

## ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΓΡΑΦΕΝΙΚΩΝ ΔΟΜΩΝ ΜΕ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΚΑΡΒΙΔΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ LASER

**Θ. Ρωμηού<sup>1,2</sup>, Α. Αντωνέλου<sup>1,2</sup>, Β. Δρακόπουλος<sup>1\*</sup> και Σ. Ν. Γιαννόπουλος<sup>1\*</sup>**

<sup>1</sup>Ίδρυμα Τεχνολογίας & Έρευνας, Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής (ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ),  
Τ.Θ 1414, ΤΚ-26504 Πάτρα, Ελλάδα

<sup>2</sup>Τμήμα της Επιστήμης των Υλικών, Παν/μιο Πατρών, ΤΚ 26504 Πάτρα, Ελλάδα  
(\*[indy@iceht.forth.gr](mailto:indy@iceht.forth.gr) , [sny@iceht.forth.gr](mailto:sny@iceht.forth.gr))

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι εξαιρετικές φυσικές ιδιότητες του γραφενίου έχουν μέχρι σήμερα μετρηθεί και αναλυθεί εκτενώς. Μία από τις κύριες προκλήσεις όμως που παραμένουν μέχρι σήμερα είναι η χαμηλού κόστους παραγωγή υψηλής ποιότητας γραφενικών δομών σε ευρεία κλίμακα. Η θερμική αποδόμηση του SiC, η οποία οδηγεί στη δημιουργία του επιταξιακού γραφενίου υψηλής ποιότητας, βρίσκεται ανάμεσα στις πολλά υποσχόμενες μεθόδους για την επίτευξη του αυτού του στόχου. Μια μέθοδος που έχει αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια είναι η παραγωγή γραφενίου με χρήση laser. Η μέθοδος αυτή έχει σημαντικά πλεονεκτήματα γιατί είναι μια γρήγορη, χαμηλού κόστους και φιλική προς το περιβάλλον διεργασία. Μέχρι σήμερα η χρήση της έχει εφαρμοστεί τόσο στο οξειδίο του γραφενίου και την παραγωγή υψηλής ποιότητας ανηγμένου οξειδίου γραφενίου όσο και στην παραγωγή γραφενικών δομών μέσω διάσπασης οργανικών ενώσεων και καρβιδίων. Η παρούσα εργασία αποτελεί επέκταση της μεθόδου που αναπτύχθηκε στο εργαστήριό μας για την ελεγχόμενη διάσπαση του SiC, σε μια ομάδα καρβιδίων μετάλλων μετάπτωσης. Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της χρήσης laser για τη δημιουργία γραφενικών δομών σε καρβίδια μετάλλων όπως, TiC, ZrC, VC και Mo<sub>2</sub>C μέσω θερμικής αποδόμησης. Η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιείται ως μια γρήγορη και αξιόπιστη τεχνική για την αποτίμηση της ποιότητας των γραφενικών δομών που αναπτύσσονται και η ηλεκτρονική σάρωσης παρέχει πληροφορίες για την μορφολογία των εν λόγω δομών.

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η απλή, μαζική και ευρείας κλίμακας παραγωγή γραφενίου υψηλής ποιότητας αποτελεί μέχρι σήμερα ένα από τα σημεία καμπής για τη χρήση του σε διάφορες εφαρμογές. Η ανάπτυξη γραφενίου μέσω χημικής εναπόθεσης από ατμό σε μεταλλικές επιφάνειες καθώς και η μεταφορά του σε διάφορα υποστρώματα παρουσιάζουν συγκεκριμένα προβλήματα, κόστους και περιβαλλοντικά, καθιστώντας αυτές τις τεχνολογίες προβληματικές ως προς την επιθυμητή εφαρμογή τους<sup>[1],[2]</sup>.

