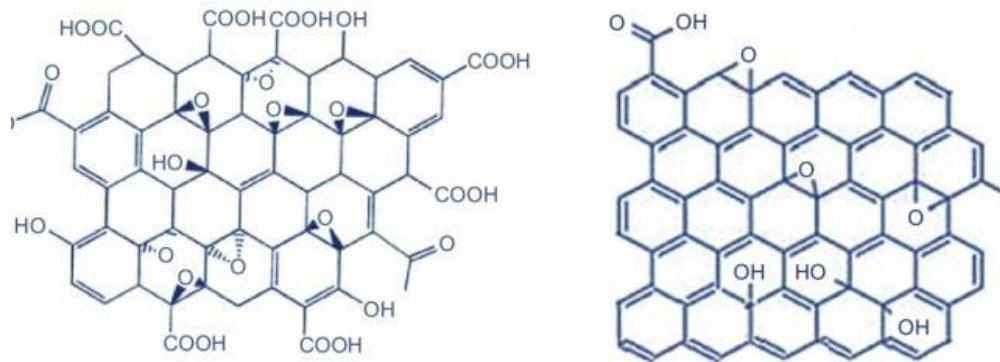
Οι ιδιότητες του γραφενίου υποδηλώνουν ότι θα μπορούσε να αντικαταστήσει άλλα υλικά σε υπάρχουσες εφαρμογές. Επίσης ο συνδυασμός διαφόρων ιδιοτήτων στο γραφένιο το καθιστά κατάλληλο στο να συμβάλλει και να υλοποιήσει διάφορες ανατρεπτικές τεχνολογίες [7]. Το γεγονός ότι κέρδισε το Νόμπελ Φυσικής ανατανακλά την εστίαση της επιστημονικής κοινότητας ως προς την φυσική του γραφενίου. Ωστόσο, οποιαδήποτε μεγάλης κλίμακας εφαρμογή του

γραφενίου θα στηριζόταν στην χημεία του [18]. Γενικά, η δομή του γραφενίου συνδέεται άμεσα με τις με ποικίλες ιδιότητες όπου θα αναλυθούν παρακάτω.

1.2.1. Οξείδιο του γραφενίου

Το οξείδιο του γραφενίου (Graphene oxide- GO) αποτελείται από ένα στρώμα οξείδιο του γραφίτη (Εικόνα 2) [19]. Το 1859 ο Brodie ανακάλυψε το οξείδιο του γραφίτη [20], όμως τα τελευταία χρόνια είναι δημοφιλές διότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόδρομη ένωση για την παραγωγή γραφενίου [21]. Το οξείδιο του γραφίτη αποτελείται από πολλαπλά διατεταγμένα στρώματα γραφενίου όπου περιέχονται διάφορες λειτουργικές ομάδες οξυγόνου όπως εποξικές, υδροξυλικές και καρβοξυλικές ομάδες [21]. Η ακριβής φύση των λειτουργικών ομάδων στο οξείδιο του γραφενίου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες αντίδρασης όπως ο χρόνος παρασκευής και η θερμοκρασία, καθώς και από τη διαδικασία επεξεργασίας. Συνήθως, η μάζα του οξειδίου του γραφενίου αποτελείται από 45% άνθρακα. Γενικότερα έχουν προταθεί διάφορα μοντέλα της δομής του οξειδίου του γραφενίου αλλά είναι αρκετά δύσκολο να καθοριστεί με ακρίβεια [19]. Τα επικρατέστερα μοντέλα είναι τα μοντέλα Lerf-Klinowski και Dékány [22],[23],[24].

Η πλήρης αποφλοίωση του οξειδίου του γραφίτη οδηγεί σε οξείδιο του γραφενίου (GO) . Αρχικά, η επιστημονική κοινότητα θεωρούσε το οξείδιο του γραφίτη ως υλικό με στρώσεις γραφίτη και ως υπήρχαν διαδικασίες για την εξαγωγή μεμονωμένου φύλλου GO, οι οποίες καθιερώθηκαν από τους Staudenmaier, Hummers και Offeman [20],[25],[26]. Ύστερα από την απομόνωση καθαρού γραφενίου με μικρομηχανική αποφλοίωση διαπιστώθηκε ότι η μέθοδος που αναπτύχθηκε από τους Hummers και Offeman παράγει μονά οξειδωμένα στρώματα γραφενίου [24]. Έπειτα, το οξείδιο του γραφενίου αποτέλεσε υλικό μελέτης ως πρόδρομη ένωση για την παραγωγή γραφενίου σε μεγάλη κλίμακα. Το υλικό που σχηματίζεται μοιάζει με γραφένιο και αναφέρεται ως ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου (rGO) (Εικόνα 2). Ωστόσο, επειδή υπάρχουν οι διάφορες λειτουργικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο, το δισδιάστατο πλέγμα του θεωρείται ελαττωματικό (defected), γεγονός που το καθιστά ως μονωτή, σε αντίθεση με το γραφένιο, το οποίο είναι εξαιρετικά αγωγίμο [21].



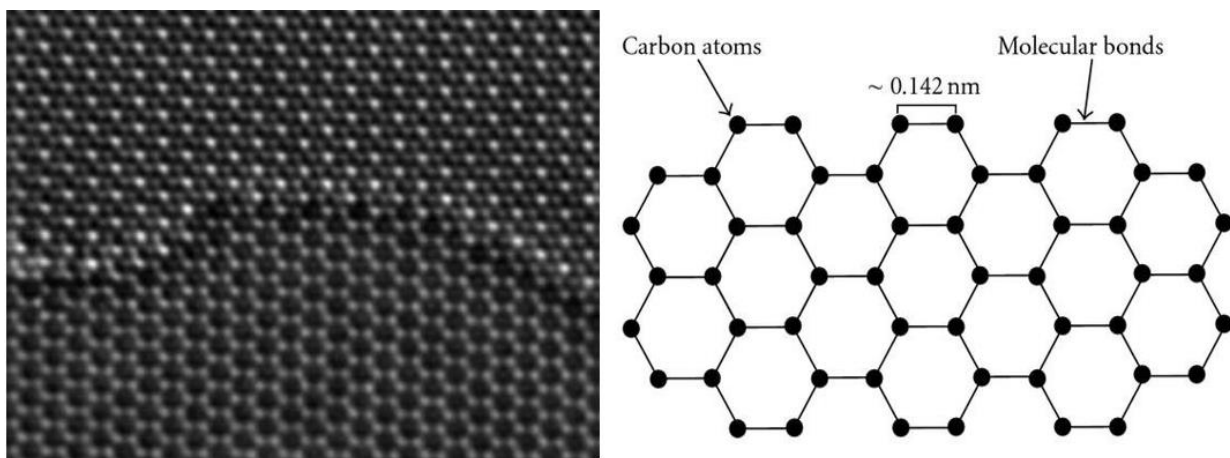
Εικόνα 2 Δομή του οξειδίου του γραφενίου και του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου -Τροποποιημένη εικόνα [27]

1.3. Δομή γραφενίου

Το γραφένιο, εξ ορισμού, είναι μία αλλοτροπική μορφή του άνθρακα μιας δισδιάστατης δομής, πάχους ενός ατόμου. Τα άτομα άνθρακα είναι πυκνά διατεταγμένα σε κυψελοειδές πλέγμα και το μήκος του δεσμού μεταξύ των ατόμων είναι περίπου 0,142 nm (Εικόνα 3). Ανάλογα των αριθμό των στρωμάτων που αποτελείται το γραφένιο κατηγοριοποιείται σε :

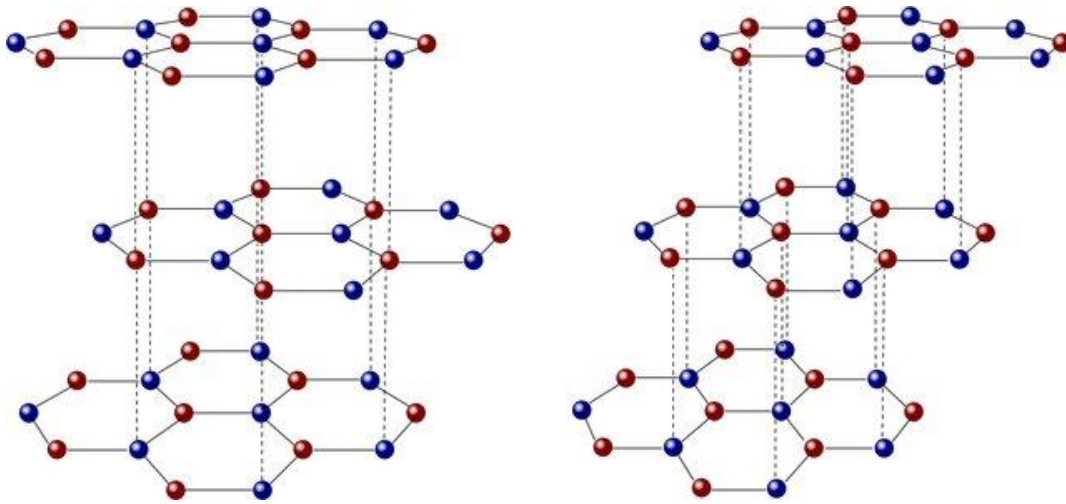
- i. Μονοστρωματικό γραφένιο
- ii. Διστρωματικό γραφένιο
- iii. Πολυστρωματικό γραφένιο (FLG – Few layers graphene, αριθμός στρωμάτων από 3 έως <10)

Υπάρχουν τρεις σ δεσμοί σε κάθε πλέγμα όπου σχηματίζουν μια σταθερή εξαγωνική δομή. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του γραφενίου αποδίδεται κυρίως από τον π δεσμό που βρίσκεται κάθετα στο επίπεδο του πλέγματος. Η σταθερότητα του γραφενίου οφείλεται στα πυκνά διατεταγμένα άτομα άνθρακα και στον υβριδισμό των sp^2 τροχιακών δηλαδή ένας συνδυασμός των s , p_x και p_y τροχιακών που αποτελούν τον σ δεσμό. Το ηλεκτρόνιο p_z σχηματίζει τον ομοιοπολικό π δεσμό. Οι π δεσμοί του κάθε ατόμου άνθρακα υβριδοποιούνται και δημιουργούν π και π^* ζώνες. Λόγω αυτού οι ζώνες που είναι πληρωμένες κατά το ήμισυ επιτρέπουν την ελεύθερη μεταφορά ηλεκτρονίων [17]. Τα ηλεκτρόνια παρατηρούνται ευρέως στη βασική γραφενική επιφάνεια πλήρως απεντοπισμένα, με αποτέλεσμα να δημιουργούν ένα αμφίπλευρο εκτενές ηλεκτρονικό νέφος [3]. Η ηλεκτρονική δομή του πολυστρωματικού γραφενίου είναι πιο πολύπλοκη λόγω της ύπαρξης φορέων αγωγιμότητας. Έχει αποδειχθεί ότι η ηλεκτρονική δομή του γραφενίου μεταβάλλεται ραγδαία σε σχέση με τον αριθμό των στρωμάτων με αποτέλεσμα το τρισδιάστατο όριο του γραφίτη να είναι στα 10 στρώματα [28]. Οι τύποι και ο συνδυασμός υβριδισμών τους καθιστά υπεύθυνους για τις περισσότερες από τις αξιοσημείωτες ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου.



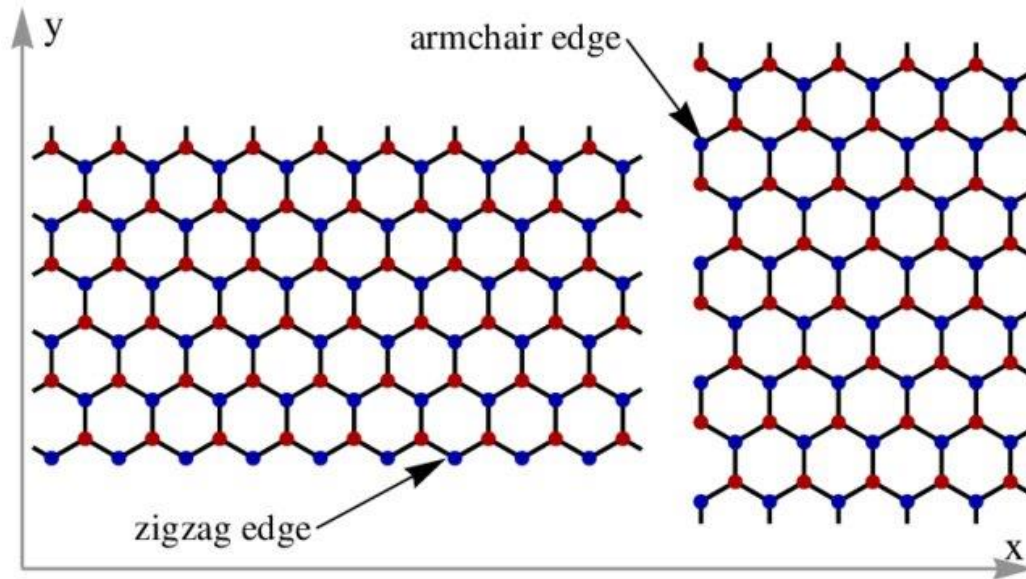
Εικόνα 3 α) Εικόνα HRTEM μονοστρωματικού και διστρωματικού γραφενίου με ατομική ανάλυση β) σχηματική απεικόνιση της δομής ενός φύλλου γραφενίου [29],[30]

Το γραφένιο για να είναι θερμοδυναμικά σε ισορροπία προβλέπονται διάφορες αναδιπλώσεις. Όσο αυξάνονται τα στρώματα παρατηρείται αυξημένη κινητικότητα των φορέων και ανά περιπτώσεις παρατηρείται αλληλοεπικάλυψη των ενεργειακών ζωνών. Όπως έχει αναφερθεί στον γραφίτη, άρα και στο γραφένιο παρατηρούνται εξαγωνικά πλέγματα με εσωτερική γωνία 120° . Η στοίβαξη του διστρωματικού γραφενίου μπορεί να είναι τύπου AA ή AB. Για την στοίβαξη AA, κάθε άτομο άνθρακα του δεύτερου στρώματος ευθυγραμμίζεται επάνω σε ένα άλλο άτομο του πρώτου στρώματος, ενώ στο διστρωματικό γραφένιο με στοίβαξη Bernal ή AB, ένα σύνολο ατόμων στο δεύτερο στρώμα τοποθετούνται πάνω από τα κενά κέντρα των εξάγωνων του πρώτου στρώματος. Όσον αφορά το πολυστρωματικό γραφένιο οι διατάξεις στοίβαξης είναι πολύπλοκότερες. Θεωρητικά, θερμοδυναμικά σταθερές υπάρχουν δύο διατάξεις. Οι διατάξεις είναι η ρομβοεδρική και η διάταξη κατά Bernal ή AB (Εικόνα 4), όπου θεωρείται ελάχιστα πιο σταθερή θερμοδυναμικά. Οι δύο δομικές διαμορφώσεις έχουν την ίδια απόσταση μεταξύ των στρωμάτων στα $0,3354 \text{ nm}$ [28].



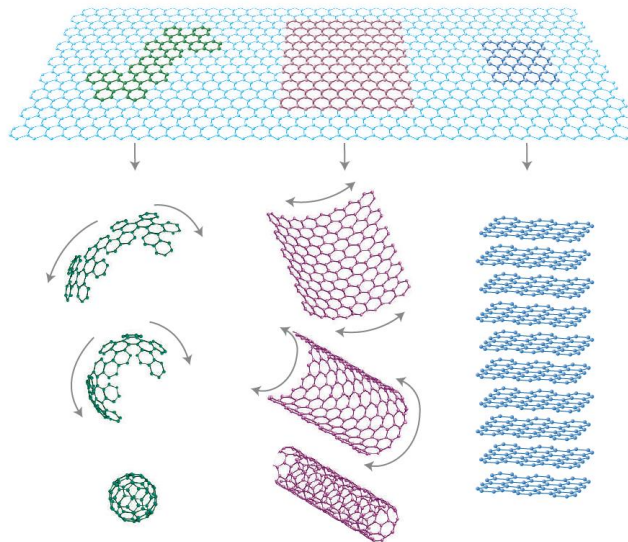
Εικόνα 4 Πολυστρωματικό γραφένιο με διάταξη κατά Bernal (αριστερά) και ρομβοεδρική (δεξιά) [31]

Αξίζει να αναφερθούν τα όρια του κρυστάλλου που ανάλογα με αυτά αλλάζει η αγωγιμότητα. Ανάλογα με τον προσανατολισμό των δεσμών άνθρακα κατηγοριοποιούνται σε zig-zag και armchair (Εικόνα 5). Ο τύπος zig-zag προσανατολίζεται με οριζόντια διεύθυνση και συνήθως συμπεριφέρεται ως μέταλλο. Όμως, ο τύπος arm chair με κάθετη διεύθυνση συμπεριφέρεται είτε ως μέταλλο είτε ως ημιαγωγός [17].



Εικόνα 5 Είδη ορίων γραφενίου [32]

Το γραφένιο μπορεί να θεωρηθεί ως βασική δομική μονάδα του γραφίτη, των νανοσωλήνων άνθρακα, των φουλερενίου, καθώς και διάφορων αρωματικών μορίων [17]. Στην 0D διάσταση όταν το γραφένιο έχει σφαιρική δομή παραλαμβάνουμε φουλερένιο, ενώ ως μονοδιάστατο σε κυλινδρική δομή παραλαμβάνουμε τους νανοσωλήνες άνθρακα. Τέλος, εάν τρισδιάστατα υπάρχουν πάνω από 10 στρώματα γραφενίου διατεταγμένα παραλαμβάνουμε γραφίτη (Εικόνα 6).



Εικόνα 6 Σχηματική αναπαράσταση παραγώγων γραφενίου: φουλερένιο – νανοσωλήνες άνθρακα - γραφίτης [33]

1.4. Ιδιότητες γραφενίου

Το γραφένιο είναι ένα εξαιρετικά ελαφρύ υλικό με επιφανειακή πυκνότητα $0,77 \text{ mg/m}^2$. Όπως έχει αναφερθεί, η δομή του γραφενίου αποτελείται από έναν εξαγωνικό δακτύλιο άνθρακα με επιφάνεια $0,052 \text{ nm}^2$. Η μοναδιαία κυψελίδα αποτελείται από δύο άτομα άνθρακα και κάθε άτομο στην κορυφή μοιράζεται από τρεις δακτυλίους [17]. Το γραφένιο διαθέτει πολλές εξαιρετικές ιδιότητες όσον αφορά τις οπτικές, την ηλεκτρική αγωγιμότητα, τη μηχανική αντοχή και τη θερμική αγωγιμότητα όπου θα αναλυθούν παρακάτω.

1.4.1. Ηλεκτρονικές

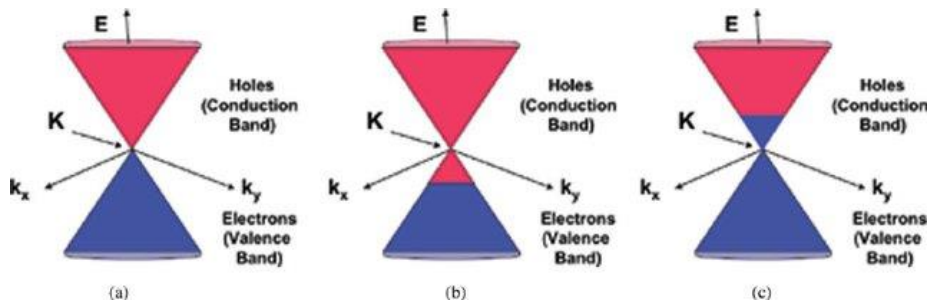
Από την άποψη ηλεκτρονικών ιδιοτήτων, το γραφένιο είναι ένας δισδιάστατος ημιαγωγός με μηδενικό χάσμα και τα χαμηλής ενέργειας ήμι-σωματίδια του (quasiparticles) περιγράφονται τυπικά από τη Χαμιλτονιανή τύπου Dirac

$$H = -i\hbar v_F \sigma \nabla,$$

όπου $v_F \approx 10^6 \text{ m/s}$ είναι η ταχύτητα Fermi,

και $\sigma = (\sigma_x, \sigma_y)$ είναι οι πίνακες Pauli.

Το γεγονός ότι οι φορείς φορτίου στο γραφένιο περιγράφονται από την εξίσωση Dirac και όχι από τη συνήθη εξίσωση Schrödinger μπορεί να θεωρηθεί ως συνέπεια της κρυσταλλικής δομής του, η οποία αποτελείται από δύο ισοδύναμα υποπλέγματα άνθρακα A και B. Όπως έχει αναφερθεί το γραφένιο αποτελείται από δύο άτομα άνθρακα και έτσι δημιουργούνται δύο κωνικές δομές, μία για κάθε ζώνη Brillouin. Το επίπεδο της ζώνης αγωγιμότητας έρχεται σε επαφή με την ζώνη σθένους. Λόγω συμμετρίας, γύρω από τις κωνικές τομές θα έχουμε μια γραμμική εξάρτηση μεταξύ ενέργειας $E(\text{eV})$ και κυματανύσματος, ενώ οι ενεργειακές ζώνες σχηματίζονται μέσω των κινήσεων των ηλεκτρονίων (κβαντικά άλματα ή hopping). Έτσι, παρατηρείται ο σχηματισμός δύο ενεργειακών ζωνών και η τομή τους κοντά στα άκρα της ζώνης Brillouin δίνει το κωνικό ενεργειακό φάσμα κοντά στα σημεία "Dirac" K και K' (Εικόνα 7) [34].



Εικόνα 7 Σχέση ενεργειακής διασποράς για το γραφένιο γύρω από το σημείο Dirac (K) στη ζώνη Brillouin [35]

Ουσιαστικά οι ενεργειακές ζώνες δημιουργούνται λόγω του φαινομένου των κβαντικών αλμάτων, δηλαδή της κίνησης των ηλεκτρονίων. Η αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με το περιοδικό δυναμικό του κυψελοειδούς πλέγματος του γραφενίου οδηγεί σε εμφάνιση ημι-

σωματιδίων που σε χαμηλές ενέργειες E περιγράφονται με ακρίβεια από την εξίσωση Dirac. Τα σωματίδια αυτά ονομάζονται άμαζα φερμιόνια Dirac και μπορούν να θεωρηθούν ως ηλεκτρόνια που έχουν χάσει την μάζα ηρεμίας τους ή ως νετρίνα που απέκτησαν φορτίο e [33]. Ως αποτέλεσμα, τα ημι-σωματίδια στο γραφένιο παρουσιάζουν τη γραμμική σχέση διασποράς

$$E = \hbar k v_F ,$$

σαν να ήταν άμαζα σχετικιστικά σωματίδια, με το ρόλο της ταχύτητας του φωτός να είναι η ταχύτητα Fermi $v_F \approx c/300$. Λόγω του γραμμικού φάσματος, μπορεί να περιμένει κανείς ότι τα ημι-σωματίδια του γραφενίου συμπεριφέρονται διαφορετικά από εκείνα των συμβατικών μετάλλων και ημιαγωγών όπου το ενεργειακό φάσμα μπορεί να προσεγγιστεί από μια παραβολική σχέση διασποράς [34].

Με βάση την ποιότητα του γραφενίου παρατηρείται και η αντίστοιχη επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου. Ουσιαστικά με τον συντονισμό των φορέων φορτίων μεταξύ ηλεκτρονίων και οπών σε συγκεντρώσεις n που φτάνουν τα 10^{13} cm^{-2} παρατηρείται κινητικότητα μ που μπορεί να υπερβεί τα $15.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ακόμα και σε συνθήκες περιβάλλοντος. Επιπλέον η κινητικότητα εξαρτάται ασθενώς από την θερμοκρασία, επομένως σε περιπτώσεις πιθανόν να μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά με τιμές που μπορούν να φτάσουν $\approx 100.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Η υψηλή κινητικότητα στις υψηλές συγκεντρώσεις είναι γεγονός που υποδεικνύει την ικανότητα βαλλιστικής μεταφοράς των φορέων [33]. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την παρατήρηση του ανώμαλου κβαντικού φαινομένου Hall [34].

Τα όρια του γραφενίου καθορίζουν τις ηλεκτρονιακές και τις μαγνητικές ιδιότητες. Στην περίπτωση των νανο-ταινιών γραφενίου (Graphene nano-ribbons, GNRs) με όρια zig-zag συμπεριφέρονται ως ημιμέταλλα με παρουσία μηδενικού χάσματος μεταξύ των ζωνών. Αντίθετα, οι νανο-ταινίες γραφενίου με όρια armchair συμπεριφέρονται ως ημιαγωγοί με μικρό ενεργειακό διάκενο. Επίσης ανάλογα με το μέγεθος παρατηρούνται διαφορετικές ιδιότητες. Για παράδειγμα για νανο-ταινίες γραφενίου τύπου zigzag 5 nm συμπεριφέρονται ως αντισιδηρομαγνητικοί ημιαγωγοί. Όμως, στην περίπτωση νανο-ταινιών γραφενίου τύπου zigzag >8 nm συμπεριφέρονται ως σιδηρομαγνητικοί χωρίς παρουσία χάσματος μεταξύ των ζωνών [36].

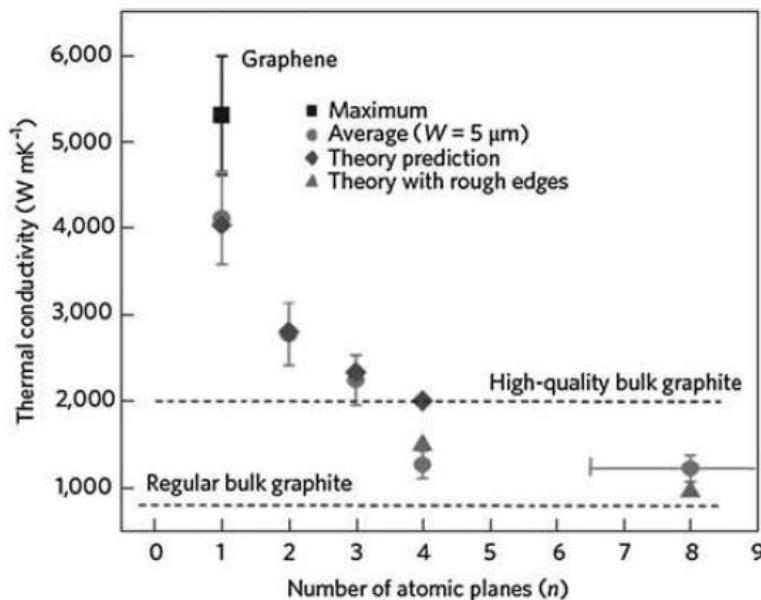
Αξίζει να αναφερθεί πως οι ηλεκτρονιακές ιδιότητες εξαρτώνται από την συμμετρία των στρωμάτων του γραφενίου. Συγκεκριμένα όταν στο διστρωματικό γραφένιο παρατηρείται διάταξη κατά Bernal το χάσμα είναι μηδενικό. Ένας τρόπος για την διάνοιξη των χασμάτων μπορεί να πραγματοποιηθεί με την μετατόπιση μεμονωμένου στρώματος και εμπλουτισμό (doping) μέσω προσρόφησης. Οι ηλεκτρομηχανικές ιδιότητες χρησιμοποιούνται για την διερεύνηση των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων. Λόγω των άμαζων φερμιονίων και την συμμετρία του πλέγματος του γραφενίου τα ψευδομαγνητικά πεδία που προκαλούνται από καταπόνηση μπορούν να προσεγγίσουν τα 300 T, όπου με αυτό τον τρόπο μπορεί να ελεγχθεί η ηλεκτρονιακή δομή του γραφενίου [36].

1.4.2. Θερμικές

Το γραφένιο έχει υψηλή θερμική αγωγιμότητα (κ) λόγω των ισχυρών δεσμών μεταξύ των ατόμων άνθρακα [36]. Η πρώτη φορά που πραγματοποιήθηκε μέτρηση ήταν στο Πανεπιστήμιο της Καλιφόρνια όπου ανέπτυξαν μία οπτικο-θερμική μέθοδο βασισμένη στην φασματοσκοπία Raman [37].

Η συμπεριφορά της θερμικής αγωγιμότητας στις νανοδομές σχετίζεται με το φαινόμενο σκέδασης φωνονίων (phonon boundary scattering). Επομένως αξιοποιώντας τις χαρακτηριστικές κορυφές του φάσματος Raman του γραφενίου είναι δυνατόν να μετρηθεί η θερμική αγωγιμότητα. Έχει διαπιστωθεί ότι η θέση της κορυφής G στο φάσμα Raman του γραφενίου είναι ισχυρά θερμοκρασιακά εξαρτώμενη. Η μετατόπιση της θέσης της κορυφής G χρησιμοποιείται ως πληροφορία για την μέτρηση της τοπικής θερμοκρασίας [38].

Ο Balandin και η ομάδα του ανακάλυψαν ότι η εγγενής θερμική αγωγιμότητα άνευ υποστρώματος ανέρχεται στα 2000-5000 W/mK (σε RT) υπερβαίνοντας την τιμή ενός υψηλής ποιότητας bulk γραφίτη [38]. Οι τιμές της θερμικής αγωγιμότητας ποικίλλουν ανάλογα με το μέγεθος του στρώματος του γραφενίου (Εικόνα 8) και η θερμότητα διοχετεύεται μέσω των ακουστικών φωνονίων. Οι υψηλές τιμές της επιβεβαιώθηκαν από έναν αριθμό ανεξάρτητων πειραματικών μελετών.



Εικόνα 8 Διάγραμμα θερμικής αγωγιμότητας του πολυστρωματικού γραφενίου (*suspended FLG*) συναρτήσει του αριθμού των στρωμάτων γραφενίου [38]

Η εξάρτηση της θερμικής αγωγιμότητας από τον αριθμό των στρωμάτων του γραφενίου μπορεί να αναλυθεί μέσω των εγγενών ιδιοτήτων που περιγράφονται από το φαινόμενο σκέδασης φωνονίου-φωνονίου (phonon-phonon scattering). Η αύξηση του αριθμού στρωμάτων του γραφενίου οδηγεί σε αλλαγές στην στη διασπορά των φωνονίων και αυτό έχει ως αποτέλεσμα

περισσότερα φωνόνια να είναι διαθέσιμα έτσι ώστε να σκεδαστούν (διεργασία Umklapp). Η ισχυρότερη σκέδαση Umklapp μειώνει την εγγενή θερμική αγωγιμότητα [38].

Η θερμική αγωγιμότητα του γραφενίου με υπόστρωμα είναι χαμηλότερη από του γραφενίου άνευ υποστρώματος λόγω της αλληλεπίδρασης μεταξύ φωνονίων και υποστρώματος. Η θερμική αγωγιμότητα των νανοταινιών γραφενίου με λιγότερα από 5 ατομικά στρώματα και πλάτος μεταξύ 16-52 nm έχουν μετρηθεί στα 1000-1400 W/mK χρησιμοποιώντας την μέθοδο ηλεκτρικής αυτοθέρμανσης (electrical self-heating method). Τα υμένα πολυστρωματικού γραφενίου με πάχος μερικών νανομέτρων διατηρούν υψηλή θερμική αγωγιμότητα σε αντίθεση με τους ημιαγωγούς ή τα μέταλλα [38]. Στην περίπτωση του μονοστρωματικού γραφενίου η τιμή της θερμικής αγωγιμότητας ανέρχεται στα 5300 W/mK γεγονός που ξεπερνά την τιμή του διαμαντιού και των νανοσωλήνων άνθρακα [37].

