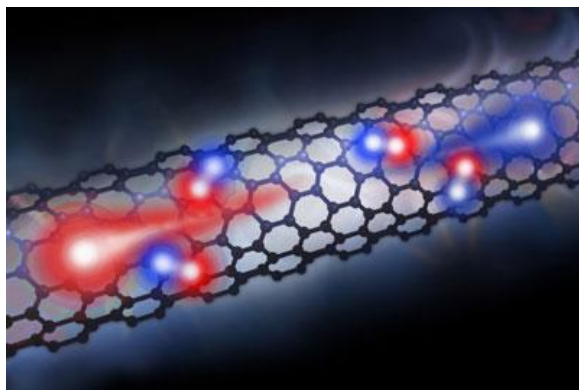




ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ
ΔΠΜΣ «ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ & ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

Μεταπτυχιακή Εργασία
Διεργασίες laser στο γραφένιο



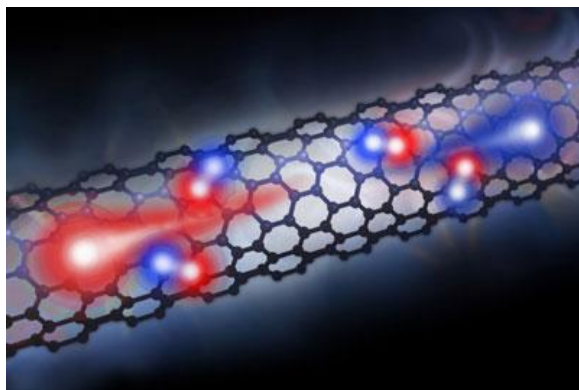
Σίμος Παπαζογλου (Α.Μ. 09910018)
Επιβλέπων Καθηγητής: Επίκουρη Καθηγήτρια Ιωάννα Ζεργιώτη

Αθήνα, Φεβρουάριος 2013
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ
ΔΠΜΣ «ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ & ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

**Μεταπτυχιακή Εργασία
Διεργασίες laser στο γραφένιο**



**Σίμος Παπαζογλου (Α.Μ. 09910018)
Επιβλέπων Καθηγητής: Επίκουρη Καθηγήτρια Ιωάννα Ζεργιώτη**

**Αθήνα, Φεβρουάριος 2013
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών**

Η μεταπτυχιακή αυτή εργασία είναι αφιερωμένη στην οικογένειά μου για την αμέριστη συμπαράστασή τους καθ'όλη την διάρκεια της εκπόνησης και συγγραφής της.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την κ. Ιωάννα Ζεργιώτη της οποίας η βοήθεια και καθοδήγηση κατά την εκπόνηση αυτής της εργασίας, υπήρξε σημαντική τόσο κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων όσο και κατά τη συγγραφή της. Επίσης, την ευχαριστώ ιδιαίτερος για τη δυνατότητα που μου προσέφερε ώστε να εργαστώ στο χώρο της έρευνας. Η συνεργασία μαζί της υπήρξε πολύ εποικοδομητική και μου προσέφερε ευρύτερες γνώσεις και εμπειρίες.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους: Χρήστο Μπουτόπουλο, Μαρίνα Μακρύγιαννη, Μαριανέζα Χατζηπέτρου, Ιωάννη Καλπύρη, μέλη της ομάδας laser, για την αμέριστη βοήθεια και συνεργασία τους, καθόλη τη διάρκεια της παρούσας εργασίας.

Επίσης, ευχαριστώ θερμά τον κ. Ιωάννη Ράπτη, και την Μαριάνθη Παναγοπούλου, για την σημαντική βοήθεια και καθοδήγησή τους κατά τη διάρκεια των μετρήσεων χαρακτηρισμού που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο micro-Raman.

Θα ήθελα επίσης να εκφράσω τις ευχαριστίες μου, για την βοήθεια, την καθοδήγηση και την συνεισφορά τους κατά την πραγματοποίηση της πτυχιακής αυτής εργασίας, στους κ. Σταύρο Χατζανδρούλη και την Βασιλική Τσούτη, από το τμήμα Μικροηλεκτρονικής του Δημόκριτου.

Τον κ. Δημήτρη Τσουκαλά, καθώς και τους Βαγγέλη Σκοτάδη και Σπύρο Σταθόπουλο για την παραχώρηση του εργαστηρίου τους για τις ηλεκτρικές μετρήσεις που απαιτήθηκαν και για τη βοήθεια και συνεργασία τους γενικότερα.

Επίσης, τον κ. Κωνσταντίνο Κορδάτο και την Αφροδίτη Ντζιούνη, από το τμήμα Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, οι οποίοι μου παραχώρησαν το εργαστήριο τους για τις μετρήσεις φυγοκέντρισης που απαιτήθηκαν.

Τον κ. Νίκο Μπούκο, του τμήματος Επιστήμης των Υλικών του Δημόκριτου, για τη βοήθεια του στην πραγματοποίηση μετρήσεων απορρόφησης στο υπεριώδες/ορατό.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Dr. Nicole Grobert, τον Adrian Murdock και την Judy Britton, του Πανεπιστημίου της Οξφόρδης για τη βοήθεια και συνεργασία τους.

Περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Εισαγωγή στο γραφένιο

1.1	Γενικά για τον άνθρακα	13
1.2	Ιστορική αναδρομή των τεχνητών αλλότροπων μορφών του άνθρακα.....	13
1.3	Γενικά χαρακτηριστικά του γραφενίου.....	14
1.4	Ιδιότητες γραφενίου.....	16
1.5	Ηλεκτρονική δομή και κβαντικά φαινόμενα στο γραφένιο.....	17
1.5.1	Ενεργειακό φάσμα.....	17
1.5.2	Κβαντικό φαινόμενο Hall.....	18
1.6	Μέθοδοι σύνθεσης.....	19
1.6.1	Μηχανική απολέπιση σε διάλυμα.....	20
1.6.2	Παρεμβολή μικρών μορίων με μηχανική απολέπιση ανάμεσα στα φύλλα γραφίτη.....	21
1.6.3	Χημική εναπόθεση από ατμό (Chemical Vapour Deposition, CVD).....	22
1.6.4	Θερμική αποσύνθεση πάνω σε καρβίδιο του πυριτίου (SiC) και άλλες επιφάνειες.....	22
1.6.5	Απολέπιση σε υγρή φάση του γραφίτη σε οργανικούς διαλύτες.....	23
1.6.6	Σύνθεση γραφενίου μέσω χημικών διεργασιών.....	23
1.7	Εφαρμογές και προοπτικές αγοράς γραφενίου.....	25

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : Νανοσύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας με βάση το γραφένιο

2.1	Σύντομη αναδρομή σύνθετων πολυμερικών υλικών με εγκλείσματα γραφιτικών δομών.....	29
2.2	Μη ομοιοπολικές μέθοδοι ανάμειξης.....	30
2.2.1	Ανάμειξη στο διάλυμα.....	30
2.2.2	Ανάμειξη στο τήγμα.....	32
2.2.3	In situ πολυμερισμός.....	33
2.3	Ομοιοπολικές μέθοδοι ανάμειξης.....	34
2.4	Χημική τροποποίηση φύλλων γραφενίου μέσω ανόργανων ενώσεων.....	35
2.4.1	Σύνθετα νανοσωματιδίων χρυσού/γραφενίου.....	36
2.4.2	Σύνθετα νανοσωματιδίων αργύρου/γραφενίου.....	37
2.5	Εφαρμογές σύνθετων πολυμερικών υλικών με βάση το γραφένιο.....	38

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Χημικοί αισθητήρες γραφενίου

3.1	Εισαγωγή.....	41
3.2	Βασικές έννοιες και χαρακτηριστικά των χημικών αισθητήρων.....	41
3.3	Μονάδες συγκέντρωσης.....	42
3.4	Φυσικοί μετατροπείς σε χημικούς αισθητήρες.....	43
3.4.1	Οπτικοί αισθητήρες.....	43
3.4.2	Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες.....	44
3.4.3	Ακουστικοί αισθητήρες (μάζας).....	44
3.4.4	Αισθητήρες επιφανειακής τάσης-μικροδοκοί-μεμβράνες.....	45
3.5	Χρήση γραφενικών δομών και νανοσύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας σε χημικούς αισθητήρες.....	45
3.5.1	Αισθητήρες τύπου αντίστασης αερίων/υδρατμών με βάση το γραφένιο.....	47
3.5.2	Αισθητήρες τύπου τρανζίστορ επίδρασης πεδίου αερίων/υδρατμών με βάση το γραφένιο.....	50
3.6	Προοπτικές αγοράς αισθητήρων γραφενίου.....	51

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Ανασκόπηση τεχνικών εκτύπωσης υλικών με τη χρήση λέιζερ

4.1	Εισαγωγή.....	53
4.2	Πρόσθια εκτύπωση υλικών με τη χρήση λέιζερ (LIFT).....	54
4.3	Τεχνική εναπόθεσης ψεκασμού μελάνης (inkjet).....	56
4.4	Εναπόθεση μέσω ακίδων (Dip pen Nanolithography).....	57
4.5	Τεχνικές εναπόθεσης υλικών με τη χρήση αντλίας και με την τεχνική MAPLE (Matrix-Assisted Pulsed Laser Evaporation-Direct Write, MAPLE-DW).....	58

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Ανάπτυξη αντιδράσεων σύνθεσης γραφενίου και εκτύπωση μέσω της τεχνικής LIFT

5.1	Εισαγωγή.....	59
5.2	Σύνθεση γραφενίου μέσω αντιδράσεων οξειδοαναγωγής.....	60
5.2.1	Πρώτο στάδιο αντίδρασης: οξείδωση του γραφίτη.....	60
5.2.2	Δεύτερο στάδιο αντίδρασης: Λήψη οξειδίου του γραφενίου και αναγωγή.....	62
5.3	Σύνθεση γραφενίου μέσω αποφλοιώσεως του γραφίτη σε οργανικούς διαλύτες.....	63
5.4	Εκτύπωση προϊόντων σύνθεσης πειραμάτων με την τεχνική LIFT.....	66
5.4.1	Πειραματική διάταξη.....	66

5.4.2	Διαδικασία υπολογισμού πυκνότητας ενέργειας και περιγραφή προετοιμασίας του υποστρώματος δότη	68
5.4.3	Εκτύπωση διαλύματος γραφενίου σε υποστρώματα Si/SiO ₂	71
5.4.4	Εκτύπωση διαλύματος γραφενίου σε υποστρώματα PEN.....	74

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Οργανολογία και πειραματικός χαρακτηρισμός αποτελεσμάτων

6.1	Εισαγωγή.....	77
6.2	Φασματοσκοπία Raman.....	77
6.2.1	Raman ενεργοί τρόποι δόνησης στο γραφένιο.....	79
6.2.2	Οργανολογία και αποτελέσματα μετρήσεων φασματοσκοπίας Raman.....	81
6.3	Ηλεκτρικές μετρήσεις.....	90
6.3.1	Μετρήσεις αγωγιμότητας	91
6.3.2	Οργανολογία και αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων.....	92
6.4	Μετρήσεις χωρητικότητας χημικών αισθητήρων με βάση το γραφένιο.....	99
6.5	Μετρήσεις απορρόφησης στο υπεριώδες/ορατό (UV/Vis).....	103
6.5.1	Εισαγωγή.....	103
6.5.2	Βασικές αρχές της φασματομετρίας υπεριώδους/ορατού.....	103
6.5.3	Οργανολογία φασματοφωτομετρίας ορατού-υπεριώδους.....	104
6.5.4	Αποτελέσματα μετρήσεων απορρόφησης.....	105
7.	Συμπεράσματα.....	108
8.	Βιβλιογραφία.....	110

Περίληψη

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία αποσκοπεί στην σύνθεση, στον χαρακτηρισμό και στην εκτύπωση του γραφενίου, μέσω της τεχνικής LIFT σε συμβατικές επιφάνειες πυριτίου, καθώς και σε εύκαμπτα πολυμερικά υποστρώματα (PEN), που πιθανώς θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές αίσθησης χημικών αερίων. Αρχικά γίνεται μία εισαγωγή στις ιδιότητες και τα γενικότερα χαρακτηριστικά του δισδιάστατου αυτού υλικού με σκοπό την καλύτερη κατανόηση της φύσης και συμπεριφοράς του. Στα πρώτα 2 κεφάλαια παρουσιάζεται το θεωρητικό υπόβαθρο όσον αφορά στις μεθόδους σύνθεσης και γενικότερα στη χημεία του γραφενίου μέσω της ανάμειξής του με πολυμερικές μήτρες και μεταλλικά νανοσωματίδια. Ακολούθως, το κεφάλαιο 3 πραγματεύεται τη κατασκευή χημικών αισθητήρων και συγκεκριμένα αισθητήρων με βάση το γραφένιο, ενώ στο 4^ο κεφάλαιο γίνεται αναλυτική περιγραφή των τεχνικών εκτύπωσης υλικών με τη χρήση λέιζερ όπως η τεχνική πρόσθιας εκτύπωσης υλικών (LIFT) η οποία και εφαρμόστηκε στην παρούσα εργασία. Τα δύο τελευταία κεφάλαια της παρούσας εργασίας αφορούν στην παρουσίαση των πειραμάτων και του χαρακτηρισμού που έλαβε χώρα. Πιο αναλυτικά, στο 5^ο κεφάλαιο, περιγράφονται οι μέθοδοι σύνθεσης που χρησιμοποιήθηκαν και οι οποίες είναι: α) σύνθεση γραφενίου μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων (Hummers-Offemann) και β) σύνθεση γραφενίου μέσω αποφλοίωσης του γραφίτη σε οργανικούς διαλύτες. Τα δείγματα που συντέθηκαν χαρακτηρίστηκαν με τη χρήση ηλεκτρικών μετρήσεων (I-V), μετρήσεων φασματοσκοπίας Raman και μετρήσεων απορρόφησης στο υπεριώδες-ορατό (UV/Vis) και ακολούθως εκτυπώθηκαν με τη χρήση της τεχνικής LIFT σε διαφορετικά υποστρώματα. Η επιτυχία της εκτύπωσης των διαλυμάτων γραφενίου σε διάφορες επιφάνειες προσφέρει τη δυνατότητα εισαγωγής του υλικού αυτού σε χημικούς αισθητήρες. για την ανίχνευση υγρασίας, αιθανόλης, μεθανόλης και άλλων αναλυτών, όπου το γραφένιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως το μέσω αίσθησης του αισθητήρα.

Abstract

This Master Thesis aims towards the synthesis, characterization and printing, via the LIFT technique, of graphene on conventional silicon as well as flexible polymer substrates, that could be used for chemical sensors applications. Firstly, there is an introduction about graphene's properties and characteristics of this 2D material, in order to better understand its behavior. The first two chapters, deal with the theoretical background, regarding graphene's synthesis methods and chemistry by mixing graphene with polymer matrices or even metallic nanoparticles. Moreover, in chapter 3, there is an introduction about chemical sensors based on graphene, while in chapter 4, takes place a thorough description of material printing by means of laser printing techniques, such as the Laser Induced Forward Transfer, method that has been used in the current thesis. The last 2 chapters deal with the experiments and the characterization that took place. More specifically, in chapter 5, the synthesis methods that have been used are being presented and are: a) graphene synthesis by redox reactions (Hummers-Offemann) and b) graphene synthesis by liquid phase exfoliation of graphite in organic solvents. The synthesized samples were firstly characterized by means of micro-Raman spectroscopy, electrical measurements and absorption spectroscopy before being printed, by the LIFT technique on different substrates. The successful printing of graphene on various surfaces offers the possibility of incorporating this material into chemical sensors, for the detection of humidity, ethanol, methanol and other analytes, where graphene could be used as the sensing element.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο
ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟ

1.1 Γενικά για τον άνθρακα

Κάθε άτομο άνθρακα αποτελείται από 6 ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν τα $1s^2$, $2s^2$, $2p^2$ ατομικά τροχιακά. Το $1s^2$ τροχιακό περιλαμβάνει δύο ισχυρά συνδεδεμένα ηλεκτρόνια, τα οποία καλούνται πυρηνικά ηλεκτρόνια. Επίσης, 4 ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα $2s^2$, $2p^2$ ατομικά τροχιακά τα οποία είναι πιο ασθενώς συνδεδεμένα. Τα ηλεκτρόνια των εξωτερικών στοιβάδων κατανέμονται στα $2s$, $2p_x$, $2p_y$ και $2p_z$ τροχιακά τα οποία διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών στα ανθρακικά υλικά. Εφόσον η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του $2p$ υψηλότερου ενεργειακού επιπέδου και του χαμηλότερου $2s$ ενεργειακού επιπέδου στον άνθρακα είναι μικρή, συγκρινόμενη με την ενέργεια σύνδεσης των χημικών δεσμών, οι ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις των τεσσάρων αυτών ηλεκτρονίων μπορούν εύκολα να συνδυαστούν μεταξύ τους, μεταβάλλοντας την κατάληψη των $2s$ και $2p$ ατομικών τροχιακών με σκοπό την αύξηση της ενέργειας σύνδεσης των ανθρακικών ατόμων με τα γειτονικά τους άτομα. Αυτή η 'μίξη' των ατομικών τροχιακών καλείται υβριδισμός και συνδέεται άμεσα με τις διάφορες πιθανές ηλεκτρονιακές καταστάσεις που συχνά είναι δυνατόν να παρατηρηθούν σε ένα ανθρακικό άτομο [1].

Ο sp^n υβριδισμός, προκύπτει από το συνδυασμό ενός $2s$ ηλεκτρονίου με $n = 1, 2, 3$ $2p$ ηλεκτρόνια. Στον sp υβριδισμό, δύο σ δεσμοί, σχηματίζουν μία μονοδιάστατη διαμόρφωση αλυσίδας, γνωστή ως 'καρβύνη'. Ένα τρισδιάστατο υλικό σχηματίζεται ενώνοντας τις καρβυνικές αλυσίδες. Οι καρβύνες αναφέρθηκαν για πρώτη φορά σε δείγματα που βρέθηκαν στον κρατήρα του ηφαιστείου Ries στη Βαυαρία [2], ενώ αργότερα συντέθηκαν με αποϋδρογονοποίηση του ακετυλενίου [3,4]. Στον sp^3 υβριδισμό, τέσσερις σ δεσμοί ορίζουν ένα κανονικό τετράεδρο και επαρκούν ώστε να σχηματίσουν μία τρισδιάστατη δομή. Είναι ενδιαφέρον να αναφερθεί, ότι στην sp^2 υβριδοποίηση τα ενωμένα ανθρακικά άτομα σχηματίζουν μία επίπεδη δομή.

1.2 Ιστορική αναδρομή των τεχνητών αλλότροπων μορφών του άνθρακα

Ο άνθρακας είναι το έκτο στοιχείο του Περιοδικού Πίνακα και βρίσκεται στην κορυφή της τέταρτης Ομάδας. Αποτελεί βασικό στοιχείο της ζωής καθώς και της οργανικής χημείας. Επίσης ο άνθρακας είναι το μόνο στοιχείο του Περιοδικού Πίνακα που εμφανίζει αλλότροπες μορφές, στις οποίες τα άτομα είναι συνδεδεμένα με απλούς ή πολλαπλούς δεσμούς. Αυτές είναι ο γραφίτης, το διαμάντι, οι ανθρακικές ίνες, τα

φουλερένια, οι νανοσωλήνες άνθρακα και το γραφένιο. Οι δύο πρώτες είναι φυσικά αλλότροπα, ενώ οι υπόλοιπες παράγονται στο εργαστήριο. Η νεότερη ιστορία των ινών άνθρακα διαμορφώθηκε από την ανάγκη για την ύπαρξη υλικών με συγκεκριμένες ιδιότητες τόσο κατά τον 19^ο αιώνα όσο και πιο πρόσφατα, μετά τον 2^ο Παγκόσμιο Πόλεμο. Η πρώτη ανθρακική ίνα (carbon fiber) φτιάχτηκε από τον Τόμας Α. Έντισον που σκοπό του είχε να παράγει ένα λεπτό σύρμα για την κατασκευή ενός νέου μοντέλου ηλεκτρικού λαμπτήρα. Ειδικώς επιλεγμένες λεπτές ίνες από μπαμπού, προερχόμενα από το Κιότο της Ιαπωνίας, χρησιμοποιήθηκαν για να δημιουργήσουν ένα σπειροειδές πηνίο που στη συνέχεια πυρολύθηκε, οδηγώντας στον σχηματισμό ενός ανθρακικού αντιστάτη, ο οποίος θερμαινόμενος μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως νέο μοντέλο του ηλεκτρικού λαμπτήρα [5]. Ανάλογες μελέτες πάνω στην παραγωγή ανθρακικών νημάτων έγιναν από τους Schutzenberger και Schutzenberger [6]. Οι εργασίες τους εστιάστηκαν στη μελέτη της ανάπτυξης ανθρακικών νημάτων μέσω χημικής εναπόθεσης ατμού.

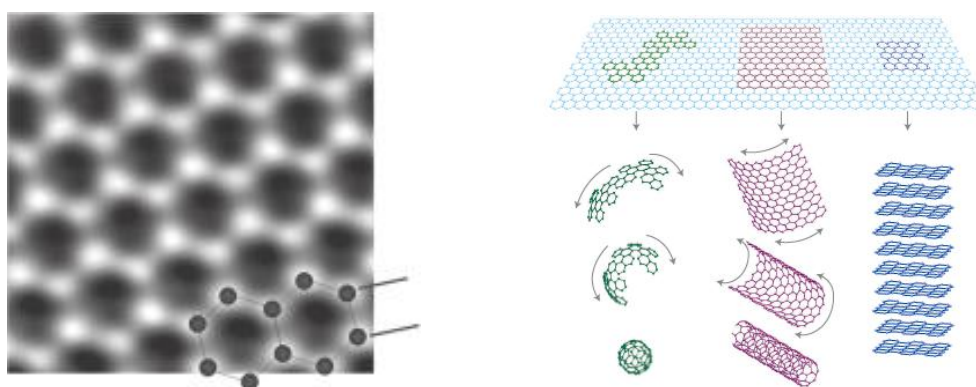
Η δεύτερη περίοδος έντονης έρευνας στην ανάπτυξη λειτουργικών ανθρακικών ινών πραγματοποιήθηκε στα μέσα του εικοστού αιώνα, από τις ανάγκες της αεροναυπηγικής βιομηχανίας για σύρματα ανθεκτικά, με υψηλές αντοχές και ελαφριά, τα οποία θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή σύνθετων υλικών χαμηλού βάρους με εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες. Τα τέλη των δεκαετιών του '50 και του '60 ήταν μία περίοδος εντατικής δραστηριότητας για πολλά εργαστήρια ανά τον κόσμο. Ερευνητικές προσπάθειες για την ανάπτυξη σύνθετων ανθρακικών υλικών (bulk synthetic carbon materials) με ιδιότητες που συγκρίνονται με αυτές του μονοκρυσταλλικού γραφίτη, οδήγησαν στην ανάπτυξη του πυρολυτικού γραφίτη υψηλού προσανατολισμού (Highly Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG) το 1962 από τον Ubbelohde και τους συνεργάτες του [7,8]. Έκτοτε, ο HOPG αποτελεί σημείο αναφοράς στο χαρακτηρισμό των ανθρακικών νημάτων. Εξαιτίας της ανάγκης πολλών εφαρμογών για σύνθεση ανθρακικών νημάτων υψηλότερης κρυσταλλικότητας σε περισσότερο ελεγχόμενες συνθήκες, αναπτύχθηκε η τεχνική καταλυτικής χημικής εναπόθεσης από ατμό (catalytic chemical vapor deposition) [9,10] δημιουργώντας την επιστημονική βάση για την κατανόηση του μηχανισμού και της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς των ανθρακικών νημάτων, τα οποία αναπτύχθηκαν με εναπόθεση από ατμό, στις αρχές της δεκαετίας του '70 [11,12].

1.3 Γενικά χαρακτηριστικά του γραφενίου

Η ανακάλυψη του γραφενίου από τους A. Geim και K. Novoselov το 2004, τους απέφερε το Νόμπελ το 2010. Αποτελεί μία διδιάστατη δομή η οποία σύμφωνα με

τους Landau και Peierls έπρεπε να είναι θερμοδυναμικά ασταθής. Η επίτευξη όμως της θερμοδυναμικής ισορροπίας πραγματοποιείται στον τρισδιάστατο χώρο με το σχηματισμό αναδιπλώσεων στο γραφένιο [13]. Η συλλογή του έγινε με μηχανική απολέπιση του γραφίτη με τη χρήση Scotch tape. Η περιγραφή των τεχνικών σύνθεσης θα παρουσιαστεί αναλυτικότερα σε επόμενη παράγραφο αυτού του κεφαλαίου.

Το γραφένιο αποτελεί μία επίπεδη αλλότροπη μορφή του άνθρακα, όπου τα ανθρακικά άτομα σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς σε ένα επίπεδο. Επίσης μπορούμε να το θεωρήσουμε ως τη βασική συστατική μονάδα από την οποία σχηματίζονται όλες οι άλλες αλλότροπες μορφές του άνθρακα. Όπως βλέπουμε και στην **Εικόνα 1.1** τυλίγοντας ένα φύλλο γραφενίου λαμβάνουμε έναν νανοσωλήνα άνθρακα, ενώ στοιβάζοντας πολλά φύλλα γραφενίου σχηματίζεται η δομή του γραφίτη.



Εικόνα 1.1 Το επίπεδο φύλλο γραφενίου (αριστερά) [14] και οι αλλότροπες μορφές του άνθρακα (δεξιά)], [17].

Οι αναδιπλώσεις που παρατηρούνται στο γραφένιο προσδίδουν κέρδος όσον αφορά στην ελαστική ενέργεια αλλά καταστéλλουν τις θερμικές δονήσεις. Εκτός από την θερμοδυναμική ισορροπία οι διδιάστατοι κρύσταλλοι αποδείχθηκαν πως αποτελούν και υλικά εξαιρετικής κρυσταλλικής ποιότητας. Η ποιότητα αυτή του εξαγωνικού πλέγματος μπορεί να παρατηρηθεί κατά την κίνηση των φορέων φορτίου, που στο γραφένιο δύναται να ‘ταξιδέψουν’ για πολύ μεγάλες ενδοατομικές αποστάσεις χωρίς να σκεδαστούν. Η ισχυρή φύση του δεσμού μεταξύ των ανθρακικών ατόμων επιβεβαιώνεται και από την έλλειψη εξαρθρώσεων και άλλων ατελειών, οι οποίες αδυνατούν να αναπτυχθούν ακόμα και σε υψηλότερες θερμοκρασίες [15].

Στο γραφένιο, τα 2s ατομικά τροχιακά αλληλεπιδρούν με τα 2p_x και 2p_y σχηματίζοντας τρία sp² υβριδισμένα τροχιακά. Η αλληλεπίδραση αυτή οδηγεί στο σχηματισμό τριών σ δεσμών στους οποίους τα ηλεκτρόνια βρίσκονται εντοπισμένα κατά μήκος του επιπέδου ενώνοντας τα γειτονικά ανθρακικά άτομα και προσδίδουν

στο γραφένιο τις εξαιρετικές μηχανικές του ιδιότητες. Τα $2p_z$ ηλεκτρόνια σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς, τους π δεσμούς, ενώ το 'ηλεκτρονικό νέφος' κατανέμεται κανονικά στο επίπεδο που ενώνονται τα άτομα άνθρακα. Τα ηλεκτρόνια αυτά είναι ασθενώς συνδεδεμένα στον πυρήνα και για αυτό το λόγο απεντοπισμένα, υπεύθυνα δε, για τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου [14].

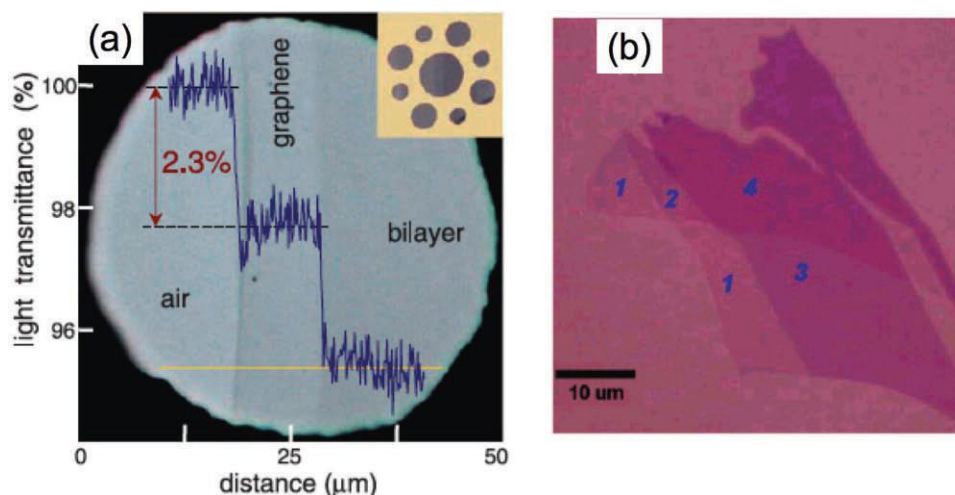
Το γραφένιο αποτελεί ημιαγωγό μηδενικού χάσματος και επιδεικνύει σχετικά απλό ηλεκτρονικό φάσμα, κάτι που μεταβάλλεται θεαματικά με την ύπαρξη τριών και περισσότερων φύλλων γραφενίου, όπου σημειώνεται δραματική αύξηση φορέων και οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας αρχίζουν να επικαλύπτονται [15]. Στις διαφορές με τον γραφίτη συγκαταλέγονται: α) οι χημικά εισηγμένες μεταβολές στην επιφάνεια του γραφενίου είναι εξαιρετικά πιο έντονες συγκριτικά με τον γραφίτη, όπου υπάρχει συνεισφορά από τον όγκο του υλικού (bulk), β) αντίθετα με την επίπεδη γεωμετρία του γραφίτη το γραφένιο παρουσιάζει αναδιπλώσεις κλίμακας νανομέτρων οι οποίες ανάλογα με τη διαμόρφωση τους επηρεάζουν σημαντικά την τοπική αντιδραστικότητα της επιφάνειας, 3) Μόρια και χημικές ενώσεις δύναται να σχηματίσουν δεσμούς και στις δύο πλευρές του γραφενίου καθιστώντας τους πιο σταθερούς από ότι στην περίπτωση που μόνο μία επιφάνεια είναι διαθέσιμη [16].

1.4 Ιδιότητες γραφενίου

Το συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον για το γραφένιο από τομείς όπως η φυσική, η χημεία και η επιστήμη των υλικών οφείλεται στις εξαιρετικές ιδιότητες που εμφανίζει. Πιο συγκεκριμένα, οι φορείς φορτίου στο εξαγωνικό πλέγμα μπορούν να ρυθμίζονται (tuned) συνεχώς μεταξύ ηλεκτρονίων και οπών σε συγκεντρώσεις της τάξης του $n = 10^{13} \text{cm}^{-2}$ και να εμφανίζουν κινητικότητα (mobility) η οποία μπορεί να ξεπεράσει και τα $\mu = 15000 \text{cm}^2/\text{Vs}$ ακόμα και σε συνθήκες περιβάλλοντος. Οι παρατηρούμενες τιμές κινητικότητας εξαρτώνται ασθενώς από την θερμοκρασία, κάτι που σημαίνει ότι το μ σε θερμοκρασίες 300K περιορίζεται από σκεδάσεις λόγω των ακαθαρσιών (impurities) και για αυτό μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά φθάνοντας και σε τιμές της τάξης των $\mu = 100000 \text{cm}^2/\text{Vs}$ [15].

Επίσης παρουσιάζει πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια που θεωρητικά προσεγγίζει τα $2630 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ και άριστη θερμική αγωγιμότητα της τάξης των $\sim 5000 \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$. Το μέτρο του Young που υπολογίστηκε με μετρήσεις δύναμης-μετατόπισης και μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) παίρνει τιμές -για γραφένιο χωρίς ατέλειες- $\sim 1 \text{TPa}$, ενώ η αντοχή σε θραύση υπολογίζεται στα 130GPa. Όσον αφορά στις οπτικές ιδιότητες, είναι σχεδόν διαφανές απορροφώντας το $\sim 2.3\%$ του προσπίπτοντος φωτός, για ένα ευρύ φάσμα μηκών κύματος από το υπέρυθρο έως και το ορατό. Η απορρόφηση

αυξάνεται γραμμικά με ταυτόχρονη αύξηση του αριθμού των φύλλων γραφενίου τα οποία 'στοιβάζονται' προσεγγίζοντας ένα τρισδιάστατο μοτίβο όπως βλέπουμε και στην **Εικόνα 1.2** [18].



Εικόνα 1.2 Απορρόφηση ενός φύλλου γραφενίου (αριστερά) και αύξηση της απορρόφησης ανάλογα με τον αριθμό των φύλλων (δεξιά) [18].

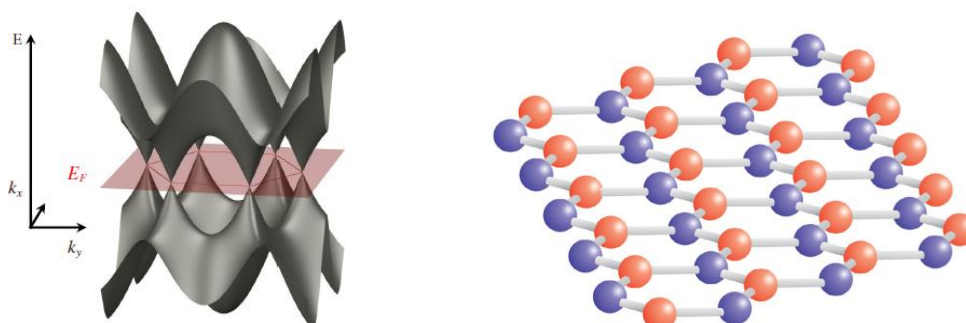
Εφόσον η πυκνότητα φορέων στο αντοπάριστο γραφένιο είναι σχετικά χαμηλή, η ηλεκτρονική συνεισφορά στη θερμική αγωγιμότητα, σύμφωνα με το νόμο Wiedemann-Franz είναι αμελητέα. Η θερμική αγωγιμότητα (κ) του γραφενίου λοιπόν, οφείλεται στην κίνηση των φωνονίων, δηλαδή αγωγιμότητα λόγω διάχυσης σε υψηλές θερμοκρασίες και βαλλιστική αγωγιμότητα (ballistic conduction) σε αρκούντως χαμηλές θερμοκρασίες. Σύμφωνα με προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής (MD), οι οποίες βασίστηκαν στην προσέγγιση Green-Kubo, δείχθηκε μία εξάρτηση του $\kappa = 1/T$ από τη θερμοκρασία για γραφένιο χωρίς ατέλειες, καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται πάνω από τους 100K. Σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν και η διαμόρφωση του φύλλου του γραφενίου, όπως στην περίπτωση των νανοραβδίων γραφενίου, καθώς και η τραχύτητα των άκρων (roughness of the edges) του φύλλου και η διάμετρος, στην περίπτωση όπου η αγωγιμότητα ορίζεται από τον μηχανισμό της διάχυσης [18].

1.5 Ηλεκτρονική δομή και κβαντικά φαινόμενα στο γραφένιο

1.5.1 Ενεργειακό φάσμα

Η ηλεκτρονική δομή του γραφενίου προκύπτει από την προσέγγιση ισχυρού δεσμού (tight-binding) που βασίζεται στις αλληλεπιδράσεις πρώτων γειτόνων. Η μοναδιαία κυψελίδα του γραφενίου αποτελείται από δύο άτομα, κάτι που οδηγεί στο σχηματισμό δύο κωνικών σημείων σε κάθε ζώνη Brillouin, όπου οι ενεργειακές στάθμες

τέμνονται (K και K'). Κοντά σε αυτά τα σημεία η ενέργεια των ηλεκτρονίων εξαρτάται γραμμικά από το κυματόνισμα, μία συμπεριφορά που εξηγείται βάσει της συμμετρίας. Το σημαντικό στοιχείο του γραφενίου που το καθιστά τόσο σημαντικό για την έρευνα είναι ότι το φάσμα του προσομοιάζει σε αυτό του Dirac για φερμιόνια χωρίς μάζα. Η εξίσωση του Dirac περιγράφει σχετικιστικά κβαντικά σωματίδια με spin $\frac{1}{2}$, όπως τα ηλεκτρόνια. Η περιγραφή των φορέων φορτίου στο γραφένιο βάσει του φάσματος του Dirac αντί της συνηθισμένης εξίσωσης του Schrodinger για μη σχετικιστικά κβαντικά σωματίδια, προκύπτει από την κρυσταλλική δομή του γραφενίου. Αυτή αποτελείται από δύο ισοδύναμα ανθρακικά υποπλέγματα A και B, όπως βλέπουμε και στην **Εικόνα 1.3** [19].



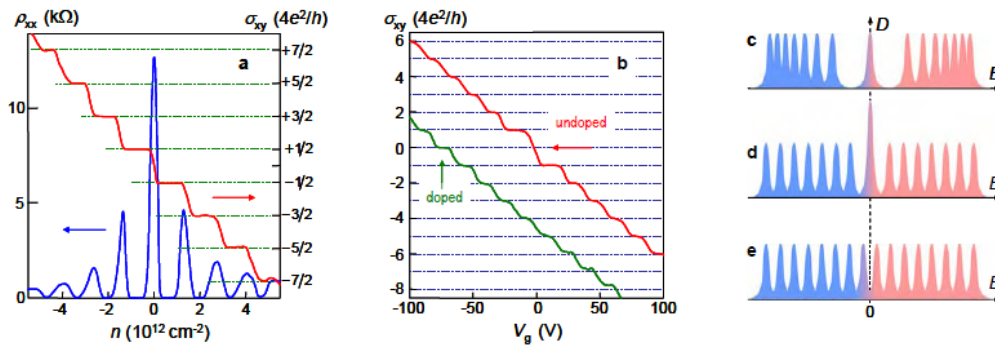
Εικόνα 1.3 Οι κωνικές δομές στο γραφένιο (αριστερά) [21] και τα δύο ανθρακικά υποπλέγματα που σχηματίζουν το δίκτυο του γραφενίου (δεξιά) [19].

Τα κβαντικά άλματα (hopping) των ηλεκτρονίων μεταξύ των δύο υποπλεγμάτων οδηγούν στο σχηματισμό των ενεργειακών ζωνών και η τομή τους στα άκρα της ζώνης Brillouin προάγει τη δημιουργία των κωνικών δομών στο ενεργειακό φάσμα. Σαν αποτέλεσμα τα quasi-σωματίδια του γραφενίου παρουσιάζουν μία γραμμική σχέση διασποράς $E = \hbar v_F k$, δηλαδή συμπεριφέρονται σαν να ήταν σχετικιστικά σωματίδια χωρίς μάζα (όπως τα φωτόνια), ενώ το ρόλο της ταχύτητας του φωτός διαδραματίζει σε αυτήν την περίπτωση η ταχύτητα Fermi με $v_F = c/300$. Εξαιτίας της γραμμικότητας του φάσματος, τα σωματίδια στο γραφένιο συμπεριφέρονται διαφορετικά από αυτά στα συμβατικά μέταλλα και ημιαγωγούς, στα οποία το φάσμα περιγράφεται από μία παραβολική σχέση διασποράς [19].

1.5.2 Κβαντικό φαινόμενο Hall

Ένας παράγοντας μέτρησης της ηλεκτρονικής ποιότητας του γραφενίου είναι και το κατά πόσο μπορεί να εμφανίζει το κβαντικό φαινόμενο Hall (QHE) σε θερμοκρασία δωματίου. Ανάμεσα στα πιο θαυμαστά φαινόμενα έως τώρα είναι η ύπαρξη δύο QHE,

ελάχιστης κβαντικής αγωγιμότητας στο όριο της εξαφάνισης της συγκέντρωσης του πληθυσμού των φορέων φορτίου και ισχυρής καταστολής των κβαντικών φαινομένων συμβολής. Στην **Εικόνα 1.4** βλέπουμε τρεις εκφάνσεις της κβαντικής αυτής συμπεριφοράς (QHE) στο γραφένιο [18].



Εικόνα 1.4 Πλατώ του σ_{xy} σε ημιακέραιες τιμές της ποσότητας $4e^2/h$ (αριστερά), ανώμαλο κβαντικό φαινόμενο Hall για φερμιόνια Dirac χωρίς μάζα στο γραφένιο (κέντρο), τρεις τύποι κβάντωσης Landau στο γραφένιο (δεξιά) [15].

Στα αριστερά της εικόνας βλέπουμε μία συνεχή -μη διακοπτόμενη- σκάλα ισοδύναμων βημάτων στην αγωγιμότητα Hall που εξακολουθεί να υφίσταται ακόμα και στο σημείο ουδετερότητας (Dirac point) όπου πραγματοποιείται η εναλλαγή των φορέων από ηλεκτρόνια σε οπές. Η ακολουθία είναι μετατοπισμένη κατά $1/2$ συγκριτικά με το κλασικό κβαντικό φαινόμενο Hall έτσι ώστε $\sigma_{xy} = \pm 4e^2/h (N+1/2)$, όπου N ο δείκτης της στάθμης Landau. Το φαινόμενο Hall στο γραφένιο χαρακτηρίζεται ως 'ημιακέραιο' για να τονίσει όχι μόνο τη μετατόπιση κατά $1/2$ αλλά και το γεγονός ότι παρότι δεν είναι ένα νέο κλασματικό κβαντικό φαινόμενο Hall δεν είναι ούτε και το κλασικό. Η ύπαρξη μίας κβαντισμένης στάθμης στην περιοχή μηδενικής ενέργειας και η οποία μοιράζεται εξίσου σε ηλεκτρόνια και οπές όπως βλέπουμε και στην **Εικόνα 1.4** (δεξιά) είναι η εξήγηση αυτής της 'ανώμαλης' συμπεριφοράς [15].

1.6 Μέθοδοι σύνθεσης

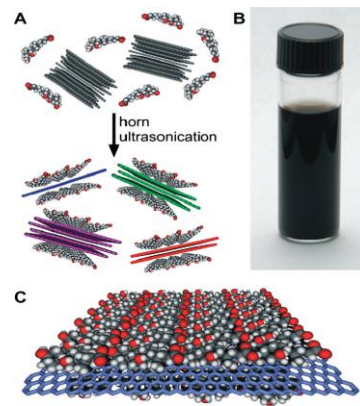
Η εξερεύνηση των εξαιρετικών ιδιοτήτων του διδιάστατου αυτού υλικού ιδιαίτερα όσον αφορά στην επιφάνεια του έχει ολοκληρωθεί σε μεγάλο βαθμό, όμως η χημεία του γραφενίου παραμένει ένας τομέας της έρευνας που βρίσκεται ακόμα σε σχετικά πρώιμα στάδια. Από τις μέχρι τώρα ανακαλύψεις συμπεραίνουμε πως παρόμοια με το γραφίτη, μπορεί να απορροφά και να προσροφά μόρια και ενώσεις. Ασθενώς συνδεδεμένα μόρια συχνά δρουν ως δότες ή δέκτες και κυρίως επιφέρουν αλλαγές στη συγκέντρωση των φορέων, τέτοιες ώστε το γραφένιο να χαρακτηρίζεται

πάντα ως υψηλά αγώγιμο. Άλλες ενώσεις όπως τα H^+ , OH^- , συντελούν στη δημιουργία εντοπισμένων ενδοχασματικών καταστάσεων κοντά στο σημείο ουδετερότητας κάτι που οδηγεί στο σχηματισμό παράγωγων μικρής αγωγιμότητας όπως το οξειδίο του γραφενίου (graphene oxide) [15].

Όπως και στους νανοσωλήνες άνθρακα και άλλα νανοϋλικά, το σημαντικό εμπόδιο για τη σύνθεση και επεξεργασία μεγάλης ποσότητας γραφενίου, είναι η συσσωμάτωση που επιδεικνύουν τα γραφιτικά υμένια. Τα φύλλα γραφενίου στην περίπτωση που δεν διαχωριστούν και διασπαρθούν σωστά, τείνουν να σχηματίζουν σύμπλοκα τα οποία πλησιάζουν τη δομή του γραφίτη, μέσω αλληλεπιδράσεων Van der Waals. Μεταξύ των πιο συνηθισμένων τεχνικών που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση του γραφενίου συγκαταλέγονται οι εξής: α) μηχανική απολέπιση σε διάλυμα, β) παρεμβολή (intercalation) μικρών μορίων με μηχανική απολέπιση ανάμεσα στα φύλλα γραφίτη, γ) Χημική εναπόθεση από ατμό (Chemical Vapour Deposition, CVD) και οι παραλλαγές του, δ) Θερμική αποσύνθεση πάνω σε καρβίδιο του πυριτίου (SiC) και άλλες επιφάνειες και τέλος ε) σύνθεση γραφενίου μέσω χημικών διεργασιών [20]. Παρακάτω ακολουθεί μία σύντομη περιγραφή της κάθε μεθόδου με σκοπό την καλύτερη κατανόηση των τεχνικών παρασκευής του γραφενίου.

1.6.1 Μηχανική απολέπιση σε διάλυμα

Η μηχανική απολέπιση αποτελεί μία απλή διαδικασία όπου χρησιμοποιείται εμπορικά διαθέσιμος πυρολυτικός γραφίτης υψηλού προσανατολισμού (HOPG) και εγχάρασσεται (ξηρή εγχάραξη) σε πλάσμα οξυγόνου. Στη συνέχεια μεταφέρεται στην επιφάνεια ενός φωτοπολυμερούς (photoresist) και με τη βοήθεια μίας ταινίας Scotch απολεπίζεται όπως φαίνεται και στην **Εικόνα 1.5**. Οι νιφάδες που παραμένουν τελικά στο φωτοπολυμερές πλένονται με ακετόνη και μεταφέρονται σε ένα δισκίδιο πυριτίου. Αυτές οι νιφάδες περιλαμβάνουν από ένα έως μερικά φύλλα γραφενίου. Παρότι αυτή η προσέγγιση ακολουθήθηκε από τους Geim και Novoselov και οδήγησε σε σημαντικές ανακαλύψεις αδυνατεί να εφαρμοσθεί εμπορικά λόγω της μικρής δυνατότητας παραγωγής μεγάλων ποσοτήτων [20].



Εικόνα 1.5 Η μέθοδος απολέπισης μέσω ταινίας (αριστερά), απολέπιση με παρεμβολή μορίων ανάμεσα στα γραφιτικά επίπεδα (δεξιά) [20].

Η χρήση χημικών μεθόδων για την απολέπιση του γραφίτη χρησιμοποιείται συχνά, όμως οι ενώσεις που χρησιμοποιούνται πιθανόν να εισάγουν ατέλειες στο ανθρακικό δίκτυο μεταβάλλοντας τις ιδιότητες του γραφενίου. Επομένως οι τεχνικές αυτές είναι χρήσιμες μόνο αν διατηρούν το δομικό και ηλεκτρονικό προφίλ του γραφενίου.