Εναλλακτικά, η ανάπτυξη γραφενίου μέσω της θερμικής διάσπασης καρβιδίου του πυριτίου μπορεί να επιτευχθεί σε μεγαλύτερη κλίμακα.<sup>[3][4]</sup> Βέβαια, η χρήση περιοριστικών παραμέτρων για τη θέρμανση και τη δημιουργία υψηλού κενού ή αδρανούς ατμόσφαιρα αποτελεί μια σημαντική τροχοπέδη για τη δημιουργία μεγάλου όγκου γραφενίου με χαμηλό κόστος. Πρόσφατα, αναπτύχθηκε στο εργαστήριο μια νέα τεχνική θερμικής διάσπασης μέσω ακτινοβολίας με laser όπου πολλά από τα προαναφερθέντα προβλήματα έχουν ξεπεραστεί.<sup>[5]</sup> Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η ανάπτυξη – σε ατμοσφαιρικές συνθήκες – γραφενίου ή γραφενικών δομών υψηλής ποιότητας σε μεγάλη έκταση. Η διαδικασία απαιτεί σύντομο χρόνο και αποφεύγει τη χρήση επικίνδυνων χημικών που απαιτούνται συνήθως σε άλλες μεθόδους ανάπτυξης του γραφενίου. Τα lasers που χρησιμοποιούνται για αυτή τη διεργασία είναι είτε συνεχή (CO<sub>2</sub>) είτε παλμικά (Nd-YAG) ενώ έχουν εφαρμοστεί για τη διάσπαση του SiC, όταν αυτό βρίσκεται τόσο σε μορφή μονοκρυστάλλου (wafer) όσο και σε μορφή λεπτόκοκκων κόνεων.<sup>[5][6]</sup>

Στην βάση αυτή της ιδέας έγινε προσπάθεια θερμικής αποδόμησης καρβιδίων μετάλλων μετάπτωσης. Τα καρβίδια μετάλλων μετάπτωσης, τα νιτρίδια αυτών καθώς και ο συνδυασμός των

δύο παραπάνω ανήκουν στην γενικότερη ομάδα που ονομάζεται ΜΧenes με γενικό τύπο  $M_{n+1}X_n$  ( $n=1-3$ , Μ τα μέταλλα μετάπτωσης και Χ: C,N).<sup>[7]</sup> Συγκεκριμένα τα καρβίδια μετάλλων μετάπτωσης χρησιμοποιούνται για την βελτίωση των ιδιοτήτων για διάφορες εφαρμογές, κυρίως για την αύξηση της αντίστασης σε φθορά, τη μείωση της τριβής καθώς και την βελτίωση αντοχής σε διάβρωση.<sup>[8]</sup> Έχουν επίσης αναφερθεί παραδείγματα για την εφαρμογή τους κυρίως στην κατάλυση,<sup>[9]</sup> στην μικροηλεκτρονική,<sup>[10]</sup> σαν ηλεκτρόδια σε κελία καυσίμων,<sup>[11][12]</sup> στην οπτική,<sup>[13]</sup> καθώς και σε εφαρμογές της βιοϊατρικής.<sup>[14]</sup> Στην παρούσα εργασία εφαρμόζουμε τη συγκεκριμένη τεχνική με χρήση παλμικού laser σε διαφορετικά καρβίδια των μετάλλων  $M_xC$  (Μ: Ti, Zr, V, Mo;  $x=1,2$ ) με σκοπό την ανάπτυξη γραφενίου ή γραφενικών δομών ανάλογα με τις συνθήκες ακτινοβολήσης όπως η ισχύς, ο χρόνος και η συχνότητα των παλμών. Τα ακτινοβολημένα δείγματα χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία Raman και μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

