

Vilniaus universitetas

ir

Valstybinis mokslinių tyrimų institutas Fizinių ir technologijos mokslų centras

Romualdas Trusovas

**Grafeno sluoksnių formavimas ir modifikavimas,
panaudojant lazerio spinduliuotę**

Daktaro disertacijos santrauka

Technologijos mokslai, medžiagų inžinerija (08T)

Vilnius, 2015

Disertacija rengta 2010-2014 metais Valstybinio mokslinių tyrimų instituto Fizinių ir technologijos mokslų centre Lazerinių technologijų skyriuje.

Mokslinis vadovas – Dr. Gediminas Račiukaitis (Fizinių ir technologijos mokslų centras, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T).

Disertacija ginama Vilniaus universiteto Medžiagų inžinerijos krypties taryboje:

Pirmininkas – Prof. habil. dr. Valdas Sirutkaitis (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T).

Nariai:

1. Prof. dr. Giedrius Laukaitis (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P);
2. Dr. Arūnas Šetkus (Fizinių ir technologijos mokslų centras, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T);
3. Dr. Domas Paipulas (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T);
4. Dr. Stefano Orlando (Italijos nacionalinės mokslinių tyrimų tarybos Medžiagų struktūros tyrimų institutas, Italija, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T).

Disertacija bus ginama viešame Medžiagų inžinerijos krypties tarybos posėdyje 2015 m. gegužės mėn. 4 d. 10 val., FTMC Fizikos instituto salėje, Savanorių pr. 231, LT-02300 Vilnius, Lietuva.

Disertaciją galima apžiūrėti Vilniaus universiteto ir FTMC bibliotekose ir VU interneto svetainėje adresu: www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius .

Vilnius University
and
Center for Physical Sciences and Technology

Romualdas Trusovas

Formation and Modification of Graphene Layers Using Laser Irradiation

Summary of doctoral dissertation
Technological Sciences, Material Engineering (08T)

Vilnius, 2015

The research was performed in the Department of Laser Technologies of the Center for Physical Sciences and Technology in 2010-2014.

Scientific supervisor – Dr. Gediminas Račiukaitis (Center for Physical Sciences and Technology, technological sciences, material engineering – 08T).

Doctoral dissertation will be defended at the Council of Material engineering of Vilnius University:

Chairman – Prof. habil. dr. Valdas Sirutkaitis (Vilnius University, technological sciences, material engineering – 08T);

Members:

1. Prof. dr. Giedrius Laukaitis (Kaunas University of Technology, physical sciences, physics – 02P);
2. Dr. Arūnas Šetkus (Center for Physical Sciences and Technology, technological sciences, material engineering – 08T);
3. Dr. Domas Paipulas (Vilnius University, technological sciences, material engineering – 08T);
4. Dr. Stefano Orlando (Italian National Research Council Institute of Structure of Matter, Italy, technological sciences, material engineering – 08T).

This thesis will be under open consideration on the 4 of May, 2015, 10 a.m, at the Hall of CPST Institute of Physics, Savanoriu Ave. 231, LT-02300 Vilnius, Lithuania.

Doctoral thesis is available at libraries of Vilnius University and CPST and at VU web page: www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius

Turinys

1	IVADAS	6
1.1	DISERTACIJOS DARBO TIKSLAS	7
1.2	DARBO NAUJUMAS IR PRAKTINĖ SVARBA	7
1.3	GINAMIEJI TEIGINIAI	8
1.4	APROBACIJA.....	8
1.5	AUTORIAUS IR BENDRAAUTORIŲ INDĒLIS	11
1.6	DISERTACIJOS SANDARA	12
2	LITERATŪROS APŽVALGA	14
2.1	GRAFENO TAIKYMO SRITYS	14
2.2	GRAFENO CHARAKTERIZAVIMAS RAMANO SPEKTROSKOPIJA	14
3	TYRIMO METODAI	15
3.1	BANDINIAI NAUDOTI GRAFITO OKSIDO REDUKCIJOS EKSPERIMENTUOSE .	15
3.2	BANDINIAI NAUDOTI GRAFENO-CHIITAZANO LAZERINIO APDIRBIMO EKSPERIMENTUOSE.....	15
3.3	EKSPERIMENTO STENDAS.....	15
4	GRAFITO OKSIDO REDUKCIJA NAUDOJANT PIKOSEKUNDINIO LAZERIO SPINDULIUOTE	16
5	GRAFITO OKSIDO/KONGO RAUDONOJO DAŽŲ NANOKOMPOZITINIŲ DANGŲ REDUKCIJA	20
6	GRAFENO/CHITAZANO KOMPOZITINIŲ DANGŲ MODIFIKAVIMAS PIKOSEKUNDINIO LAZERIO SPINDULIUOTE	24
	IŠVADŲ SĄRAŠAS	28
	LITERATŪROS SĄRAŠAS	30
	SANTRAUKA ANGLŲ KALBA (SUMMARY)	31
	TRUMPOS ŽINIOS APIE DISERTANTĄ	32

1 ĮVADAS

Grafenas yra vieno atomo storio dvimatis kristalas, sudarytas iš anglies atomų, sujungtų į korio pavidalo gardelę. Nuo grafeno atradimo 2004 m. [1], ši medžiaga sulaukė milžiniško mokslininkų, dirbančių įvairiose srityse, susidomėjimo. Grafenas turi unikalias fizikines savybes, tokias kaip didelis krūvininkų judris [2], didelis šilumos laidumas ir kvantinis Holo reiškinys kambario temperatūroje [3], didelis optinis pralaidumas regimame diapazone [4]. Tai taip pat yra mechaniškai stipri medžiaga [5]. Dėl šių savybių grafenas yra labai patraukli medžiaga įvairiems taikymams. Grafenas gali būti panaudotas ultra greituose lauko efekto tranzistoriuose, skaidriuose elektroduose [6], įvairiuose polimerų kompozituose, įsisotinčiuose sugėrikliuose, biologiniuose bei mediciniuose taikymuose [7].

Nuo pirmojo grafeno sluoksnio išgavimo mechaninio išsluoksniavimo metodu buvo vystoma daugybė grafeno gavimo būdų. Šiuo metu labiausiai vystomi gamybos metodai yra pagrįsti CVD [8] ir įvairiomis grafeno oksido redukcijos variacijomis [9]. Šiandienai, šie metodai yra laikomi realiausiais būdais masinei grafeno gamybai vykdyti.

Kai kuriuose grafeno gamybos methoduose naudojama lazerio spinduliuotė. Lazerio spinduliuotės panaudojimas redukcijos procese leidžia išvengti pavojingų cheminių medžiagų, tokių kaip hidrazinas cheminės redukcijos procese, ar sudėtingų kaitinimo sistemų, kurios naudojamos CVD procese ir terminėje grafito oksido (GO) redukcijoje, panaudojimo. Sufokusuotas lazerio pluoštas įgalina formuoti sudėtingas, laidžias grafeno mikrostruktūras ant izoliuojančių pagrindų. Tokios fabrikavimo savybės gali būti naudingos elektronikos taikymams, pvz. superkondenstorių, elektrodų ar aušinimo sistemų formavimui [3,6,10-13].

Įvairių lazerinio mikrofabrikavimo parametrų, tokių kaip energijos tankis, skenavimo greitis ar sufokusuoto pluošto skersmuo, keitimas sudaro galimybes plačiam medžiagos modifikavimo diapazonui: nuo medžiagos ploninimo iki pilnos abliacijos. Toks apdirbimo būdų lankstumas leidžia kontroliuoti grafeno/GO sluoksnių fizikines savybes.

1.1 DISERTACIJOS DARBO TIKSLAS

Šio tyrimo tikslas buvo ištirti grafeno sluoksnių formavimą ir modifikavimą, naudojant lazerinę spinduliuotę. Tikslas buvo padalintas į dvi užduotis:

- 1 Grafito oksido redukcija į grafeną, naudojant lazerio spinduliuotę ir redukcijos rezultatų priklausomybės nuo lazerinės apšvitos parametrų ir grafito oksido plėvelės sudėties įvertinimas. Praktinis šių tyrimų tikslas buvo šilumai laidžių grafeno kanalų suformavimas izoliatoriaus savybių turinčiame grafito oksido pagrinde.
- 2 Grafeno/chitozano kompozitinių plėvelių modifikavimas lazerio spinduliuote, siekiant pagerinti jų elektrochemines savybes, reikalingas biojutiklių kontaktų taikymams. Spektroskopinių ir elektrocheminių kompozitinių plėvelių savybių priklausomybės nuo lazerio spinduliuotės parametrų įvertinimas.

1.2 DARBO NAUJUMAS IR PRAKTINĖ SVARBA

Darbo naujumas

Šiuo metu yra vystomi įvairūs grafeno gamybos metodai, siekiant juos pritaikyti masinėje gamyboje. Nors mechaninio išsluoksniavimo technika leidžia gauti geriausios kokybės grafeną, ji nėra tinkama gamybai dėl mažos išeigos, prasto atsikartojamumo ir mažų išgaunamų grafeno lakštų matmenų, kas nėra priimtina daugeliui taikymų.

Grafito oksido redukcijos į grafeną metodas yra vienas tinkamiausių grafeno gamybos būdų įvairiems prietaisams. Lazerio sukelta grafito oksido redukcija leidžia lokaliai transformuoti grafito oksidą ir preciziškai suformuoti laidžius grafeno kanalus. Šis būdas yra naujas ir reikalaujantis daug vystymo. Nustatyta, kad GO plėvelių legiravimas didelėmis organinėmis molekulėmis leidžia pagerinti GO redukcijos į grafeną lygį po lazerinio apdirbimo.

Lazerinis grafeno/chitozano kompozitinių plėvelių apdirbimas yra naujoviška technologija elektrodų gamyboje. Pikosekundinio lazerio spinduliuotė sumažina plėvelės storį ir pagerina jos elektrochemines savybes.

Praktinė svarba

1. Įvykdytų eksperimentų ir teorinių modeliavimų rezultatai padėjo įvertinti efektyvios GO redukcijos į grafeną lazerio spinduliuote parametrus.

2. Izoliatoriaus savybių turinčioje GO plėvelėje buvo suformuoti šilumai laidūs grafeno kanalai.
3. Buvo įvertintas legirantų indėlis į GO redukcijos į grafeną kokybę.
4. Eksperimentai su grafeno/chitozano kompozitinių plėvelių modifikavimu lazerio spinduliuote leido pagerinti grafeno/chitozano elektrodų ant ITO pagrindo elektrochemines savybes.