1.6.2 Παρεμβολή μικρών μορίων με μηχανική απολέπιση ανάμεσα στα φύλλα γραφίτη

Η συσσωμάτωση που παρατηρείται στα φύλλα γραφενίου μπορεί να αποφευχθεί με την εισαγωγή μικρών ενώσεων ανάμεσα στα φύλλα του γραφίτη είτε με μη ομοιοπολική πρόσδεση μορίων ή πολυμερών στην επιφάνεια των δομών σχηματίζοντας έτσι σύμπλοκα παρεμβολής στο γραφίτη (Graphite intercalated compounds). Στα σύμπλοκα αυτά τα γραφιτικά επίπεδα παραμένουν αναλλοίωτα κατά την εισαγωγή των παρεμβαλλόμενων στοιχείων. Κατά την αλληλεπίδραση μεταξύ του γραφίτη και των ενώσεων μέσω μεταφοράς φορτίου, η ηλεκτρική αγωγιμότητα στο επίπεδο της επιφάνειας γενικά αυξάνεται, όμως όταν οι χημικές ενώσεις προσδένονται ομοιοπολικά όπως στην περίπτωση των οξειδίων, η αγωγιμότητα μειώνεται καθώς το sp^2 ανθρακικό δίκτυο καταστρέφεται. Το πρώτο τέτοιο σύμπλοκο ή όπως ονομάζεται 'επεκταμένος' γραφίτης (expandable graphite), παρουσιάστηκε από τον Schafhautl το 1841 ενώ μελετούσε τις συμπεριφορά κρυσταλλικών νιφάδων γραφίτη σε διάλυμα θειικού οξέως. Όπως αποδείχθηκε το θειικό οξύ είναι ο αποτελεσματικότερος διαλύτης και δημιουργεί τις καλύτερες συνθήκες για η λήψη επεκταμένου γραφίτη με χρήση υπερήχων (sonication) [20].

1.6.3 Χημική εναπόθεση από ατμό (CVD)

Εκτός από τη χρήση μηχανικής ή χημικής απολέπισης, συνεχώς αναπτυσσόμενη είναι και η χρήση της χημικής εναπόθεσης από ατμό. Αποτελεί μία τεχνική η οποία δύναται να χρησιμοποιηθεί για μαζικότερη παραγωγή ενός μέχρι και λίγων λεπτών υμενίων γραφενίου. Η πρώτη επιτυχημένη προσπάθεια σύνθεσης γραφενίου με CVD αναφέρθηκε το 2006 από τον Somanι, ο οποίος χρησιμοποίησε καμφορά σαν πρόδρομη ένωση πάνω σε επιφάνεια νικελίου. Μία τυπική διαδικασία CVD περιλαμβάνει τη διάλυση του άνθρακα στην επιφάνεια υποστρώματος νικελίου ακολουθούμενη από κατακρήμνιση του άνθρακα πάνω στο υπόστρωμα με ψύξη του νικελίου. Το υπόστρωμα τοποθετείται έπειτα σε έναν θάλαμο CVD που βρίσκεται υπό κενό (10^{-3} Torr) και σε θερμοκρασία μικρότερη των 1000°C , ενώ πραγματοποιείται ροή αερίου υδρογονανθράκων. Το πάχος και η κρυσταλλικότητα του τελικού προϊόντος καθορίζεται από το ρυθμό ψύξης και τη συγκέντρωση του άνθρακα που αρχικώς διαλύεται στην επιφάνεια του καταλυτικού υποστρώματος. Σημαντικό ρόλο στην ποιότητα του γραφενίου διαδραματίζει φυσικά και το είδος του υδρογονάνθρακα που θα χρησιμοποιηθεί στο θάλαμο [20].

Μία άλλη μέθοδος CVD που χρησιμοποιείται είναι αυτή με συνεισφορά πλάσματος (PECVD), η οποία δίνει τελικά προϊόντα μεγάλου πάχους. Σε αυτήν την περίπτωση χρησιμοποιήθηκε μεθάνιο (CH_4) σε ατμόσφαιρα H_2 και πίεση της τάξης των 12Pa. Ο μηχανισμός ανάπτυξης περιγράφεται από τον ανταγωνισμό μεταξύ δύο διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα. Της εναπόθεσης του γραφενίου μέσω της επιφανειακής διάχυσης των ανθρακικών σωματιδίων από το πρόδρομο αέριο και της εγχάραξης που προκαλείται από τη ροή υδρογόνου. Η κάθετη διαμόρφωση που έχουν τα προκύπτοντα φύλλα γραφενίου, που παράγονται με αυτή τη μέθοδο, οφείλεται στη διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου που αναπτύσσεται μέσα στο πλάσμα [20].

1.6.4 Θερμική αποσύνθεση πάνω σε καρβίδιο του πυριτίου (SiC) και άλλες επιφάνειες

Η παραγωγή γραφίτη, μέσω ανόπτησης σε υπερυψηλό κενό της επιφάνειας του καρβιδίου του πυριτίου, αποτελεί μία σημαντική προσέγγιση ειδικά για την βιομηχανία των ημιαγωγών καθώς τα προϊόντα που λαμβάνονται δεν χρειάζεται να μεταφερθούν σε άλλη επιφάνεια ώστε να ενσωματωθούν σε διατάξεις. Όταν το υπόστρωμα SiC θερμαίνεται σε υπερυψηλό κενό, άτομα πυριτίου εξαχνώνονται από την επιφάνειά του. Η απομάκρυνση των ατόμων πυριτίου επιτρέπει στα ανθρακικά άτομα που βρίσκονται στην επιφάνεια να αλληλεπιδράσουν σχηματίζοντας φύλλα γραφενίου. Το πάχος αυτών

των φύλλων εξαρτάται από το χρόνο ανόπτησης και τη θερμοκρασία. Ο σχηματισμός λίγων φύλλων γραφενίου συνήθως απαιτεί μερικά λεπτά ανόπτησης στους 1200°C. Παρά τα προτερήματα χρήσης αυτής της μεθόδου όμως υπάρχουν και ορισμένα εμπόδια που οφείλουν να ξεπεραστούν. Για παράδειγμα, η δυσκολία να ελεγχθεί πλήρως το πάχος των υμενίων που παράγονται, όπως επίσης και ο διαφορετικός επιταξιακός ρυθμός ανάπτυξης μεταξύ της πυριτικής και της ανθρακικής πλευράς του SiC (Si-face & C-face).

Παρόμοιες μέθοδοι εφαρμόστηκαν και σε άλλες μεταλλικές επιφάνειες όπως η (0001) διεύθυνση κρύσταλλων Ρουθηνίου (Ru) όπου η χρήση υπερυψηλού κενού για την παραγωγή επιταξιακών φύλλων γραφενίου, οδήγησε στην ανάπτυξη μακροσκοπικών μόνο-κρυσταλλικών περιοχών. Άλλες μεταλλικές επιφάνειες που χρησιμοποιούνται είναι οι : Ir, Ni, Co, Pt [20].

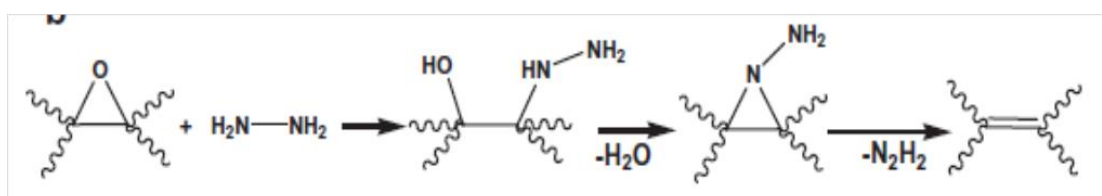
1.6.5 Απολέπιση σε υγρή φάση του γραφίτη σε οργανικούς διαλύτες

Η συγκεκριμένη μέθοδος σύνθεσης βασίζεται στο γεγονός ότι η επιφανειακή τάση του γραφίτη και του εκάστοτε διαλύτη που χρησιμοποιείται είναι της ίδιας τάξης (mJ/m^2), με αποτέλεσμα να καθίσταται δυνατή η απολέπιση του γραφίτη σε μερικά ή ακόμα και ένα φύλλο γραφενίου. Στους διαλύτες που έχουν χρησιμοποιηθεί συγκαταλέγονται το NMP (N-methylpyrrolidone), το DMA (N, N-Dimethylacetamide), το GBL (γ -butyrolactone) και το DMEU (1,3-dimethyl-2-imidazolidinone). Συνοπτικά, η διαδικασία περιλαμβάνει την ανάμιξη μικροποσότητας γραφίτη με τον διαλύτη και ακολούθως εφαρμογή λουτρού υπερήχων για μεγάλα χρονικά διαστήματα κατά τα οποία τα γραφίτικα φύλλα αποκολλούνται. Στη συνέχεια, τα συσσωματώματα που σχηματίζονται μπορούν να απομακρυνθούν με τη χρήση φυγοκέντρησης σε χαμηλές στροφές. Στα πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης τεχνικής εντοπίζεται η δυνατότητα παραγωγής γραφενίου υψηλής ποιότητας καθώς και η απουσία ατελειών στο ανθρακικό δίκτυο. Παρόλα αυτά, οι συγκεντρώσεις που λαμβάνονται με την παρούσα μέθοδο είναι ακόμα αρκετά μικρές, της τάξης των $0.01\text{mg}/\text{ml}$ συγκέντρωση η οποία μπορεί να αυξηθεί με περαιτέρω επεξεργασία [21].

1.6.6 Σύνθεση γραφενίου μέσω χημικών διεργασιών

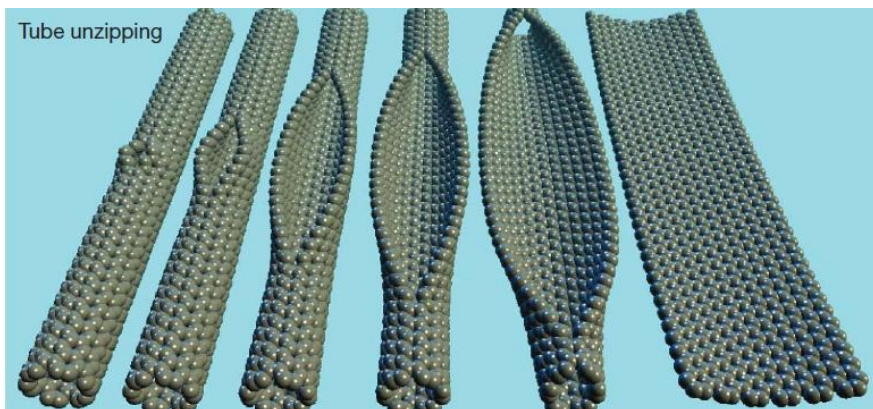
Η σύνθεση του γραφενίου μέσω χημικών διεργασιών περιλαμβάνει την αρχική παρασκευή του οξειδίου του γραφίτη (GO) με τη χρήση της μεθόδου των Hummers-Offeman, η οποία περιλαμβάνει την ανάμιξη του γραφίτη σε διάλυμα θειικού οξέως (H_2SO_4), νιτρικού νατρίου (NaNO_3) και υπερμαγγανικού καλίου (KMnO_4). Σε αντίθεση

με το αμιγές γραφένιο, η επιφάνεια του οξειδίου του γραφίτη είναι ισχυρά τροποποιημένη με ομάδες υδροξυλίων πάνω στο sp^3 υβριδισμένο ανθρακικό πλέγμα και με καρβονυλικές και καρβοξυλικές ομάδες προσδεδεμένες στις άκρες των sp^2 ανθρακικών ατόμων. Για αυτό το λόγο το οξείδιο του γραφίτη είναι μία ιδιαίτερα υδρόφιλη δομή η οποία με κατάλληλη τροποποίηση μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό οξειδίου του γραφενίου. Παρά το γεγονός ότι οξείδιο του γραφίτη και οξείδιο του γραφενίου μοιράζονται παρόμοιες χημικές ιδιότητες όσον αφορά στις επιφανειακά προσδεδεμένες ομάδες που κατέχουν, η δομή τους διαφέρει σημαντικά. Το οξείδιο του γραφενίου είναι ένα μονοστρωματικό υλικό, που προκύπτει από την απολέπιση του οξειδίου του γραφίτη. Επαρκώς ικανοποιητικά διαλύματα αιωρημάτων κolloειδούς οξειδίου του γραφενίου λαμβάνονται ύστερα από τη χρήση λουτρού υπερήχων, δίνοντας ομογενείς και σταθερές δομές. Το οξείδιο του γραφενίου εξαιτίας του κατεστραμμένου ανθρακικού δικτύου χαρακτηρίζεται ως μονωτικό υλικό και εμφανίζει σημαντικό αριθμό ατελειών και παραμορφώσεων, οι οποίες μπορούν να αντιστραφούν και να επαναφέρουν την αγωγιμότητα του υλικού σε υψηλά επίπεδα, με χρήση αναγωγικών μέσων, όπως βλέπουμε και στο Σχήμα 1. Η χρήση της υδραζίνης (hydrazine) ως ενός ισχυρού αναγωγικού μέσου, αποδεικνύεται ιδιαίτερα αποδοτική καθώς δεν αντιδρά με το νερό και δημιουργεί πολύ λεπτά υμένια γραφίτη. Η απομάκρυνση των μορίων οξυγόνου κατά την αναγωγή καθιστά το οξείδιο του γραφενίου λιγότερο υδρόφιλο [20].



Σχήμα 1 Προτεινόμενη οδός της αναγωγικής διαδικασίας [20].

Μία άλλη προσέγγιση λήψης του οξειδίου του γραφενίου είναι η προσφορά θερμότητας, μέσω της οποίας πραγματοποιείται η απομάκρυνση των υδροξυλομάδων από την επιφάνεια του. Διάφορες χημικές οδοί έχουν ακολουθηθεί κατά καιρούς με σημαντικότερους τη χρήση υδροκινόνης, αέριου υδρογόνου και ισχυρών αλκαλικών διαλυμάτων. Τα τελευταία χρόνια νέες μέθοδοι έχουν προκύψει και διαφέρουν αρκετά από τις προαναφερθείσες. Σε αυτές περιλαμβάνονται το 'ξετύλιγμα' των νανοσωλήνων άνθρακα με χρήση εγχάραξης με πλάσμα σε ροή Αργού (Ar) όπως φαίνεται και στην **Εικόνα 1.6**. Πολυφλοιοικοί νανοσωλήνες (MWNTs) εισήχθησαν μέσα σε πολυμεθακρυλικό μεθυλεστέρα (PMMA) και πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου.



Εικόνα 1.6 Η διαδικασία του 'ξετυλίγματος' των νανοσωλήνων άνθρακα για την παραγωγή γραφενίου [22].

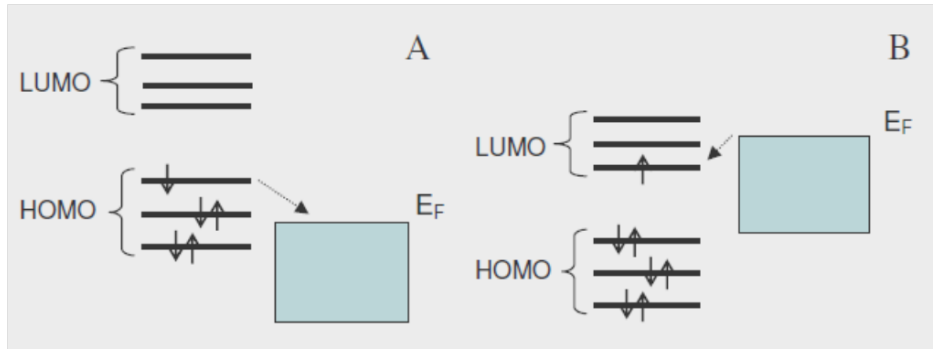
Μετά το ψήσιμο, το σύνθετο τοποθετήθηκε σε διάλυμα KOH, αφήνοντας μία γραμμή από MWNTs εκτεθειμένη σε 10W πλάσματος Ar. Η εκτεθειμένη περιοχή εγχαραχτηκε γρηγορότερα από ότι η περιοχή που περιείχε μόνο το PMMA, οδηγώντας στο σχηματισμό νανο-ραβδίων γραφενίου [20].

1.7 Εφαρμογές και προοπτικές αγοράς γραφενίου

Εφαρμογές

Εξαιτίας της μοναδικής ενεργειακής δομής του, οι φορείς στο γραφένιο δύναται να εναλλάσσονται συνεχώς μεταξύ ηλεκτρονίων και οπών με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου. Οι πειραματικές τιμές της κινητικότητας (επίδρασης πεδίου) των φορέων στο γραφένιο, προκύπτουν πως είναι μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερες από ότι στην περίπτωση του πυριτίου. Η μαζική παραγωγή τρανζίστορ γραφενίου, που βασίζονται σε γραφένιο πάνω σε επιφάνεια χαλκού, προτάθηκε σαν μίας μέθοδος παραγωγής μεγάλης κλίμακας σειρών από τρανζίστορ με ομοιόμορφες ηλεκτρικές ιδιότητες. Ένα τρανζίστορ επίδρασης πεδίου υψηλών συχνοτήτων που λειτουργεί μέχρι τα 26GHz παρουσιάστηκε πρόσφατα χρησιμοποιώντας την γεωμετρία top gate.

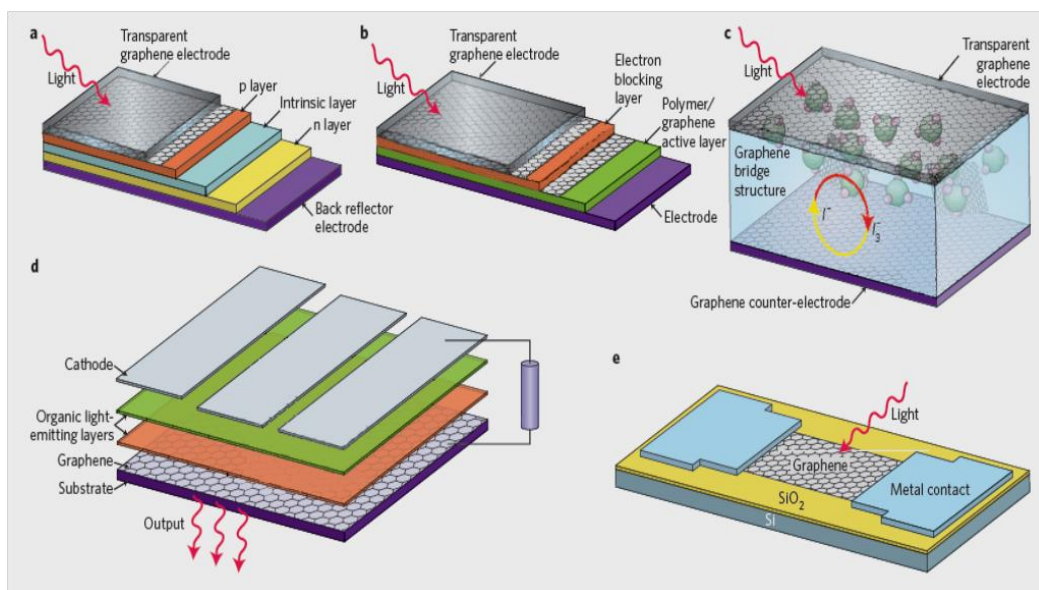
Επίσης, η μεταβολή της αγωγιμότητας λόγω εκτεταμένης προσρόφησης ενώσεων στην επιφάνεια του, η μεγάλη ειδική επιφάνεια και ο χαμηλός θόρυβος Johnson καθιστούν το γραφένιο ένα ιδανικό υλικό για την ανίχνευση διαφόρων αερίων και βιομορίων [18]. Η μεταφορά φορτίου (charge transfer) μεταξύ της ένωσης και της επιφάνειας του γραφενίου θεωρείται υπεύθυνη για τη χημική απόκριση της ανίχνευσης, όπως φαίνεται και στην **Εικόνα 1.7**.



Εικόνα 1.7 Μεταφορά φορτίου μεταξύ των LUMO και HOMO καταστάσεων και της επιφάνειας του γραφενίου [23].

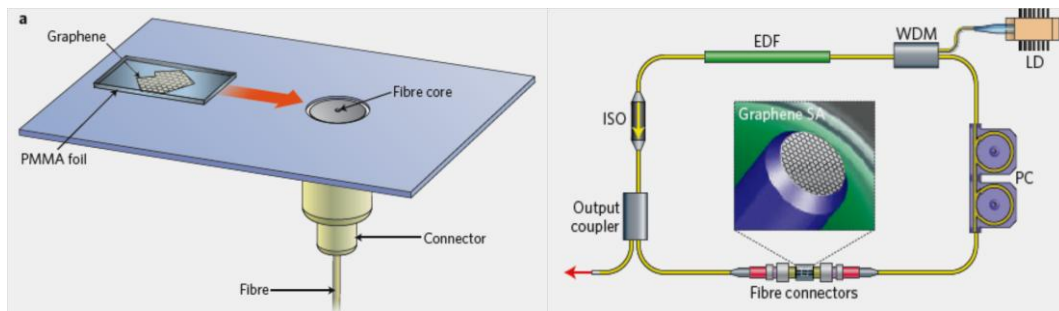
Καθώς μία ένωση προσροφάται στην επιφάνεια του γραφενίου, στην περιοχή προσρόφησης πραγματοποιείται μεταφορά φορτίου, με την ένωση να δρα ως δότης ή αποδέκτης, μεταβάλλοντας έτσι το επίπεδο της στάθμης Fermi, αλλάζοντας την πυκνότητα των φορέων και τελικά την ηλεκτρική αντίσταση του υλικού. Το γραφένιο μπορεί να λειτουργήσει ως μία επιφάνεια αλληλεπίδρασης με σκοπό την ανίχνευση ενός βακτηρίου ή ακόμα και μορίων DNA και πρωτεϊνών [18].

Επίσης, η διδιάστατη φύση του γραφενίου και η μεγάλη ειδική επιφάνεια που παρουσιάζει το κάνουν ένα υποψήφιο υλικό ακόμα και για την κατασκευή επαναφορτιζόμενων μπαταριών ιόντων Λιθίου, διατάξεων αποθήκευσης υδρογόνου, ενίσχυση σύνθετων υλικών που χρησιμοποιούν πολυμερικές μήτρες, οργανικών και ανόργανων ηλιακών κυψελών όπως φαίνεται στην **Εικόνα 1.8** καθώς και κυψέλες καυσίμων.



Εικόνα 1.8 Παραδείγματα εφαρμογής γραφενίου σε α)ανόργανες, β)οργανικές, γ) χρώμο-ευσαιθητοποιημένες (dye-sensitized) ηλιακές κυψέλες, δ)οργανικά LED και ε)φωτοανιχνευτές [24].

Τα τελευταία χρόνια, σημαντικές προσπάθειες έχουν γίνει με σκοπό την ολοκλήρωση (integration) του γραφενίου σε διατάξεις laser για τεχνικές εγκλειδωσης ρυθμού (mode-locking) όπως βλέπουμε και στην **Εικόνα 1.9** (δεξιά), κορέσιμους απορροφητές (saturable absorbers), μετασχηματιστές οπτικών συχνοτήτων (optical frequency converters) και λέιζερ που λειτουργούν σε Terahertz συχνότητες.



Εικόνα 1.9 Διαδικασία εισαγωγής ενός φύλλου γραφενίου σε ένα fiber laser (αριστερά), ενσωμάτωση του γραφενίου ως κορέσιμος απορροφητή σε ένα mode locked fiber laser (δεξιά) [24].

Προοπτικές αγοράς γραφενίου

Το έντονο ενδιαφέρον που έχει συγκεντρώσει το γραφένιο για χρήση σε πληθώρα εφαρμογών, το καθιστά ένα από τα πλέον σημαντικά υλικά προς έρευνα, όπως αυτό προκύπτει από τον αριθμό των δημοσιεύσεων που αφορούν στο γραφένιο κατά το 2010. Συγκεκριμένα εμφανίσθηκαν περίπου 400 πατέντες και 3000 άρθρα για το γραφένιο, ενώ η ζήτηση για εφαρμογές αυξήθηκε κατακόρυφα σε ποσοστά της τάξης των 4000%. Αρκετές εταιρίες σύνθεσης γραφενίου έχουν κάνει την εμφάνισή τους όπως οι Vorbeck, Graphene Laboratories και Graphene Industries οι οποίες συνεργάζονται με τα Πανεπιστήμια Princeton, Columbia και University of Manchester αντίστοιχα. Επίσης 340 τόνοι ανθρακικών υλικών παράχθηκαν το 2008, ενώ αυτή η ποσότητα αναμένεται να φτάσει τους 9300 τόνους παρουσιάζοντας έναν ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης της τάξης του 67%. Η συμπεριφορά αυτή της αγοράς άνθρακα οφείλεται στον όλο και συχνότερη χρήση τόσο των ανθρακικών υλικών γενικότερα όσο και του γραφενίου. Οι εξαιρετικές του ιδιότητες αποτελούν σημαντικούς παράγοντες για την συνεχιζόμενη ανάπτυξη των εφαρμογών του. Όμως δεν θα πρέπει να αμελούμε ότι διάφοροι τομείς όπως η χημεία του και η ομογενής διασπορά του σε διάφορους διαλύτες καθώς και η διαχείριση του κατά τη χρήση σε εφαρμογές, οφείλουν να

διερευνηθούν περαιτέρω με σκοπό τη καλύτερη κατανόηση της φύσης αυτού του υλικού [25].

2.1 Σύντομη αναδρομή σύνθετων πολυμερικών υλικών με εγκλείσματα γραφιτικών δομών

Οι πρώτες αναφορές πολυμερικών σύνθετων υλικών με αποφλοιωμένα (exfoliated) εγκλείσματα γραφιτικών δομών, προκύπτουν από έρευνες που πραγματοποιήθηκαν μέσω της χημείας ενδοπαρεμβλλόμενων γραφιτικών συμπλόκων (Graphite Intercalated Compounds, GICs). Το 1958, παρατηρήθηκε πως τα προαναφερθέντα σύμπλοκα των αλκαλιμετάλλων, ήταν δυνατόν να λειτουργήσουν ως εκκινητές πολυμερισμού του αιθυλενίου και άλλων μονομερών όπως το στυρένιο, ο μεθακρυλικός μεθυλεστέρας και το ισοπρένιο. Το 1991, ο Bunnell, μέσω της πατέντας του, παρουσίασε τη σύνθεση πολυμερικών νανοσύνθετων υλικών στα οποία θα εισάγονταν λεπτές γραφιτικές δομές ως εγκλείσματα και πρότεινε, πως η χρήση περίπου 10% κατ'όγκο νιφάδων γραφίτη σε μήτρα πολυαιθυλενίου ή πολυπροπυλενίου, θα ενίσχυε τη σκληρότητα του τελικού προϊόντος που θα προσέγγιζε αυτή του αλουμινίου. Το 2000, εκδόθηκε μία ενδελεχής ανάλυση της μορφολογίας και των ιδιοτήτων ενός νανοσύνθετου βασισμένου σε αποφλοιωμένο γραφίτη και παρουσίαζε την επιτυχή διασπορά φύλλων γραφίτη (graphite nanoplatelets, GNPs) μέσου πάχους 10nm, τα οποία παρήχθησαν από την αποφλοίωση επεκταμένου γραφίτη (expanded graphite, EG) μέσω του *in situ* πολυμερισμού της καπρολακτάμης.

Αποτέλεσμα της χρήσης των νανοσύνθετων εγκλεισμάτων γραφίτη, ήταν η σημαντική ενίσχυση των ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος έναντι των συμβατικών πολυμερικών σύνθετων υλικών με εγκλείσματα μεγέθους μικρομέτρων, όπως η αιθάλη (carbon black, CB). Πιο συγκεκριμένα, πολύ μικρότερη ποσότητα εγκλείσματος χρειαζόταν για την επίτευξη ενός αγωγίμου δρόμου μέσα στην πολυμερική μήτρα στην περίπτωση των νανοδομών γραφίτη από ότι στην περίπτωση της αιθάλης, (CB: 8wt% για CB/PMMA και 9wt% για CB/Nylon συγκριτικά με 1wt% για GNP/PMMA και 1.8wt% για GNP/Nylon) με άμεση συνέπεια στην αγωγιμότητα και τις ηλεκτρικές ιδιότητες του τελικού υλικού.

Όπως και στα GICs, στο οξειδίο του γραφίτη (GO) δύναται να ενδοπαρεμβληθούν διάφορα μονομερή και εν συνεχεία να προκύψει πολυμερισμός, ο οποίος θα αποφλοιώσει τη γραφιτική δομή σε μεμονωμένα φύλλα [26]. Η αναγωγική διαδικασία μέσω της οποίας πραγματοποιείται η αποκατάσταση του sp^2 ανθρακικού δικτύου εκτός από τη χρήση της υδραζίνης και των παραγώγων της, μπορεί να συμβεί και μέσω ηλεκτροχημικών και θερμικών οδών. Στην περίπτωση των νανοσύνθετων υλικών

πολυμερικής μήτρας όπου χρησιμοποιείται GO ή G-O ως έγκλεισμα, η αναγωγή είναι προτιμότερο να γίνεται μετά την ανάμειξη, έτσι ώστε η διασπορά να είναι πιο ομογενής.

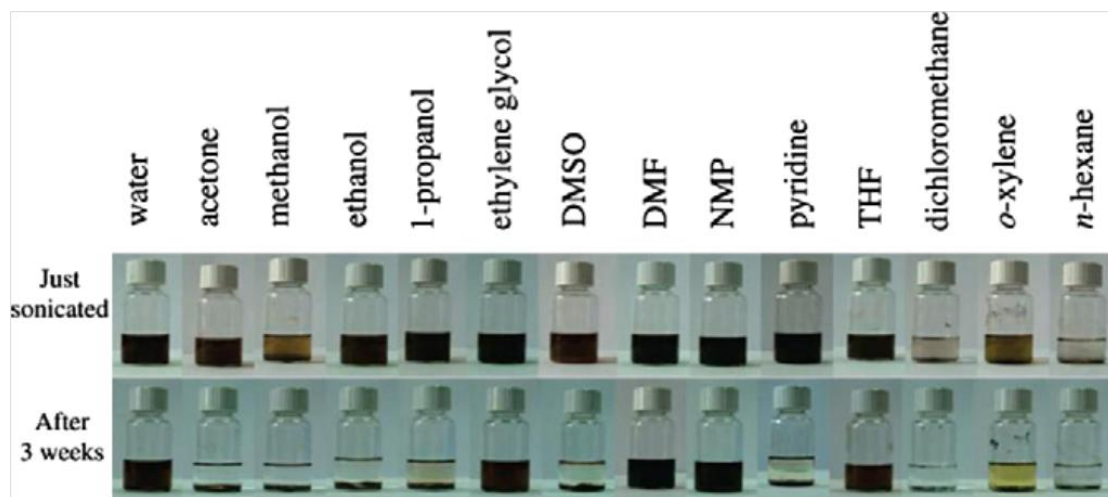
Τα τελευταία χρόνια, διάφοροι τρόποι ανάμειξης GICs και παραγώγων του GO μέσα σε πολυμερικές μήτρες έχουν αναφερθεί. Πολλοί από αυτούς, είναι παρόμοιοι με αυτούς που ήδη χρησιμοποιούνται σε άλλα νανοσύνθετα συστήματα και κάποιιοι εφαρμόστηκαν για πρώτη φορά σε σύνθετα βασιζόμενα στο γραφένιο. Στους σημαντικότερους παράγοντες παραγωγής ενός νανοσύνθετου, συγκαταλέγεται ο τρόπος αλληλεπίδρασης της μήτρας με το έγκλεισμα όσον αφορά τους δεσμούς που θα δημιουργηθούν στη μεταξύ τους διεπιφάνεια και οι οποίοι έχουν δραματική επίπτωση στις τελικές ιδιότητες του υλικού [26].

Ανάλογα με τις ιδιότητες που επιθυμούμε να βελτιώσουμε, οι τρόποι με τους οποίους μπορούμε να δημιουργήσουμε αυτή την αλληλεπίδραση είναι οι εξής: μη ομοιοπολική πρόσδεση με απλή ανάμειξη στο διάλυμα (solution mixing) ή ανάμειξη στο τήγμα (melt mixing) και in situ πολυμερισμό, όπως επίσης και ομοιοπολική πρόσδεση με τροποποίηση της επιφάνειας του εγκλείσματος με μεθόδους όπως η 'πρόσδεση σε' (grafting to) και η 'πρόσδεση από' (grafting from). Στην περίπτωση της προσέγγισης 'grafting to', πολυμερές συγκεκριμένου μοριακού βάρους, τροποποιείται αρχικά στο ένα του άκρο και στη συνέχεια η πολυμερική αλυσίδα προσδένεται στην επιφάνεια της γραφιτικής δομής μέσω αντιδράσεων προσθήκης στους διπλούς δεσμούς του γραφιτικού δικτύου. Αντίστοιχα στην περίπτωση της προσέγγισης 'grafting from', η τεχνική βασίζεται στην ομοιοπολική προσκόλληση αρχικών ομάδων-εκκινητών στην επιφάνεια της γραφιτικής δομής, από την οποία και ξεκινά ο πολυμερισμός παρουσία μονομερούς. Στην επόμενη παράγραφο περιγράφονται αναλυτικά οι διάφορες μέθοδοι ανάμειξης και δημιουργίας σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας που βασίζονται στα GO, G-O και γραφένιο.

2.2 Μη ομοιοπολικές μέθοδοι ανάμειξης

2.2.1 Ανάμειξη στο διάλυμα

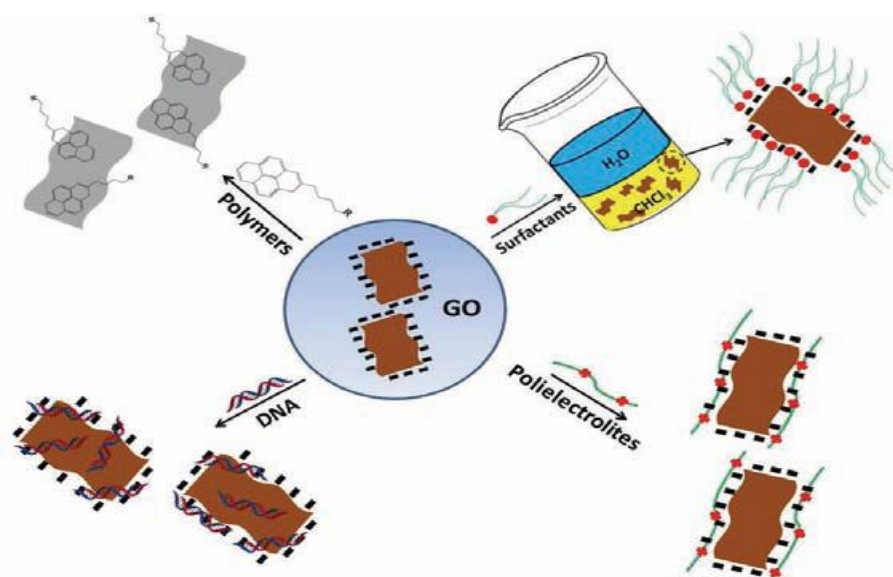
Η ανάμειξη στο διάλυμα, αποτελεί μία από τις πιο συνήθεις μεθόδους παραγωγής σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας, με την προϋπόθεση πως το πολυμερές και το έγκλεισμα μπορούν να διαλυθούν εύκολα σε έναν κοινό υδατικό ή οργανικό διαλύτη, όπως το νερό, η ακετόνη, το DMF (Dimethylformamide), το χλωροφόρμιο, το DCM, το τολουένιο κ.α. [20]. Στην **Εικόνα 2.1**, βλέπουμε διαλύματα οξειδίου του γραφίτη διεσπαρμένου σε 13 κοινούς διαλύτες.



Εικόνα 2.1 Δείγματα οξειδίου του γραφίτη διαλυμένα σε νερό και άλλους 13 διαλύτες με χρήση λουτρού υπερήχων [20].

Η διαδικασία βασίζεται στην ανάμειξη κολλοειδών διαλυμάτων φύλλων οξειδίου του γραφενίου ή άλλων υλικών που βασίζονται στο γραφένιο με το επιθυμητό πολυμερές, το οποίο μπορεί να βρίσκεται ήδη στο διάλυμα ή προσθέτοντας το πολυμερές σε διάλυμα που περιέχει το γραφιτικό υλικό και εφαρμόζοντας stirring. Οι πολυμερικές αλυσίδες τελικά περιβάλλουν το έγκλεισμα και το σύνθετο που έχει προκύψει ως ίζημα συλλέγεται για περαιτέρω ανάλυση. Προκειμένου να συλλεχθεί το τελικό προϊόν, ποσότητα του υλικού μπορεί να σταχθεί (cast) σε ένα εκμαγείο και να αφαιρεθεί μέχρι να εξατμιστεί ο διαλύτης. Τα πολυμερή που έχουν χρησιμοποιηθεί περισσότερο σε αυτή τη μέθοδο είναι τα: πολυστυρένιο, πολυακρυλαμίδιο, πολυιμίδιο και πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας. Επίσης, η εύκολη παρασκευή υδατικών διαλυμάτων οξειδίου του γραφενίου μέσω εφαρμογής υπερήχων καθιστά τη τεχνική αυτή κατάλληλη και για υδατοδιαλυτά πολυμερή όπως το PVA (poly(vinyl alcohol)) και η poly(allylamine), σύνθετα των οποίων μπορούν να παρασκευασθούν μέσω απλής διήθησης [26].

Η ικανότητα του οξειδίου του γραφενίου να συμμετέχει στο σχηματισμό σύνθετων υλικών μέσω μη ομοιοπολικών δεσμών, παραδείγματα των οποίων βλέπουμε στην **Εικόνα 2.2**, όπως Van der Waals ή ιοντικών, οφείλεται αφενός στο γεγονός ότι η επιφάνεια του είναι αρνητικά φορτισμένη εξαιτίας της παρουσίας των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου σε αυτή και αφετέρου στη γραφιτική δομή του που βασίζεται σε απεντοπισμένα π τροχιακά που ευνοούν το σχηματισμό αλληλεπιδράσεων τύπου π-π [27].



Εικόνα 2.2 Παραδείγματα μη ομοιοπολικής τροποποίησης οξειδίου του γραφενίου με τασενεργές ενώσεις, πολυηλεκτρολύτες, πολυμερή και DNA [27].

Παρά το γεγονός ότι είναι πιθανή η συσσωμάτωση των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου σε τεχνικές ανάμειξης στο διάλυμα, η διασπορά των φύλλων στο σύνθετο ορίζεται από την έκταση της αποφλοίωσης που έχει πραγματοποιηθεί πριν ή κατά την ανάμειξη. Για την αποφυγή της δημιουργίας συσσωματωμάτων διάφορες τεχνικές έχουν χρησιμοποιηθεί όπως η λυοφιλοποίηση (lyophilization) και η χρήση τασενεργών ενώσεων (surfactants). Παρόλα αυτά, η χρήση τασενεργών ενώσεων συχνά υποβαθμίζει την ποιότητα του δείγματος καθώς αυξάνουν την θερμική αντίσταση στη διεπιφάνεια μήτρας- εγκλείσματος και επομένως μειώνουν τη θερμική αγωγιμότητα του τελικού υλικού, η οποία υστερεί συγκριτικά με δείγματα στα οποία δεν έχουν χρησιμοποιηθεί τασενεργές ενώσεις [26].

2.2.2 Ανάμειξη στο τήγμα

Στην περίπτωση της ανάμειξης στο τήγμα, ένα πολυμερικό τήγμα και το επιθυμητό εγκλείσμα (σε μορφή σκόνης), αναμειγνύονται κάτω από μηχανικές συνθήκες. Σχετικά με την ανάμειξη στο διάλυμα, η παρούσα μέθοδος αποτελεί μία πιο οικονομική οδό - καθώς η παρουσία διαλύτη δεν είναι απαραίτητη- και η συμβατότητα με πολλές υπάρχουσες βιομηχανικές τεχνικές την καθιστά ελκυστική. Παρόλα αυτά, υπάρχουν αναφορές που επισημαίνουν πως τα επίπεδα διασποράς που επιτυγχάνονται μέσω της ανάμειξης στο τήγμα δεν είναι το ίδιο αποτελεσματικά όσο στην περίπτωση της ανάμειξης στο διάλυμα [26].

Πιο συγκεκριμένα, εγκλείσματα γραφίτη, γραφενίου ή χημικά τροποποιημένου γραφενίου (Chemically Modified Graphene, CMG) αναμειγνύονται με ένα θερμοπλαστικό πολυμερές σε υψηλές θερμοκρασίες, με χρήση συμβατικών μεθόδων όπως η εξώθηση (extrusion) και η χύτευση με έγχυση (injection molding). Επομένως, οι πολυμερικές αλυσίδες διαμορφώνονται με τέτοιο τρόπο στο χώρο, ούτως ώστε να είναι δυνατή η ενδοπαρεμβολή ή ακόμα και η αποφλοιώση των εγκλεισμάτων για το σχηματισμό του νανοσύνθετου. Πολυμερή τα οποία έχουν μικρή ικανότητα προσρόφησης ή in situ πολυμερισμού, μπορούν να χρησιμοποιηθούν με αυτή τη μέθοδο όπως η πολυπυρόλη (polypyrrole, PP), το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (High Density polyethylene, HDPE), το θειούχο πολυφαινυλένιο (polyphenylene sulfide, PPS) και το πολυαμίδιο 6 (polyamide6, PA6) [28].

Σε μία διαφορετική προσέγγιση, όπου το πολυμερές και το εγκλείσμα αναμειγνύονται προτού επακολουθήσει η προαναφερθείσα ανάμειξη στο τήγμα, GNPs υπόκεινται σε λουτρό υπερήχων και διασπείρονται μέσα σε ένωση στην οποία δεν διαλύονται (non solvent), έτσι ώστε οι πολυμερικές αλυσίδες να 'ντύσουν' ομοιογενώς τα GNPs πριν την ανάμειξη στο τήγμα, κάτι που οδηγεί σε μείωση του κατωφλίου ηλεκτρικής αγωγιμότητας [29].

2.2.3 In situ πολυμερισμός

Η μέθοδος του in situ πολυμερισμού για την σύνθεση ενός πολυμερικού σύνθετου υλικού περιλαμβάνει την ανάμειξη του εγκλείσματος με το μονομερές ή ενός διαλύματος του μονομερούς, ακολουθούμενη από τον πολυμερισμό παρουσία του εγκλείσματος σε διεσπαρμένη φάση. Συχνά, αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται και για σύνθετα όπου η σύνδεση μήτρας και εγκλείσματος γίνεται με ομοιοπολικό τρόπο, όμως σε αυτή την παράγραφο θα αναφερθούμε σε μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις όπου υπάρχουν αρκετά παραδείγματα με τη χρήση πολυμερών όπως το PMMA, το πολυαιθυλένιο και η πολυπυρρόλη.

Σε αντίθεση με τις δύο προαναφερθείσες μεθόδους, της ανάμειξης σε διάλυμα και τήγμα αντίστοιχα, το επίπεδο διασποράς των εγκλεισμάτων βασιζόμενων σε δομές γραφενίου είναι αρκετά υψηλότερο μέσω του in situ πολυμερισμού, δίχως να έχει προηγηθεί το στάδιο της αποφλοιώσης. Σύμφωνα με αναφορές, το μονομερές αρχικά ενδοπαρεμβάλλεται μεταξύ των γραφιτικών φύλλων ή των φύλλων του οξειδίου του γραφίτη και εν συνεχεία πραγματοποιείται ο πολυμερισμός ώστε η δομή να διαχωριστεί σε μεμονωμένα στρώματα. Αυτή η τεχνική συχνά καλείται και πολυμερισμός ενδοπαρεμβολής (intercalation polymerization) και έχει εφαρμοσθεί ευρέως στη σύνθεση σύνθετων υλικών πηλού/πολυμερούς (nanoclay/polymer), καθώς

και σε πολυμερικά σύνθετα υλικά που χρησιμοποιούν ως εγκλείσματα οξειδίο του γραφίτη και φύλλα γραφίτη.

Η σχετικά μεγάλη απόσταση των φύλλων του οξειδίου του γραφίτη (κυμαίνεται μεταξύ 0.6-0.8nm ανάλογα με τη σχετική υγρασία), συγκριτικά με αυτή του γραφίτη (0.34nm) διευκολύνει την ενδοπαρεμβολή μονομερών και πολυμερών. Επί προσθέτως, οι πολικές λειτουργικές ομάδες του οξειδίου του γραφίτη ευνοούν την ενδοπαρεμβολή υδρόφιλων μονομερών, με την ενδοστρωματική απόσταση να αυξάνεται με εισαγωγή μονομερούς ή πολυμερούς, μέχρι και τα 2.2nm για παρεμβολή PVA σε οξειδίο του γραφίτη.

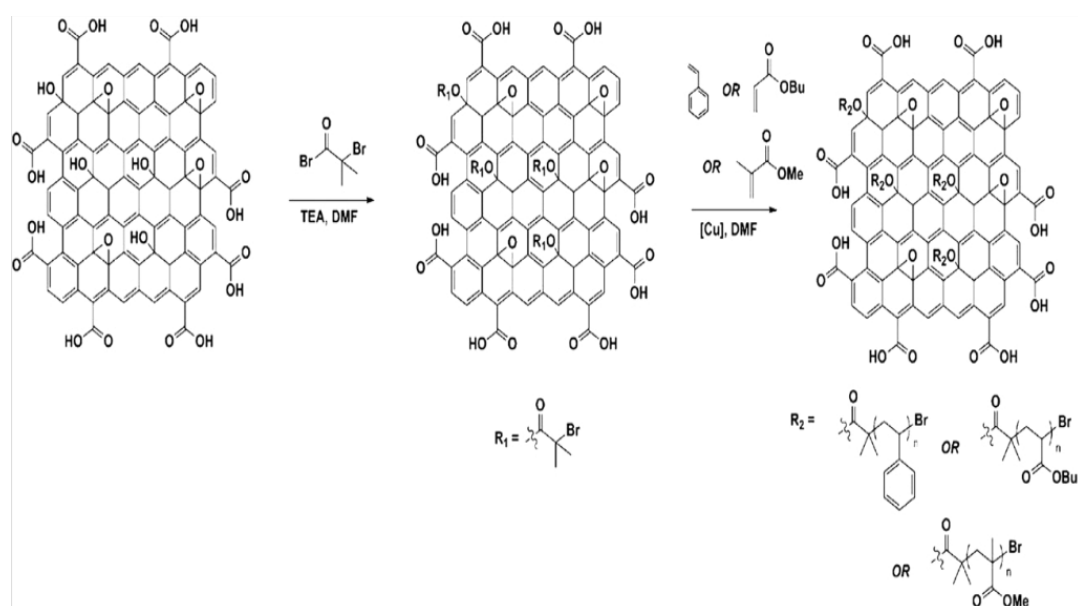
Ο χαρακτηρισμός μέσω περίθλασης ακτίνων X, δειγμάτων σύνθετων υλικών οξειδίου του γραφίτη και πολυμερικών μητρών όπως οξικού πολυβινυλίου (polyvinyl acetate) και πολυανιλίνης (polyaniline, PANI), πρότειναν μία μορφολογία ενδοπαρεμβολής όπου τα μεμονωμένα φύλλα οξειδίου του γραφενίου παρέμεναν χαλαρά προσδεδεμένα στην μήτρα, με το πολυμερές να παρεμβάλλεται μεταξύ της φυλλοειδούς αυτής διαμόρφωσης (lamellae). Παρόλα αυτά, η χρήση ενός εκκινητή για να παρεμβληθεί ανάμεσα στα φύλλα του οξειδίου του γραφίτη πριν τον *in situ* πολυμερισμό, στην περίπτωση του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα, αναφέρθηκε πως βελτιώνει τη διασπορά του εγκλείσματος [26].

2.3 Ομοιοπολικές μέθοδοι ανάμειξης

Της ομοιοπολικής τροποποίησης των ανθρακικών υλικών συνήθως προηγείται μία διαδικασία οξειδωσης, με χρήση ισχυρών οξέων και οξειδωτικών μέσων, στοχεύοντας στη δημιουργία μίας συστοιχίας λειτουργικών ομάδων οξυγόνου οι οποίες λειτουργούν ως περιοχές αγκίστρωσης των επιθυμητών οργανικών μορίων. Όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως η επιφάνεια του οξειδίου του γραφίτη, είναι μία επιφάνεια πλούσια σε ομάδες οξυγόνου και υδροξυλίων και ο λόγος άνθρακα προς οξυγόνο προσεγγίζει το 2:1, καθιστώντας το GO κατάλληλο για τη συγκεκριμένη μέθοδο τροποποίησης [27].