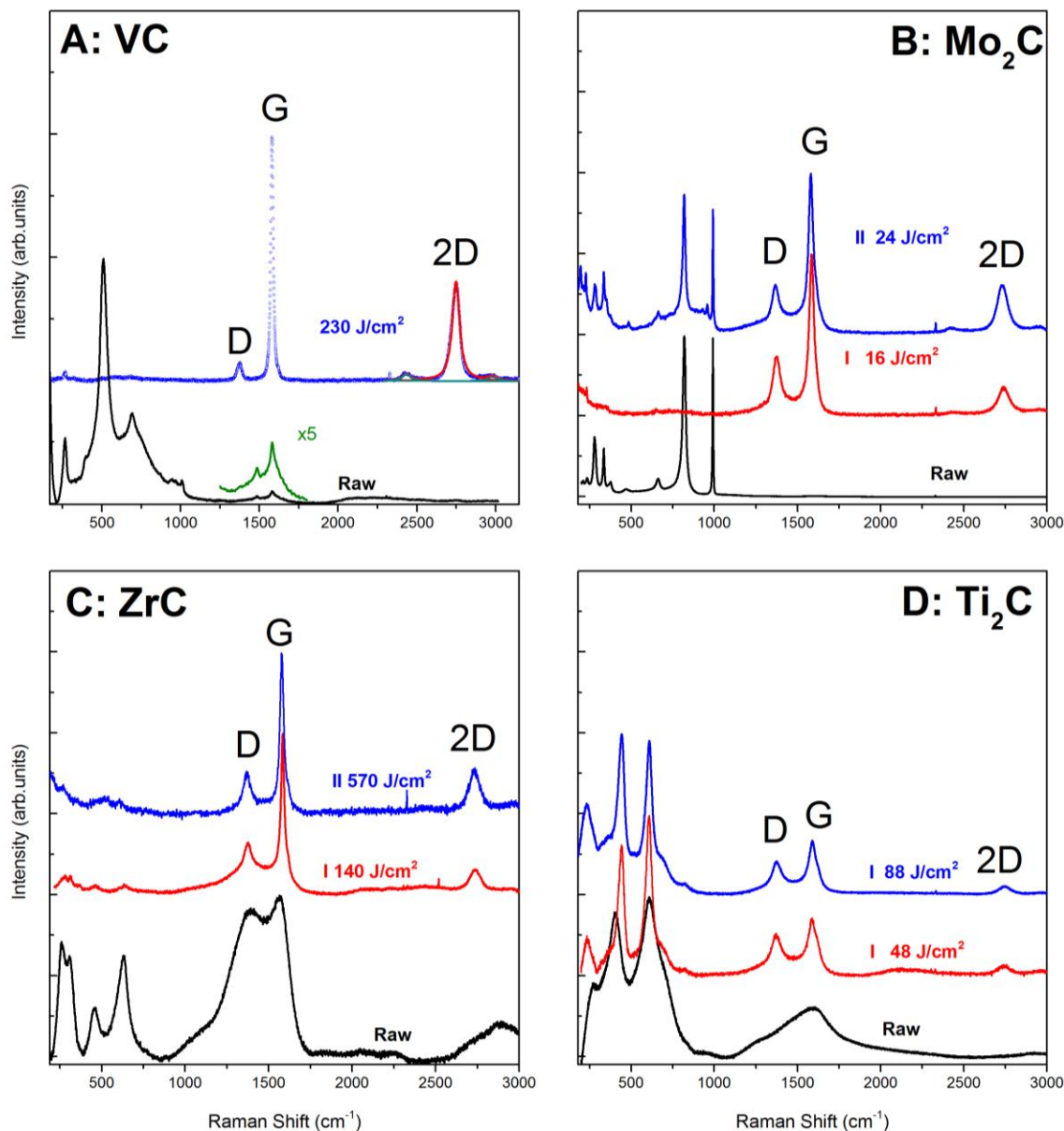
Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν εμπορικά διαθέσιμα (Alfa Aesar, 99%) καρβίδια μετάλλων  $M_xC$  (Μ: Ti, V, Zr, Mo ;  $x=1,2$ ) αποτελούμενα από σωματίδια διαφόρων μεγεθών. Τα σωματίδια αυτά χρησιμοποιήθηκαν για την πειραματική διαδικασία χωρίς καμία άλλη προεργασία. Πακτώθηκαν σε μορφή πελέτας μέσα οπές διαμέτρου 1-2 mm σε μεταλλικά υποστρώματα αλουμινίου και τοποθετήθηκαν στον χώρο υποδοχής του οργάνου για να λάβει χώρα η διαδικασία της ακτινοβολήσης. Η πηγή ακτινοβολήσης είναι ένα “φορητό” παλμικό Nd-YAG της εταιρίας Rofin (Basel Lasertech) Desktop 4007 με ακτινοβολία στα 1064 nm, διάρκεια παλμών στην περιοχή 2-10 ms και με ρυθμό λειτουργίας (repetition rate) 2-10 Hz. Αφού βελτιστοποιήθηκαν οι διάφορες παράμετροι της ακτινοβολήσης (διάμετρος δέσμης, διάρκεια παλμών, ένταση) με σκοπό να παραχθούν γραφενικού τύπου δομές στα σωματίδια, τα δείγματα ακτινοβολήθηκαν σε συνθήκες περιβάλλοντος χωρίς τη χρήση θαλάμου κενού ή αδρανούς ατμόσφαιρας. Για τα φάσματα Raman η ακτινοβολία διέγερσης με μήκος κύματος 441.6 nm (He-Cd laser, Kimon Ltd) εστιάστηκε με ένα αντικειμενικό φακό 50x στην επιφάνεια του υλικού. Η οπισθοσκεδαζόμενη ακτινοβολία αναλύθηκε από απλό μονοχρωμάτορα και καταγράφηκε από κάμερα CCD (LabRam HR 800, Jobin Yvon). Οι λήψεις των μικροφωτογραφιών SEM πραγματοποιήθηκαν στο Zeiss FESEM SUPRA 35VP (5 keV, 1,7 nm resolution).