1.3 GINAMIEJI TEIGINIAI

- 1 Grafito oksido apšvitinimas pikosekundinio lazerio spinduliuote gali sukelti jo redukciją į grafeną. Tai patvirtinama: 2D spektrinės linijos, būdingos grafenui, atsiradimu lazeriu paveiktų plėvelių Ramano spektruose tam tikrame apdirbimo parametrų ruože, taip pat elektrinės varžos sumažėjimu ir šiluminio laidumo padidėjimu.
- 2 Lazerio impulso energijos ir impulsų skaičiaus į ploto vienetą sandauga kokybiškai aprašo GO redukcijos į grafeną procesą lazerinės spinduliuotės poveikio metu. Šie parametrai nusako temperatūrą apšviestoje zonoje ir laiką, kurį medžiaga yra kaitinama. Šios sandaugos įtaka atsispindi lazeriu paveiktų grafito oksido plėvelių Ramano spektruose.
- 3 Lazerinis apdirbimas pagerina Grafeno/chitozano kompozitinių plėvelių, naudojamų kaip biojutiklių elektrodai, elektrochemines charakteristikas. Pikosekundinio lazerio spinduliuotė formuoja nanokristalinį grafeną ir atidengia grafeno lakštus po chitozano abliacijos ir tai lemia elektrodo paviršiaus ploto padidėjimą.

1.4 APROBACIJA

Šioje disertacijoje pateikti rezultatai buvo publikuoti 5 moksliniuose straipsniuose ir kartu su bendraautorais pristatyti 18 pranešimų konferencijose.

Publikacijų sąrašas

1. **R. Trusovas**, G. Račiukaitis, J. Barkauskas, R. Mažeikienė, Laser Induced graphite oxide/graphene transformation, *JLMN* **7** (2012) 49-53.
2. J. Barkauskas, J. Dakševič, R. Juškėnas, R. Mažeikienė, G. Niaura, G. Račiukaitis, A. Selskis, I. Stankevičienė, **R. Trusovas**, Nanocomposite films and

- coatings produced by interaction between graphite oxide and Congo red, *J. Mater. Sci.* **47** (2012) 5852-5860.
3. **R. Trusovas**, K. Ratautas, G. Račiukaitis, J. Barkauskas, I. Stankevičienė, G. Niaura, R. Mažeikienė, Reduction of the graphite oxide to graphene with laser irradiation, *Carbon* **52**,(2013) 574-582.
 4. I. Matulaitienė, J. Barkauskas, **R. Trusovas**, G. Račiukaitis, R. Mažeikienė, O. Eicher-Lorka, G. Niaura, Potential dependence of SERS spectra of reduced graphene oxide adsorbed on self-assembled monolayer at gold electrode, *Chem. Phys. Lett.* **590** (2013) 141–145.
 5. R. Celiešiūtė, **R. Trusovas**, G. Niaura, V. Švedas, G. Račiukaitis, Ž. Ruželė, R. Pauliukaite, Influence of the laser irradiation on the electrochemical and spectroscopic peculiarities of graphene-chitosan composite film, *Electrochim. Acta* **132** (2014) 265-276.

Pranešimų konferencijose sąrašas

1. **R. Trusovas**, G. Račiukaitis, J. Barkauskas, R. Mažeikienė, Reduction of the graphite oxide to graphene with a laser irradiation, XIX Belarussian - Lithuanian seminar Lasers and optical nonlinearity, Minsk, Belarus, May 16-18, 2011 (oral).
2. **R. Trusovas**, G. Račiukaitis, J. Barkauskas, R. Mažeikienė, Laser induced graphite oxide/graphene transformation, The 12th International Symposium on Laser Precision Microfabrication (LPM2011), Takamatsu, Japan, June 7-10, 2011 (poster).
3. **R. Trusovas**, G. Račiukaitis, J. Barkauskas, R. Mažeikienė, Reduction of the graphite oxide to graphene with laser irradiation, 12th Int. Conference Electronics and related properties of organic systems, ERPOS-12, Vilnius, July 11-13, 2011 (poster).
4. J. Barkauskas, I. Stankevičienė, J. Dakševič, **R. Trusovas**, G. Račiukaitis, R. Mažeikienė, Interaction between graphite oxide/graphene nanoparticles and functionalized molecules: a way to produce and/or stabilize graphene coatings, International Conference on Carbon, Carbon 2011, Shanghai, China, July 24 – 29, 2011.

5. **R. Trusovas**, G. Račiukaitis, R. Mažeikienė, J. Barkauskas, I. Stankevičienė, J. Dakševič, Thermal conductivity of laser-treated graphene/graphite oxide coatings, International Conference on Carbon, Carbon 2011, Shanghai, China, July 24 - 29, 2011.
6. **R. Trusovas**, G. Račiukaitis, J. Barkauskas, R. Mažeikienė, Graphite oxide conversion to graphene by laser treatment, The 13th International Conference-School Advanced materials and technologies, Palanga, Lithuania, August 27-31, 2011 (poster).
7. **R. Trusovas**, G. Račiukaitis, J. Barkauskas, R. Mažeikienė, Graphite Oxide Reduction to Graphene Applying Ultrashort Laser Pulses, The 2nd International Graphene Conference GRAPHENE 2012, Brussels, Belgium, April 10-13, 2012 (poster).
8. **R. Trusovas**, K. Ratautas, G. Račiukaitis, J. Barkauskas, I. Stankevičienė, R. Mažeikienė, Formation of graphene domains in graphite oxide by picosecond laser treatment, 4rd international conference Radiation interaction with material and its use in technologies 2012, Kaunas, Lithuania, May 14 – 17, 2012 (poster).
9. **R. Trusovas**, K. Ratautas, G. Račiukaitis, J. Barkauskas, R. Mažeikienė, Reduction of the graphite oxide to graphene using ultrashort laser pulses, Summer School of Ultrafast Laser Science and Applications (SSCS), Menorca, Spain, June 10-15, 2012 (oral).
10. **R. Trusovas**, K. Ratautas, G. Račiukaitis, J. Barkauskas, R. Mažeikienė, Producing of graphene using graphite oxide reduction by laser irradiation, International summer school - Trends and new developments in Laser Technology, Dresden, Germany, August 27-31, 2012 (oral).
11. **R. Trusovas**, K. Ratautas, G. Račiukaitis, J. Barkauskas, R. Mažeikienė, Fabrication of graphene channels in graphite oxide by applying picosecond lasers, International Conference on Advanced Laser Technologies, Thun, Switzerland, September 2 – 6, 2012 (oral).
12. **R. Pauliukaite**, R. Celiešiūtė, **R. Trusovas**, Ž. Ruželė, G. Račiukaitis,, Nanostructure formation and enhance of electrical capacitance of electrode modified with graphene oxide employing laser technology, ElecNano2013, Bordo, France, May 15-17, 2013.

13. **R. Trusovas**, P. Gečys, G. Račiukaitis, R. Celiešiūtė, R. Pauliukaite, Modification of graphene containing film using laser treatment, International Symposium: Fundamentals of Laser Assisted Micro- & Nanotechnologies (FLAMN-13), Sankt Petersburg, Russia, June 24-28, 2013 (poster).
14. **R. Trusovas**, G. Račiukaitis, R. Celiešiūtė, R. Pauliukaitė, Picosecond-laser treatment of graphene films used in electro-chemical sensors, The 14th International Symposium on Laser Precision Microfabrication (LAMP2013), Niigata, Japan, July 23-26, 2013 (oral).
15. R. Pauliukaitė, R. Celiešiūtė, **R. Trusovas**, G. Račiukaitis, Ž. Ruželė, Electrochemical behaviour of laser-treated graphene-oxide-chitosan film modified ITO electrode, 11-oji Lietuvos Chemikų Tarptautinė Konferencija, 11th International Conference Of Lithuania's Chemists, Vilnius, September 27 2013.
16. **R. Trusovas**, R. Celiešiūtė, R. Pauliukaite, G. Račiukaitis, Modification of Graphene-Chitosan Composite Film Using Picosecond Laser Treatment, XX-th Lithuania- Belarus seminar Lasers and Optical Nonlinearity, Vilnius, Lithuania, November 21–22, 2013 (poster).
17. Ž. Ruželė, R. Celiešiūtė, **R. Trusovas**, G. Niaura, G. Račiukaitis, R. Valiokas, R. Pauliukaite, Laser Fabrication and Hydrogel Modification on Nanocrystalline Graphene Patterns, NanoBio Europe 2014, Munster, Germany, June 2-4, 2014 (poster).
18. **R. Trusovas**, A. Radzevič, R. Celiešiūtė, R. Pauliukaite, G. Račiukaitis, Influence of the picosecond laser irradiation on the electrochemical and spectroscopic properties of graphene-chitosan composite film, International Conference on Advanced Laser Technologies, Cassis, France, October 6-10, 2014 (oral).

1.5 AUTORIAUS IR BENDRAAUTORIŲ INDĖLIS

Autoriaus asmeninis indėlis

Autoriaus indėlių sudarė:

- Eksperimentinio stendo konstravimas ir eksperimentų su lazerinę spinduliuote atlikimas.
- Gautų rezultatų analizė panaudojant optinį mikroskopą, skenuojantį elektroninį mikroskopą ir Ramano spektroskopiją.

- Rezultatų viešinimas moksliniuose straipsniuose ir konferencijose.

Bendra autorių indėlis

- GO bandiniai buvo paruošti prof. Jurgio Barkausko grupėje Anglinių medžiagų laboratorijoje, Chemijos fakultete, Vilniaus universitete.
- Temperatūriniai modeliavimai buvo atkikti Karolio Ratauto Lazerinio mikroapdirbimo laboratorijoje, Lazerinių technologijų skyriuje, Fizinių ir technologijos mokslų centre.
- GO/chitozano kompozitai buvo paruošti Raimondos Celiešiūtės ir Anetos Radzevič, dr. Rasos Pauliukaitės vadovaujamoje Funkcinių nanomedžiagų laboratorijoje, Nanoinžinerijos skyriuje, Fizinių ir technologijos mokslų centre.
- Ramano matavimai ir analizė buvo atlikta habil. dr. Gedimino Niauros ir dr. Reginos Mažeikienės, Spektroelektrochemijos laboratorijoje, Organinės chemijos skyriuje, Fizinių ir technologijos mokslų centre.

1.6 DISERTACIJOS SANDARA

Daktaro disertacija, kurios apimtis 120 puslapių, 11 lentelių, 70 paveikslų, 124 literatūros šaltiniai, parašyta anglų kalba. Disertaciją sudaro 6 skyriai, padėka, sutrumpinimų, išvadų ir literatūros sąrašai. Kiekvieno skyriaus pradedant nuo 4 pabaigoje pateikiamos iš gautų rezultatų išplaukiančios išvados.