Η παρουσία των προαναφερθέντων λειτουργικών ομάδων συναντάται και στο οξειδίο του γραφενίου και αρκετά παραδείγματα σύνθετων πολυμερικών υλικών έχουν παρουσιαστεί με χρήση των μεθόδων 'grafting to' και 'grafting from', οι οποίες περιγράφηκαν νωρίτερα. Σε ένα παράδειγμα της προσέγγισης 'grafting from', όπου πραγματοποιήθηκε ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP), ομάδες εκκινητών προσδέθηκαν ομοιοπολικά μέσω εστεροποίησης με τις αλκοόλες που υπάρχουν στην επιφάνεια του οξειδίου του γραφενίου. Στη συνέχεια με την προσθήκη συμβατών με αυτή τη μέθοδο μονομερών, όπως στυρένιο, μεθακρυλικός μεθυλεστέρας και ακρυλικό βουτύλιο, καθώς και μία

ποσότητα Cu, οι πολυμερικές αλυσίδες έδειξαν να αναπτύσσονται με έναν ελεγχόμενο τρόπο από τη γραφική επιφάνεια, όπως παρατηρούμε και στην **Εικόνα 2.3** [26].



Εικόνα 2.3 Σύνθεση πολυστυρενίου, πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα και πολυακρυλικού βουτυλίου προσδεδεμένων στην επιφάνεια του G-O μέσω ATRP με τροποποίηση του G-O μέσω ενός εκκινητή ATRP πολυμερισμού (α -bromoisobutyryl bromide) [30].

Παρόμοιες μελέτες βασιζόμενες στον ριζικό πολυμερισμό αναφέρουν αύξηση της δραστηριότητας των μονομερών, καθώς και επιτυχή εισαγωγή των προσδεδεμένων στην πολυμερική επιφάνεια χημικά τροποποιημένων γραφικών φύλλων, στην πολυμερική μήτρα μέσω ανάμιξης στο διάλυμα, οδηγώντας σε σημαντική βελτίωση των μηχανικών και θερμικών ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος συγκριτικά με το αμιγές πολυμερές. Αυτές οι προσεγγίσεις πρόσδεσης έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με ετερογενή ανάμιξη φύλλων οξειδίου του γραφενίου προσδεδεμένα πάνω σε πολυμερή, μέσα σε μήτρες που αποτελούνται από αγωγικά πολυμερή, όπως το poly(3-hexylthiophene) (P3HT) και το poly(azomethine) που βασίζεται στην triphenylamine. Τα δύο πολυμερή έχουν ερευνηθεί εκτενώς σαν αγωγικά υλικά για εφαρμογές φωτοβολταϊκών και διατάξεων αποθήκευσης ενέργειας και η χρήση γραφικών δομών όπως το οξείδιο του γραφίτη και του γραφενίου σε αυτές, ενισχύει σημαντικά τις οπτοηλεκτρονικές, μηχανικές και θερμικές ιδιότητές τους.

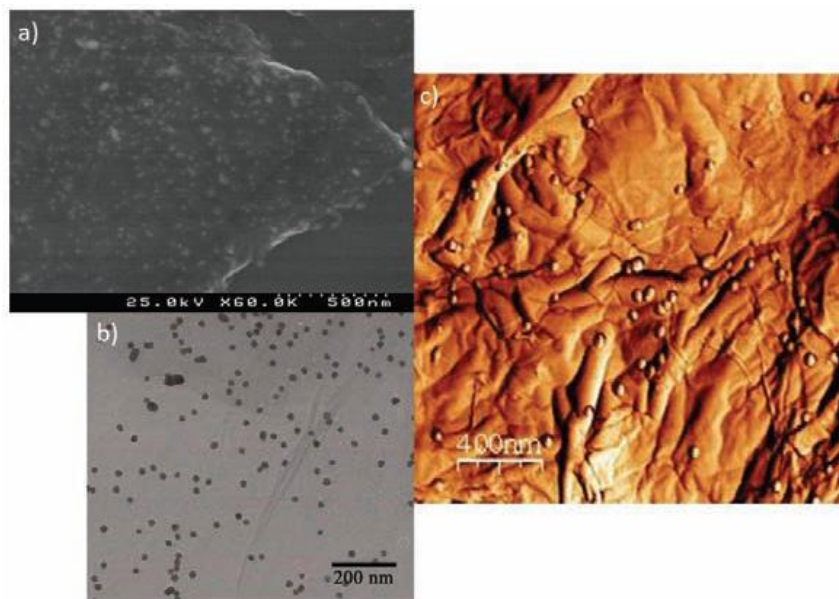
2.4 Χημική τροποποίηση φύλλων γραφενίου μέσω ανόργανων ενώσεων

Το γραφένιο αποτελεί ένα υπόστρωμα, κατάλληλο για την ακινητοποίηση ανόργανων νανοσωματιδίων, καθώς η διασπορά μεταλλικών νανοσωματιδίων πάνω στην επιφάνεια του δύναται να προσφέρει μία νέα μέθοδο ανάπτυξης καταλυτικών, μαγνητικών και οπτοηλεκτρονικών υλικών. Η δυνατότητα του συνδυασμού γραφιτικών δομών με μεταλλικά νανοσωματίδια για την παραγωγή νανوسύνθετων, οδηγεί στην παραγωγή υλικών που βρίσκουν εφαρμογή σε χημικούς αισθητήρες, διατάξεις αποθήκευσης ενέργειας και υδρογόνου. Η πλειοψηφία των άρθρων που πραγματεύονται την προετοιμασία και σύνθεση αυτών των νέων σύνθετων υλικών χρησιμοποιεί ευγενή μέταλλα όπως ο χρυσός, η πλατίνα, το παλλάδιο, ο άργυρος και τα τελευταία χρόνια γίνεται μία προσπάθεια ενσωμάτωσης νανοσωματιδίων σιδήρου, κοβαλτίου, χαλκού και κασσίτερου.

Συχνή είναι και η χρήση οργανικών ομάδων όπως η octadecylamine, οι οποίες λειτουργούν ως συνδετικοί κρίκοι, για την αγκίστρωση των μεταλλικών νανοσωματιδίων στην επιφάνεια του γραφενίου, ή οργανικών διαλυτών όπως η μεθανόλη και η αιθυλενογλυκόλη. Επίσης, η *in situ* σύνθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων παρουσία οξειδίου του γραφενίου αποτελεί μία εναλλακτική οδό, καθώς ευνοεί την ελεγχόμενη ανάπτυξη των νανοσωματιδίων πάνω στην γραφιτική επιφάνεια μέσω πρόδρομων ομάδων, οι οποίες στη συνέχεια με τη χρήση αναγωγικών μέσων ανάγονται ταυτόχρονα με το οξείδιο του γραφενίου [27].

2.4.1 Σύνθετα νανοσωματιδίων χρυσού/γραφενίου

Οι μοναδικές ιδιότητες του χρυσού –οπτικές και επιφάνειας- τον καθιστούν ένα σημαντικό υλικό για χρήση σε εφαρμογές κατάλυσης, οπτικών και νανοβιοτεχνολογίας. Η σύνθεση των νανوسύνθετων χρυσού/γραφενίου βασίζεται στην χημική αναγωγή του χρυσού (III) το οποίο περιέχεται σε ένα σύμπλοκο κιτρικού νατρίου. Συνοπτικά, 2.5ml υδατικού διαλύματος οξειδίου του γραφενίου (1.5mg/ml) αναμειγνύονται με 50ml διαλύματος HAuCl_4 . Το προκύπτον διάλυμα αφήνεται για 30min. ώστε να πραγματοποιηθεί η αλληλεπίδραση των ιόντων χρυσού με την επιφάνεια του γραφενίου. Έπειτα, το διάλυμα θερμαίνεται μέχρι τους 80°C και στη συνέχεια προστίθενται 940ml κιτρικού οξέως. Το τελικό προϊόν μετά από συνεχείς πλύσεις και φυγοκεντρίσεις για να απομακρυνθούν τα ελεύθερα σωματίδια χρυσού, που δεν έχουν αλληλεπιδράσει με την επιφάνεια του γραφενίου, συλλέγεται. Ο χαρακτηρισμός με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και διέλευσης (TEM), έδειξε μία ομογενή κατανομή των νανοσωματιδίων χρυσού με μέσο μέγεθος σωματιδίων $21.3 \pm 1.8 \text{nm}$, όπως βλέπουμε και στην **Εικόνα 2.4** [27].



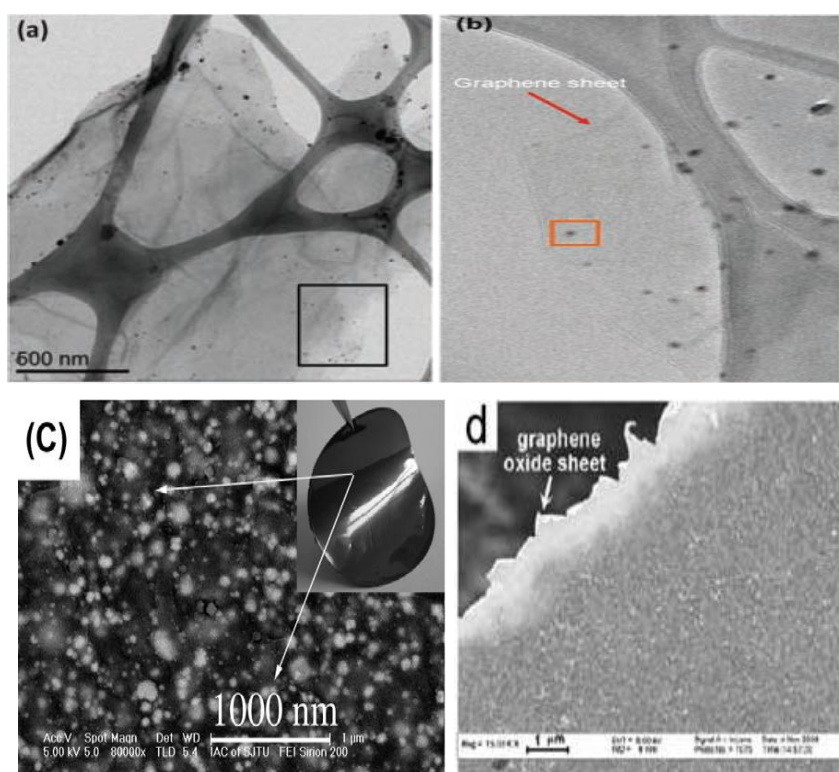
Εικόνα 2.4 a) SEM, b) TEM και c) AFM εικόνες νανοσύνθετων χρυσού/γραφενίου [27].

Στην επιφάνεια του 'ντυμένου' με νανοσωματίδια χρυσού, φύλλου γραφενίου, μέσω της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης παρατηρούμε και κάποιες αυλακώσεις (corrugations), οι οποίες υποδεικνύουν την ευέλικτη φύση της γραφενικής δομής. Ο μηχανισμός πυρήνωσης και συνεπώς ανάπτυξης των νανοσωματιδίων χρυσού, ορίζεται κυρίως από την παρουσία των ομάδων οξυγόνου -παρούσες στην επιφάνεια του οξειδίου του γραφενίου- που συνεισφέρουν στην αρνητικά φορτισμένη του επιφάνεια, κάτι που επιβεβαιώνεται και από μετρήσεις του ζ δυναμικού. Για να μελετηθεί η επιρροή της παρουσίας των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου στην πρόσδεση των νανοσωματιδίων χρυσού, η διαδικασία επαναλήφθηκε με ανηγμένο γραφένιο και τα αποτελέσματα έδειξαν πως δεν υπήρχαν νανοσωματίδια προσδεδεμένα στην επιφάνεια [27].

2.4.2 Σύνθετα νανοσωματιδίων αργύρου/γραφενίου

Όπως και στην περίπτωση των νανοσωματιδίων χρυσού, τα αντίστοιχα του αργύρου διακρίνονται για τις εξαιρετικές οπτικές και ηλεκτρικές τους ιδιότητες. Η αντιβακτηριδιακή τους φύση τα καθιστά επίσης πολύ χρήσιμα για βιο-ιατρικές εφαρμογές. Για την προετοιμασία του νανοσύνθετου συνήθως χρησιμοποιείται οξείδιο του γραφενίου το οποίο ανάγεται ταυτόχρονα με τα σωματίδια αργύρου μέσω ενός κοινού αναγωγικού μέσου όπως το υδατικό διάλυμα υδραζίνης (hydrazine hydrate). Στη **Εικόνα 2.5** παρατηρούμε φωτογραφίες που ελήφθησαν με ηλεκτρονική

μικροσκοπία σάρωσης και διέλευσης αντίστοιχα και αναπαριστούν τη δομή που έχουν τα σύνθετα αυτά.



Εικόνα 2.5 (a) εικόνα TEM φωτεινού πεδίου ενός φύλλου Ag/γραφενίου, (b) εικόνα HRTEM ενός φύλλου Ag/γραφενίου [27], (c) εικόνα SEM σύνθετου Ag/γραφενίου (ένθετο: φιλμ του σύνθετου υλικού) [31], (d) εικόνα FESEM σύνθετου Ag/οξειδίου του γραφενίου [32].

Ο μηχανισμός πυρήνωσης των νανοσωματιδίων αργύρου, ορίζεται από την παρουσία των ομάδων οξυγόνου που βρίσκονται στην επιφάνεια του οξειδίου του γραφενίου και οι οποίες δρουν ως περιοχές πρόσδεσης των σωματιδίων αποτρέποντας τη συσσωμάτωσή τους. Η αποφυγή δημιουργίας συσσωματωμάτων καθώς και η προτίμηση που επιδεικνύει ο μηχανισμός σύνθεσης στην πυρήνωση έναντι της ανάπτυξης (nucleation over growth) μέσω της εισαγωγής των νανοσωματιδίων αργύρου στα φύλλα γραφενίου, οδηγεί σε αρκετά ικανοποιητική πυκνότητα σωματιδίων και διασπορά, χαρακτηριστικά ιδιαίτερα σημαντικά για την ποιότητα του τελικού προϊόντος [27].

2.5 Εφαρμογές σύνθετων πολυμερικών υλικών με βάση το γραφένιο

Τα τελευταία χρόνια σημαντικές προσπάθειες έχουν γίνει στην κατεύθυνση της εξερεύνησης της χημείας και της εισαγωγής του γραφενίου και των παραγώγων του σε

σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας. Οι σημαντικές ιδιότητες που επιδεικνύει το καθιστούν ένα ιδιαίτερα ενδιαφέρον υλικό για πλήθος εφαρμογών. Επίσης, ένα σημαντικό σημείο υπεροχής του έναντι άλλων υλικών που χρησιμοποιούνται ως εγκλείσματα είναι η μικρή (συνήθως) ποσότητα που αρκεί για την επίτευξη των επιθυμητών ιδιοτήτων και που στις περισσότερες περιπτώσεις κυμαίνεται κάτω από το 2% [28]. Η επιλογή της μεθόδου προετοιμασίας του σύνθετου υλικού καθώς και οι τελικές του ιδιότητες καθορίζονται από την εφαρμογή στην οποία επιθυμούμε να το εισάγουμε, αποσκοπώντας πάντα στη διατήρηση των υπό μελέτη ιδιοτήτων του γραφενίου, που το χαρακτηρίζουν πριν από την εισαγωγή του στο τελικό υλικό. Στην περίπτωση για παράδειγμα που μας ενδιαφέρει να εκμεταλλευτούμε την αγωγιμότητα και τις ηλεκτρικές του γραφενίου, παρότι στην αρχική ανάμειξη χρησιμοποιείται το οξείδιο του γραφενίου το οποίο είναι μονωτικό υλικό, πραγματοποιούμε την αναγωγή με σκοπό την αποκατάσταση του ανθρακικού δικτύου και επομένως της αγωγιμότητας. Στον **Πίνακα 1** παρουσιάζονται κάποια παραδείγματα των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των σύνθετων πολυμερικής μήτρας με εγκλείσματα όπως γραφένιο και γραφίτης.

Πίνακας 1 Ηλεκτρικές ιδιότητες σύνθετων πολυμερικών υλικών με εγκλείσματα γραφενίου και γραφίτη [28].

Μήτρα	Έγκλεισμα	Ποσοστό Έγκλεισματος %	Διαδικασία σύνθεσης	Αγωγιμότητα σύνθετου ($S m^{-1}$)
PMMA	EG	1.00α	Διάλυμα	1E-3
	EG	10α	In situ	77.65
Epoxy	Γραφένιο	0.52β	Διάλυμα	1E-2
	EG	2.5β	Διάλυμα	1E-2
PS	Γραφένιο	0.10β	Διάλυμα	1E-5
	Γραφένιο	2.0α	In situ	1E-2
Nylon-6	EG	1.50β	In situ	0.1
HDPE	EG	3.00α	Τήγμα	1E-8
PANI	Γραφίτης	1.5α	In situ	3300.3
PVDF	EG	5.0α	Διάλυμα	1E-3
PET	Γραφένιο	0.47β	Τήγμα	7.4E-2

α: wt.%, β:vol.%

Επίσης, τα πολυμερικά σύνθετα που βασίζονται στο γραφένιο χαρακτηρίζονται από εξαιρετική θερμική σταθερότητα. Συγκεκριμένα σε σύνθετο όπου το έγκλεισμα ήταν οξείδιο του γραφενίου (5wt.%) και η μήτρα εποξειδική ρητίνη η θερμική σταθερότητα μετρήθηκε τετραπλάσια από αυτή του απλού πολυμερούς. Επιπλέον, το γραφένιο δύναται να αξιοποιηθεί και σε σύνθετα όπου μας ενδιαφέρουν οι ιδιότητες φραγμού και η διαπερατότητα του τελικού προϊόντος. Σε αυτή την περίπτωση, σύνθετα με ομογενώς διεσπαρμένα εγκλείσματα φύλλων γραφενίου, αναφέρθηκε πως μειώνουν κατά πολύ τη διαπερατότητα σε μετρήσεις ροής αερίων N_2 και He, εξαιτίας της δημιουργίας ενός 'ελικοειδούς' μονοπατιού μέσα στην πολυμερική μήτρα [28].

Όσον αφορά στις οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές, η χρήση σύνθετων υλικών πολυμερούς/γραφενίου γίνεται ολοένα και πιο συχνή, καθώς το γραφένιο επιδεικνύει εξαιρετικές οπτικές ιδιότητες όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, βρίσκοντας εφαρμογή σε κορέσιμους απορροφητές, τρανζίστορ και τεχνικές εγκλείδωσης ρυθμού. Συνήθη πολυμερή που χρησιμοποιούνται σε αυτές τις εφαρμογές είναι τα: πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας, πολυστυρένιο και εποξειδικές ρητίνες. Με την πάροδο του χρόνου, νέα πολυμερή έχουν συντεθεί στοχεύοντας στη μείωση των οπτικών απωλειών και την περιβαλλοντική σταθερότητα, όπως τα δευτεριωμένα ή αλογονοποιημένα πολυακρυλικά και τα φθοριούχα πολυιμίδια. Αυτά τα πολυμερή παρουσιάζουν μικρές οπτικές απώλειες στα μήκη κύματος που χρησιμοποιούνται στις τηλεπικοινωνίες. Εκτός από τις οπτικές ιδιότητες όμως, η θερμική σταθερότητα και η αντοχή στην ακτινοβολία της δέσμης ενός λέιζερ είναι εξίσου σημαντικές ιδιότητες -σε όλες τις φωτονικές και οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές- που οφείλει να έχει το πολυμερές, καθώς τα πολυμερή χάνουν την οπτική τους διαφάνεια με το χρόνο εξαιτίας της οξειδωσης που υφίστανται [33].

3.1 Εισαγωγή

Οι αισθητήρες αποτελούν μέσα επικοινωνίας μεταξύ του πραγματικού ή αλλιώς αναλογικού κόσμου στον οποίο ζούμε και του ψηφιακού κόσμου των ηλεκτρονικών υπολογιστών και των σύγχρονων συστημάτων μεταφοράς πληροφορίας. Μας δίνουν τη δυνατότητα να πάρουμε πληροφορία σε πραγματικό χρόνο για πράγματα που μπορούμε να αντιληφθούμε με τις αισθήσεις μας αλλά και για πράγματα που δεν μπορούμε να ανιχνεύσουμε και τα οποία θα μπορούσαν να είναι επικίνδυνα ή ωφέλιμα για εμάς. Έτσι λοιπόν ως αισθητήρας (sensor) θεωρείται μια διάταξη που ανιχνεύει ένα σήμα και το μετατρέπει σε ένα μετρήσιμο μέγεθος. Αποτελείται από δύο μέρη, τον μετατροπέα (transducer) που μετατρέπει μια μορφή ενέργειας σε μια άλλη, και το κύκλωμα οδήγησης (driving circuit) που μετατρέπει το σήμα του μετατροπέα σε κάποιο σήμα τυποποιημένης μορφής.

Οι μετατροπείς είναι το πιο σημαντικό μέρος ενός αισθητήρα και μετατρέπουν το σήμα που λαμβάνουν σε ένα ηλεκτρικά μετρήσιμο σήμα. Συχνά με τον όρο αισθητήρας γίνεται ουσιαστικά αναφορά στον μετατροπέα. Οι μετατροπείς μπορούν να είναι ηλεκτροχημικοί, ηλεκτρομηχανικοί, οπτικοί κ.α. Το κύκλωμα οδήγησης μετατρέπει συνήθως το σήμα του μετατροπέα σε ένα πιο σταθερής μορφής ηλεκτρικό σήμα και το ενισχύει. Επίσης, κυκλώματα ανάδρασης διορθώνουν τις ανεπιθύμητες επιδράσεις όπως μεταβολές της θερμοκρασίας και της τάσης τροφοδοσίας ενώ τροποποιούν και το τελικό σήμα εξόδου ώστε να βρίσκεται μέσα σε προκαθορισμένα όρια, ανάλογα με τις εφαρμογές. Στην ψηφιακή του μορφή το σήμα μπορεί να επεξεργαστεί, να αποθηκευτεί, να προβληθεί σε οθόνες ή να διατεθεί ηλεκτρονικά σε άλλες περιοχές μέσω ψηφιακών δικτύων μεταφοράς πληροφορίας [34].

3.2 Βασικές έννοιες και χαρακτηριστικά των χημικών αισθητήρων

Στην παράγραφο που ακολουθεί παρουσιάζονται τα βασικά χαρακτηριστικά που προσδιορίζουν έναν χημικό αισθητήρα.

Η *ευαισθησία* (sensitivity) δείχνει πώς ανταποκρίνεται ο αισθητήρας σε μια δεδομένη μεταβολή της συγκέντρωσης του αναλύτη. Δηλαδή αναφέρεται στη μεταβολή του σήματος για συγκεκριμένη μεταβολή συγκέντρωσης αναλύτη. Αντιστοίχως, η διασταυρωτική ευαισθησία (cross-sensitivity) αναφέρεται στη συνεισφορά άλλων, μη επιθυμητών παραμέτρων που επηρεάζουν τη συνολική απόκριση του αισθητήρα.

Η *αντιστρεψιμότητα* (reversibility) αναφέρεται στην εξάρτηση της απόκρισης του αισθητήρα από προηγούμενη έκθεσή του σε αναλύτες ή στον τρόπο που επιτυγχάνεται μια συγκεκριμένη συγκέντρωση αναλύτη (επιδράσεις μνήμης ή υστέρησης).

Η *επιλεκτικότητα* (selectivity) ορίζεται ως η ικανότητα ενός αισθητήρα να ανταποκρίνεται κυρίως σε μια μόνο ένωση υπό την παρουσία και άλλων ενώσεων.

Το *όριο ανίχνευσης* (Limit of Detection, LOD) σχετίζεται με τη χαμηλότερη συγκέντρωση ενός αναλύτη που μπορεί να ανιχνευτεί. Οι τιμές συγκέντρωσης πάνω από το όριο ανίχνευσης ενός αναλύτη δείχνουν την παρουσία του στο χώρο, ενώ για τιμές χαμηλότερες, η ουσία δεν είναι ανιχνεύσιμη.

Ο *χρόνος απόκρισης/ ανάκαμψης* (response/recovery time) αναφέρεται συνήθως στο χρόνο που χρειάζεται ο αισθητήρας για να αποκτήσει το 90% της σταθερής τιμής του κατά την εμφάνιση/απομάκρυνση μιας ουσίας [34].

3.3 Μονάδες συγκέντρωσης

Επιπλέον στην ανίχνευση μίας ουσίας σημαντικό ρόλο διαδραματίζει η συγκέντρωση, έννοια που χρησιμοποιείται για να προσδιορίσει την ποσότητα μίας ουσίας που είναι αναμειγμένη με μία άλλη μέσα σε ένα διάλυμα ή χημική ένωση. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι για τον ποσοτικό προσδιορισμό της συγκέντρωσης, οι κυριότεροι από τους οποίους αναφέρονται παρακάτω. Σε όσες μονάδες συγκέντρωσης απαιτείται μέτρηση του όγκου μιας ουσίας, θεωρείται ο όγκος στις πρότυπες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (1 ατμόσφαιρα και 25 βαθμοί Κελσίου) εκτός και αν αναφέρεται διαφορετικά [34].

Πίνακας 2 Μονάδες μέτρησης συγκέντρωσης [34].

Τίτλος	Δηλώνει
Επί τοις εκατό κατά μάζα (% w/w)	μάζα σε γραμμάρια της δ.ο. σε 100 γραμμάρια διαλύματος
Επί τοις εκατό κατά μάζα (% w/w)	τη μάζα σε γραμμάρια της δ.ο. σε 100 γραμμάρια διαλύματος
Επί τοις εκατό μάζα κατά όγκο (% m/v ή % w/v)	τη μάζα σε γραμμάρια της δ.ο. σε 100ml διαλύματος
Επί τοις εκατό όγκο κατά όγκο (% v/v)	τον όγκο σε ml της δ.ο. σε 100ml διαλύματος
Μοριακότητα ή μοριακή συγκέντρωση (Molarity, M) κατά όγκο	τον αριθμό των moles της δ.ο. ανά λίτρο διαλύματος
Μοριακότητα ή μοριακή συγκέντρωση (Molality, m) κατά βάρος	αριθμό των moles της δ.ο. ανά χιλιόγραμμο διαλύτη
Μοριακό κλάσμα (X)	ο λόγος του αριθμού των moles της δ.ο. προς τον αριθμό των moles του διαλύματος
Κανονικότητα (Normality, N)	Για αντιδράσεις οξέος-βάσεως, ισοδυναμεί με τη μάζα

	του οξέος ή της βάσεως που μπορεί να δεχτεί ή να δώσει ακριβώς ένα mole πρωτονίων (H ⁺)
<i>Μέρη ανά εκατό (% ή σπάνια ppm)</i>	ένα σωματίδιο δεδομένης ουσίας ή συστατικού σε κάθε 99 άλλα συστατικά
<i>Μέρη ανά χίλια (‰ ή κατά περίπτωση ppt)</i>	ένα σωματίδιο δεδομένης ουσίας ή συστατικού σε κάθε 999 άλλα συστατικά
<i>Μέρη ανά εκατομμύριο (ppm)</i>	ένα σωματίδιο δεδομένου συστατικού σε κάθε 999.999 άλλα συστατικά και είναι σχεδόν ισοδύναμο με ένα δευτερόλεπτο ανά 280 ώρες
<i>Μέρη ανά δισεκατομμύριο (ppb)</i>	ένα σωματίδιο δεδομένου συστατικού σε κάθε 999.999.999 άλλα συστατικά και είναι σχεδόν ισοδύναμο με ένα δευτερόλεπτο ανά 32 χρόνια
<i>Μέρη ανά τρισεκατομμύριο (ppt)</i>	ένα σωματίδιο δεδομένου συστατικού σε κάθε 999.999.999.999 άλλα συστατικά και είναι σχεδόν ισοδύναμο με ένα δευτερόλεπτο ανά 320 αιώνες
<i>Μέρη ανά τετράκις εκατομμύριο (ppq)</i>	ένα σωματίδιο δεδομένου συστατικού σε κάθε 999.999.999.999.999 άλλα συστατικά και είναι σχεδόν ισοδύναμο με ένα δευτερόλεπτο ανά 32.000 χιλιετίες

δ.ο. διαλυμένη ουσία

Οι μονάδες συγκέντρωσης σε μέρη ανά ποσότητα αν και χρησιμοποιούνται ευρέως δεν είναι αποδεκτές από το διεθνές σύστημα μονάδων λόγω της εξάρτησής τους από την αγγλική γλώσσα. Επίσης, οι μονάδες αυτές συχνά ακολουθούνται από ένα ν, π.χ. ppmν για να δηλώσουν μέρη ανά ποσότητα προς όγκο και στα αέρια ισούται με τα μέρη ανά ποσότητα (π.χ. ppm) διά τον αριθμό των σωματιδίων (νόμος Avogadro).

3.4 Φυσικοί μετατροπείς σε χημικούς αισθητήρες

Ο φυσικός μετατροπέας είναι συνήθως το κριτήριο κατηγοριοποίησης των χημικών αισθητήρων αφού στην ουσία καθορίζει την αρχή λειτουργίας των διατάξεων αυτών. Παρακάτω περιγράφονται τα πιο συνηθισμένα είδη χημικών αισθητήρων αν και ο διαχωρισμός τους δεν είναι πάντα σαφής.

3.4.1 Οπτικοί αισθητήρες

Οι οπτικές τεχνικές γενικά απαιτούν πολύπλοκα και ακριβά συνήθως όργανα, προσφέρουν όμως τη δυνατότητα για μια μεγάλη ποικιλία μετρήσεων. Οι μέθοδοι αυτοί εκμεταλλεύονται μεταβολές στην απορρόφηση, το φθορισμό, το δείκτη διάθλασης, το πάχος του οπτικού στρώματος και την πόλωση. Η πιο συνηθισμένη και με μεγαλύτερη ευαισθησία οπτική τεχνική είναι αυτή του φθορισμού όπου χρησιμοποιούνται οπτικές ίνες και βαφές πολυμερών και ανιχνεύεται η εκπομπή φωτός σε χαμηλότερο μήκος κύματος. Άλλες, πιο άμεσες, τεχνικές περιλαμβάνουν δείκτες μεταβλητού χρώματος (χρωματομετρικές τεχνικές) ή μετρούν οπτικά τη μεταβολή του πάχους ενός χημικά ευαίσθητου στρώματος [34].

3.4.2 Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες

Αυτού του είδους οι αισθητήρες μετρούν μεταβολές στην αγωγιμότητα-αντίσταση, τη χωρητικότητα ή τη λειτουργία δομών τύπου τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (Field Effect Transistor, FET). Αισθητήρες αγωγιμότητας μπορούν να είναι αγώγιμα πολυμερή των οποίων η αγωγιμότητα μεταβάλλεται όταν εκτίθενται σε αέρια που μπορούν να οξειδωθούν ή να αναχθούν. Αλλιώς οι αισθητήρες αυτοί μπορούν να βασίζονται σε πολυμερή με αγώγιμα σωματίδια έτσι ώστε όταν τα πολυμερή απορροφήσουν μια ουσία και φουσκώσουν, η μετακίνηση των σωματιδίων να προκαλεί μεταβολή στην αντίστασή τους.

Υπάρχουν επίσης οι αισθητήρες μετάλλου οξειδίου ημιαγωγού (metal oxide semiconductor, MOS) οι οποίοι χρησιμοποιούν ημιαγώγιμα (n-τύπου) οξείδια μετάλλων όπως κασσίτερου, ψευδάργυρου, σίδηρου και βολφραμίου, στα οποία προσροφούνται τα άτομα οξυγόνου της ατμόσφαιρας και παγιδεύουν τα ελεύθερα ηλεκτρόνια δημιουργώντας φραγμό δυναμικού. Σε θερμοκρασίες 200°C-500°C τα προσροφημένα άτομα οξυγόνου αντιδρούν με αναγωγικά αέρια όπως υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο κ.α. με αποτέλεσμα να αυξάνεται η αγωγιμότητα των ημιαγώγιμων οξειδίων αφού απελευθερώνονται περισσότερα ηλεκτρόνια. Ο μηχανισμός είναι παρόμοιος και για ημιαγωγούς p-τύπου δηλαδή οξείδια μετάλλων όπως χαλκού, νικελίου και κοβαλτίου αλλά το σήμα είναι αντίθετο και αποκρίνονται σε οξειδωτικά αέρια όπως οξυγόνο, διοξείδιο του αζώτου και χλώριο. Τέλος, στους χημικούς αισθητήρες τύπου τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (CHEMFET) χρησιμοποιείται στην πύλη της διάταξης ένα χημικά ευαίσθητο στρώμα (μέταλλο ή κατάλληλο πολυμερές) του οποίου η αλληλεπίδραση με κάποιο αέριο δημιουργεί μεταβολές στις ηλεκτρικές ιδιότητες της διάταξης [34].

3.4.3 Ακουστικοί αισθητήρες (μάζας)

Οι ακουστικοί μετατροπείς βασίζονται στο πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο κατά το οποίο όταν ανισοτροπικοί κρύσταλλοι πιέζονται σε καθορισμένες διευθύνσεις παράγεται διαφορά δυναμικού ανάμεσα στις παραμορφωμένες επιφάνειες. Η διαφορά δυναμικού είναι ανάλογη της δύναμης που εφαρμόζεται ενώ το φαινόμενο ισχύει και αντίστροφα. Έτσι, η εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης σε έναν ανισοτροπικό κρύσταλλο, όπως ο χαλαζίας (quartz), θα προκαλέσει ένα ακουστικό κύμα που θα αναγκάσει σε κίνηση το κρυσταλλικό πλέγμα. Αυτό το ακουστικό κύμα θα εναρμονιστεί με αυτό της θεμελιώδους συχνότητας ή των αρμονικών του κρυστάλλου και παρουσιάζει ισχυρή εξάρτηση από τη μάζα του κρυστάλλου. Αν, λοιπόν, ένα ομοιογενές στρώμα εναποτεθεί πάνω σε κρύσταλλο χαλαζία, αλλάζει η θεμελιώδης συχνότητα του κρυστάλλου

ανάλογα με τη μάζα του στρώματος. Αντίστοιχα, η απορρόφηση κάποιων ουσιών από το στρώμα αυτό (συνήθως πολυμερές ή καταλυτικά μέταλλα) οδηγεί σε μεταβολές της θεμελιώδους συχνότητας του συστήματος ανάλογα με τη μάζα του αναλύτη που αλληλεπιδρά.

Οι αισθητήρες που βασίζονται σε αυτό το φαινόμενο ονομάζονται ακουστικοί ή αισθητήρες μάζας. Όταν το ακουστικό κύμα ταξιδεύει διαμέσου του κρυστάλλου, ο αισθητήρας λέγεται μαζικού ακουστικού κύματος (bulk acoustic wave, BAW ή Quartz Crystal Micro Balance, QCM ή QMB) και όταν το κύμα οδεύει κατά μήκος της επιφάνειας του κρυστάλλου ονομάζεται επιφανειακού ακουστικού κύματος (surface acoustic wave, SAW) [34].

3.4.4 Αισθητήρες επιφανειακής τάσης-μικροδοκοί-μεμβράνες

Οι τυπικοί αισθητήρες επιφανειακής τάσης είναι οι μικροδοκοί των οποίων οι εφαρμογές ως φυσικοί, χημικοί ή βιολογικοί αισθητήρες διευρύνονται συνεχώς από τότε που άρχισαν να χρησιμοποιούνται στη μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM). Οι μικροδοκοί είναι εξαιρετικά ευαίσθητα στοιχεία σε μεταβολές της μάζας τους ή της επιφανειακής τους τάσης, έτσι χρησιμοποιούνται ευρέως ως χημικοί αισθητήρες όπου επικαλύπτονται με το κατάλληλο στρώμα ανάλογα με την εφαρμογή (π.χ. πολυμερές ή μέταλλο). Η κάμψη τους μπορεί να μετρηθεί με μεθόδους οπτικές, πιεζοηλεκτρικές, πιεζοαντίστασης ή χωρητικότητας ενώ ο τρόπος λειτουργίας τους μπορεί να είναι στατικός, όταν βασίζεται στις μεταβολές της επιφανειακής τάσης, ή δυναμικός, όταν βασίζεται σε μεταβολές της μάζας, μετρώντας τη συχνότητα συντονισμού τους [34].

3.5 Χρήση γραφενικών δομών και νανοσύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας σε χημικούς αισθητήρες

Ο άμεσος προκάτοχος του γραφενίου όσον αφορά στην εξέλιξη αισθητήρων που βασίζονται σε νέα νανοϋλικά είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα, οι οποίοι επέδειξαν σημαντικές δομικές και ηλεκτρικές ιδιότητες για εφαρμογές χημικής αίσθησης. Ένα σημαντικό όμως μειονέκτημα τους είναι η μονοδιάστατη δομή τους η οποία δεν είναι συμβατή με την ήδη υπάρχουσα τεχνολογία κατασκευής ηλεκτρονικών διατάξεων. Το πρόβλημα αυτό ξεπεράστηκε με την ανακάλυψη του γραφενίου το οποίο προσέλκυσε την προσοχή πολλών ερευνητών εξαιτίας των εξαιρετικών ιδιοτήτων [35] του όπως:

- Η πιθανότητα κατασκευής ενός αισθητήρα με την ικανότητα ανίχνευσης ενός ατόμου ή μορίου μίας χημικής ένωσης, που κάποιοι αποκαλούν 'κβαντική ανίχνευση' [36] αποτελεί έναν σημαντικό στόχο. Το γραφένιο και το οξείδιο του γραφενίου εξαιτίας του μεγάλου λόγου επιφάνειας προς όγκο που επιδεικνύουν μπορούν να

ανιχνεύσουν ακόμα και το μικρότερο όριο των ουσιών προς μελέτη, καθώς όλα τους τα άτομα είναι εκτεθειμένα στο περιβάλλον.

- Οι ηλεκτρονικές και μηχανικές ιδιότητες του γραφενίου μπορούν να αξιοποιηθούν ώστε να πραγματοποιηθεί η μεταφορά του σήματος αίσθησης.
- Η χημική τροποποίηση του γραφενίου με πολυμερή, μέταλλα ή άλλες ενώσεις διευκολύνει την αλληλεπίδραση με συγκεκριμένα μόρια, βελτιώνοντας δραματικά την επιλεκτικότητα του αισθητήρα.
- Όντας ένα υλικό με μικρό θόρυβο ακόμα και στην περίπτωση όπου έχει πολύ μικρό αριθμό συγκέντρωσης φορέων, η ελάχιστη μεταβολή του αριθμού αυτών, μπορεί να καταγραφεί.
- Το γραφένιο και το οξείδιο του μπορούν να συντεθούν οικονομικότερα από άλλα γραφιτικά υλικά όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα [37].

Ένα από τα μειονεκτήματα του μη τροποποιημένου γραφενίου είναι η απουσία ελεύθερων δεσμών στην επιφάνειά του, οι οποίοι θα διευκόλυναν τη χημική προσρόφηση των μορίων στόχων στο γραφιτικό πλέγμα. Επομένως, το γραφένιο, προκειμένου να χρησιμοποιηθεί σε έναν αισθητήρα, πρέπει να τροποποιηθεί αρχικά με ένα πολυμερές, ένα μέταλλο ή κάποια άλλη ένωση. Η λεπτή επίστρωση που προσφέρει το εκάστοτε υλικό που χρησιμοποιείται για να τροποποιήσει την επιφάνεια του γραφενίου, αυξάνει την ικανότητα απορρόφησης των μορίων στόχων τα οποία προκαλούν μία τοπική μεταβολή στην ηλεκτρική αντίσταση [38].

Πίνακας 3 Παραδείγματα χρήσης του γραφενίου σε χημικούς αισθητήρες [39].

Αναλύτης	Υλικό ηλεκτροδίου	Όριο ανίχνευσης	Γραμμικό εύρος ανίχνευσης
Pb ²⁺	Γραφένιο	0.02μg/L	0.5-50μg/L
Cd ²⁺	Γραφένιο	0.02μg/L	1.5-30μg/L
H ₂ O ₂	Γραφένιο/Νανοσωματίδια Au/χιτοζάνη	180μM	0.2-4.2mM
H ₂ O ₂	Ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου	0.05μM	0.01-10mM
Dopamine	Γραφένιο	NA	5-200μM
Dopamine	Γραφένιο	2.64μM	4-100μM

NADH	Γραφένιο/ιοντικό διάλυμα	5μM (αιθανόλη)	0.25-2mM
Glucose	Γραφένιο/Au/Nafion	5μM	0.015-5.8mM
Glucose	Ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου	2μM	0.01-10mM
Glucose	Υμένιο γραφίτη/Nafion	NA	0.2-1.4mM
Glucose	Γραφένιο ντοπαρισμένο με άζωτο	0.01mM	0.1-1.1mM
Glucose	Οξείδιο του γραφενίου	1μM	1-20μM

Το ντοπάρισμα και η τροποποίηση ειδικά μέσω καταλυτικών ιόντων ευγενών μετάλλων αποτελούν συνήθεις τεχνικές της βιομηχανίας χημικών αισθητήρων. Η πολύ υψηλή αγωγιμότητα και ο χαμηλός θόρυβος που παρουσιάζει το γραφένιο καθιστούν ικανή την ανίχνευση μεταβολών της αντίστασης ακόμα και για συγκεντρώσεις της τάξης των sub-ppm και ppb των μορίων στόχων. Επιπλέον, η χημική τροποποίηση του γραφενίου ή του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου μπορεί να βελτιώσει σημαντικά τη χημική συγγένεια και την επιλεκτικότητα του αισθητήρα [40], όπως βλέπουμε και στον **πίνακα 3**.

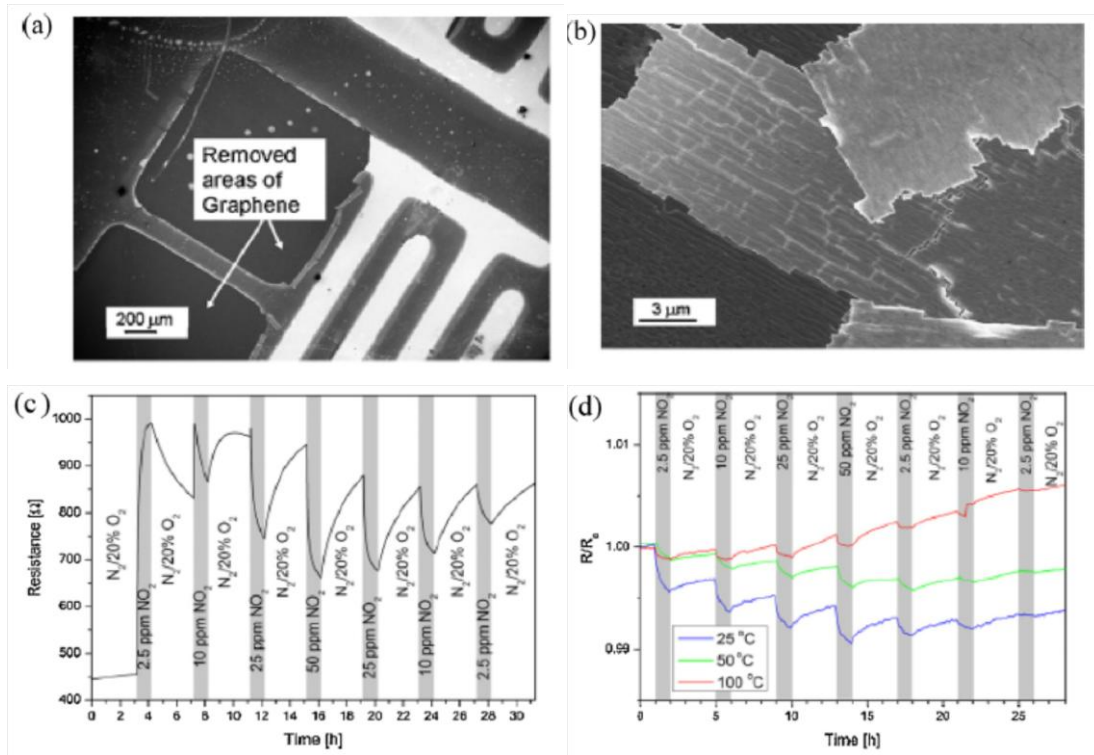
Όπως στην περίπτωση των συμβατικών οξειδίων των μετάλλων στους ημιαγωγούς, η αγωγιμότητα του γραφενίου μεταβάλλεται επίσης μετά την έκθεση στο μόριο στόχος. Τα μόρια αυτά λειτουργούν ως προσωρινοί δότες προς την επιφάνεια του γραφενίου και αλλάζουν την εντοπισμένη ηλεκτρονική συγκέντρωση του, συνεισφέροντας είτε ηλεκτρόνια (όπως στην περίπτωση των NH_3 και CO) είτε σπές (όπως στην περίπτωση των H_2O και NO_2).

3.5.1 Αισθητήρες τύπου αντίστασης αερίων/υδρατμών με βάση το γραφένιο

Η πλειοψηφία των αισθητήρων ανίχνευσης αερίων και υδρατμών που έχουν αναφερθεί έως σήμερα είναι τύπου αντίστασης, όπου η μεταβολή στην αντίσταση του αισθητήρα μετά την έκθεση στα μόρια στόχους υπολογίζεται άμεσα. Πολλοί αισθητήρες με βάση το γραφένιο ακολουθούν την ίδια αρχή λειτουργίας όπου η αντίσταση μετράται είτε άμεσα ή μέσω των τιμών ρεύματος/τάσης που προκύπτουν μεταξύ των δύο επαφών οι οποίες τοποθετούνται στην επιφάνεια του γραφενίου. Επίσης, η επιλογή του υποστρώματος διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες του αισθητήρα. Για παράδειγμα το καρβίδιο του πυριτίου (SiC) έχει αποδειχθεί μία πολύ δημοφιλής επιλογή εξαιτίας του ότι: η μεταφορά φορτίου από το SiC καθιστά το φύλλο γραφενίου

n-τύπου με πολύ μικρή συγκέντρωση φορέων φορτίου, ενώ στην περίπτωση πολλών φύλλων γραφενίου (multilayer) το αέριο που εκτίθεται στο ανώτατο στρώμα γραφενίου παρεμποδίζεται από τα ενδιάμεσα στρώματα γραφενίου καθιστώντας το p-τύπου με μεγαλύτερη συγκέντρωση φορέων φορτίου. Πρόσφατα, ο Yakimova και η ομάδα του [41], ανέφεραν την κατασκευή αισθητήρων με βάση το μόνο και πολύ-στρωματικό γραφένιο το οποίο είχε αναπτυχθεί με επιταξία, για την ανίχνευση νιτρικών ομάδων με πολύ υψηλή ευαισθησία. Κάτι ιδιαίτερος σημαντικό που παρατηρήθηκε ήταν πως το ένα φύλλο γραφενίου επέδειξε την ικανότητα να μεταβαίνει από n σε p τύπου μετά από αύξηση της συγκέντρωσης του NO₂, κάτι το οποίο παρατηρήθηκε μέσω της αλλαγής κατεύθυνσης του σήματος απόκρισης. Αυτό αποδίδεται στο αποτέλεσμα της μεταφοράς ηλεκτρονίων στο NO₂ καθιστώντας έτσι τις οπές τους φορείς πλειονότητας.