1.4.3. Μηχανικές

Ένας από τους λόγους που κάνουν το γραφένιο να ξεχωρίζει είναι οι εντυπωσιακές μηχανικές ιδιότητες ως μεμονωμένο υλικό αλλά και ως ενισχυτικό μέσο σε σύνθετα υλικά. Οι εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες του γραφενίου οφείλονται στη σταθερότητα των δεσμών sp^2 που σχηματίζουν το εξαγωνικό πλέγμα [39].

Το μονοστρωματικό γραφένιο χωρίς κάποια ατέλεια θεωρείται από τα ισχυρότερα υλικά και είναι περίπου 100 φορές ισχυρότερο από το ατσάλι [40]. Οι μηχανικές ιδιότητες ενός τέλει μονοστρωματικού γραφενίου μετρήθηκαν μέσω νανοδιείσδυσης (nanoindentation) σε μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων (AFM - Atomic Force Microscopy). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το μέτρο ελαστικότητας Young είναι $E = 1,0 \pm 0,1$ TPa, η ενδογενής τάση είναι $\sigma_{int} = 130 \pm 10$ GPa και η αντοχή θραύσης είναι 42 N/m [41]. Ωστόσο, οι μηχανικές ιδιότητες του γραφενίου επηρεάζονται από διάφορους παράγοντες, όπως οι ατέλειες, τα όρια των κόκκων και η γωνία κλίσης των ορίων [36].

Ορισμένες αναφορές έχουν λάβει διαφορετικές τιμές ακαμψίας, οι οποίες πιθανώς προέρχονται από τον εγγενή και αναπόφευκτο κατακερματισμό (crumpling) στην εκτός επιπέδου κατεύθυνση του μονοστρωματικού γραφενίου. Αυτό προκύπτει είτε από τα εκτός επιπέδου καμπτικά φωνόνια (flexural phonons) είτε από στατικές ρυτιδώσεις, οι οποίες προκαλούνται από την άνιση κατανομή τάσεων στα όρια κόκκων του γραφενίου. Επίσης μπορεί να οφείλεται σε παρουσία σημειακών ατελειών σε πεπερασμένη απόσταση, όπως οι ατέλειες Stone-Wales [39].

Ο Zandiatashbar και οι συνεργάτες του μελέτησαν την επίδραση των ατελειών στην εγγενή αντοχή και στην ακαμψία του γραφενίου [42]. Οι ατέλειες δημιουργήθηκαν με μια τροποποιημένη τεχνική οξυγόνου πλάσματος. Για τη ποσοτικοποίηση της ακαμψίας και της αντοχής του γραφενίου με τις ατέλειες χρησιμοποιήθηκε η νανοδιείσδυση AFM. Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε κατηγοριοποίηση των ατελειών ως τύπου sp^3 ή τύπου κενών, με βάση τον λόγο I_D/I_D' των κορυφών Raman, ενώ τα I_D/I_G και I_{2D}/I_G χρησιμοποιήθηκαν για την ποσοτικοποίηση

του επιπέδου των ατελειών. Οι κορυφές D και D' στο φάσμα Raman προκαλούνται από τις αταξίες του πλέγματος του γραφενίου ενώ η G κορυφή σχετίζεται με τα φωνόνια τα οποία είναι διπλά εκφυλισμένα στο κέντρο της ζώνης Brillouin (E_{2g} συμμετρία). Επιπλέον, η κορυφή 2D προέρχεται από την διπλή σκέδαση φωνονίων [42], [43]. Αξίζει να σημειωθεί πως διαπιστώθηκε ότι η αντοχή και η ακαμψία του γραφενίου διατηρείται ακόμη και με περισσότερες ατέλειες τύπου sp^3 , ενώ η αντοχή θραύσης είναι μόνο 14% χαμηλότερη από γραφένιο το οποίο δεν έχει υποστεί ατέλειες. Ωστόσο, όταν το γραφένιο κατηγοριοποιηθεί στην ομάδα κενών-ατελειών, η αντοχή του μειώνεται σημαντικά [42].

1.4.4. Οπτικές

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, οι φορείς φορτίου στο γραφένιο ακολουθούν τη σχετικιστική εξίσωση Dirac και είναι γνωστά ως άμαζα φερμιόνια Dirac. Αυτά τα φερμιόνια Dirac στο γραφένιο παρουσιάζουν ιδιόμορφη ζώνη η οποία είναι γραμμική στο σημείο Dirac κατά την πρώτη ζώνη Brillouin. Οι φορείς αυτοί εμφανίζουν νέες γραμμικές και μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες παρουσία ενός έντονου ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Συνεπώς, οι συγκεκριμένες ιδιότητες οφείλονται στην ασυνήθιστα χαμηλής ενέργειας ηλεκτρονική ζώνη της δομής του γραφενίου [40]. Το γραφένιο παρουσιάζει απροσδόκητα υψηλή αδιαφάνεια λόγω των περιορισμών και της πυκνότητας καταστάσεων κοντά στο σημείο Dirac. Η αδιαφάνεια ορίζεται ως $(1-T) \approx \pi a$, όπου T η διαπερατότητα και a σταθερά.

Η διαπερατότητα (T) δίνεται από την σχέση

$$T \equiv \left(1 + \frac{2\pi G}{c}\right)^{-2},$$

όπου $G = e^2/4\hbar$ είναι η υψηλής συχνότητας αγωγιμότητα για τα Dirac φερμιόνια στο γραφένιο και c η ταχύτητα φωτός.

Η ανακλαστικότητα (R) δίνεται από την σχέση

$$R = 0.25\pi^2 \alpha^2 T,$$

όπου $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$ (fine structure constant) είναι σταθερά που σχετίζεται με την σύζευξη του φωτός μεταξύ των σχετικιστικών ηλεκτρονίων [36]. Το μονοστρωματικό γραφένιο απορροφά το 2,3% του λευκού φωτός λόγω ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων. Έπειτα από περαιτέρω μετρήσεις, η αδιαφάνεια επιβεβαιώνεται ότι είναι ίση με $2,3 \pm 0,1$ % ενώ η ανακλαστικότητα είναι αμελητέα ($< 0,1$ %). Μέσω της οπτικής φασματοσκοπίας διαπιστώθηκε ότι η αδιαφάνεια είναι πρακτικά ανεξάρτητη από το μήκος κύματος (λ). Επίσης παρατηρήθηκε ότι η αδιαφάνεια αυξάνεται με το πάχος των στρωμάτων, με αποτέλεσμα για κάθε στρώμα γραφενίου να αυξάνεται κατά 2,3%. Τέλος, οι μετρήσεις έδειξαν μια καθολική δυναμική αγωγιμότητα $G = (1,01 \pm 0,04) e^2/4\hbar$ σε όλο το εύρος συχνοτήτων στο ορατό, η οποία προσεγγίζει το θεωρητικό μοντέλο [44].

1.5. Σύνθεση γραφενίου

Το 2004 ο Nosedon και οι συνεργάτες αποκόλλησαν για πρώτη φορά γραφένιο από γραφίτη [8]. Λόγω αυτής της χαμηλού κόστους τεχνικής δημιουργήθηκε τεράστιο ενδιαφέρον για το συγκεκριμένο υλικό. Οι νιφάδες γραφενίου ήταν ανεκτίμητης αξίας για τη μελέτη και τη διαλεύκανση των ιδιοτήτων του γραφενίου. Ωστόσο, συνήθως είναι διαθέσιμες σε μέγεθος μερικών μικρομέτρων, έχουν ακανόνιστο σχήμα και ο αζιμουθιακός προσανατολισμός τους δεν ελέγχεται ντετερμινιστικά [45]. Η ποσότητα και η μορφή του γραφενίου που απαιτείται ποικίλλει ανάλογα με την εφαρμογή. Υπάρχουν εφαρμογές, όπως τα διαφανή ηλεκτρόδια που η χρήση τους απαιτεί λεπτά υμένα γραφενίου ενώ οι συσκευές αποθήκευσης ενέργειας (π.χ. μπαταρίες) απαιτούν σχετικά μεγάλες ποσότητες νανο-φύλλων. Επιπλέον, σημαντικό ρόλο κατέχει ο τύπος εφαρμογής για την επιλογή ποιότητας του γραφενίου. Για παράδειγμα, έρευνες έχουν δείξει πως δεν έχει παρατηρηθεί αξιοσημείωτη βελτίωση της ηλεκτροχημικής δραστηριότητας στην χρήση πολυστρωματικού γραφενίου σε σχέση με το μονοστρωματικό γραφένιο. Όμως, οι ατέλειες του υλικού πιστεύεται ότι ενισχύουν τόσο την ηλεκτροχημική όσο και την ικανότητα αποθήκευσης υδρογόνου των φύλλων γραφενίου [46]. Έτσι, ανάλογα με τις απαιτήσεις της εφαρμογής επιλέγεται και ο κατάλληλος τρόπος σύνθεσης του υλικού. Υπάρχουν μέθοδοι σύνθεσης, όπως η χημική εναπόθεση ατμών, όπου δίνουν υμένα γραφενίου που ποικίλλουν ως προς την ποιότητα, και ως εκ τούτου, οι ιδιότητες είναι διαφορετικές, καθώς και μπορεί να μειωθεί η θερμική αγωγιμότητα και το μέτρο ελαστικότητας [47].

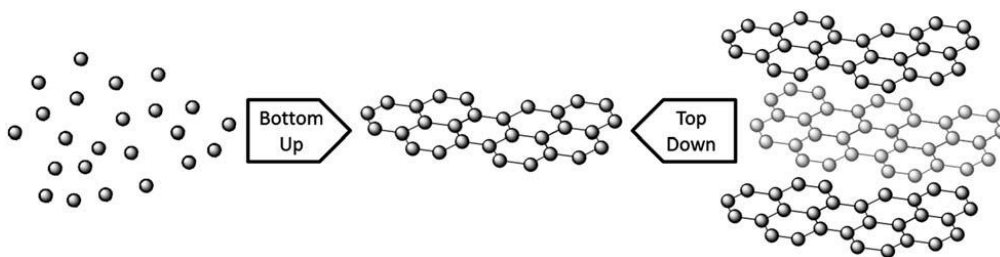
Η σύνθεση του γραφενίου είναι εφικτό να κατηγοριοποιηθεί σε δύο διαφορετικούς τύπους προσέγγισης όπου είναι οι εξής:

- i. Πάνω προς τα κάτω (Top down method)
- ii. Κάτω προς τα πάνω (Bottom up method)

Στην προσέγγιση από πάνω προς τα κάτω ουσιαστικά πραγματοποιείται η διάσπαση των στοιβαγμένων στρωμάτων γραφίτη για την παραγωγή μεμονωμένων φύλλων γραφενίου (Εικόνα 9, δεξιά). Για να πραγματοποιηθεί ο διαχωρισμός αυτός θα πρέπει να ξεπεραστούν οι δυνάμεις van der Waals που συγκρατούν τα στρώματα μεταξύ τους. Μία από τις βασικές προκλήσεις σε αυτή την μέθοδο είναι η επίτευξη αποτελεσματικού διαχωρισμού των στρωμάτων χωρίς να καταστραφούν. Όμως, εκτός από τον διαχωρισμό πρέπει να ληφθεί υπόψη και η αποτροπή της επανασυσσωμάτωσης των φύλλων μετά την αποφλοίωση των στρωμάτων [47]. Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου top-down περιλαμβάνουν τη δυνατότητα αύξησης της παραγωγής, τη μη απαίτηση κάποιου υποστρώματος, καθώς και την οικονομική αποδοτικότητα και την υψηλή αναπαραγωγιμότητα σε σύγκριση με τη διαδικασία σύνθεσης bottom-up [48]. Ωστόσο, είναι αδύνατο να προβλεφθεί η ακριβής διαμόρφωση του γραφενίου. Η μέθοδος από πάνω προς τα κάτω έχει ως μειονέκτημα τα πολυάριθμα στάδια και ότι ο φυσικός γραφίτης ανήκει στην ευρωπαϊκή λίστα των κρίσιμων πρώτων υλών και ως εκ τούτου η αλόγιστη χρήση του πρέπει να περιορίζεται. Βέβαια, ο γραφίτης μπορεί να παραχθεί συνθετικά σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας, όμως δεν

είναι γενικά κατάλληλος για την παραγωγή γραφενίου λόγω των χαμηλών επιπέδων γραφίτισης και της ακανόνιστης μορφολογίας του [47]. Εκτός αυτού, είναι σημαντικό να βρεθεί λύση στη γεφύρωση του χάσματος μεταξύ της έρευνας σε εργαστηριακή κλίμακα και των εμπορικών εφαρμογών από τις μεθόδους top-down. Ορισμένες από τις μεθόδους, όπως η αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου, έχουν αναδειχθεί ως πολλά υποσχόμενες τεχνικές με πλεονέκτημα τη μαζική παραγωγή γραφενίου υψηλής ποιότητας σε χαμηλό κόστος [48].

Στην προσέγγιση από κάτω προς τα πάνω πραγματοποιείται η σύνθεση του γραφενίου από εναλλακτικές πηγές άνθρακα (Εικόνα 9, αριστερά). Για την παραγωγή καλής ποιότητας γραφενίου θα πρέπει να προωθηθούν υψηλά επίπεδα γραφίτισμού και συνήθως η μέθοδος αυτή απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες. Οι σχετικές διαδικασίες είναι συνήθως απλές, αν και το παραγόμενο υλικό μπορεί να περιέχει περισσότερες ατέλειες από ό,τι παρατηρείται για την μέθοδο top-down [47].



Εικόνα 9 Σχηματική απεικόνιση Bottom up και Top down σύνθεση [46]

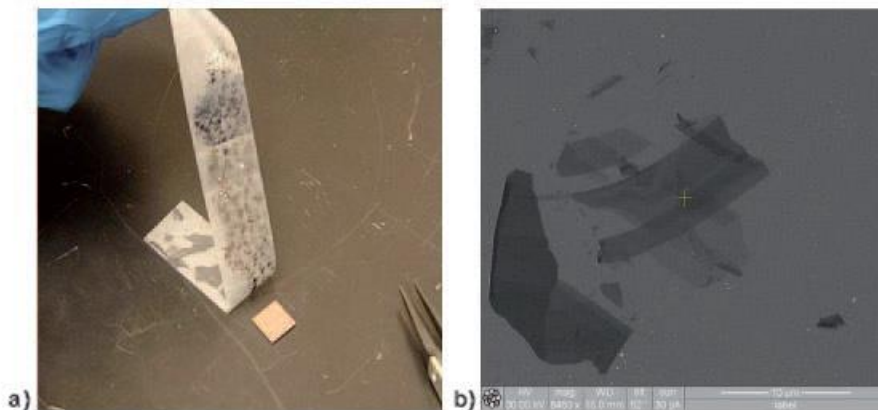
Η αυτοσυναρμολόγηση (self-assembly) χαρακτηρίζεται ως μια υποκατηγορία της μεθόδου Bottom up, όπου ακολουθούνται θερμοδυναμικά ευνοϊκές διεργασίες για το σχηματισμό μιας οργανωμένης συσσωρευμένης δομής [49]. Κατά την μέθοδο από κάτω προς τα πάνω, ουσιαστικά είναι η κατασκευή μικρότερων δομών που δημιουργούνται για να ταιριάζουν με τις προδιαγραφές ενός υλικού. Ένα από τα μεγαλύτερα πλεονεκτήματα της μεθόδου bottom-up είναι ο λεπτομερής έλεγχος της ανάλυσης. Δεδομένου ότι το γραφένιο μπορεί να κατασκευαστεί από τα άτομα άνθρακα, η προσέγγιση είναι εφικτό να επιτρέψει τον ατομικά ακριβή έλεγχο για το τελικό προϊόν. Τα μειονεκτήματα των μεθόδων από κάτω προς τα πάνω περιλαμβάνουν υψηλότερο κόστος, χαμηλότερη απόδοση και δυσκολία στην αύξηση της παραγωγής σε σύγκριση με τις μεθόδους από πάνω προς τα κάτω. Εκτός αυτού, οι μέθοδοι bottom-up όπως η χημική εναπόθεση ατμών (chemical vapor deposition – CVD) έχουν την δυσκολία της μεταφοράς του τελικού προϊόντος σε ένα υπόστρωμα επιλογής. Όμως, οι τυπικές μέθοδοι από κάτω προς τα πάνω, όπως η CVD, χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση γραφενίου σχετικά μεγάλου μεγέθους έως μερικά cm^2 [49].

Προκειμένου να αξιοποιηθούν πλήρως οι δυνατότητες του γραφενίου, πρέπει να αναπτυχθούν τεχνικές σύνθεσης, οι οποίες να μπορούν να παράγουν υλικό καλής ποιότητας με επαναληψιμότητα. Ορισμένες από τις μεθόδους, εκ φύσεως, προτιμώνται καλύτερα για ορισμένες εφαρμογές από ό,τι άλλες [46]. Αξίζει όμως να σημειωθεί πως τα τελευταία χρόνια έχουν παρουσιαστεί και προταθεί διαφορετικοί τρόποι σύνθεσης του γραφενίου οι οποίες θα αναλυθούν παρακάτω.

1.5.1. Μικρομηχανική αποφλοίωση γραφίτη

Η μικρομηχανική αποφλοίωση αποτελείται κυρίως από 2 τεχνικές: τη μέθοδο Scotch tape και τη συνεχή μηχανική αποφλοίωση του γραφίτη. Η μέθοδος Scotch tape είναι ευρέως γνωστή και χρησιμοποιείται αρκετά μέχρι και σήμερα. Οι Novoselov και οι συνεργάτες [8] ανέπτυξαν την μέθοδο αυτή όπου χρησιμοποιούν κολλητικές ταινίες για την απομάκρυνση του εξωτερικού στρώματος ενός εξαιρετικά προσανατολισμένου πυρολυτικού γραφίτη. Στην συνέχεια η ταινία αναδιπλώνεται πολλές φορές με αποτέλεσμα να χωρίζονται τα λίγα στρώματα και να διαμορφώνουν δομές γραφενίου (Εικόνα 10) [50]. Έπειτα το υλικό προσαρτάται στην ταινία και μεταφέρεται σε κατάλληλο υπόστρωμα.

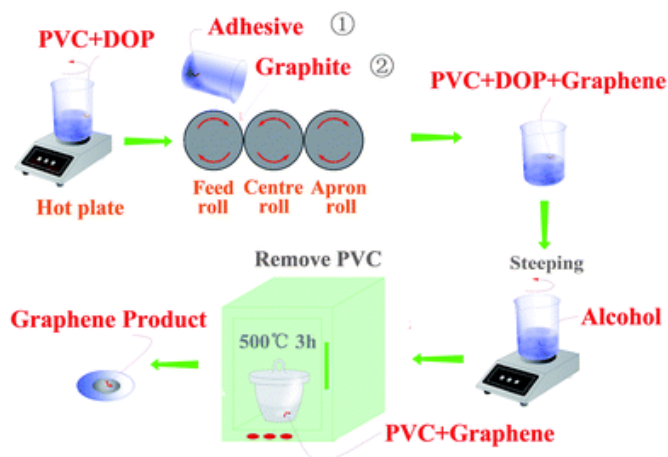
Ένα μειονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι η πιθανότητα να παραμείνουν υπολείμματα κόλλας στο δείγμα τα οποία έχει αποδειχθεί ότι περιορίζουν την κινητικότητα του φορέα. Επομένως, απαιτείται ενδεχομένως θερμική κατεργασία προκειμένου να απομακρυνθούν τα υπολείμματα κόλλας. Συνήθως είναι εφικτό εάν πραγματοποιηθεί έψηση σε περιβάλλον υδρογόνου/αργού και θερμοκρασία 200°C για 1 ώρα ή εναλλακτικά θέρμανση (Joule heating) υπό κενό σε θερμοκρασία περίπου 500°C [51].



Εικόνα 10 Μέθοδος scotch-tape [50]

Η μέθοδος Scotch tape είναι χαμηλού κόστους και δεν απαιτεί ειδικό εξοπλισμό [52]. Μέχρι σήμερα είναι ο απλούστερος τρόπος για την παρασκευή νιφάδων γραφενίου μεγέθους μικρομέτρων, για σκοπούς θεμελιώδους έρευνας. Είναι ακατάλληλη για παραγωγή μεγάλης κλίμακας και οι ταινίες είναι ανομοιομορφες. Επιπλέον, τα δείγματα που παρασκευάζονται με αυτόν τον τρόπο έχουν τις καλύτερες ηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες [53].

Η συνεχή μηχανική αποφλοίωση απαρτίζεται από έναν μύλο τριών κυλίνδρων (Εικόνα 11) διαμέτρου 80 mm, οι οποίοι περιστρέφονται με την ίδια ταχύτητα. Ο πρώτος (feed roll) και ο τρίτος κύλινδρος (apron roll), περιστρέφονται προς την ίδια κατεύθυνση, ενώ ο κεντρικός κύλινδρος περιστρέφεται προς την αντίθετη κατεύθυνση. Οι ρυθμίσεις του διακένου και της ταχύτητας του μύλου μπορούν να ελεγχθούν.

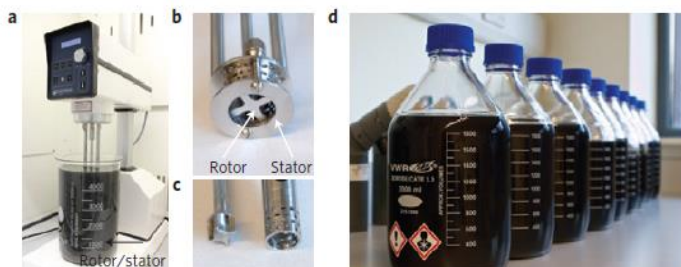


Εικόνα 11 Σχηματική απεικόνιση της συνεχούς μηχανικής αποφλοιώσης [52]

Ασκείται διατμητική τάση ανάμεσα στους κύλινδρους και ο γραφίτης διέρχεται ανάμεσα από τον πρώτο στον τρίτο κύλινδρο και στη συνέχεια επιστρέφει πίσω προς τον αρχικό κύλινδρο. Το υλικό που τροφοδοτείται αποτελείται από συγκολλητικό πολυμερικό διάλυμα και γραφιτική σκόνη. Με αυτόν τον τρόπο, πραγματοποιείται συνεχής αποφλοιώση, γεγονός που αποτελεί την κύρια διαφορά μεταξύ της μεθόδου Scotch tape. Η αγωγιμότητα είναι υψηλότερη σε σύγκριση με το γραφένιο που λαμβάνεται από τη χημική αποφλοιώση του οξειδίου του γραφίτη, λόγω της δομής του γραφενίου που έχει διατηρηθεί καλά [52]. Με την μέθοδο αυτή επιτυγχάνονται αυξημένες ποσότητες αλλά το προϊόν είναι ακατάλληλο για ηλεκτρονικές εφαρμογές.

1.5.2. Αποφλοιώση υγρής φάσης

Η αποφλοιώση υγρής φάσης περιλαμβάνει κυρίως δύο διαφορετικές μεθόδους αποφλοιώσης του γραφίτη: τη μικρομηχανική αποφλοιώση υγρής φάσης και τη αποφλοιώση με χρήση υπερήχων. Η μικρομηχανική αποφλοιώση γραφίτη υγρής φάσης περιλαμβάνει την εφαρμογή υψηλών διατμητικών δυνάμεων μέσω της χρήσης αναμικτήρων (Εικόνα 12) [53]. Έχει αποδειχθεί ότι στρώματα γραφενίου μπορούν να αποκολληθούν στο κατάλληλο υγρό υπό διατμητική τάση [53], [54].

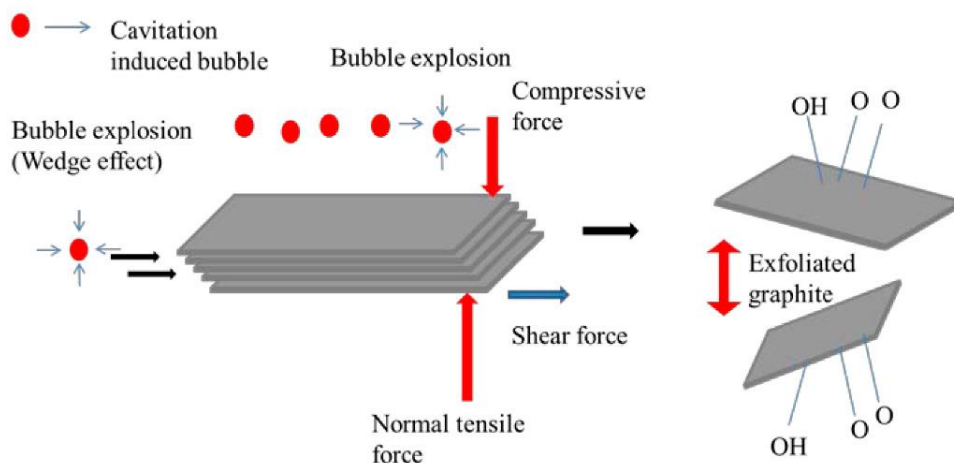


Εικόνα 12 Μηχανισμός μεθόδου αποφλοιώσης υγρής φάσης-προϊόν γραφενίου [55]

Η επιτυχής αποφλοιώση των στρωμάτων γραφενίου απαιτεί την υπέρβαση των δυνάμεων van der Waals μεταξύ των γειτονικών στρωμάτων [56]. Η εφαρμογή υψηλών διατμητικών

δυνάμεων και τασιενεργών διαλυμάτων έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία μεγάλου όγκου αιωρημάτων δηλαδή τον σχηματισμό διασποράς γραφενικών νιφάδων. Η μέθοδος αυτή έχει διερευνηθεί ως κλιμακούμενη μέθοδος αποφλοιώσης γραφενίου χωρίς ατέλειες για μεγάλες ποσότητες [55].

Η μέθοδος αποφλοιώσης υγρής φάσης υποβοηθούμενη με υπερήχους έχει την δυνατότητα να παράγει μονοστρωματικό γραφένιο ή πολυστρωματικό γραφένιο σε σχετικά υψηλή συγκέντρωση. Συνήθως, οι υπερήχοι χρησιμοποιούνται για την πρόκληση φυσικών ή χημικών αλλαγών σε ορισμένα συστήματα μέσω της δημιουργίας φυσαλίδων (φαινόμενο της σπηλαίωσης). Καθώς τα υπερηχητικά κύματα διαδίδονται στο μέσο, δημιουργούνται περιοχές συμπίεσης και αραιώσης και η μεταβολή πίεσης που ασκείται ωθεί και έλκει τα μόρια [53].

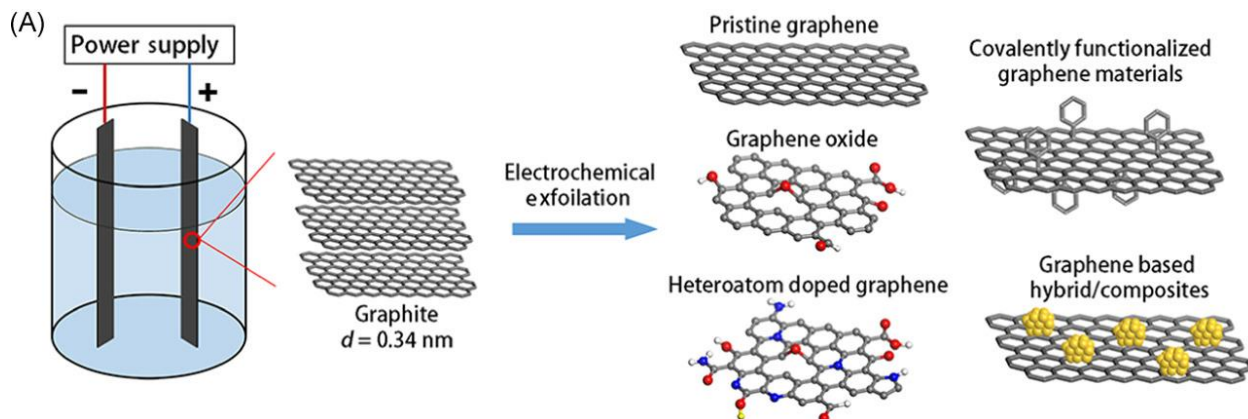


Εικόνα 13 Μηχανισμός αποφλοιώσης υγρής φάσης υποβοηθούμενη με υπερήχους [53]

Επομένως ο συγκεκριμένος μηχανισμός αποφλοιώσης πραγματοποιείται λόγω της δημιουργίας κενών και φυσαλίδων στο υγρό εξαιτίας διακυμάνσεων πίεσης (Εικόνα 13). Ωστόσο, η εφαρμογή της τεχνικής αυτής έχει ανασταλεί λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης γραφενίου και της υψηλής ενέργειας κατανάλωσης κατά τη διαδικασία παραγωγής [53].

1.5.3. Ηλεκτροχημική αποφλοιώση γραφίτη

Η μέθοδος αυτή πρόκειται για μία ηλεκτροχημική διεργασία όπου ο γραφίτης λειτουργεί ως ηλεκτρόδιο στο ηλεκτρολυτικό κελί (Εικόνα 14). Ο γραφίτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες γεωμετρίες, όπως φύλλα και πλάκες [57]. Ανάλογα με την παροχή ρεύματος που εφαρμόζεται στα ηλεκτρόδια γραφίτη, οι μέθοδοι αποφλοιώσης κατηγοριοποιούνται σε καθοδικές και ανοδικές. Στην καθοδική αποφλοιώση τα θετικά φορτισμένα ιόντα στον ηλεκτρολύτη (π.χ. Li^+) έλκονται από τα ηλεκτρόδια γραφίτη [58]. Αντίθετα στην ανοδική αποφλοιώση τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα (π.χ. SO_4^{2-}) έλκονται από τα ηλεκτρόδια γραφίτη. Έχει προταθεί ότι οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις παρέχουν κινητήρια δύναμη για τη διάσπαση των δυνάμεων van der Waals, οδηγώντας στη διόγκωση του γραφίτη και κατ' επέκταση στην αποκόλληση στρωμάτων [58].



Εικόνα 14 Μηχανισμός ηλεκτροχημικής αποφλοίωσης [57]

Με τον έλεγχο των παραμέτρων, όπως το ηλεκτρικό δυναμικό, το ρεύμα, ο χρόνος επεξεργασίας, καθώς και η σύνθεση των ηλεκτρολυτών, μπορεί να αναπτυχθεί γραφένιο. Τα προϊόντα αυτά αποτελούνται από ατέλειες, διαφορετικές περιεκτικότητες σε O, και διαφορετικούς αριθμούς στρωμάτων. Τέλος, είναι εφικτό να πραγματοποιηθούν χημικές αντιδράσεις κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής αποφλοίωσης με αποτέλεσμα τον επιτόπου χημικό εμπλουτισμό στο γραφένιο για την παραγωγή χημικά τροποποιημένου γραφενίου διαφόρων και σύνθετων υλικών με βάση το γραφένιο [57].

1.5.4. Θερμική αναγωγή του οξειδίου του γραφίτη

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω το οξείδιο του γραφίτη περιέχει διάφορες λειτουργικές ομάδες οξυγόνου όπως εποξικές, υδροξυλικές και καρβοξυλικές ομάδες. Η επικρατέστερη μέθοδος για την παραγωγή οξειδίου του γραφίτη είναι η μέθοδος Hummers. Το 1958 οι Hummers και Offeman [26] βελτίωσαν την τεχνική, και την μετέτρεψαν ασφαλέστερη και γρηγορότερη. Η μέθοδος αποτελείται από τη πηγή άνθρακα (π.χ. σκόνη γραφίτη), έναν διαλύτη (όπως θειικό οξύ, φωσφορικό οξύ ή κάποιο μείγμα αυτών) και εισάγεται ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο όπου συνήθως είναι το υπερμαγγανικό κάλιο [58].