Pirmą skyrių sudaro įvadinė dalis, kurioje išdėstyta su darbe nagrinėjama problema susijusi problematika, darbo tikslai, uždaviniai, mokslinis naujumas, ginamieji teiginiai, disertanto mokslinių darbų sąrašas, autoriaus ir bendra autorių indėlis.

Antras skyrius yra skirtas literatūros apžvalgai. Aprašomas grafenas ir jo fizikinės savybės. Apžvelgiamos grafeno taikymo sritys ir jo gamybos metodai. Aptariami esami lazeriniai grafeno gamybos ir modifikavimo metodai.

Trečiame skyriuje aprašomi eksperimentuose naudoti bandiniai ir jų gamybos metodikos. Aprašoma eksperimentinė lazerinio apdirbimo schema ir eksperimentų parametrai.

Ketvirtame skyriuje pateikiami grafito oksido redukcijos lazerio spinduliuote rezultatai. Pateikiama lazeriu paveiktų bandinių Ramano spektrų analizė. Pateikiami bandinių elektrinės varžos matavimų ir šiluminio laidumo modeliavimo rezultatai.

Penktame skyriuje pateikiami grafito oksido su Kongo raudonojo dažikliu redukcijos lazerio spinduliuote rezultatai. Aptariama redukcijos rezultatų priklausomybė nuo lazerio spinduliuotės parametrų. Pateikiami temperatūros dinamikos GO dangoje po pikosekundinio impulso poveikio modeliavimų rezultatai.

Šeštame skyriuje pateikiami grafeno/chitozano kompozitinės dangos modifikavimo pikosekundinio lazerio spinduliuote rezultatai. Analizuojama kompozitinių dangų morfologija ir Ramano spektrai po lazerio poveikio. Aptariami grafeno/chitozano elektrinės talpos matavimų rezultatai.

2 LITERATŪROS APŽVALGA

2.1 GRAFENO TAIKYMO SRITYS

Dėl savo mechaninių savybių grafenas yra patraukli medžiaga lanksčios elektronikos gamybai [6]. Neįprastos šios medžiagos elektroninės savybės atveria galimybes grafeno elektronikos taikymuose. Prie dabartinių grafeno technologijų $\sim 20000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ yra lengvai pasiekiamas krūvininkų judris, kas yra eile daugiau negu šiuolaikiniuose silicio tranzistoriuose ir ši vertė auga, gerėjant grafeno bandinių kokybei. Būdamas dvimačiu kristalu, grafenas turi savybių, kurios yra labai jautrios aplinkai. Dėl šių priežasčių, ši medžiaga tinkama įvairiems jutikliams – magnetinio lauko, DNR, greičio ir įtempių matavimams. Didelis paviršiaus plotas, cheminis grynumas ir funkcionalizavimo galimybė daro grafeną tinkamu biologiniams taikymams. Dėl ypatingo plonumo, laidumo ir atsparumo, grafenas yra tinkamas naudoti biomolekulių vaizdinimui elektroninėje pralaidumo mikroskopijoje [2].

2.2 GRAFENO CHARAKTERIZAVIMAS RAMANO SPEKTROSKOPIJA

Ramano spektroskopija yra laikoma vienu patikimiausiu ir nedestruktyviu grafeno analizės metodu. Anglies alotropinės medžiagos pasižymi bendrais spektrų bruožais $1000\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ ruože. G juostos padėtis $\sim 1560 \text{ cm}^{-1}$, šios juostos prigimtis – sp^2 hibridizuotų anglies atomų virpesiai grafeno plokštumoje. D juosta $\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ vadinama defektų juosta, taip pat atitinka sp^2 hibridizuotų anglies atomų kvėpuojamuosius valentinius virpesius žiedo plokštumoje. D juosta išryškėja, esant struktūriniams defektams arba matuojant arti grafeno plokštumos kraštų. 2D virštonis ties 2700 cm^{-1} būdingas grafeno spektrui. Pagal būdingus šios juostos formas ir dažnio pakitimus galima nustatyti grafeno sluoksnių skaičių.

Juostų intensyvumo santykis I_D/I_G yra plačiai naudojamas defektų kiekybei grafitinėse medžiagose apibūdinti. Grafeno sluoksnių kiekis, taip pat gali būti nustatomas iš I_{2D}/I_G santykio [14].

3 TYRIMO METODAI

3.1 BANDINIAI NAUDOTI GRAFITO OKSIDO REDUKCIJOS EKSPERIMENTUOSE

Grafito oksido (GO) bandiniai buvo susintetinti Anglinių medžiagų laboratorijoje, Vilniaus universitete, naudojant standartinį Hummers-Offeman ir modifikuotus sintezės protokolus. Taikant naujus, laboratorijoje išvystytus, gamybos metodus ant polimerinių membranų buvo suformuotos skirtingo storio (20-1200 nm) GO dangos. Į kai kurių dangų sudėtį įėjo organiniai reagentai su tam tikromis funkcinėmis grupėmis, kurios turėtų sujungti izoliuotus GO lakštus.

3.2 BANDINIAI NAUDOTI GRAFENO-CHIITAZANO LAZERINIO APDIRBIMO EKSPERIMENTUOSE

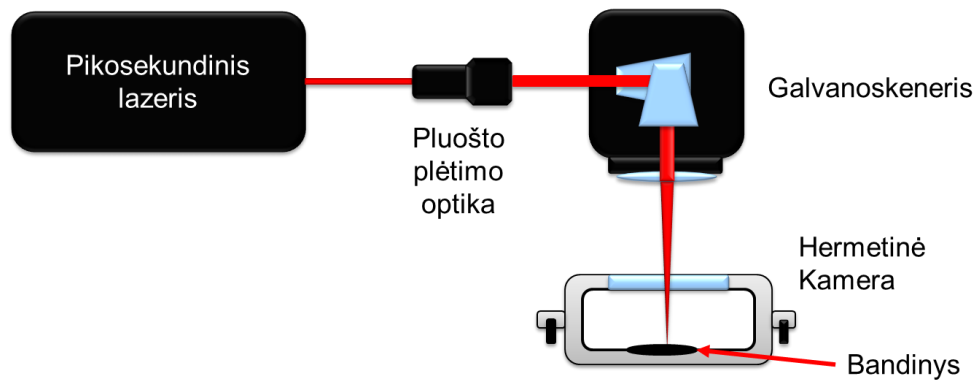
Grafeno/chitozano kompozitinės dangos buvo pagamintos Funkcinių nanomedžiagų laboratorijoje, Nanoinžinerijos skyriuje, Fizinių ir technologijos mokslų centre. Skirtingų grafeno koncentracijų (1 lentelė) vandeninės chitozano suspensijos liejimo metodu buvo padengiamos ant 2 cm² ITO elektrodų ant stiklo pagrindo. Gautų dangų storis buvo ~ 1 μm.

1 lentelė, Grafeno/chitozano bandiniai ir grafeno koncentracijos juose

Bandinys	G1	G2	G3	G4
Koncentracija	10 pg/ml	10 μg/ml	1 mg/ml	3 mg/ml

3.3 EKSPERIMENTO STENDAS

Grafito oksido redukcijos eksperimentai buvo atlikti, taikant lokalizuotą lazerinį modifikavimą. Eksperimentų metu buvo naudojamas pikosekundinis lazeris (Atlantic, 10 ps, 100 kHz, Ekspla). Eksperimentinį stendą su pikosekundiniu lazeriu sudarė: lazeris, elektrooptinė sklendė, netiesinis kristalas bangos ilgio konversijai, pluošto plėstuvas ir galvanometriniai skeneriai su fokusuojančiais 80 mm židinio nuotolio objektyvais 1064 nm ir 532 nm bangos ilgiams (1 pav.).



1 pav. Eksperimento schema lazerinio grafito oksido plėvelių apdirbimui

Grafito oksido kompozitinės plėvelės buvo apdirbamos, naudojant pikosekundinį lazerį. Eksperimentų metu vidutinę lazerio galia buvo keičiama nuo 7 mW iki 50 mW, kas atitiko 0,07-0,5 μJ impulso energijas. Sufokusuoto pluošto diametras ant GO paviršiaus buvo 20 μm , tuo tarpu lazerio energijos tankis sufokusuoto pluošto centre buvo atitinkamai nuo 0,048 J/cm^2 iki 0,32 J/cm^2 . Skenavimo greitis buvo keičiamas nuo 5 mm/s iki 100 mm/s. Bandinys būdavo talpinamas į hermetišką kamerą. Lazerinio apdirbimo eksperimentai buvo atliekami azoto ir argono atmosferose.

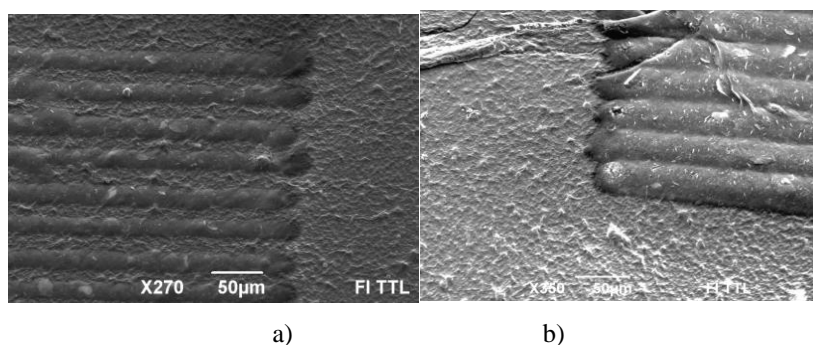
Grafeno/chitozano lazerinio apdirbimo eksperimentai buvo atliekami su tuo pačiu lazeriu. Skenavimo greitis buvo keičiamas nuo 50 iki 300 mm/s, vidutinė lazerio galia nuo 50 iki 200 mW. Eksperimentai buvo atliekami ore. Abiem atvejais ant bandinių buvo formuojamos struktūros-linijų masyvai, tarpai tarp linijų atitiko sufokusuoto pluošto diametrą – 20 μm . Bandant tolydųjį apdirbimą, tarpai tarp linijų ir skenavimo greičiai buvo atitinkamai parenkami, kad abejomis kryptimis impulsų persiklojimas būtų toks pats.