Επιπλέον, όσον αφορά σε αισθητήρες που βασίζονται στο γραφένιο το οποίο έχει συντεθεί μέσω χημικής εναπόθεσης από ατμό (CVD) υπάρχουν αναφορές για ανίχνευση αμμωνίας από τον Gutam και την ομάδα του [42] καθώς επίσης και για ανίχνευση οξυγόνου [43]. Σε αυτή την μελέτη φάνηκε πως η ηλεκτρική αγωγιμότητα του γραφενίου είναι ευαίσθητη στα αέρια αναγωγής που χρησιμοποιούνται, σε υψηλές θερμοκρασίες. Η ευαισθησία της διάταξης για τα υπό μελέτη αέρια έδειξε πως η βέλτιστη περιοχή λειτουργίας ήταν στο εύρος 150°C-200°C. Καθώς τα φύλλα γραφενίου παρουσιάζουν μικρότερη αντίσταση από τους αντίστοιχους αισθητήρες που βασίζονται σε οξειδία μετάλλων, το γραφένιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ευκολότερα σε διατάξεις ολοκληρωμένων κυκλωμάτων. Σχετικά με τη χρήση ευγενών μετάλλων όπως το παλλάδιο (Pd) ή η πλατίνα (Pt) σε διατάξεις αισθητήρων, πρόσφατα ο Chu και η ομάδα του [44] παρουσίασαν την εισαγωγή πλατίνας σε φύλλα γραφενίου πάνω σε υπόστρωμα καρβιδίου του πυριτίου για ανίχνευση H₂. Τα φύλλα γραφενίου αναπτύχθηκαν με spray-coating του οξειδίου του γραφίτη, το οποίο στη συνέχεια ανάχθηκε με τη χρήση ατμών υδραζίνης. Η μελέτη της συμπεριφοράς ρεύματος-τάσης και της δυναμικής απόκρισης των αισθητήρων πραγματοποιήθηκε σε ατμόσφαιρα συνθετικού αέρα στους 100°C σε συγκεντρώσεις 0.25, 0.5 και 1.0% υδρογόνου. Όπως και στην περίπτωση των αισθητήρων που βασίζονται σε οξειδία ημιαγωγών, η πλατίνα συνέβαλε στην αποκόλληση του H₂ και στην επακόλουθη διάχυση των ατόμων υδρογόνου μέσω του μετάλλου στην επιφάνεια του γραφενίου, κάτι που οδήγησε στην αύξηση του σήματος απόκρισης.



Εικόνα 3.1 (α) εικόνα SEM που παρουσιάζει ενδοδιαπλεκόμενα ηλεκτρόδια πάνω σε πολυστρωματικό γραφένιο, (β) εικόνα SEM που δείχνει νιφάδες πολυστρωματικού γραφενίου (ανοιχτό γκρι) στις άκρες των αφαιρεμένων bond pads όπου βλέπουμε και το SiC (σκούρο γκρι), (γ) Απόκριση αισθητήρα ενός φύλλου γραφενίου για ανίχνευση NO_2 , (δ) Απόκριση αισθητήρα πολυστρωματικού γραφενίου για ανίχνευση NO_2 [34].

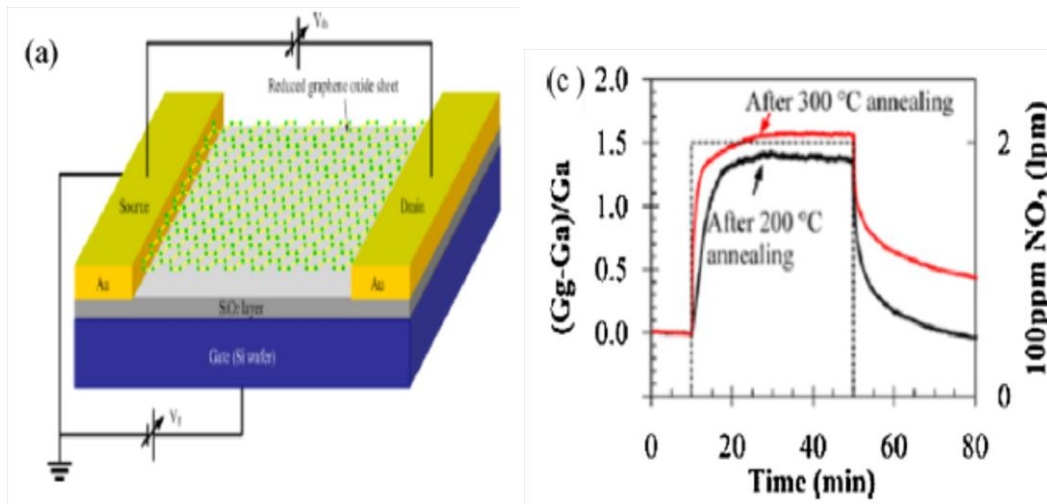
Η χρήση ηλεκτροδίων Pd/Au στον αισθητήρα γραφενίου ερευνήθηκε επιπλέον για την ανίχνευση NO_2 από τον G. Ko και την ομάδα του [45] και αποδείχθηκε πως η επιλεκτικότητα αυξήθηκε σημαντικά. Η ευαισθησία του αισθητήρα ήταν 9% με 100ppm αερίου NO_2 για τον αισθητήρα πολυστρωματικού γραφενίου, κάτι που επιβεβαιώθηκε αρκετές φορές πειραματικά. Σε αντίστοιχη μελέτη των Nomani και της ομάδας του [46], παρόμοια αύξηση της ευαισθησίας στην ανίχνευση NO_2 επετεύχθη με τη χρήση ηλεκτροδίων Pt/Ti.

Τα χαρακτηριστικά των αισθητήρων με βάση το γραφένιο ή το οξείδιο του γραφενίου φάνηκε πως επηρεάζονται σημαντικά στην περίπτωση των συμβατικών ημιαγωγικών οξειδίων μετάλλων όπου χρησιμοποιήθηκαν μη καταλυτικά ηλεκτρόδια Au [47, 48]. Σε αυτές τις μελέτες διερευνήθηκαν τόσο τα DC και FET χαρακτηριστικά των αισθητήρων. Το φράγμα Schottky μεταξύ του μετάλλου και της επιφάνειας αίσθησης διαμορφώνεται από τα ηλεκτρόδια Au καθώς ελέγχεται το ποσό αλλά και ο ρυθμός της προσρόφησης των μορίων στόχων. Ο Ganhua και η ομάδα του [47], ανέφεραν την κατασκευή

αισθητήρων γραφενίου για ανίχνευση NH_3 και NO_2 με τη χρήση ηλεκτροδίων Au. Σε αυτή τη μελέτη, το υδρόφιλο οξείδιο του γραφενίου εναποτέθηκε ομογενώς επάνω στα ενδοδιαπλεκόμενα ηλεκτρόδια Au. Η μερική αναγωγή των φύλλων οξειδίου του γραφενίου επετεύχθη μέσω μίας διαδικασίας που περιλαμβάνει χαμηλές θερμοκρασίες και ανόπτηση πολλών σταδίων (100, 200 και 300°C) ή θέρμανση ενός σταδίου στους 200°C της διάταξης με ταυτόχρονη ροή αργού σε ατμοσφαιρική πίεση. Το θερμικά ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου έδειξε ημιαγώγιμη συμπεριφορά p τύπου σε συνθήκες περιβάλλοντος και παρουσίασε απόκριση σε χαμηλές συγκεντρώσεις των αερίων NH_3 και NO_2 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος [34].

3.5.2 Αισθητήρες τύπου τρανζίστορ επίδρασης πεδίου αερίων/υδρατμών με βάση το γραφένιο

Η ισχυρή εξάρτηση του ρεύματος από το πεδίο ενεθάρρυνε την ανάπτυξη αισθητήρων γραφενίου που βασίζονται σε τρανζίστορ επίδρασης πεδίου για ανίχνευση αερίων/υδρατμών, όπου το ρεύμα του απαγωγού (drain current) του τρανζίστορ εξαρτάται από την τάση της πύλης και επηρεάζεται δραματικά μετά από την έκθεση στα υπό μελέτη αέρια. Όταν ένα μόριο της αέριας ένωσης προσροφάται στην επιφάνεια του γραφενίου, η τοπική μεταβολή στη συγκέντρωση των φορέων φορτίου προκαλεί ένα είδος 'ντοπαρίσματος' στο απεντοπισμένο διδιάστατο ηλεκτρονικό αέριο (2DEG), κάτι που μπορεί να ανιχνευθεί ηλεκτρικά μέσω μίας διάταξης τρανζίστορ. Η συγκεκριμένη διάταξη (**εικόνα 3.2**) παρουσίασε πολύ υψηλή ευαισθησία με ικανότητα ανίχνευσης της τάξης των ppb και πολύ γρήγορο ρυθμό απόκρισης, ο οποίος οφείλεται στην υψηλή ευκινησία των φορέων φορτίου και τη μεταλλική αγωγιμότητα του γραφενίου [34]. Εξαιτίας της ευκολίας παρασκευής τους, τα τρανζίστορ επίδρασης πεδίου παραμένουν μία από τις πρώτες επιλογές των ερευνητών στη προσπάθεια κατασκευής εμπορικών εφαρμογών χαμηλού κόστους.



Εικόνα 3.2 (αριστερά) Σχηματική αναπαράσταση του αισθητήρα, (δεξιά) ανόπτηση στους 300°C βελτίωσε την ευαισθησία και το χρόνο απόκρισης, επιμήκυνε όμως το χρόνο αποκατάστασης σε σχέση με την ανόπτηση στους 200°C [47].

Όπως αναφέρθηκε και από τους Ganhua και την ομάδα του [47], μία πιθανή οικονομική μέθοδος για την μαζική παραγωγή διατάξεων γραφενίου είναι η σύνθεση οξειδίου του γραφενίου και η επακόλουθη αναγωγή του με σκοπό τη λήψη του γραφενίου. Σε αυτή την εργασία μελετήθηκε η δυνατότητα κατασκευής αισθητήρων με τρανζίστορ επίδρασης πεδίου για ανίχνευση NO₂ και NH₃ με τη χρήση ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου. Σε διάταξη όπου χρησιμοποιήθηκε αρχικά μη ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου αλλά οξείδιο του γραφενίου δεν παρατηρήθηκε μεταβολή στις ηλεκτρικές ιδιότητες της διάταξης. Στη συνέχεια, για το στάδιο της αναγωγής, χρησιμοποιήθηκε μία διαδικασία βηματικής θέρμανσης αντί της πιο δημοφιλούς χημικής διαδικασίας, όπου το δείγμα αρχικά θερμάνθηκε στους 100°C για 1h και στη συνέχεια στους 200°C για επιπλέον 1h. Η μερική αναγωγή η οποία επετεύχθη επιβεβαιώθηκε μέσω της απόκρισης της διάταξης στην ανίχνευση NO₂ και NH₃ κάτι που οφείλεται στην αποκατάσταση των ανθρακικών ατόμων στο γραφενικό πλέγμα και οι οποίοι λειτουργούν ως ενεργά κέντρα για την προσρόφηση των μορίων στόχων.

3.6 Προοπτικές αγορές αισθητήρων γραφενίου

Οι εξαιρετικές φυσικές, χημικές και ηλεκτρικές ιδιότητες του γραφενίου, έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών των υλικών και της ηλεκτρονικής. Η χημική αίσθηση αποτελεί μία συνάρτηση πολλών παραμέτρων που απαιτεί το συνδυασμό πληθώρας ιδιοτήτων όπως η μοριακή ευαισθησία, οι αλληλεπιδράσεις

στη διεπιφάνεια καθώς επίσης και η μηχανική και ηλεκτρική αρτιότητα. Η πρόσφατη και ραγδαία ανάπτυξη των χημικών αισθητήρων γραφενίου βασίζεται στην ικανότητα του διδιάστατου ανθρακικού υλικού να ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις της συγκεκριμένης αγοράς και να μετέχει στην ανάπτυξη χημικών αισθητήρων υψηλής ευαισθησίας για οικιακή και βιομηχανική χρήση. Κάθε άτομο του γραφενίου, όντας ένα άτομο επιφάνειας, είναι ικανό να αλληλεπιδράσει με τα μόρια στόχους των αέριων δειγμάτων, κάτι που οδηγεί σε πολύ υψηλές τιμές ευαισθησίας και στην ανίχνευση ακόμα και ενός μορίου. Επιπλέον, η ευκολία τροποποίησης του γραφενίου είτε μέσω χημικών οδών (απορρόφηση μορίων οξυγόνου ή υδρογόνου) ή μέσω εφαρμογής τάσης ή πίεσης, ευνοεί τη ρύθμιση του ενεργειακού χάσματος του (band gap engineering) προσφέροντας μία πιθανή λύση στο πρόβλημα της επιλεκτικότητας των χημικών αισθητήρων. Η μεταβίβαση του σήματος αίσθησης μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο μέσω της εκμετάλλευσης των ηλεκτρικών όσο και των μηχανικών ιδιοτήτων του γραφενίου. Παρόλα αυτά, μέχρι την αντικατάσταση των ήδη συμβατικών αισθητήρων που βασίζονται στα μεταλλικά οξειδία αρκετές πτυχές των ιδιοτήτων του γραφενίου οφείλουν να διερευνηθούν. Για παράδειγμα, η κατανόηση των παραγόντων που επηρεάζουν την ευκινησία των φορέων φορτίου, όπως η σκέδαση κοντινής απόστασης, οι αναδιπλώσεις-κυματισμοί της επιφάνειας του γραφενίου καθώς και οι πιθανές ακαθαρσίες απαιτούν περαιτέρω μελέτη.

4.1 Εισαγωγή

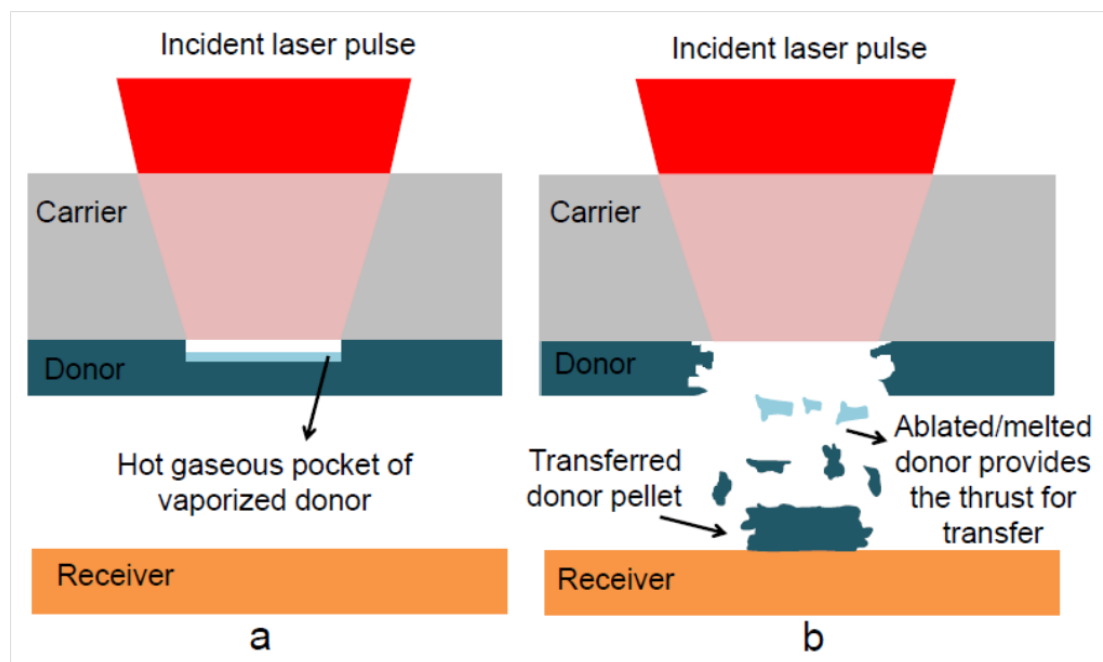
Η εφεύρεση των Λείζερ στις αρχές της δεκαετία του 1960 εξασφάλισε στην επιστημονική κοινότητα ένα εξαιρετικό εργαλείο για ελεγχόμενη απόθεση ενέργειας με μεγάλη χωρική ακρίβεια. Σαν αποτέλεσμα της μοναδικής αυτής ιδιότητας, η χρήση της ακτινοβολίας Λείζερ έχει βρει πλήθος εφαρμογών στο πεδίο της κατεργασίας των υλικών. Ιδιαίτερα στο πεδίο των βιομηχανικών εφαρμογών τα Λείζερ υψηλής ισχύος αποτελούν ένα βασικό εργαλείο για κατεργασία μετάλλων (κοπή, συγκόλληση, εγχάραξη κ.α.) και άλλων υλικών. Η δυνατότητα ελέγχου της ακτινοβολίας Λείζερ με χρήση οπτικών συστημάτων έχει οδηγήσει σε μια σειρά από εφαρμογές που σχετίζονται με μικρο-διεργασίες και μικρο-κατασκευές. Η πιο διαδεδομένη ίσως εφαρμογή των Λείζερ στον 'μικρο-κόσμο' είναι γνωστή ως μικρο-μηχανική με χρήση Λείζερ (laser micromachining), η οποία στοχεύει στον σχηματισμό μικρο-δομών μέσω της επιλεκτικής αποδόμησης ενός τμήματος ενός συμπαγούς υλικού. Η ανάπτυξη συστημάτων Λείζερ υπερ-βραχέων παλμών σε συνδυασμό με την χρήση συστημάτων κίνησης υψηλής ακρίβειας, έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη συστημάτων μικρο-μηχανικής με ακρίβεια μικρομέτρου. Η εξέλιξη της τεχνολογίας της Μικροηλεκτρονικής τις τελευταίες δεκαετίες έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη μιας πληθώρας μικρο-ηλεκτρομηχανικών συστημάτων αίσθησης τόσο στο πεδίο των βιοαισθητήρων όσο και σε αυτό των χημικών αισθητήρων. Μικρομηχανικά συστήματα όπως μικρο-πρόβολοι, μεμβράνες χωρητικότητας και μεμβράνες συντονισμού θέτουν ιδιαίτερες απαιτήσεις για την επιλεκτική εναπόθεση των ευαίσθητων υλικών που χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη των μικρο-αισθητήρων . Το ίδιο ισχύει και για ηλεκτροχημικά συστήματα αίσθησης που βασίζονται σε ενδοδιαπλεκόμενα ηλεκτρόδια, μικρο-ηλεκτρόδια ή και νανοδομές όπως νανοσωματίδια, νανοσωλήνες και νανοκαλώδια. Η υψηλή διακριτική ικανότητα στην εναπόθεση (ακρίβεια μικρομέτρων) και η προστασία των ευαίσθητων υποστρωμάτων αίσθησης από την επαφή με τον φορέα του υλικού, αποτελούν τις δύο βασικές προϋποθέσεις που πρέπει να πληρούν οι τεχνικές εναπόθεσης. Ως εκ τούτου, περιορίζεται σημαντικά το εύρος των τεχνικών εναπόθεσης που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανάπτυξη των μικρο-συστημάτων αίσθησης. Διαδεδομένες συμβατικές τεχνικές εναπόθεσης όπως η εκτύπωση από μικρό-επαφή (micro-contact printing), η εκτύπωση με χρήση στάμπας και η εκτύπωση μεταξοτυπίας (screen printing) είναι πρακτικά ανεφάρμοστες στην ανάπτυξη μικρο-αισθητήρων, δεδομένου ότι βασίζονται σε επαφή του φορέα του υλικού και του υποστρώματος. Η τεχνική της

πρόσθιας εκτύπωσης μικροδομών με χρήση Λέιζερ (Laser Induced Forward Transfer – LIFT) αναπτύχθηκε τα τελευταία είκοσι χρόνια ως εναλλακτική τεχνική μικρο-εναπόθεσης υλικών. Οι σημαντικές δυνατότητες της τεχνικής μικρο-εναπόθεσης LIFT αποτέλεσαν το εφαλτήριο για την ιδέα της εφαρμογής της για την ανάπτυξη μικρο-αισθητήρων. [49].

4.2 Πρόσθια εκτύπωση υλικών με τη χρήση λέιζερ (LIFT)

Η τεχνική LIFT είναι μια τεχνική μικρο-εναπόθεσης στην οποία δεν απαιτείται επαφή (non-contact printing) και μπορεί να λάβει χώρα σε ατμοσφαιρικές συνθήκες πίεσης. Με τον τρόπο αυτό εξασφαλίζεται η προστασία των ιδιαίτερα ευαίσθητων μικροσυστημάτων αίσθησης. Η τεχνική μικρο-εναπόθεσης LIFT αποτελεί μια τεχνική ταχείας προτυποποίησης η οποία δεν περιλαμβάνει την χρήση μάσκας. Κατά συνέπεια μια διάταξη μικρο-εναπόθεσης LIFT μπορεί να προσαρμοστεί εύκολα και με χαμηλό κόστος ώστε να καλύψει τις ανάγκες εναπόθεσης πλήθους διαφορετικών υλικών σε μικρο-συστήματα αίσθησης διαφορετικής μορφολογίας. Η ελάχιστη διακριτική ικανότητα είναι της τάξης των μερικών μικρομέτρων και καλύπτει τις ανάγκες που θέτουν τα περισσότερα μικρό-συστήματα αίσθησης [49]. Επιπλέον, μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο σε στερεά όσο και σε υγρή φάση όσον αφορά στο προς εκτύπωση υλικό. Στην τεχνική αυτή, ένα λεπτό υμένιο του προς εκτύπωση υλικού επιστρώνεται σε ένα υπόστρωμα δότη, είτε μέσω εναπόθεσης με πιπέτα είτε με τη χρήση spin-coating και ακολούθως τοποθετείται σε κοντινή απόσταση από το υπόστρωμα δέκτη, πάνω στο οποίο θα πραγματοποιηθεί η εκτύπωση, όπως παρατηρούμε και στην **εικόνα 4.1**. Όταν το λέιζερ εστιάζεται στο δότη, το απορροφητικό στρώμα, δηλαδή το τιτάνιο ή ο χρυσός θερμαίνεται. Αποτέλεσμα αυτού είναι η τοπική αύξηση της θερμοκρασίας του υγρού και κατά συνέπεια η δημιουργία θύλακα υψηλής πίεσης. Καθώς ο θύλακας αυτός επεκτείνεται η εσωτερική πίεση μειώνεται οδηγώντας στην εκτόνωσή του. Όταν η εσωτερική πίεση του θύλακα σταματήσει να είναι μεγαλύτερη από την εξωτερική ατμοσφαιρική πίεση και την επιφανειακή τάση του υγρού, ο θύλακας καταρρέει. Το στρώμα υγρού που βρίσκεται κάτω από το θύλακα απομακρύνεται από το δότη με τη μορφή ενός πίδακα (jet) [50]. Επίσης σημαντικό είναι να τονιστεί πως μέσω της τεχνικής LIFT παρέχεται η δυνατότητα επιλογής ρύθμισης λειτουργίας είτε στην εστία ή στην απεικόνιση, με την κατάλληλη τοποθέτηση του υποστρώματος δότη. Με τον όρο εστία εννοούμε τη θέση εκείνη στην οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί αποδόμηση (ablation) του υλικού που ακτινοβολείται, ενώ με τον όρο απεικόνιση (imaging) περιγράφεται η θέση εκείνη στην

οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί εκτύπωση του υλικού με σαφείς ακμές και με ελαχιστοποίηση των φαινομένων περίθλασης που συχνά λαμβάνουν χώρα.



Εικόνα 4.1 Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής πρόσθιας εκτύπωσης με λέιζερ [51].

Η τεχνική LIFT, χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1986 από τους Bohandy et al., οι οποίοι έκαναν την υπόθεση πως ο παλμός του λέιζερ απορροφούταν από το μεταλλικό υπόστρωμα του δότη προκαλώντας την εξαχνωση του προς εκτύπωση υλικού. Ο θύλακας ατμού που εγκλωβίζεται στη διεπιφάνεια υποστρώματος-δότη και εναποτιθέμενου υλικού παρέχει την απαιτούμενη ώθηση στην σταγόνα ώστε να 'εκτοξευθεί' στο υπόστρωμα δέκτη. Η υπόθεση αυτή επιβεβαιώθηκε και από θεωρητικά μοντέλα τα οποία προτάθηκαν από τους Adrian et al. [52], και Baseman et al. [53]. Στην πρώτη εφαρμογή της τεχνικής LIFT από τους Bohandy et al., μεταλλικές γραμμές χαλκού εναποτέθηκαν σε υπόστρωμα πυριτίου, με τη χρήση παλμών διάρκειας nanosecond, από ένα μοριακό λέιζερ διεγερμένων διμερών (excimer, μήκος κύματος 193nm, διάρκεια παλμού 15ns). Σε αυτή την εργασία, παρατηρήθηκε ότι η ποιότητα του εκτυπωμένου υλικού εξαρτάται σημαντικά από την πυκνότητα ενέργειας του λέιζερ κατά την εκτύπωση. Για παράδειγμα η σταγόνα παρατηρήθηκε πως διαλυόταν και πως ο όγκος της περιοριζόταν πια σε ένα μεγάλο αριθμό περιφερειακών σταγόνων, για μεγαλύτερες από το επιτρεπτό πυκνότητες ενέργειας, ενώ η εκτύπωση δεν πραγματοποιούνταν για πυκνότητες ενέργειας κάτω από το όριο εναπόθεσης. Για αυτό το λόγο, στη συγκεκριμένη τεχνική, είναι ιδιαίτερος σημαντικό να εντοπίσει κανείς το παράθυρο ενεργειών στις οποίες δύναται να πραγματοποιηθεί η εναπόθεση. Παρά το γεγονός πως η τεχνική πρόσθιας εκτύπωσης υλικών αναπτύχθηκε αρχικά για την επισκευή κατεστραμμένων φωτο-μασκών, εξαπλώθηκε γρήγορα και στην εκτύπωση

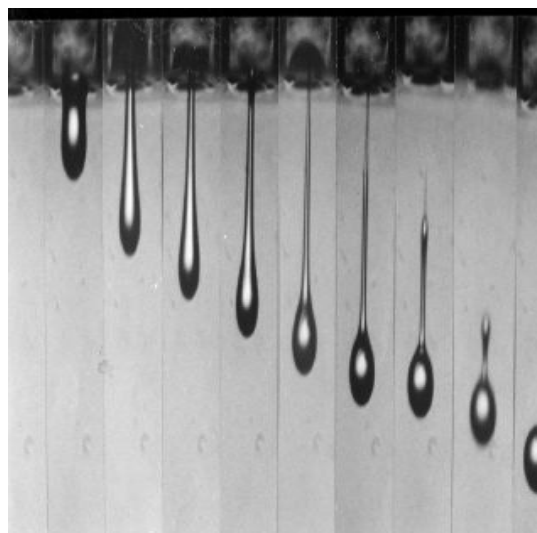
διαφόρων μετάλλων όπως το Pd, το W, το Cr, το Ni, καθώς και μεταλλικά οξειδία, ημιαγώγιμα υλικά, υπεραγωγοί, νανοσωλήνες άνθρακα, πολυμερή, βιολικά και πιο πρόσφατα το γραφένιο.

4.3 Τεχνική εναπόθεσης ψεκασμού μελάνης (inkjet)

Στην εναπόθεση υλικού με την τεχνική ψεκασμού μελάνης χρησιμοποιούνται κυρίως πιεζοηλεκτρικές τεχνικές προώθησης και μεταφοράς του υγρού στην επιφάνεια του αισθητήρα. Το εσωτερικό μέρος της κεφαλής (**Εικόνα 4.2, α**) που δημιουργεί τη μικροσταγόνα αποτελείται από έναν γυάλινο τριχοειδή σωλήνα ο οποίος περιβάλλεται από έναν πιεζοηλεκτρικό μηχανισμό κίνησης (actuator). Στη μια άκρη του ο τριχοειδής σωλήνας σχηματίζει ακροφύσιο. Με την εφαρμογή ενός παλμού τάσης, το πιεζοηλεκτρικό υλικό συστέλλεται και δημιουργεί ένα κύμα πίεσης που διαδίδεται μέσω του γυαλιού στο υγρό προς εναπόθεση. Στην περιοχή του ακροφυσίου το κύμα της πίεσης επιταχύνει το υγρό το οποίο απομακρύνεται ως μια μικρή στήλη, σπάει και τελικά ως σταγονίδιο κινείται ελεύθερα στον αέρα (**Εικόνα 4.2, β**). Ανάλογα με τη διάμετρο του ακροφυσίου (30-100 μm) οι σταγόνες έχουν όγκο από 25 ως και 500 pl. Οι κηλίδες που δημιουργούνται στο υπόστρωμα έχουν διάμετρο μερικών δεκάδων μικρομέτρων και το μέγεθός τους εξαρτάται από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του υγρού που χρησιμοποιείται αλλά και από την αλληλεπίδραση που έχει το υγρό με το υπόστρωμα.



(α)



(β)

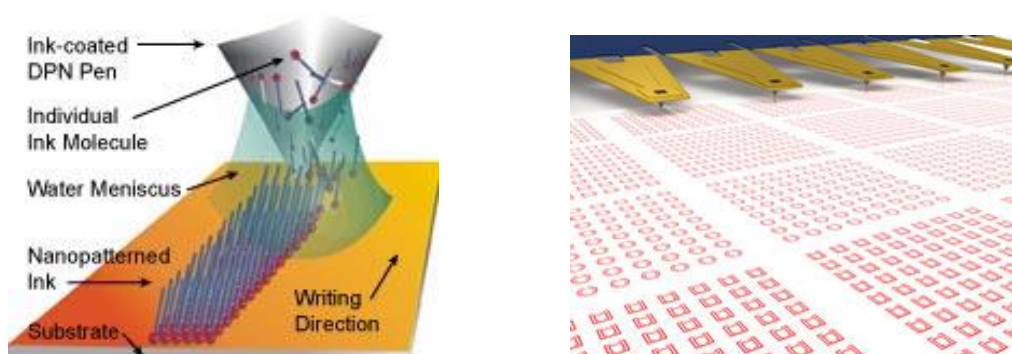
Εικόνα 4.2 Η τεχνική εναπόθεσης με ψεκασμό μελάνης, (α) Το σύστημα εναπόθεσης, (β) Η διαδικασία σχηματισμού της σταγόνας σε στιγμιότυπα [34].

Η εναπόθεση ενός χημικά ευαίσθητου πολυμερούς πάνω στην μεμβράνη του αισθητήρα με την τεχνική ψεκασμού μελάνης προσφέρει πλεονεκτήματα όπως, εναπόθεση χωρίς επαφή με το υπόστρωμα, δημιουργία σταγόνων μικρού όγκου και περίπου 1% διασπορά στον όγκο (ανάλογα και με το υγρό που χρησιμοποιείται), ρυθμό εναπόθεσης 1 ως 2000 Hz (που εξαρτάται από τον ρυθμό που εφαρμόζονται οι παλμοί τάσης, επομένως τα ηλεκτρονικά που χρησιμοποιούνται). Ωστόσο, τα υγρά που μπορούν να εναποτεθούν, ανάλογα με τη διάμετρο του ακροφυσίου, πρέπει να έχουν χαμηλό ιξώδες (μέχρι 20 mPa·s). Το μειονέκτημα αυτό ως ένα βαθμό μπορεί να αντισταθμιστεί χρησιμοποιώντας συστήματα που έχουν τη δυνατότητα να θερμαίνουν το υγρό. Σε αυτή την περίπτωση μπορούν να εναποτεθούν υγρά με ιξώδες έως 10000 mPa·s σε θερμοκρασία δωματίου, που ουσιαστικά με τη θέρμανση θα μειωθεί στα 20 mPa·s ή λιγότερο [34].

4.4 Εναπόθεση μέσω ακίδων (Dip pen Nanolithography)

Η τεχνική εναπόθεσης μέσω ακίδας παρουσιάστηκε για πρώτη φορά το 1999 από την ομάδα του Mirkins και αποτελεί σήμα κατατεθέν της εταιρίας Nanoink με έδρα τις Ηνωμένες Πολιτείες. Η εναπόθεση σύμφωνα με την τεχνική αυτή γίνεται είτε με εμβάπτιση μιας ακίδας AFM(εικόνα 4.3, αριστερά) στο υγρό προς εναπόθεση είτε μέσω μιας νάνο-πιπέτας (nanopipette) (εικόνα 4.3, δεξιά).

Και στις δύο περιπτώσεις, τόσο η ακίδα όσο και η νάνο-πιπέτα έρχονται σε επαφή με το υπόστρωμα, εκτυπώνοντας σταγονίδια του υγρού. Τυπική δύναμη επαφής του προβόλου με το υπόστρωμα είναι 1nN. Η τεχνική DPN είναι υψηλής απόδοσης, ευέλικτη και ευπροσάρμοστη για την κατασκευή συστοιχιών σε νανομετρική κλίμακα. Η χρήση της ακίδας μειονεκτεί έναντι αυτής της νάνο-πιπέτας, εφόσον με την εμβάπτιση της ακίδας δεν υπάρχει έλεγχος της ροής του υγρού.



Εικόνα 4.3 (αριστερά) Σχηματική απεικόνιση εναπόθεσης με ακίδα, (δεξιά) συστοιχίες κατασκευασμένες με τη μέθοδο Dip pen nanolithography [50].

Σημαντικότερος παράγοντας για τα χαρακτηριστικά των εναποτιθέμενων σταγόνων είναι το μέγεθος της ακίδας ή της nanoripette. Η μικρότερη δυνατή διάμετρος ακίδας του DPN ή της nanoripette είναι 10nm. Με τη χρήση της ακίδας εναποτίθεται σταγόνα ίδιας διαμέτρου [50], ενώ με τη χρήση nanoripette διαμέτρου 10nm η εναποτιθέμενη σταγόνα είναι της τάξεως των 40nm.

4.5 Τεχνικές εναπόθεσης υλικών με τη χρήση αντλίας και με την τεχνική MAPLE (Matrix-Assisted Pulsed Laser Evaporation-Direct Write, MAPLE-DW)

Αντίθετα με τις προαναφερθείσες τεχνικές εναπόθεσης, η χρήση αντλίας προϋποθέτει τη συνεχή ροή μελάνης στο υπόστρωμα. Μεταξύ των σημαντικότερων πλεονεκτημάτων της συγκεκριμένης τεχνικής είναι το γεγονός ότι δεν χρειάζεται αύξηση της θερμοκρασίας του υγρού καθώς επίσης και ο πολύ μικρός όγκος που δύναται να εναποτεθεί. Οι δυο πιο γνωστές αντλίες εναπόθεσης ονομάζονται nScrypt (**Εικόνα 4.4**) και MicroPen, οι οποίες είναι κατοχυρωμένες με διπλώματα ευρεσιτεχνίας.



Εικόνα 4.4 Φωτογραφία της διαδικασίας εναπόθεσης με τη χρήση αντλίας *smart-pump* [54].

Η τεχνική MAPLE παρουσιάστηκε για πρώτη φορά το 1999 από την ομάδα των Pique et al. και αρχικά βασίστηκε στην ιδέα της τεχνικής εναπόθεσης με τη χρήση παλμικού λέιζερ (Pulsed Laser Deposition, PLD). Στην τεχνική αυτή χρησιμοποιείται στόχος, ο οποίος αποτελείται από ένα λεπτό στρώμα quartz καθώς και ένα στρώμα φωτοευαίσθητου πολυμερούς. Πάνω στο στόχο αυτό γίνεται επίστρωση του υλικού προς εναπόθεση, ενώ το υπόστρωμα τοποθετείται σε μικρή απόσταση από το στόχο. Όταν η δέσμη του λέιζερ εστιάζεται στο στόχο, ένα μέρος του πολυμερούς αποσυντίθεται, εναποθέτοντας το υλικό στο υπόστρωμα. Το υλικό που εναποτίθεται δεν εξατμίζεται, εφόσον η ενέργεια του λέιζερ που χρειάζεται για την αποσύνθεση του πολυμερούς είναι πολύ μικρότερη της ενέργειας που μπορεί να εξατμίσει το υγρό [50].

5.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο θα παρουσιαστούν οι μέθοδοι σύνθεσης του γραφενίου που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της πτυχιακής αυτής εργασίας. Συνοπτικά, οι 2 προσεγγίσεις που ακολουθήθηκαν είναι: α) Σύνθεση μέσω αντιδράσεων οξειδοαναγωγής σύμφωνα με τη μέθοδο των Hummers-Offeman και β) Σύνθεση μέσω 'αποφλοιώσης' (exfoliation) του γραφίτη με τη χρήση οργανικών διαλυτών. Και στις δύο μεθόδους σύνθεσης το πρωτογενές υλικό που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή του γραφενίου ήταν ο γραφίτης (graphite powder).

Στην πρώτη μέθοδο, ο γραφίτης οξειδώνεται με τη χρήση ισχυρών οξειδωτικών μέσων με αποτέλεσμα την εισαγωγή συστοιχίας λειτουργικών ομάδων στο ανθρακικό δίκτυο τόσο στην επιφάνεια όσο και στα άκρα του. Οι λειτουργικές αυτές ομάδες στην πλειοψηφία τους είναι υδροξύλια και ομάδες οξυγόνου στο τμήμα της επιφάνειας, ενώ καρβοξύλια και καρβονύλια στα άκρα του πλέγματος. Η εισαγωγή των λειτουργικών ομάδων της επιφάνειας που προαναφέρθηκαν έχει ως αποτέλεσμα το οξείδιο του γραφίτη να χαρακτηρίζεται ως μία υδρόφιλη ένωση γεγονός που διευκολύνει την πραγματοποίηση του επόμενου βήματος της διαδικασίας κατά το οποίο το οξείδιο του γραφίτη εισέρχεται σε λουτρό υπερήχων με σκοπό την κατανίκηση των ασθενών δυνάμεων Van der Waals μεταξύ των γραφιτικών φύλλων και την λήψη του οξειδίου του γραφενίου.

Το οξείδιο του γραφενίου εμφανίζει την ίδια χημική σύσταση με το οξείδιο του γραφίτη αποτελείται όμως από ένα μόνο γραφιτικό φύλλο σε αντίθεση με το οξείδιο του γραφίτη που αποτελείται από περισσότερα στρώματα. Το τελικό στάδιο πριν τη λήψη του γραφενίου είναι η αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου με τη χρήση ισχυρών αναγωγικών μέσων με σκοπό την αποκατάσταση του sp^2 υβριδισμένου ανθρακικού δικτύου. Η αποκατάσταση αυτή πραγματοποιείται με σκοπό την απομάκρυνση των λειτουργικών ομάδων που καλύπτουν την επιφάνεια του ανθρακικού πλέγματος, το 'κλείσιμο' των διπλών δεσμών και επομένως την αύξηση της αγωγιμότητας που αποτελεί μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες του γραφενίου.

Η δεύτερη μέθοδος, εκμεταλλεύεται το γεγονός πως η επιφανειακή τάση του γραφίτη είναι της ίδιας τάξης με αυτή των οργανικών διαλυτών που χρησιμοποιούνται με αποτέλεσμα να καθίσταται δυνατή η υπερνίκηση των δυνάμεων μεταξύ των γραφιτικών φύλλων. Η διαδικασία σύνθεσης συνοπτικά περιλαμβάνει τη χρήση λουτρού υπερήχων για μεγάλα χρονικά διαστήματα και σε χαμηλή ισχύ, καθώς οι

γραφιτικές δομές είναι ιδιαίτερα ευαίσθητες επομένως η χρήση μεγάλης ισχύος θα μπορούσε να δημιουργήσει δομικές ατέλειες 'σπάζοντας' τα φύλλα γραφενίου σε πολύ μικρά τμήματα. Τα συσσωματώματα που δημιουργούνται στο διάλυμα απομακρύνονται στη συνέχεια με τη χρήση φυγοκέντρησης.

5.2 Σύνθεση γραφενίου μέσω αντιδράσεων οξειδοαναγωγής

5.2.1 Πρώτο στάδιο αντίδρασης: οξείδωση του γραφίτη

Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη παράγραφο του παρόντος κεφαλαίου, στην συγκεκριμένη διαδικασία σύνθεσης τα στάδια παρασκευής περιλαμβάνουν την οξείδωση του γραφίτη και την επακόλουθη αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου. Σε αυτό το σημείο οφείλουμε να κάνουμε μία παραδοχή ως προς την ονομασία του τελικού υλικού που συνετέθη. Το προϊόν της αντίδρασης αναγωγής που λήφθηκε μέσω της συγκεκριμένης μεθόδου θα καλείται πλέον ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου με σκοπό τη βέλτιστη περιγραφή και απόδοση των ιδιοτήτων που αντιστοιχούν σε αυτό το υλικό, προς αποφυγή σύγχυσης που μπορεί να προκύψει από τη σύγκριση με το γραφένιο που έχει παρασκευασθεί με άλλες μεθόδους.

Για την πραγματοποίηση του πειράματος αρχικά ζυγίστηκαν οι εξής ποσότητες υλικών τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στο πρώτο στάδιο της διαδικασίας: 1.5g γραφίτη (natural graphite powder), 0.8g νιτρικού νατρίου (NaNO_3), 4.5g υπερμαγγανικού καλίου (KMnO_4) 36ml θειικού οξέως (H_2SO_4 , 95-97%), 3ml υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2 , 30%) και 279ml απιονισμένου νερού. Όλα τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν αγοράστηκαν από την Sigma Aldrich εκτός του γραφίτη ο οποίος αγοράστηκε από την Technobiochem.

Αρχικά σε σφαιρική φιάλη των 500ml προστέθηκαν σε 36ml θειικού οξέως 0.8g νιτρικού νατρίου και 1.5g γραφίτη, ενώ εφαρμόζοταν stirring. Η φιάλη τοποθετήθηκε εξ αρχής σε λουτρό νερού θερμοκρασίας $\sim 10^\circ\text{C}$ για λόγους ασφαλείας. Κατά την εισαγωγή των χημικών ενώσεων που αναφέρθηκαν δεν παρατηρήθηκε σημαντική μεταβολή στη θερμοκρασία, ενώ το χρώμα του διαλύματος πήρε μία πράσινο-μαύρη όψη. Στη συνέχεια προσθέσαμε 4.5g υπερμαγγανικού καλίου και αφαιρέσαμε το λουτρό ενώ το διάλυμα θερμάνθηκε μέχρι τους 35°C και αφέθηκε σε αυτή την κατάσταση για 30min. Στη συνέχεια προσθέσαμε στο διάλυμα με πολύ αργό τρόπο 69ml απιονισμένου νερού όπου και παρατηρήθηκε μία ισχυρά εξώθερμη αντίδραση και ραγδαία άνοδος της θερμοκρασίας (98°C). Η θερμοκρασία διατηρήθηκε στους 98°C μέσω θέρμανσης και στη συνέχεια η θέρμανση αφαιρέθηκε και το διάλυμα αφέθηκε σε ηρεμία για 15min μέσα σε λουτρό νερού θερμοκρασίας 10°C . Έπειτα προσθέσαμε επιπλέον 210ml απιονισμένου νερού και 3ml υπεροξειδίου του υδρογόνου. Παρατηρήσαμε μία πολύ ήπια αναταραχή,

ενώ το διάλυμα με ήπια ανάδευση πήρε ένα χρώμα καφέ-κίτρινο. Η φιάλη παρέμεινε overnight στο εργαστήριο. Την επόμενη μέρα στο διάλυμα είχε σχηματισθεί ίζημα και εφαρμόσθηκε ήπιο stirring για 15-20min. Στη συνέχεια το διάλυμα χωρίστηκε σε 6 φιαλίδια των 50 ml και 1 φιαλίδιο των 30ml. Τα 3 φιαλίδια των 50ml οδηγήθηκαν για φυγοκέντριση (σε φυγόκεντρο των 12 φιαλιδίων περίπου 10ml έκαστο, Hermle Z206A) στις 3200rpm για 10min. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πλύσεις με απιονισμένο νερό και τα 12 φιαλίδια οδηγήθηκαν ξανά προς φυγοκέντριση στις 3200rpm για 10min. Στο τέλος τα φιαλίδια οδηγήθηκαν στο πυριαντήριο όπου και θα παραμείνουν για 24h στους 110°C για να αφαιρεθεί η υγρασία και να λάβουμε τελικά το στερεό προϊόν (οξειδίο του γραφίτη). Το υπερκείμενο προϊόν της πρώτης φυγοκέντρισης συλλέχθηκε και θα χαρακτηριστεί, έχοντας χρώμα ελαφρώς κίτρινο, όπως παρατηρούμε και στην **εικόνα 5.1**, αριστερά. Το pH του αρχικού διαλύματος ήταν άκρως όξινο (~ 2-3) ενώ μετά την δεύτερη φυγοκέντριση και τις πλύσεις έγινε πιο βασικό (~5-6).

Τα 3 φιαλίδια των 50ml μετά από παραμονή 24h στο πυριαντήριο παραλήφθηκαν στη στερεή τους μορφή (οξειδίο του γραφίτη, κωδικός δείγματος graphNo2) και οδηγήθηκαν σε υάλινο φιαλίδιο (Εικόνα 5.1, δεξιά). Το βάρος του μετρήθηκε στα 1.8g περίπου κάτι που είναι αναμενόμενο, καθώς υποθέτουμε πως το επιπλέον βάρος οφείλεται σε παραμένουσα υγρασία στο δείγμα και ίσως σε κάποιες υπολειπόμενες ακαθαρσίες. Τα υπόλοιπα δείγματα παρέμειναν και αυτά στο εργαστήριο σε συνθήκες περιβάλλοντος για περίπου 10 ημέρες.



Εικόνα 5.1 Το προϊόν της πρώτης φυγοκέντρισης (αριστερά) και το οξειδίο του γραφίτη όπως λήφθηκε μετά από τη ξήρανση (δεξιά).

Τα άλλα 2 δείγματα με ονομασίες graphNo9 και graphNo10 που προέκυψαν από την διαδικασία της οξειδωσης οδηγήθηκαν παρομοίως για φυγοκέντριση στις ίδιες συνθήκες και στη συνέχεια στο πυριαντήριο για 24h στους 80°C. Έχοντας πλέον οξειδώσει ολόκληρη την ποσότητα του αρχικού υλικού που χρησιμοποιήσαμε, ζυγίσαμε το τελικό προϊόν το οποίο ζύγιζε ~4.49g. Έχοντας ξεκινήσει το πείραμα με 1.5g γραφίτη

παρατηρούμε μία αύξηση του βάρους στο προϊόν του πρώτου σταδίου της διαδικασίας κάτι που οφείλεται αφενός στην εισαγωγή των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου, υδροξυλίων, καρβοξυλομάδων και καρβονυλομάδων και αφετέρου σε παραμένουσες ακαθαρσίες, όπως για παράδειγμα οξείδια του μαγγανίου και άλλα παράγωγα τα οποία δεν απομακρύνθηκαν κατά τη φυγοκέντριση και τους καθαρισμούς. Τέλος, πιθανή είναι και η ύπαρξη παραμένουσας υγρασίας η οποία δύναται να επηρεάσει το βάρος του τελικού προϊόντος.