Η αποφλοίωση πραγματοποιείται όταν ο ρυθμός διάσπασης των εποξειδικών και υδροξυλικών ομάδων του οξειδίου του γραφίτη υπερβαίνει τον ρυθμό διάχυσης των αερίων που αναπτύσσονται. Έτσι, δημιουργούνται πιέσεις που υπερβαίνουν τις δυνάμεις van der Waals με αποτέλεσμα την αποκόλληση στρωμάτων [59]. Γενικά, έχει προταθεί μια ελάχιστη θερμοκρασία στους 550 °C για την επιτυχή αποφλοίωση σε ατμοσφαιρική πίεση [60].

Κατά τον McAllister [59] βασικός παράγοντας είναι η δημιουργία επαρκούς πίεσης μεταξύ των γειτονικών στρωμάτων του οξειδίου του γραφίτη, έτσι ώστε να ξεπεράσει τις δυνάμεις van der Waals και να διαχωριστούν τα στρώματα γραφενίου. Η απόδοση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη διαδικασία οξείδωσης [58]. Οι λειτουργικές ομάδες αποδομούνται κατά τη θέρμανση και παράγουν αέρια, όπως H₂O, CO₂, CO κ.λπ., τα οποία διαχέονται κατά μήκος της πλευρικής διεύθυνσης των στρωμάτων. Η θερμική κατεργασία πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες

που διαρκεί ακόμα και λίγα δευτερόλεπτα. Ωστόσο, με αυτό τον τρόπο προκαλούνται ατέλειες στην δομή. Γενικά, η θερμική αποφλοίωση του οξειδίου του γραφίτη σε χαμηλή θερμοκρασία είναι πολλά υποσχόμενη για την περαιτέρω ανάπτυξη προς τη μαζική παραγωγή γραφενίου [59].

1.5.5. Χημική αναγωγή του οξειδίου του γραφίτη

Η χημική αποφλοίωση πραγματοποιείται με την εξασθένηση των δυνάμεων van der Waals κατά την εισαγωγή αντιδρώντων μεταξύ των στρωμάτων [51]. Είναι η πιο αποτελεσματική και οικονομική μέθοδος αναγωγής. Η χημική κατεργασία πραγματοποιείται με ισχυρές αναγωγικές ουσίες όπως η ένυδρη υδραζίνη, η υδροκινόνη και το βοροϋδρίδιο του νατρίου. Οι βασικότεροι προβληματισμοί είναι η επίτευξη της υψηλότερης απόδοσης, η αποκατάσταση του ελαττωματικού οξειδίου του γραφενίου, η επιλεκτική απομάκρυνση οξυγόνου, καθώς και η εφαρμογή φιλικών προς το περιβάλλον και προσιτών αναγωγικών ουσιών. Η μέθοδος αυτή έχει δυνατότητα για περαιτέρω έρευνα και προσέγγιση για παραγωγή γραφενίου σε μεγάλη κλίμακα. Το προκύπτον γραφένιο έχει ατέλειες σε σύγκριση με το γραφένιο που λαμβάνεται από άλλες μεθόδους, όμως δείχνει πολλά υποσχόμενο για πιθανές εφαρμογές [61].

1.5.6. Χημική Εναπόθεση Ατμών (CVD) υδρογονανθράκων

Μεταξύ των πιο συχνά χρησιμοποιούμενων μεθόδων παρασκευής, η Χημική Εναπόθεση Ατμών (CVD) είναι από τις πιο σημαντικές μεθόδους ανάπτυξης γραφενίου υψηλής ποιότητας σε μεγάλη κλίμακα [62]. Ωστόσο, η συγκεκριμένη τεχνική μέχρι και σήμερα είναι ακριβή λόγω της μεγάλης κατανάλωσης σε ενέργεια και της μεταφοράς του υλικού σε νέο υπόστρωμα.

Γενικά, στην μέθοδο αυτή τα άτομα άνθρακα προέρχονται κυρίως από πρόδρομα αέρια. Ωστόσο, οι πρόδρομες ενώσεις άνθρακα μπορούν να έχουν υγρή και στερεή μορφή. Τα άτομα άνθρακα απελευθερώνονται σε έναν αντιδραστήρα όπου ταυτόχρονα με την επιβολή θερμότητας εναποτίθενται στο κατάλληλο υπόστρωμα. Το υπόστρωμα αυτό δρα ως καταλύτης και καθορίζουν τον μηχανισμό της αντίδρασης. Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται πιο συχνά είναι τα υποστρώματα χαλκού και νικελίου.

Οι αρχές λειτουργίας όπως και οι διάφορες παραλλαγές της μεθόδου αυτής θα αναλυθούν παρακάτω εκτενέστερα.

1.5.7. Επιταξιακή ανάπτυξη

Η επιταξιακή ανάπτυξη αναφέρεται στην θερμική αποσύνθεση των καρβιδίων. Η θερμική κατεργασία του καρβιδίου του πυριτίου πραγματοποιείται περίπου στους 1300°C υπό κενό. Αυτό έχει ως συνέπεια την εξάχνωση των ατόμων του πυριτίου και στην εμπλουτισμένη επιφάνεια με άνθρακα δημιουργούνται περίσσεια ελεύθερων ατόμων άνθρακα όπου επανασυνδέονται και σχηματίζονται στρώματα γραφενίου [63]. Είναι μια τεχνική που έχει αναπτυχθεί για την κατασκευή υμενίων γραφενίου μεγάλης επιφάνειας και απευθείας πάνω σε ημιαγώγιμο υπόστρωμα. Η ανάπτυξη του γραφενίου πραγματοποιείται συνήθως σε κλίβανο με υπερπίεση Ar

για τη βελτίωση της ομοιομορφίας της δομής του γραφενίου. Τα κύρια πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι ότι δεν απαιτείται μεταφορά του προϊόντος σε διαφορετικό υπόστρωμα και ότι το μέγεθος του στρώματος του γραφενίου μπορεί να είναι τόσο μεγάλο όσο και το υπόστρωμα. Ο σχηματισμός του γραφενίου εξαρτάται από την δομική επιφάνεια του αρχικού καρβιδίου [63].

Η επιταξιακή ανάπτυξη γραφενίου σε SiC καθίσταται πολλά υποσχόμενη τεχνική για την ποιοτική ανάπτυξη γραφενίου όπου παρατηρούνται ενδιαφέροντα φυσικά χαρακτηριστικά, όπως την ικανότητα βαλλιστικής μεταφοράς σε νανολωρίδες γραφενίου [63],[64].

1.5.8. Οργανική σύνθεση

Η οργανική σύνθεση αποτελείται από αρκετά στάδια όμως το επίκεντρο είναι η σύζευξη πολυκυκλικών αρωματικών ενώσεων με αποτέλεσμα την παραγωγή νανολωρίδων γραφενίου [65]. Αυτή η τεχνική επιτρέπει το σχηματισμό εξαιρετικά στενών ταινιών ατομικής ακρίβειας [66]. Οι χημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην τεχνική αυτή είναι οι διάφοροι πολυμερισμοί και η ενδομοριακή κυκλοαφυδρογόνωση, με αποτέλεσμα την δημιουργία νανολωρίδων γραφενίου διαφορετικής δομής [65]. Η μέθοδος αυτή έχει πλεονεκτήματα, όμως δεν έχουν βρεθεί ακόμα έτοιμες προς χρήση μέθοδοι για την περαιτέρω επεξεργασία αυτών των δομών [66].

1.5.9. Τομή νανოსωλήνων άνθρακα

Η τομή νανοςωλήνων άνθρακα (unzipping of CNT) είναι μια πολλά υποσχόμενη προσέγγιση για τη λήψη υψηλής ποιότητας νανοταινιών γραφενίου [67]. Μονοστρωματικό ή πολυστρωματικό γραφένιο μπορεί να συντεθεί χρησιμοποιώντας τεχνικές υγρής χημικής σύνθεσης όπως ισχυρά οξειδωτικά μέσα αλλά και από φυσικές μεθόδους όπως χάραξη (plasma etching). Ως πρόδρομες ενώσεις χρησιμοποιούνται οι νανοςωλήνες πολλαπλού τοιχώματος αλλά και οι νανοςωλήνες μονού τοιχώματος. Το πλάτος των νανοταινιών γραφενίου που παράγονται εξαρτάται από τη διάμετρο του αρχικού νανοςωλήνα [46]. Οι διαδικασίες πραγματοποιούνται κυρίως σε οξειδωτικό περιβάλλον διαλύματος, όπως πρότειναν οι Kosynkin και οι συνεργάτες [68], με υπερμαγγανικό κάλιο σε πυκνό διάλυμα θειικού οξέος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία οξειδωμένων γραφενικών δομών όπου συνήθως περιλαμβάνει στάδιο αναγωγής.

1.6. Εφαρμογές γραφενίου

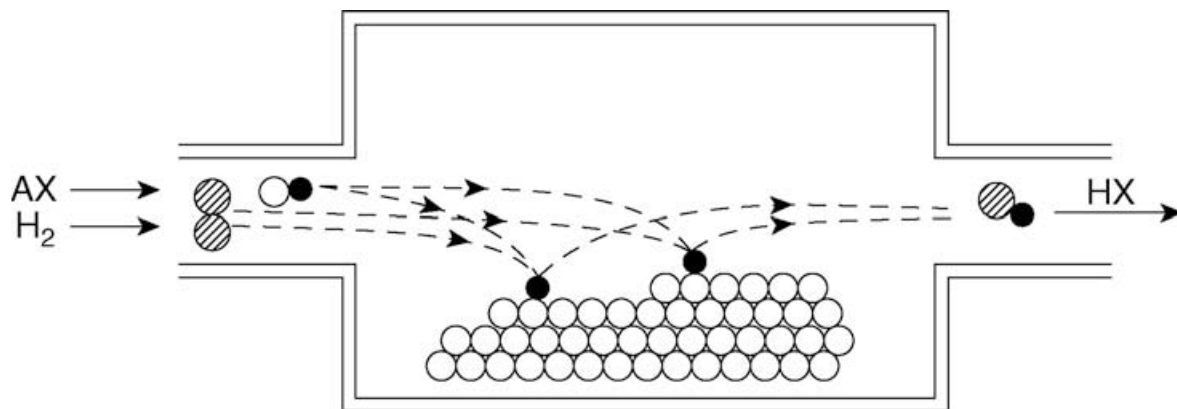
Οι μοναδικές ηλεκτρονιακές, οπτικές, μαγνητικές, και μηχανικές ιδιότητες του λειτουργικού γραφενίου έχουν αναδείξει μια νέα προσέγγιση της πράσινης τεχνολογίας και καινοτόμες λύσεις. Λόγω των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων, το γραφένιο έχει χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία υψηλής απόδοσης τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (FET) επόμενης γενιάς, ως ημιαγωγός σε ενσωματωμένα κυκλώματα και αισθητήρες. Η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και η υψηλή οπτική διαφάνεια καθιστούν το γραφένιο ιδανικό για φωτοβολταϊκές κυψελίδες. Η θερμική αγωγιμότητα και η μηχανική αντοχή του γραφενίου είναι πολύ υψηλές. Η αντοχή του γραφενίου είναι περίπου 100 φορές τη αντοχή του χάλυβα, επομένως μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ενισχυτικό υλικό σε σύνθετα υλικά [17]. Επίσης, το γραφένιο με τις κατάλληλες τροποποιήσεις είναι ικανό για πολλές οπτοηλεκτρονικές διατάξεις. Η κατασκευή συσκευών καθαρής ενέργειας πιθανόν να μπορούν να επωφεληθούν από υλικά με βάση το γραφένιο, όπως ηλεκτρόδια για επαναφορτιζόμενες μπαταρίες ιόντων λιθίου και υπερπυκνωτές. Αρκετές μελέτες έχουν επίσης αναφερθεί για τα υλικά γραφενίου να εμπλέκονται στην αποθήκευση υδρογόνου και στις κυψέλες καυσίμου [50].

1.7. Χημική Εναπόθεση Ατμών Γραφενίου (CVD - Chemical Vapor Deposition)

Η Χημική Εναπόθεση Ατμών γραφενίου σε καταλυτικά μεταλλικά υποστρώματα αποτελεί έρευνα τόσο θεμελιώδους όσο και τεχνολογικού ενδιαφέροντος. Τα υμένια που έχουν παραχθεί μέχρι σήμερα είναι συνήθως πολυστρωματικά με αποτέλεσμα η ερευνητική κοινότητα να αποσκοπεί στον έλεγχο ανάπτυξης [69]. Η CVD είναι η κυρίαρχη μέθοδος για την παραγωγή μονοστρωματικού γραφενίου μεγάλης επιφάνειας αλλά και συνεχών υμενίων γραφενίου. Καθοριστικό ρόλο για την διαδικασία αυτή είναι η χρήση καταλύτη όπου μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης. Επομένως εξαρτάται η διάσπαση της πρόδρομης ουσίας, η πυρηνοποίηση του γραφενίου όπως και η ανάπτυξή του [70].

Στην CVD λαμβάνουν χώρα οι χημικές διεργασίες από την ενεργοποίηση μεταξύ των αέριων και του υποστρώματος, με αποτέλεσμα την εναπόθεση υλικού πάνω στο κατάλληλο υπόστρωμα. Η ενέργεια που απαιτεί η χημική αντίδραση μπορεί να δοθεί με τη βοήθεια διαφόρων πηγών όπως η θερμότητα, λέιζερ ή πλάσμα κτλ. Η διαδικασία εναπόθεσης μπορεί να περιλαμβάνει δύο τύπους αντιδράσεων, τις ομογενείς αντιδράσεις αέριας φάσης και τις ετερογενείς χημικές αντιδράσεις. Οι ομογενείς αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στην αέρια φάση, ενώ οι ετερογενείς χημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα κοντά ή στη θερμαινόμενη επιφάνεια και οδηγούν στο σχηματισμό κόνεων ή υμενίων [69].

Στη CVD, τα αντιδρώντα αέρια εισάγονται σε έναν αντιδραστήρα και κοντά ή πάνω στη θερμαινόμενη επιφάνεια του υποστρώματος πραγματοποιείται η αντίδραση για την απόθεση στερεού (Εικόνα 15). Η κύρια ροή αερίου διέρχεται πάνω από την επιφάνεια του υποστρώματος/επικάλυψης. Μέσω της ρευστομηχανικής των αερίων δημιουργείται οριακό στρώμα που βρίσκεται πάνω από το υπόστρωμα. Η μεταφορά των αέριων αντιδρώντων αλλά και προϊόντων πραγματοποιείται μέσω του οριακού στρώματος. Τα αέρια καταλήγουν στην έξοδο του αντιδραστήρα όπου εκεί βρίσκονται παγίδες για την διαχείριση των αέριων αποβλήτων.



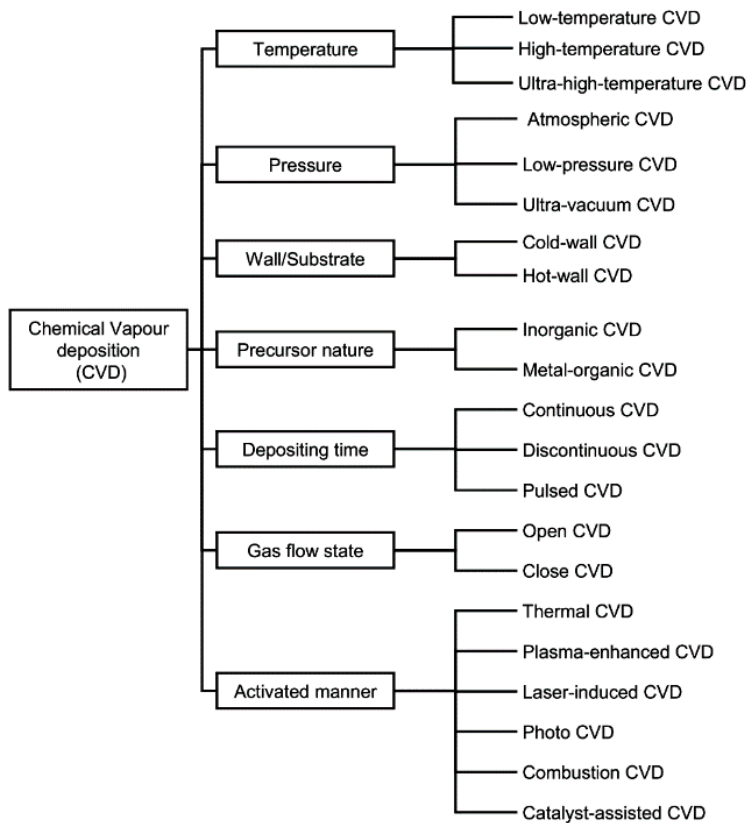
Εικόνα 15 Απλουστευμένη σχηματική απεικόνιση CVD [71]

Οι ετερογενείς αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στο όριο της αέριας φάσης (ατμού) και του υλικού που έχει αποθεθεί. Ο ρυθμός απόθεσης αλλά και οι ιδιότητες της επικάλυψης συνήθως εξαρτώνται από τις συγκεκριμένες αντιδράσεις. Η απόθεση υλικού πραγματοποιείται μέσω της διάχυσης των αέριων αντιδρώντων από το οριακό στρώμα στην επιφάνεια. Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην CVD προκύπτουν διάφορες αντιδράσεις όπως μετασχηματισμοί φάσεων, ανάπτυξη κόκκων και ανακρυστάλλωση. Οι ιδιότητες των υλικών που παράγονται επηρεάζονται από τις διεργασίες που συμβαίνουν στις διάφορες ζώνες αντίδρασης [71].

Η διάταξη CVD αποτελείται από τις εξής τρεις ενότητες:

- σύστημα αερίων αντίδρασης που ελέγχει την ροή των επί μέρους αερίων
- αντιδραστήρας
- σύστημα εξάτμισης που περιλαμβάνει ρυθμιστή ολικής πίεσης, αντλία κενού, scrubber/ή σύστημα ανακύκλωσης αντιδραστηρίων

Ανάλογα με τις πειραματικές παραμέτρους η CVD έχει παραλλαγές και κατηγοριοποιούνται σε επτά κύριους τύπους με βάση τη θερμοκρασία, την πίεση, το τοίχωμα/υπόστρωμα, τη φύση των πρόδρομων ενώσεων, το χρόνο εναπόθεσης, τη ροή αερίου και τον τρόπο ενεργοποίησης (Εικόνα 16) [72].

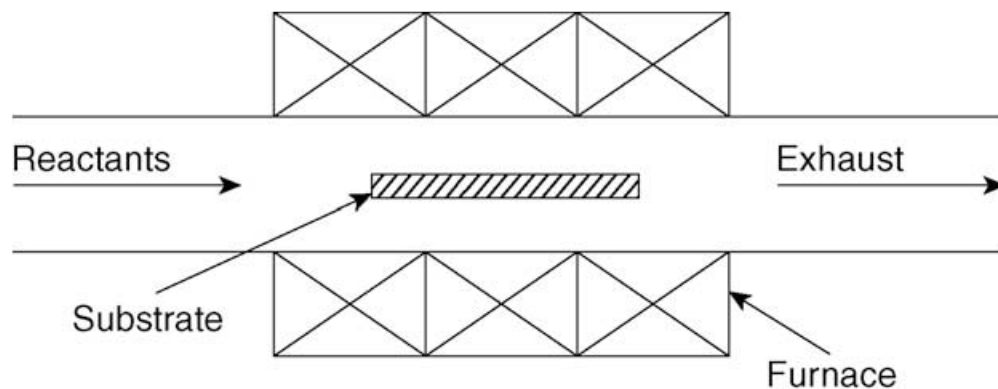


Εικόνα 16 Παραλλαγές CVD [72]

1.7.1. Αντιδραστήρες

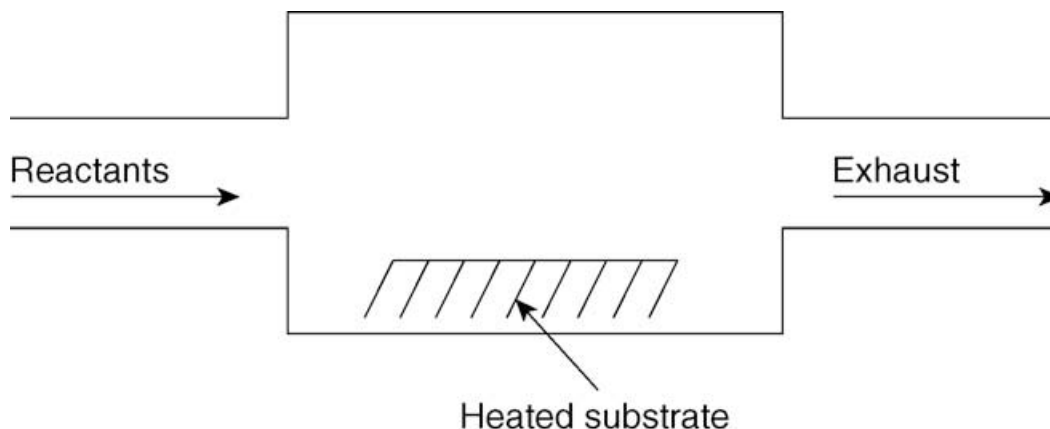
Ο τύπος της CVD που επιλέγεται αλλά και επιθυμητό προϊόν σύνθεσης καθορίζουν τον τύπο και τη γεωμετρία του αντιδραστήρα. Υπάρχουν δύο βασικοί τύποι αντιδραστήρων CVD: ο αντιδραστήρας θερμού τοιχώματος και ο αντιδραστήρας ψυχρού τοιχώματος [73].

Σε ένα σύστημα θερμού τοιχώματος θερμαίνονται τα τοιχώματα από έναν θερμαντήρα που τοποθετείται εκτός του θαλάμου (Εικόνα 17). Ο σωλήνας του αντιδραστήρα περιβάλλεται από ένα σωληνωτό κλίβανο. Έτσι, τα υποστρώματα και τα τοιχώματα του αντιδραστήρα έχουν όλα την ίδια θερμοκρασία [72]. Οι αντιδραστήρες θερμού τοιχώματος χρησιμοποιούνται για την παραγωγή υψηλής ποιότητας γραφενίου σε μεγάλη κλίμακα. Τα αέρια διέρχονται από τον θερμό σωλήνα και η πυρόλυση μπορεί να ξεκινήσει πριν ακόμη τα αντιδρώντα αέρια φθάσουν στο υπόστρωμα. Ωστόσο, οι αντιδραστήρες έχουν ορισμένα μειονεκτήματα, όπως η υψηλή κατανάλωση ενέργειας και η αργή αύξηση της θερμοκρασίας [73]. Επίσης, είναι πιθανό να αναπτυχθεί φιλμ και στο εσωτερικό των τοιχωμάτων του αντιδραστήρα. Όταν το πάχος των φιλμ ξεπεράσει ένα όριο μπορεί να αποκολληθεί και να δημιουργήσει ατέλειες στο αναπτυσσόμενο φιλμ. Τέλος εάν υπάρξει κάποια αντίδραση μεταξύ του υλικού στο τοίχωμα του αντιδραστήρα και το μίγμα αερίων τότε μπορεί να δημιουργηθεί πηγή μόλυνσης [72].



Εικόνα 17 Σύστημα αντιδραστήρα θερμού τοιχώματος [72]

Σε ένα σύστημα ψυχρού τοιχώματος, μόνο ο θάλαμος θερμαίνεται, αφήνοντας τα τοιχώματα του σε θερμοκρασία δωματίου (Εικόνα 18) [73]. Οι αντιδραστήρες επιτρέπουν ταχύτερες μεταβολές της θερμοκρασίας. Ωστόσο, χρειάζονται θερμαντήρες όπου δεν παρέχουν ομοιόμορφη κατανομή θερμοκρασίας σε όλο το δείγμα με αποτέλεσμα ανομοιόμορφο πάχος στη στρώση. Επίσης, οι θερμαντήρες θα πρέπει να είναι ανθεκτικοί και να αντέχουν τις υψηλές θερμοκρασίες των αερίων που βρίσκονται μέσα στον αντιδραστήρα. Σε αντίθεση με τον θερμού τοιχώματος αντιδραστήρα, οι χημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα κυρίως στο υπόστρωμα [73]. Τα τοιχώματα δεν θερμαίνονται επομένως, δεν υπάρχει εναπόθεση στα τοιχώματα, εξαλείφοντας τον κίνδυνο αποκόλλησης υλικού από τα τοιχώματα. Αξίζει να αναφερθεί ότι υπάρχει μία τάση να χρησιμοποιούν τέτοιου είδους αντιδραστήρα στην Μικροηλεκτρονική λόγω της υψηλής καθαρότητας γραφενίου, των υψηλών ρυθμών απόθεσης και των υψηλών ρυθμών ψύξης [72].



Εικόνα 18 Σύστημα αντιδραστήρα ψυχρού τοιχώματος [72]

1.7.2. Στάδια ανάπτυξης

Η μέθοδος CVD είναι αξιόπιστη για την παραγωγή γραφενίου και είναι εφικτό να παράγει σε μεγάλη κλίμακα στην βιομηχανία. Όταν επιλέγεται η CVD είναι σημαντικό να ακολουθούνται συγκεκριμένα βήματα για την σύνθεση του γραφενίου. Επομένως, είναι απαραίτητο να ληφθεί υπόψη η έκθεση της επιφάνειας του καταλύτη στις πρόδρομες αέριες ουσίες. Τα βασικά στάδια ανάπτυξης γραφενίου έχουν ως εξής [69] :

- **Θέρμανση:** Ο καταλύτης/υπόστρωμα θερμαίνεται σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα. Στην περίπτωση του αντιδραστήρα θερμού τοιχώματος θερμαίνονται και τα πρόδρομα αέρια.
- **Ανόπτηση:** Όταν επέλθει η απαιτούμενη θερμοκρασία, διατηρείται η θερμοκρασία του υποστρώματος/καταλύτη. Στο συγκεκριμένο στάδιο λαμβάνει χώρα η πρώτη χημική αντίδραση και πραγματοποιείται ο καθαρισμός όπως και όσο το δυνατόν τροποποίηση της επιφάνειας του καταλύτη (π.χ. εξομάλυνση επιφάνειας).
- **Ανάπτυξη:** Εισάγονται πρόδρομα αέρια πηγής άνθρακα και πραγματοποιείται εναπόθεση γραφενίου πάνω στο υπόστρωμα/καταλύτη. Κατά την διάρκεια της ανάπτυξης μπορούν να αλλάξουν διάφοροι πειραματικοί παράμετροι όπως, η θερμοκρασία, η πίεση, ο χρόνος, η ροή των αερίων κλπ. Υπάρχει περίπτωση η απόθεση να πραγματοποιηθεί στο επόμενο στάδιο λόγω της φύσης του υποστρώματος.
- **Ψύξη:** Το στάδιο αναφέρεται στην ψύξη του αντιδραστήρα, με ατμόσφαιρα συνήθως ίδια με του σταδίου ανόπτησης και ανάπτυξης. Το βήμα συνεχίζεται μέχρι η θερμοκρασία του αντιδραστήρα να είναι χαμηλότερη από 200°C για την αποφυγή οξειδωσης στην επιφάνεια του καταλύτη που δεν έχει καλυφθεί ή για να μην αντιδράσουν ομάδες οξυγόνου με το γραφένιο.
- **Τελικό στάδιο:** Εάν υπάρχει διαφοροποίηση της πίεσης μέσα στον θάλαμο του αντιδραστήρα τότε απαιτείται επαναπλήρωση αδρανών αερίων μέχρι να ισοσταθμιστεί η ατμοσφαιρική πίεση.

1.7.3. Πηγές άνθρακα

Οι πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή γραφενίου είναι αέριες, υγρές και στερεές, κυρίως υδρογονάνθρακες και πολυμερή. Μία κρίσιμη παράμετρος που πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι η ενέργεια που απαιτείται για να πραγματοποιηθούν οι χημικές διεργασίες. Η παράμετρος αυτή εξαρτάται από τον τύπο της πρόδρομης ουσίας. Για να μειωθεί η απαιτούμενη ενέργεια χρειάζεται η χρήση πρόδρομων ενώσεων με χαμηλή ενέργεια δεσμών C-H ή η χρήση καταλυτών [69]. Η θερμοκρασία σχετίζεται άμεσα με την ενέργεια που απαιτείται για την πυρόλυση. Όταν η θερμοκρασία αντίδρασης είναι υψηλότερη από τη θερμοκρασία αποσύνθεσης της πρόδρομης ουσίας, τότε πραγματοποιούνται οι διαδικασίες προσρόφησης και εναπόθεσης.

Μέσω των στερεών πρόδρομων ενώσεων υπάρχει δυνατότητα για την παραγωγή υψηλής ποιότητας γραφενίου και μεγάλης επιφάνειας. Συγκεκριμένα χρησιμοποιούνται διάφορα πολυμερικά φιλμ, όπως το πολυστυρένιο όπου έχει ασθενείς δεσμούς C-H και χαμηλή θερμοκρασία πυρόλυσης. Στην συνέχεια, συχνές υγρές πρόδρομες ενώσεις είναι το εξάνιο και το τολουόλιο. Το τολουόλιο μπορεί να παράγει συνεχές μονοστρωματικό γραφένιο σε χαμηλές θερμοκρασίες περίπου 500-600°C. Τέλος, οι αέριες πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιούνται ευρέως είναι το μεθάνιο και το ακετυλένιο. Το μεθάνιο έχει ισχυρούς δεσμούς C-H και αποσυντίθεται από τους 1200°C και πάνω. Επομένως η μείωση της θερμοκρασίας επιτυγχάνεται με την κατάλληλη χρήση καταλύτη [69].

1.7.4. Υπόστρωμα

Τα κατάλληλα υποστρώματα όπως προαναφέρθηκε, λειτουργούν ως καταλύτες. Επομένως συμβάλλουν στην ελάττωση της απαιτούμενης ενέργειας για να πραγματοποιηθούν οι χημικές διεργασίες. Τα υποστρώματα αυτά αποτελούνται από μέταλλα μετάπτωσης, στερεά κράματα και υγρά κράματα. Τα ευρέως διαδεδομένα υποστρώματα/καταλύτες είναι ο Cu και το Ni. Γενικά, υπάρχει πολυπλοκότητα στη μεταφορά του τελικού προϊόντος σε επιθυμητό υπόστρωμα με αποτέλεσμα η ερευνητική κοινότητα έχει στραφεί στην άμεση εναπόθεση γραφενίου σε διάφορα διηλεκτρικά υποστρώματα. Κάποια από αυτά είναι τα SiO₂, Al₂O₃, MgO όπου έγιναν σημαντικές προσπάθειες, όμως μέχρι στιγμής η σύνθεση συνεχόμενων και αγώγιμων υμενίων είναι δύσκολη [69].

Εκτός από την επιλογή του υλικού του υποστρώματος, σημαντικό στάδιο είναι η κατάλληλη προετοιμασία του όπως και η μορφολογία του. Δεδομένου ότι τα μεταλλικά υποστρώματα έχουν βασικό ρόλο ως καταλύτες για τον σχηματισμό γραφενίου, θα αναλυθούν παρακάτω εκτενέστερα.

1.8. Καταλύτες

Καθώς η διαδικασία σύνθεσης γραφενίου είναι μια ετερογενής, καταλυτική, χημική αντίδραση, το μέταλλο εκτελεί δύο διαφορετικούς ρόλους: του υποστρώματος και του καταλύτη. Το υμένιο που αναπτύσσεται στο μεταλλικό υπόστρωμα μειώνει την καταλυτική δραστηριότητα. Επομένως, ο καταλύτης δηλητηριάζεται και σηματοδοτεί το τέλος της αντίδρασης. Η πρόδρομη ένωση άνθρακα που χρησιμοποιείται συνήθως είναι το μεθάνιο. Όπως προαναφέρθηκε παραπάνω το μεθάνιο αποτελείται από ισχυρούς δεσμούς C-H και η διάσπασή του πραγματοποιείται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Επομένως χρησιμοποιούνται διάφοροι καταλύτες (π.χ. Cu, Ni, Fe) για την μείωση της θερμοκρασίας εναπόθεσης [69].