4 GRAFITO OKSIDO REDUKCIJA NAUDOJANT PIKOSEKUNDINIO LAZERIO SPINDULIUOTE

Eksperimentų tikslas buvo struktūrizuoti grafito oksido plėvelę, lokaliai formuojant grafeno kanalus lazerio spinduliuote. Buvo ištirta aplinkos atmosferos dujų įtaka redukcijos procesui. Lazerinis apdirbimas sukėlė GO plėvelės morfologijos pokyčių. Po lazerinio apšvitinimo bandiniai pirmiausiai buvo tiriami optiniu mikroskopu (Olympus

BX51TF). Nuodugnesni lazerio poveikio tyrimai buvo atliekami skenuojančiu elektronų mikroskopu ir Ramano spektroskopu.

Naudojant 100 mW ir didesnę 1064 nm spinduliuotės vidutinę galią, pasireiškė GO dangos degimas. Naudojant mažesnę nei 10 mW galią, dangose nebuvo jokių vizualių pokyčių. Skenuojantis elektroninis mikroskopas buvo naudojamas tiksliai GO plėvelių paviršiaus pokyčių įvertinimui 2 pav.

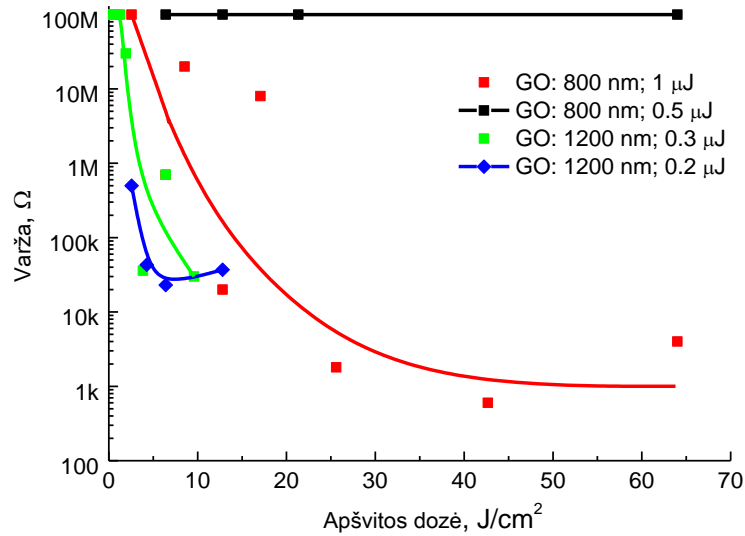


2 pav. Lazeriu modifikuotų GO dangų SEM nuotraukos. Proceso parametrai: lazeris Atlantic, bangos ilgis 1064 nm, apšvitos dozė 6.37 J/cm^2 (lazerio vidutinė galia 10 mW, skenavimo greitis 10 mm/s -a) lazerio vidutinė galia 30 mW, skenavimo greitis 30 mm/s -b) oro aplinka, su Kongo raudonojo dažais 0.001 M, 10 ml; plėvelės storis 1200 nm.

2 pav. pavaizduotos lazериu modifikuotos struktūros GO plėvelėje su Kongo raudonojo dažais. Po 10 mW lazerio spinduliuotės poveikio pastebimas paviršiaus šiurkštumo sumažėjimas. Didinant galią, pradeda reikštis dangos išsiputimas ir išsisluoksniavimas. Tolimesnis galios didinimas lėmė paviršiaus įtrūkimus skenuotų linijų centre net esant dideliems skenavimo greičiams. Kongo raudonojo dažų sudėtyje turinčios GO plėvelių paviršius buvo mažiau pažeistas po lazerinės apšvitos negu plėvelių su Šarminiu mėlynuoju dažikliu. To priežastimi galėjo būti Kongo raudonojo savybė sąveikauti su funkcinėmis grupėmis esančiomis ant GO nanolakštelių kraštų ir formuoti didesnių matmenų grafeno/GO lakštus.

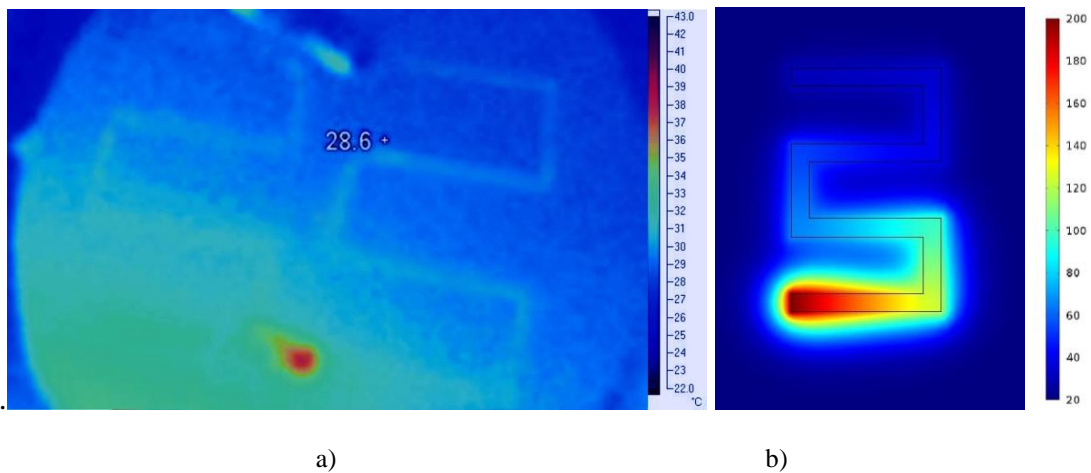
Grafito oksido ir grafeno elektrinės ir su jomis susijusios šiluminės savybės yra visiškai skirtingos. GO yra izoliatorius, kai tuo tarpu grafenas yra medžiaga, pasižyminti auštu elektriniu laidumu. Siekiant įvertinti GO virsmą į grafeną, lazerio paveiktose GO struktūrose buvo išmatuota elektrinė varža (3 pav.). Varža buvo matuojama testeriu tarp lazerio įrašytų 1 cm ilgio struktūrų kraštų. 1064 nm pikosekundinio lazerio spinduliuote paveiktų plotų varža sumažėjo 4-5 eilėmis, nuo šimtų megaomų iki vieno kiloomo tam tikrame lazerinio apdirbimo parametų ruože. Staigus varžos mažėjimas buvo pastebėtas, esant mažoms apšvitos dozėms. Varžos vertės pasiekė minimumą ir didinant

spinduliuotės dozę vėl didėjo. 800 nm storio GO plėvelės varža nesikeitė nepriklausomai nuo dozės.



3 pav. GO dangų elektrinės varžos priklausomybė nuo spinduliuotės dozės. Bandiniai paveikti 1064 nm pikosekundinio lazerio spinduliuote oro atmosferoje.

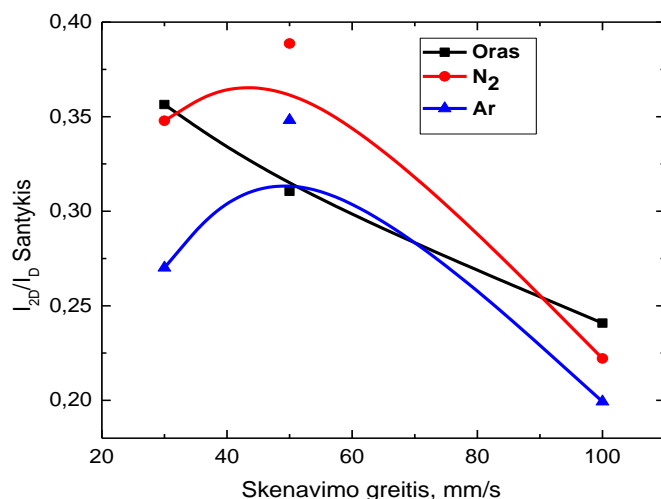
COMSOL programa buvo atliktas šilumos perdavimo modeliavimas grafeno kanalais. Lazериu buvo modifikuota grafito oksido danga, suformuojant 1,2 mm pločio ir 44 mm zigzago formos kanalus. Vienas kanalo galas buvo kaitinamas lituokliu, kitas sujungtas su masyviu vario radiatoriumi. Termovizine kamera Fluke buvo registruojamas temperatūrinis laukas bandinyje. Redukuoto GO kanalai aiškiai išsiskiria iš neredukuotos lazериu medžiagos fono, kas rodo didelį šiluminių savybių skirtumą tarp neredukuotų ir lazериu redukuotų GO dangos vietų (4 pav.).



4 pav. a) Termovizine kamera užfiksuotas temperatūros pasiskirstymas dviguboje zigzaginėje struktūroje, suformuotoje GO dangoje, lazerinės redukcijos metodu. b) COMSOL sumodeliuotas temperatūrinis laukas bandinyje su 1,2 mm pločio zigzaginiais kanalus

Buvo įvertinta, kokia temperatūra nusistovėtų šilumos šaltinyje (pvz. LED), prijungus jį tam tikro skerspjūvio laidininku su radiatoriumi. Tikslas yra įvertinti galimybes aušinti šviestuką (nuvesti nuo jo šilumą). Tarkime, LED išskiria 10 W šiluminės galios. Skaičiavimuose naudojame metalų su dideliu šiluminiu laidumu ir grafeno („gero“ ir redukuoto) parametrus. Puslaidininkinis šviestukas negali įkaisti virš 75°C. Šilumos laidininkas iš grafeno, kurio ilgis 10 mm, plotis 1 mm ir storis 1 μm (mūsų tirtos dangos storis), gali palaikyti šviestuko temperatūrą žemiau kritinės. Tuo tarpu, tokių pat matmenų metalo laidininkai nepajėgūs efektyviai nunešti šilumą. Problema, naudojant redukuoto grafeno dangas yra, kad šilumos laidininko savybės kol kas sunku kontroliuoti dideliems matmenims, tačiau jos gali būti pritaikytos lokaliai šiluminės energijos nuvedimui nedideliu atstumu, jeigu šilumos laidininko gabaritai yra labai riboti.

Lazeriu apšvitintos GO plėvelės buvo analizuojamos naudojant Ramano sklaidos spektroskopiją. Priklausomai nuo lazerinio apdirbimo parametrų, santykis I_D/I_G mažėjo, ir 2D-juosta, rodanti grafeno sluoksnių formavimąsi, atsirasdavo spektruose. Tačiau D-linija buvo stebima visose lazerio apšvitintų GO plėvelių Ramano spektruose. Šios spektrinės linijos buvimas rodo sluoksnių išsidėstymo pažeidimus ir gali būti paaiškintas deguonies buvimu aplinkoje eksperimentų metu. D-linijos intensyvumas buvo šiek tiek sumažintas. Taip pat buvo atlikti eksperimentai hermetiškoje kameroje, pripildytoje azoto arba argono dujų. Bandinių, kurie buvo apšvitinti su pikosekundinio lazeriu, azoto ar argono atmosferoje, I_D/I_G santykis buvo mažesnis nei apšvitintų atmosferos oro prie tų pačių lazerinio apdorojimo parametrų. Vaizdingesniai tinkamiausių lazerinio apdorojimo parametrų identifikavimui buvo apskaičiuotas I_{2D}/I_D santykis (5 pav.). Didžiausia šio santykio vertė reiškia geriausią GO redukcijos rezultatą. Pagal šį vertinimą geresnių rezultatų pasiekta argono ir azoto atmosferoje, kai švitinimo dozė buvo 6,37 J/cm².