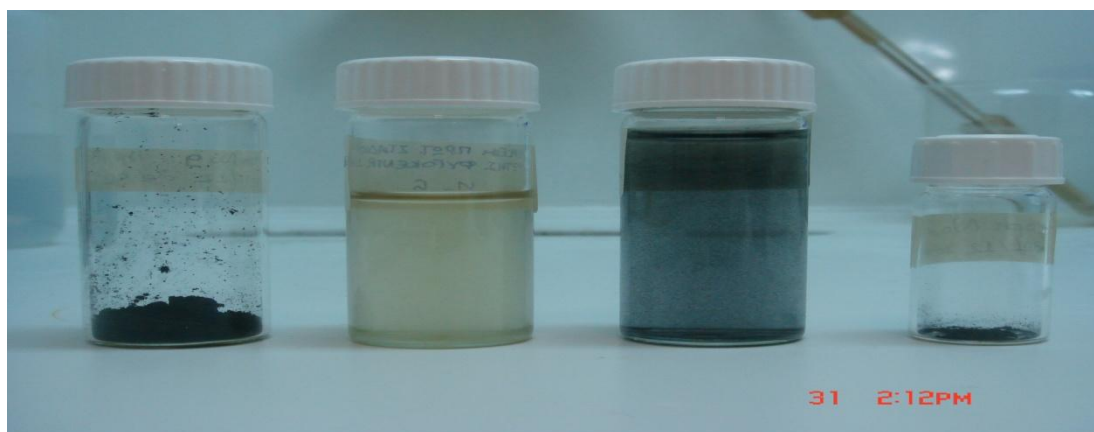
5.2.2 Δεύτερο στάδιο αντίδρασης: Λήψη οξειδίου του γραφενίου και αναγωγή

Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή αυτού του κεφαλαίου, η διαδικασία για τη λήψη του οξειδίου του γραφενίου απαιτεί την χρήση λουτρού υπερήχων με σκοπό την αποκόλληση των φύλλων του οξειδίου του γραφίτη. Για αυτό το στάδιο του πειράματος, 100mg οξειδίου του γραφίτη από το δείγμα με κωδικό όνομα graphNo2 διαλύθηκαν σε 100ml απιονισμένου νερού (1mg/ml) μέσα σε υάλινη φιάλη των 250ml. Το διάλυμα οδηγήθηκε σε λουτρό υπερήχων για 20min. και στη συνέχεια εφαρμόστηκε stirring για 24h, ενώ μετά το λουτρό υπερήχων το διάλυμα είχε ένα ελαφρώς μαύρο χρώμα. Επίσης, το ίζημα που μπορεί να προκύψει από την παραμονή του διαλύματος στο εργαστήριο για μεγάλο χρονικό διάστημα μπορεί να απομακρυνθεί με την εφαρμογή λουτρού υπερήχων, εφόσον επιθυμούμε την βέλτιστη διασπορά του οξειδίου του γραφενίου μέσα στο διάλυμα. Μετά το πέρας των 24h στο stirring, στο διάλυμα προστέθηκε 1ml hydrazine hydrate. Στη συνέχεια το διάλυμα εμβαπτίστηκε σε ελαιόλουτρο το οποίο θερμαινόταν στους 100°C ενώ στην επάνω πλευρά της φιάλης προσαρμόστηκε ένας συμπυκνωτής (condenser), όπως παρατηρούμε και στην **εικόνα 5.2**. Το διάλυμα παρέμεινε για 24h στο ελαιόλουτρο, ώστε να ολοκληρωθεί η αναγωγική διαδικασία η οποία περιλαμβάνει την απομάκρυνση των λειτουργικών ομάδων οξυγόνου, υδροξυλίων και εποξειδίων με σκοπό την αποκατάσταση του ανθρακικού δικτύου.



Εικόνα 5.2 Αναγωγική διαδικασία με τη χρήση stirrer και condenser (αριστερά, εργαστήρια τομέα Φυσικής) και ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου (δεξιά).

Στη συνέχεια, το διάλυμα διηθήθηκε με σκοπό τη λήψη του στερεού προϊόντος (ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου) και παρέμεινε για 3 μέρες στο εργαστήριο ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία και να διηθηθεί ολόκληρη η ποσότητα του δείγματος. Η ίδια αναγωγική διαδικασία και με τις ίδιες συνθήκες ακολουθήθηκε για τα δείγματα graphNo9 και graphNo10 με τη μόνη διαφορά ότι η λήψη του στερεού προϊόντος έγινε με την εισαγωγή του δείγματος σε ατμόσφαιρα πεντοξειδίου του φωσφόρου (P_2O_5) και παραμονή σε αυτές τις συνθήκες για 5 ημέρες. Η επιλογή της χρήσης του P_2O_5 κρίθηκε σκόπιμη διότι παρατηρήθηκε μία απώλεια όσον αφορά στην ποσότητα του στερεού προϊόντος που λήφθηκε μέσω της διήθησης η οποία παρέμεινε στο διηθητικό χαρτί.



Εικόνα 5.3 Τα προϊόντα που προέκυψαν από όλα τα στάδια του πειράματος. Από τα αριστερά προς τα δεξιά: γραφίτης, υπερκείμενο οξειδίου του γραφίτη, ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου και ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου σε στερεή μορφή.

Μετά το τέλος του σταδίου της αναγωγής και της λήψης του στερεού προϊόντος, το ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου που προέκυψε συλλέχθηκε σε υάλινα φιαλίδια και οδηγήθηκε προς χαρακτηρισμό. Στην **εικόνα 5.3** παρατηρούμε την εξέλιξη του πειράματος ξεκινώντας από τον γραφίτη και καταλήγοντας στο ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου.

5.3 Σύνθεση γραφενίου μέσω αποφλοίωσης του γραφίτη σε οργανικούς διαλύτες

Η συγκεκριμένη μέθοδος σύνθεσης, όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή του παρόντος κεφαλαίου, βασίζεται στο γεγονός πως ο γραφίτης εμφανίζει παρόμοια επιφανειακή τάση με συγκεκριμένους οργανικούς διαλύτες όπως η ισοπροπυλική αλκοόλη (IPA) και το N-methyl pyrrolidone (NMP). Αυτό σημαίνει πως η εισαγωγή του γραφίτη και του αντίστοιχου διαλύτη του στο ίδιο διάλυμα δύναται να δώσει - με την

κατάλληλη επεξεργασία- αιωρήματα που περιέχουν δομές γραφενίου και οι οποίες κυμαίνονται από ένα έως και περισσότερα φύλλα.

Αρχικά, ζυγίστηκαν οι εξής ποσότητες για τη διεξαγωγή του πειράματος: 300mg γραφίτη και 200ml NMP, που αντιστοιχεί σε συγκέντρωση γραφίτη στο διάλυμα της τάξης των 1.5mg/ml. Τα δύο υλικά αναμείχθηκαν σε φιάλη των 250ml και οδηγήθηκαν στο λουτρό υπερήχων (35kHz). Η διαδικασία περιλαμβάνει την εφαρμογή λουτρού υπερήχων για διάστημα 15h. Προς αποφυγή υπερθέρμανσης του δείγματος, κάτι το οποίο δεν είναι επιθυμητό η διαδικασία πραγματοποιήθηκε σε βήματα των 15 λεπτών με σκοπό τον έλεγχο της θερμοκρασίας του διαλύματος ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Επίσης, η χρήση του λουτρού υπερήχων ισχύος 35kHz συνετέλεσε στην βέλτιστη εφαρμογή του πειράματος καθώς μεγαλύτερη ισχύς θα προκαλούσε θραύση των γραφιτικών δομών, μειώνοντας κατά πολύ τις διαστάσεις και εισάγοντας δομικές ατέλειες στο ανθρακικό πλέγμα των φύλλων γραφενίου. Στην **εικόνα 5.4** παρατηρούμε το διάλυμα μετά το τέλος των 15h εφαρμογής του λουτρού υπερήχων. Όπως παρατηρήθηκε, η διασπορά του γραφίτη μέσα στο NMP παραμένει ικανοποιητική για αρκετό καιρό μετά το πέρας του πειράματος.



Εικόνα 5.4 Το δείγμα NMP_graphene 1 μετά την εφαρμογή του λουτρού υπερήχων.

Όσον αφορά στη δημιουργία ιζήματος που μπορεί να σχηματισθεί μετά από τη παραμονή για μεγάλα χρονικά διαστήματα του διαλύματος στο εργαστήριο, η χρήση του λουτρού υπερήχων μπορεί να επαναφέρει τη διασπορά στα επιθυμητά επίπεδα.

Στο επόμενο στάδιο, τα συσσωματώματα των γραφιτικών δομών που προέκυψαν κατά τη διάρκεια της εφαρμογής του λουτρού υπερήχων και τα οποία δεν κατέστη δυνατόν να διασπαρθούν στο διάλυμα, μπορούν να διαχωριστούν και να επαναδιαλυτοποιηθούν μέσω της διαδικασίας της φυγοκέντρησης. Συγκεκριμένα ολόκληρος ο όγκος των 200ml που περιελάμβανε το διάλυμα του γραφίτη μέσα στο NMP (δείγμα με κωδικό όνομα NMP_graphene1) φυγοκεντρήθηκε αρχικά στις 500rpm για 90min. Το υπερκείμενο προϊόν της φυγοκέντρησης συλλέχθηκε με πιπέτα και το

ίζημα που είχε σχηματισθεί επαναδιαλυτοποιήθηκε σε NMP και φυγοκεντρήθηκε για επιπλέον 30min στις 3500rpm. Στο τέλος, το ίζημα που παρέμεινε στα φιαλίδια οδηγήθηκε στο πυριαντήριο, όπου και παρέμεινε overnight στους 110°C για να αφαιρεθεί πλήρως η υγρασία. Το βάρος του υπερκείμενου διαλύματος της φυγοκέντρωσης διηθήθηκε σταδιακά και ζυγίστηκε, δίνοντας συγκέντρωση μετά τη φυγοκέντρωση στα 0.035mg/ml. Η αναλυτική διαδικασία υπολογισμού της συγκέντρωσης μετά τη φυγοκέντρωση θα παρουσιαστεί αναλυτικά στην επόμενη παράγραφο του παρόντος κεφαλαίου.

Υπολογισμός συγκέντρωσης διαλύματος γραφένιου μετά τη φυγοκέντρωση

Στην παρούσα παράγραφο θα περιγραφεί η διαδικασία υπολογισμού της συγκέντρωσης του διαλύματος NMP/γραφένιο όπως προέκυψε μετά το πέρας του σταδίου της φυγοκέντρωσης. Όπως περιγράφηκε και στην παράγραφο 5.3 του κεφαλαίου 5, η φυγοκέντρωση αποτελεί το τελευταίο στάδιο στην σύνθεση του γραφένιου μέσω της μεθόδου αποφλοιώσης του γραφίτη σε οργανικούς διαλύτες. Από το διάλυμα NMP/γραφένιο, αρχικής συγκέντρωσης 1.5mg/ml, μετά το πέρας της φυγοκέντρωσης συλλέχθηκε το υπερκείμενο και ζυγίστηκε. Το ~80% του διαλύματος που συλλέχθηκε από το φιαλίδιο ως το υπερκείμενο, στη συνέχεια διηθήθηκε με τη χρήση διηθητικού χαρτιού σε συνθήκες περιβάλλοντος. Μετά την ολοκλήρωση της διήθησης, πραγματοποιήθηκε ζύγιση του διηθητικού χαρτιού στο οποίο είχε παραμείνει ποσότητα του τελικού προϊόντος του πειράματος. Η ζύγιση πραγματοποιήθηκε σε ζυγό ακρίβειας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων, ενώ είναι ιδιαιτέρως σημαντικό η διαδικασία να πραγματοποιηθεί σε αυστηρά πλαίσια καθώς μία μικρή απόκλιση στη ζύγιση ή στον υπολογισμό του παραμένοντος διαλύτη μπορεί να οδηγήσει σε λανθασμένο υπολογισμό της συγκέντρωσης του διαλύματος. Η συγκέντρωση, όπως προέκυψε μετά από 15h εφαρμογής λουτρού υπερήχων ήταν 0.035mg/ml. Στη συνέχεια, με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασης του χρόνου εφαρμογής του λουτρού υπερήχων στη συγκέντρωση του διαλύματος NMP/γραφένιο κρίθηκε σκόπιμο, το διάλυμα να οδηγηθεί στο λουτρό υπερήχων μέχρι να φθάσει τις 45h. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε, δηλαδή η φυγοκέντρωση, πραγματοποιήθηκε για 90min. στις 500rpm, ενώ ακολούθησε συλλογή του υπερκείμενου διαλύματος με σκοπό να οδηγηθεί προς διήθηση και ζύγιση, όπως και προηγουμένως. Η συγκέντρωση του διαλύματος NMP/γραφένιο, όπως προέκυψε μετά από 45h εφαρμογής λουτρού υπερήχων είναι 0.078mg/ml. Αυτό σημαίνει πως ο τριπλασιασμός του χρόνου εφαρμογής του λουτρού υπερήχων οδήγησε στην αύξηση της συγκέντρωσης από 0.035mg/ml σε 0.078mg/ml. Η εξήγηση που μπορεί να δοθεί για την παρατηρούμενη αυτή αύξηση της συγκέντρωσης

βασίζεται στο γεγονός πως συχνά ο χρόνος εφαρμογής των υπερήχων δεν είναι αρκετός ώστε να υπερνικηθούν οι δυνάμεις Van der Waals μεταξύ των γραφιτικών φύλλων. Επιπλέον, μέσω των μετρήσεων απορρόφησης που πραγματοποιήθηκαν επιβεβαιώθηκαν οι συγκεντρώσεις που υπολογίστηκαν μέσω της ζύγισης. Οι μετρούμενες συγκεντρώσεις ικανοποιούν το νόμο Beer-Lambert. Η αύξηση επομένως του χρόνου που το διάλυμα παραμένει στο λουτρό συνεισφέρει, όπως φάνηκε, στην ενίσχυση της απόδοσης της αποφλοιώσης που πραγματοποιείται.

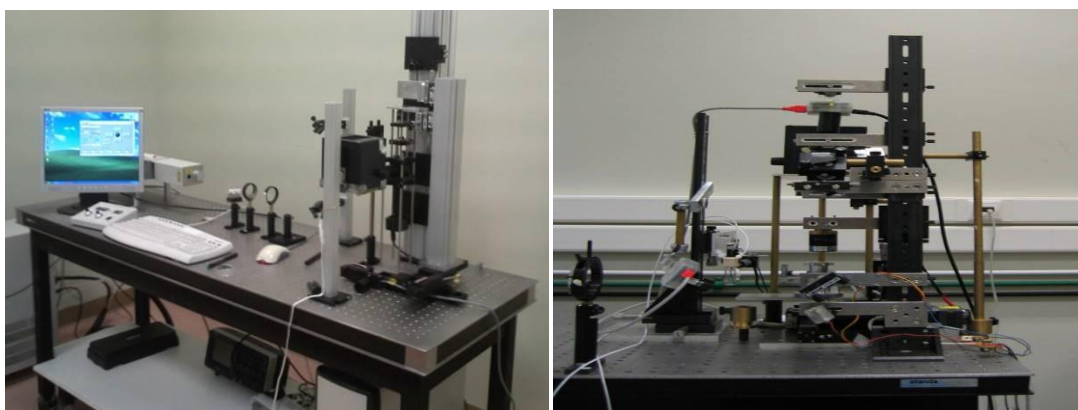
5.4 Εκτύπωση προϊόντων σύνθεσης πειραμάτων με την τεχνική LIFT

Έχοντας ολοκληρώσει τη διαδικασία σύνθεσης του γραφενίου μέσω των δύο μεθόδων που προαναφέρθηκαν, ακολούθως πραγματοποιήθηκε η εκτύπωση τους σε κατάλληλα υποστρώματα όπως Si/SiO₂ και PEN (Poly ethylene naphthalate). Η επιλογή των συγκεκριμένων υποστρωμάτων έγινε με γνώμονα, τη χρήση των εκτυπωμένων 'διατάξεων' σε εφαρμογές χημικών αισθητήρων, στην περίπτωση των πυριτικών υποστρωμάτων και σε εφαρμογές διάφανων αγωγίμων ηλεκτροδίων πάνω σε εύκαμπτα υποστρώματα στην περίπτωση του PEN. Επιπλέον, σε όλες τις εκτυπώσεις χρησιμοποιήθηκε το προϊόν της δεύτερης μεθόδου που εφαρμόστηκε στα πλαίσια της παρούσας πτυχιακής εργασίας, δηλαδή, της αποφλοιώσης του γραφίτη σε οργανικούς διαλύτες, δεδομένου ότι η επάρκεια της αναγωγικής διαδικασίας όσον αφορά στην πρώτη μέθοδο σύνθεσης που χρησιμοποιήθηκε δεν κρίθηκε ικανοποιητική. Στις παραγράφους που ακολουθούν, θα παρουσιαστούν αναλυτικά η πειραματική διάταξη, τα βήματα της εκτύπωσης καθώς και διαδικασίες όπως ο υπολογισμός των πυκνοτήτων ενέργειας που χρησιμοποιήθηκαν.

5.4.1 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε κατά την εκπόνηση της μεταπτυχιακής αυτής εργασίας, περιλαμβάνει ένα παλμικό λέιζερ Nd:YAG (NANO-L-200-10, *Litron Lasers* με μέγιστη ονομαστική ισχύ εξόδου 300 mJ για το μήκος κύματος 1064 nm της βασικής αρμονικής), με διάρκεια παλμού της τάξης των 10ns και δυνατότητα εναλλαγής μεταξύ τεσσάρων αρμονικών, δηλαδή, 266, 355, 532 και 1064nm, καθώς και ένα σταθμό μικρο-μηχανικής, με προσαρμοσμένο σύστημα μικροσκοπίου, όπως παρατηρούμε και στην **εικόνα 5.5**. Το ενεργό υλικό του συγκεκριμένου λέιζερ είναι το αργλικό ύττριο, Y₃Al₅O₁₂ (Yttrium Aluminium Garnet - YAG) με το μεταλλικό ιόν, σπάνιας γαίας, νεοδύμιο Nd³⁺ να παρευρίσκεται ως πρόσμειξη. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν έγινε χρήση της τέταρτης αρμονικής (266nm), η οποία εντοπίζεται στην περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας.

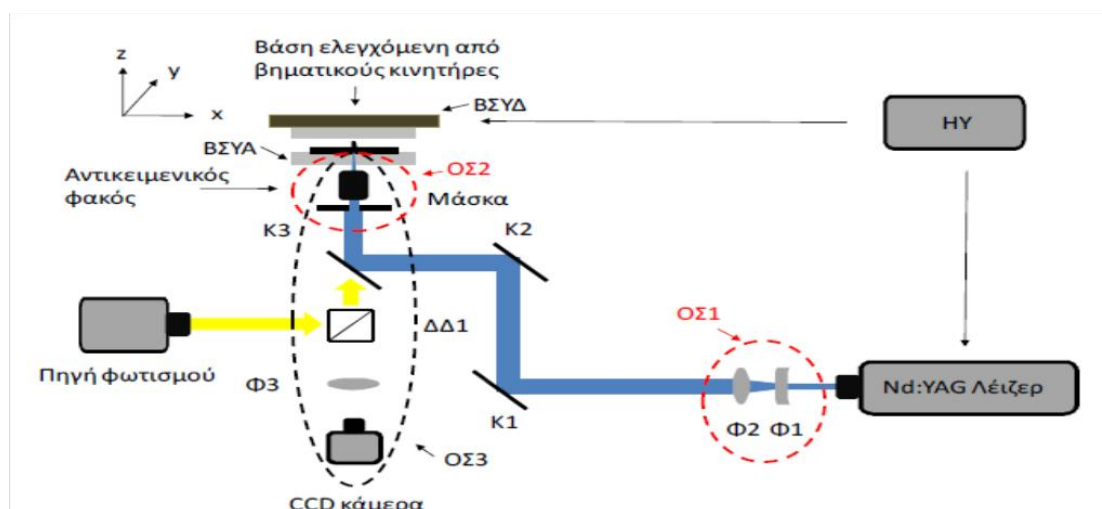
Πιο συγκεκριμένα, μετά την έξοδο της δέσμης από την κοιλότητα του λέιζερ, η δέσμη διέρχεται από έναν εξασθενητή (attenuator), ο οποίος είναι προσαρμοσμένος σε περιστροφική βάση και ελέγχεται μέσω του προγράμματος Lab View. Στη συνέχεια η δέσμη κατευθύνεται σε ένα σύστημα φακών που λειτουργεί ως τηλεσκοπική διάταξη, μεγεθύνοντας τη διάμετρο της δέσμης κατά δύο φορές. Η τηλεσκοπική διάταξη αποτελείται από έναν αποκεντρωτικό φακό UV (εστιακή απόσταση, $f=-100\text{mm}$) καθώς και έναν συγκεντρωτικό φακό UV (εστιακή απόσταση, $f=200\text{mm}$). Έπειτα, μέσω δύο κατόπτρων, η διευρυμένη δέσμη κατευθύνεται σε μια μάσκα, μέσω της οποίας καθορίζεται το σχήμα και οι διαστάσεις της δέσμης πάνω στο στόχο.



Εικόνα 5.5 Φωτογραφία που αναπαριστά τη πειραματική διάταξη και το σταθμό μικρομηχανικής (Εργαστήριο Τομέα Φυσικής, Σ.Ε.Μ.Φ.Ε., ΕΜΠ)

Καθώς διέρχεται η δέσμη του laser από τη μάσκα, προσπίπτει σε αντικειμενικό φακό με αριθμητικό άνοιγμα $NA=0,32$. Στην οπτική, το αριθμητικό άνοιγμα ενός συστήματος, χαρακτηρίζει μία αδιάστατη ποσότητα, η οποία ορίζει το εύρος των γωνιών στις οποίες το σύστημα δύναται να 'δεχτεί' και να εκπέμψει την ακτινοβολία. Η μεγέθυνση της δέσμης έχει ως αποτέλεσμα να μπορεί να διακριθεί το προφίλ της δέσμης με μεγαλύτερη λεπτομέρεια, έχει όμως ένα βασικό περιορισμό που οφείλεται στο φαινόμενο της περίθλασης, εφόσον η δέσμη διέρχεται από οπτικά πεπερασμένων διαστάσεων (μάσκα). Όταν μια δέσμη διέρχεται από ένα άνοιγμα πεπερασμένων διαστάσεων τότε υφίσταται περίθλαση έτσι ώστε να γίνεται μια σειρά ομοαξονικών κώνων. Στη συνέχεια η δέσμη οδηγείται στο στόχο, με πυκνότητα ενέργειας ικανή να μεταφέρει την επιθυμητή ποσότητα υλικού στο υπόστρωμα (εικόνα 5.6) Το υπόστρωμα τοποθετείται παράλληλα, σε μικρή απόσταση από το στόχο για να γίνει η εναπόθεση. Η θέση του υποστρώματος αυτού, ελέγχεται από σταθμό μικρομηχανικής που έχει αναπτυχθεί στον τομέα Φυσικής του ΕΜΠ. Ένας στόχος τοποθετείται πάνω σε ένα ηλεκτρονικά ελεγχόμενο (κατά x-y) μοτέρ, επιτρέποντας κίνηση $25 \times 25 \text{ mm}$ (ανώτατο όριο) και έχοντας διακριτική ικανότητα κίνησης $1\mu\text{m}$. Για την

αυτοματοποίηση της πειραματικής διάταξης χρησιμοποιήθηκαν τρεις βηματικοί κινητήρες από την εταιρία *Standa*. Οι δύο πρώτοι βηματικοί κινητήρες παρέχουν σχετική κίνηση του υποστρώματος δότη και του υποστρώματος δέκτη στους άξονες x και y δίνοντας την δυνατότητα εκτύπωσης δυσδιάστατων δομών με ελάχιστο βήμα κίνησης ίσο με 125 nm. Ο τρίτος βηματικός κινητήρας παρέχει ελεγχόμενη περιστροφική κίνηση του εξασθενητή της δέσμης λέιζερ με ελάχιστο βήμα κίνησης ίσο με 0.1125 μοίρες. Επιπλέον, ένα πρόγραμμα Lab view χρησιμοποιήθηκε για να συγχρονιστεί η κίνηση κατά x - y , των κινητήρων, με το λέιζερ. Η μεταφορά των δειγμάτων που βρίσκονται σε υγρή μορφή, γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε μια καθορισμένη ποσότητα υλικού να εναποτίθεται από έναν και μόνο παλμό. Η απόσταση μεταξύ του λεπτού στρώματος του υλικού προς εναπόθεση και του δέκτη είναι της τάξης των δεκάδων μικρομέτρων και ελέγχεται μέσω της χρήσης βερνιέρου κατάλληλα προσαρμοσμένου στην περιοχή υποδοχής των δειγμάτων.



Εικόνα 5.6 Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης εναπόθεσης υγρών δειγμάτων [49].

5.4.2 Διαδικασία υπολογισμού πυκνότητας ενέργειας και περιγραφή προετοιμασίας του υποστρώματος δότη

Υπολογισμός πυκνότητας ενέργειας

Τα πειράματα που διενεργήθηκαν, με σκοπό την επιτυχή εναπόθεση των διαλυμάτων NMP/γραφενίου πραγματοποιήθηκαν στις συνθήκες απεικόνισης, κάτι που σημαίνει πως στόχος ήταν η βέλτιστη σχηματική απόδοση της προς εκτύπωση σταγόνας, σε αντίθεση με πειράματα που πραγματοποιούνται στην περιοχή της εστίας και συνήθως αποσκοπούν στην επιλεκτική αποδόμηση (ablation) της ακτινοβοληθείσας δομής. Ο υπολογισμός της πυκνότητας ενέργειας γίνεται με τη χρήση κατάλληλου παλμογράφου, ο οποίος καταγράφει το σήμα που λαμβάνεται στο ενεργόμετρο. Το ενεργόμετρο

τοποθετείται σε τέτοια θέση ώστε η περιοχή του αισθητήρα που το αποτελεί να εκτίθεται ολόκληρη στην εισερχόμενη δέσμη. Επιπλέον, η ρύθμιση της επιθυμητής ενέργειας γίνεται μέσω της περιστροφής του εξασθενητή στην επιθυμητή γωνία, όπως αυτός ελέγχεται μέσω του προγράμματος LabView. Συνοπτικά, για τον ολοκληρωμένο υπολογισμό της πυκνότητας ενέργειας, πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα ακόλουθα:

- η *διάμετρος του spot* στο υπό ακτινοβολία υπόστρωμα (μπορεί να υπολογιστεί απευθείας μέσω του προσαρμοσμένου συστήματος μικροσκοπίου της διάταξης)
- Η ένδειξη του παλμογράφου σε mV
- Ο παράγοντας (αριθμός) που αντιστοιχεί στο συγκεκριμένο ενεργόμετρο και για το εφαρμοζόμενο μήκος κύματος

Ο υπολογισμός της πυκνότητας ενέργειας πραγματοποιείται με σκοπό τον καθορισμό τόσο της πυκνότητας ενέργειας στην οποία πραγματοποιείται η εναπόθεση όσο και για τη χαρτογράφηση του εύρους πυκνοτήτων ενέργειας στις οποίες μπορεί να γίνει η εκτύπωση, κάτι που θα παρουσιαστεί και στις επόμενες παραγράφους. Για παράδειγμα, για τάση του λέιζερ στα 850V, συχνότητα 2Hz, μήκος κύματος 266nm και μέγεθος spot στα 65μm και γωνία του εξασθενητή στις 10°, ο υπολογισμός της πυκνότητας ενέργειας πραγματοποιείται ως εξής:

α) ένδειξη παλμογράφου στις 10°: 25.4mV

β) Μετατροπή της τάσης σε μονάδες ενέργειας μέσω της διαίρεσης της ένδειξης του ενεργόμετρου με τον παράγοντα διόρθωσης, ο οποίος για το συγκεκριμένο ενεργόμετρο και την συγκεκριμένη διαμόρφωση μέτρησης είναι η τιμή 1480, δηλαδή : $25.4/1480 = 0.017 \text{ mJ}$.

γ) Τέλος, η τιμή της ενέργειας που προέκυψε από το προηγούμενο βήμα διαιρείται με την επιφάνεια του spot πάνω στο υπόστρωμα δότη, επομένως: $0.017 \text{ mJ} / A (\text{cm}^2) = 517.55 \text{ mJ/cm}^2$.

Διαδικασία προετοιμασίας υποστρώματος-δότη

Το υπόστρωμα-δότης, διαδραματίζει έναν ιδιαίτερος σημαντικό ρόλο για την επιτυχή εκτύπωση των εκάστοτε δειγμάτων. Η υδροφιλικότητα ή υδροφοβικότητα της επιφάνειας, η τραχύτητα, καθώς επίσης και τοπικές ανομοιομορφίες όπως διακυμάνσεις στο πάχος ή παρουσία ακαθαρσιών, αποτελούν παράγοντες οι οποίοι δύναται να επηρεάσουν την ολοκλήρωση της εναπόθεσης. Στην παρούσα εργασία τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν ως δότες είναι κυκλικά δισκία κατασκευασμένα από quartz, διαμέτρου 1 ίντσας. Πάνω στο δισκίο είχε εναποτεθεί μέσω θερμικής εξάχνωσης (Thermal evaporation) ένα λεπτό στρώμα τιτανίου, πάχους 40nm, που

λειτουργεί ως απορροφητικό στρώμα. Η προετοιμασία του υποστρώματος πριν την εναπόθεση περιλαμβάνει διαδικασίες όπως:

α) καθαρισμός με τη χρήση απιονισμένου νερού και στη συνέχεια στέγνωμα με άζωτο
β) στην περίπτωση που η επιφάνεια είναι υδρόφοβη, όπως αυτό παρατηρείται κατά την εναπόθεση με πιπέτα του προς εκτύπωση υλικού, συνίσταται να γίνει εμβάπτιση του υποστρώματος-δότη σε δοχείο που περιέχει ποσότητα υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) για μικρό χρονικό διάστημα (~2-3min.). Το H_2O_2 που λειτουργεί συχνά ως διάλυμα καθαρισμού δειγμάτων, σε αυτή την περίπτωση συντελεί στο να καταστήσει πιο υδρόφιλη την επιφάνεια του υποστρώματος-δότη με το να εισάγει ομάδες υδροξυλίων στην επιφάνεια του. Πρέπει να τονιστεί πως ο χρόνος παραμονής του υποστρώματος-δότη μέσα στο δοχείο του H_2O_2 πρέπει να είναι μικρός, καθώς με το πέρασ της ώρας απομακρύνεται και το στρώμα τιτανίου το οποίο δεν επιθυμούμε να αφαιρέσουμε.

γ) ακολούθως, και εφόσον η επιφάνεια του υποστρώματος-δότη θεωρείται 'έτοιμη' για εκτύπωση, μικροποσότητα της τάξης των 4-10μl του επιθυμητού υλικού, εναποτίθεται με πιπέτα πάνω σε αυτή. Είναι σημαντικό, όπως τονίστηκε και νωρίτερα η εναποτιθέμενη ποσότητα να απλωθεί ομοιόμορφα σε όλη την επιφάνεια του υποστρώματος-δότη με σκοπό τον καλύτερο έλεγχο των συνθηκών εκτύπωσης. Πιο συγκεκριμένα, σε περίπτωση που η εναπόθεση με πιπέτα του υλικού πάνω στο υπόστρωμα-δότης δεν είναι ομοιόμορφη, δηλαδή υπάρχουν αυξομειώσεις στο πάχος του, συχνό είναι το φαινόμενο της μεταβολής των απαιτούμενων συνθηκών ακόμα και η αποτυχία της εκτύπωσης. Αυτό συμβαίνει διότι, αν ο παλμός του λέιζερ ακτινοβολήσει ένα σημείο και στην συνέχεια ακτινοβολήσει ένα παρακείμενο σημείο με διαφορετικό πάχος του εναποτιθέμενου υλικού, καθώς ο όγκος του υγρού είναι διαφορετικός, είναι πιθανό να απαιτούνται διαφορετικές ρυθμίσεις όσον αφορά σε παραμέτρους όπως, η απαιτούμενη πυκνότητα ενέργειας και η απόσταση υποστρώματος-δότη με το υπόστρωμα-δέκτη.

Γενικά, η σωστή προετοιμασία του υποστρώματος-δότη αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα στάδια στη τεχνική LIFT. Για αυτό το λόγο πρέπει να μελετούνται όλες οι συνιστώσες που προαναφέρθηκαν, στοχεύοντας στη βελτιστοποίηση των συνθηκών εκτύπωσης. Τέλος, η επιλογή της κατάλληλης ποσότητας του εναποτιθέμενου υλικού πάνω στο υπόστρωμα-δότης γίνεται, λαμβάνοντας υπόψη την πυκνότητα και το ιξώδες του προς εκτύπωση υλικού.

5.4.3 Εκτύπωση διαλύματος γραφενίου σε υποστρώματα Si/SiO₂

Έχοντας ολοκληρώσει τη διαδικασία σύνθεσης των διαλυμάτων γραφενίου, ακολούθησε η εκτύπωση τους, αρχικά σε υποστρώματα Si/SiO₂ και στη συνέχεια σε PEN, κάτι που θα περιγραφεί στην επόμενη παράγραφο του παρόντος κεφαλαίου. Αρχικά, μικροποσότητα του διαλύματος (4μl) που περιείχε το γραφένιο στάχθηκε με πιπέτα στο υπόστρωμα-δότης το οποίο προετοιμάστηκε και καθαρίστηκε, σύμφωνα με τα βήματα που περιγράφηκαν στην προηγούμενη παράγραφο. Το υπόστρωμα-δότης τοποθετήθηκε έπειτα στην περιοχή εισαγωγής του δείγματος στη διάταξη του εργαστηρίου και ακολούθως ρυθμίστηκε η απόστασή του από το υπόστρωμα-δέκτης στην επιθυμητή απόσταση, η οποία σε όλα τα πειράματα δεν ξεπέρασε τα ~200μm. Τα υποστρώματα-δέκτες, Si/SiO₂, που χρησιμοποιήθηκαν είναι δύο ειδών και διαφέρουν μόνο ως προς το πάχος του οξειδίου δηλαδή: α) 1μm και β) 300nm.

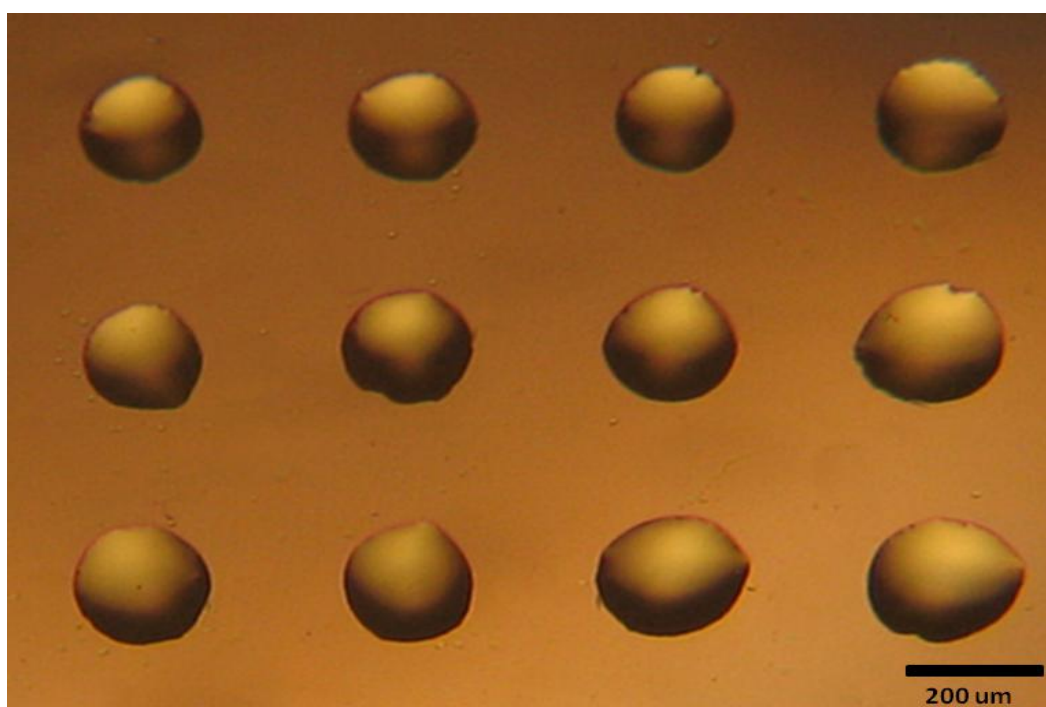
Αρχικά, έγινε μία μελέτη όσον αφορά στον καθορισμό του 'παραθύρου' πυκνοτήτων ενέργειας, στο οποίο είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί η εκτύπωση. Στην **εικόνα 5.7** που ακολουθεί παρατηρούμε την εναπόθεση του διαλύματος γραφενίου πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου με πάχος οξειδίου 1μm, για εύρος ενεργειών από 140mJ/cm² (1η γραμμή από επάνω) έως 500mJ/cm² (1η γραμμή από κάτω).



Εικόνα 5.7 Φωτογραφία από οπτικό μικροσκόπιο που απεικονίζει ένα πίνακα 8x6 αποτελούμενο από εκτυπωμένες με LIFT σταγόνες σε υπόστρωμα Si/SiO₂ (πάχος οξειδίου 1μm). Κάθε γραμμή αντιστοιχεί σε διαφορετική πυκνότητα ενέργειας.

Όπως παρατηρούμε και στην **εικόνα 5.7**, το παράθυρο πυκνοτήτων ενέργειας είναι αρκετά μεγάλο, γεγονός που επιτρέπει την εκτύπωση του διαλύματος γραφενίου σε ένα εύρος διαφορετικών πυκνοτήτων ενέργειας. Αυτό, παρότι μπορεί να θεωρηθεί ως πλεονέκτημα, από τη στιγμή που το υλικό που εναποτίθεται είναι σχετικά καινούργιο όσον αφορά στη μελέτη των ιδιοτήτων που επιδεικνύει μπορεί να λειτουργήσει και παραπλανητικά. Πιο συγκεκριμένα, κατά την εναπόθεση με LIFT σε υψηλές πυκνότητες ενέργειας, όπως θα παρουσιαστεί και αναλυτικά στο επόμενο κεφάλαιο, ένα σημαντικό

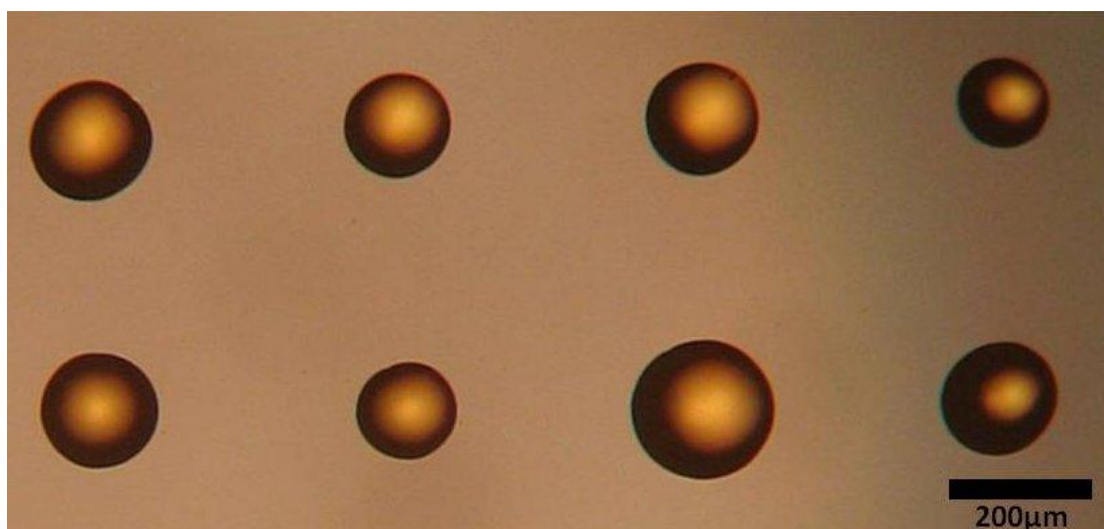
τμήμα του στρώματος τιτανίου που ακτινοβολείται μεταφέρεται μαζί με το προς εκτύπωση δείγμα στο υπόστρωμα-δέκτη. Αυτό, ειδικά στην περίπτωση που επιθυμούμε να μελετήσουμε τις ηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού μας, λειτουργεί αποπροσανατολιστικά καθώς κατά τη μέτρηση για παράδειγμα της ηλεκτρικής αντίστασης, στη συνολική μετρούμενη αντίσταση συμπεριλαμβάνεται και η αγώγιμη συνιστώσα του τιτανίου. Επομένως, κρίθηκε σκόπιμο σε αυτό τουλάχιστον το στάδιο των πειραμάτων, οι εναποθέσεις να πραγματοποιούνται σε χαμηλότερες πυκνότητες ενέργειας με σκοπό την εξάλειψη της ύπαρξης σωματιδίων/θραυσμάτων τιτανίου στο υπόστρωμα-δέκτης, όπως θα αναλυθεί και στο κεφάλαιο του πειραματικού χαρακτηρισμού που ακολουθεί. Στη συνέχεια, όπως παρατηρούμε και στην **εικόνα 5.8**, πραγματοποιήθηκαν εναποθέσεις του ίδιου πάντα δείγματος και σε υποστρώματα Si/SiO₂ με πάχος οξειδίου 300nm.



Εικόνα 5.8 Φωτογραφία οπτικού μικροσκοπίου που απεικονίζει ένα πίνακα 3x4, εκτυπωμένων με LIFT σταγόνων διαλύματος NMP/γραφενίου σε υπόστρωμα Si/SiO₂ (πάχος οξειδίου 300nm). Όλες οι σταγόνες αντιστοιχούν στην ίδια πυκνότητα ενέργειας.

Οι σταγόνες που παρατηρούμε στην **εικόνα 5.8**, εναποτέθηκαν σε πυκνότητα ενέργειας 140mJ/cm², ενώ η διάμετρος των σταγόνων, όπως υπολογίστηκε από το οπτικό μικροσκόπιο στη μεγέθυνση 10x του αντικειμενικού φακού (δηλαδή 100x μαζί με τον προσοφθάλμιο) είναι της τάξης των 180-200μm. Η επαναληψιμότητα που παρατηρήθηκε κατά τη διαδικασία της εναπόθεσης του διαλύματος NMP/γραφενίου

οδήγησε και στην εκτύπωση του συγκεκριμένου δείγματος σε υποστρώματα Si/SiO₂ με πάχος οξειδίου 1μm, όπως βλέπουμε και στην **εικόνα 5.9**.



Εικόνα 5.9 Φωτογραφία οπτικού μικροσκοπίου που απεικονίζει ένα πίακα εκτυπωμένων με LIFT σταγόνων διαλύματος NMP/γραφενίου σε υπόστρωμα Si/SiO₂ (πάχος οξειδίου 1μm). Όλες οι σταγόνες αντιστοιχούν στην ίδια πυκνότητα ενέργειας.

Οι σταγόνες που φαίνονται στην **εικόνα 5.9**, εναποτέθηκαν με πυκνότητα ενέργειας 160mJ/cm², ενώ η διάμετρος των σταγόνων είναι της τάξης των 200μm. Έπειτα, με σκοπό την εκτύπωση του δείγματος NMP/γραφενίου σε μορφή γραμμών, για την δημιουργία ενός αγώγιμου και διαφανούς ηλεκτροδίου, πραγματοποιήθηκαν πειράματα εκτύπωσης του συγκεκριμένου διαλύματος σε υποστρώματα Si/SiO₂, όπως φαίνεται και στην **εικόνα 5.10** που ακολουθεί.



Εικόνα 5.10 Φωτογραφία οπτικού μικροσκοπίου που απεικονίζει εκτυπωμένες γραμμές του διαλύματος NMP/γραφενίου σε υπόστρωμα Si/SiO₂.

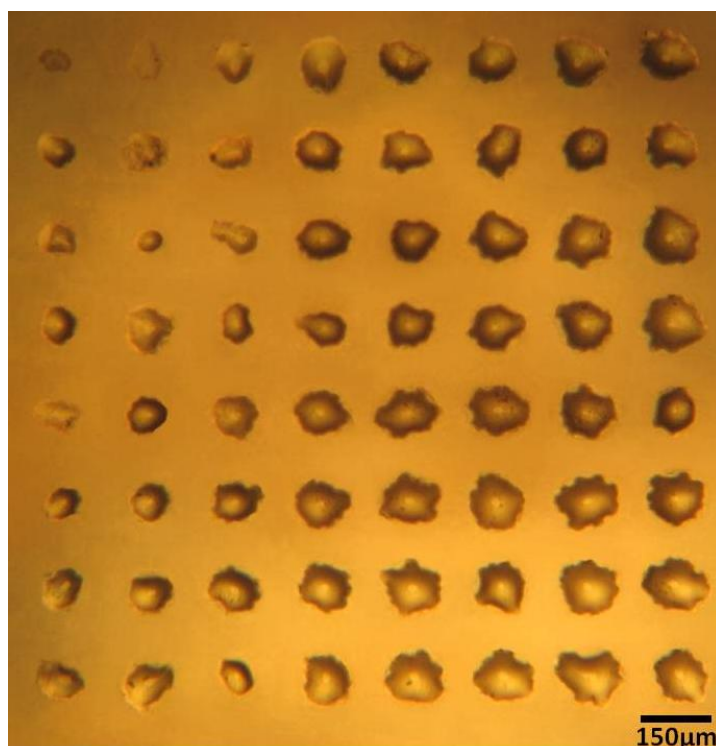
Οι εκτυπωμένες γραμμές που βλέπουμε στην **εικόνα 5.10** έχουν μήκος περίπου 2μm και πάχος 250μm και η εναπόθεση πραγματοποιήθηκε σε πυκνότητα ενέργειας της τάξης των 150mJ/cm². Πριν την εκτύπωση τους, 7μl του διαλύματος στάχθηκαν με πιπέτα στο υπόστρωμα-δότης ώστε να σχηματισθεί ένα λεπτό και ομοιόμορφο φιλμ. Στη συνέχεια, η εκτύπωση των γραμμών πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του προγράμματος Labview, όπου επιλέχθηκαν οι εξής ρυθμίσεις: ταχύτητα εναπόθεσης 100μm/sec., επικάλυψη μεταξύ δύο συνεχόμενων spot 30% και απόσταση-μήκος εκτύπωσης 2000μm. Όπως παρατηρούμε, στην πρώτη και τρίτη γραμμή της εικόνας, έχουν σχηματιστεί δομές που θυμίζουν 'φούσκα' (bubble). Αυτό πιθανώς οφείλεται στην συνένωση 2 ή περισσότερων σταγόνων κατά τη διάρκεια της εκτύπωσης κάτι που οδήγησε στο σχηματισμό των δομών αυτών. Επιπλέον, μία άλλη πιθανή αιτία είναι η πιθανή ανομοιογένεια του δείγματος πάνω στο υπόστρωμα-δότης. Πιο συγκεκριμένα η πιθανότητα ύπαρξης μεγαλύτερης ποσότητας υλικού σε διαφορετικές περιοχές του υποστρώματος-δότη πιθανώς οδήγησε στο σχηματισμό της φούσκας.

5.4.4 Εκτύπωση διαλύματος γραφενίου σε υποστρώματα PEN

Στη συνέχεια, στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, επιλέχθηκε να γίνει εκτύπωση του διαλύματος NMP/γραφενίου και σε εύκαμπτα υποστρώματα και συγκεκριμένα στο PEN (polyethylene naphthalate). Το συγκεκριμένο υπόστρωμα είναι εύκαμπτο και διαφανές και το πάχος του, όπως υπολογίστηκε από μετρήσεις προφιλόμετρου είναι ~150μm. Η διαδικασία τοποθέτησης του υποστρώματος-δέκτη (PEN) στην περιοχή εισαγωγής του στη διάταξη διαφέρει από ότι στην περίπτωση των υποστρωμάτων Si/SiO₂, στα οποία χρησιμοποιήθηκε κατάλληλη ρητίνη. Αντιθέτως, επειδή το PEN είναι διαφανές προτιμήθηκε να στερεωθεί με νερό, κάτι που σημαίνει πως το υπόστρωμα τοποθετήθηκε επάνω σε μία σταγόνα νερού και πιέστηκε έτσι ώστε να προσκολληθεί ολόκληρη η επιφάνειά του στο φορέα τοποθέτησης των δειγμάτων. Ιδιαίτερη σημασία για την επιτυχή έκβαση της εκτύπωσης με την τεχνική LIFT, έχει η σωστή τοποθέτηση των υποστρωμάτων τόσο του δότη όσο και του δέκτη, καθώς η πιθανή αποκόλληση ενός μέρους του υποστρώματος ή διαφορές στο πάχος, ακόμα και στην κλίση της επιφάνειας τους ενδέχεται να επηρεάσουν την αποτελεσματικότητα της εναπόθεσης.