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η φασματοσκοπία Raman αποτελεί μια από τις πιο χρήσιμες και ευέλικτες τεχνικές για τον αξιόπιστο έλεγχο του βαθμού γραφίτιοποίησης των ακτινοβολούμενων υλικών. Διαφορετικές φασματικές παράμετροι όπως ο σχετικός λόγος των εντάσεων των κορυφών D, G και 2D ( $I^D / I^G$ ,  $I^{2D} / I^G$ ), το εύρος της G κορυφής, το φασματικό σχήμα της κορυφής 2D είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες δείκτες για την ποιότητα του γραφενίου.<sup>[15]</sup>

Το αποτέλεσμα της διάσπασης των σωματιδίων VC με χρήση laser παρουσιάζεται στο Σχήμα 1Α. Το φάσμα Raman του μη ακτινοβολημένου δείγματος (raw) παρουσιάζει τις κυρίες κορυφές του VC μέχρι τους  $1100 \text{ cm}^{-1}$ . Στην περιοχή των  $1500 \text{ cm}^{-1}$  το φάσμα παρουσιάζει δύο ασθενείς κορυφές οι οποίες αποδίδονται στην ύπαρξη ενός μικρού ποσοστού νανοκρυσταλλικού άνθρακα που βρίσκεται στην επιφάνεια των σωματιδίων λόγω του τρόπου παρασκευής τους. Στο φάσμα Raman του ακτινοβολημένου δείγματος (ροή ενέργειας  $230 \text{ J/cm}^2$ ) εμφανίζονται μόνο οι κορυφές των χαρακτηριστικών δονήσεων γραφενικού τύπου υλικών. Η απουσία των κορυφών του καρβιδίου από το φάσμα Raman υποδηλώνει την σχεδόν πλήρη αποδόμηση των σωματιδίων στα συστατικά τους. Η χαμηλή τιμή του λόγου των εντάσεων  $I^D / I^G$  είναι χαρακτηριστική της μικρής πυκνότητας ατελειών στο κρυσταλλικό πλέγμα. Σε αυτό συνηγορεί και το μικρό εύρος της κορυφής G, η τιμή του οποίου (FWHM  $\sim 19 \text{ cm}^{-1}$ ) είναι συγκρίσιμη με αυτή του επιταξιακού γραφενίου.<sup>[16]</sup> Οι παρατηρήσεις αυτές υποδεικνύουν την υψηλή κρυσταλλικότητα των γραφενικών δομών που αναπτύσσονται με την αποδόμηση μέσω ακτινοβολήσης. Επίσης, η κορυφή 2D στην περιοχή των