Η παρασκευή μονοστρωματικού γραφενίου με τη χρήση μετάλλων μετάπτωσης έχει μελετηθεί από την ερευνητική κοινότητα τις τελευταίες δεκαετίες. Εκτός από μέταλλα μετάπτωσης έχουν γίνει σημαντικές έρευνες αντίστοιχα στα στερεά και τα υγρά κράματα. Οι μεταλλικοί καταλύτες μπορούν να χαμηλώσουν την ενέργεια ενεργοποίησης των αντιδράσεων. Το γραφένιο έχει συντεθεί από μέταλλα μετάπτωσης καθώς και ορισμένα κράματα όπως Cu-Ni, Ni-Au, σε θερμοκρασίες άνω των 1000°C. Ο Cu είναι ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος καταλύτης. Ο Cu έχει χαμηλή διαλυτότητα σε άνθρακα, με αποτέλεσμα να μπορεί να συντεθεί μονοστρωματικό γραφένιο. Επίσης το Ni είναι από τους πιο διαδεδομένους καταλύτες για τη παραγωγή γραφενίου. Η σύνθεση πραγματοποιείται σε χαμηλότερη θερμοκρασία από αυτή του υποστρώματος Cu. Όμως, λόγω της υψηλής διαλυτότητας στον άνθρακα, δεν είναι εύκολο να παρασκευαστεί μονοστρωματικό γραφένιο. Επομένως, ο έλεγχος του αριθμού στρώσεων και της ομοιόμορφης εναπόθεσης του γραφενίου παραμένει πρόκληση [62].

1.8.1. Μέταλλα μετάπτωσης

Η σύνθεση γραφενίου με CVD έχει διερευνηθεί κυρίως σε καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης (Ni, Cu, Co, Pt, Ag, Ru, Ir, Pd κ.λπ.). Αρχικά, παρατηρήθηκε η ανάπτυξη υμενίων πυρολυτικού άνθρακα ή στρωμάτων γραφίτη σε καταλύτη νικελίου. Στην συνέχεια, παρατηρήθηκε ο σχηματισμός γραφιτικών στρωμάτων σε μονοκρυσταλλικό Pt και Ru. Ο σχηματισμός γραφιτικών στρωμάτων εξηγείται μέσω του φαινομένου διάχυσης αλλά και το διαχωρισμό των προσμίξεων άνθρακα στην επιφάνεια του μετάλλου κατά το στάδιο της ανόπτησης και της ψύξης. Ο προσανατολισμός και τα όρια των κόκκων του μεταλλικού καταλύτη μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την απορρόφηση ή το διαχωρισμό των ατόμων άνθρακα. Ως αποτέλεσμα παράγεται γραφένιο διαφορετικής μορφολογίας ανάλογα με τα χαρακτηριστικά καταλύτη. Το μεταλλικό υπόστρωμα μπορεί να είναι πολυκρυσταλλικό ή μονοκρυσταλλικό. Ωστόσο, σε μονοκρυσταλλικό υπόστρωμα δεν είναι κατάλληλη για παραγωγή μεγάλης κλίμακας λόγω του υψηλού κόστους και της δυσκολίας παρασκευής του μετάλλου [74].

Μέχρι σήμερα, η βέλτιστη προσέγγιση για τον έλεγχο του αριθμού στρωμάτων εναπόθεσης είναι η ανάπτυξη μονοστρωματικού γραφενίου σε μέταλλα χαμηλής διαλυτότητας στον C, όπως ο Cu. Τέλος, δεν υπάρχει κάποια συγκεκριμένη προσέγγιση για τον έλεγχο στην

ανάπτυξη διστρωματικού γραφενίου, όπου τα διστρωματικά φιλμ φαίνεται να είναι τα πιο χρήσιμα σε ηλεκτρονικές εφαρμογές [69].

1.8.2. Κράματα

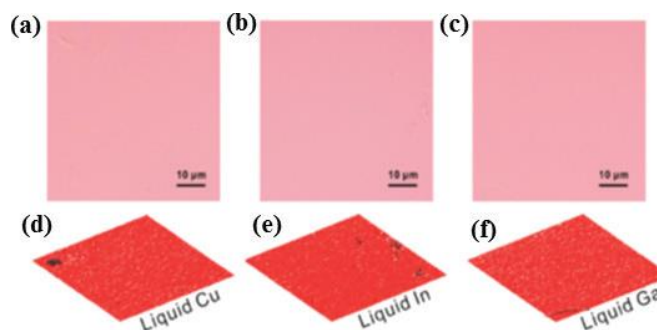
Οι καταλύτες που αποτελούνται από μέταλλο μετάπτωσης, πολυκρυσταλλικοί ή μονοκρυσταλλικοί, επέτρεψαν την ανάπτυξη ομοιόμορφου γραφενίου. Η παραγωγή γραφενίου πραγματοποιήθηκε είτε με πολύπλοκες προεπεξεργασίες του υποστρώματος/καταλύτη είτε με τον ακριβή έλεγχο των παραμέτρων. Ο σχεδιασμός ενός κράματος μπορεί να είναι σημαντικός για τον έλεγχο παραμέτρων όπως τον έλεγχο της πυρηνοποίησης, τον αριθμό των στρωμάτων απόθεσης και της διαλυτότητας του άνθρακα [74].

Έχουν πραγματοποιηθεί έρευνες για την ανάπτυξη διστρωματικού γραφενίου με χρήση κράματος Cu-Ni ως καταλύτη. Η επιλογή αυτή ήταν για τη ρύθμιση της διαλυτότητας του άνθρακα διότι ο Cu και το Ni σε υψηλές θερμοκρασίες έχουν διαφορετική συμπεριφορά ανάπτυξης. Είναι εφικτή η παραγωγή διστρωματικού γραφενίου σε κράματα Cu-Ni με κάλυψη άνω του 90% του μεταλλικού υποστρώματος ρυθμίζοντας τη συγκέντρωση Ni στο κράμα [75]. Έχουν καταβληθεί προσπάθειες για τον σχεδιασμό καταλύτη από κράμα με στόχο την ταχύτερη ανάπτυξη μεγαλύτερων περιοχών γραφενίου [74].

1.8.3. Υγρά κράματα

Η ανάπτυξη του ομοιογενούς γραφενίου μπορεί να επιτευχθεί σε ένα υγρό μέταλλο απουσία κρυσταλλικού πλέγματος. Η λεία επιφάνεια του υγρού μπορεί να αποτελέσει κατάλληλη επιφάνεια για την ανάπτυξη ενός στρώματος (Εικόνα 19). Αντίθετα, τα όρια κόκκων που συναντώνται στους στερεούς καταλύτες μπορούν να δημιουργήσουν ατέλειες κατά την απόθεση του υλικού [74]. Τα υγρά υποστρώματα έχουν άμορφη δομή και αυτό τους επιτρέπει να αναπτυχθεί μονοστρωματικό γραφένιο [71].

Το γάλλιο ως καταλύτης υγρών μετάλλων έχει δείξει παρόμοια μεταλλουργικά χαρακτηριστικά ως προς τη γραφίτιοποίηση όπως ο χαλκός. Γραφένιο μεγάλης επιφάνειας μπορεί να συντεθεί με CVD μεθανίου συνδυάζοντας με τους ατμούς του γαλλίου (Ga) που προέρχονται από το υπόστρωμα. Επίσης, μονοστρωματικό γραφένιο είναι εφικτό να συντεθεί στην επιφάνεια του Ga, λόγω της αμελητέας διαλυτότητάς του στον άνθρακα. Σε θερμοκρασία δωματίου το Ga είναι υγρό και αυτό συμβάλει στην μείωση της θερμοκρασίας εναπόθεσης. Τέλος, όταν είναι σε υγρή μορφή βοηθά την μεταφορά των ατόμων άνθρακα [76].



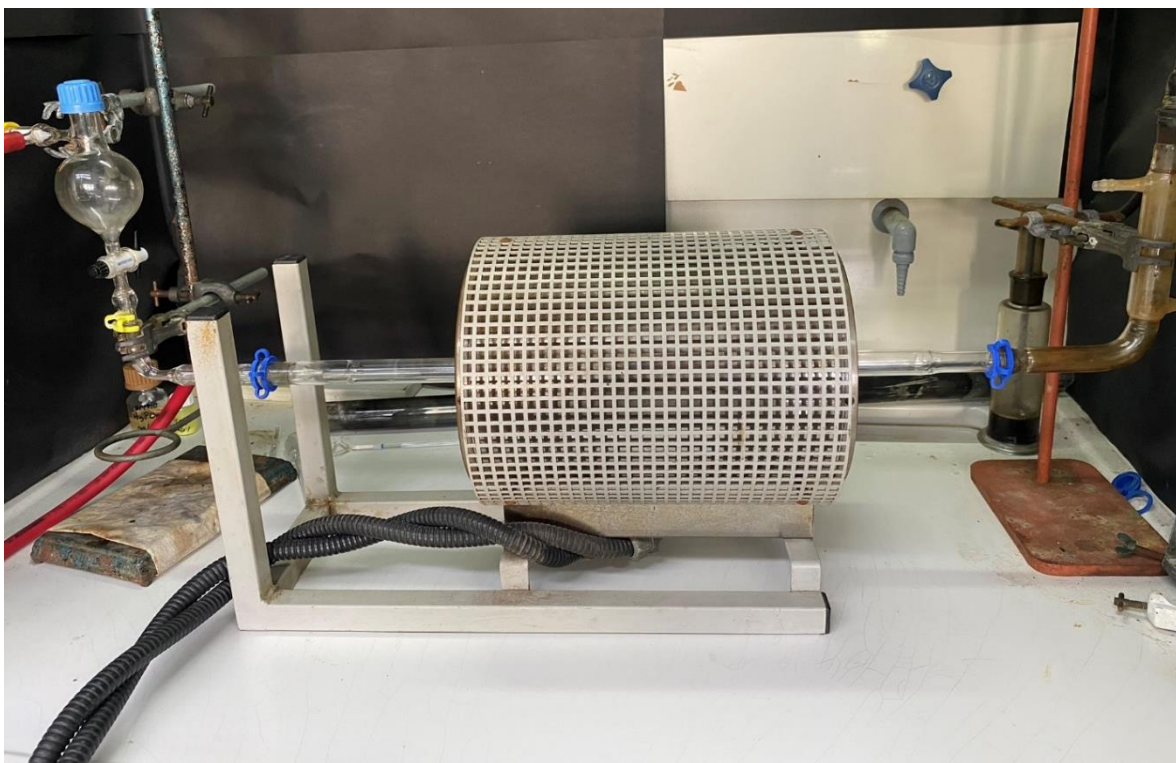
Εικόνα 19 Αποτελέσματα ανάπτυξης σε υγρά μεταλλικά υποστρώματα [77]

Με αφορμή τις ιδιότητες του υγρού γαλλίου κατά τη διεργασία παραγωγής γραφενίου, η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως στόχο την ανάπτυξη γραφενίου με τη χημική εναπόθεση ατμών, σε χαμηλή θερμοκρασία. Για να διευκολυνθεί η συγκεκριμένη διεργασία, απαιτείται η χρήση υγρών κραμάτων με προσεκτική επιλογή των στοιχειακών μετάλλων που απαρτίζουν το κράμα: το ένα μέταλλο πρέπει να έχει χαμηλή θερμοκρασία τήξης, ώστε το κράμα να παραμένει υγρό στις χαμηλές θερμοκρασίες εναπόθεσης (500°C) και το δεύτερο μέταλλο θα πρέπει να είναι γνωστό για τις καταλυτικές του ιδιότητες στην ανάπτυξη γραφενίου. Η χρήση τέτοιων κραμάτων μπορεί να οδηγήσει στην πιθανή εναπόθεση γραφενίου χαμηλού κόστους και υψηλής ποιότητας με ενεργειακά αποδοτικό και φιλικό προς το περιβάλλον τρόπο σύνθεσης. Στην προσπάθεια μείωσης της θερμοκρασίας εναπόθεσης εξετάζονται κράματα μετάλλων στα οποία κύριο συστατικό είναι το γάλλιο λόγω της ιδιότητάς του να είναι υγρό σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (30°C), σε συνδυασμό με μέταλλα που έχουν υψηλή καταλυτική δράση στην ανάπτυξη γραφενιακών – γραφιτικών δομών (νικέλιο, χαλκό, άργυρος). Τα αποτελέσματα που θα παρουσιαστούν στη συνέχεια είναι ενθαρρυντικά καθώς διαφαίνεται η ανάπτυξη δι-στρωματικού γραφενίου στους 500°C , για πρώτη φορά.

Κεφάλαιο 2. Πειραματικό μέρος

2.1. Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη πρόκειται για έναν κυλινδρικό, οριζόντιο αντιδραστήρα θερμών τοιχωμάτων (Εικόνα 20). Αποτελείται κυρίως από 4 μέρη: τον φούρνο, τον σωλήνα χαλαζία, το σύστημα αερίων και το σύστημα εξόδου. Στο εσωτερικό του αντιδραστήρα τοποθετείται ο σωλήνας χαλαζία και λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις εκεί. Ο σωλήνας χαλαζία (Εικόνα 21) είναι κατάλληλα κατασκευασμένος έτσι ώστε τα άκρα του να συνδέονται με την παροχή αερίων και με την έξοδο της διάταξης.



Εικόνα 20 Πειραματική διάταξη



Εικόνα 21 Σωλήνας χαλαζία

Τα δείγματα εισάγονται εντός κατάλληλων κεραμικών δειγματοφορέων (Εικόνα 22) και στην συνέχεια τοποθετούνται στο εσωτερικό του σωλήνα χαλαζία. Επίσης τοποθετείται ένα κομμάτι γυαλί για την σταθερότητα του δείγματος κατά το πείραμα.



Εικόνα 22 Κεραμικός δειγματοφορέας

Η διάταξη συνδέεται από τα αριστερά με παροχή αργού και μεθανίου (Εικόνα 23). Στην επάνω σύνδεση ρέει το αργό ενώ στην κάτω το μεθάνιο για να υπάρχει καλύτερη αναμειξιμότητα των αερίων. Υπάρχουν χειροκίνητοι ρυθμιστές παροχής-ροόμετρα (Εικόνα 24) συνδεδεμένοι με την διάταξη για τον έλεγχο ροής των αερίων.



Εικόνα 23 Σύνδεση αερίων και ανάμιξη αερίων: Επάνω σύνδεση αργού, Κάτω σύνδεση μεθανίου



Εικόνα 24 Ροόμετρα αερίων: δεξιά μεθανίου/αριστερά αργού

Η παγίδα (Εικόνα 25) ενώνεται στο δεξί μέρος της διάταξης στην έξοδο του σωλήνα έτσι ώστε να παγιδεύονται παραπροϊόντα αλλά και να υπάρχει έλεγχος τυχόν κάποιας διαρροής από το σύστημα. Τέλος οι πρόδρομες ενώσεις αερίων βρίσκονται αποθηκευμένες σε ειδικές φιάλες.



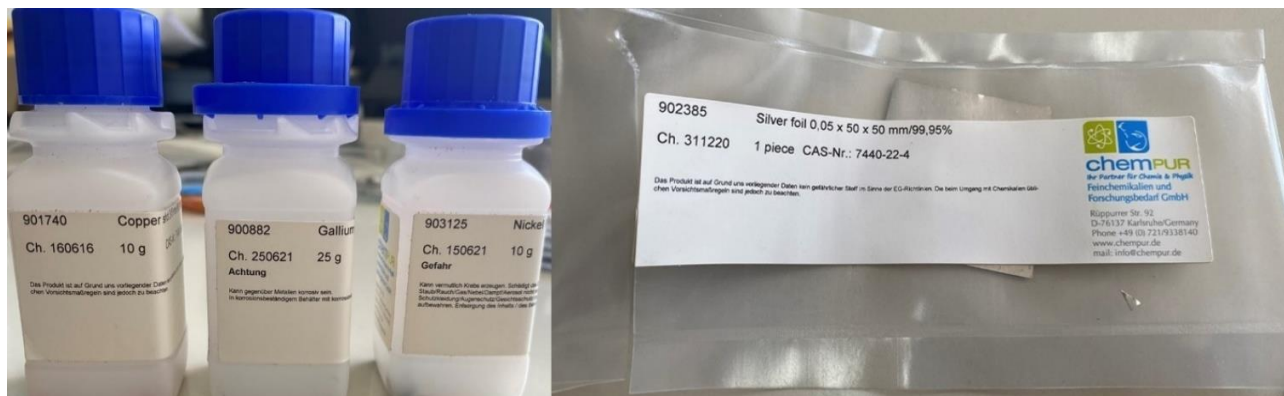
Εικόνα 25 Παγίδα αερίων

2.2. Πρωτόκολλο πειραματικής διαδικασίας

Αρχικά η προσέγγιση για την επιλογή υποστρωμάτων ήταν τα υγρά κράματα. Τα κράματα που συντέθηκαν ήταν 2 ειδών. Η πρώτη ομάδα κραμάτων αποτελούταν από γάλλιο και νικέλιο, ενώ η δεύτερη ομάδα από γάλλιο, άργυρο και χαλκό. Τα μέταλλα αυτά εικάζεται ότι μπορεί να εμφανίσουν σημαντική καταλυτική δράση ως προς την σύνθεση γραφενίου. Όπως προαναφέρθηκε παραπάνω, το γάλλιο χρησιμοποιείται κυρίως λόγω του χαμηλού σημείο τήξης του, ενώ τα υπόλοιπα μέταλλα είναι γνωστά για τις καταλυτικές τους ιδιότητες στην ανάπτυξη γραφενιακών – γραφιτικών δομών, όπως είναι το γραφένιο, το οξειδίο του γραφενίου και οι νανοσωλήνες άνθρακα. Επομένως, εξετάζονται δείγματα ως υγροί καταλύτες έχοντας διαφορετικές συστάσεις ως προς τα μέταλλα που τα απαρτίζουν.

2.2.1. Προετοιμασία υποστρωμάτων

Τα μέταλλα (Εικόνα 26) που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση κραμάτων ήταν της εταιρίας ChemPUR με καθαρότητες μετάλλων: Ga 99.999%, Cu 99.9999%, Ni Co<1ppm και Ag 99.95%. Ο καθορισμός της σύστασης των κραμάτων πραγματοποιήθηκε μέσω των διαγραμμάτων φάσεων κατά τέτοιο τρόπο ώστε να είναι υγρά κατά τη διάρκεια του πειράματος σε θερμοκρασίες άνω των 400°C και κάτω των 600 – 700°C.



Εικόνα 26 Μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση κραμάτων

Οι θεωρητικές περιεκτικότητες των κραμάτων που αποφασίστηκε ότι θα υλοποιηθούν παρατίθενται στον πίνακα 1 και 2. Έχει γίνει κατηγοριοποίηση βάσει των μετάλλων που περιέχονται στα κράματα. Η ομάδα I αποτελείται από τα κράματα σύστασης Ni-Ga ενώ η ομάδα II αποτελείται από τα κράματα σύστασης Cu-Ag-Ga.

Πίνακας 1 Σύσταση δειγμάτων Ομάδας I: Κράματα Ni-Ga

Δείγμα	Χημική ένωση	Θεωρητική περιεκτικότητα (%)	
		Ga	Ni
GK1-001	Ni ₂ Ga ₉₈	98	2
GK1-002	Ni ₄ Ga ₉₆	96	4
GK1-003	Ni ₆ Ga ₉₄	94	6

Πίνακας 2 Σύσταση δειγμάτων Ομάδας II: Κράματα Cu-Ni-Ga

Δείγμα	Χημική ένωση	Θεωρητική περιεκτικότητα (%)		
		Cu	Ag	Ga
GK1-004	Cu ₃ Ag ₁ Ga ₉₆	3	1	96
GK1-005	Cu ₂ Ag ₂ Ga ₉₆	2	2	96
GK1-006	Cu _{3.5} Ag ₂ Ga _{94.5}	3.5	2	94.5
GK1-007	Cu _{3.5} Ag ₂ Ga _{94.5}	3.5	2	94.5
GK1-008	Cu _{3.5} Ag ₂ Ga _{94.5}	3.5	2	94.5
GK1-009	Cu _{3.5} Ag ₂ Ga _{94.5}	3.5	2	94.5
GK1-010	Cu ₄ Ag _{2.5} Ga _{93.5}	4	2.5	93.5
GK1-011	Cu ₅ Ag ₃ Ga ₉₂	5	3	92
GK1-012	Cu ₆ Ag ₃ Ga ₉₁	6	3	91

Έτσι, προετοιμάστηκαν 12 υποστρώματα. Για την ομάδα του κράματος Ni-Ga επιλέχθηκαν κράματα 3 διαφορετικών συστάσεων. Όμως, για την ομάδα κραμάτων Cu-Ag-Ga επιλέχθηκαν 9 διαφορετικές συστάσεις. Η μορφή των μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν σε pellets, shots και φύλλα. Επομένως για το κάθε μέταλλο χρησιμοποιήθηκαν ξεχωριστά κοπτήρες και ψαλίδια (Εικόνα 27) για την προσκόμιση του επιθυμητού δείγματος και για την αποφυγή επιμολύνσεων. Τα εργαλεία αυτά είχαν προηγηθεί σε καθαρισμό με ακετόνη και αιθανόλη.



Εικόνα 27 Εργαλεία κοπής μετάλλων

Στην συνέχεια ζυγίστηκαν τα επιθυμητά μέταλλα για τα υποστρώματα. Ο ζυγός (Εικόνα 28) είναι ακρίβειας 4 δεκαδικών ψηφίων, και κάθε φορά καθαρίζεται με ένα πινέλο για απομάκρυνση σωματιδίων από προηγούμενες μετρήσεις, που μπορούν να επηρεάσουν τις μετρήσεις του.



Εικόνα 28 Ζυγός

Βάσει των μοριακών μαζών των μετάλλων υπολογίστηκε η μάζα για την επιθυμητή σύσταση των υποστρωμάτων. Παρακάτω παρατίθενται οι πίνακες (Πίνακας 3, 4) που αναφέρουν την θεωρητική/πειραματική μάζα και περιεκτικότητα της κάθε ομάδας.

Πίνακας 3 Θεωρητικά και πειραματικά αποτελέσματα ζύγισης Ομάδας I

Δείγμα	Θεωρητική περιεκτικότητα (%)		Μάζα m (Ni) σε g		Μάζα m (Ga) σε g		Πειραματική περιεκτικότητα (%)	
	Ni	Ga	Θ	Π	Θ	Π	Ni	Ga
GK1-001	2	98	0.012	0.0092	0.7	0.5975	1.7962	98.2037
GK1-002	4	96	0.0245	0.0257	0.7	0.7213	4.0606	95.9393
GK1-003	6	94	0.0376	0.0395	0.7	0.7237	6.0889	93.911

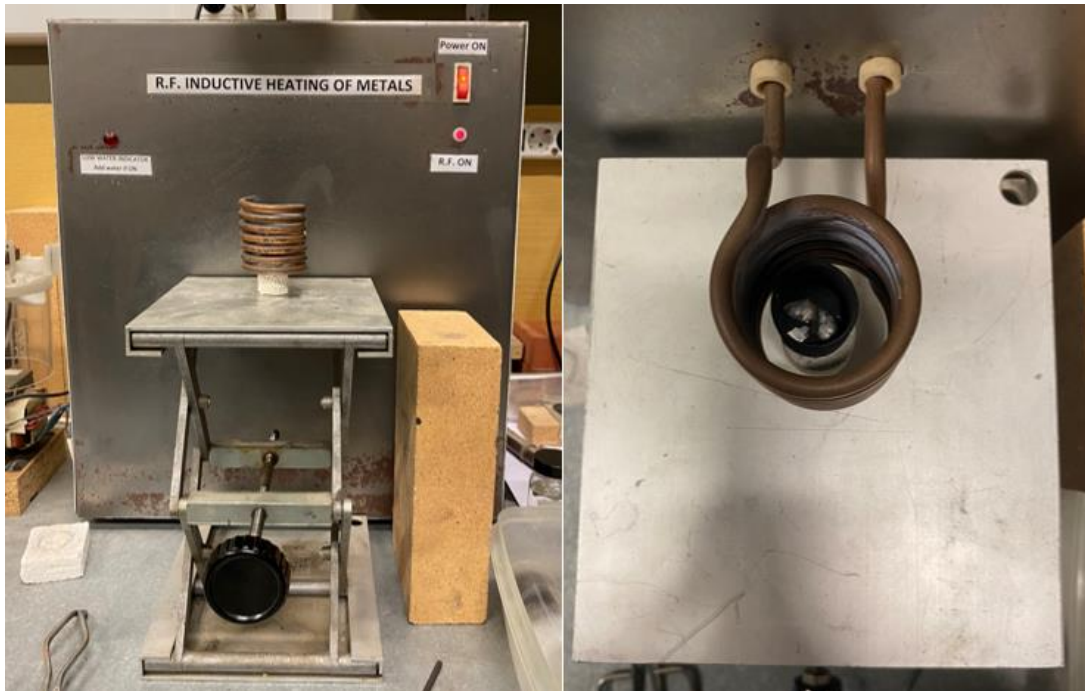
Συνομογραφίες : Θ = Θεωρητική/ Π = Πειραματική

Πίνακας 4 Θεωρητικά και πειραματικά αποτελέσματα ζύγισης Ομάδας II

Δείγμα	Θεωρητική περιεκτικότητα (%)			Μάζα m (Cu) σε g		Μάζα m (Ag) σε g		Μάζα m (Ga) σε g		Πειραματική περιεκτικότητα (%)		
	Cu	Ag	Ga	Θ	Π	Θ	Π	Θ	Π	Cu	Ag	Ga
GK1-004	3	1	96	0.02	0.0198	0.0112	0.0115	0.7	0.7055	2.9571	1.0118	96.031
GK1-005	2	2	96	0.02	0.0203	0.0338	0.034	1.05	1.0501	2.0352	2.0081	95.9565
GK1-006	3.5	2	94.5	0.027	0.0267	0.0262	0.026	0.8	0.8	3.4623	1.9862	94.5513
GK1-007	3.5	2	94.5	0.027	0.0275	0.0262	0.0265	0.8	0.7935	3.5886	2.0372	94.3741
GK1-008	3.5	2	94.5	0.027	0.0268	0.0262	0.027	0.8	0.8079	3.4401	2.0417	94.5180
GK1-009	3.5	2	94.5	0.027	0.028	0.0262	0.026	0.8	0.796	3.642	1.9923	94.3656
GK1-010	4	2.5	93.5	0.032	0.0331	0.034	0.0336	0.82	0.8215	4.1291	2.4692	93.4015
GK1-011	5	3	92	0.042	0.0432	0.043	0.0439	0.85	0.8541	5.0973	3.0515	91.851
GK1-012	6	3	91	0.054	0.0547	0.046	0.0461	0.9	0.9002	6.0622	3.0098	90.9279

Συνομογραφίες : Θ = Θεωρητική/ Π = Πειραματική

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε προετοιμασία των δειγμάτων ως πρώτη μίξη των μετάλλων σε επαγωγικό φούρνο (500 W, 24 Volt, 20-22A) (Εικόνα 29). Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Προηγμένων Κεραμικών στο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος. Για το κάθε δείγμα χρησιμοποιήθηκε γραφικό δοχείο και τοποθετήθηκαν στο κέντρο του πηνίου υπό την επιβολή μαγνητικού πεδίου. Η ισχύ του ρεύματος φτάνει τα 500 W και η διαδικασία διαρκεί λιγότερο από ένα λεπτό, ανάλογα με τη σύσταση των μετάλλων (Εικόνα 30).



Εικόνα 29 Επαγωγικός φούρνος



Εικόνα 30 Μέταλλα μετά το pre mixing στον επαγωγικό φούρνο

Αφού τα μέταλλα επανήλθαν σε θερμοκρασία δωματίου, τότε ξεκίνησε η διαδικασία για την κραματοποίηση των μετάλλων. Πριν από την τοποθέτηση των δειγμάτων στον φούρνο για την τήξη των μετάλλων είναι σημαντικό να πραγματοποιηθεί η στεγανοποίηση (sealing). Μέσω αυτής της διαδικασίας αποφεύγεται ο σχηματισμός οξειδίων αλλά και η μόλυνση του δείγματος από το περιβάλλον. Η στεγανοποίηση πραγματοποιείται σε αδρανή ατμόσφαιρα αργού υπό κενό. Παρακάτω παρατίθεται η ειδική διάταξη για το στάδιο της στεγανοποίησης (Εικόνα 31).



Εικόνα 31 Διάταξη στεγανοποίησης

Αρχικά τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε σωλήνες χαλαζία αφού έχει προηγηθεί καθαρισμός των σωλήνων με ακετόνη, αιθανόλη και στην συνέχεια ξήρανση σε φούρνο στους 120°C. Στην συνέχεια ο σωλήνας τοποθετείται κατακόρυφα στην διάταξη (Εικόνα 32) και ξεκινά ένας κύκλος διεργασιών. Η διάταξη είναι συνδεδεμένη με αντλία κενού και με γραμμή αργού για αδρανή ατμόσφαιρα. Πρώτα είναι απομονωμένο το σύστημα μόνο με ροή αργού. Στη συνέχεια κόβεται η παροχή αργού και η αντλία δημιουργεί κενό στη διάταξη. Έπειτα ανοίγεται η βαλβίδα που είναι συνδεδεμένο το δείγμα για να δημιουργηθεί κενό για 10 λεπτά. Με το πέρας του χρόνου κλείνει η βαλβίδα του κενού και ανοίγει η βαλβίδα του αργού όπου τα μέταλλα κατακλύζονται από αυτό για 2-3 δευτερόλεπτα. Τέλος ξανακλείνει η ροή του αργού και επανέρχεται το κενό. Οι εναλλαγές αργού-κενού επαναλαμβάνονται 4 φορές στο κάθε δείγμα.



Εικόνα 32 Τοποθέτηση δείγματος κατά την στεγανοποίηση/αντλία κενού

Μόλις τελειώσει ο κύκλος διεργασιών αργού-κενού τότε ο σωλήνας τροφοδοτείται με αργό για να ξεκινήσει το στάδιο της στεγανοποίησης. Για το στάδιο αυτό χρησιμοποιείται φλόγιστρο, το οποίο τροφοδοτείται με προπάνιο και οξυγόνο (Εικόνα 33). Για την ρύθμιση της επιθυμητής φλόγας πρώτα ρυθμίζεται η παροχή του προπανίου και στην συνέχεια του οξυγόνου.



Εικόνα 33 Στεγανοποίηση της αμπούλας/ Πριν και μετά τη στεγανοποίηση

Το φλόγιστρο θερμαίνει τα τοιχώματα του σωλήνα ομοιόμορφα, μέχρι να φτάσει στο σημείο τήξης. Έπειτα ο σωλήνας περιστρέφεται ελαφρώς, έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί η στεγανοποίηση του.



Εικόνα 34 Φούρνος/ τοποθέτηση δειγμάτων

Στην συνέχεια οι αμπούλες τοποθετήθηκαν στον φούρνο στους 400°C για 10 μέρες, για να πραγματοποιηθεί η διάχυση μεταξύ των μετάλλων και να δημιουργηθούν ομοιογενή κράματα (Εικόνα 34). Με το πέρας του χρόνου οι αμπούλες αφαιρέθηκαν από τον φούρνο και τοποθετήθηκαν σε παγόλουτρο ώστε τα υγρά κράματα να στερεοποιηθούν και να αποσπαστούν από τις αμπούλες (Εικόνα 35).