Η εκτύπωση του διαλύματος NMP/γραφενίου στα συγκεκριμένα υποστρώματα πραγματοποιήθηκε με χρήση της τέταρτης αρμονικής του λέιζερ, δηλαδή στα 266nm. Αρχικά, κρίθηκε σκόπιμο να πραγματοποιηθεί μία διαδικασία αντίστοιχη με την περίπτωση των υποστρωμάτων πυριτίου, όπου μελετήθηκε το εύρος των δυνατών

πυκνοτήτων ενέργειας στις οποίες είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί η εναπόθεση. Όπως παρατηρούμε και στην **εικόνα 5.11**, κάθε στήλη του πίνακα αντιστοιχεί και σε



Εικόνα 5.11 Φωτογραφία οπτικού μικροσκοπίου που απεικονίζει ένα πίνακα 8x8 με εκτυπωμένες με LIFT, γραμμές του διαλύματος NMP/γραφηνίου σε υπόστρωμα PEN.

διαφορετική πυκνότητα ενέργειας. Ξεκινώντας από την πρώτη στήλη στα αριστερά η εναπόθεση πραγματοποιήθηκε στα $140\text{mJ}/\text{cm}^2$, ενώ η τελευταία στήλη στα δεξιά εναποτέθηκε με πυκνότητα ενέργειας της τάξης των $500\text{mJ}/\text{cm}^2$. Όπως γίνεται αντιληπτό, το εύρος των δυνατών πυκνοτήτων ενέργειας στις οποίες μπορεί να γίνει η εκτύπωση είναι ευρύ, αναλογιζόμενοι όμως τη συνεισφορά του στρώματος τιτανίου (πάχους 40nm) που υπάρχει στο υπόστρωμα δότης (όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως) στην περιοχή των υψηλών πυκνοτήτων ενέργειας, η επόμενη εκτύπωση κρίθηκε σκόπιμο να γίνουν σε χαμηλότερη περιοχή της τάξης των $150\text{--}200\text{mJ}/\text{cm}^2$, όπως θα περιγραφεί και ακολούθως.

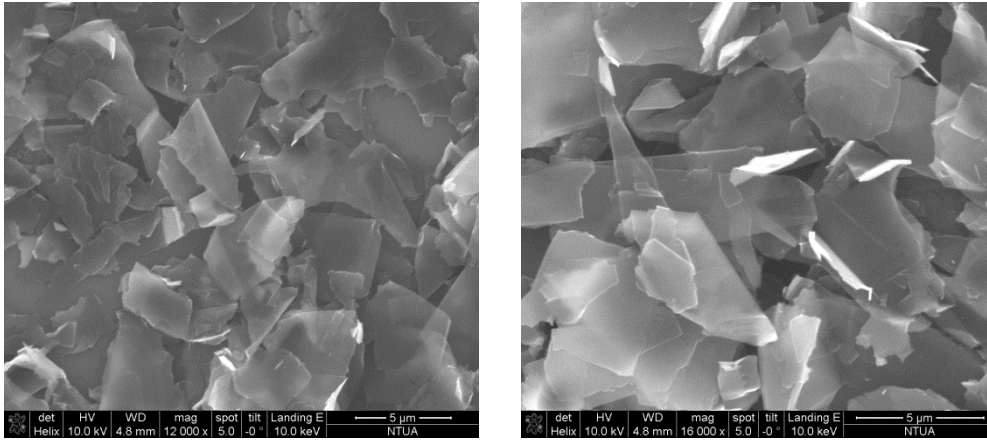
Στη συνέχεια, ακολούθησε η εκτύπωση γραμμών του διαλύματος NMP/γραφηνίου στα συγκεκριμένα υποστρώματα και ένα παράδειγμα βλέπουμε στην **εικόνα 5.12** που ακολουθεί. Το μήκος των γραμμών είναι της τάξης των 2mm ενώ το πάχος τους κυμαίνεται μεταξύ 280 και $300\mu\text{m}$. Η πυκνότητα ενέργειας στην οποία πραγματοποιήθηκε η εναπόθεση ήταν στα $150\text{mJ}/\text{cm}^2$. Επιπλέον, οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν στο πρόγραμμα Labview για την εκτύπωση των γραμμών είναι οι

ακόλουθες: ταχύτητα εναπόθεσης 100μm/s, επικάλυψη μεταξύ συνεχόμενων spot 30% και μήκος-απόσταση εκτύπωσης όπως αναφέρθηκε στα 2mm.



Εικόνα 5.12 Φωτογραφία οπτικού μικροσκοπίου που απεικονίζει δύο γραμμές του διαλύματος NMP/γραφενίου, πάχους 280-300μm, εκτυπωμένες με LIFT πάνω σε PEN.

Η επιτυχής εναπόθεση γραμμών πάνω στα εύκαμπτα υποστρώματα PEN προσφέρει τη δυνατότητα εκτύπωσης αγώγιμων μελανιών (inks) με σκοπό το σχηματισμό ηλεκτροδίων για εφαρμογές οργανικών ηλεκτρονικών. Η ιδιαιτερότητα του PEN και γενικότερα των εύκαπτων πολυμερικών υποστρωμάτων, σε αντίθεση με τα συμβατικά υποστρώματα πυριτίου, όσον αφορά στο χειρισμό και καθαρισμό τους αποτελεί μία παράμετρο που οφείλει να προσεχθεί ιδιαίτερω. Για παράδειγμα, συχνό ήταν το φαινόμενο να παρατηρούνται αυλακώσεις πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος, περιοχές στις οποίες η εκτυπωμένη σταγόνα εισερχόταν και ακολουθούσε τη μορφολογία τους. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα το εκτυπωμένο υλικό να παρεκκλίνει από την προκαθορισμένη και επιθυμητή μορφολογία και επομένως η εκτύπωση να θεωρείται μη επιτυχής. Για αυτό το λόγο, ο καθαρισμός, η κοπή και ο χειρισμός των συγκεκριμένων υποστρωμάτων πρέπει να γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε να διατηρείται η μορφολογική ακεραιότητα και να ελαχιστοποιούνται τα φαινόμενα ατελειών και ακαθαρσιών που συχνά είναι παρόντα. Στην **εικόνα 5.13** που ακολουθεί παρουσιάζονται οι εικόνες SEM που λήφθηκαν από δείγματα του διαλύματος NMP/γραφενίου, το οποίο στάχθηκε σε υπόστρωμα Si/SiO₂.



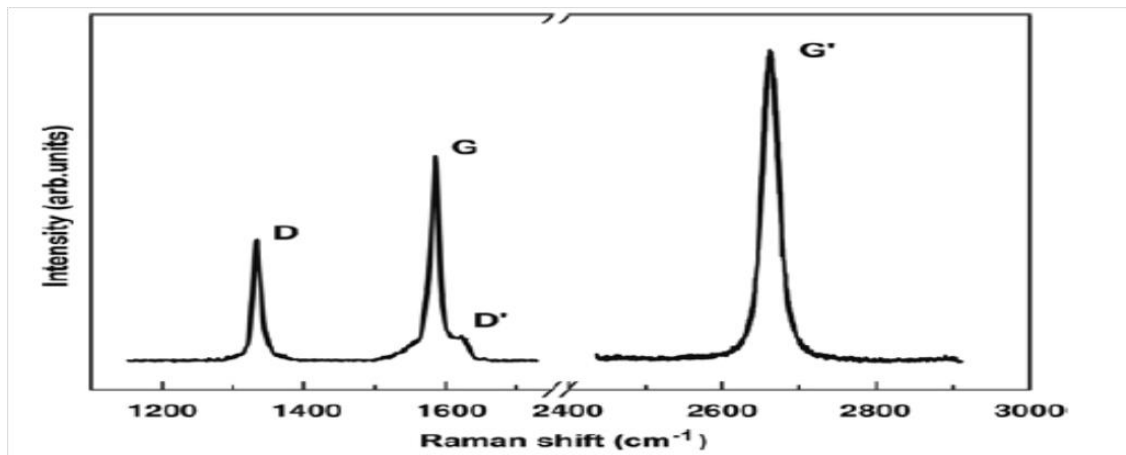
Εικόνα 5.13 Φωτογραφίες SEM του διαλύματος NMP/γραφενίου.

6.1 Εισαγωγή

Για τη μελέτη των ιδιοτήτων του γραφενίου καθώς και των διαφόρων μορφών οξειδίου του γραφίτη και γραφενίου που προκύπτουν κατά τη πραγματοποίηση των πειραμάτων σύνθεσης, χρησιμοποιούνται πλήθος πειραματικών τεχνικών χαρακτηρισμού κυρίως φασματοσκοπικές και μικροσκοπίας. Σε αυτές συγκαταλέγονται η φασματοσκοπία Raman, η φασματοσκοπία απορρόφησης στο υπεριώδες/ορατό (UV/Vis) και οι ηλεκτρικές μετρήσεις. Μετά την παρασκευή των υλικών που περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο ακολούθησε ο πειραματικός χαρακτηρισμός και η ανάλυση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν. Σε αυτό το κεφάλαιο αναπτύσσονται αναλυτικά οι διάφορες τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, καθώς και το θεωρητικό υπόβαθρο στο οποίο βασίζονται.

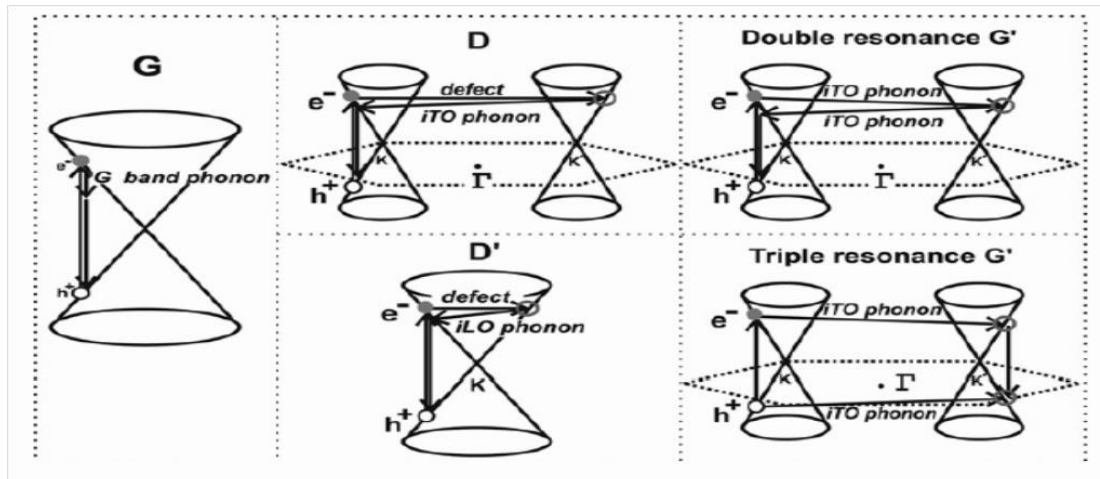
6.2 Φασματοσκοπία Raman

Οι πιο χαρακτηριστικές κορυφές που παρατηρούνται στο φάσμα Raman ενός φύλλου γραφενίου είναι η G μπάντα που εμφανίζεται στα 1582cm^{-1} (γραφίτης) και η G' μπάντα στα 2700cm^{-1} . Επιπλέον, στην περίπτωση ενός παραμορφωμένου δείγματος ή ενός δείγματος με ατέλειες στα άκρα του ανθρακικού πλέγματος εμφανίζεται η χαρακτηριστική κορυφή D που παρατηρείται στη μισή σχεδόν συχνότητα από την G' ($\sim 1350\text{cm}^{-1}$) μπάντα όπως βλέπουμε στην **εικόνα 6.1** [55]. Η G μπάντα, σχετίζεται με τον διπλά εκφυλισμένο (iTO και LO) φωνονικό τρόπο (ομάδα συμμετρίας E_{2g}) στο κέντρο της ζώνης Brillouin. Συγκεκριμένα, η G μπάντα είναι η μόνη χαρακτηριστική κορυφή που προέρχεται από μία πρώτη τάξης σκέδαση Raman στο γραφένιο. Αντιθέτως, οι κορυφές D και G' οφείλονται σε μία δεύτερης τάξης διαδικασία, η οποία περιλαμβάνει δύο iTO φωνόνια κοντά στο K σημείο της ζώνης Brillouin για την G' μπάντα ή ένα iTO φωνόνιο και μία ατέλεια στην περίπτωση της D μπάντας.



Εικόνα 6.1 Χαρακτηριστικές κορυφές φάσματος Raman του γραφενίου (2.41eV) [55].

Επιπλέον, είναι σημαντικό να αναφερθεί πως η G' μάντα στους 2700cm^{-1} εμφανίζεται και χωρίς την παρουσία παραμορφώσεων ή ατελειών. Επίσης, τόσο η G' όσο και η D μάντα επιδεικνύουν μία συμπεριφορά διασποράς όσον αφορά στις συχνότητες του φάσματος Raman, καθώς αυτές αλλάζουν ανάλογα με την ενέργεια της δέσμης του λέιζερ. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται σε μία διαδικασία Raman διπλού συντονισμού (double resonance Raman process), όπου τα κυματανύσματα q των φωνονίων που σχετίζονται με τις D και G' μάντες (μετρημένα από το σημείο K) επιδεικνύουν προτίμηση στη σύζευξη με ηλεκτρονικές καταστάσεις με κυματάνυσμα k , τέτοιο ώστε $q \approx 2k$. Η διαδικασία του διπλού συντονισμού που βλέπουμε στα δεξιά της **εικόνας 6.2** ξεκινά με ένα ηλεκτρόνιο κυματάνυσης k γύρω από το σημείο K της ζώνης Brillouin που απορροφά ένα φωτόνιο ενέργειας E_{laser} . Το ηλεκτρόνιο σκεδάζεται ανελαστικά από ένα φωνόνιο ή μία ατέλεια κυματάνυσης q και ενέργειας E_{phonon} προς ένα σημείο που βρίσκεται πάνω την περιφέρεια ενός νοητού κύκλου γύρω από το σημείο K' με κυματάνυσμα $k + q$. Το ηλεκτρόνιο τότε σκεδάζεται πίσω σε μία κατάσταση k και εκπέμπει ένα φωτόνιο καθώς επανασυνδέεται με μία οπή η οποία βρίσκεται στην κατάσταση αυτή (k). Στην περίπτωση της D μάντας, οι δύο σκεδάσεις που συμβαίνουν οφείλονται η μεν σε μία ελαστική σκέδαση από ατέλειες του κρυστάλλου και η δε σε μία ανελαστική σκέδαση μέσω της εκπομπής ή απορρόφησης ενός φωνονίου, όπως παρατηρούμε και στην **εικόνα 6.2** [55].



Εικόνα 6.2 Διαδικασίες πρώτης και δεύτερης τάξης Raman στο γραφένιο [55].

Για την G' μπάντα, και οι δύο διαδικασίες οφείλονται σε ανελαστική σκέδαση και περιλαμβάνουν 2 φωνόνια. Αυτός ο μηχανισμός διπλού συντονισμού καλείται διακοιλιαδική (intervalley) διαδικασία καθώς συνδέει σημεία κύκλων γύρω από τα μη ισοδύναμα σημεία K και K' της πρώτης ζώνης Brillouin στο γραφένιο. Αντιθέτως, η διαδικασία διπλού συντονισμού υπεύθυνη για την εμφάνιση της D' κορυφής (1620cm^{-1}) είναι μία ένδο-κοιλιαδική (intravalley) διαδικασία καθώς συνδέει δύο σημεία τα οποία βρίσκονται στον ίδιο κύκλο γύρω από το σημείο K (ή το K') της ζώνης Brillouin. Στην πραγματικότητα, πολλές διαφορετικές αρχικές ηλεκτρονικές καταστάσεις γύρω από το σημείο K (ή σημείο Dirac) και κυματανύσματα διαφορετικής συμμετρίας και κυματαριθμού μπορούν να ικανοποιήσουν την συνθήκη του διπλού συντονισμού. Παρόλα αυτά εξαιτίας:

- της ύπαρξης ανωμαλιών (ιδιαζόντων σημείων, singularities) στην πυκνότητα φωνονιακών καταστάσεων που ικανοποιούν τη συνθήκη διπλού συντονισμού
- της γωνιακής εξάρτησης των στοιχείων της μήτρας σκέδασης ηλεκτρονίου-φωνονίου
- των φαινομένων καταστροφικής συμβολής που εμφανίζονται όταν υπολογίζουμε τη πιθανότητα μεταβάσεων Raman,

μόνο ελάχιστες διαδικασίες διπλού συντονισμού συνεισφέρουν ισχυρά στην εμφάνιση των D και G' χαρακτηριστικών κορυφών του φάσματος Raman στο γραφένιο. Επιπλέον, σκέδαση Raman μπορεί να προκύψει και από σκέδαση των οπών. Στην περίπτωση όπου οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας χαρακτηρίζονται από μία κατοπτρική σχέση μεταξύ τους συγκριτικά με τη στάθμη Fermi, τότε προκύπτει ένα σημαντικό φαινόμενο, που καλείται τριπλός συντονισμός (Triple resonance Raman process). Όπως

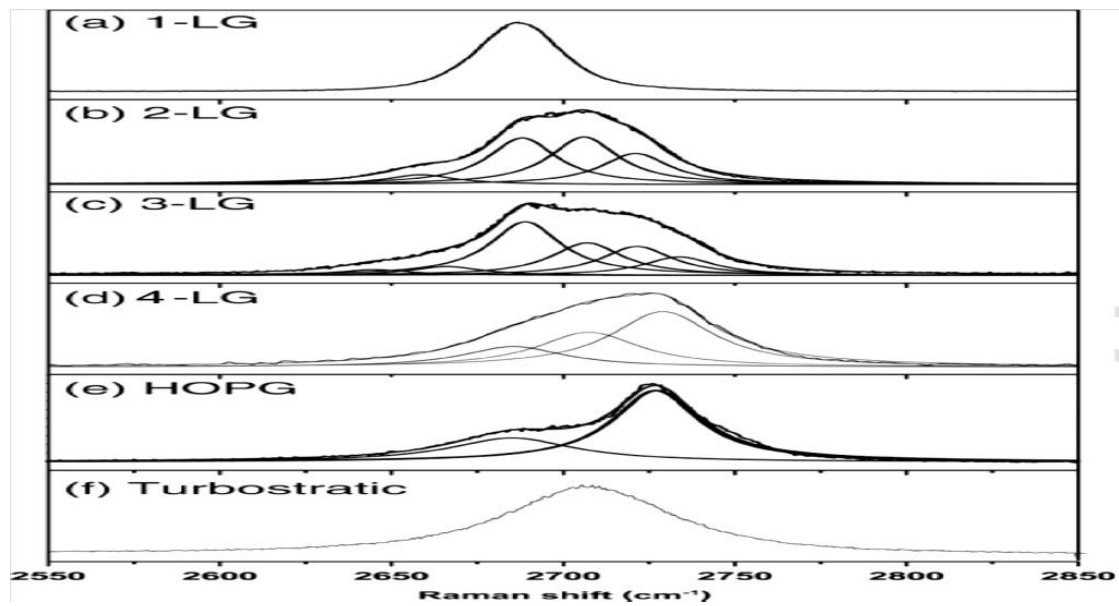
παρατηρούμε και στην **εικόνα 6.2**, μπορούμε να θεωρήσουμε πως αντί για σκέδαση ενός ηλεκτρονίου από ένα φωνόνιο κυματανύσματος $-q$, έχουμε σκέδαση οπής κυματανύσματος $+q$. Σε αυτή την περίπτωση η δημιουργία του ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής είναι μία διαδικασία συντονισμού, κατά την οποία οι σκεδάσεις τόσο των ηλεκτρονίων όσο και των οπών θα είναι σε συντονισμό και η επανασύνδεση ηλεκτρονίου-οπής στην αντίθετη πλευρά ως προς το K σημείο της ζώνης Brillouin, επίσης θα προκύψει κοντά στο σημείο K' μεταξύ ενός ηλεκτρονίου και μίας οπής σε κατάσταση συντονισμού. Η διαδικασία του τριπλού συντονισμού δύναται να εξηγήσει γιατί η ένταση της G' μπάντας είναι πιο έντονη από αυτή της G μπάντας στο φάσμα Raman ενός φύλλο γραφενίου [55].

6.2.1 Raman ενεργοί τρόποι δόνησης στο γραφένιο

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

G μπάντα: η G μπάντα που εμφανίζεται στους 1582cm^{-1} και είναι κοινή για όλα τα sp^2 ανθρακικά υλικά, οφείλει την ύπαρξη της στην διάταξη του δεσμού C-C. Όταν το μήκος δεσμού (C-C) στο γραφένιο μεταβάλλεται λόγω της τάσης που εφαρμόζεται εξαιτίας της αλληλεπίδρασης με το υπόστρωμα ή με τα άλλα φύλλα γραφενίου η εξαγωνική συμμετρία καταστρέφεται. Για αυτό το λόγο η G μπάντα είναι ιδιαιτέρως ευαίσθητη στην παρουσία παραμορφώσεων και τάσεων στα sp^2 ανθρακικά υλικά και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να υποδείξει οποιαδήποτε απόκλιση από την επίπεδη γεωμετρία του γραφενίου.

G' μπάντα: Όλες οι αλλότροπες μορφές άνθρακα με sp^2 υβριδισμό παρουσιάζουν μία ισχυρή Raman κορυφή στην περιοχή $2500\text{-}2800\text{cm}^{-1}$ η οποία σε συνδυασμό με την G μπάντα αποτελούν ουσιαστικά το 'αποτύπωμα' του γραφενίου όπως αυτό εκφράζεται μέσω της φασματοσκοπίας Raman. Για παράδειγμα η κορυφή G' μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να γίνει η διάκριση -ως προς την ύπαρξη- μεταξύ ενός ή περισσότερων φύλλων γραφενίου, όπως παρατηρούμε και στην **εικόνα 6.3** [56].

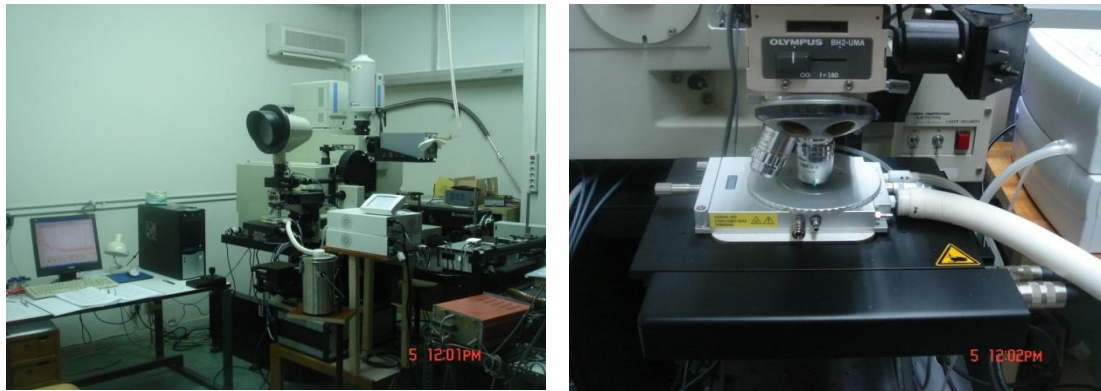


Εικόνα 6.3 Η G' μπάντα του γραφενίου συναρτήσει του αριθμού των φύλλων γραφενίου [56].

D μπάντα: Η παρουσία διαταραχών στα sp^2 υβριδισμένα ανθρακικά συστήματα συνεισφέρει στην εμφάνιση μίας πληθώρας φαινομένων στο φάσμα συντονισμού Raman, καθιστώντας τη φασματοσκοπία Raman ένα πολύ σημαντικό εργαλείο στο χαρακτηρισμό ατελειών στο ανθρακικό πλέγμα. Η ποσοτικοποίηση των ατελειών πραγματοποιείται με τον υπολογισμό του λόγου I_D/I_G , δηλαδή της έντασης της κορυφής *D* προς την ένταση της κορυφής *G* του φάσματος Raman [56]. Επιπλέον, η εμφάνιση της *D* μπάντας υπονοεί την παρουσία sp^3 υβριδισμένων περιοχών που αντιστοιχούν στην κορυφή που παρουσιάζει το διαμάντι στους 1330cm^{-1} .

6.2.2 Οργανολογία και αποτελέσματα μετρήσεων φασματοσκοπίας Raman

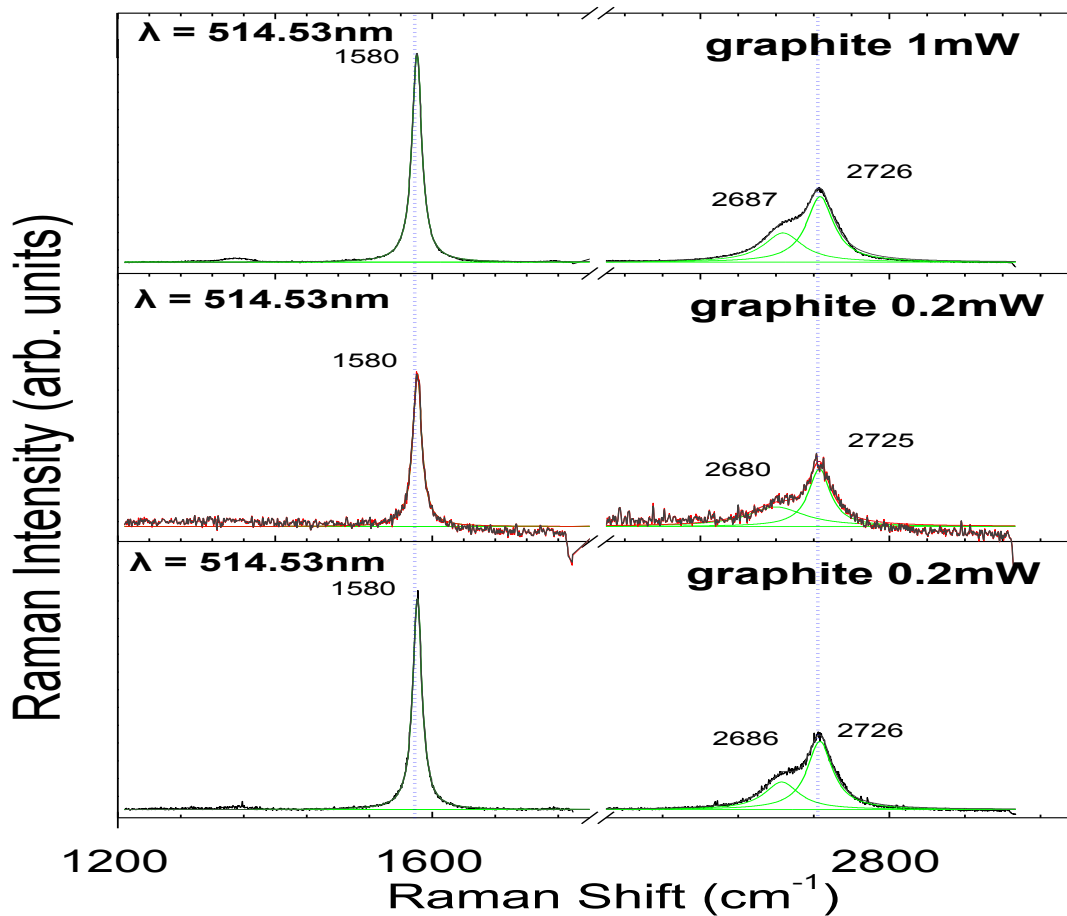
Οι μετρήσεις Raman πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο micro-Raman του Τομέα Φυσικής με τη χρήση ενός λέιζερ αργού. Για όλες τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε η φασματική γραμμή 514.53nm και η ισχύς του λέιζερ κυμάνθηκε από $0.2\text{-}1\text{mW}$. Επίσης, η ρύθμιση του κέντρου του μονοχρωμάτορα έγινε σε δύο περιοχές. Στην πρώτη, στους 1500cm^{-1} , λήφθηκε το φάσμα Raman με σκοπό την ανίχνευση των κορυφών *D* και *G*, ενώ στη δεύτερη, στους 2700cm^{-1} , στόχος ήταν η μελέτη της G' κορυφής. Στην **εικόνα 6.4** παρατηρούμε και τη διάταξη της μέτρησης, καθώς και την περιοχή εισαγωγής του δείγματος.



Εικόνα 6.4 (αριστερά) Η διάταξη micro-Raman, (δεξιά) ο φορέας τοποθέτησης του δείγματος (εργαστήρια Τομέα Φυσικής).

Φάσματα Raman δειγμάτων που προέκυψαν από την οξειδοαναγωγική μέθοδο σύνθεσης

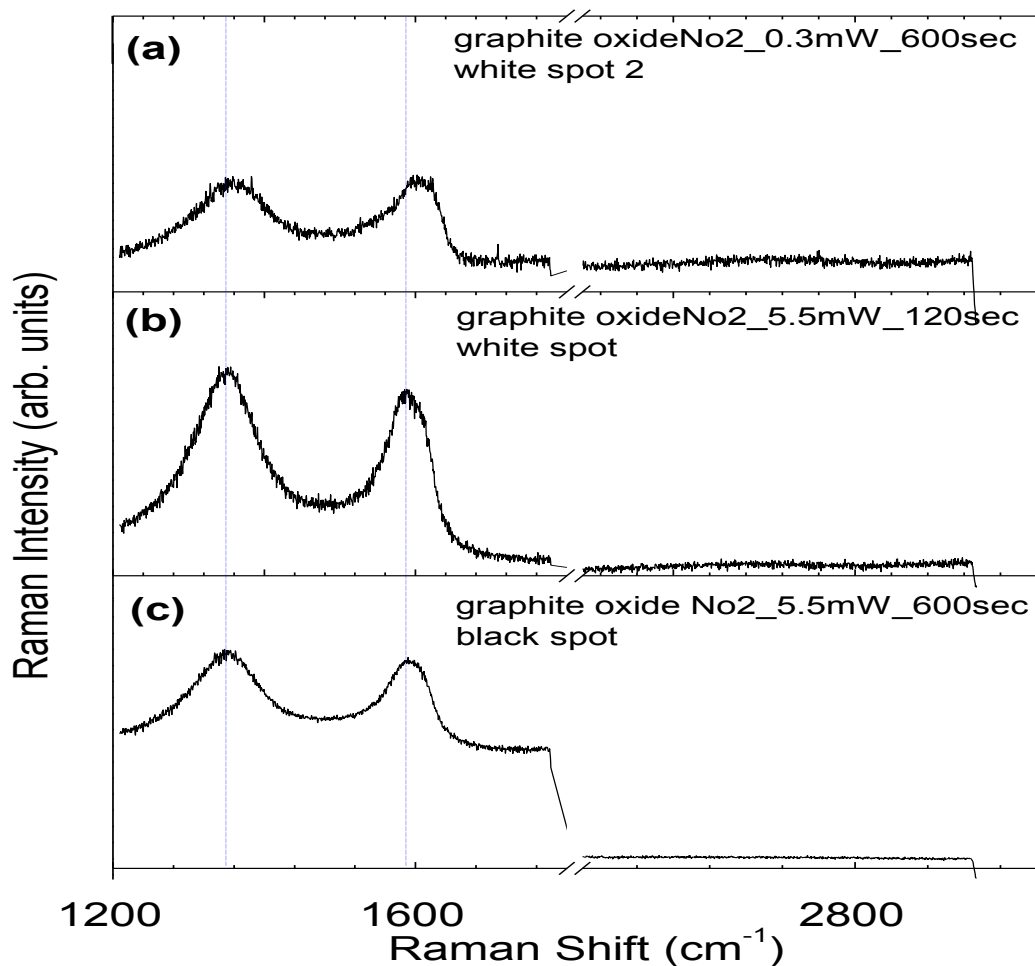
Αρχικά, λήφθηκε το φάσμα του γραφίτη (graphite powder, Alpha Aesar) ο οποίος υπήρξε η πρώτη ύλη για την παρασκευή των διαλυμάτων γραφενίου.



Εικόνα 6.5 Φάσματα Raman (514.53nm) δειγμάτων γραφίτη.

Όπως παρατηρούμε και στην **εικόνα 6.5** το φάσμα του γραφίτη χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη δύο χαρακτηριστικών κορυφών, της G η οποία βρίσκεται στους 1580cm^{-1} και της 2D ή G' η οποία εντοπίζεται στους 2686cm^{-1} και όπως φαίνεται και στην **εικόνα 6.5** η προσαρμογή (fitting) που πραγματοποιήθηκε έγινε με τη χρήση δύο Λορεντζιανών κορυφών με την κορυφή να βρίσκεται όπως αναφέρθηκε στους 2686cm^{-1} ενώ ο δεύτερος κλάδος εντοπίζεται στους $\sim 2725\text{cm}^{-1}$ και παρουσιάζεται με τη μορφή 'ώμου' σε υψηλότερες συχνότητες από ότι η άλλη συνιστώσα.

Ακολούθως πρώτα εξετάστηκαν τα δείγμα γραφενίου που προέκυψαν από την πρώτη μέθοδο παρασκευής που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας δηλαδή της οξειδοαναγωγικής διαδικασίας μέσω της μεθόδου των Hummers-Offeman. Αρχικά, χαρακτηρίστηκαν τα δείγματα οξειδίου του γραφίτη δηλαδή τα δείγματα που προέκυψαν σε μορφή διαλύματος μετά το πρώτο στάδιο του πειράματος.

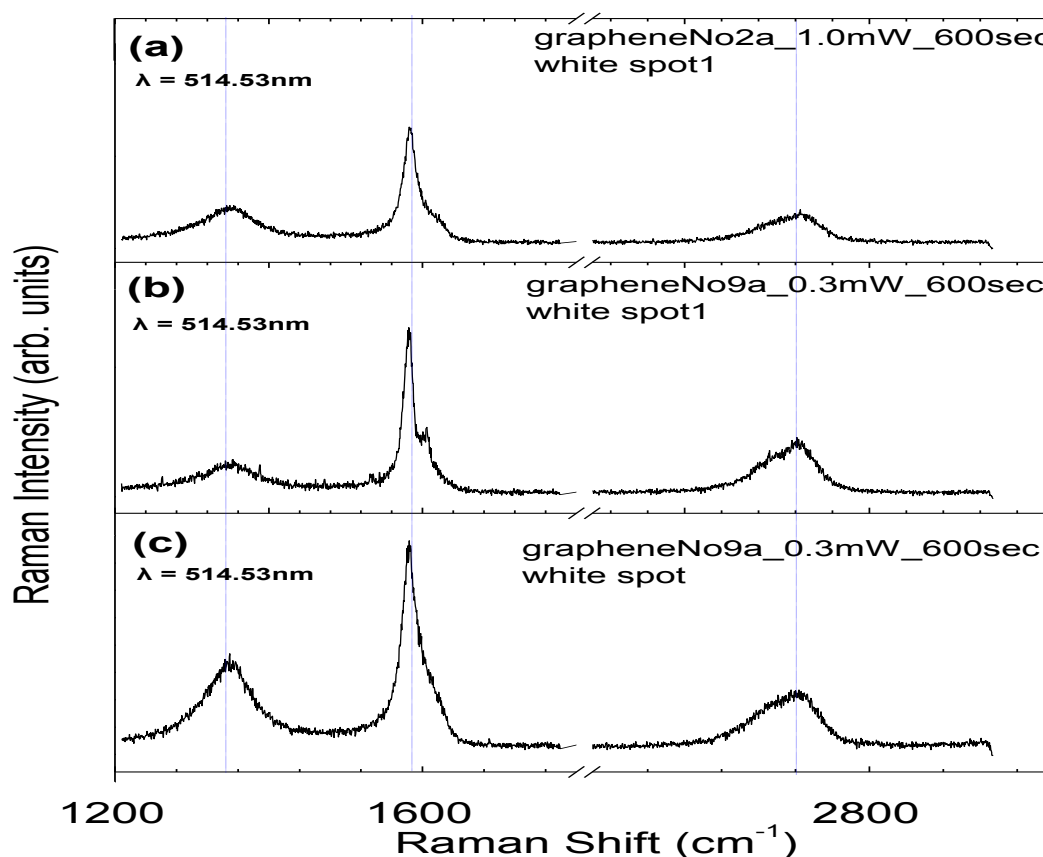


Εικόνα 6.6 Φάσματα Raman (514.53nm) που λήφθηκαν από δείγματα οξειδίου του γραφίτη.

Όπως παρατηρούμε και στην **εικόνα 6.6**, συγκρίνοντας τα φάσματα με τα αντίστοιχα του γραφίτη σημαντική είναι η εμφάνιση της κορυφής D στους $\sim 1350\text{cm}^{-1}$ αποτέλεσμα της οξειδοαναγωγικής διαδικασίας που έλαβε χώρα. Όπως ειπώθηκε και νωρίτερα, η D

μπάντα αποτελεί ένα είδος μέτρου της παρουσίας ατελειών στα ανθρακικά υλικά. Η σημαντική αύξηση της έντασης είναι αποτέλεσμα της χημικής οξείδωσης που έλαβε χώρα με αποτέλεσμα να έχει εισαχθεί μία συστοιχία λειτουργικών ομάδων υδροξυλίου στην επιφάνεια του υλικού και καρβοξυλομάδων και εστερομάδων στις άκρες των γραφιτικών φύλλων. Επιπλέον μεταβολές τόσο ως προς την ένταση όσο και ως προς την μορφολογία παρατηρούνται και στην G κορυφή, η οποία από μία οξεία κορυφή στο γραφίτη γίνεται πιο πλατιά και χαμηλώνει σε ένταση στο οξείδιο του γραφίτη. Τέλος, η κορυφή G' στο οξείδιο του γραφίτη παύει να υπάρχει κάτι που είναι αναμενόμενο και οφείλεται επίσης στη διαδικασία της οξείδωσης που προηγήθηκε.

Στην συνέχεια, ακολούθησε ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων που προέκυψαν στο τελευταίο στάδιο του πειράματος, δηλαδή της αναγωγής. Η αναγωγική διαδικασία με τη χρήση υδραζίνης ως αναγωγικό μέσο πραγματοποιήθηκε με σκοπό την αποκατάσταση του sp^2 υβριδισμένου ανθρακικού δικτύου, μέσω της απομάκρυνσης των λειτουργικών ομάδων που προηγουμένως είχαν προσαρτηθεί μέσω της



Εικόνα 6.7 Φάσματα Raman (514.53nm) δειγμάτων γραφενίου που προέκυψαν μετά την ολοκλήρωση της αναγωγικής διαδικασίας.

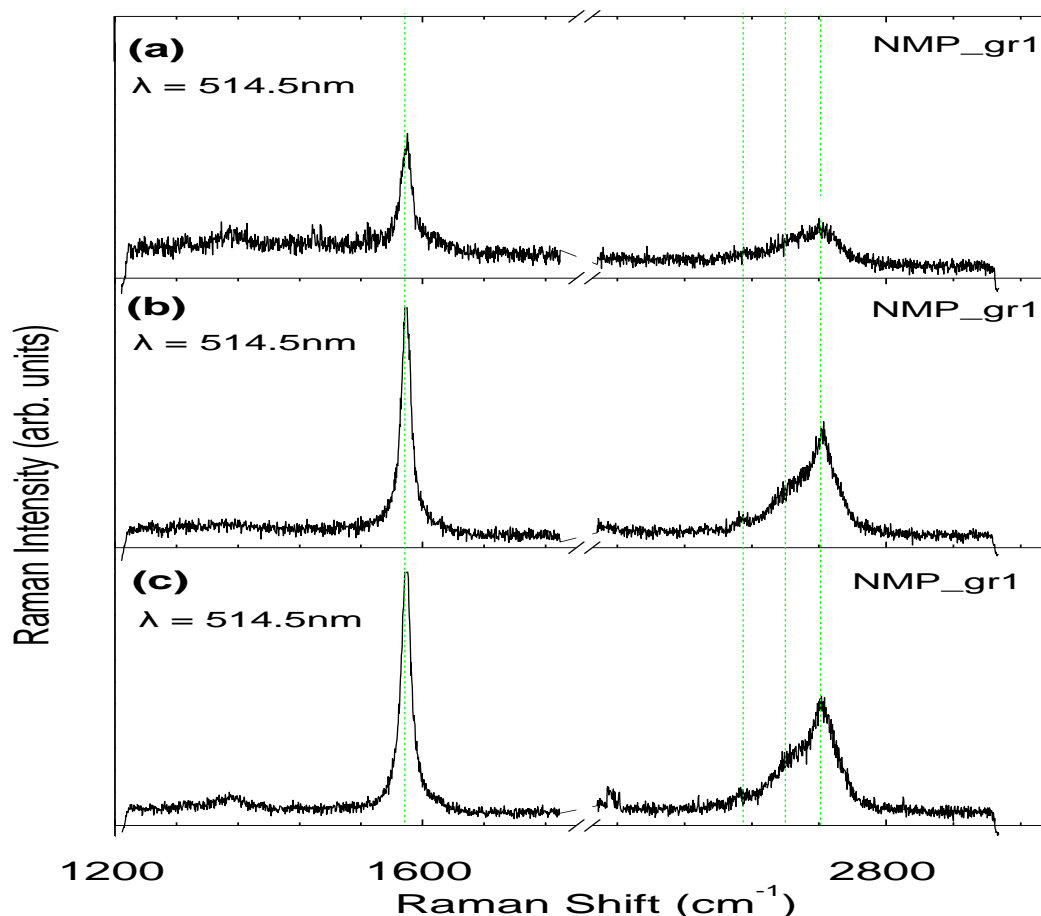
οξειδωτικής διαδικασίας και το 'κλείσιμο' των εναλλασσόμενων διπλών δεσμών που υπάρχουν μεταξύ των ομοεπίπεδων ανθρακικών ατόμων στο εξαγωνικό πλέγμα του

γραφιτικού αυτού υλικού. Στην **εικόνα 6.7** παρατηρούμε τα φάσματα γραφενίου που λήφθηκαν σε στερεή μορφή μετά το τέλος της αναγωγικής διαδικασίας. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με μήκος κύματος 514.53nm ενώ η ισχύς του λέιζερ ρυθμίστηκε στο 1.0mW για το φάσμα (α) της **εικόνας 6.7** και στα 0.3mW για τα φάσματα (b) και (c) της ίδιας εικόνας. Παρατηρώντας τα φάσματα (a), (b) και (c) βλέπουμε πως η αναγωγή έχει ως αποτέλεσμα αρχικά την επανεμφάνιση της κορυφής G' στους 2700cm⁻¹ καθώς και τη σημαντική μορφολογική μεταβολή της κορυφής G σε σχέση με τα φάσματα οξειδίου του γραφίτη της **εικόνας 6.6**. Η μορφολογία, και η ένταση της κορυφής G' όπως συγκρίνεται με τη βιβλιογραφία για την συγκεκριμένη μέθοδο σύνθεσης φαίνεται πως δεν αντιστοιχεί στη λήψη ενός φύλλου γραφενίου. Σε αυτή την περίπτωση θα έπρεπε να εμφανίζεται μία κορυφή στη θέση της G' η οποία θα ήταν οξεία και θα μπορούσε μέσω κατάλληλης προσαρμογής με Λορεντζιανή κορυφή να αναλύεται με μία μόνο συνιστώσα. Επιπλέον, η ένταση της κορυφής στο ένα φύλλο γραφενίου είναι σημαντικά υψηλότερη από αυτή της G κορυφής κάτι που δεν παρατηρήθηκε στα συγκεκριμένα δείγματα. Παρατηρώντας επομένως, τόσο την έντονη παρουσία ατελειών, που γίνονται αντιληπτές μέσω της ύπαρξης της D κορυφής, όσο και της μορφολογίας και της σχετικής της έντασης ως προς τη G κορυφή, G' μπάντας, καταλήγουμε στο συμπέρασμα σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από συμπληρωματικές μετρήσεις χαρακτηρισμού (ηλεκτρικές, ηλεκτρονικής μικροσκοπίας) ότι η αναγωγική διαδικασία που πραγματοποιήθηκε υπήρξε ατελής

Φάσματα Raman δειγμάτων που προέκυψαν από την αποφλοίωση του γραφίτη σε οργανικούς διαλύτες

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν μέσω της αποφλοίωσης του γραφίτη στο NMP. Πριν από το στάδιο του χαρακτηρισμού μέσω της φασματοσκοπίας Raman τα δείγματα έχουν ολοκληρώσει τα στάδια του λουτρού υπερήχων καθώς και της φυγοκέντρισης όπως έχει περιγραφεί και στο κεφάλαιο 5. Για τις συγκεκριμένες μετρήσεις μικροποσότητα των δειγμάτων NMP/γραφενίου στάχθηκαν με πιπέτα σε υπόστρωμα Si/SiO₂ με πάχος οξειδίου στα 300nm. και τοποθετήθηκαν στο φούρνο στους 100°C για 1h. μέχρι να εξατμιστεί ο διαλύτης. Στην συνέχεια ακολούθησαν οι μετρήσεις των συγκεκριμένων δειγμάτων, οι οποίες όπως και στην περίπτωση των δειγμάτων που προέκυψαν από την πρώτη μέθοδο σύνθεσης (Hummers-Offemann), πραγματοποιήθηκαν με ρύθμιση του κέντρου του μονοχρωμάτορα σε δύο περιοχές ενδιαφέροντος: τους 1500cm⁻¹ και τους 2700cm⁻¹. Όλες οι μετρήσεις που θα παρουσιαστούν έγιναν σε ισχύ του λέιζερ της τάξης του 0.5mW, ρεύμα 25A και μήκος κύματος τα 514.53nm.

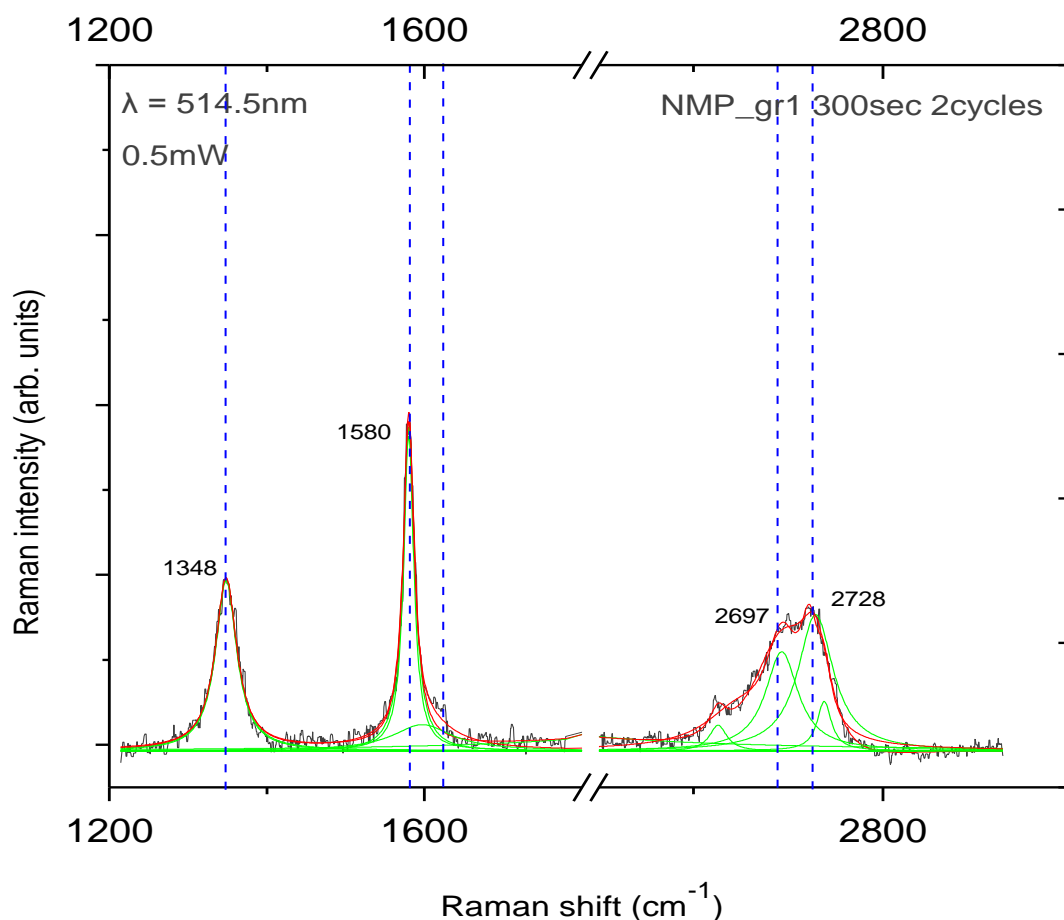
Αρχικά, μελετήθηκαν τα φάσματα του διαλύματος NMP/γραφενίου τα οποία είχαν ήδη ολοκληρώσει 15h στο λουτρό υπερήχων και είχαν φυγοκεντρηθεί. Στην **εικόνα 6.8** που ακολουθεί παρουσιάζονται τα φάσματα Raman των συγκεκριμένων δειγμάτων.