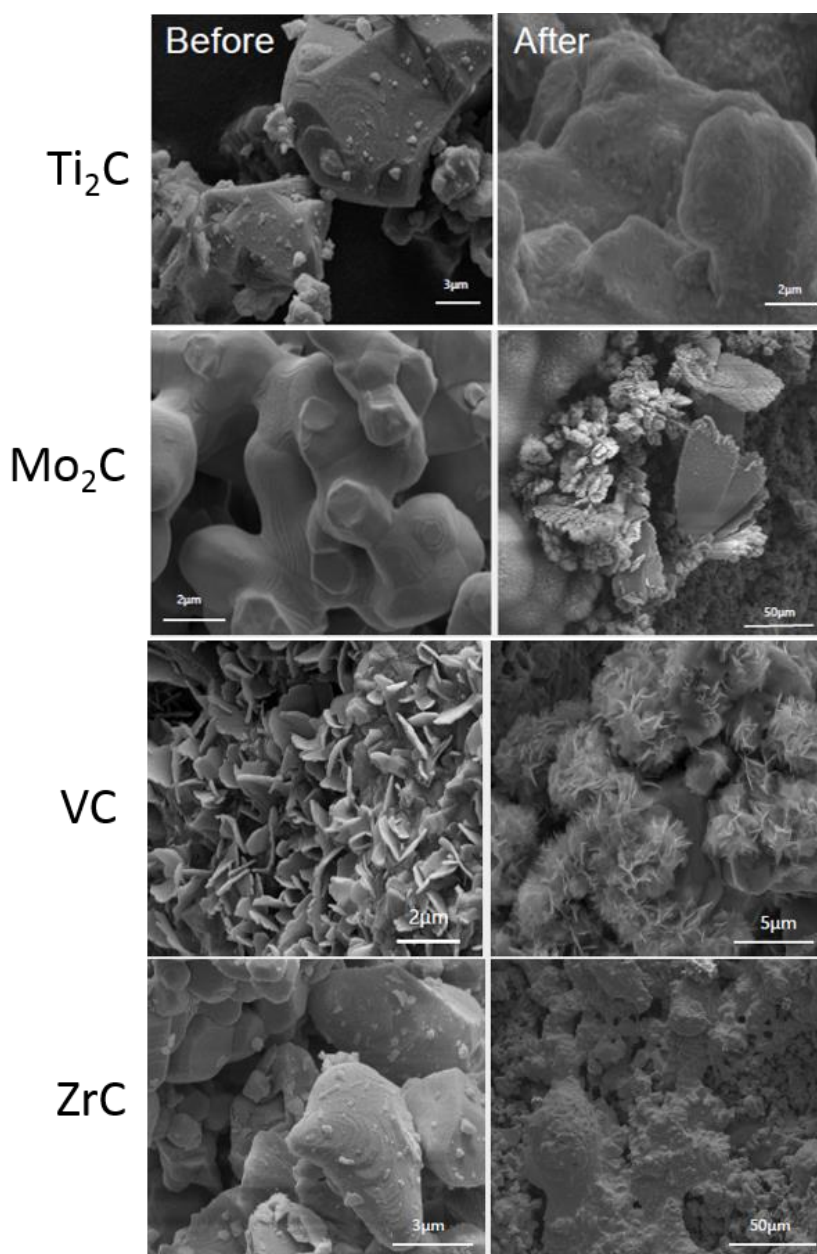
υψηλών συχνοτήτων μπορεί να περιγραφεί από μία καμπύλη τύπου Lorentz εύρους  $\sim 55 \text{ cm}^{-1}$  μέγεθος το οποίο είναι συγκρίσιμο με αυτό του επιταξιακού γραφενίου που σχηματίζεται με την διάσπαση του SiC.<sup>[16]</sup> Η παραπάνω ανάλυση υποδεικνύει ότι κατά την ακτινοβόληση του VC παρασκευάζονται γραφενικές δομές πολύ καλής ποιότητας (εκτιμώμενο μέγεθος κρυστάλλων  $\sim 130 \text{ nm}$ ).



**Σχήμα 1:** Φάσματα Raman των καρβιδίων  $M_xC$  πριν (*raw*) και μετά την ακτινοβόληση με *laser Nd-YAG* για διάφορες τιμές της ροής ακτινοβολίας. A: VC. B:  $Mo_2C$ . C: ZrC. D:  $TiC$ .

Στο Σχήμα 1B παρουσιάζονται τα φάσματα Raman για την περίπτωση του  $Mo_2C$  τόσο για την αρχική μη-τροποποιημένη κατάσταση όσο και για την περίπτωση των ακτινοβολημένων δειγμάτων με διαφορετικές ροές ενέργειας (18 και  $24 \text{ J/cm}^2$ ). Στην περίπτωση αυτή, στο φάσμα Raman του καρβιδίου καταγράφονται μόνο οι κορυφές οι οποίες προέρχονται από το  $Mo_2C$  ενώ δεν εμφανίζονται δονήσεις που να υποδεικνύουν την ύπαρξη στοιχειακού άνθρακα στην επιφάνεια των σωματιδίων όπως στην περίπτωση του VC.

Τα φάσματα Raman των ακτινοβολημένων σωματιδίων εμφανίζουν χαρακτηριστικές κορυφές που υποδηλώνουν ότι πραγματοποιείται μερική ή ολική διάσπαση του καρβιδίου προς γραφιτικές δομές. Τα χαρακτηριστικά των δύο φασμάτων δεν διαφέρουν αξιοσημείωτα για τις δύο διαφορετικές ροές, ενώ το δείγμα που έχει ακτινοβοληθεί με  $24 \text{ J/cm}^2$  (B-II) φαίνεται να παρουσιάζει γραφενικές δομές καλύτερης ποιότητας. Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, ο λόγος των εντάσεων των κορυφών D και G ( $I^D / I^G$ ) είναι σχετικά μικρός υποδεικνύοντας κρυστάλλους που φέρουν μικρό ποσοστό ατελειών, ενώ το εύρος της κορυφής 2D σε αυτή την περίπτωση είναι μεγαλύτερο ( $\sim 98 \text{ cm}^{-1}$ ) συγκρινόμενο με το αντίστοιχο του VC, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως.