Εικόνα 35 Παγόλουτρο

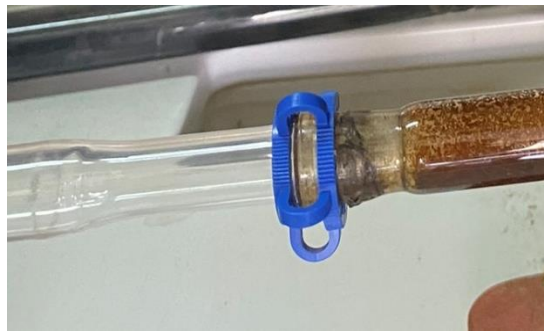
Ύστερα όταν γινόταν διεξαγωγή πειράματος, η αμπούλα έσπαγε και προσκομιζόταν το τελικό κράμα (Εικόνα 36).



Εικόνα 36 Τελικό προϊόν κλαμάτων

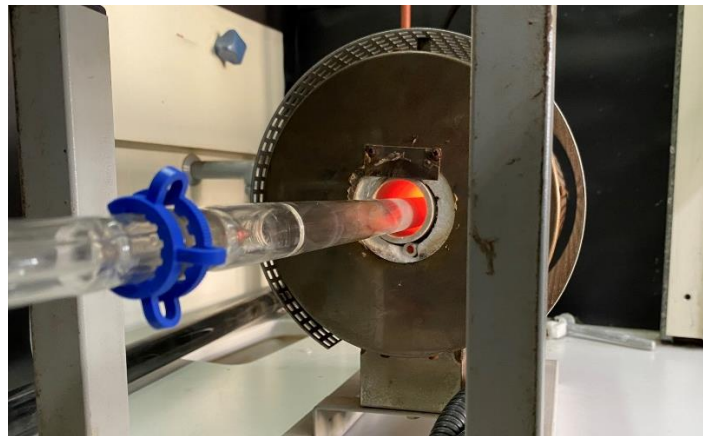
2.2.2. Σύνθεση

Το βασικό πειραματικό πρωτόκολλο είναι σημαντικό έτσι ώστε να πραγματοποιείται έλεγχος των βασικών παραμέτρων. Η μέθοδος που απαρτίζεται το πείραμα είναι η CVD σε ατμοσφαιρική πίεση. Το δείγμα τοποθετείται στον κεραμικό δειγματοφορέα και στην συνέχεια εντός του σωλήνα χαλαζία. Ο δειγματοφορέας τοποθετείται προσεκτικά με την χρήση ειδικής ράβδου στην μέση του σωλήνα. Στην συνέχεια, ο σωλήνας τοποθετείται στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Ο σωλήνας πρέπει να τοποθετηθεί με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να μην εφάπτονται τα τοιχώματα του με τον αντιδραστήρα. Στις άκρες του σωλήνα χρησιμοποιείται λιπαντικό για να επιτευχθεί αεροστεγής σύνδεση του συστήματος και χρησιμοποιούνται ειδικά κλιπ για ασφάλιση (Εικόνα 37).



Εικόνα 37 Κλιπ ασφαλείας για σταθεροποίηση

Μόλις γίνει έλεγχος στις συνδέσεις για διαρροές ανοίγει η παροχή του αργού. Πρώτα ανοίγεται η κεντρική βαλβίδα της φιάλης και στη συνέχεια ρυθμίζεται με τα ροόμετρα. Αρχικά από τον αντιδραστήρα διέρχεται μόνο αργό για 30 λεπτά έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί η απομάκρυνση του ατμοσφαιρικού αέρα από τον σωλήνα αντίδρασης. Μετά το πέρας των 30 λεπτών ξεκινάει η λειτουργία του φούρνου (Εικόνα 38) στην επιθυμητή πειραματική θερμοκρασία εναπόθεσης.



Εικόνα 38 Ενεργοποιημένος ο φούρνος-διεξαγωγή πειράματος

Μόλις σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία τότε ανοίγει η κεντρική βαλβίδα του μεθανίου. Στο κάθε δείγμα ορίζεται χρόνος εναπόθεσης όπου μόλις τελειώσει κλείνει η παροχή του μεθανίου ταυτόχρονα με τον φούρνο. Η φιάλη μεθανίου κλείνει από την κεντρική βαλβίδα και μόλις μηδενιστεί το μανόμετρο τότε κλείνει η δεύτερη βαλβίδα και στο τέλος το ροόμετρο. Η παροχή του αργού συνεχίζεται αλλά η ροή μειώνεται. Αυτό συμβαίνει έως ότου η θερμοκρασία πέσει κάτω από τους 100°C, ώστε να αποφεύγεται η ρόφηση στοιχείων του αέρα και να προστατεύεται το δείγμα από πιθανή οξειδωση. Στη συνέχεια κλείνει η παροχή του αργού από την κεντρική βαλβίδα. Τέλος όταν το δείγμα είναι σε θερμοκρασία δωματίου, τότε αποσυνδέεται η διάταξη και τοποθετείται το δείγμα στην κατάψυξη έτσι ώστε να στερεοποιηθεί και πραγματοποιηθούν αναλύσεις. Τα δείγματα μετά το πέρας των πειραμάτων τοποθετούνται σε ξηραντήρα έτσι ώστε να μην επηρεαστούν από την υγρασία της ατμόσφαιρας.

Ωστόσο, υπάρχουν ειδικές περιπτώσεις δειγμάτων όπου είτε επαναλήφθηκε το πείραμα στο ίδιο υπόστρωμα αλλά με διαφορετικούς χρόνους εναπόθεσης (κύκλους πειραμάτων) ή υπήρξε διαφορά στο πειραματικό πρωτόκολλο. Αρχικά στα δύο δείγματα που πραγματοποιήθηκε και δεύτερος κύκλος πειραμάτων ήταν στα GK1-002 και GK1-006. Ο λόγος ήταν να εκτιμηθεί ο χρόνος απόθεσης και να ληφθεί υπόψη το ξεκίνημα της πυρηνοποίησης.

Η διαφορά του πειραματικού πρωτοκόλλου που αναφέρθηκε παραπάνω ήταν η προσθήκη ενός ακόμα σταδίου. Συγκεκριμένα στα δείγματα GK1-009 και GK1-012 μόλις τελείωσε το στάδιο της εναπόθεσης πραγματοποιήθηκε θερμική ανόπτηση. Ουσιαστικά μετά το πέρας του χρόνου εναπόθεσης κλείνει η παροχή του μεθανίου αλλά συνεχίζει η παροχή του αργού χωρίς μεταβολή στην ροή, για 15 λεπτά για τον καθαρισμό του σωλήνα αντιδράσεως. Στην συνέχεια αυξάνεται η θερμοκρασία υπό ροή αργού και παραμένει στην επιθυμητή θερμοκρασία για 1 ώρα. Έπειτα κλείνει ο φούρνος και μόλις η θερμοκρασία φτάσει τους 100°C τότε κλείνει και η παροχή αργού. Η προσέγγιση αυτή υλοποιήθηκε για πιθανή υποβοήθηση διάταξης σε κρυσταλλικό πλέγμα του αποτιθέμενου υλικού.

Το δείγμα GK1-010, επίσης, διερευνήθηκε με την ίδια προσέγγιση. Η διαφορά όμως ήταν μόλις τελείωσε το βασικό πειραματικό πρωτόκολλο, η ανόπτηση πραγματοποιήθηκε μετά από λίγες ημέρες και αφού το δείγμα είχε αρχικά απομακρυνθεί από τον σωλήνα αντίδρασης. Κατά την ανόπτηση, το δείγμα τοποθετήθηκε ξανά στον αντιδραστήρα υπό ροή αργού για 15 λεπτά. Στην συνέχεια ορίστηκε η επιθυμητή θερμοκρασία ανόπτησης και παρέμεινε για 1 ώρα. Έπειτα έκλεισε ο φούρνος και συνεχίστηκε η παροχή αργού μέχρι η θερμοκρασία να φτάσει κάτω από τους 100°C.

Οι πειραματικές παράμετροι που θα εξεταστούν είναι η θερμοκρασία ανάπτυξης αλλά και ο χρόνος εναπόθεσης. Επομένως το κάθε δείγμα έχει διαφορετικές πειραματικές παραμέτρους οι οποίες παρατίθενται στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 5

Δείγμα	Χρόνος εναπόθεσης (h)	Θερμοκρασία εναπόθεσης (°C)	Κύκλοι πειραμάτων
GK1-001	-	-	Δ.Π.
GK1-002	1 και 4	500	2
GK1-003	-	-	Δ.Π.

Συντομογραφίες Δ.Π. : δεν πραγματοποιήθηκαν

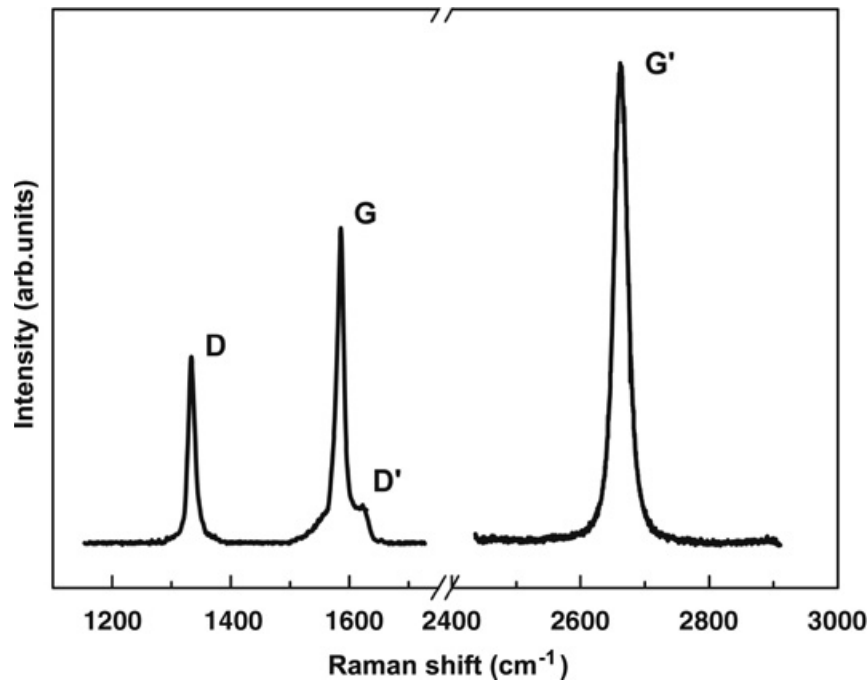
Πίνακας 6

Δείγμα	Χρόνος εναπόθεσης	Θερμοκρασία εναπόθεσης (°C)	Κύκλοι πειραμάτων
GK1-004	1	750	1
GK1-005	4	500	1
GK1-006	1 και 4	500	2
GK1-007	4	500	1
GK1-008	2	500	1
GK1-009	2	500	1*
GK1-010	4	500	1**
GK1-011	2	500	1
GK1-012	4	500	1*

Συντομογραφίες *: στάδιο ανόπτησης που πραγματοποιήθηκε άμεσα/ **:στάδιο ανόπτησης που πραγματοποιήθηκε μετά από ημέρες

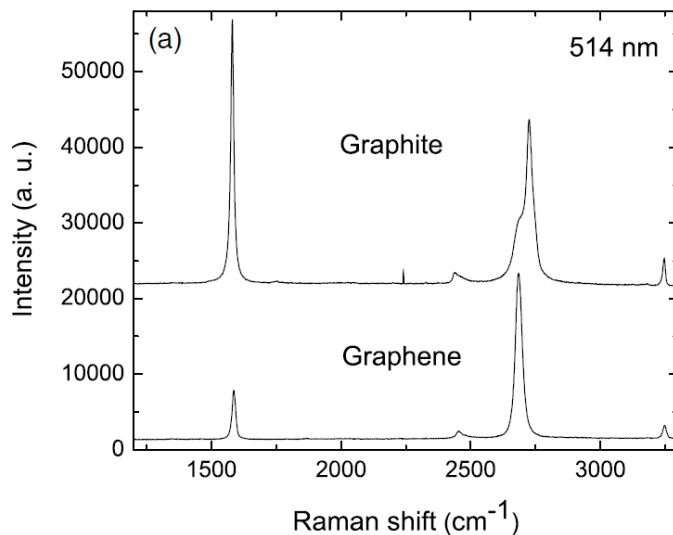
Κεφάλαιο 3. Αποτελέσματα

Στην ενότητα αυτή θα αναλυθούν τα αποτελέσματα των πειραμάτων. Με τη λήξη του πειράματος προηγείται η οπτική παρατήρηση των δειγμάτων. Στην συνέχεια αναλύθηκαν μέσω φασματοσκοπίας Raman. Η φασματοσκοπία Raman αποτελεί αναπόσπαστο μέρος της έρευνας του γραφενίου. Η μέθοδος δίνει πληροφορίες για τον αριθμό των στρωμάτων, τον προσανατολισμό των στρωμάτων, την ποιότητα και των τύπων των άκρων, καθώς και τον προσδιορισμό διαταραχών, όπως τα ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία, η καταπόνηση, οι προσμίξεις, η αταξία και οι λειτουργικές ομάδες [78]. Η ηλεκτρονιακή δομή του γραφενίου αποτυπώνεται με μοναδικό τρόπο στο φάσμα Raman. Τα μοναδικά φάσματα Raman (Σχήμα 1,2) για μονοστρωματικό και πολυστρωματικό γραφένιο επιτρέπουν τη μη καταστροφική ταυτοποίηση των στρωμάτων γραφενίου [79].



Σχήμα 1 Φάσμα Raman ορίων γραφενίου [43]

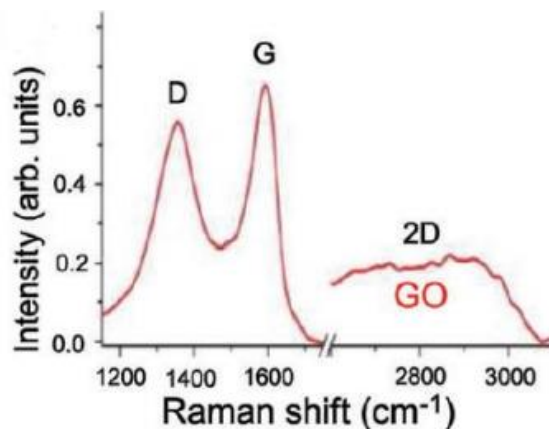
Οι δύο πιο έντονες χαρακτηριστικές κορυφές είναι η κορυφή G στα 1580 cm^{-1} και η G' στα 2700 cm^{-1} . Δεδομένου ότι η κορυφή G' είναι περίπου διπλάσια της ζώνης D αναφέρεται και ως κορυφή 2D. Η κορυφή G οφείλεται στον διπλά εκφυλισμένο τρόπο δόνησης στο κέντρο ζώνης Brillouin (E_{2g} συμμετρία). Οι κορυφές D και 2D οφείλονται σε διεργασίες δεύτερης τάξης. Η κορυφή D συνδέεται με έναν τρόπο δόνησης iTO και μία ατέλεια. Η κορυφή 2D συνδέεται με δύο τρόπους δόνησης iTO [43]. Επομένως η κορυφή D σχετίζεται με τις ατέλειες του κρυσταλλικού πλέγματος του γραφενίου. Η κορυφή D' οφείλεται σε μία διεργασία διπλού συντονισμού και συνδέει δύο σημεία που ανήκουν στον ίδιο κύκλο γύρω από το σημείο Dirac K ή K'. Τέλος η κορυφή D' εμφανίζεται στα 1620 cm^{-1} και είναι ένα ασθενές χαρακτηριστικό που προκύπτει από αταξία του πλέγματος.



Σχήμα 2 Σύγκριση των φασμάτων Raman για γραφίτη και γραφένιο [79]

Στην περίπτωση του μονοστρωματικού γραφενίου χωρίς ατέλειες, αναμένεται η εμφάνιση δύο οξειών κορυφών G και 2D, όπου η 2D να έχει μεγαλύτερη ένταση [79]. Η μετατόπιση της κορυφής σε υψηλότερο κυματαριθμό υποδεικνύει την παρουσία περισσότερων της μίας στοιβάδων.

Όσον αφορά το οξείδιο του γραφενίου στο φάσμα Raman (Σχήμα 3) παρατηρούνται οι κορυφές 2D και G, οι οποίες συνδέονται με τη δομή του γραφενίου και τους δεσμούς των ατόμων άνθρακα με sp^2 υβριδισμό. Η αυξημένη ένταση της κορυφής D αλλά και ο υψηλός λόγος I_D/I_G επιβεβαιώνουν τις ατέλειες του πλέγματος τύπου sp^3 που αποδίδονται κατά την οξείδωση. Επίσης παρατηρείται η αύξηση του εύρους της κορυφής G η οποία συγχωνεύεται με την κορυφή D'. Τέλος, η κορυφή 2D είναι ευαίσθητη στις ατέλειες και λόγω αυτού παρατηρείται η μείωση της έντασης της κορυφής 2D[80].



Σχήμα 3 Φάσμα Raman οξείδιο του γραφενίου [80]

Η προσέγγιση αυτή γίνεται στρατηγικά έτσι ώστε να είναι εφικτή η τροποποίηση μίας παραμέτρου τη φορά μετά το πέρας ενός πειράματος. Κατά αυτόν τον τρόπο γίνεται προσπάθεια στο να βρεθεί η βέλτιστη καταλυτική δράση των κραμάτων σε χαμηλή θερμοκρασία.

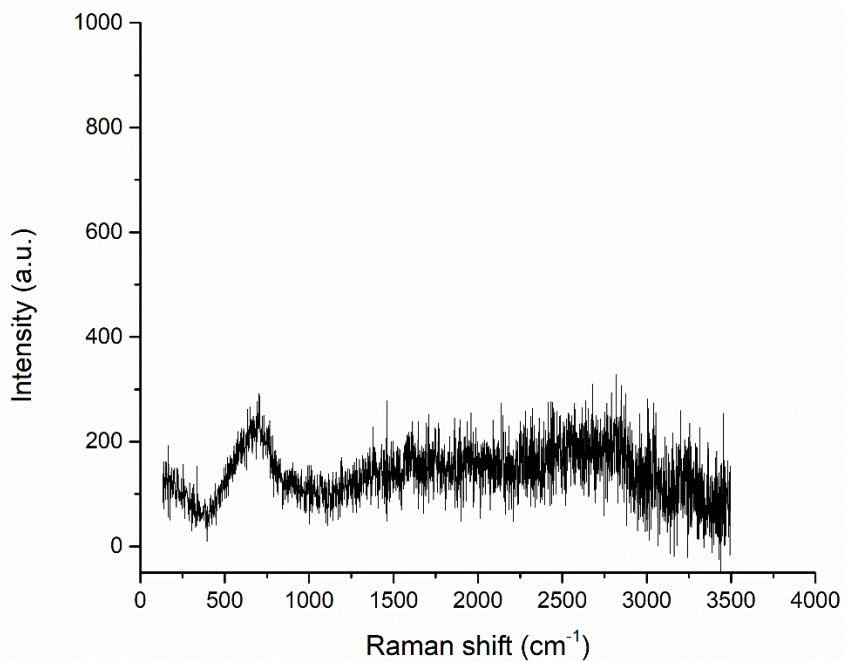
3.1. Ομάδα I

GK1-002

Αρχικά εξετάστηκε το δείγμα GK1-002. Το κράμα αποτελείται από γάλλιο και 4% περιεκτικότητα από νικέλιο. Οι πειραματικές παράμετροι που ορίστηκαν είναι 1 ώρα ροή μεθανίου υπό ταυτόχρονη ροή αργού σε θερμοκρασία 500°C. Ύστερα από την διεξαγωγή του πειράματος παρατηρείται μακροσκοπικά διαφορά ως προς τη μεταλλική λάμψη (Εικόνα 39). Ο χρωματισμός αποτελεί μία πρώτη ένδειξη για την εναπόθεση δομών άνθρακα.



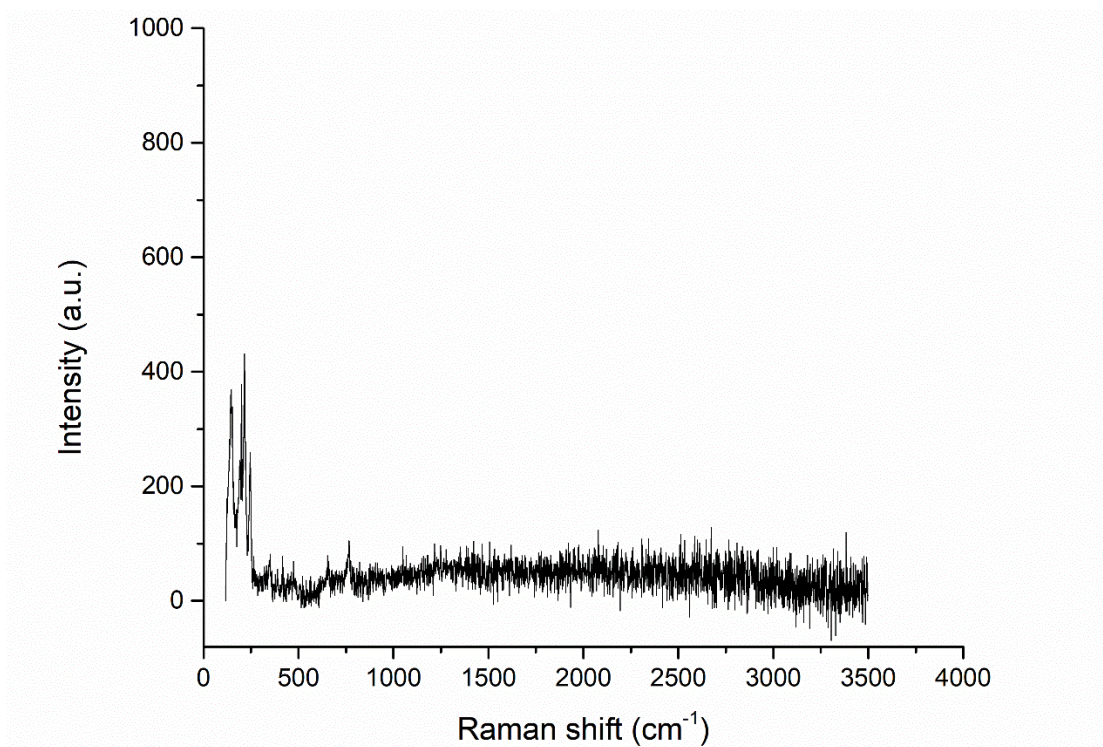
Εικόνα 39 Δείγμα GK1-002 α) πριν και β) μετά την διεξαγωγή του πειράματος



Σχήμα 4 Φάσμα Raman δείγματος GK1-002 για 1h

Παραπάνω παρατίθεται το φάσμα του δείγματος GK1-002 (Σχήμα 4). Δεν παρατηρούνται κορυφές σχετικά με κάποια γραφιτική δομή. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι ο χρόνος εναπόθεσης σε συνδυασμό με την θερμοκρασία δεν ήταν αρκετός ώστε να ξεκινήσει η πυρηνοποίηση.

Στην συνέχεια, στο ίδιο δείγμα πραγματοποιήθηκε 2ος κύκλος πειραμάτων στην ίδια θερμοκρασία. Ωστόσο, ο χρόνος ροής μεθανίου αυξήθηκε στις 4 ώρες. Στο φάσμα Raman για τις 4 ώρες παρατηρείται διαφορά μόνο στους μικρούς κυματαριθμούς που αντιπροσωπεύουν το οξείδιο του γαλλίου (Σχήμα 5). Χαρακτηριστικές κορυφές για γραφιτικές δομές δεν παρατηρούνται κάτι που οδήγησε στο συμπέρασμα ότι στο δείγμα έχει αποτεθεί άμορφος άνθρακας. Εκτός από την αλλαγή των πειραματικών παραμέτρων, μπορεί να χρειάζεται αλλαγή στη σύσταση του δείγματος. Στην περίπτωση αυτή μπορεί να χρειάζεται περισσότερο νικέλιο για να υπάρχουν περισσότερες ενεργές επιφάνειες μεταξύ καταλύτη και πρόδρομης ένωσης έτσι ώστε να διασπαστεί το μεθάνιο και κυρίως ο αποτιθέμενος άνθρακας να σχηματίσει γραφιτική δομή.



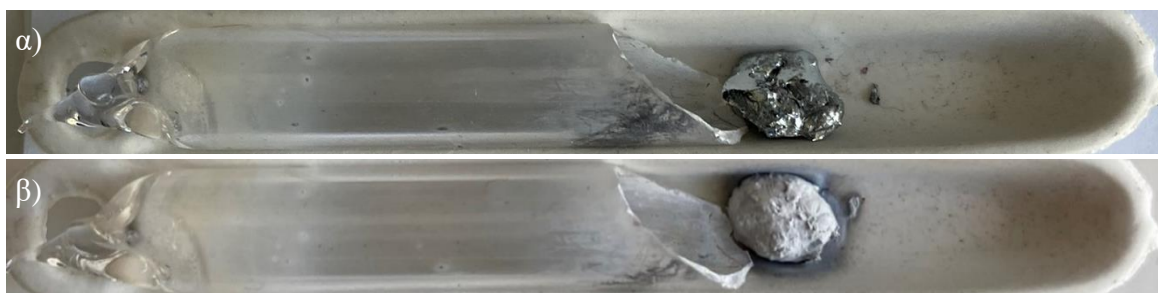
Σχήμα 5 Φάσμα Raman δείγματος GK1-002 για 4h

Τα υπόλοιπα δείγματα της Ομάδας I αποφασίστηκε να μη χρησιμοποιηθούν για τη διεξαγωγή πειραμάτων, αφού στο δείγμα που εξετάστηκε μετά από 2 κύκλους πειραμάτων δεν πραγματοποιήθηκε εναπόθεση επιθυμητών γραφιτικών δομών. Έτσι, η διεξαγωγή πειραμάτων επικεντρώθηκε στα δείγματα της Ομάδας II.

3.2. Ομάδα II

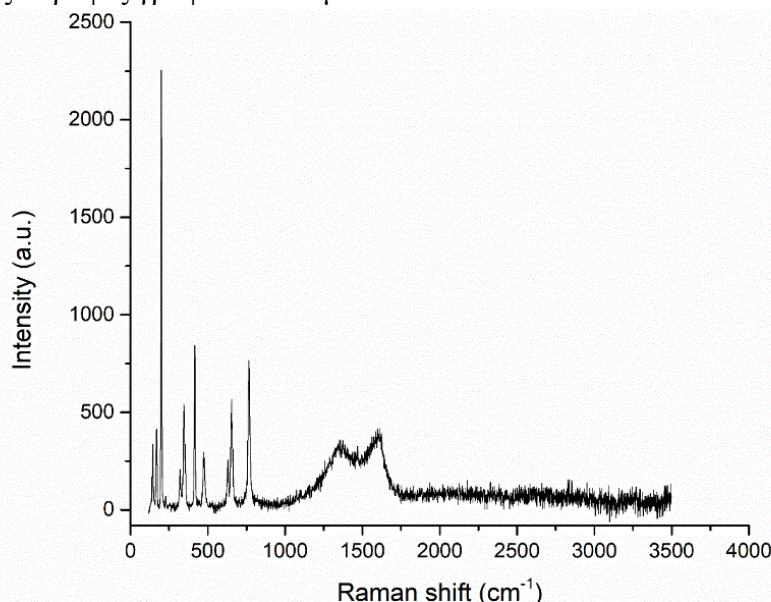
GK1-004

Αρχικά εξετάστηκαν τα δείγματα GK1-004 και GK1-006. Η επιλογή έγινε για να ελεγχθεί η ανάπτυξη γραφενίου σε διαφορετικής σύστασης υποστρώματα, με διαφορετικές θερμοκρασίες ανάπτυξης αλλά σταθερό χρόνο. Το δείγμα GK1-004 είναι κράμα του γαλλίου με 3% περιεκτικότητα σε χαλκό και 1% περιεκτικότητα σε άργυρο. Οι πειραματικές παράμετροι που ορίστηκαν είναι 1 ώρα ροή μεθανίου με ταυτόχρονη ροή αργού σε θερμοκρασία 750°C. Μετά το πέρας της πειραματικής διαδικασίας έχει δημιουργηθεί μία λευκή επίστρωση σε όλη την επιφάνεια του δείγματος – κάτι που μπορεί να αποδοθεί στον σχηματισμό του α -Ga₂O₃ (Εικόνα 40).



Εικόνα 40 Δείγμα GK1-004 α) πριν και β) μετά την διεξαγωγή του πειράματος

Για το δείγμα GK1-004 προέκυψε το παρακάτω φάσμα (Σχήμα 6). Οι κορυφές στους μικρούς κυματάριθμους οφείλονται σε οξειδία και συγκεκριμένα στο οξείδιο του γαλλίου. Ωστόσο, διακρίνονται οι κορυφές D και G στα 1351 cm⁻¹ και 1601 cm⁻¹ αντίστοιχα, όπου είναι χαρακτηριστικές κορυφές γραφιτικών δομών.



Σχήμα 6 Φάσμα Raman GK1-004 για 1h

Η διεργασία CVD, στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, λαμβάνει χώρα σε ατμοσφαιρική πίεση. Επομένως η παρουσία υγρασίας και λόγω της αυξημένης της θερμοκρασίας είναι πιθανό να έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία του οξειδίου του γαλλίου.

GK1-006

Στην συνέχεια, η διεξαγωγή του πειράματος πραγματοποιήθηκε για το δείγμα GK1-006. Το δείγμα GK1-006 είναι κράμα του γαλλίου με 3,5 % περιεκτικότητα σε χαλκό και 2% περιεκτικότητα σε άργυρο. Οι πειραματικές παράμετροι που επιλέχθηκαν είναι 1 ώρα ροή μεθανίου με ταυτόχρονη ροή αργού αλλά σε θερμοκρασία 500°C, μειωμένης λόγω της παρατηρούμενης οξείδωσης στο δείγμα GK1-004. Έπειτα από την διεξαγωγή του πειράματος το δείγμα απέκτησε ιριδίζουσα λάμψη (Εικόνα 41). Επίσης παρατηρούνται οπτικά διάφορες σκουρόχρωμες, σχεδόν μαύρες περιοχές, που μπορεί να υποδηλώνουν την εναπόθεση άνθρακα με πιθανό σχηματισμό γραφιτικών δομών (Εικόνα 42).