Εικόνα 6.8 Φάσματα Raman του δείγματος NMP/γραφενίου μετά από 15h. εφαρμογή λουτρού υπερήχων και φυγοκέντρωση.

Όπως παρατηρήθηκε, και είναι εμφανές και στα φάσματα της **εικόνας 6.8**, τα δείγματα που χαρακτηρίστηκαν μετά από την εφαρμογή λουτρού υπερήχων για 15h. και μετά την ολοκλήρωση του σταδίου της φυγοκέντρωσης, αποτελούνται κυρίως από γραφιτικές περιοχές, όπως αυτό γίνεται αντιληπτό από την απουσία ή την πολύ μικρή παρουσία της D κορυφής, καθώς και από τη μορφολογία της G' κορυφής η οποία θυμίζει έντονα την αντίστοιχη κορυφή του γραφίτη με την ύπαρξη μίας κορυφής και ενός 'ώμου'. Τα φάσματα αντιστοιχούν σε διαφορετικές περιοχές του δείγματος, ενώ οι δομές που ακτινοβολήθηκαν ήταν διαστάσεων από $\sim 1\text{-}3\mu\text{m}$. Στην **εικόνα 6.9** που ακολουθεί παρατηρούμε ένα ακόμη φάσμα από το συγκεκριμένο δείγμα και το οποίο πιθανώς αντιστοιχεί σε bilayer γραφένιο. Αυτό το συμπέρασμα εξάγεται από την μορφολογία της κορυφής G' η οποία προσαρμόστηκε με την επιλογή 4 κατάλληλων

Λορεντζιανών κορυφών, αριθμός συνιστωσών που αντιστοιχεί σε bilayer γραφένιο. Παρόλα αυτά, η εμφάνιση αντίστοιχων φασμάτων με αυτό της **εικόνας 6.9** ήταν σπάνια και όπως ειπώθηκε και προηγουμένως η πλειοψηφία των φασμάτων του συγκεκριμένου δείγματος αντιστοιχούν σε γραφιτικές κυρίως περιοχές γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το συγκεκριμένο διάστημα εφαρμογής του λουτρού υπερήχων (15h.) δεν οδηγεί στην ικανοποιητική αποφλοιώση του αρχικού γραφιτικού υλικού σε λίγα ή ακόμα και ένα φύλλο γραφενίου.

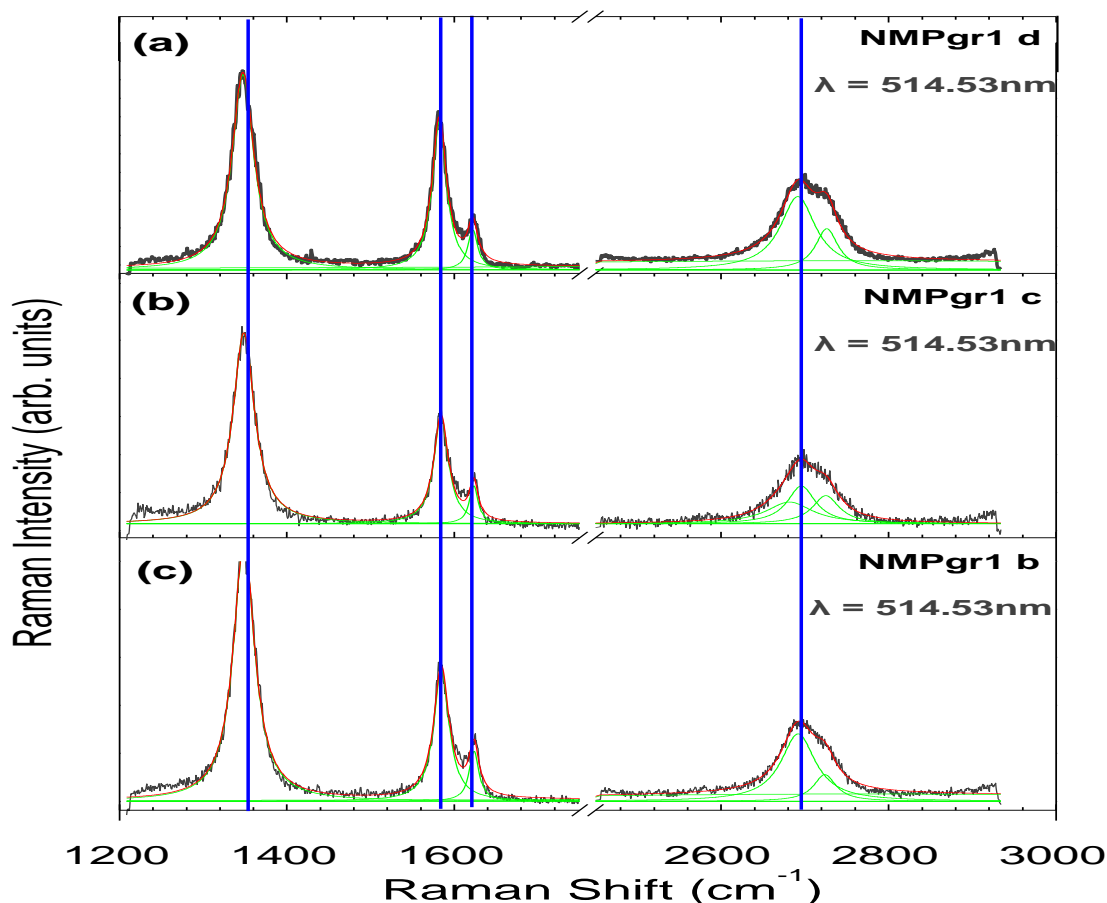


Εικόνα 6.9 Φάσμα Raman του δείγματος NMPgr1, μετά από 15h. sonication και φυγοκέντριση.

Στο φάσμα της **εικόνας 6.9**, παρατηρούμε την αύξηση της έντασης της D κορυφής κάτι που πιθανώς οφείλεται στην εισαγωγή ατελειών οι οποίες είναι κυρίως δομικές και όχι χημικές όπως στην περίπτωση της D κορυφής στα δείγματα που προέκυψαν από την πρώτη μέθοδο σύνθεσης,, δηλαδή φαινόμενα άκρων (edge defects) από το 'σπάσιμο' των ανθρακικών φύλλων κατά τη διάρκεια εφαρμογής τόσο του λουτρού υπερήχων όσο και του σταδίου της φυγοκέντρισης. Επιπλέον, η κορυφή G, όπως παρατηρούμε βρίσκεται στην ίδια θέση με την αντίστοιχη κορυφή στο φάσμα του γραφίτη της

εικόνας 6.5. Τέλος, η μορφολογία της κορυφής G' είναι τέτοια που όπως προαναφέρθηκε, μέσω της προσαρμογής που πραγματοποιήθηκε πιθανόν να αντιστοιχεί σε bilayer γραφένιο.

Με γνώμονα τη βελτιστοποίηση της συγκεκριμένης μεθόδου σύνθεσης όσον αφορά στη συγκέντρωση, στο επίπεδο αποφλοιώσης του γραφίτη σε <3 φύλλων γραφενίου και στην ομοιογενή διασπορά του διαλύματος, κρίθηκε σκόπιμο η εφαρμογή του λουτρού υπερήχων να πραγματοποιηθεί για μεγαλύτερους χρόνους και συγκεκριμένα στο ήδη παρασκευασμένο διάλυμα αλλά και στο νέο διάλυμα που παρασκευάστηκε (NMPgr3) ο μέγιστος χρόνος έφτασε μέχρι τις 45h. Στην **εικόνα 6.10**, βλέπουμε τα φάσματα Raman των δειγμάτων που έχουν συντεθεί μετά από 45h. εφαρμογής του λουτρού υπερήχων και μετά από δύο στάδια φυγοκέντρησης: α) για 90min. φυγοκέντρηση στις 500rpm και β) για 30min φυγοκέντρηση στις 3500rpm.



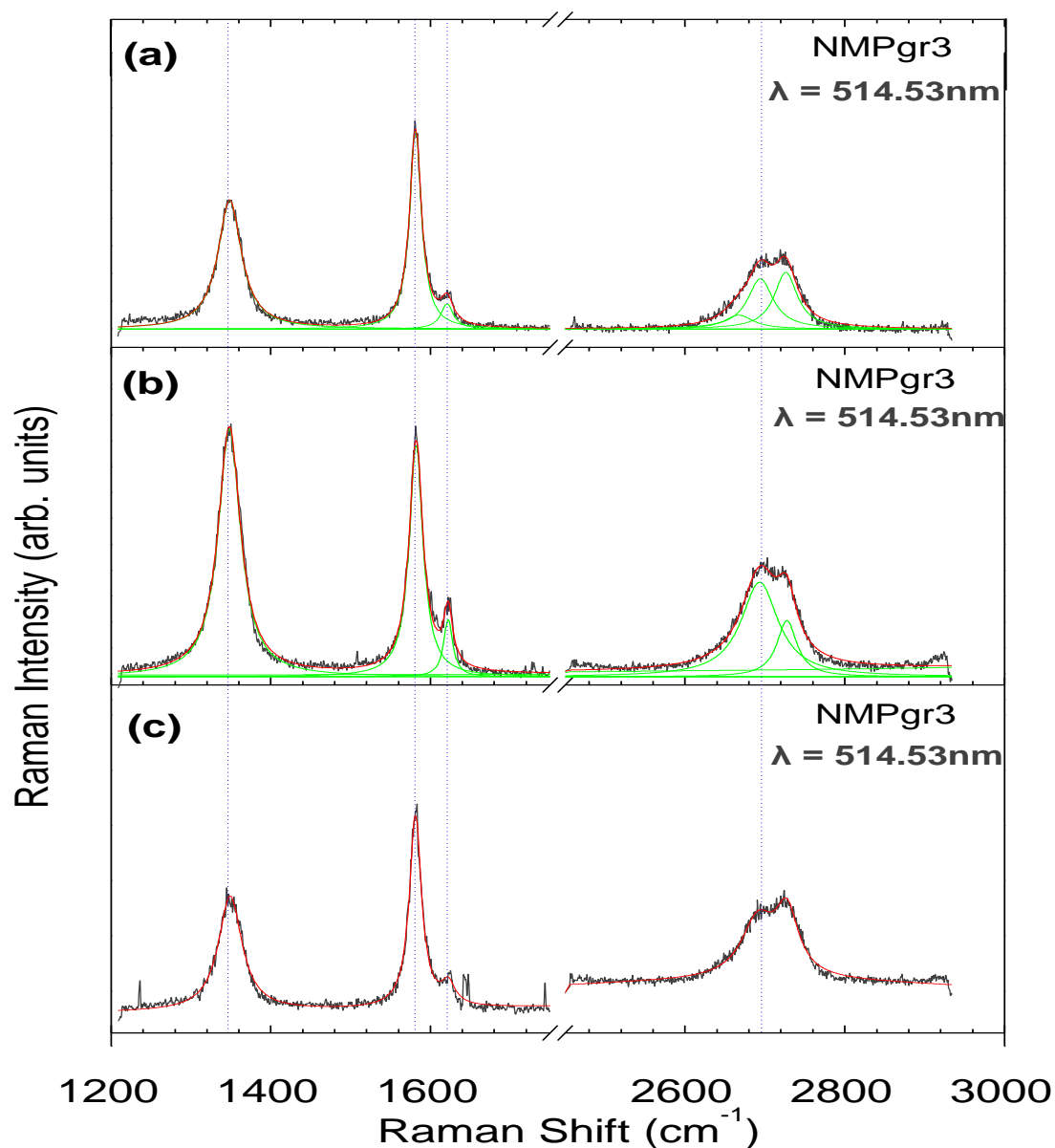
Εικόνα 6.10 Φάσματα Raman από διαφορετικές περιοχές του δείγματος NMPgr1 μετά από 45h. εφαρμογή λουτρού υπερήχων και φυγοκέντρηση.

Όπως παρατηρούμε στην **εικόνα 6.10**, μετά από 45h. στο λουτρό υπερήχων, η ένταση της D κορυφής ενισχύεται σημαντικά με αποτέλεσμα να ξεπερνάει σε ύψος την G κορυφή. Αυτό πιθανώς οφείλεται στα φαινόμενα άκρων των υπό εξέταση δειγμάτων

τα οποία όπως παρατηρήθηκαν από το οπτικό μικροσκόπιο που περιλαμβάνεται στη διάταξη micro-Raman που πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις, είχαν μικρότερο μέγεθος (<1 μm) από τα δείγματα που υποβλήθηκαν σε λουτρό υπερήχων για 15h. Η διαφοροποίηση ως προς το μέγεθος των δειγμάτων που προέκυψαν οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στο λουτρό υπερήχων, του οποίου η εφαρμογή για 45h. φαίνεται πως οδηγεί στο 'σπάσιμο' των γραφιτικών δομών με αποτέλεσμα τη λήψη υπομικρομετρικών δομών. Επιπλέον, σε αντίθεση με τα φάσματα που έχουν παρουσιαστεί έως τώρα, εκτός από την περίπτωση του φάσματος της **εικόνας 6.9**, πρέπει να αναφερθεί και η εμφάνιση μίας κορυφής η οποία εντοπίζεται σαν μία επιπλέον συνιστώσα της G κορυφής στους $\sim 1622\text{cm}^{-1}$. Η κορυφή αυτή ονομάζεται D' και αυτό το όνομα χρησιμοποιείται για να τονίσει πως και αυτή η κορυφή, όπως και η D, είναι αποτέλεσμα της σκέδασης Raman διπλού συντονισμού (double resonance, DR), και αποδίδεται επίσης στην ύπαρξη ατελειών στα φύλλα γραφενίου [55, 56]. Στην περίπτωση της D' κορυφής, ο διπλός συντονισμός συμβαίνει μεταξύ δύο φωνονίων που βρίσκονται στον ίδιο 'κώνο' (intra-valley), ο οποίος όπως έχει αναφερθεί και στο 1^ο κεφάλαιο, σχηματίζεται γύρω από τα σημεία K και K', περιοχή δηλαδή όπου οι ενεργειακές στάθμες του γραφενίου τέμνονται. Επίσης, όσον αφορά στη G' κορυφή, αυτή εμφανίζεται με παρόμοια μορφολογία μεταξύ των διαφορετικών περιοχών του ίδιου δείγματος, κάτι που οδηγεί στο συμπέρασμα πως η αποφλοιώση που πραγματοποιήθηκε, ύστερα από τον τριπλάσιο χρόνο (45h.) στο λουτρό υπερήχων, οδήγησε σε ένα σχετικά ομοιογενές υλικό.

Τέλος, στην **εικόνα 6.11** παρατηρούμε τα φάσματα που λήφθηκαν από διάλυμα διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης γραφίτη σε NMP (3.2mg/ml) με την ονομασία NMPgr3 και το οποίο υποβλήθηκε σε λουτρό υπερήχων για 45h. και φυγοκεντρίθηκε σε ένα στάδιο για 90min. στις 500rpm σε αντίθεση με το προηγούμενο διάλυμα (NMPgr1) το οποίο υποβλήθηκε σε δύο συνεχείς φυγοκεντρίσεις. Τα συγκεκριμένα φάσματα έχουν ληφθεί από διαφορετικές περιοχές του ίδιου δείγματος και όπως παρατηρείται υπάρχει μία σχετική συνέπεια μεταξύ τους. Η ένταση της D κορυφής είναι και σε αυτή την περίπτωση ιδιαιτέρως μεγάλη, γεγονός που αποτυπώνει τη θραύση των γραφιτικών φύλλων σε μικρά κομμάτια. Επίσης, οι κορυφές G και D' είναι εμφανείς και συγκρίσιμες με τις αντίστοιχες της **εικόνας 6.10**. Μία παρατήρηση που μπορούμε να κάνουμε μελετώντας τα φάσματα των εικόνων 6.9, 6.10 και 6.11 είναι πως όταν η ένταση της D κορυφής είναι χαμηλότερη από αυτή της G κορυφής η κλίση της 'κοιλιάδας' που παρατηρείται μεταξύ των συνιστωσών της G' μπάντας, στους $\sim 2700\text{cm}^{-1}$, είναι τέτοια που θυμίζει την κλίση που έχει η αντίστοιχη κορυφή στο φάσμα του

γραφίτη της εικόνας 6.5. Αντίστοιχα, όταν η ένταση της D είναι παρόμοια ή μεγαλύτερη της G η κλίση της G' κορυφής αλλάζει κατεύθυνση.



Εικόνα 6.11 Φάσματα Raman του δείγματος NMPgr3 το οποίο έχει υποβληθεί σε λουτρό υπερήχων για 45h. και ακολούθως σε φυγοκέντριση για 90min. στις 500rpm.

Ολοκληρώνοντας την ανάλυση των φασμάτων Raman που λήφθηκαν στην παρούσα εργασία, οφείλουμε να αναφέρουμε πως δεν προέκυψαν γραφιτικές δομές που να αντιστοιχούν σε ένα φύλλο γραφενίου, κάτι που επιβεβαιώθηκε και από τις ηλεκτρικές μετρήσεις που θα περιγραφούν στη συνέχεια. Σε αυτή την περίπτωση θα αναμέναμε να λαμβάνουμε φάσματα των οποίων η G' κορυφή θα ήταν μία μονή και σχετικά οξεία κορυφή και η οποία θα μπορούσε να προσαρμοστεί με την επιλογή μίας κατάλληλης Λορεντζιανής ζώνης.

6.3 Ηλεκτρικές μετρήσεις

Οι ηλεκτρικές μετρήσεις που έλαβαν χώρα στην συγκεκριμένη εργασία πραγματοποιήθηκαν στα εργαστήρια του Τομέα Φυσικής και αφορούν σε μετρήσεις αγωγιμότητας των δειγμάτων που κατασκευάστηκαν.

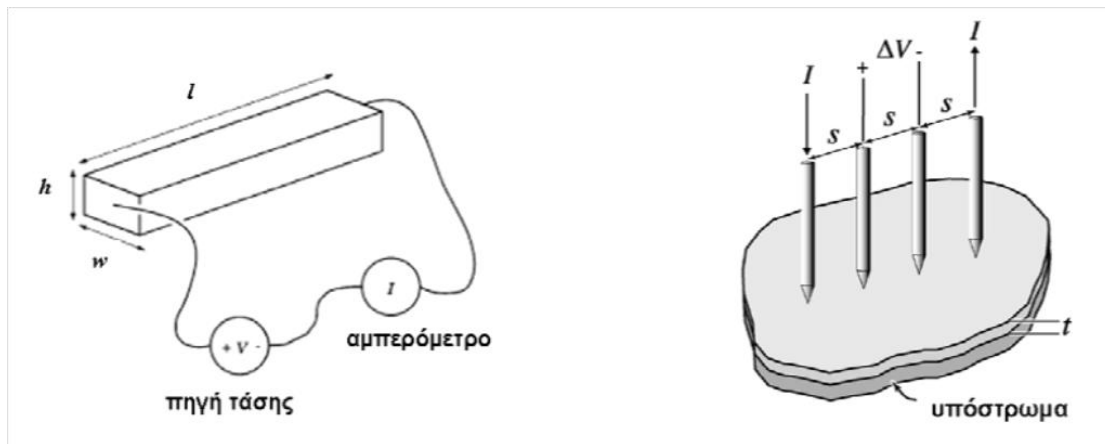
6.3.1 Μετρήσεις αγωγιμότητας

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα σ ενός υλικού συνδέεται με την ειδική του αντίσταση ρ μέσω της σχέσης $\sigma=1/\rho$. Η ειδική αντίσταση ρ προσδιορίζεται μέσω μέτρησης της αντίστασης R και των διαστάσεων του δείγματος. Συνήθως χρησιμοποιείται δοκίμιο με σχήμα παραλληλόγραμμης ράβδου, όπου πραγματοποιούνται ηλεκτρικές επαφές με τις δυο απέναντι κάθετες πλευρές όπως φαίνεται στην **εικόνα 6.12** (αριστερά). Μια τάση V , εφαρμόζεται κατά μήκος της ράβδου και το ρεύμα I που διαρρέει το υλικό μετράται με τη βοήθεια αμπερομέτρου που είναι συνδεδεμένο σε σειρά. Εναλλακτικά, μπορεί να εφαρμόζεται ρεύμα από μια πηγή ρεύματος και να μετράται η τάση από ένα βολτόμετρο. Η αντίσταση υπολογίζεται από το νόμο του Ohm $R=V/I$, ενώ η ειδική αντίσταση υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\rho = \frac{R w h}{l} \quad (6.1)$$

όπου w είναι το πλάτος του δοκιμίου, h το ύψος του και l το μήκος του. Η μέθοδος αυτή είναι γνωστή και σαν μέθοδος των δύο επαφών. Πηγή σφαλμάτων της μεθόδου αποτελούν οι αντιστάσεις που εισάγονται από τα σύρματα καθώς και η αντίσταση επαφής ανάμεσα στο υλικό και τα ηλεκτρόδια. Οι παραπάνω πηγές σφαλμάτων μπορούν να ελαχιστοποιηθούν με τη μέθοδο που χρησιμοποιεί δυο παραπάνω επαφές για τη μέτρηση της τάσης [3].

Η μέθοδος τεσσάρων επαφών χρησιμοποιείται ευρύτατα και για τη μέτρηση της ειδικής αντίστασης υλικών υπό μορφή λεπτών υμενίων ανεπτυγμένων τόσο σε αγώγιμα όσο και μονωτικά υποστρώματα. Κατά την παραπάνω μέθοδο, τέσσερις συνευθειακές και ισαπέχουσες αγώγιμες ακίδες φέρονται σε επαφή με την επιφάνεια του δείγματος, του οποίου η ειδική αντίσταση πρόκειται να προσδιοριστεί. Η διάταξη των επαφών τοποθετείται στο κέντρο του υπό εξέταση δοκιμίου, όπως φαίνεται και στην **εικόνα 6.12** (δεξιά).



Εικόνα 6.12 Η μέθοδος δύο επαφών για τον προσδιορισμό της ειδικής αντίστασης ενός υλικού (αριστερά), προσδιορισμός ειδικής αντίστασης με τη μέθοδο των τεσσάρων επαφών (δεξιά) [57].

Με τη βοήθεια μιας πηγής ρεύματος επιβάλλεται ρεύμα γνωστής έντασης στο δείγμα, μέσω των δυο εξωτερικών ακίδων, ενώ μετράται η διαφορά δυναμικού που προκαλείται, μέσω των δυο εσωτερικών επαφών. Η ειδική αντίσταση ρ υπολογίζεται από τη σχέση [4]:

$$\rho = 2\pi F s \frac{V}{I} \quad (6.2)$$

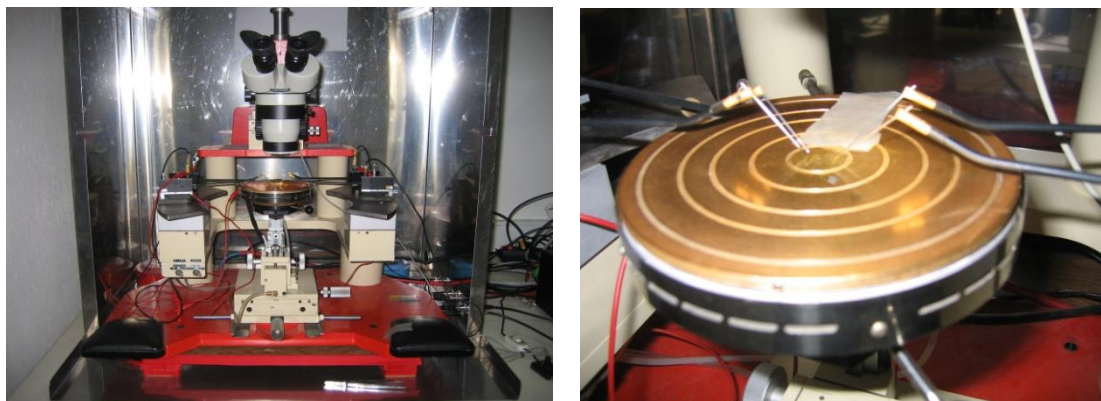
όπου V είναι η μετρούμενη τάση, I είναι η ένταση του ρεύματος που επιβάλλεται, s είναι η απόσταση ανάμεσα στις ακίδες και F είναι διορθωτικός παράγοντας που λαμβάνει υπ' όψιν το πάχος t του δοκιμίου και την απόσταση από τις άκρες του δοκιμίου [5]. Για περιπτώσεις όπου $s \gg t$, το F δίνεται από τη σχέση:

$$F = \frac{t/s}{2\ln(2)} \quad (6.3)$$

6.3.2 Οργανολογία και αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων

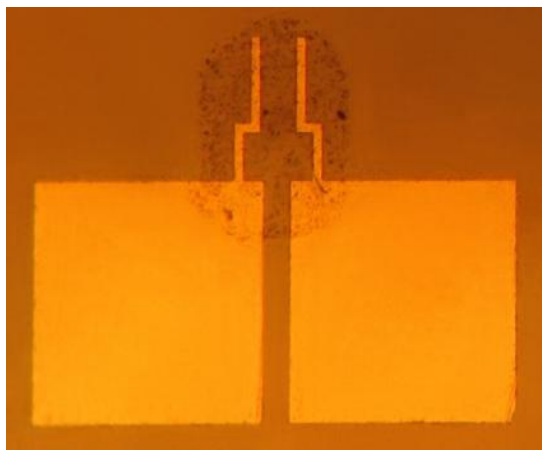
Οι ηλεκτρικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας πτυχιακής εργασίας, έλαβαν χώρα στο εργαστήριο ηλεκτρικών μετρήσεων του Τομέα Φυσικής. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με την μέθοδο των 2 επαφών (2 probe technique), ενώ για τον υπολογισμό του πάχους των λεπτών υμενίων που εξετάστηκαν ηλεκτρικά, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις προφιλόμετρου. Η διάταξη αποτελείται από έναν prober με 4 ακίδες-ακροδέκτες (εικόνα 6.13, αριστερά) καθώς και ένα

Picoammeter HP 4140B υψηλής ακρίβειας με μέγιστη δυνατή ανάλυση 10-15 Ampere και ακρίβεια 0.5%, ενώ παράλληλα φέρει και δύο προγραμματιζόμενες πηγές τάσης.



Εικόνα 6.13 Φωτογραφία της διάταξης ηλεκτρικών μετρήσεων (αριστερά), ο φορέας υποδοχής των δειγμάτων (δεξιά), Εργαστήρια Τομέα Φυσικής.

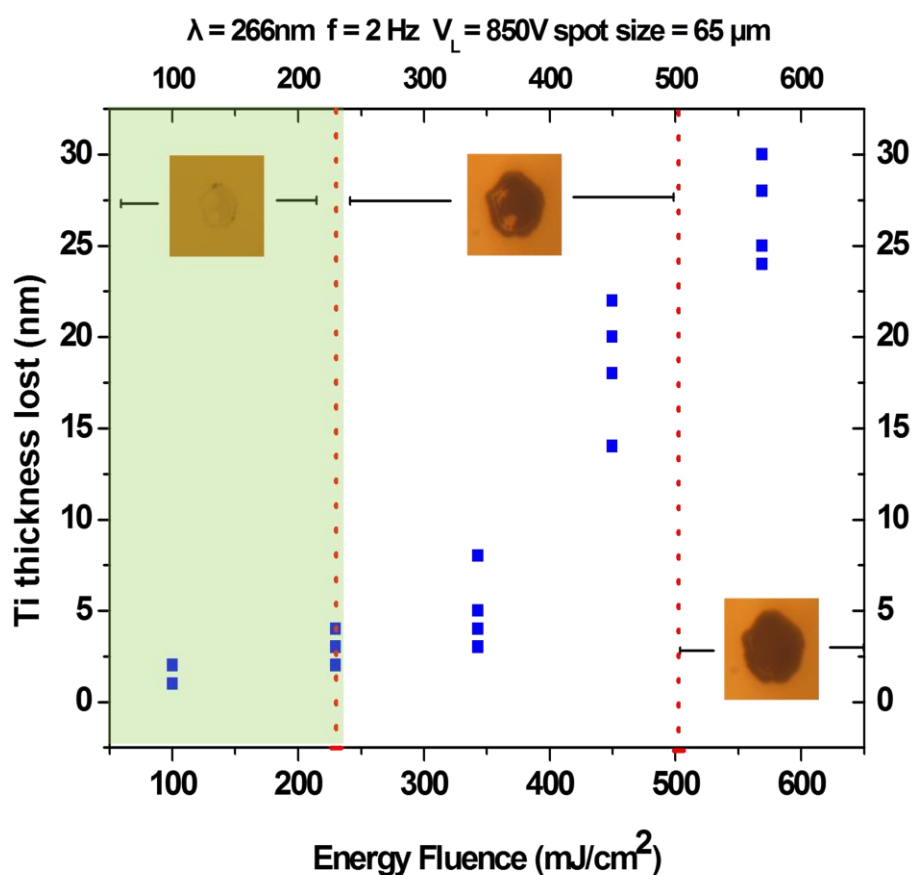
Επιπλέον, η καταγραφή των τιμών του ρεύματος που μετρώνται από το όργανο, πραγματοποιείται με τη χρήση αυτοματοποιημένου προγράμματος γραμμένου σε Labview. Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων, χρησιμοποιήθηκαν υποστρώματα Si/SiO₂, όπου πάνω από το οξείδιο είχαν σχηματισθεί μέσω θερμικής εξάχνωσης (thermal evaporation) δομές ηλεκτροδίων χρυσού όπως αυτά που παρατηρούμε στην **εικόνα 6.14**.



Εικόνα 6.14 Φωτογραφία που απεικονίζει το υπό μελέτη δείγμα εναποτεθειμένο πάνω σε ηλεκτρόδια χρυσού.

Τα υποστρώματα που αποτελούνται από τα ηλεκτρόδια της **εικόνας 6.14** έχουν διαφορετικές αποστάσεις μεταξύ τους, οι οποίες κυμαίνονται από 5-40μm. Η μέτρηση σε αυτές τις επιφάνειες πραγματοποιείται με την τοποθέτηση των ακίδων πάνω στις επαφές (pads) που παρατηρούμε στην συγκεκριμένη εικόνα.

Πριν προχωρήσουμε στην ανάλυση των αποτελεσμάτων που λήφθηκαν από την πραγματοποίηση των ηλεκτρικών μετρήσεων είναι σημαντικό να αναφερθούμε σε μία παράμετρο η οποία επηρεάζει σημαντικά το μετρούμενο σήμα, όπως προκύπτει από τις χαρακτηριστικές καμπύλες τάσης-ρεύματος. Η παράμετρος αυτή αφορά στη συνεισφορά του τιτανίου, όταν το δείγμα εναποτίθεται με τη χρήση της τεχνικής LIFT, στην αγωγιμότητα του υπό εξέταση δείγματος. Πιο συγκεκριμένα, κατά την εναπόθεση με τη χρήση LIFT δειγμάτων, σε υψηλές πυκνότητες ενέργειας, παρατηρείται η μεταφορά και ποσότητας τιτανίου, η οποία αυξάνεται με την αύξηση της πυκνότητας ενέργειας. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, η μετρούμενη αντίσταση του εκάστοτε δείγματος να επηρεάζεται από τη συνεισφορά της αγωγίμης συνιστώσας του τιτανίου. Με σκοπό την κατανόηση του φαινομένου, καθώς και την οριοθέτηση του επιτρεπόμενου εύρους πυκνοτήτων ενέργειας στο οποίο μπορεί να πραγματοποιηθεί η εναπόθεση, χωρίς τη συνεισφορά του στρώματος τιτανίου, πραγματοποιήθηκε μία μελέτη στην οποία υπολογίστηκε το πάχος του τιτανίου που απομακρυνόταν από το υπόστρωμα-δότης συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας όπως παρατηρούμε και στην **εικόνα 6.15**.

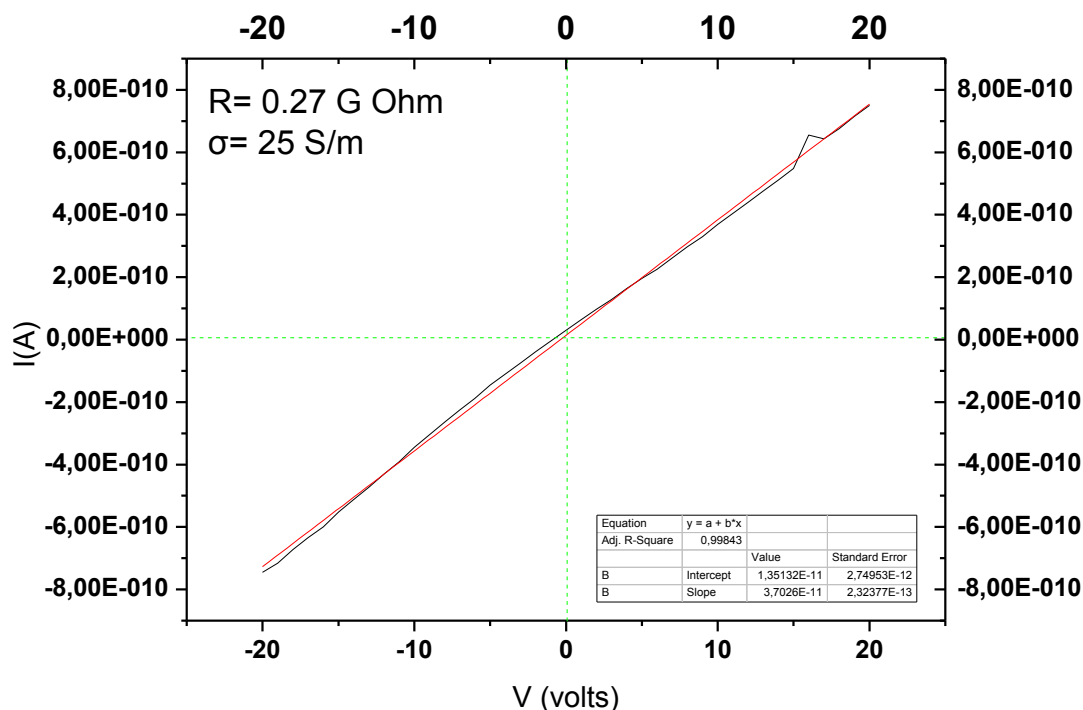


Εικόνα 6.15 Γραφική αναπαράσταση του πάχους του στρώματος τιτανίου που μεταφέρεται κατά την εναπόθεση, συναρτήσει της πυκνότητας ενέργειας.

Η συγκεκριμένη μελέτη πραγματοποιήθηκε τοποθετώντας το υπόστρωμα-δότης (quartz/Ti) στην περιοχή εισαγωγής του δείγματος της πειραματικής διάταξης LIFT και ακτινοβολώντας το σε διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας στην περιοχή από 100-600mJ/cm². Το αρχικό πάχος του στρώματος τιτανίου πάνω στο υπόστρωμα-δότης είναι 40nm. Όπως παρατηρούμε και στην **εικόνα 6.15**, για χαμηλές πυκνότητες ενέργειας, της τάξης των 100-250mJ/cm², το πάχος του τιτανίου που απομακρύνεται, συνεπώς μεταφέρεται μαζί με το προς εκτύπωση υλικό, είναι μικρό και κυμαίνεται μεταξύ 1-5μm. Αυτό σημαίνει ότι στην συγκεκριμένη περιοχή είναι δυνατή η εκτύπωση με πολύ μικρή συνεισφορά από το τιτάνιο. Ένα ποιοτικό μέτρο σύγκρισης της διαφοράς μεταξύ των πυκνοτήτων ενέργειας, μπορεί να είναι η παρατήρηση των εικόνων που απεικονίζουν το αποτύπωμα (spot) πάνω στο υπόστρωμα-δότης που αφήνει το λέιζερ σε διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας (ένθετες φωτογραφίες, **εικόνα 6.15**). Αντιθέτως, όσο η πυκνότητα ενέργειας αυξάνεται παρατηρούμε πως το πάχος του στρώματος τιτανίου που απομακρύνεται είναι όλο και μεγαλύτερο, με αποτέλεσμα στα ~600mJ/cm² να 'χάνονται' ~30nm τιτανίου, δηλαδή σχεδόν τα 3/4 του αρχικού του πάχους. Επομένως, σύμφωνα και με τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης μελέτης, κρίθηκε σκόπιμο, για της ηλεκτρικές μετρήσεις όπου η εναπόθεση έγινε με τη χρήση της τεχνικής LIFT (και όχι με πιπέτα), η περιοχή που θα πραγματοποιείται η εναπόθεση να είναι στο εύρος 100-250mJ/cm², που αντιστοιχεί στην επισημασμένη περιοχή του γραφήματος της **εικόνας 6.15**.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό του δείγματος NMP/γραφενίου. Συγκεκριμένα, μικροποσότητα (~20μl) του δείγματος στάχθηκε με πιπέτα στο υπόστρωμα και αφέθηκε μέχρι να εξατμιστεί ο διαλύτης σε θερμοκρασία δωματίου. Ακολούθως, πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις για τη λήψη των χαρακτηριστικών καμπυλών ρεύματος-τάσης, με την τοποθέτηση των 2 ακίδων πάνω στις επαφές (pads). Στην **εικόνα 6.16** που ακολουθεί παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες I-V του συγκεκριμένου δείγματος. Όπως βλέπουμε και στην συγκεκριμένη εικόνα, η περιοχή της συγκεκριμένης μέτρησης εντοπίζεται στο εύρος τάσεων μεταξύ -20 και 20 V, ενώ η μετρούμενη αντίσταση υπολογίστηκε στα 0.27GΩ. Ο υπολογισμός της αγωγιμότητας έγινε με τη χρήση της **εξίσωσης 6.1**, στην οποία αρχικά υπολογίστηκε η ειδική αντίσταση και στη συνέχεια υπολογίζοντας την αντίστροφη ποσότητα μετρήθηκε η αγωγιμότητα του δείγματος. Το πάχος του δοκιμίου υπολογίστηκε με τη χρήση του προφιλόμετρου στα 60nm και η αγωγιμότητα του συγκεκριμένου δείγματος ήταν $\sigma=25\text{S/m}$. Επίσης, σημαντικό να αναφερθεί είναι το γεγονός ότι στα δείγματα που στάχθηκαν με πιπέτα παρατηρήθηκε το φαινόμενο του coffee-ring, δηλαδή η συσσώρευση του υλικού στην περιφέρεια της κυκλικής δομής που

προκύπτει κατά την εναπόθεση με πιπέτα. Αυτό συχνά επηρεάζει το αποτέλεσμα των ηλεκτρικών μετρήσεων καθώς η αναμενόμενα αγωγίμες συνιστώσες του δείγματος, δηλαδή τα φύλλα γραφενίου, σωρεύονται στην περιφέρεια της σταγόνας, δυσκολεύοντας σημαντικά τη διαδικασία της μέτρησης.



Εικόνα 6.16 Χαρακτηριστική καμπύλη I-V του δείγματος NMP/γραφενίου στην περιοχή τάσεων από -20 έως 20 V.

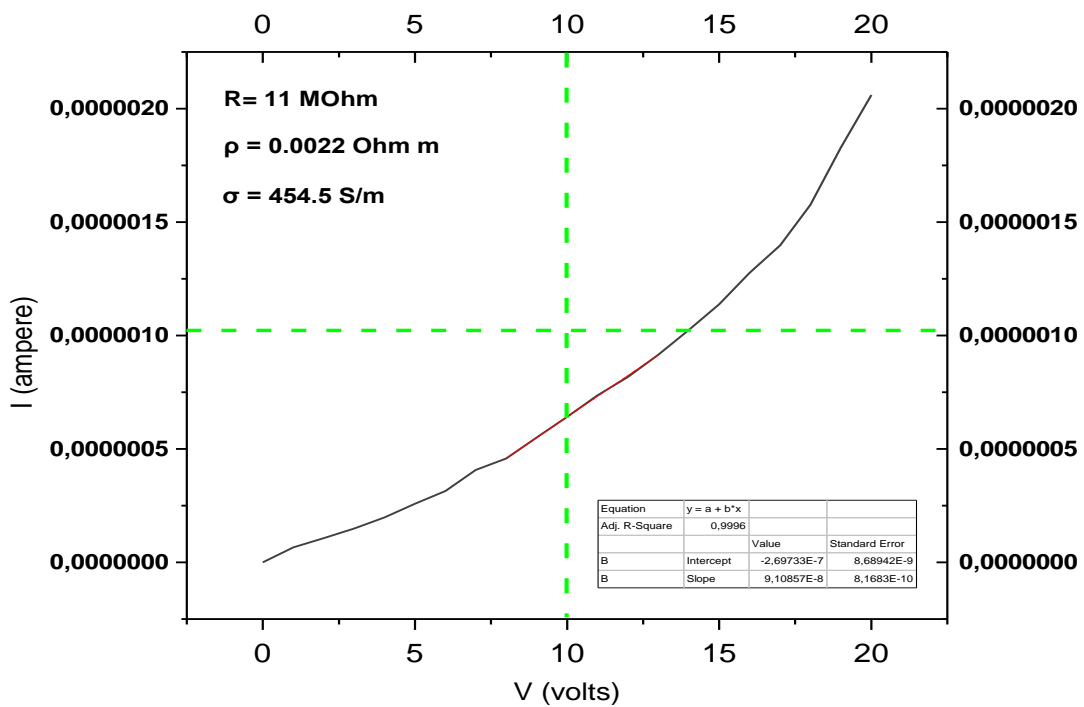
Τα συγκεκριμένα υποστρώματα αποτελούνται από συστοιχίες ζευγών ηλεκτροδίων, των οποίων οι αποστάσεις είναι οι εξής: α)5μm, β)10μm, γ)20μm και δ)40μm. Στον **πίνακα 4** που ακολουθεί γίνεται μία συγκεντρωτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων των ηλεκτρικών μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν στο συγκεκριμένο δείγμα για όλες τις αποστάσεις των ηλεκτροδίων.

Πίνακας 4 Παρουσίαση αποτελεσμάτων ηλεκτρικών μετρήσεων του δείγματος NMP/γραφενίου.

Δείγμα	Τάση(V)	R (GΩ)	ρ(Ωm)	σ(S/m)10 ⁻³
NMP1	-2,2	166	199.20	5.00
NMP1a	-5,5	142	170.40	5.88
NMP1b	-10,10	125	150	6.67
NMP1c	-20,20	125	150	6.67
NMP3	-2,2	666	199.80	5.00
NMP3a	-5,5	714	214.20	4.66

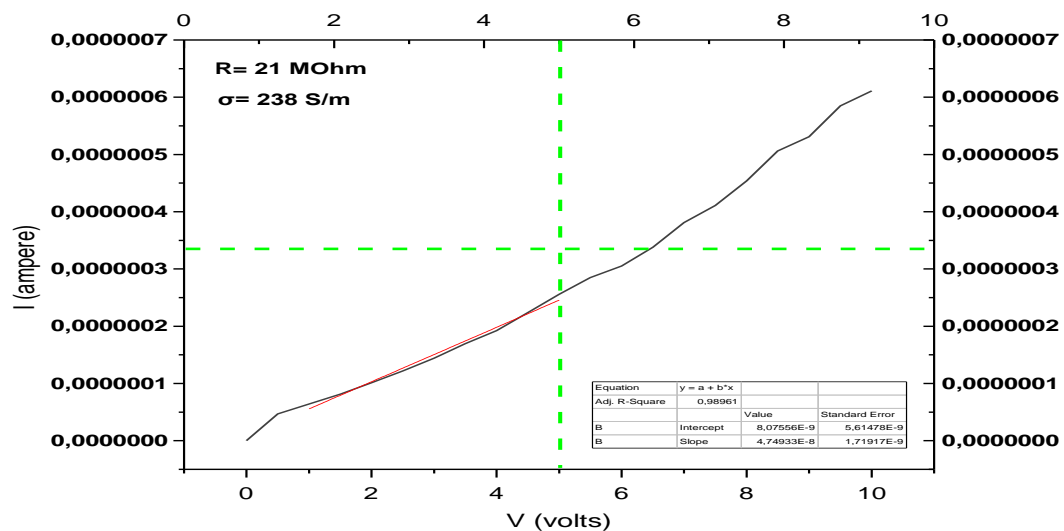
NMP4	-2,2	142	85.20	11.00
NMP4a	-5,5	125	75	13
NMP4b	-10,10	100	60	16.6
NMP4c	-20,20	0.9	0.54	1.85 S/m
NMP5	-2,2	0.45	0.06	16.6 S/m
NMP5a	-5,5	0.38	0.057	17.54 S/m
NMP5b	-10,10	0.3	0.045	22.22 S/m
NMP5c	-20,20	0.27	0.040	25 S/m

Όπως γίνεται αντιληπτό και από τον **πίνακα 4**, οι ληφθείσες τιμές αντίστασης είναι ιδιαίτερος υψηλές κάτι που αποτυπώνεται και στην αγωγιμότητα του δείγματος. Επίσης η ονομασία των δειγμάτων αντιστοιχεί σε διαφορετικές σταγόνες του ίδιου δείγματος και επάνω σε ηλεκτρόδια διαφορετικών αποστάσεων. Αναλυτικά, το πρόθεμα NMP1 αντιστοιχεί σε απόσταση ηλεκτροδίων 5μm, το NMP3 σε 20μm, το NMP4 σε 10μm και τέλος το NMP5 στα 40μm, ενώ τα γράμματα a, b και c αντιστοιχούν σε διαφορετικές σταγόνες αλλά με ίδια απόσταση ηλεκτροδίων κάθε φορά. Οι υψηλές αντιστάσεις που προέκυψαν στις μετρήσεις του δείγματος NMP/γραφηνίου πιθανώς οφείλονται, σε παραμένουσα ποσότητα διαλύτη, ο οποίος δεν εξατμίστηκε ολοκληρωτικά, με αποτέλεσμα τη δραματική μείωση της τελικής αντίστασης. Για αυτό το λόγο, στη συνέχεια αποφασίστηκε να πραγματοποιηθούν νέες μετρήσεις στις οποίες το δείγμα θερμάνθηκε στους 300°C για 2h. Η διαδικασία που προηγήθηκε της θέρμανσης του δείγματος είναι η ίδια με την προαναφερθείσα, ενώ το δείγμα που χαρακτηρίστηκε είναι επίσης το διάλυμα NMP/γραφηνίου. Στην **εικόνα 6.17**, βλέπουμε μια χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσης του συγκεκριμένου δείγματος. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε στην περιοχή τάσεων από 0-20V και όπως φαίνεται και από τη καμπύλη, η τιμή της αντίστασης για το συγκεκριμένο δείγμα είναι κατά 3 τάξεις μεγέθους μικρότερη από ότι στην περίπτωση του δείγματος της **εικόνας 6.16**. Η σημαντική αυτή μείωση της αντίστασης, μπορεί να αποδοθεί στην αποτελεσματική εξάτμιση του NMP, δηλαδή του διαλύτη που βρίσκεται στο διάλυμα του γραφηνίου. Με στόχο την επιβεβαίωση της συστηματικής εμφάνισης μετρούμενων αντιστάσεων, στη συγκεκριμένη τάξη μεγέθους, πραγματοποιήθηκαν επιπλέον μετρήσεις.