**Σχήμα 2:** Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου των εξεταζόμενων καρβιδίων πριν και μετά την ακτινοβολήση.

Στο φάσμα Raman του καρβιδίου του ζirkονίου (σχήμα 1C-row) εκτός από τις χαρακτηριστικές φασματικές γραμμές που αντιστοιχούν στο καρβίδιο παρουσιάζονται επίσης οι χαρακτηριστικές δονήσεις στους  $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$  οι οποίες είναι χαρακτηριστικές άμορφου ή νανοκρυσταλλικού άνθρακα. Το φάσμα Raman του ακτινοβολημένου υλικού διαφέρει σημαντικά. Το καρβίδιο υπόκειται σχεδόν σε πλήρη διάσπαση, όπως γίνεται φανερό από την αμελητέα

ένταση των αντίστοιχων κορυφών μετά την ακτινοβολήση. Επιπλέον, οι κορυφές που αντιστοιχούν στο γραφιτικό υλικό είναι πλέον αρκετά πιο οξείες, ενώ ταυτόχρονα εμφανίζεται με ικανοποιητική ένταση η κορυφή 2D. Με αύξηση της ροής ενέργειας από τα 140 στα  $570 \text{ J/cm}^2$ , οι κορυφές D και G διαχωρίζονται καλύτερα ενώ ταυτόχρονα βελτιώνεται και ο λόγος των εντάσεων  $I^{2D} / I^G$ .

Τέλος, έγινε προσπάθεια τροποποίησης σωματιδίων  $\text{Ti}_2\text{C}$  (Σχήμα 1D). Όπως διακρίνεται στο φάσμα Raman του μη-ακτινοβολημένου υλικού (1D raw) εμφανίζονται τόσο οι κορυφές του καρβιδίου όσο και οι κορυφές του άμορφου άνθρακα. Στην περίπτωση αυτή, αντίθετα με τα προηγούμενα καρβίδια, η ακτινοβολήση οδήγησε σε γραφιτικού τύπου άνθρακα με σχετικά υψηλό λόγο των σχετικών εντάσεων των κορυφών D και G, γεγονός που υποδεικνύει μεγαλύτερη συγκέντρωση ατελειών στο δείγμα και σχετικά μικρότερο μέγεθος κρυστάλλων. Επιπλέον, η κορυφή 2D δεν

είναι πλέον αρκετά πιο οξείες, ενώ ταυτόχρονα εμφανίζεται με ικανοποιητική ένταση η κορυφή 2D. Με αύξηση της ροής ενέργειας από τα 140 στα  $570 \text{ J/cm}^2$ , οι κορυφές D και G διαχωρίζονται καλύτερα ενώ ταυτόχρονα βελτιώνεται και ο λόγος των εντάσεων  $I^{2D} / I^G$ .

μπορεί να αναλυθεί με μια απλή Lorentzian τύπου κορυφή και ομοιάζει περισσότερο με αυτή της μορφής του γραφίτη υποδηλώντας στοιβάζη τύπου Bernal, <sup>[15]</sup> <sup>[17]</sup> (Σχήμα 1D I & II).