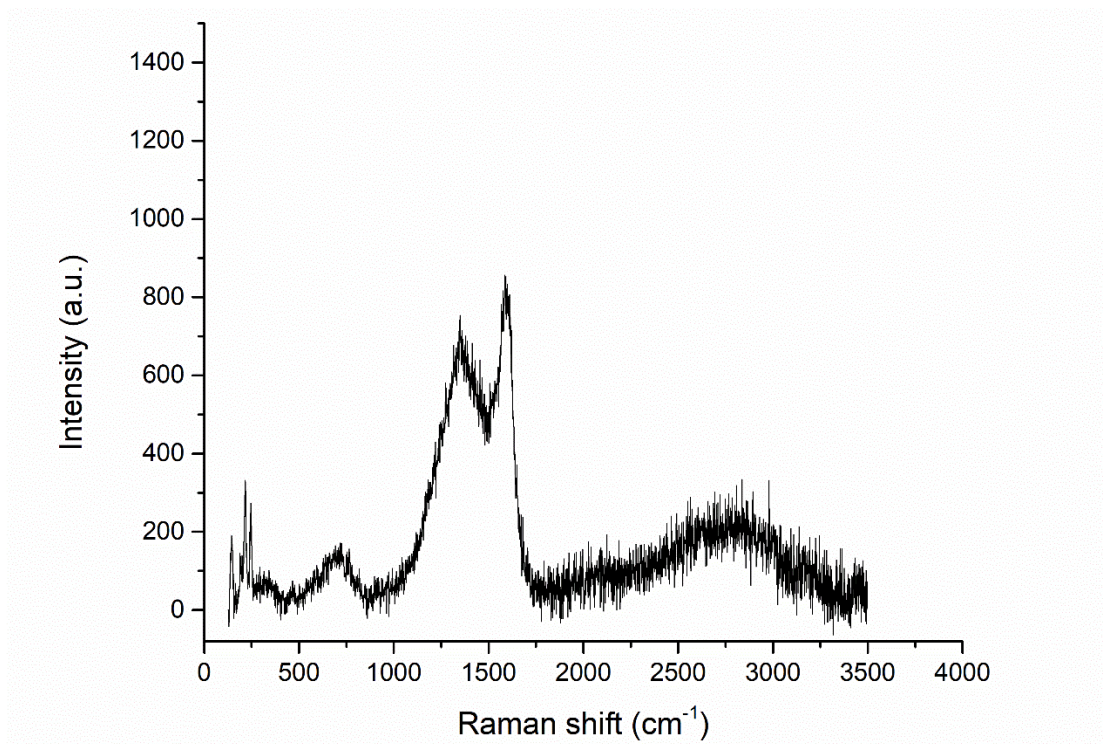


Εικόνα 41 Δείγμα GK1-006 α) πριν και β) μετά την διεξαγωγή του πειράματος



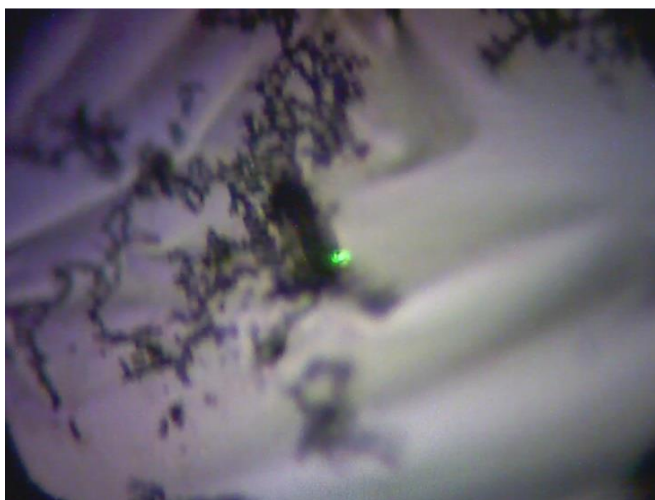
Εικόνα 42 Δείγμα GK1-006 μετά την διεξαγωγή του πειράματος

Στην συνέχεια λήφθηκαν τα εξής φάσματα Raman. Πράγματι, στο φάσμα που αντιστοιχεί στις σχεδόν μαύρες περιοχές παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές των γραφιτικών δομών (Σχήμα 7). Εμφανίζονται η κορυφή D περίπου στα 1346 cm^{-1} και η κορυφή G στα 1590 cm^{-1} ενώ η 2D δεν παρατηρείται. Οι 2 κορυφές είναι χαμηλής έντασης και συγκεκριμένα η κορυφή D είναι αμβλυμμένη, ενώ η G είναι οξεία.



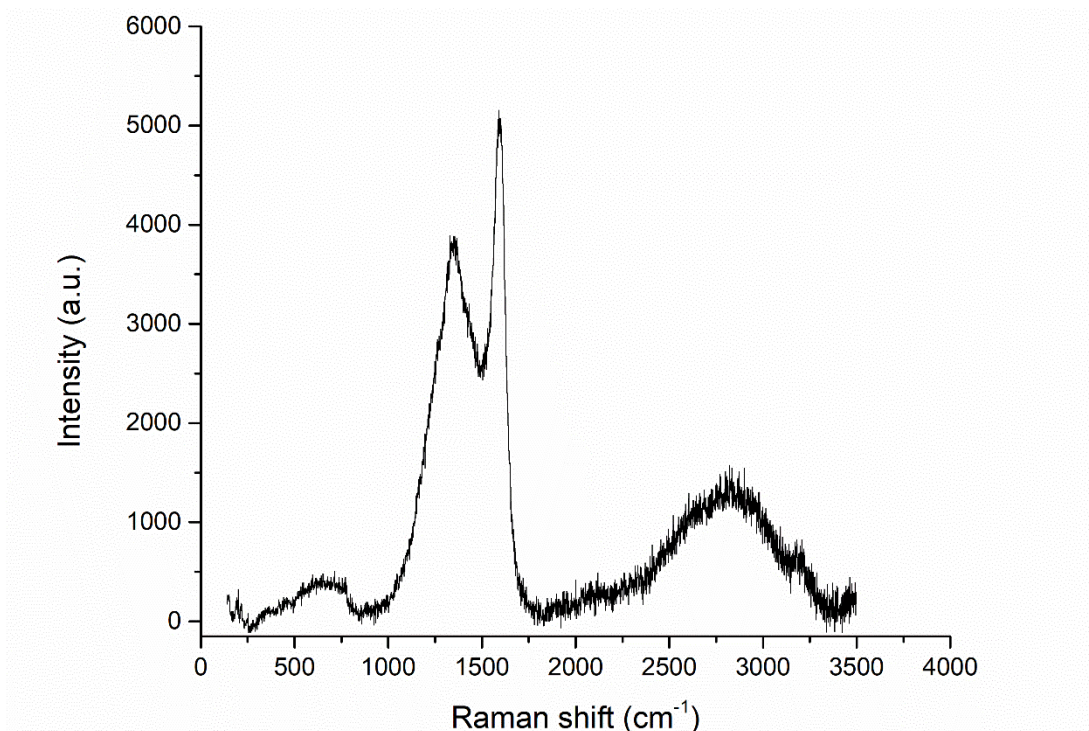
Σχήμα 7 Φάσμα Raman GK1-006 για 1h

Βάσει των αποτελεσμάτων φαίνεται να έχει ξεκινήσει η πυρηνοποίηση των δομών άνθρακα αλλά είναι πιθανό να μην ήταν αρκετός ο χρόνος διεξαγωγής του πειράματος ώστε να αποθεθεί αρκετό υλικό και να σχηματιστεί κρυσταλλικό πλέγμα. Γι' αυτό τον λόγο, εξετάστηκε αύξηση του χρόνου εναπόθεσης. Στο ίδιο δείγμα πραγματοποιήθηκε 2ος κύκλος πειραμάτων στην ίδια θερμοκρασία, ο χρόνος, όμως, διεξαγωγής του πειράματος αυξήθηκε στις 4 ώρες. Μετά το πέρας του πειράματος, η παρατήρηση μέσω οπτικού μικροσκοπίου οδήγησε στο συμπέρασμα της πιθανής δημιουργίας περισσότερων σκουρόχρωμων περιοχών (Εικόνα 43).



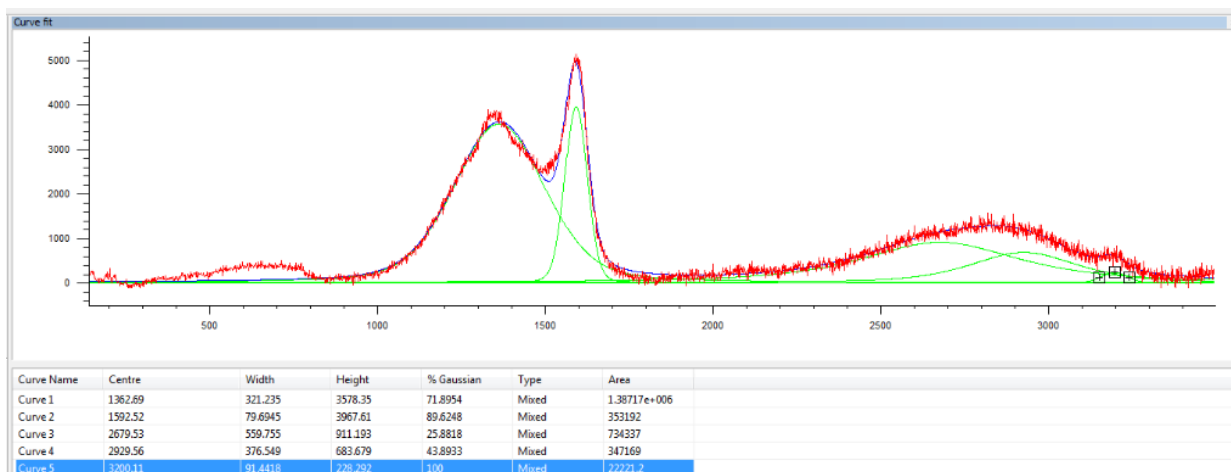
Εικόνα 43 Μικροφωτογραφία δείγματος GK1-006 μετά τον 2ο κύκλο πειραμάτων

Πράγματι, στο φάσμα που αντιστοιχεί στις σκουρόχρωμες περιοχές διακρίνονται η κορυφή D στα 1362 cm^{-1} και η κορυφή G στα 1592 cm^{-1} άρα και την ύπαρξη γραφιτικών δομών (Σχήμα 8).



Σχήμα 8 Φάσμα Raman GK1-006 για 4h

Ύστερα από την προσαρμογή και ανάλυση των καμπυλών με το κατάλληλο λογισμικό του οργάνου Raman, η κορυφή 2D προσδιορίζεται περίπου σε κυματαριθμό 2800 cm^{-1} . Η 2D αναλύεται σε 2 υποκορυφές που μαζί με το πλάτος της κορυφής υποδηλώνουν την εναπόθεση πολυστρωματικού οξειδίου του γραφενίου (Εικόνα 44).



Εικόνα 44 Προσαρμογή καμπυλών για το δείγμα GK1-006

GK1-005

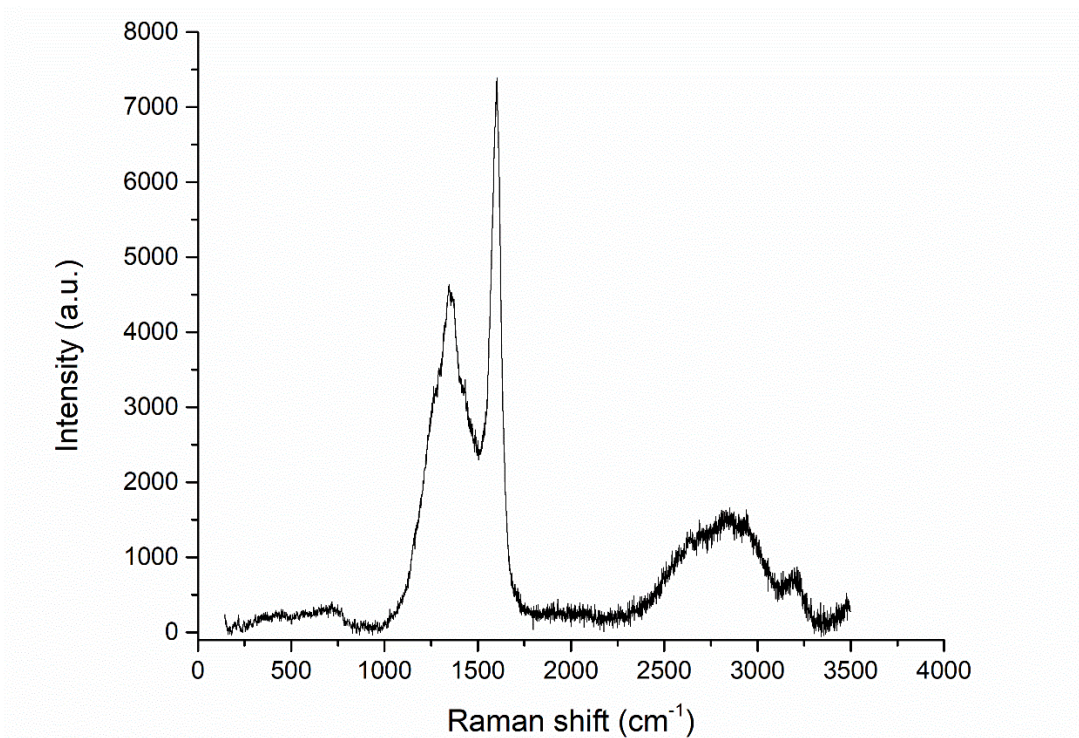
Έπειτα από την ανάλυση των πρώτων αποτελεσμάτων προετοιμάστηκαν δείγματα σύστασης ίδιας με το δείγμα GK1-006, όπως και δείγματα διαφορετικής περιεκτικότητας σε χαλκό και άργυρο. Αρχικά εξετάστηκε το δείγμα GK1-005. Η προσέγγιση ήταν να εξεταστεί αν υπάρξει διαφορά στην αύξηση του χρόνου εναπόθεσης στις 4 ώρες χωρίς το δείγμα να έχει απομακρυνθεί αρχικώς από τον σωλήνα αντίδρασης, και κατ' επέκταση χωρίς να έχει έρθει σε άμεση επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα.

Το δείγμα GK1-005 είναι κράμα του γαλλίου με 2% περιεκτικότητα σε χαλκό και 2% περιεκτικότητα σε άργυρο. Οι πειραματικές παράμετροι που ορίστηκαν είναι 4 ώρες ροή μεθανίου με ταυτόχρονη ροή αργού σε θερμοκρασία 500°C. Η θερμοκρασία επιλέχθηκε να παραμείνει στους 500°C διότι στα προηγούμενα δείγματα παρατηρήθηκε εναπόθεση γραφιτικών δομών. Ύστερα από την διεξαγωγή του πειράματος παρατηρείται μακροσκοπικά διαφορά ως προς τη μεταλλική λάμψη (Εικόνα 45). Στην εικόνα 45β μακροσκοπικά φαίνεται να έχει αποθεθεί στρώση υλικού.

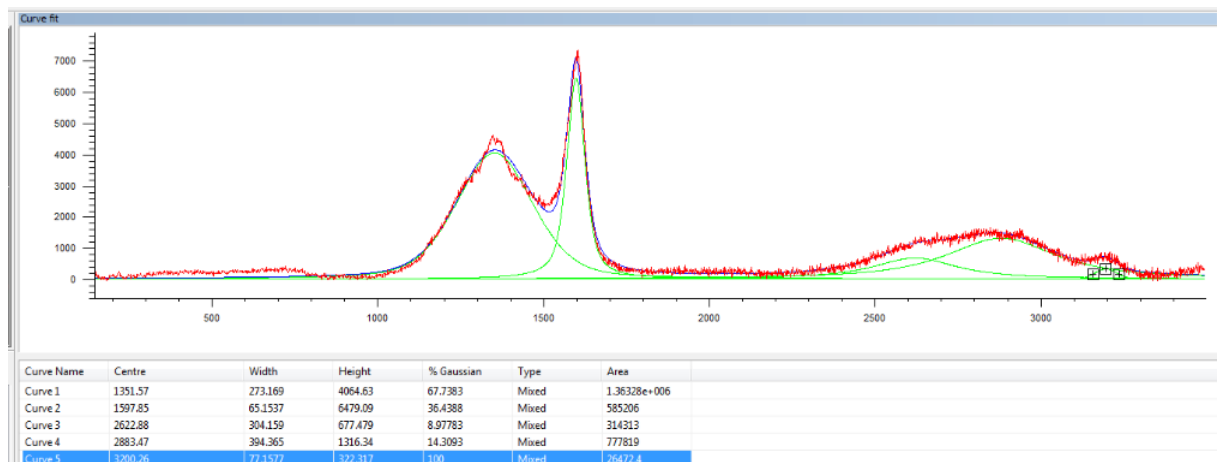


Εικόνα 45 Δείγμα GK1-005 α) πριν και β) μετά την διεξαγωγή του πειράματος

Παρακάτω παρατίθεται το φάσμα Raman του δείγματος GK1-005 (Σχήμα 9). Διακρίνονται οι κορυφές D και G στα 1351 cm^{-1} και στα 1597 cm^{-1} αντίστοιχα, όπου υποδεικνύουν την δημιουργία γραφιτικών δομών. Συγκεκριμένα το δείγμα εμφανίζει οξείες κορυφές D και G. Η κορυφή G συνδέεται με τον sp^2 υβριδισμό των ατόμων άνθρακα και αναμένεται η ένταση της κορυφής να σχετίζεται με την συγκέντρωση των ατελειών. Τέλος εμφανίζεται μία αρκετά ασθενής κορυφή περίπου στα 2828 cm^{-1} και πιθανός είναι η 2D.



Σχήμα 9 Φάσμα Raman GK1-005 για 4h



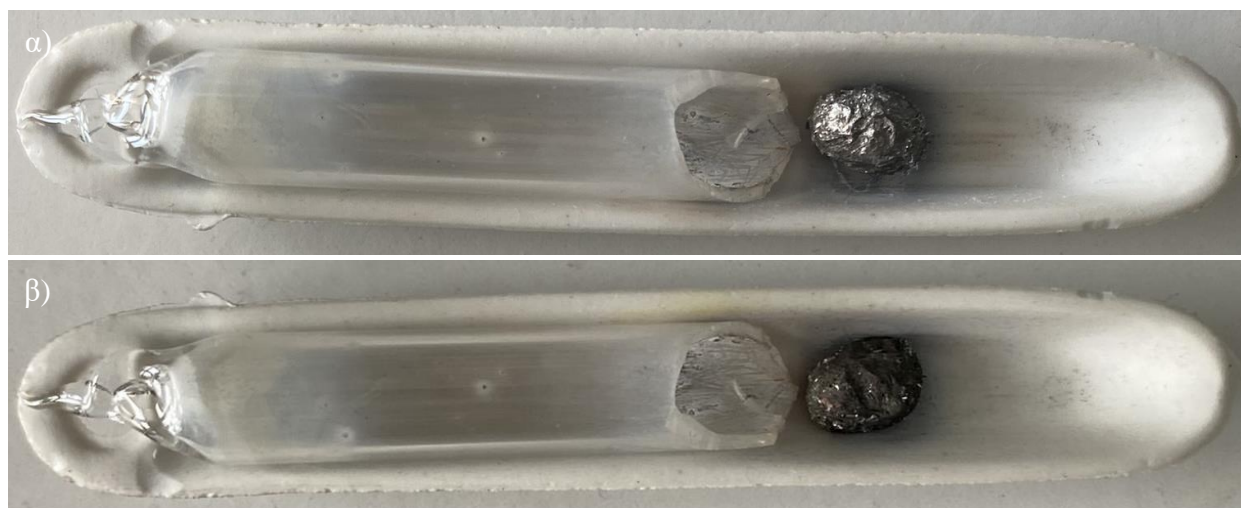
Εικόνα 46 Προσαρμογή καμπυλών για το δείγμα GK1-005

Πράγματι, μέσω της προσαρμογής και ανάλυσης καμπυλών προσδιορίζεται η κορυφή 2D η οποία αναλύεται περαιτέρω σε 2 υποκορυφές, κάτι που υποδηλώνει εναπόθεση πολυστρωματικού οξειδίου του γραφενίου (Εικόνα 46). Ωστόσο, σε σύγκριση με τα αποτελέσματα των παραπάνω δειγμάτων οι κορυφές D και G είναι οξείες και μεγαλύτερης έντασης.

GK1-007

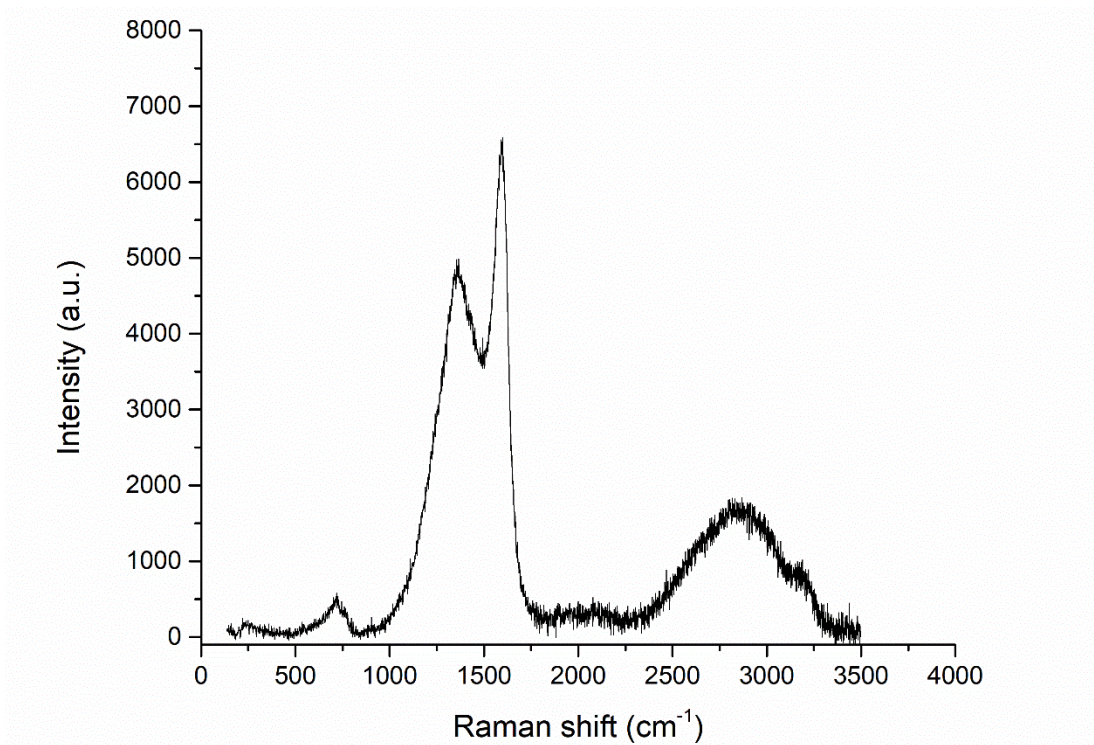
Αντίστοιχα, ο σχεδιασμός του συγκεκριμένου πειράματος έγινε βάσει των αποτελεσμάτων του GK1-006. Το δείγμα είναι ίδιας σύστασης με το GK1-006 με την διαφορά στην αλλαγή της παραμέτρου του χρόνου.

Συγκεκριμένα, το δείγμα GK1-007 είναι κράμα του γαλλίου με 3.5% περιεκτικότητα σε χαλκό και 2% περιεκτικότητα σε άργυρο. Οι πειραματικές παράμετροι που ορίστηκαν είναι 4 ώρες ροή μεθανίου με ταυτόχρονη ροή αργού σε θερμοκρασία 500°C. Μετά το πέρας της πειραματικής διαδικασίας έχει δημιουργηθεί μία σκούρα επιστρώση σε όλη την επιφάνεια του δείγματος (Εικόνα 47).

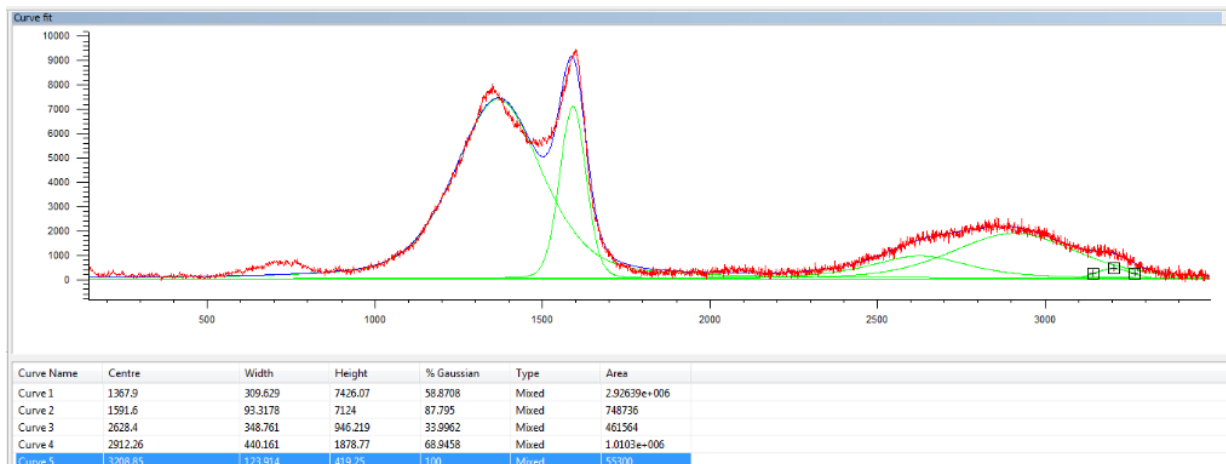


Εικόνα 47 Δείγμα GK1-007 α)πριν και β) μετά την διεξαγωγή του πειράματος

Για το δείγμα GK1-007 προέκυψε το παρακάτω φάσμα (Σχήμα 10). Συγκεκριμένα εμφανίζονται οι κορυφές D και G στα 1367 cm^{-1} και 1591 cm^{-1} αντίστοιχα, που είναι χαρακτηριστικές κορυφές γραφιτικών δομών. Η D κορυφή εμφανίζεται αμβλυμμένη ενώ η G κορυφή, οξεία. Η τελευταία κορυφή πιθανώς είναι η 2D. Εμφανίζεται χαμηλότερης έντασης και αμβλυμμένη και το φάσμα παραπέμπει σε αυτό του οξειδίου του γραφενίου.



Σχήμα 10 Φάσμα Raman GK1-007 για 4h



Εικόνα 48 Προσαρμογή καμπυλών για το δείγμα GK1-007

Μέσω της προσαρμογή και ανάλυσης καμπυλών (Εικόνα 48) προσδιορίζεται η κορυφή 2D σε κυματαριθμό 2912 cm⁻¹. Η κορυφή αυτή αναλύεται σε 3 υποκορυφές. Η ταυτόχρονη ύπαρξη τριών κορυφών, το πλάτος της κορυφής 2D καθώς και η μετατόπισή της σε υψηλότερους κυματαριθμούς, υποδηλώνουν την ανάπτυξη πολυστρωματικού οξειδίου του γραφενίου.

GK1-010

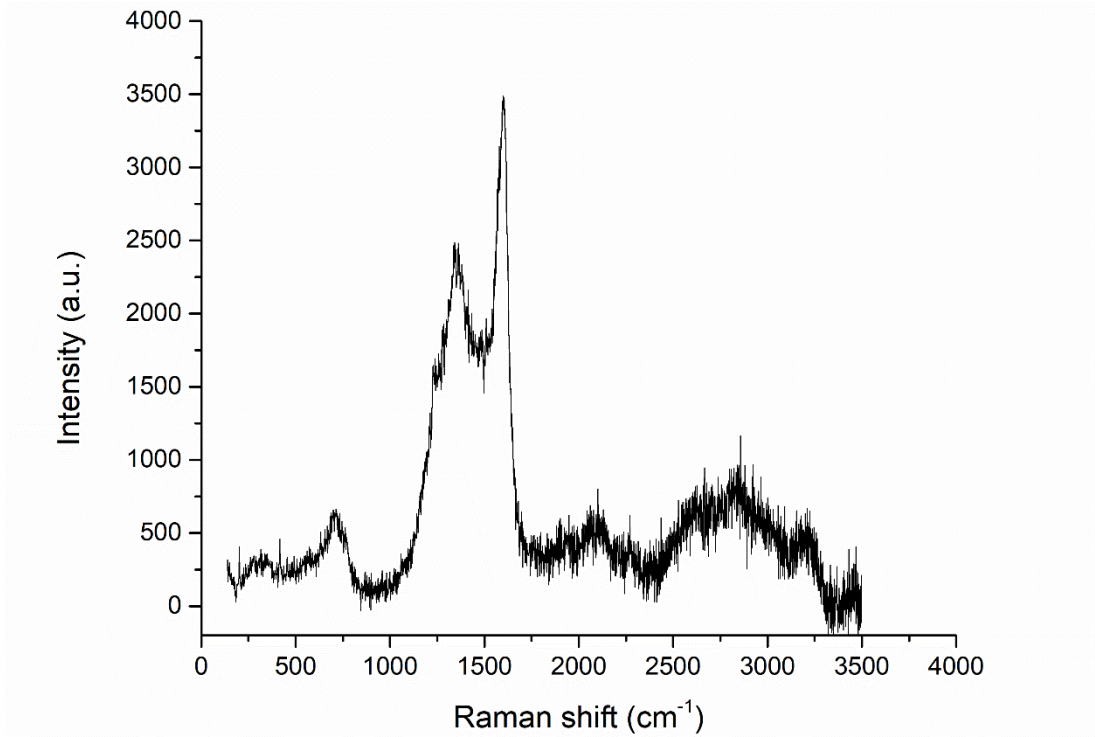
Το επόμενο βήμα ήταν να σχεδιαστεί ένα πείραμα με τις ίδιες παραμέτρους αλλά με διαφορετικής σύστασης υπόστρωμα. Έτσι, ελέγχεται η σχέση της σύστασης του υποστρώματος με τον ρυθμό και τη ποιότητα εναπόθεσης του άνθρακα καθώς και της ύπαρξης γραφιτικών δομών.

Το δείγμα GK1-010 (Εικόνα 49) είναι κράμα του γαλλίου με 4 % περιεκτικότητα σε χαλκό και 2.5 % περιεκτικότητα σε άργυρο. Οι πειραματικές παράμετροι που ορίστηκαν είναι 4 ώρες ροή μεθανίου με ταυτόχρονη ροή αργού σε θερμοκρασία 500°C. Μετά τη διεξαγωγή του πειράματος παρατηρείται μια σκουρόχρωμη στρώση που υποδηλώνει την ανάπτυξη δομών άνθρακα.

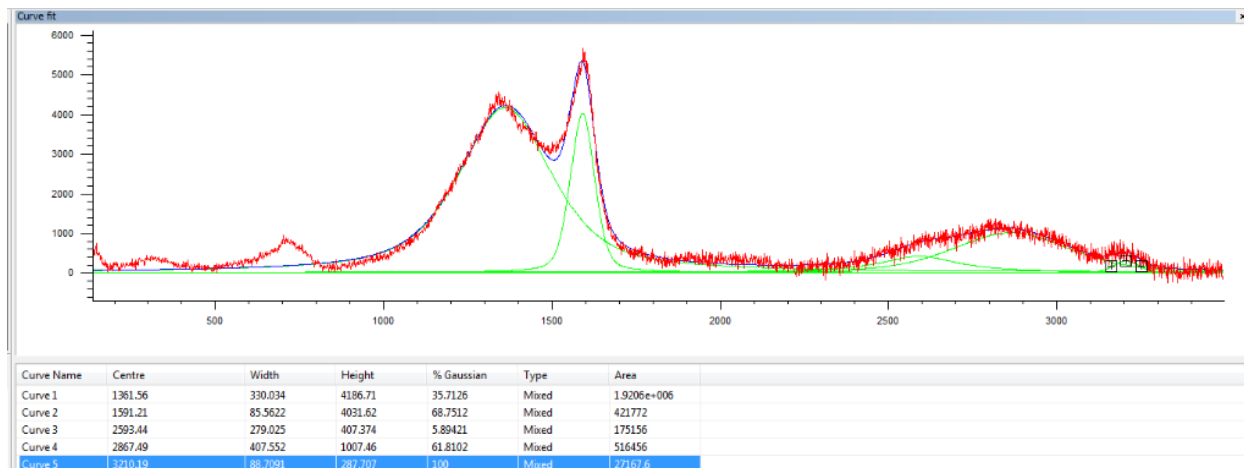


Εικόνα 49 Δείγμα GK1-010 α) πριν και β) μετά την διεξαγωγή του πειράματος

Στις σκουρόχρωμες αλλά και στις ανοιχτόχρωμες περιοχές παρατηρούνται χαρακτηριστικές κορυφές που υποδεικνύουν γραφιτικές δομές. Παρακάτω απεικονίζεται αντιπροσωπευτικό φάσμα Raman του δείγματος (Σχήμα 11). Στις σκουρόχρωμες περιοχές εμφανίζεται αμβλυμμένη και εξασθενημένη η κορυφή D στα 1361 cm^{-1} και οξεία η κορυφή G στα 1591 cm^{-1} . Τέλος, παρατηρείται ασθενώς η κορυφή 2D περίπου στα 2828 cm^{-1} .