Εικόνα 6.17 Χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσης του δείγματος NMP/γραφενίου μετά από θέρμανση στους 300°C για 2h.

Τα αποτελέσματα των συγκεκριμένων μετρήσεων φάνηκε να συνάδουν με τη μέτρηση που παρουσιάζεται στην **εικόνα 6.17**, και ένα παράδειγμα αποτελεί και η χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσης που παρατηρούμε στην **εικόνα 6.18**.



Εικόνα 6.18 Χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσης του δείγματος NMP/γραφενίου μετά από θέρμανση στους 300°C για 2h.

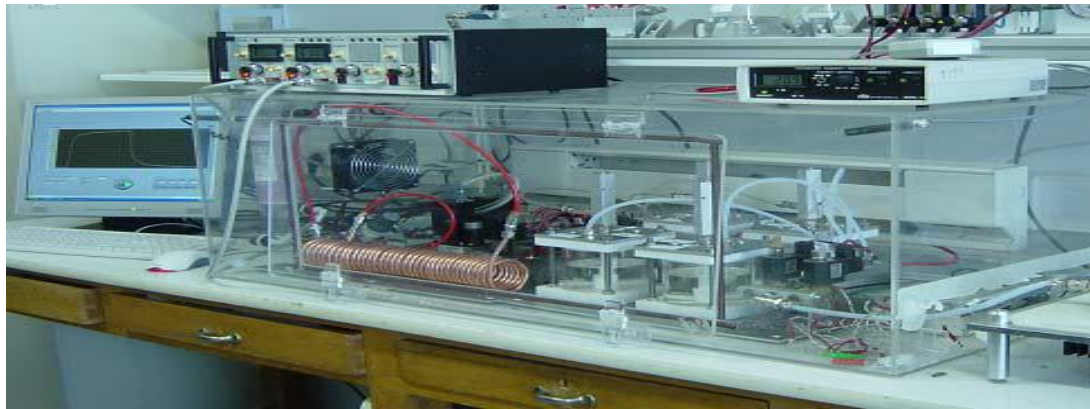
Η συγκεκριμένη καμπύλη (εικόνα 6.18) αντιστοιχεί επίσης στο δείγμα NMP/γραφένιο και ουσιαστικά οι διαφορετικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν αντιστοιχούν σε διαφορετικές σταγόνες του ίδιου δείγματος που εναποτέθηκαν με τη χρήση πιπέτας σε διαφορετικά ζεύγη ηλεκτροδίων χρυσού, των υποστρωμάτων Si/SiO₂.

6.4 Μετρήσεις χωρητικότητας χημικών αισθητήρων με βάση το γραφένιο

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις υπολογισμού της μεταβολής της χωρητικότητας των αισθητήρων που χρησιμοποιήθηκαν. Οι αισθητήρες αυτοί, αποτελούνταν από τις επιφάνειες Si/SiO₂, για τις οποίες έχει γίνει αναφορά και σε προηγούμενο κεφάλαιο. Αρχικά, στις συστοιχίες των ζευγών ηλεκτροδίων χρυσού που είχαν σχηματισθεί μέσω θερμικής εξάχνωσης, πάνω από το οξείδιο του πυριτίου, εναποτέθηκε με τη χρήση της τεχνικής LIFT το δείγμα NMP/γραφένιο. Οι επιφάνειες αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως αισθητήρες χωρητικότητας καθώς τα δύο ηλεκτρόδια χρυσού διαδραματίζουν το ρόλο των οπλισμών του πυκνωτή, ενώ το υλικό που εναποτίθεται ενδιάμεσως έχει το ρόλο του διηλεκτρικού. Ένας αισθητήρας τύπου χωρητικότητας αποτελείται στην απλούστερη περίπτωση από δύο παράλληλους οπλισμούς και η χωρητικότητά του δίνεται από τη σχέση:

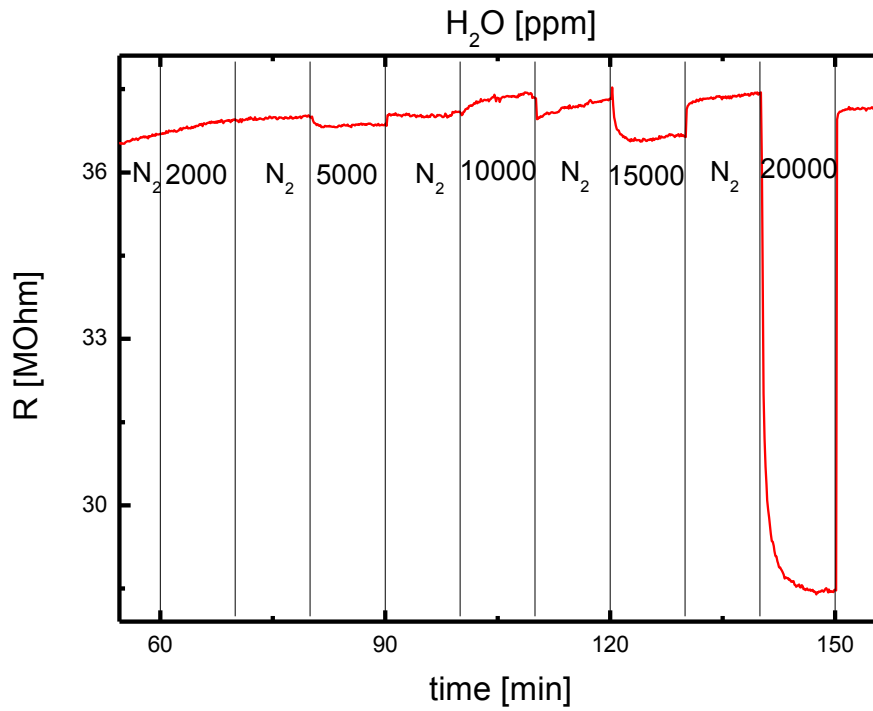
$$C = \epsilon_r \epsilon_0 A/d \quad (6.4)$$

όπου ϵ_r , ϵ_0 είναι η σχετική διηλεκτρική σταθερά του μέσου μεταξύ των οπλισμών και η διηλεκτρική σταθερά του κενού αντίστοιχα, A είναι η επιφάνεια των οπλισμών και d η μεταξύ τους απόσταση. Ο υπολογισμός της χωρητικότητας πραγματοποιήθηκε με τη χρήση κατάλληλου καπασιτόμετρου το οποίο κατέγραψε τις ληφθείσες τιμές χωρητικότητας. Η μεταβολή που παρατηρείται οφείλεται στη μεταβολή της διηλεκτρικής σταθεράς του μέσου το οποίο έχει εναποτεθεί ενδιάμεσως των ζευγών ηλεκτροδίων χρυσού. Η μεταβολή αυτή πραγματοποιείται κατά τη ροή ενός αέριου αναλύτη, όπως για παράδειγμα η υγρασία ή η αιθανόλη, ο οποίος ρέοντας πάνω από την περιοχή του μέσου αίσθησης (γραφένιο) προσδένεται σε αυτό μεταβάλλοντας την χωρητικότητα του αισθητήρα. Στην παρούσα εργασία ο αναλύτης που χρησιμοποιήθηκε προς ανίχνευση ήταν η υγρασία. Οι μετρήσεις χωρητικότητας πραγματοποιήθηκαν στα εργαστήρια του Ινστιτούτου Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος και η μετρητική διάταξη φαίνεται στην **εικόνα 6.19**.



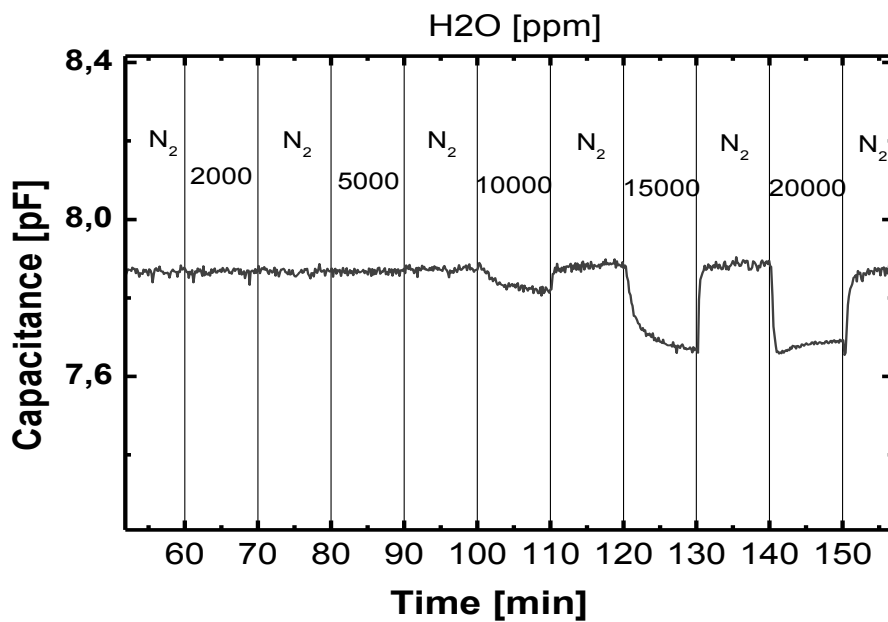
Εικόνα 6.19 Η πειραματική διάταξη μέτρησης των χημικών αισθητήρων [34].

Η μονάδα διανομής των αερίων (**Εικόνα 6.19**) αποτελείται από φιάλες, μέσα στις οποίες περιέχονται οι αναλύτες (bubbler), δύο ροόμετρα, με τα οποία ρυθμίζεται η συγκέντρωση των ατμών των αναλυτών και του ξηρού αζώτου, και ένα μεταλλικό θάλαμο στον οποίο αναμιγνύεται το μίγμα αζώτου και πτητικής ένωσης. Αρχικά το ξηρό άζωτο χωρίζεται σε δύο μέρη με τη βοήθεια των ροόμετρων. Το ένα μέρος από αυτά περνά από τις φιάλες όπου με βάση τις επιλογές από το πρόγραμμα του υπολογιστή δημιουργεί φυσαλίδες στον επιλεγμένο αναλύτη. Οι δύο ροές στη συνέχεια ενώνονται ξανά δίνοντας την επιθυμητή συγκέντρωση του αναλύτη η οποία τελικά περνά από το θάλαμο όπου βρίσκεται το δείγμα. Το σύστημα επιτρέπει έλεγχο της υγρασίας 0.1% και της θερμοκρασίας 0.1°C. Αρχικά πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις υπολογισμού της μεταβολής της αντίστασης στη ροή υγρασίας. Η τεχνική στην οποία βασίστηκε η μέτρηση ήταν των 2 ακίδων (2 probe technique) και στην **εικόνα 6.20** παρουσιάζεται η απόκριση του αισθητήρα, όπως εκφράζεται μέσω της μεταβολής της αντίστασης. Όπως παρατηρούμε και στην **εικόνα 6.20**, δεν παρουσιάζονται αξιόλογες μεταβολές παρά μόνο στα 15000 και 20000rpm υγρασίας στα οποία η μεταβολή-πτώση της αντίστασης του δείγματος κυμάνθηκε στα ~2MΩ και ~10MΩ αντίστοιχα. Επιπλέον, η συμπεριφορά του αισθητήρα σε μικρότερες συγκεντρώσεις υγρασίας φαίνεται να μην είναι φυσιολογική καθώς όπως παρατηρούμε για 10000rpm υγρασίας η αντίσταση αυξάνεται αντί να μειώνεται.



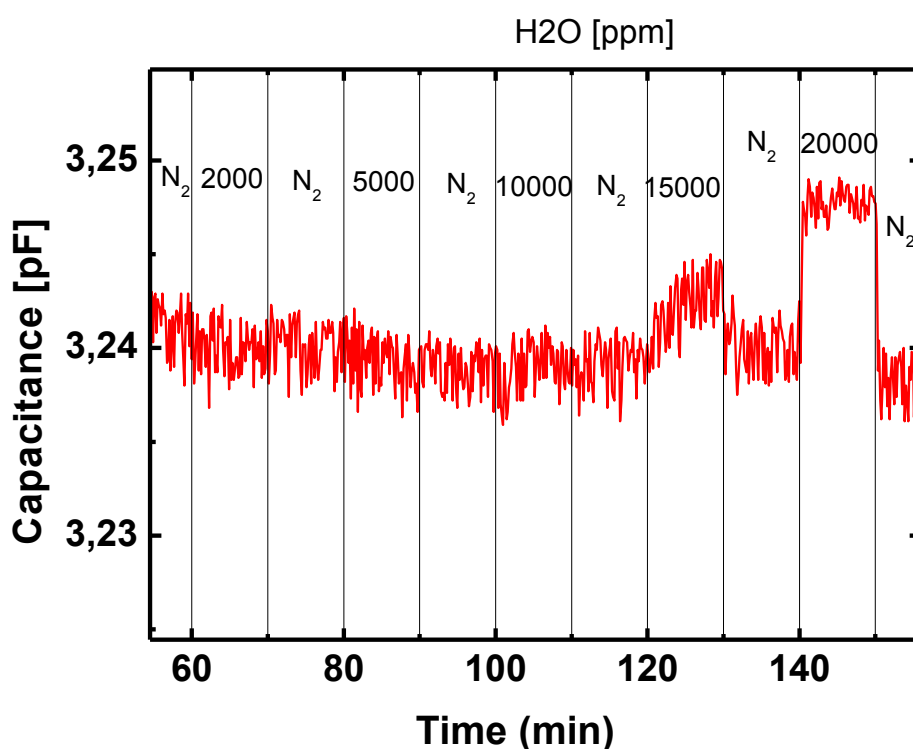
Εικόνα 6.20 Γραφική παράσταση που αναπαριστά την απόκριση του αισθητήρα γραφενίου στη ροή υγρασίας.

Στη συνέχεια, το δείγμα τοποθετήθηκε στη διάταξη της **εικόνας 6.19**, και μετρήθηκε η



Εικόνα 6.21 Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της χωρητικότητας του αισθητήρα γραφενίου στη ροή υγρασίας.

απόκριση του, ως μεταβολή της χωρητικότητας στη ροή υγρασίας όπως παρατηρούμε και στην **εικόνα 6.21**. Όπως γίνεται αντιληπτό από την **εικόνα 6.21**, ο συγκεκριμένος αισθητήρας στη ροή 10000rpm υγρασίας παρουσίασε μία πτώση της χωρητικότητας κατά 0.1pF περίπου κάτι που σύμφωνα με την **εξίσωση 6.4** αποδίδεται στην μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς του μέσου. Καθώς το NMP αποτελεί έναν υγροσκοπικό διαλύτη, κάτι που σημαίνει πως τείνει να προσροφά την υγρασία, η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί σε αυτή την παράμετρο. Στην συνέχεια, στην **εικόνα 6.22** παρουσιάζεται η γραφική παράσταση της χωρητικότητας συναρτήσει του χρόνου και της συγκέντρωσης της υγρασίας για διαφορετικό αισθητήρα του ίδιου υποστρώματος.



Εικόνα 6.22 Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής της χωρητικότητας του αισθητήρα γραφενίου στη ροή υγρασίας.

Στη συγκεκριμένη εικόνα, παρατηρούμε πως η συμπεριφορά του συγκεκριμένου αισθητήρα είναι αντίθετη από την αντίστοιχη του αισθητήρα της **εικόνας 6.21** καθώς στα 10000rpm ροή υγρασίας παρουσιάζεται μία πολύ μικρή αύξηση του μετρήσιμου σήματος χωρητικότητας ενώ στα 20000rpm υγρασίας η μεταβολή αυτή είναι ελαφρώς μεγαλύτερη προσεγγίζοντας μία μεταβολή της τάξης των 0.4pF. Η μη συστηματική εμφάνιση συναφών αποτελεσμάτων στα αποτελέσματα μετρήσεων χωρητικότητας, υποδεικνύει την ανάγκη σύνθεσης διαλυμάτων τα οποία θα είναι πιο ομοιογενή και με

καλύτερη διασπορά, και περιεκτικότητα σε δομές γραφενίου <3 φύλλων με σκοπό τη βελτιστοποίηση της απόκρισης των συγκεκριμένων αισθητήρων.

6.5 Μετρήσεις απορρόφησης στο υπεριώδες/ορατό (UV/Vis)

6.5.1 Εισαγωγή

Η φασματοφωτομετρία απορρόφησης αποτελεί αναμφίβολα μία από τις χρησιμότερες αναλυτικές τεχνικές στη μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων των υλικών. Το τμήμα του μορίου, που είναι υπεύθυνο για την απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, καλείται χρωμοφόρο και η εμφάνιση των χαρακτηριστικών ταινιών απορρόφησης των διαφόρων χρωμοφόρων ομάδων σε ένα φάσμα απορρόφησης είναι ενδεικτική για την ύπαρξη των ομάδων αυτών στο μόριο. Η φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού (~200-800nm) χρησιμοποιείται κυρίως για τον ποσοτικό προσδιορισμό ουσιών, με συσχέτιση του ποσοστού απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας προς τη συγκέντρωση της ουσίας που είναι υπεύθυνη για την απορρόφηση (ποσοτική φασματοφωτομετρία) [58].

6.5.2 Βασικές αρχές της φασματομετρίας υπεριώδους/ορατού

Η φασματομετρία μοριακής απορρόφησης στηρίζεται στη μέτρηση της διαπερατότητας T , ή της απορρόφησης A διαλυμάτων, που τοποθετούνται σε διαφανείς κυψελίδες οπτικής διαδρομής b μετρημένης σε cm και συνδέεται γραμμικά με την απορρόφηση σύμφωνα με την εξίσωση (νόμος του Beer):

$$A = -\log T = \log(P_0/P) = \epsilon bc \quad (6.4)$$

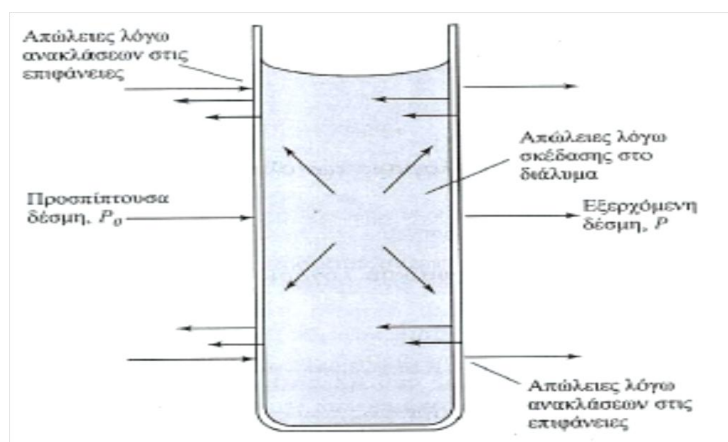
όπου ϵ η γραμμομοριακή απορροφητικότητα και P_0 , P η ένταση της προσπίπτουσας και εξερχόμενης δέσμης, αντίστοιχα. Συνήθως, η διαπερατότητα και η απορρόφηση δεν μπορούν να μετρηθούν στο εργαστήριο, επειδή το δείγμα πρέπει να τοποθετηθεί σε ένα δοχείο με τοιχώματα διαπερατά στο φως γνωστό ως κυψελίδα (cell). Στις δύο διεπιφάνειες τοίχωμα/διάλυμα συμβαίνουν ανακλάσεις και η προκαλούμενη εξασθένιση της δέσμης είναι σημαντική. Εξασθένιση μίας δέσμης μπορεί να συμβεί και ως αποτέλεσμα σκέδασης από τα μεγάλα μόρια, αλλά και της απορρόφησης από τα τοιχώματα της κυψελίδας. Για αντιστάθμιση αυτών των φαινομένων συγκρίνεται η ισχύς της δέσμης, που διαπερνά το διάλυμα του αναλύτη με την ισχύ της δέσμης, που διαπερνά την κυψελίδα όταν αυτή περιέχει μόνο το διαλύτη. Οι πειραματικές τιμές της

διαπερατότητας και της απορρόφησης, που προσεγγίζουν τις πραγματικές υπολογίζονται από τις εξισώσεις:

$$T = P_{\text{διάλυμα}}/P_{\text{διαλύτης}} = P/P_0 \quad (6.5)$$

$$A = \log(P_{\text{διαλύτης}} / P_{\text{διάλυμα}}) \sim \log(P_0/P) \quad (6.6)$$

, όπου P_0 και P η ισχύς της ακτινοβολίας μετά τη διέλευση της από την κυψελίδα που περιέχει το διαλύτη και τον αναλύτη αντίστοιχα (**εικόνα 6.23**). Ο νόμος του Beer περιγράφει με επιτυχία την απορρόφηση υλικών που περιέχουν σχετικά μικρές συγκεντρώσεις αναλύτη. Υπό αυτή την έννοια είναι ένας οριακός νόμος. Σε μεγάλες συγκεντρώσεις (συνήθως >0.01 M), η μέση απόσταση μεταξύ των απορροφούντων μορίων, μειώνεται σε σημείο που κάθε μόριο επηρεάζει την κατανομή φορτίου των γειτονικών του. Η αλληλεπίδραση αυτή με τη σειρά της απορροφούν ακτινοβολία ενός δεδομένου μήκους κύματος. Επειδή το μέγεθος της αλληλεπίδρασης εξαρτάται από τη συγκέντρωση, η εμφάνιση



Εικόνα 6.23 Απώλειες από την ανάκλαση και τη σκέδαση της δέσμης κατά τη διαδρομή της μέσα από την κυψελίδα [58].

αυτού του φαινομένου προκαλεί αποκλίσεις από τη γραμμική σχέση μεταξύ απορρόφησης και συγκέντρωσης [58].

6.5.3 Οργανολογία φασματοφωτομετρίας ορατού-υπεριώδους

Για τη μέτρηση της απορρόφησης χρησιμοποιούνται φωτόμετρα και φασματοφωτόμετρα. Η ονομασία φωτόμετρο αναφέρεται γενικά σε οποιοδήποτε όργανο που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της ισχύος της ακτινοβολίας, στην

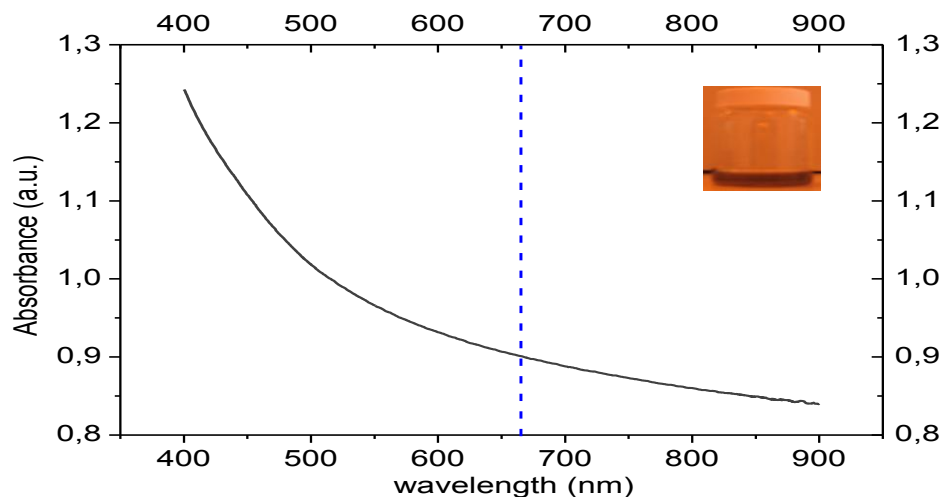
προκειμένη όμως περίπτωση περιορίζεται σε όργανο που χρησιμοποιεί φίλτρο για την απομόνωση στενής περιοχής του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Ο όρος φασματοφωτόμετρο αναφέρεται σε πολυπλοκότερο και πιο ευέλικτο όργανο, στο οποίο η απομόνωση της 'μονοχρωματικής δέσμης γίνεται με μονοχρωμάτορα. Ένα φασματοφωτόμετρο παρέχει το λόγο, ή μία συνάρτηση τού λόγου, της ισχύος δύο δεσμών ακτινοβολίας, οι οποίες είναι δυνατόν να διαχωρίζονται, είτε χρονικά, είτε χωρικά είτε και στα δύο. Τα φασματοφωτόμετρα ταξινομούνται ποικιλότροπα, όπως π.χ. σε καταγραφικά (αυτογραφικά) ή μη, σε φασματοφωτόμετρα υπεριώδους ή ορατού, ή υπεριώδους- ορατού ή υπερόυθρου, σε φασματοφωτόμετρα απλής (μονής) ή διπλής δέσμης κλπ. Πάντως ανεξάρτητα από τις επί μέρους διαφορές, όλα τα φασματοφωτόμετρα περιέχουν τις ίδιες βασικές δομικές μονάδες, δηλαδή, 1) μία πηγή ακτινοβολίας σταθερής ισχύος, που αναφέρεται και ως πηγή φωτός ή απλώς πηγή, 2) έναν επιλογέα μήκους κύματος για την απομόνωση της επιθυμητής ακτινοβολίας, 3) μία κυψελίδα για την τοποθέτηση του δείγματος, 4) έναν ανιχνευτή ακτινοβολίας, που μετατρέπει το οπτικό σήμα σε ηλεκτρικό (μεταλλάκτης) και 5) ένα σύστημα μέτρησης, το οποίο συνήθως περιλαμβάνει ενισχυτή του σήματος και όργανο ανάγνωσης [58].

6.5.4 Αποτελέσματα μετρήσεων απορρόφησης

Οι μετρήσεις απορρόφησης που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας πτυχιακής εργασίας, πραγματοποιήθηκαν στα εργαστήρια του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος, στο Τμήμα Επιστήμης των Υλικών. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο Shimadzu, UV2100, ενώ για την τοποθέτηση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν δύο κυψελίδες κατασκευασμένες από quartz, διάστασης 1x1cm και η ποσότητα που μπορούν να περιέχουν είναι έως ~3ml. Επίσης η περιοχή πραγματοποίηση των μετρήσεων έγινε στην περιοχή μηκών κύματος μεταξύ 400-900nm.

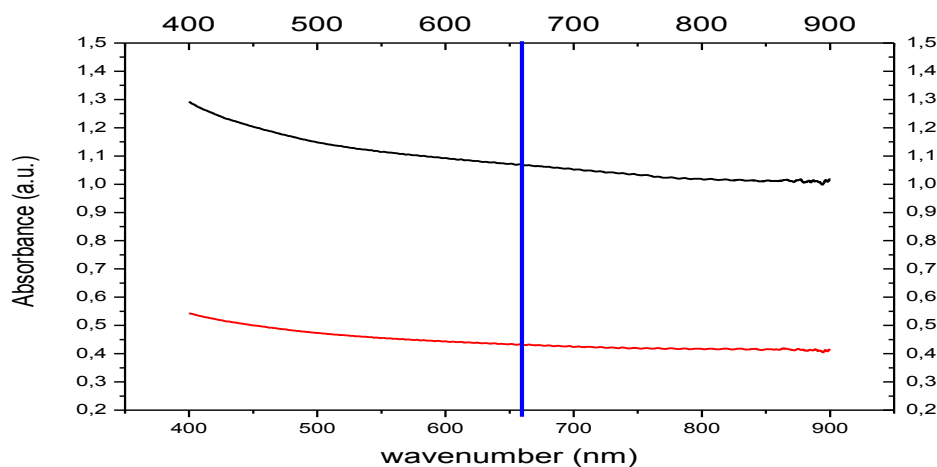
Αρχικά, από την ποσότητα του υπερκείμενου διαλύματος που διηθήθηκε και ζυγίστηκε, μετά από 15h στο λουτρό υπερήχων λήφθηκε το φάσμα απορρόφησης της **εικόνας 6.24**. Το παρόν διάλυμα δεν παρουσίασε σχηματισμό ιζήματος επομένως δεν κρίθηκε σκόπιμο να αραιωθεί για τη λήψη του φάσματος απορρόφησης. Στη συνέχεια ποσότητα του υπερκείμενου διαλύματος της φυγοκέντρισης του δείγματος NMP/γραφενίου μετά από 45h στο λουτρό υπερήχων, συλλέχθηκε προσεκτικά και αραιώθηκε σε 2 και 3 μέρη διαλύτη (NMP) αντίστοιχα, με σκοπό τη λήψη των φασμάτων απορρόφησης, τα οποία και βλέπουμε στην **εικόνα 6.25**. Η αραιώση πραγματοποιείται με σκοπό την εξάλειψη της πιθανότητας παρουσίας ιζήματος στο υπό εξέταση διάλυμα, η οποία αλλοιώνει τη αξιοπιστία της μέτρησης καθώς το ίζημα θα απορροφά σημαντικά περισσότερο από τις

δομές ενδιαφέροντος. Στην **εικόνα 6.24** παρουσιάζεται η γραφική παράσταση που απεικονίζει το φάσμα απορρόφησης του διαλύματος NMP/γραφένιο αρχικής συγκέντρωσης 1.5mg/ml το οποίο μετά από 15h εφαρμογή λουτρού υπερήχων και φυγοκέντριση βρέθηκε να έχει συγκέντρωση 0.035mg/ml.



Εικόνα 6.24 Φάσμα απορρόφησης του διαλύματος NMP/γραφένιο αρχικής συγκέντρωσης 1.5mg/ml.

Όπως παρατηρούμε και στην **εικόνα 6.24**, το φάσμα απορρόφησης του διαλύματος NMP/γραφένιο παρουσιάζεται χωρίς την εμφάνιση κάποιας σημαντικής χαρακτηριστικής κορυφής. Η απότομη πτώση που φαίνεται στα 400nm οφείλεται στην ύπαρξη μίας κορυφής στην περιοχή του υπεριώδους (~280nm) και η οποία αποδίδεται στην ύπαρξη των χαρακτηριστικών 'ανωμαλιών' Van-Hove στην πυκνότητα καταστάσεων του γραφενίου.



Εικόνα 6.25 Φάσματα απορρόφησης του διαλύματος NMP/γραφένιο συγκέντρωσης 0.045mg/ml και 0.018mg/ml μετά από 45h εφαρμογής υπερήχων.

Στη συνέχεια λήφθηκαν τα φάσματα απορρόφησης των αραιωμένων διαλυμάτων, όπως περιγράφηκε νωρίτερα, και παρουσιάζονται στην **εικόνα 6.25**. Η μορφή των φασμάτων απορρόφησης των συγκεκριμένων διαλυμάτων παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά με το φάσμα της **εικόνας 6.24**. Η 'ομαλή αυτή πτώση που επιδεικνύουν τα φάσματα απορρόφησης όπως προέκυψαν από τα αποτελέσματα των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν, οφείλονται στη γραμμική διασπορά που επιδεικνύουν οι φορείς φορτίου στο γραφένιο.

7. Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσα εργασίας, όπως παρουσιάστηκε, σκοπός ήταν η ανάπτυξη του γραφενίου με την εφαρμογή δύο διαφορετικών μεθόδων σύνθεσης, καθώς επίσης ο χαρακτηρισμός και η εκτύπωση του τελικού προϊόντος, μέσω της τεχνικής LIFT, που συντέθηκε. Όσον αφορά στην πρώτη μέθοδο σύνθεσης, η οποία βασίστηκε στην σύνθεση του γραφενίου μέσω της οξειδοαναγωγικής οδού, αρχικά ο γραφίτης οξειδώθηκε με εφαρμογή της μεθόδου των Hummers-Offemann και στη συνέχεια ανάχθηκε χημικά με τη χρήση υδραζίνης. Το προϊόν των συγκεκριμένων αντιδράσεων φάνηκε μέσω του χαρακτηρισμού που ακολούθησε πως ήταν μερικώς ανηγμένο, κάτι που σημαίνει πως η αναγωγική διαδικασία που έλαβε χώρα δεν ολοκληρώθηκε πλήρως. Από τον χαρακτηρισμό του προϊόντος της αντίδρασης μέσω της φασματοσκοπίας Raman, φάνηκε πως η G' κορυφή συχνά δεν ήταν παρούσα, ενώ όταν η κορυφή αυτή εμφανιζόταν στο φάσμα, τόσο μορφολογικά όσο και σε επίπεδο έντασης δεν αντιστοιχούσε στη λήψη φύλλων γραφενίου, εκτός από ένα μικρό ποσοστό. Παράλληλα, αυτό επιβεβαιώθηκε και από τις ηλεκτρικές μετρήσεις που έλαβαν χώρα, και στις οποίες η αντίσταση των δειγμάτων που μετρήθηκαν ήταν ιδιαίτερος μεγάλη με αποτέλεσμα το προϊόν της συγκεκριμένης αντίδρασης να μη θεωρείται ικανό για χρήση σε ενδεχόμενες εφαρμογές. Ακολούθως, μέσω της δεύτερης μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε, ο γραφίτης αποφλοιώθηκε σε υγρή φάση με τη χρήση του NMP, ενός οργανικού διαλύτη, του οποίου η επιφανειακή ενέργεια είναι της ίδιας τάξης με του γραφίτη, επομένως καθίσταται δυνατή η λήψη από μερικών ως και ενός φύλλων γραφενίου. Στη διαδικασία σύνθεσης περιλαμβάνεται η εφαρμογή λουτρού υπερήχων για μεγάλα χρονικά διαστήματα τα οποία κυμάνθηκαν από 15-45h και στη συνέχεια φυγοκέντριση για τη λήψη του υπερκείμενου διαλύματος στο οποίο εντοπίζονται οι γραφιτικές δομές ενδιαφέροντος. Η συγκέντρωση όπως υπολογίστηκε μετά τη φυγοκέντριση προέκυψε στα 0.035mg/ml μετά από 15h εφαρμογής λουτρού υπερήχων, ενώ μετά το πέρας 45h στο λουτρό υπερήχων η συγκέντρωση προέκυψε στα 0.078mg/ml. Μέσω της φασματοσκοπίας Raman, φάνηκε πως τα δείγματα αποτελούσαν δομές γραφενίου μερικών φύλλων (<5), ενώ εμφανίστηκαν και περιοχές του δείγματος στις οποίες εντοπίστηκαν γραφιτικές δομές που αντιστοιχούσαν σε 2 φύλλα γραφενίου (bilayer). Η εμφάνιση των συγκεκριμένων δομών, αυξήθηκε σημαντικά με την αύξηση του χρόνου εφαρμογής του λουτρού υπερήχων και αυτό αποτυπώθηκε και στα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων στις οποίες η μετρούμενη αγωγιμότητα ήταν της τάξης των 25S/m. Επιπλέον, καθώς φάνηκε πως η ύπαρξη παραμένου διαλύτη στο υπό εξέταση δείγμα επηρεάζει δραματικά την αντίσταση του, αποφασίστηκε τα δείγματα να θερμανθούν στους 300°C για 2h με

σκοπό την εξάλειψη της ποσότητας του NMP που πιθανώς παρέμεινε στο δείγμα. Τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων που προέκυψαν παρουσίασαν σημαντική βελτίωση, όσον αφορά στην αγωγιμότητα των δειγμάτων, με τιμές της τάξης των 454.5S/m. Εν συνεχεία, το προϊόν της αντίδρασης, που βασίστηκε στη δεύτερη μέθοδο σύνθεσης εκτυπώθηκε με τη χρήση της τεχνικής LIFT, τόσο σε συμβατικά (Si/SiO₂) όσο και σε εύκαμπτα πολυμερικά υποστρώματα (PEN). Η επιτυχία της εκτύπωσης του συγκεκριμένου διαλύματος σε διαφορετικά υποστρώματα, προσφέρει τη δυνατότητα εισαγωγής του διδιάστατου αυτού υλικού σε εφαρμογές χημικών αισθητήρων και για αυτό το λόγο στα πλαίσια της παρούσας εργασίας το διάλυμα NMP/γραφένιο χρησιμοποιήθηκε σε χημικούς αισθητήρες με σκοπό την ανίχνευση αναλυτών όπως η υγρασία. Στις μετρήσεις χωρητικότητας που πραγματοποιήθηκαν φάνηκε πως οι συγκεκριμένοι αισθητήρες παρουσιάζουν μία μεταβολή στη χωρητικότητά τους της τάξης του 0.1-0.4pF για ροή υγρασίας >15000ppm, συγκέντρωση η οποία κρίνεται αρκετά μεγάλη για εφαρμογές αίσθησης. Επιπλέον, η συμπεριφορά τους μεταξύ διαδοχικών μετρήσεων παρουσίασε σημαντική διαφορά με την εμφάνιση αύξησης, στη μία περίπτωση του μετρήσιμου σήματος χωρητικότητας και μείωση, στην άλλη περίπτωση, με αποτέλεσμα να καθίσταται αδύνατη η εξαγωγή ενός ασφαλούς συμπεράσματος. Τέλος, όσον αφορά στα δείγματα διαλύματος NMP/γραφένιο, που εκτυπώθηκαν υπό τη μορφή γραμμών και συγκεκριμένα στα εύκαμπτα υποστρώματα, θα μπορούσαν ενδεχομένως να χρησιμοποιηθούν και ως διαφανή ηλεκτρόδια σε εφαρμογές εύκαμπτων οργανικών ηλεκτρονικών.

8. Βιβλιογραφία

1. R. Satto, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Nanotubes, (2003).
2. A. El Goresy and G. Donnay, *A New Allotropic Form of Carbon from the Ries Crater*, *Science*, 5, 363, (1968).
3. V. I. Kasatochkin, V. V. Korshak, Y. P. Kudryavtsev, A. M. Sladkov, and I. E. Sterenberg, *Crystalline Structure of Carbyne*, *Carbon*, 11, 70, (1973).
4. V. I. Kasatochkin, M. E. Kasakov, V. A. Savransky, A. P. Nabatnikov, and N. P. Radimov, *Use of a scanning electron microscope to study the structure of carbonized fibres of polyacrylonitrile*, *Dokl. Akad. Nauk., USSR* 201, 1104, (1971).
5. T. A. Edison, US Patent 470, 925, (1892).
6. P. Schutzenberger and L. Schutzenberger, *Compt. Rend*, 111, 774, (1890).
7. A. W. Moore, A. R. Ubbelohde, and D. A. Young, *An induction furnace for operations up to 3400° C using well oriented graphite*, *Brit. J. Appl. Phys.*, 13, 393-398, (1962).
8. L. C. F. Blackman and A. R. Ubbelohde, *Stress Recrystallization of Graphite*, *Proc. Roy. Soc.*, 266, 20, (1962).
9. G. G. Tibbetts, *Carbon fibers produced by pyrolysis of natural gas in stainless steel tubes*, *Appl. Phys. Lett.*, 42, 666, (1983).
10. G. G. Tibbetts, *Why are Carbon Filaments Tubular*, *J. Crystal Growth*, 66, 632, (1984).
11. T. Koyama, *Formation of Carbon fibers from benzene*, *Carbon*, 10, 757, (1972).
12. M. Endo, T. Koyama, and Y. Hishiyama, *Structural Improvement of Carbon Fibers Prepared from Benzene*, *Jap. J. Appl. Phys.*, 15, 2073-2076, (1976).
13. Zala Lenarcic, *Landau Levels in Graphene*, University of Ljubljani, Ljubljana, (2010).
14. H.-S. Philip Wong, Deji Akinwande, *Carbon nanotube and graphene Device physics*, Cambridge University Press, (2011).
15. A. K. Geim, K. S. Novoselov, *The Rise of Graphene*, Review, *Nature Materials*, vol 6, 183-191, (2007).
16. A. Geim et al., *Graphene: Status and Prospects*, *Science* 324, 1530, (2009).
17. B. Jessen, *Graphene: Fabrication and Characterization*, Technical University of Denmark, (2011).
18. J. Potts, R. Ruoff, *Graphene and Graphene oxide: Synthesis Properties and applications*, *Advanced Materials* 22, 3906-3924, (2010).

19. M. Katsnelson, *Graphene: Carbon in two dimensions*, Materials Today, volume 10, number 1-2, (2007).
20. Virendra Singh, Daeha Joung, Lei Zhai, Soumen Das, Saiful I. Khondaker, Sudipta Seal, *Graphene based materials: Past, present and future*, Progress in Materials Science, 56(8), pp. 1178-1271, (2011).
21. Yenny Hernandez et al., High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite, Nature Nanotechnology, 3, pp. 563-568, (2008).
22. *Graphene-Synthesis, characterization, properties and applications*, J. Gong, Intech, Croatia, (2011).
23. Alina Veligura, *Graphene-based sensors-the road to single molecule detection*, Master Thesis, Rijksuniversiteit, (2008).
24. F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hassan and A.C. Ferrari, *Graphene Photonics and Optoelectronics*, Nature Photonics, vol. 4, (2010).
25. *Production and Applications of Carbon nanotubes, carbon nanofibers, fullerenes, graphene and nanodiamonds: a Global Technology Survey and Market Analysis*, (2011).
26. Jeffrey R. Potts, Daniel R. Dreyer, Christopher W. Bielawski and Rodney S. Ruoff, *Graphene-based polymer nanocomposites*, Polymer, 52, pp. 5-25, (2011).
27. Paula A. A. P. Marques et al., *Functionalized Graphene Nanocomposites*, Advances in nanocomposite technology, chapter 11, pp. 247-272, intechweb.org, (2011).
28. Tapas Kuilla, Sambhu Bhadra, Dahu Yao, Nam Hoon Kim, Saswata Bose, Joong Hee Lee, *Recent advances in graphene based polymer composites*, Progress in Polymer Science, 35, pp. 1350-1375, (2010).
29. Kyriaki Kalaitzidou, Hiroyuki Fukushima, Lawrence T. Drzal, *A new compounding method for exfoliated graphite-polypropylene nanocomposites with enhanced flexural properties and lower percolation threshold*, Composites Science and Technology, 67, pp. 2045-2051, (2007).
30. Lee S. H. et al., *Polymer Brushes via Controlled Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) from Graphene Oxide*, Macromolecular Rapid Communications, 31, pp. 281-288, (2010).
31. Zhengxia Xu, Hanyang Gao, Hu Guoxin, *Solution-based synthesis and characterization of a silver nanoparticle-graphene hybrid film*, Carbon, 49, pp. 4731-4738, (2011).
32. Xin Wang and Sheng Chen, *Graphene-Based Nanocomposites*, Physics and Applications of Graphene-Experiments, chapter 8, pp. 135-168, intechweb.org (2011).

33. T. Hasan et al., *Nanotube and Graphene Polymer Composites for Photonics and Optoelectronics*, Molecular -and Nano- Tubes, chapter 9, pp. 279-354, Springer, (2011).
34. Βασιλική Τσοῦτη, Κατασκευή σειράς νανοδοκών πυριτίου για αποτελεσματική ανίχνευση χημικών ενώσεων, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, Αθήνα, (2009).
35. S. Basu, P. Bhattacharyya, *Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors*, Sensors and Actuators B: Chemical, article in press, (2012).
36. E. Massera, V.L. Ferrara, M. Miglietta, T. Polichetti, I. Nasti, G. Francia, *Gas sensors based on graphene*, Chemistry Today, 29, pp. 39-41, (2011).
37. G. Ko, Y. Jung, K.Y. Lee, K. Lee, J. Kim, *Improved sorption characteristics of NH₃ molecules on the solution-processed graphene sheets*, Journal of Crystal Growth, 326, pp.208-211, (2011).
38. Y. Dan, Y. Lu, N.J. Kybert, Z. Luo, A.T.C. Johnson, *Intrinsic response of graphene vapor sensors*, Nano Letter, 9, pp.1472-1475, (2009).
39. Martin Pumera, Adriano Ambrosi, Alessandra Bonanni, Elaine Lay Khim Chng, Hwee Ling Poh, *Graphene for electrochemical sensing and biosensing*, Trends in Analytical Chemistry, 29(9), pp.954-965, (2010).
40. L. Gomez De Arco, Y. Zhang, C.W. Schlenker, K. Ryu, M.E. Thompson, C. Zhou, *Continuous, highly flexible, and transparent graphene films by chemical vapor deposition for organic photovoltaics*, ACS Nano, 4, pp.2865-2873, (2010).
41. R. Pearce, T. Iakimov, M. Andersson, L. Hultman, A. Lloyd Spetz, R. Yakimova, *Epitaxially grown graphene based gas sensors for ultra sensitive NO₂ detection*, Sensors and Actuators B, 155, pp. 451-455, (2011).
42. M. Gautam, A.H. Jayatissa, *Gas sensing properties of graphene synthesized by chemical vapor deposition*, Materials Science and Engineering C, 31, pp.1405-1411, (2011).
43. M. Gautam, A.H. Jayatissa, G.U. Sumanasekera, *Synthesis and characterization of transferable graphene by CVD method*, in: 2010 IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference, Oct 12-15, Monterey, California, USA, (2010).
44. B.H. Chu, C.F. Lo, J. Nicolosi, C.Y. Chang, V. Chen, W. Strupinski, S.J. Pearton, F. Ren, *Hydrogen detection using platinum coated graphene grown on SiC*, Sensors and Actuators B, 157, pp.500-503, (2011).

45. G. Ko, H.Y. Kim, J. Ahn, Y.-M. Park, K.Y. Lee, J. Kim, *Graphene-based nitrogen dioxide gas sensors*, *Current Applied Physics*, 10, pp.1002–1004, (2010).
46. M.W.K. Nomani, R. Shishira, M. Qazia, D. Diwana, V.B. Shieldsb, M.G. Spencerb, G.S. Tompac, N.M. Sbrockkeyc, G. Koley, *Highly sensitive and selective detection of NO₂ using epitaxial graphene on 6H-SiC*, *Sensors and Actuators B*, 150, pp.301–307, (2010).
47. G. Lu, L.E. Ocola, J. Chen, *Reduced graphene oxide for room-temperature gas sensors*, *Nanotechnology*, 20, 445502–4455011, (2009).
48. S. Hwang et al., *Graphene based NO₂ gas sensor*, 2010 IEEE Nano-technology Materials and Devices Conference, , Monterey, California, USA Oct 12–15, (2010).
49. Μπουτόπουλος Χρήστος, Αλληλεπίδραση Ακτινοβολίας Λέιζερ και Οργανικών Υλικών με Εφαρμογές σε Μίκρο-Αισθητήρες, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, Αθήνα, (2011).
50. Μαριανέζα Χατζηπέτρου, 'Ενεργοποίηση βιοαισθητήρων και εκτύπωση βιολογικού υλικού με λέιζερ', Μεταπτυχιακή Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, (2011).
51. Kamalpreet Kaur, *Laser-Induced Forward Transfer Techniques for Printing Functional Materials and Photonic Devices*, PhD Dissertation, University of Southampton, (2011).
52. F. J. Adrian, J. Bohandy, B. F. Kim, A. N. Jette, and P. Thompson. "A Study of the Mechanism of Metal-Deposition by the Laser-Induced Forward Transfer Process" *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 5:1490, 1987.
53. R. J. Baseman, N. M. Froberg, J. C. Andreshak, and Z. Schlesinger. "Minimum Fluence for Laser Blow-Off of Thin Gold-Films at 248 nm and 532 nm". *Applied Physics Letters*, 56:1412, 1990.
54. <http://www.nscryptinc.com>
55. L.M. Malard, M.A.Pimenta, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus, *Raman Spectroscopy in Graphene*, *Physics Reports* 473, pp. 51-87, (2009).
56. Mildred S. Dresselhaus, Ado Jorio, Mario Hofmann, Gene Dresselhaus, and Riichiro Saito, *Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy*, *Nanoletters*, 10, pp. 751-758, (2010).
57. Χρήστος Πανδής, *Ανάπτυξη και μελέτη πολυμερικών υλικών για χρήση σε χημικούς αισθητήρες*, Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, (2009).

58. Skoog, Holler, Nieman, Αρχές ενόργανης Ανάλυσης, Εκδόσεις Κωσταράκη, (2002).