5 pav. I_{2D}/I_D Ramano juostų intensyvumo santykių priklausomybė nuo skenavimo greičio, esant pastoviai vidutinei spinduliuotės 50 mW ($F=0.16 \text{ J/cm}^2$) oro, azoto ir argono atmosferose. Spinduliuotės bangos ilgis 1064 nm. Bandinys su Šarminio mėlynojo dažiklio priedu.

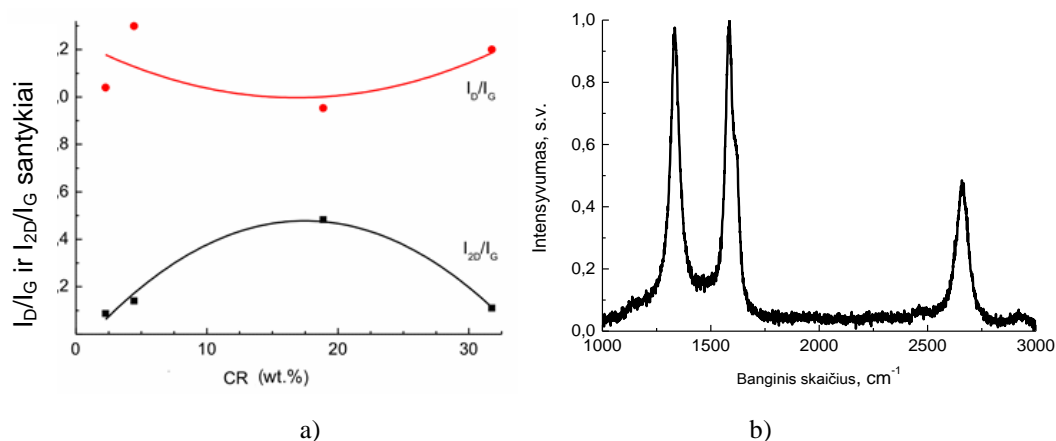
Išvados

- Pikosekundinio lazerio 1064 nm spinduliuote paveiktų 1200 nm storio GO plėvelių varža sumažėjo tam tikrame lazerinio apdirbimo parametų diapazone. Oro aplinkoje lazerio spinduliuote paveiktų GO plėvelių Ramano spektruose atsirado 2D spektrinė linija, parodanti grafeno fazės formavimąsi.
- Grafito oksido redukcija į grafeną lazerio spinduliuote leidžia formuoti šilumai laidžius kanalus, kurie pasak teorinio įvertinimo yra labiau efektyvus už metalines šilumos nunešimo sistemas trumpu atstumu (<10 mm).
- Geresnė GO redukcijos į grafeną kokybė, lyginant su oro aplinka, buvo pasiekta atliekant lazerinio apdirbimo eksperimentus azoto ir argono atmosferose, kadangi I_{2D}/I_G santykis lazeriu modifikuotų bandinių Ramano spektruose padidėjo iki 0,5.

5 GRAFITO OKSIDO/KONGO RAUDONOJO DAŽŲ NANOKOMPOZITINIŲ DANGŲ REDUKCIJA

Lazerinio GO redukavimo eksperimentai buvo atliekami su keliomis bandinių partijomis. Vieną jų sudarė skirtingos KR koncentracijos bandiniai ir kompleksinių tyrimų metu buvo nustatyta optimali Kongo raudonojo dažiklio koncentracija (19 %). Sisteminiai tyrimai buvo atliekami su bandinių serija, pagaminta identiškais sąlygomis, varijuojant proceso parametrus (lazerio vidutinę galią, skenavimo greitį).

Keičiant Kongo raudonojo dažiklio koncentraciją, lazerio redukcinis poveikis taip pat kito (6 pav.(a)). Optimali Kongo raudonojo dažiklio koncentracija yra lygi 19 %. Tuo atveju buvo stebimas grafeno lakštų apjungimas dažiklio molekulėmis į didesnius darinius.



6 pav. a) D, G ir 2D Ramano spektrinių linijų intensyvumo santykio priklausomybė nuo Kongo raudonojo dažų koncentracijos lazeriu modifikuotoje GO-KR nanokompozitinėje dangoje; b) Ramano spektras lazeriu redukuotos GO dangos su 19% KR koncentracija. Lazerinio apdirbimo parametrai: bangos ilgis 1064 nm; vidutinė lazerio galia 40 mW, skenavimo greitis 25 mm/s.

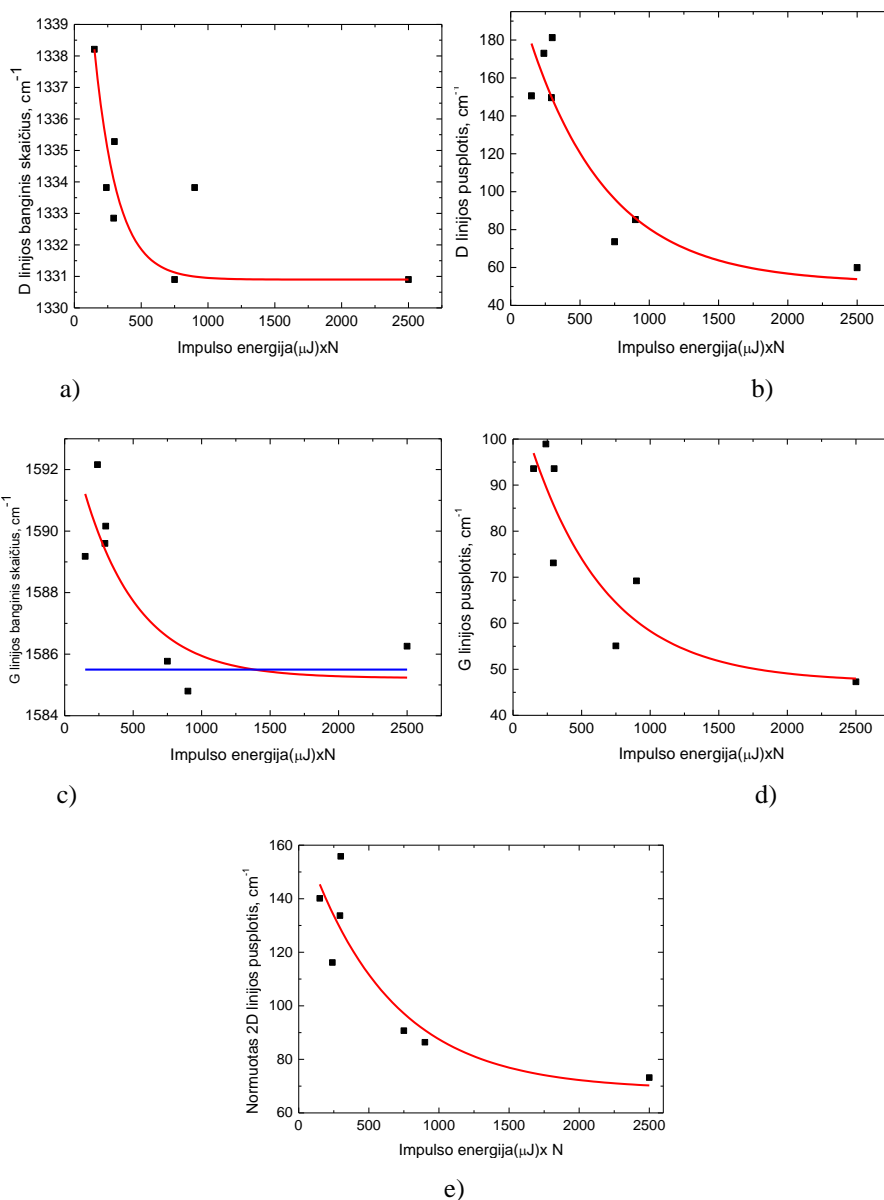
Kadangi Ramano spektruose I_{2D}/I_G santykis visais atvejais mažesnis nei 1 (6 pav.), todėl susidariusi struktūra yra daugiasluoksnė. Spektre aiškiai matosi su defektais siejamos D ir D' juostos. Taigi, spektriniai duomenys rodo, kad lazerinės spinduliuotės paveiktos dangos yra daugiasluoksnės ir defektuotos. Kuo mažesnis I_D/I_G ir didesnis I_{2D}/I_G parametrai, tuo dangos savybės artimesnės grafenui.

Tolimesni eksperimentai buvo atliekami su optimalios Kongo raudonojo dažų koncentracijos GO bandiniais. Buvo pastebėtas lazerinio apdirbimo parametrų ir Ramano spektrų linijų parametrų sąryšis. Redukcijos rezultato kokybė priklauso nuo dviejų parametrų: impulso energijos ir impulsų skaičiaus į ploto vienetą sandaugos. Abu šie parametrai aprašo temperatūrą apšviestoje zonoje ir laiko trukmę, nurodančią, kiek medžiaga buvo kaitinama.

Ramano spektrinių juostų priklausomybė nuo šios sandaugos pavaizduota 7 pav. Ji aproksimuota lygtimi:

$$y = y_0 + A \cdot \exp(R_0 \cdot x) \quad (1)$$

kur y_0 – specifinė galutinė D ir G juostų pozicija, prie kurios šių juostų pozicijos ir puspločių reikšmės eksponentiškai artėja link tam tikros vertės, didinat impulso energijos ir apšvitės dozės sandaugą.