Σχήμα 11 Φάσμα Raman GK1-010 για 4h



Εικόνα 50 Προσαρμογή καμπυλών για το δείγμα GK1-010

Πράγματι, μέσω της προσαρμογής και ανάλυσης των καμπυλών (Εικόνα 50) επιβεβαιώνεται η 2D κορυφή. Οι υποκορυφές της 2D και η μετατόπιση των κορυφών υποδηλώνουν σχηματισμό πολυστρωματικού οξειδίου του γραφενίου. Επομένως με τη μικρή αύξηση του χαλκού στο δείγμα δεν παρατηρείται κάποια ιδιαίτερη διαφορά στην ρυθμό εναπόθεσης και στην ποιότητα των δομών που σχηματίστηκαν.

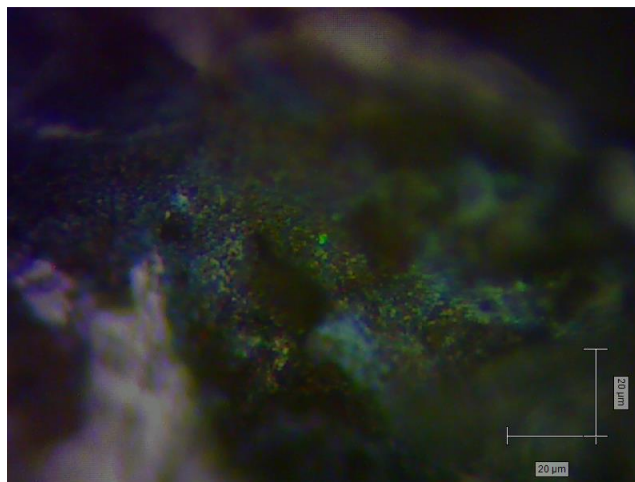
GK1-008

Κατόπιν, κατά την επόμενη διεξαγωγή πειραμάτων πραγματοποιήθηκε αλλαγή του χρόνου εναπόθεσης. Έτσι, ο χρόνος διεξαγωγής του πειράματος μειώθηκε από τις 4 στις 2 ώρες. Η μείωση αυτή επιλέχθηκε λόγω της ένδειξης των υψηλών επιπέδων γραφιτικοποίησης που παρατηρήθηκε στα προηγούμενα πειράματα. Με αυτόν τον τρόπο είναι εφικτό να προσδιοριστεί ποιοτικά ο χρόνος που χρειάζεται έτσι ώστε να αποτεθεί τόση ποσότητα άνθρακα ικανή να οδηγήσει σε κρυσταλλικό πλέγμα γραφενίου. Τα δείγματα που εξετάστηκαν κατά αυτό τον τρόπο ήταν το GK1-008 και GK1-011.

Το δείγμα GK1-008 είναι κράμα του γαλλίου με 3.5% περιεκτικότητα σε χαλκό και 2% περιεκτικότητα σε άργυρο (παρόμοια σύσταση με το GK1-006). Οι πειραματικές παράμετροι που ορίστηκαν είναι 2 ώρες ροή μεθανίου με ταυτόχρονη ροή αργού σε θερμοκρασία 500°C. Έπειτα από την διεξαγωγή του πειράματος παρατηρείται μακροσκοπικά ότι το δείγμα έχει χάσει τη μεταλλική του λάμψη (Εικόνα 51). Συγκεκριμένα στην εικόνα 51β παρατηρείται η στρώση του υλικού που έχει αποτεθεί.

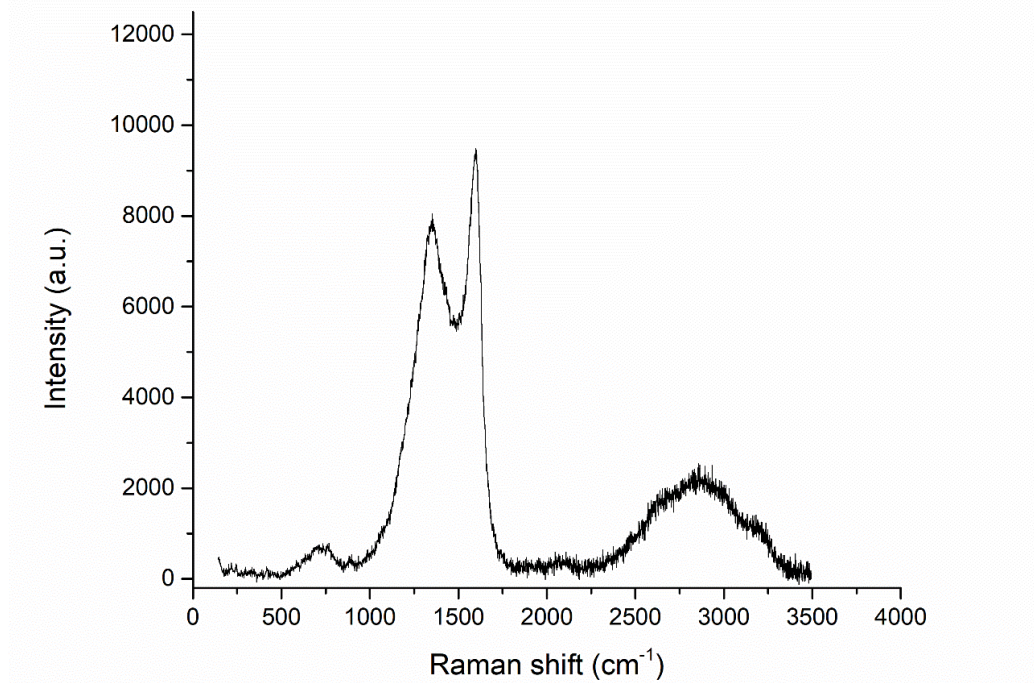


Εικόνα 51 Δείγμα GK1-008 α)πριν και β) μετά την διεξαγωγή του πειράματος

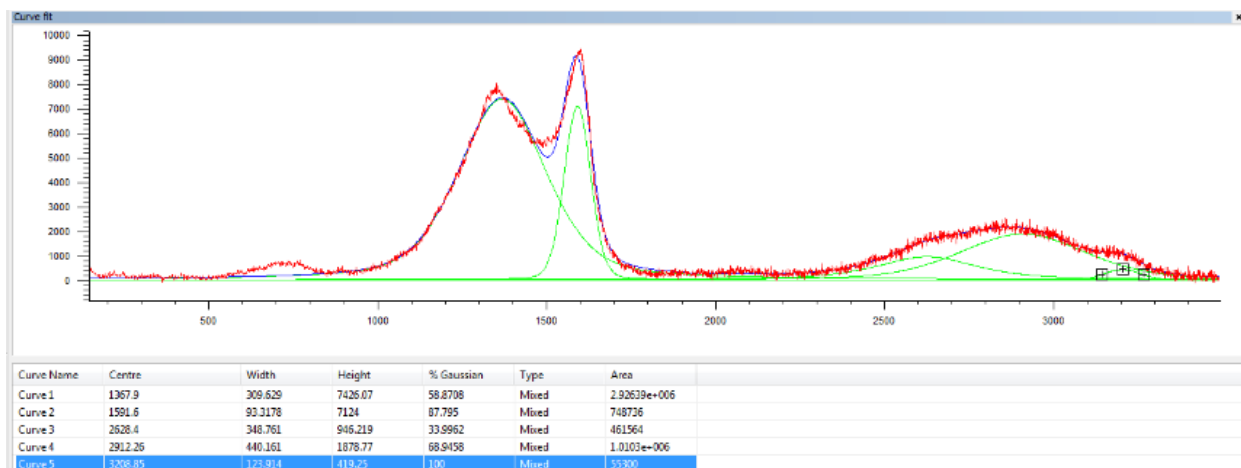


Εικόνα 52 Μικροφωτογραφία δείγματος GK1-008

Όπως και στην παραπάνω μικροφωτογραφία επιβεβαιώνεται ότι έχουν δημιουργηθεί σκουρόχρωμες περιοχές (Εικόνα 52). Παρακάτω παρατίθεται το φάσμα του δείγματος GK1-008 (Σχήμα 12). Πράγματι, διακρίνονται οι κορυφές D και G στα 1367 cm^{-1} και στα 1591 cm^{-1} αντίστοιχα, που υποδεικνύουν την δημιουργία γραφιτικών δομών. Συγκεκριμένα το δείγμα εμφανίζει οξείες κορυφές D και G αλλά χαμηλής έντασης. Τέλος εμφανίζεται μία αρκετά ασθενής κορυφή περίπου στα 2855 cm^{-1} που πιθανώς αντιστοιχεί στην κορυφή 2D.



Σχήμα 12 Φάσμα Raman GK1-008 για 2h

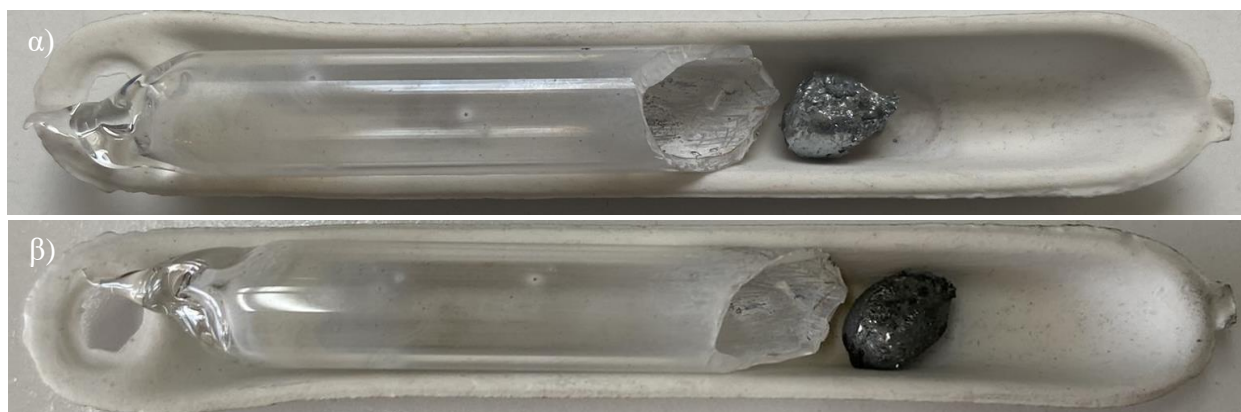


Εικόνα 53 Προσαρμογή καμπυλών για το δείγμα GK1-008

Έπειτα από την προσαρμογή και ανάλυση των καμπυλών προσδιορίστηκε η 2D κορυφή, η οποία αποτελείται από 3 υποκορυφές (Εικόνα 53). Οι υποκορυφές και η μετατόπιση των κορυφών υποδηλώνουν απόθεση πολυστρωματικού οξειδίου του γραφενίου.

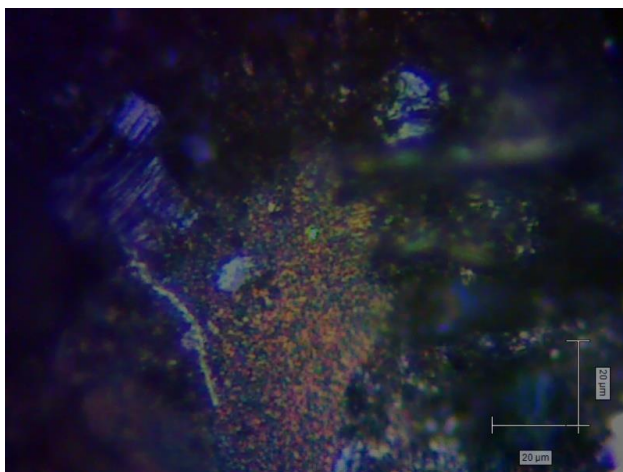
GK1-011

Αντίστοιχα και σε αυτό το πείραμα συνεχίζεται η προσέγγιση της μείωσης του χρόνου εναπόθεσης. Το δείγμα GK1-011 (ίδιο με το GK1-006) είναι κράμα του γαλλίου με 3.5% περιεκτικότητα σε χαλκό και 2% περιεκτικότητα σε άργυρο (Εικόνα 54). Οι πειραματικές παράμετροι που ορίστηκαν είναι 2 ώρες ροή μεθανίου με ταυτόχρονη ροή αργού σε θερμοκρασία 500°C. Μετά τη διεξαγωγή του πειράματος παρατηρείται μια σκουρόχρωμη στρώση ενδεικτική της εναπόθεσης δομών άνθρακα.

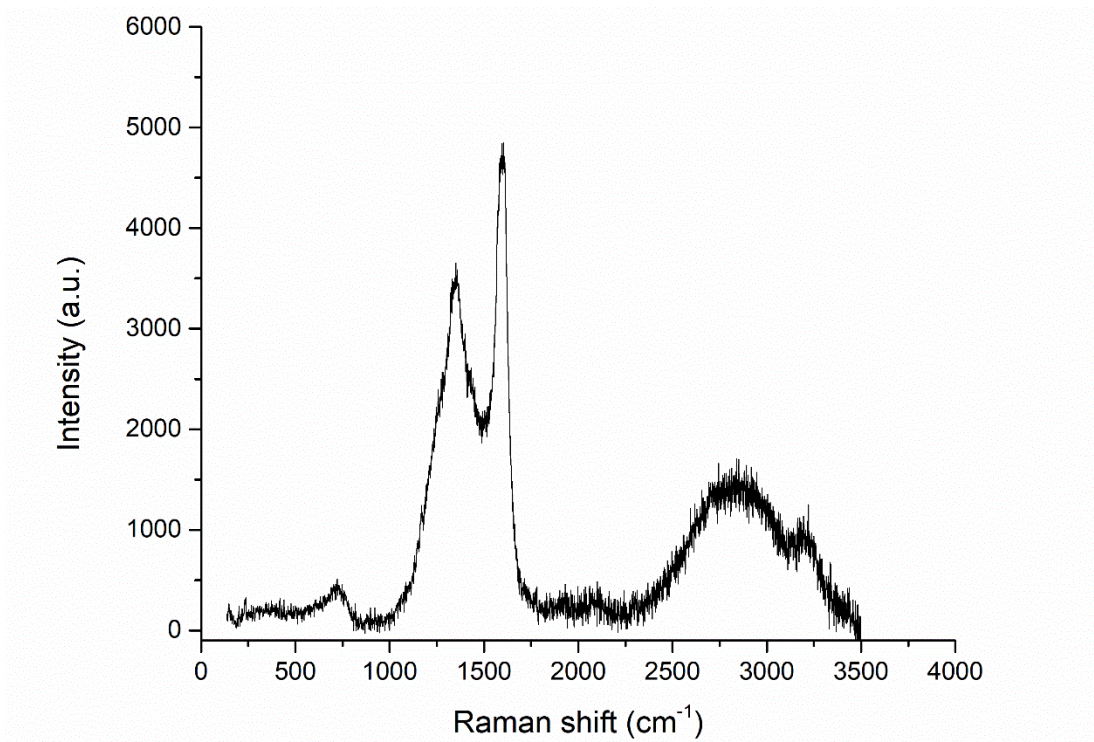


Εικόνα 54 Δείγμα GK1-011 α) πριν και β) μετά την διεξαγωγή του πειράματος

Βάσει της μικροφωτογραφίας το δείγμα έχει σχηματίσει σκουρόχρωμες περιοχές που πιθανώς έχει αποτεθεί υλικό (Εικόνα 55). Το παρακάτω φάσμα είναι αντιπροσωπευτικό των μετρήσεων του δείγματος (Σχήμα 13). Πράγματι στο φάσμα εμφανίζονται οι κορυφές D και G στα 1355 cm^{-1} και 1594 cm^{-1} αντίστοιχα, όπου είναι χαρακτηριστικές κορυφές γραφιτικών δομών. Η D κορυφή εμφανίζεται αμβλυμμένη χαμηλής έντασης ενώ η G κορυφή οξεία χαμηλής έντασης.

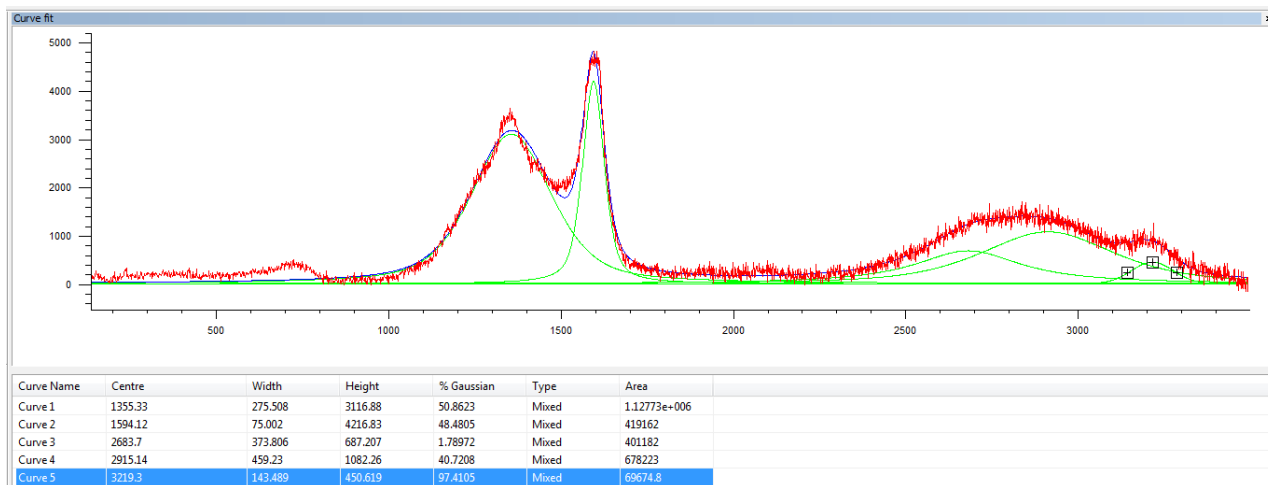


Εικόνα 55 Μικροφωτογραφία δείγματος GK1-011



Σχήμα 13 Φάσμα Raman GK1-011 για 2h

Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα της προσαρμογής καμπυλών για όλες τις κορυφές (Εικόνα 56). Μέσω της προσαρμογής των καμπυλών επιβεβαιώνεται η 2D κορυφή. Η 2D περιγράφεται από 2 υποκορυφές και υποδηλώνουν την εναπόθεση πολυστρωματικού οξειδίου του γραφενίου.



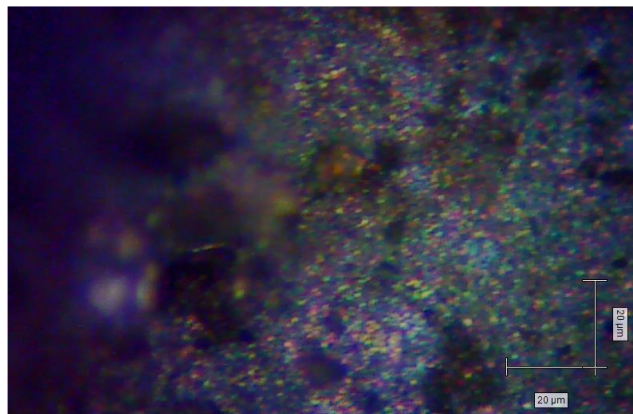
Εικόνα 56 Προσαρμογή καμπυλών για το δείγμα GK1-011

GK1-009

Στην συνέχεια θα εξεταστεί η προσθήκη του σταδίου της ανόπτησης μετά το πέρας της πειραματικής διαδικασίας, ώστε να ελεγχθεί αν η ανόπτηση μπορεί να υποβοηθήσει το σχηματισμό κρυσταλλικού πλέγματος από το αποτιθέμενο υλικό. Το δείγμα GK1-009 είναι κράμα του γαλλίου με 3.5% περιεκτικότητα σε χαλκό και 2% περιεκτικότητα σε άργυρο. Οι παράμετροι παραμένουν ως έχουν, δηλαδή 2 ώρες ροή μεθανίου στους 500°C. Όμως, μόλις σταμάτησε η ροή του μεθανίου πραγματοποιήθηκε ανόπτηση στους 600°C για 1 ώρα. Ύστερα από την διεξαγωγή του πειράματος παρατηρείται μακροσκοπικά ότι το δείγμα έχει χάσει τη μεταλλική του λάμψη (Εικόνα 5). Συγκεκριμένα στην εικόνα 57β παρατηρείται η στρώση του υλικού που έχει αποθεθεί.

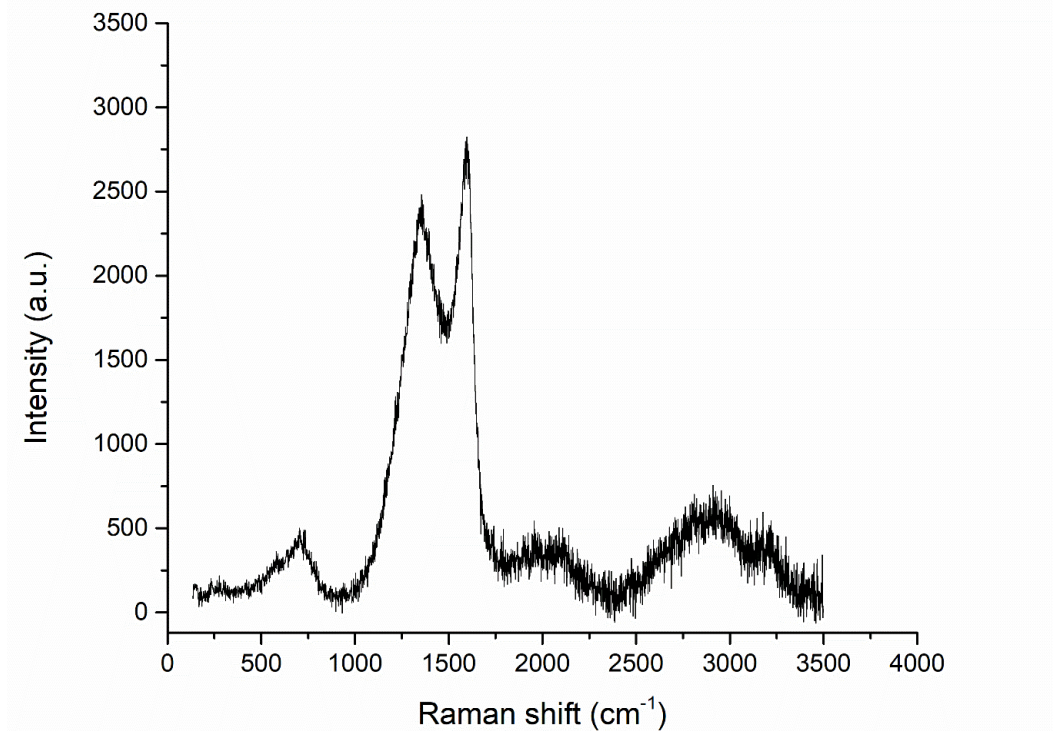


Εικόνα 57 Δείγμα GK1-009 α)πριν και β) μετά την διεξαγωγή του πειράματος



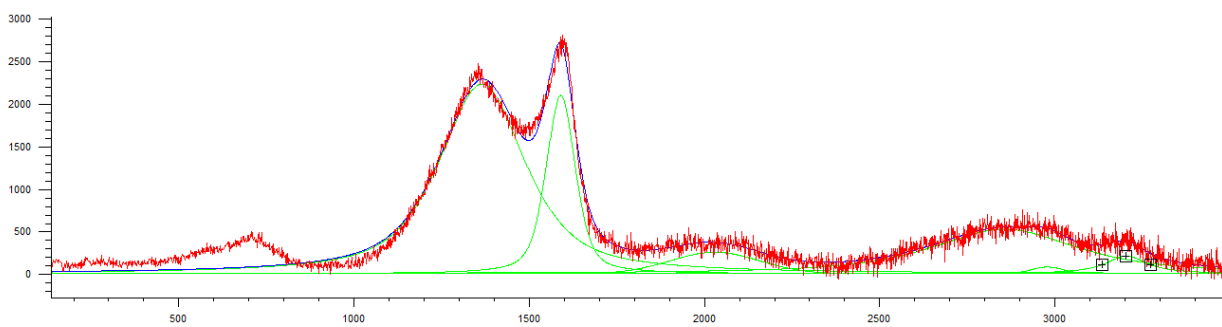
Εικόνα 58 Μικροφωτογραφία δείγματος GK1-009

Στην μικροφωτογραφία παρατηρείται ότι έχουν δημιουργηθεί καφέ απόχρωσης περιοχές (Εικόνα 58). Για αυτές τις περιοχές παρατίθεται αντιπροσωπευτικό φάσμα (Σχήμα 14).



Σχήμα 14 Φάσμα Raman GK1-009 για 2h

Διακρίνονται οι κορυφές D και G στα 1365 cm^{-1} και στα 1590 cm^{-1} αντίστοιχα, που υποδεικνύουν τη δημιουργία γραφιτικών δομών. Συγκεκριμένα το δείγμα εμφανίζει οξείες κορυφές D και G. Τέλος, εμφανίζεται μία ασθενής κορυφή περίπου στα 2855 cm^{-1} και αντιστοιχεί στην κορυφή 2D. Πράγματι, μέσω της προσαρμογής και ανάλυσης καμπυλών προσδιορίζεται η κορυφή 2D σε κυματριθμό 2858.82 cm^{-1} (Εικόνα 59). Οι υποκορυφές της 2D καθώς και η μετατόπισή της υποδηλώνουν απόθεση πολυστρωματικού οξειδίου του γραφενίου.



Curve Name	Centre	Width	Height	% Gaussian	Type	Area
Curve 1	1365.21	292.015	2245.17	30.1503	Mixed	929762
Curve 2	1590.28	99.2857	2111.79	53.2384	Mixed	272831
Curve 3	2031	300.388	253.655	100	Mixed	81107.2
Curve 4	2858.82	495.963	527.154	21.1171	Mixed	382729
Curve 5	2981.7	106.42	79.2777	100	Mixed	8980.6
Curve 6	3207.76	139.873	211.811	0	Mixed	46537.6

Εικόνα 59 Προσαρμογή καμπυλών για το δείγμα GK1-009

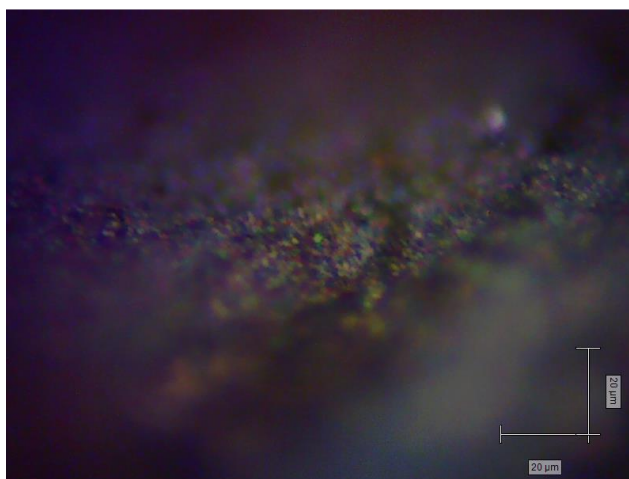
GK1-012

Για το δείγμα GK1-012 άλλαξαν οι πειραματικές παράμετροι. Βάσει των προηγούμενων αποτελεσμάτων υποτέθηκε ότι στο δείγμα GK1-009 είχε ξεκινήσει ο σχηματισμός του κρυσταλλικού πλέγματος, εξ 'ου και οι οξείες κορυφές D και G του σχήματος 14, αλλά δεν ήταν αρκετός ο χρόνος του πειράματος ώστε να αποθεθεί αρκετό υλικό. Επομένως στο επόμενο δείγμα, το GK1-012 αυξήθηκε ο χρόνος διεξαγωγής πειράματος από τις 2 στις 4 ώρες, ενώ η θερμοκρασία παρέμεινε σταθερή στους 500°C. Αντίστοιχα, όταν ολοκληρώθηκε το πείραμα και σταμάτησε η ροή του μεθανίου, πραγματοποιήθηκε απόπτηση στους 600°C για 1 ώρα. Οπτικά φαίνεται πως μετά το πέρας της συνολικής πειραματικής διαδικασίας το δείγμα έχει χάσει όλη την μεταλλική του λάμψη (Εικόνα 60). Επίσης παρατηρείται πως έχει αποθεθεί ένα παχύ στρώμα υλικού, σχετικά ομοιόμορφα σε όλη την επιφάνεια.



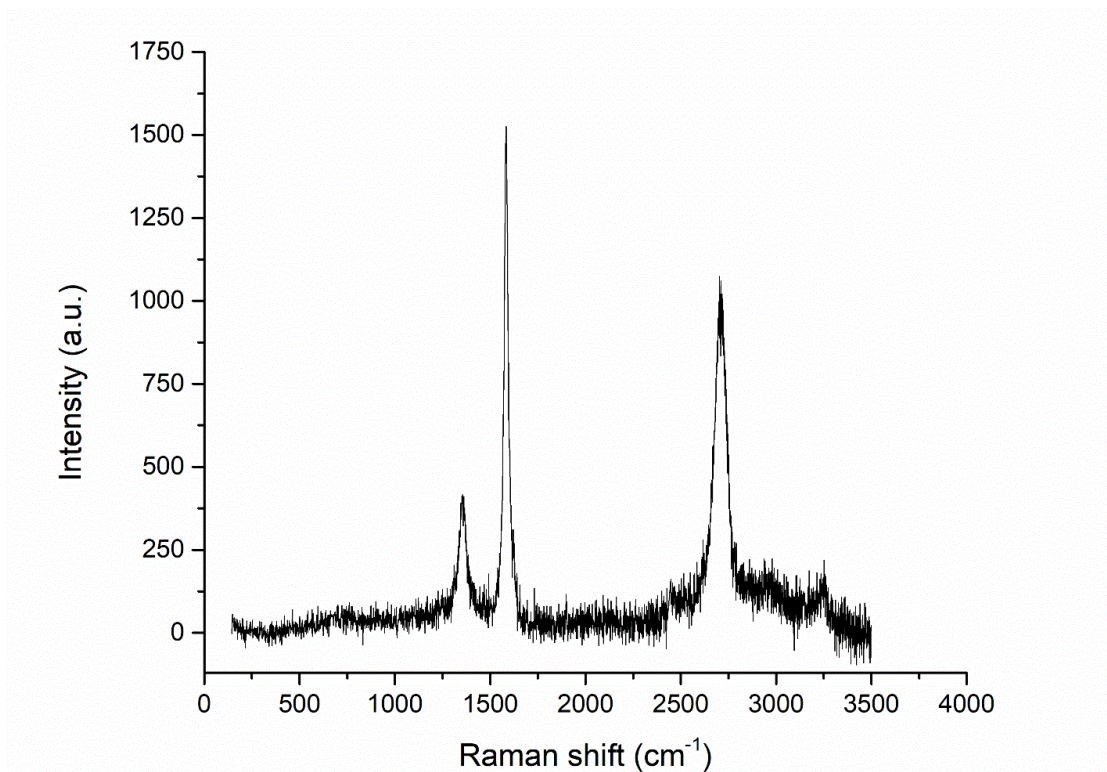
Εικόνα 60 Δείγμα GK1-012 α)πριν και β) μετά την διεξαγωγή του πειράματος

Βάσει της φωτογραφίας του οπτικού μικροσκοπίου το δείγμα έχει σχηματίσει περιοχές καφέ απόχρωσης όπου πιθανώς έχει αποθεθεί υλικό (Εικόνα 61).