Στο Σχήμα 2 παρουσιάζονται εικόνες οι οποίες έχουν ληφθεί με τη βοήθεια μικροσκοπίας σάρωσης ηλεκτρονίων. Στην αριστερή στήλη εμφανίζονται οι μορφολογίες των σωματιδίων των τεσσάρων προαναφερθέντων καρβιδίων πριν τη διαδικασία ακτινοβόλησης. Αντιστοίχως, η δεξιά στήλη αναπαριστά τη μορφολογία των τροποποιημένων σωματιδίων ως συνέπεια της μερικής διάσπασης τους από την ακτινοβόληση. Οι εικόνες των τροποποιημένων σωματιδίων δείχνουν επιφάνειες με μεγαλύτερο βαθμό νανοδόμησης σε σχέση με τα αρχικά καρβίδια, η οποία πιθανώς οφείλεται στη δημιουργία γραφενικών (φυλλοειδών) δομών.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε μια προσπάθεια για τη διάσπαση και γραφίτιοποίηση συγκεκριμένων καρβιδίων μετάλλων μετάπτωσης με τη χρήση πηγών laser. Η μετατροπή αυτή πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες συνθήκες περιβάλλοντος, απουσία θαλάμου κενού ή αδρανών αερίων. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως ανάλογα με το είδος του καρβιδίου (TiC, ZrC, VC και Mo<sub>2</sub>C) και τις συνθήκες ακτινοβόλησης μπορεί να λάβει χώρα διάσπαση σε σημαντικό βαθμό με ταυτόχρονο σχηματισμό δομών γραφενικού χαρακτήρα με αρκετά υψηλή ποιότητα όπως υποδηλώνουν τα αντίστοιχα φάσματα Raman. Το VC δείχνει να είναι το καρβίδιο με τον καλύτερο μετασχηματισμό σε γραφενικές δομές ενώ αντιθέτως το TiC δεν φαίνεται να διασπάται επιτυχώς σε γραφενικές δομές με τις συγκεκριμένες συνθήκες ακτινοβόλησης. Διενεργείται περαιτέρω βελτιστοποίηση των συνθηκών διάσπασης καθώς και μελέτη αναφορικά με την πιθανή ύπαρξη και μορφολογία νανοσωματιδίων των μετάλλων τα οποία πιθανώς εναποτίθενται μετά τη διάσπαση στην επιφάνεια των γραφενικών δομών όπως συμβαίνει και στην περίπτωση του SiC.<sup>[5]</sup>

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία αυτή υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της Πράξης "Εθνική Υποδομή Νανοτεχνολογίας, Προηγμένων Υλικών και Μικρο-/ Νανοηλεκτρονικής" (MIS 5002772) που εντάσσεται στη Δράση «Ενίσχυση των Υποδομών Έρευνας και Καινοτομίας» και χρηματοδοτείται από το Επιχειρησιακό Πρόγραμμα «Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα και Καινοτομία» (ΕΣΠΑ 2014-2020), με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Ευρωπαϊκό Ταμείο Περιφερειακής Ανάπτυξης).



## Βιβλιογραφία

- [1] H.C. Lee, W.-W. Liu, et al., *Procedia Chem.* 19 (2016) 916–921.
- [2] Y. Zhang, L. Zhang, et al., *Acc. Chem. Res.* 46(10) (2013) 2329–2339.
- [3] V.Y. Aristov, G. Urbanik, et al., *Nano Lett.* 10(3) (2010) 992–995.
- [4] A. Malesevic, R. Vitchev, et al., *Nanotechnology* 19(30) (2008) 305604.
- [5] A. Antonelou, V. Dracopoulos, et al., *Carbon N. Y.* 85 (2015) 176–184.
- [6] S.N. Yannopoulos, A. Siokou, et al., *Adv. Funct. Mater.* 22(1) (2012) 113–120.
- [7] M. Naguib, O. Mashtalir, et al., *ACS Nano* 6(2) (2012) 1322–1331.
- [8] D. Martínez-Martínez, C. López-Cartes, et al., *Thin Solid Films* 517(5) (2009) 1662–1671.
- [9] J.G. Chen, *Chem. Rev.* 96(4) (1996) 1477–1498.
- [10] Å. Öberg, Å. Kassman, et al., *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 49(2) (2010) 22902.

- [11] D. Ham & J. Lee, *Energies* 2(4) (2009) 873–899.
- [12] B. Anasori, M.R. Lukatskaya, et al., *Nat. Rev. Mater.* 2(2) (2017) 16098.
- [13] M.D. Abad, J.C. Sánchez-López, et al., *J. Appl. Phys.* 105(3) (2009) 033510.
- [14] Z.A. Uwais, M.A. Hussein, et al., *Arab. J. Sci. Eng.* 42(11) (2017) 4493–4512.
- [15] L.M. Malard, M.A. Pimenta, et al., *Phys. Rep.* 473(5–6) (2009) 51–87.
- [16] C.E. Giusca, S.J. Spencer, et al., *Carbon N. Y.* 69 (2014) 221–229.
- [17] A.K. Sood & B. Chakraborty, in *Graphene* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2012), pp. 49–90.