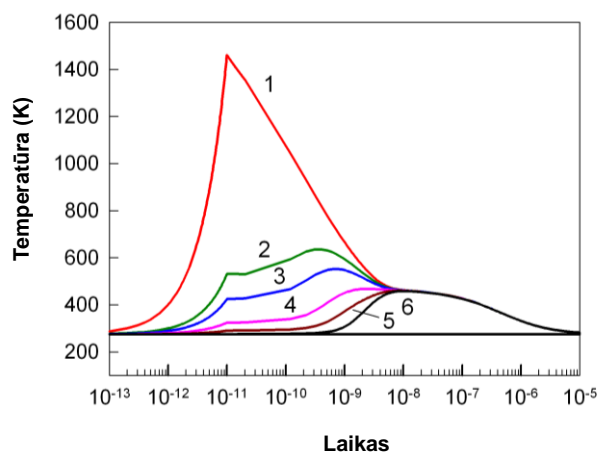


7 pav. D juostos pozicijos (a) ir pusplotio (b), ir G juostos pozicijos (c) ir pusplotio (d) bei 2D juostos pusplotio (e) priklausomybė nuo impulso energijos ir impulsų skaičiaus į ploto vienetą sandaugos.

Buvo pastebėta, kad G juostos pozicija, šiai sandaugai augant, artėja prie vieno sluoksnio grafenui būdingos G juostos vertės (7 pav.c mėlyna linija). D, G ir 2D juostų pusplotių mažėjimas taip pat atitinka grafeno sluoksnių mažėjimą (galimai dėl abliacijos proceso).

Temperatūros dinamikos po lazerio spinduliuotės modeliavimas atliktas, naudojant COMSOL Multiphysics programinę įrangą. Laikinis temperatūros pasiskirstymas GO plėvelėje buvo modeliuojamas, naudojant impulsinę 1064 nm bangos ilgio ir Gauso pluošto profilio lazerinę spinduliuotę (8 pav.). Vidutinė lazerio galia (impulso energija) ir impulsų persiklojimas (skenavimo greitis) buvo keičiami modeliavimų metu. GO

sugerties koeficientas 1064 nm bangų ilgio spinduliuotei $\alpha = 5,3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, o tai atitinka 189 nm skverbties gylį lazerio bangos ilgiui. Taigi, visa spinduliuotė tiesiškai buvo sugerta GO sluoksnyje. Laikiniai temperatūros pasiskirstymai buvo apskaičiuoti centriniame lazerio impulse taške įvairiuose gyliuose. Temperatūros lygiai per visą grafeno lakštų gylį parodyti 8 pav..



8 pav. Laikinis temperatūros pasiskirstymas po pikosekundinio lazerio impulso skirtinguose GO plėvelės gyliuose: 0.5 μJ (50 mW). 1 – GO paviršius, 2 – 300 nm po paviršiumi, 3 – 500 nm po paviršiumi, 4 – 700 nm po paviršiumi, 5 – 900 nm po paviršiumi, 6 – GO ir PC pagrindo riba (1200 nm).

Šiluminio modeliavimo rezultatai parodė, kad GO paviršius buvo kaitinamas virš 1000°C keletą nanosekundžių, kai impulso energija viršijo 0,3 μJ (30 mW). Kaitinimas buvo būtinas efektyviai terminei GO redukcijai. Kadangi apšvitinimas buvo atliktas 100 kHz impulsų pasikartojimo dažniu, laiko intervalas tarp dviejų impulsų buvo ilgesnis nei grafeno temperatūros nusistovėjimo per gylį trukmė. Todėl GO aušinimo laikas buvo trumpesnis nei intervalas tarp impulsų. Taigi galime daryti išvadą, kad tarp lazerio impulsų šilumos akumuliacija nevyko. Vandens molekulių išgaravimas GO terminės redukcijos metu vyksta, esant 200°C temperatūrai [15], karboksilo grupės šalinamos kai temperatūra yra ~ 200-600 °C, likusių karboksilo ir hidroksilo grupių šalinamos ties ~ 800°C, likusių hidroksilo grupių, dalies epoksido grupių ir aromatinių C=C jungčių šalinimas vyksta ties ~ 1000 °C [16], kuri atitinka 50 mW švitinimo galią.

Išvados

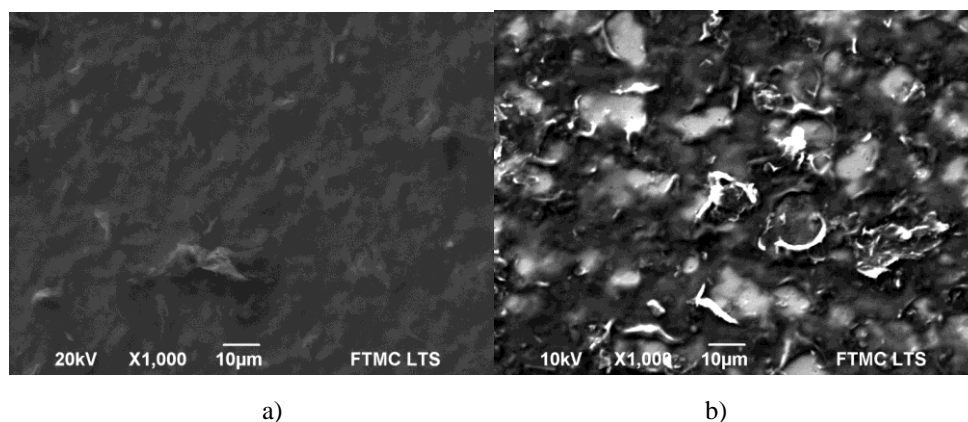
- GO-KR sluoksnio redukcijos lazerio spinduliuote kokybė stipriai priklauso nuo Kongo raudonojo dažiklio koncentracijos kompozitinėje plėvelėje.
- GO plėvelių apšvitinimas 1064 nm pikosekundinio lazerio spinduliuote sukėlė ryškių medžiagos savybių pokyčių GO dangoje. G, D ir 2D spektrinių linijų

puspločių sumažėjimas buvo užfiksuotas, augant lazerio impulso energijos ir impulsų skaičiui į ploto vienetą sandaugai, reikšdamas netvarkos mažėjimą lazeriu paveiktoje plėvelėje ir grafeno sluoksnių skaičiaus mažėjimą lazerio spinduliuotės poveikio metu.

- Geriausi GO redukcijos į grafeną pikosekundiniu lazeriu rezultatai buvo pasiekti, naudojant 50 mW vidutinę lazerio galią (energijos tankis $0,16 \text{ J/cm}^2$, apšvitos dozė $10,6 \text{ J/cm}^2$). Temperatūros dinamikos analizė parodė lokali temperatūros padidėjimą iki 1400 K 1064 nm (50 mW) spinduliuotės paveiktam GO paviršiui, ir iki 600 K GO sluoksniui 300 nm po paviršiumi. Toks šiluminis poveikis yra pakankamas GO redukcijai į grafeną.

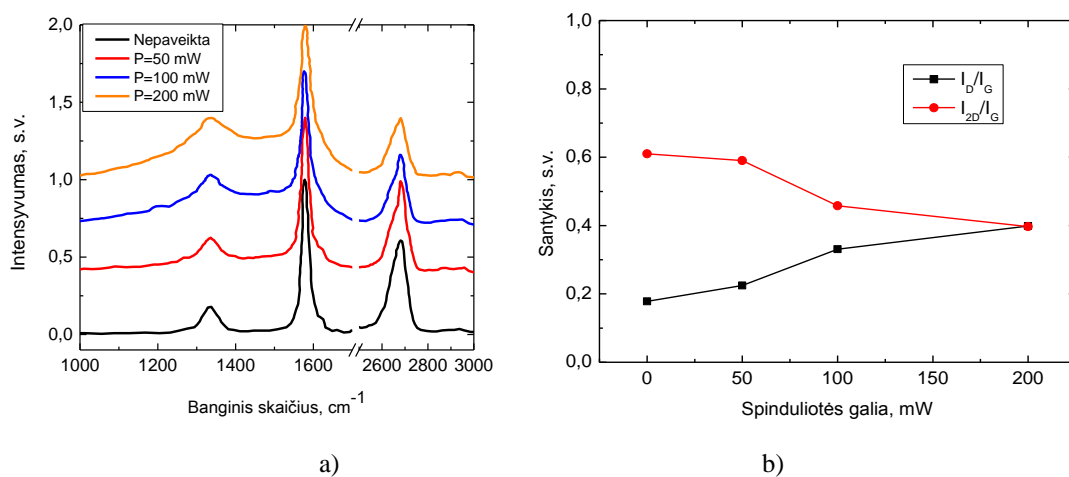
6 GRAFENO/CHITAZANO KOMPOZITINŲ DANGŲ MODIFIKAVIMAS PIKOSEKUNDINIO LAZERIO SPINDULIUOTE

Lazerio nepaveikta plėvelė buvo nelygaus paviršiaus, tam įtakos turėjo grafeno koncentracija plėvelėje (9 pav.). Plėvelės paviršiaus šiurkštumas didėjo, augant grafeno koncentracijai. Lazerinė spinduliuotė sukėlė tam tikrus plėvelės paviršiaus morfologijos pakitimus. Chitozanas buvo išgarinamas lazerio spinduliuotės ir grafeno lakštai buvo labiau atidengiami, didėjant pikosekundinio lazerio spinduliuotės vidutinei galiai. Kuo daugiau grafeno lakštų kraštų buvo atidengiami, tuo labiau augo D-juostos intensyvumas Ramano spektruose po lazerinio apdirbimo. Be to, pagal Ramano spektrus, daugiau krašto defektų atsirado po lazerio poveikio, kas gerai atitinka SEM morfologijos vaizdus.



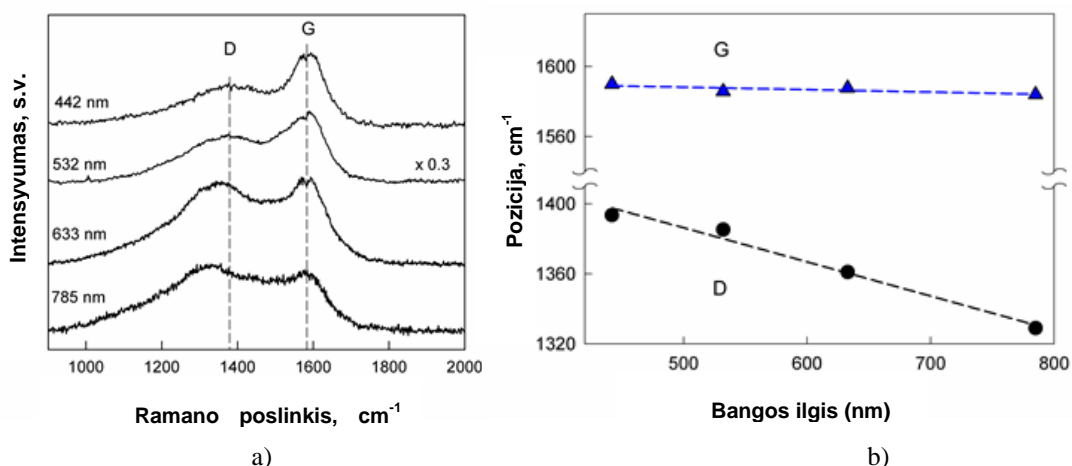
9 pav. Nepaveikto – a) ir 0,5 μJ . (spinduliuotės dozė $3,34 \text{ J/cm}^2$) paveikto b) G4-Chit/ITO bandinio SEM nuotraukos.