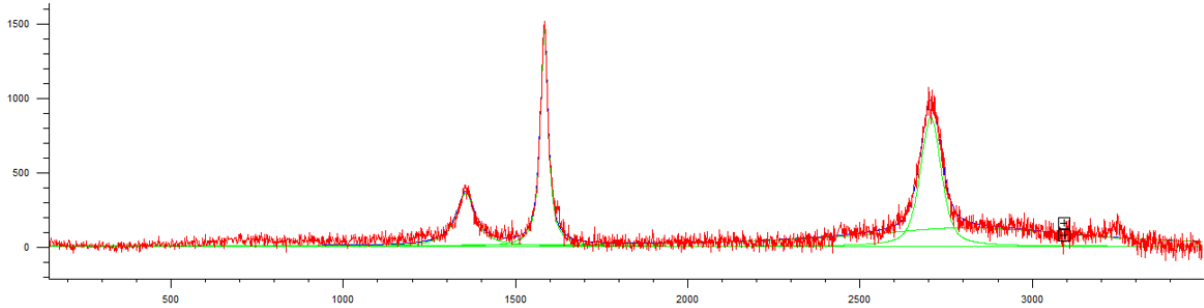
Εικόνα 61 Μικροφωτογραφία δείγματος GK1-012

Όμως, το πιο σημαντικό αποτέλεσμα παρουσιάζεται στο Σχήμα 15. Σε αυτό, στο φάσμα Raman του δείγματος, που αντιστοιχεί σε αντιπροσωπευτική μέτρηση στο κέντρο του δείγματος GK1-012 εμφανίζονται οξείες και οι 3 χαρακτηριστικές κορυφές του γραφενίου. Πιο συγκεκριμένα, η κορυφή D εμφανίζεται στα 1355 cm^{-1} , η G στα 1583 cm^{-1} και η 2D στα 2708 cm^{-1} .



Σχήμα 15 Φάσμα Raman GK1-012 για 4h στο κέντρο του δείγματος

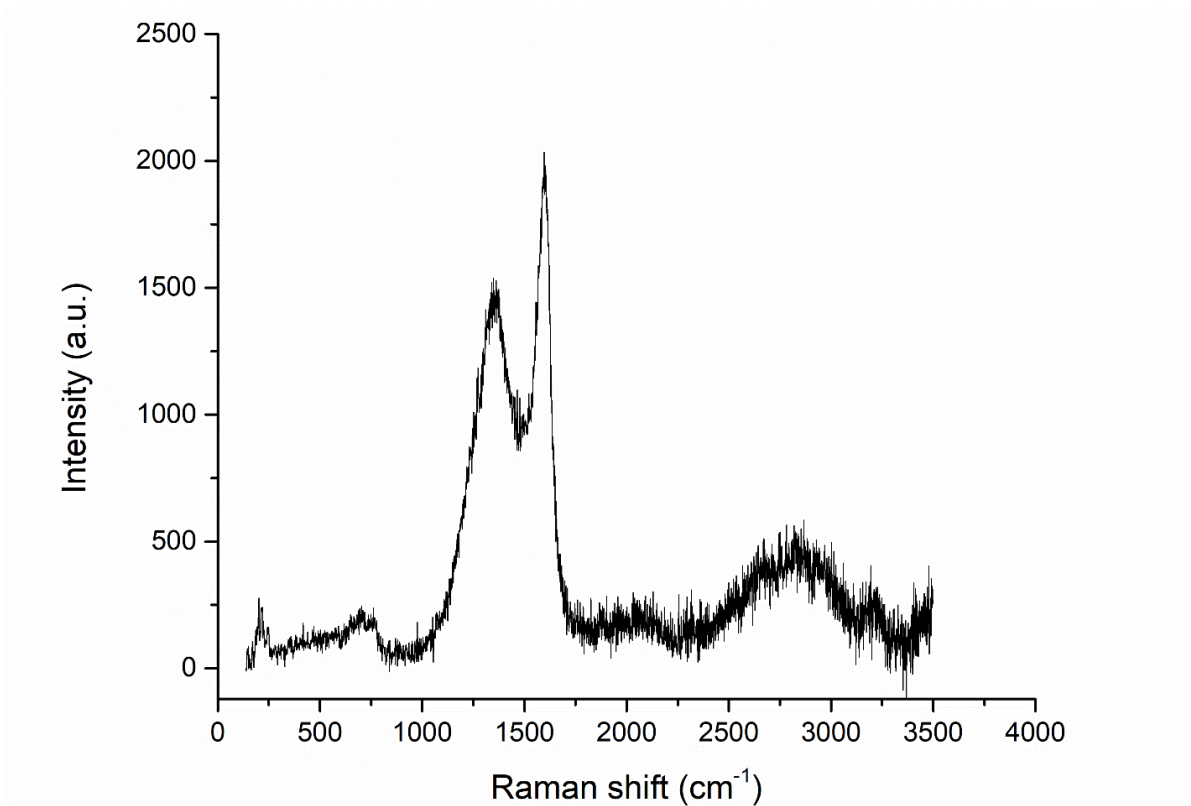
Μέσω της προσαρμογής και ανάλυσης των καμπυλών που φαίνονται στο φάσμα Raman υπολογίζονται οι λόγοι των εντάσεων των κορυφών I_{2D}/I_G και I_D/I_G (Εικόνα 62). Με τον λόγο I_{2D}/I_G είναι εφικτό να προσδιοριστεί ο αριθμός στοιβάδων. Ο λόγος I_D/I_G βοηθά στην εκτίμηση των ατελειών, όπου ένας υψηλότερος λόγος υποδεικνύει περισσότερες ατέλειες στο γραφένιο. Οι λόγοι εντάσεων των κορυφών υπολογίζονται ως $I_{2D}/I_G = 0,59$ και $I_D/I_G = 0,24$. Αυτό υποδεικνύει την απόθεση πολυστρωματικού γραφενίου και πιθανώς δι-στρωματικού γραφενίου με λίγες ατέλειες στο κρυσταλλικό πλέγμα του υλικού.



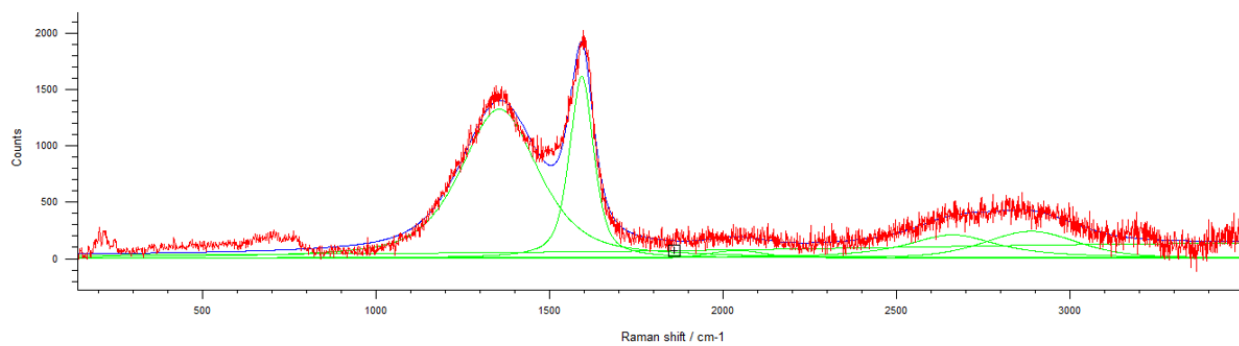
Curve Name	Centre	Width	Height	% Gaussian	Type	Area
Curve 1	1355.06	67.2484	357.589	0	Mixed	37773.5
Curve 2	1583.76	26.035	1475.06	0	Mixed	60323.3
Curve 3	2818.66	787.601	125.725	0	Mixed	155542
Curve 4	2708.31	71.3886	871.721	50.8599	Mixed	81726.5
Curve 5	3095.91	0.42637	154.587	100	Mixed	70.1604

Εικόνα 62 Προσαρμογή καμπυλών για το δείγμα GK1-012 στο κέντρο του δείγματος

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στα περιθώρια του δείγματος (Σχήμα 16). Στο παρακάτω φάσμα εμφανίζονται οι κορυφές D και G στα 1356 cm^{-1} και 1593 cm^{-1} αντίστοιχα,. Γενικότερα οι κορυφές εμφανίζονται αμβλυμμένες σε σχέση με το προηγούμενο φάσμα του Σχήματος 15. Αυτή η διαφορά μπορεί να οφείλεται στο ότι η μορφολογία των περιθωρίων του δείγματος με τις μη-επίπεδες επιφάνειες, συμβάλλει στην καταστροφή του κρυσταλλικού πλέγματος γραφενίου που παρατηρείται στο κέντρο του δείγματος. Γι' αυτό και τα συγκεκριμένα φάσματα παραπέμπουν σε οξείδιο του γραφενίου.



Σχήμα 16 Φάσμα Raman GK1-012 για 4h στα περιθώρια του δείγματος



Curve Name	Centre	Width	Height	% Gaussian	Type	Area
Curve 1	1356.01	265.799	1328.65	41.2379	Mixed	480995
Curve 2	1593.62	82.6451	1622.15	43.6167	Mixed	180978
Curve 3	2042.87	185.359	66.3805	77.4803	Mixed	14500.4
Curve 4	2664.82	313.896	206.373	8.38028	Mixed	99007.1
Curve 5	2891.69	313.895	237.691	62.211	Mixed	93695.5
Curve 6	3539.72	3358.14	130.519	0	Mixed	688482

Εικόνα 63 Προσαρμογή καμπυλών για το δείγμα GK1-012 στα περιθώρια του δείγματος

Κεφάλαιο 4. Συμπεράσματα

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εξετάστηκε η διεργασία της χημικής εναπόθεσης ατμών σε υγρά υποστρώματα για την παραγωγή γραφενίου χαμηλής θερμοκρασίας, σε σχέση με τη θερμοκρασία παραγωγής του γραφενίου (1000°C) που παράγεται σε βιομηχανική κλίμακα. Για τη δημιουργία κραμάτων, κατάλληλων για την προτεινόμενη διεργασία, χρησιμοποιήθηκε το γάλλιο ως μέταλλο χαμηλού σημείου τήξης, ώστε το κράμα να είναι υγρό κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης και τα μέταλλα νικέλιο, χαλκός και άργυρος ως ενεργοί καταλύτες στην ανάπτυξη γραφενειακών – γραφιτικών δομών. Η θερμοκρασία που πραγματοποιήθηκε η εναπόθεση ήταν κυρίως οι 500°C ενώ ο χρόνος της εναπόθεσης ποίκιλλε μεταξύ 1 – 4 ωρών. Ως αντιδρών χρησιμοποιήθηκε το μεθάνιο μέσα σε αέριο μείγμα που απαρτιζόταν από αργό-μεθάνιο. Τέλος, εξετάστηκε και το στάδιο της θερμικής ανόπτησης μετά το πέρας της χημικής εναπόθεσης για να διερευνηθεί αν βελτιώνει τα αποτελέσματα.

Τα πειραματικά αποτελέσματα απέδειξαν ότι είναι εφικτή η ανάπτυξη πολυστρωματικού οξειδίου του γραφενίου και κυρίως διστρωματικού γραφενίου, για πρώτη φορά σε πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία από αυτή που χρησιμοποιείται σε βιομηχανική κλίμακα και σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Είναι γεγονός ότι λόγω της απουσίας κενού κατά την πειραματική διαδικασία υπάρχουν πιθανότητες για δημιουργία άλλων γραφιτικών δομών όπως οξειδία ή ακόμα και άμορφος άνθρακας. Ωστόσο, μέσω της βελτιστοποίησης των συνθηκών και των παραμέτρων αναπτύχθηκε γραφένιο σε θερμοκρασία μόλις 500°C και σε συνδυασμό με ένα στάδιο θερμικής ανόπτησης στους 600°C . Το στάδιο της ανόπτησης αποδείχθηκε πως είχε καταλυτικό ρόλο κυρίως σε ότι αφορά τη διάταξη των εναποτιθέμενων ατόμων άνθρακα στο κρυσταλλικό πλέγμα του γραφενίου. Η βέλτιστη καταλυτική δράση παρατηρήθηκε στο κράμα Ga-Cu-Ag (91 at% Ga, 6 at% Cu, 3 at% Ag) για 4 ώρες χημικής εναπόθεσης υπό ροή μεθανίου σε θερμοκρασία 500°C και στη συνέχεια, 1 ώρα ανόπτηση υπό ταυτόχρονη ροή αργού στους 600°C . Η ερμηνεία των φασμάτων Raman του συγκεκριμένου δείγματος (GK1-012) έδειξε την εναπόθεση διστρωματικού γραφενίου. Αναλυτικότερα, το φάσμα Raman εμφανίζει οξεία την 2D κορυφή και μάλιστα σε κυματαριθμό $\sim 2708\text{ cm}^{-1}$, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα δείγματα που εξετάστηκαν. Επιπλέον, εξέχουσας σημασίας είναι η τιμή του λόγου των εντάσεων, I_D/I_G , που υπολογίζεται από την ανάλυση του φάσματος Raman $0.24 < 1$, κάτι που ανάπτυξη γραφενίου υψηλής ποιότητας με μειωμένες ατέλειες στο κρυσταλλικό του πλέγμα.

Οι θερμοκρασίες που διεξήχθησαν τα πειράματα ήταν αρκετά χαμηλότερες σε σχέση με αυτές που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανικές παραγωγή γραφενειακών – γραφιτικών δομών αλλά και με αρκετές επιστημονικές εργασίες της διεθνούς βιβλιογραφίας. Η μείωση της θερμοκρασίας εναπόθεσης αλλά και η αυξημένη καταλυτική δράση οφείλεται στη σύσταση των κραμάτων που χρησιμοποιήθηκαν. Σημαντικός παράγοντας είναι η διασπορά των ενεργών κέντρων των καταλυτικών μετάλλων που δημιουργούνται κατά την χημική εναπόθεση μέσα στον όγκο του υγρού κράματος. Με τον τρόπο σύνθεσης που προτείνεται στην παρούσα διπλωματική, είναι πιθανή η παραγωγή γραφενίου χαμηλού κόστους, υψηλής ποιότητας και χωρίς ελαττώματα.

Επίσης, είναι πιθανώς εφικτή η απομάκρυνση του γραφενίου από την επιφάνεια του υγρού κράματος με απώτερο σκοπό να μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί ο καταλύτης. Με την στερεοποίηση του κράματος σε χαμηλότερη θερμοκρασία από το σημείο τήξης σε συνδυασμό με την μέθοδο Scotch tape είναι πιθανώς εφικτή η απόσπαση του γραφενίου. Λαμβάνοντας υπόψη την ανακύκλωση του καταλύτη και την μείωση της θερμοκρασίας εναπόθεσης ο προτεινόμενος τρόπος σύνθεσης είναι φιλικός προς το περιβάλλον και χαμηλού κόστους. Η απλότητα στη διαχείριση των υγρών κραμάτων έχει δημιουργήσει αρκετό ενδιαφέρον στην ερευνητική κοινότητα και μελλοντικά μπορεί να βρεθούν τρόποι έτσι ώστε να αξιοποιηθούν σε βιομηχανικό επίπεδο. Ωστόσο, στα πλαίσια της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας, δεν εξετάστηκε τρόπος απόσπασης του στρώματος γραφενίου από την επιφάνεια του υγρού κράματος.

Ως μελλοντικές ενέργειες είναι εφικτή η βελτιστοποίηση των παραμέτρων και σταδίων του πειράματος. Αρχικά πρέπει να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα του πειράματος του δείγματος GK1-012. Στη συνέχεια πρέπει να εξεταστεί το ενδεχόμενο της σύνθεσης των κραμάτων σε αδρανή ατμόσφαιρα χωρίς παρουσία οξυγόνου, καθώς και η πραγματοποίηση της χημικής εναπόθεσης ατμών σε χαμηλή πίεση και αδρανή ατμόσφαιρα. Δεδομένου ότι το μίγμα αερίων ήταν μεθάνιο και αργό, θα μπορούσε να εξεταστεί κατά πόσο επηρεάζεται ο ρυθμός και η ποιότητα εναπόθεσης με τη χρήση υδρογόνου. Τέλος, πρέπει να εξετασθούν διαφορετικά κράματα του γαλλίου με άλλα καταλυτικά μέταλλα (παλλάδιο, πλατίνα) καθώς επίσης, και να βρεθεί τρόπος πραγματοποίησης ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) ώστε να εξεταστεί το κρυσταλλικό πλέγμα του αναπτυγμένου υλικού σε ατομικό επίπεδο.

Βιβλιογραφία

- [1] W. Frohs and H. Jäger, “The Element Carbon*,” in *Industrial Carbon and Graphite Materials, Volume I*, 2021, pp. 21–31. doi: <https://doi.org/10.1002/9783527674046.ch2>.
- [2] Κ. Κορδάτος, “Αλλοτροπικές μορφές Άνθρακα,” Αθήνα, Ελλάδα, 2014.
- [3] Κ. Κορδάτος, “Τεχνολογία Προηγμένων Κεραμικών Υλικών,” Αθήνα, Ελλάδα, 2017.
- [4] Β. Μ. Μουσελίμης and Α. Β. Μπουρλίνο, “Φυσικοχημεία του άνθρακα,” Ιωάννινα, Ελλάδα, 2018.
- [5] A. R. Oganov, R. J. Hemley, R. M. Hazen, and A. P. Jones, “Structure, Bonding, and Mineralogy of Carbon at Extreme Conditions,” *Rev Mineral Geochem*, vol. 75, no. 1, pp. 47–77, Jan. 2013, doi: 10.2138/rmg.2013.75.3.
- [6] P. Delhaes, *Carbon Science and Technology: From Energy to Materials*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2012. doi: 10.1002/9781118569290.
- [7] K. S. Novoselov, V. I. Fal’Ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, and K. Kim, “A roadmap for graphene,” *Nature*, vol. 490, no. 7419, pp. 192–200, Oct. 11, 2012. doi: 10.1038/nature11458.
- [8] K. S. Novoselov *et al.*, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,” Kluwer, 2000. [Online]. Available: www.arXiv.org/quant-ph/
- [9] A. K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene,” *Nat Mater*, vol. 6, no. 3, pp. 183–191, 2007, doi: 10.1038/nmat1849.
- [10] L. D. Landau, “On the theory of phase transitions. II.,” *Phys. Z. Sowjet.*, vol. 11, pp. 26–35, 1937, [Online]. Available: <http://cds.cern.ch/record/480041>
- [11] R. Peierls, “Quelques propriétés typiques des corps solides,” *Annales de l’institut Henri Poincaré*, vol. 5, no. 3, pp. 177–222, 1935, [Online]. Available: http://www.numdam.org/item/AIHP_1935__5_3_177_0/
- [12] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics, Part 1*, vol. 5. in Course of Theoretical Physics, vol. 5. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1980.
- [13] N. D. Mermin and H. Wagner, “Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models,” *Phys Rev Lett*, vol. 17, no. 22, pp. 1133–1136, Nov. 1966, doi: 10.1103/PhysRevLett.17.1133.
- [14] 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.

- [15] Venables J A, Spiller G D T, and Hanbucken M, "Nucleation and growth of thin films," *Reports on Progress in Physics*, vol. 47, no. 4, p. 399, 1984, doi: 10.1088/0034-4885/47/4/002.
- [16] J. W. Evans, P. A. Thiel, and M. C. Bartelt, "Morphological evolution during epitaxial thin film growth: Formation of 2D islands and 3D mounds," *Surface Science Reports*, vol. 61, no. 1–2, pp. 1–128, Apr. 2006. doi: 10.1016/j.surfrep.2005.08.004.
- [17] Z. Zhen and H. Zhu, "Structure and properties of graphene," in *Graphene: Fabrication, Characterizations, Properties and Applications*, Elsevier, 2017, pp. 1–12. doi: 10.1016/B978-0-12-812651-6.00001-X.
- [18] D.-E. Jiang and Z. Chen, *Graphene Chemistry: Theoretical Perspectives*. 2013. doi: 10.1002/9781118691281.
- [19] S. Eigler and A. Hirsch, "Chemistry with graphene and graphene oxide - Challenges for synthetic chemists," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 53, no. 30. Wiley-VCH Verlag, pp. 7720–7738, Jul. 21, 2014. doi: 10.1002/anie.201402780.
- [20] B. C. Brodie, "On the Atomic Weight of Graphite," 1859. [Online]. Available: <https://about.jstor.org/terms>
- [21] C. Galande *et al.*, "Science and engineering of graphene oxide," *Particle and Particle Systems Characterization*, vol. 31, no. 6. Wiley-VCH Verlag, pp. 619–638, 2014. doi: 10.1002/ppsc.201300232.
- [22] T. Szabó *et al.*, "Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides," *Chemistry of Materials*, vol. 18, no. 11, pp. 2740–2749, May 2006, doi: 10.1021/cm060258+.
- [23] A. Lerf, H. He, M. Forster, and J. Klinowski, "Structure of Graphite Oxide Revisited," *J Phys Chem B*, vol. 102, no. 23, pp. 4477–4482, Jun. 1998, doi: 10.1021/jp9731821.
- [24] K. Spyrou and P. Rudolf, "An Introduction to Graphene," in *Functionalization of Graphene*, 2014, pp. 1–20. doi: <https://doi.org/10.1002/9783527672790.ch1>.
- [25] L. Staudenmaier, "Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure," *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, vol. 31, no. 2, pp. 1481–1487, 1898, doi: 10.1002/cber.18980310237.
- [26] W. S. Jr. Hummers and R. E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide," *J Am Chem Soc*, vol. 80, no. 6, p. 1339, Mar. 1958, doi: 10.1021/ja01539a017.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] K. W. Urban, “The challenges of graphene,” *Nat Mater*, vol. 10, no. 3, pp. 165–166, 2011, doi: 10.1038/nmat2964.
- [30] 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,” *J Nanotechnol*, 2010, doi: 10.1155/2010/868492.
- [31] Z. Z. Alisultanov, L. S. Paixão, and M. S. Reis, “Oscillating magnetocaloric effect of a multilayer graphene,” *Appl Phys Lett*, vol. 105, no. 23, Dec. 2014, doi: 10.1063/1.4903833.
- [32] V. P. Gusynin, V. A. Miransky, S. G. Sharapov, and I. A. Shovkovy, “Edge states, mass and spin gaps, and quantum Hall effect in graphene,” *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 77, no. 20, May 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.77.205409.
- [33] 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.
- [34] K. S. Novoselov *et al.*, “Electronic properties of graphene,” in *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, Nov. 2007, pp. 4106–4111. doi: 10.1002/pssb.200776208.
- [35] G. W. Flynn, “Perspective: The dawning of the age of graphene,” *J Chem Phys*, vol. 135, no. 5, p. 050901, Aug. 2011, doi: 10.1063/1.3615063.
- [36] 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.
- [37] A. A. Balandin *et al.*, “Superior thermal conductivity of single-layer graphene,” *Nano Lett*, vol. 8, no. 3, pp. 902–907, Mar. 2008, doi: 10.1021/nl0731872.
- [38] Z. Yan, D. L. Nika, and A. A. Balandin, “Thermal properties of graphene and few-layer graphene: Applications in electronics,” *IET Circuits, Devices and Systems*, vol. 9, no. 1, pp. 4–12, Jan. 2015, doi: 10.1049/iet-cds.2014.0093.
- [39] D. G. Papageorgiou, I. A. Kinloch, and R. J. Young, “Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites,” *Progress in Materials Science*, vol. 90. Elsevier Ltd, pp. 75–127, Oct. 01, 2017. doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.07.004.

- [40] V. Kumar, “Linear and Nonlinear Optical Properties of Graphene: A Review,” *Journal of Electronic Materials*, vol. 50, no. 7. Springer, pp. 3773–3799, Jul. 01, 2021. doi: 10.1007/s11664-021-08904-w.
- [41] 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.
- [42] A. Zandiatashbar *et al.*, “Effect of defects on the intrinsic strength and stiffness of graphene,” *Nat Commun*, vol. 5, Jan. 2014, doi: 10.1038/ncomms4186.
- [43] 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.
- [44] 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.
- [45] P. Avouris and C. Dimitrakopoulos, “Graphene: synthesis and applications,” *Materials Today*, vol. 15, no. 3, pp. 86–97, 2012, doi: [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(12\)70044-5](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(12)70044-5).
- [46] R. S. Edwards and K. S. Coleman, “Graphene synthesis: Relationship to applications,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 1, pp. 38–51, Jan. 2013, doi: 10.1039/c2nr32629a.
- [47] A. Gutiérrez-Cruz, A. R. Ruiz-Hernández, J. F. Vega-Clemente, D. G. Luna-Gazcón, and J. Campos-Delgado, “A review of top-down and bottom-up synthesis methods for the production of graphene, graphene oxide and reduced graphene oxide,” *Journal of Materials Science*, vol. 57, no. 31. Springer, pp. 14543–14578, Aug. 01, 2022. doi: 10.1007/s10853-022-07514-z.
- [48] Z. Zhang, A. Fraser, S. Ye, G. Merle, and J. Barralet, “Top-down bottom-up graphene synthesis,” *Nano Futures*, vol. 3, no. 4, Oct. 2019, doi: 10.1088/2399-1984/ab4eff.
- [49] J. M. Tour, “Top-down versus bottom-up fabrication of graphene-based electronics,” *Chemistry of Materials*, vol. 26, no. 1. pp. 163–171, Jan. 14, 2014. doi: 10.1021/cm402179h.
- [50] T. Polichetti, M. L. Miglietta, and G. Francia, “Overview on graphene: Properties, fabrication and applications,” *Chim Oggi*, vol. 28, pp. 6–9, Nov. 2010.
- [51] 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.

- [52] J. Chen, M. Duan, and G. Chen, “Continuous mechanical exfoliation of graphene sheets via three-roll mill,” *J Mater Chem*, vol. 22, no. 37, pp. 19625–19628, Oct. 2012, doi: 10.1039/c2jm33740a.
- [53] Y. Xu, H. Cao, Y. Xue, B. Li, and W. Cai, “Liquid-phase exfoliation of graphene: An overview on exfoliation media, techniques, and challenges,” *Nanomaterials*, vol. 8, no. 11. MDPI AG, Nov. 09, 2018. doi: 10.3390/nano8110942.
- [54] X. Chen, J. F. Dobson, and C. L. Raston, “Vortex fluidic exfoliation of graphite and boron nitride,” *Chemical Communications*, vol. 48, no. 31, pp. 3703–3705, Mar. 2012, doi: 10.1039/c2cc17611d.
- [55] K. R. Paton *et al.*, “Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids,” *Nat Mater*, vol. 13, no. 6, pp. 624–630, 2014, doi: 10.1038/nmat3944.
- [56] K. Parvez, S. Yang, X. Feng, and K. Müllen, “Exfoliation of graphene via wet chemical routes,” *Synth Met*, vol. 210, pp. 123–132, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.synthmet.2015.07.014.
- [57] F. Liu *et al.*, “Synthesis of graphene materials by electrochemical exfoliation: Recent progress and future potential,” *Carbon Energy*, vol. 1, no. 2. Blackwell Publishing Inc., pp. 173–199, Dec. 01, 2019. doi: 10.1002/cey2.14.
- [58] 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.
- [59] M. J. McAllister *et al.*, “Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite,” *Chemistry of Materials*, vol. 19, no. 18, pp. 4396–4404, Sep. 2007, doi: 10.1021/cm0630800.
- [60] C. Zhang, W. Lv, X. Xie, D. Tang, C. Liu, and Q. H. Yang, “Towards low temperature thermal exfoliation of graphite oxide for graphene production,” *Carbon*, vol. 62, pp. 11–24, Oct. 2013. doi: 10.1016/j.carbon.2013.05.033.
- [61] C. K. Chua and M. Pumera, “Chemical reduction of graphene oxide: A synthetic chemistry viewpoint,” *Chemical Society Reviews*, vol. 43, no. 1. Royal Society of Chemistry, pp. 291–312, Jan. 07, 2014. doi: 10.1039/c3cs60303b.
- [62] J. Wang *et al.*, “A review of graphene synthesis at low temperatures by CVD methods,” *New Carbon Materials*, vol. 35, no. 3, pp. 193–208, 2020, doi: [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(20\)60484-X](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(20)60484-X).
- [63] G. R. Yazdi, T. Iakimov, and R. Yakimova, “Epitaxial Graphene on SiC: A Review of Growth and Characterization,” *Crystals (Basel)*, vol. 6, no. 5, 2016, doi: 10.3390/cryst6050053.

- [64] J. Baringhaus *et al.*, “Exceptional ballistic transport in epitaxial graphene nanoribbons,” *Nature*, vol. 506, no. 7488, pp. 349–354, 2014, doi: 10.1038/nature12952.
- [65] Z. Chen, A. Narita, and K. Müllen, “Graphene Nanoribbons: On-Surface Synthesis and Integration into Electronic Devices,” *Advanced Materials*, vol. 32, no. 45, Nov. 2020, doi: 10.1002/adma.202001893.
- [66] A. Narita, X. Y. Wang, X. Feng, and K. Müllen, “New advances in nanographene chemistry,” *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 18. Royal Society of Chemistry, pp. 6616–6643, Sep. 21, 2015. doi: 10.1039/c5cs00183h.
- [67] S. Mondal, S. Ghosh, and C. R. Raj, “Unzipping of Single-Walled Carbon Nanotube for the Development of Electrocatalytically Active Hybrid Catalyst of Graphitic Carbon and Pd Nanoparticles,” *ACS Omega*, vol. 3, no. 1, pp. 622–630, Jan. 2018, doi: 10.1021/acsomega.7b01913.
- [68] 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.
- [69] 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.
- [70] A. Cabrero-Vilatela, R. S. Weatherup, P. Braeuninger-Weimer, S. Caneva, and S. Hofmann, “Towards a general growth model for graphene CVD on transition metal catalysts,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 4, pp. 2149–2158, Jan. 2016, doi: 10.1039/c5nr06873h.
- [71] 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.
- [72] J.-O. Carlsson and P. M. Martin, “Chapter 7 - Chemical Vapor Deposition,” in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*, P. M. Martin, Ed., Boston: William Andrew Publishing, 2010, pp. 314–363. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2031-3.00007-7>.
- [73] G. Skoblin, N. Lindvall, J. Sun, and A. Yurgens, “A hybrid-type CVD system for graphene growth,” *Chemical Vapor Deposition*, vol. 21, no. 7–9, pp. 176–180, Sep. 2015, doi: 10.1002/cvde.201507163.
- [74] G. Kalita and M. Tanemura, “Fundamentals of Chemical Vapor Deposited Graphene and Emerging Applications,” in *Graphene Materials - Advanced Applications*, InTech, 2017. doi: 10.5772/67514.

- [75] X. Liu *et al.*, “Segregation growth of graphene on Cu-Ni alloy for precise layer control,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 24, pp. 11976–11982, Jun. 2011, doi: 10.1021/jp202933u.
- [76] J. I. Fujita *et al.*, “Near room temperature chemical vapor deposition of graphene with diluted methane and molten gallium catalyst,” *Sci Rep*, vol. 7, no. 1, Dec. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-12380-w.
- [77] 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.
- [78] A. C. Ferrari and D. M. Basko, “Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene,” *Nature Nanotechnology*, vol. 8, no. 4. Nature Publishing Group, pp. 235–246, 2013. doi: 10.1038/nnano.2013.46.
- [79] A. C. Ferrari *et al.*, “Raman spectrum of graphene and graphene layers,” *Phys Rev Lett*, vol. 97, no. 18, 2006, doi: 10.1103/PhysRevLett.97.187401.
- [80] 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.