Ramano spektrai atskleidė D ir G spektrinių linijų platėjimą esant didelėms lazerio galioms. Nustatyti D ir G juostų pusplotiai (FWHM) buvo 306-364 ir 116-153 cm^{-1} . G modos pusplotis yra laikomas jungties-kampo netvarkos matu sp^2 hibridzuotuose anglies struktūrose. Toks spektrinių juostų pobūdis liudija lazeriu sukeltą didelės netvarkos anglies klasterių formavimąsi. G4-Chit/ITO bandinyje (10 pav.), paveiktame santykinai maža lazerio galia (50 mW), Ramano spektras parodė vienos plačios juostos formavimąsi (FWHM = 430 cm^{-1}), kurio centras yra ties 1487 cm^{-1} . Tokia spektro forma gali būti paaiškinama G linijos poslinkiu mažesnių banginių skaičių link.



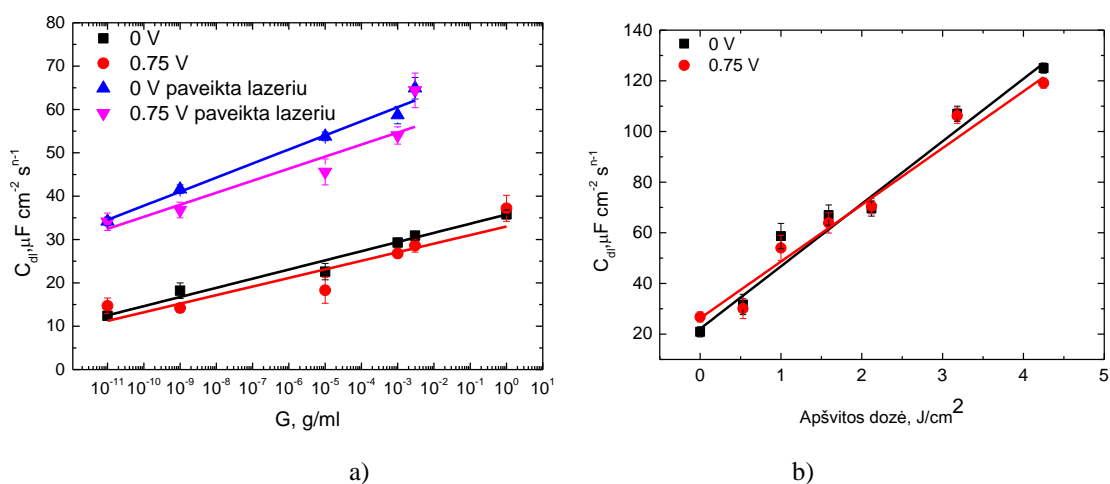
10 pav. G4-Chit/ITO bandinio Ramano spektrai paveikus skirtingos galios spinduliuote – a) ir I_D/I_G and I_{2D}/I_G santykių priklausomybė nuo vidutinės lazerio galios – b).

Daugiabangė Ramano spektroskopija suteikia galimybę įvertinti anglinių medžiagų netvarkos laipsnį, analizuojant G juostos dispersiją. Tik labai netvarkingose anglinėse medžiagose pasireiškia G juostos dispersija, kuri yra proporcinga netvarkos laipsniui. Pavyzdžiui, tokia dispersija stebima kristaliniame grafite, nanokristaliniame grafite arba stikliškoje anglyje. 11 pav. palyginti Ramano spektrai, išmatuoti 900-2000 cm^{-1} spektro dalyje, naudojant keturis žadinimo spinduliuotės bangos ilgius. Didėjant žadinančios spinduliuotės bangos ilgiui, stebimas D juostos pozicijos poslinkis į trumpesnių banginių skaičių pusę, kai tuo tarpu, nėra jokio G juostos poslinkio. Kiekybinė smailės padėties analizė parodė D smailės dispersiją $\sim 53 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$. Ši vertė yra labai panaši į dispersijos ($51 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$) stebėtos defektuoto grafito, gauto apšvitinant 2 MeV energijos protonais, esant $1 \cdot 10^{18}$ jonai/ cm^2 spinduliuotės tankiui [17]. G smailės dispersijos nebuvimas G3-Chit/ITO ir G4-Chit / ITO bandiniuose ardo, kad 200 mW pikosekundinio lazerio spinduliuotė formuoja netvarkingą nanokristalinį grafitą, bet ne amorfinę anglį.



11 pav. Skirtuminiai G3-Chit/ITO bandinio Ramano spektrai matuoti su 442 nm (2.81 eV), 532 nm (2.33 eV) 633 nm (1.96 eV), ir 785 nm (1.58 eV) (a) ir G ir D juostų smailės padėties priklausomybė nuo žadinimo spinduliuotės bangos ilgio (b) Bandinys paveiktas 200 mW spinduliuote (1064 nm).

Išmatavus grafeno/chitozano dangų elektrocheminio impedanso spektrus, buvo įvertinta elektrodų dvigubojų elektrinio sluoksnio talpa. Modifikavus elektrodą lazerine spinduliuote, jo dvigubojų elektrinio sluoksnio talpa C_{dl} padidėjo. Didėjant grafeno koncentracijai, didėjo ir kontaktų talpa, ji taip pat ženkliai išaugo po lazerio poveikio 12 pav. Talpos priklausomybė nuo pikosekundinio lazerio spinduliuotės galios, esant pastoviai koncentracijai, buvo artima tiesinei. Šie rezultatai leidžia teigti, kad lazerio poveikis pagerina G-Chit modifikuoto elektrodo elektrochemines savybes dėl krašto defektų sukūrimo ir nanokristalinių struktūrų formavimo iš grafeno.



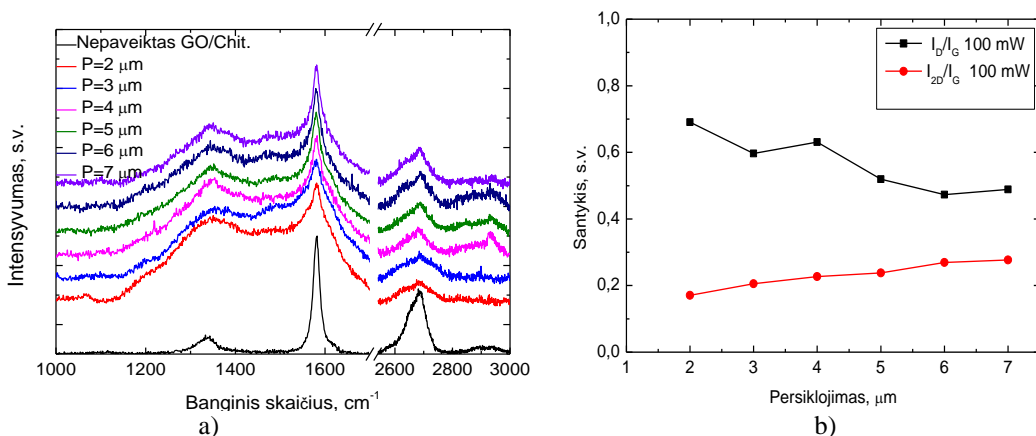
12 pav. Iš EIS duomenų paskaičiuota talpos priklausomybė nuo grafeno koncentracijos -a), ir priklausomybė nuo lazerinės spinduliuotės apšvitos dozės -b) b) paveiksle pavaizduoti 1mg/ml suspensijos duomenys.

Atliekant lazerinio apdirbimo eksperimentus su tolygiu persiklojimu skenavimo ir statmena skenavimui kryptimi, nepastebėta jokių reikšmingų morfologijos pokyčių, kai

apšvitai naudota lazerio galia, mažesnė negu 50 mW. Naudojant 300 mW ir didesnę galią, vyko plėvelės abliacija.

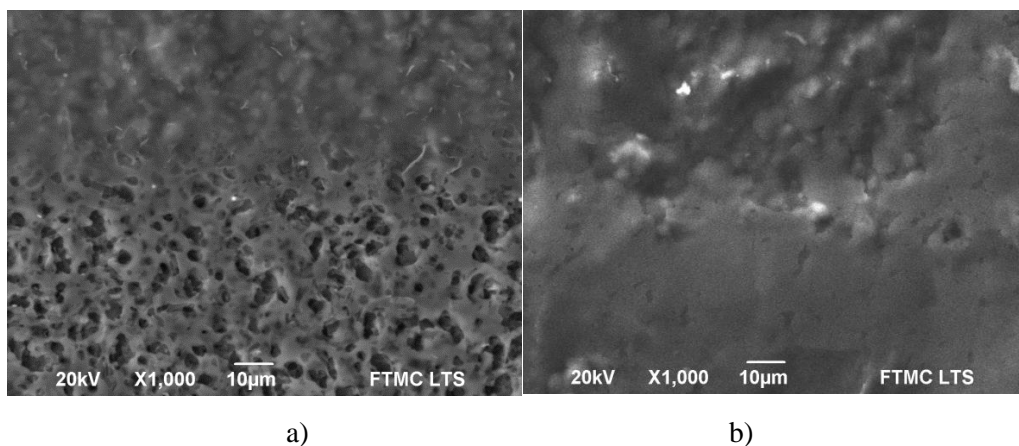
Esant 100 mW švitinimo galiai, buvo pastebėti reikšmingi pokyčiai Ramano spektruose, naudojant 1064 nm spinduliuotę (14 pav.) Ramano spektruose pradėjo reikštis linijos, būdingos amorfinei angliai.

Po lazerinio poveikio buvo pastebėtas D ir G juostų puspločių didėjimas, taip pat 2D juostos intensyvumo sumažėjimas. I_D/I_G ir I_{2D}/I_G santykis buvo įvertintas grafeno/chitozano defektams po lazerio poveikio įvertinti (13 pav.). 2D juostos intensyvumas, atitinkantis grafeną, palaipsniui augo, mažėjant impulsų persiklojimui, kai, tuo tarpu, D juostos intensyvumas - mažėjo. Taigi defektiškumo lygis gali būti tolygiai valdomas pikosekundine 100 mW 1064 nm bangos ilgio pikosekundinio lazerio spinduliuote.



13 pav. Ramano spektrų priklausomybė nuo persiklojimo parametro – a) I_D/I_G ir I_{2D}/I_G santykių priklausomybė nuo persiklojimo parametro naudojant 100 mW galios 1064 nm pikosekundinio lazerio spinduliuotę.

Lazerio paveiktų grafeno/chitozano dangų morfologija skyrėsi, priklausomai nuo lazerio spinduliuotės bangos ilgio. Naudojant 100 mW spinduliuotės galią ir 2 μm persiklojimą, pastebėtas aktytų struktūrų formavimasis. (14 pav.). Po 532 nm spinduliuotės poveikio porų tankis yra daug didesnis nei po 1064 nm. Perėjimas tarp lazerio paveiktos ir nepaveiktos zonos buvo staigesnis po 523 nm spinduliuotės poveikio (14 pav.). 1064 nm spinduliuote apdorotos zonos paviršius lygesnis negu lazeriu nepaveiktos, nepaisant aktytų struktūrų formavimosi.



14 pav. Ribos tarp lazeriu paveiktos ir nepaveiktos grafeno-chitozano plėvelės SEM nuotraukos. Lazerio parametrai: galia 100 mW, p-2 µm, 532 nm – a), 1064 nm b).

Išvados

- Ramano spektroskopija parodė, kad lazerinė spinduliuotė gali sukapti grafeno lakštus grafeno-chitozano kompozite į smulkesnes dalis, sukeldama daugiau krašto defektų ir, esant didesnei grafeno koncentracijai, ryškesnis ir lazerinės spinduliuotės poveikis. Didelį lazerinės spinduliuotės doze lėmė nanokristalinio grafeno formavimąsi ir grafeno/chitozano sluoksnio plonėjimą.
- Pikosekundinio lazerio spinduliuotė sukėlė elektrodo talpos padidėjimą dėl grafeno nanokristalų formavimosi. Elektrocheminiai lazeriu paveiktų G-chit/ITO bandinių tyrimai parodė, kad tokie kompozitiniai elektrodai yra tinkami naudojimui kaip jutiklio pagrindas.
- Tolygus lazerinis apdirbimas leido laipsniškai kontroliuoti defektų kiekį grafeno/chitozano plėvelėje prie mažesnių lazerinės spinduliuotės vidutinių galių.

IŠVADŲ SĄRAŠAS

- Pikosekundinio lazerio 1064 nm spinduliuote paveiktų 1200 nm storio GO plėvelių varža sumažėjo tam tikrame lazerinio apdirbimo parametų diapazone. Oro aplinkoje lazerio spinduliuote paveiktų GO plėvelių Ramano spektruose atsirado 2D spektrinė linija, parodanti grafeno fazės formavimąsi.
- Grafito oksido redukcija į grafeną lazerio spinduliuote leidžia formuoti šilumai laidžius kanalus, kurie pasak teorinio įvertinimo yra labiau efektyvus už metalines šilumos nunešimo sistemas trumpu atstumu (<10 mm).

- Geresnė GO redukcijos į grafeną kokybė, lyginant su oro aplinka, buvo pasiekta atliekant lazerinio apdirbimo eksperimentus azoto ir argono atmosferose., kadangi I_{2D}/I_D santykis lazeriu modifikuotų bandinių Ramano spektruose padidėjo iki 0,5.
- GO-CR sluoksnio redukcijos lazerio spinduliuote kokybė stipriai priklauso nuo Kongo raudonojo dažiklio koncentracijos kompozitinėje plėvelėje.
- GO plėvelių apšvitinimas 1064 nm pikosekundinio lazerio spinduliuote sukėlė ryškių medžiagos savybių pokyčių GO dangoje. G, D ir 2D spektrinių linijų puspločių sumažėjimas buvo užfiksuotas augant lazerio impulso energijos ir impulsų skaičiaus į ploto vienetą sandaugai), reikšdamas netvarkos mažėjimą lazeriu paveiktoje plėvelėje ir grafeno sluoksnių skaičiaus mažėjimą lazerio spinduliuotės poveikio metu.
- Geriausi GO redukcijos į grafeną pikosekundiniu lazeriu rezultatai buvo pasiekti, naudojant 50 mW vidutinę lazerio galią (energijos tankis 0.16 J/cm^2 , apšvitos doze 10.6 J/cm^2). Temperatūros dinamikos analizė parodė lokali temperatūros padidėjimą iki 1400 K 1064 nm (50 mW) spinduliuotės paveiktam GO paviršiumi, ir iki 600 K GO sluoksniui 300 nm po paviršiumi. Toks šiluminis poveikis yra pakankamas GO redukcijai į grafeną.
- Ramano spektroskopija parodė, kad lazerinė spinduliuotė gali sukapti grafeno lakštus grafeno-chitozano kompozite į smulkesnes dalis, sukeldama daugiau krašto defektų ir kad esant didesnei grafeno koncentracijai, ryškesnis ir lazerinės spinduliuotės poveikis. Didelį lazerinės spinduliuotės doze lėmė nanokristalinio grafeno formavimąsi ir grafeno/chitozano sluoksnio plonėjimą.
- Pikosekundinio lazerio spinduliuotė sukėlė elektrodo talpos padidėjimą dėl grafeno nanokristalų formavimosi. Elektrocheminiai lazeriu paveiktų G-chit/ITO bandinių tyrimai parodė, kad tokie kompozitiniai elektrodai yra tinkami naudojimui kaip jutiklio pagrindas.
- Tolygus lazerinis apdirbimas leido laipsniškai kontroliuoti defektų kiekį grafeno/chitozano plėvelėje prie mažesnių lazerinės spinduliuotės vidutinių galių.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- [1] Novoselov K. S., A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva & A. A. Firsov. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* 306 (2004) 666-9
- [2] Castro Neto A. H., F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov & A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics* 81 (2009) 109-62
- [3] Pop E., V. Varshney & A. K. Roy. Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications. *MRS Bulletin* 37 (2012) 1273-81
- [4] Falkovsky L. A. Optical properties of graphene. *JPCS* 129 (2008) 012004
- [5] Lee C., X. Wei, J. W. Kysar & J. Hone. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* 321 (2008) 385-8
- [6] Kim K. S., Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi & B. H. Hong. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature* 457 (2009) 706-10
- [7] Nayak T. R., H. Andersen, V. S. Makam, C. Khaw, S. Bae, X. Xu, P.-L. R. Ee, J.-H. Ahn, B. H. Hong, G. Pastorin & B. Özyilmaz. Graphene for Controlled and Accelerated Osteogenic Differentiation of Human Mesenchymal Stem Cells. *ACS Nano* 5 (2011) 4670-8
- [8] Reina A., X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus & J. Kong. Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Lett.* 9 (2008) 30-5
- [9] Pei S.H.-M. Cheng. The reduction of graphene oxide. *Carbon* 50 (2012) 3210-28
- [10] El-Kady M. F., V. Strong, S. Dubin & R. B. Kaner. Laser Scribing of High-Performance and Flexible Graphene-Based Electrochemical Capacitors. *Science* 335 (2012) 1326-30
- [11] Strong V., S. Dubin, M. F. El-Kady, A. Lech, Y. Wang, B. H. Weiller & R. B. Kaner. Patterning and Electronic Tuning of Laser Scribed Graphene for Flexible All-Carbon Devices. *ACS Nano* 6 (2012) 1395-403
- [12] Bae S., H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Ozyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong & S. Iijima. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat Nano* 5 (2010) 574-8
- [13] Berger C., Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First & W. A. de Heer. Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics. *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 19912-6
- [14] Graf D., F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold & L. Wirtz. Raman imaging of graphene. *Solid State Commun.* 143 (2007) 44-6
- [15] Wei Z., D. Wang, S. Kim, S.-Y. Kim, Y. Hu, M. K. Yakes, A. R. Laracuate, Z. Dai, S. R. Marder, C. Berger, W. P. King, W. A. de Heer, P. E. Sheehan & E. Riedo. Nanoscale Tunable Reduction of Graphene Oxide for Graphene Electronics. *Science* 328 (2010) 1373-6
- [16] Dubin S., S. Gilje, K. Wang, V. C. Tung, K. Cha, A. S. Hall, J. Farrar, R. Varshneya, Y. Yang & R. B. Kaner. A One-Step, Solvothermal Reduction Method for Producing Reduced Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. *ACS Nano* 4 (2010) 3845-52
- [17] Mathew S., T. K. Chan, D. Zhan, K. Gopinadhan, A. Roy Barman, M. B. H. Breese, S. Dhar, Z. X. Shen, T. Venkatesan & J. T. L. Thong. Mega-electron-volt proton irradiation on supported and suspended graphene: A Raman spectroscopic layer dependent study. *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 084309

SANTRAUKA ANGLŲ KALBA (SUMMARY)

In this thesis research results on application of laser irradiation for forming and modification of graphene layers are presented.

Graphite oxide (GO) films on polycarbonate substrate were prepared using Hummers-Offeman method. Composition of films differed by thickness, additives and their concentration. Picosecond laser irradiation was applied to form heat conductive graphene channels. Laser power, beam scanning speed and atmosphere gases were varied during the experiments.

Raman spectroscopy was applied for graphene identification. Spectroscopy measurements showed that reduction level of GO to graphene depends on various factors: applied optical power, scanning speed, concentration of GO additives (Congo red) and ambient atmosphere.

Forming of heat conductive channels was also confirmed by drop of resistance in treated films and thermo-vision measurements. Temperature dynamics of GO film after picosecond laser pulse was modeled. The results of modelling together with Raman spectroscopy measurements confirmed that optimal laser power for GO reduction is 50 mW at 100 kHz pulse repetition rate.

Graphene/chitosan composite film on ITO contact was modified with picosecond laser irradiation. Raman spectroscopy showed, that laser treatment increase the disorder in composite film. EIS spectra measurements confirmed that rise of capacitance occurs in samples after laser treatment. The capacitance of modified electrodes is proportional to average power of applied laser irradiation.

TRUMPOS ŽINIOS APIE DISERTANTĄ

Vardas: Romualdas
Pavardė: Trusovas
Gimimo data: 1984-07-07
Gimimo vieta: Vilnius, Lietuva
El. paštas: romualdast@ar.fi.lt
Telefono Nr.: +370 672 49107

Išsilavinimas:

1991-2003	Vilniaus A. Vienuolio gimnazija
2003-2007	Elektronikos inžinerijos bakalauro diplomas, Vilniaus universitetas
2007-2009	Elektronikos inžinerijos magistro diplomas, Vilniaus universitetas
2010-2014	Doktorantūros studijos, Vilniaus universitetas ir Fizinių ir technologijos mokslų centras