



Politechnika Wroclawska

WYDZIAŁ CHEMICZNY

rozprawa doktorska

Opracowanie technologii pokrywania ścieżek i drutów
miedzianych warstwami grafenowymi do zastosowań
w elektronice

mgr inż. Krzysztof Lis

Promotorzy:

Prof. dr hab. inż. Grażyna Gryglewicz

Katedra Inżynierii Procesowej i Materiałów Polimerowych i Węglowych

Dr hab. inż. Alicja Bachmatiuk

Sieć Badawcza Łukasiewicz – PORT Polski Ośrodek Rozwoju Technologii

Wrocław 2023



Praca doktorska zrealizowana w Sieci Badawczej Łukasiewicz – PORT Polskim Ośrodku Rozwoju Technologii w ramach drugiej edycji programu „Doktoraty wdrożeniowe”.



Część pracy została wykonana w ramach projektu POIR.04.01.02-00-0103/17, „Wytwarzanie warstw grafenowych na przewodach miedzianych do zastosowań w elektronice”, finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

Spis treści

I.	Wstęp.....	6
	Część literaturowa	7
1.1.	Techniki otrzymywania materiałów grafenowych.....	11
1.1.1.	Metody otrzymywania grafenu powierzchniowego	13
1.1.2.	Metody otrzymywania grafenu płatkowego	17
1.2.	Metody pokrywania powierzchni miedzi grafenem	24
1.2.1.	Systemy do chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD)	25
1.2.2.	Optymalizacja procesów CVD	30
1.2.3.	Powlekanie grafenem	38
1.3.	Metody przenoszenia grafenu na podłoża	39
1.3.1.	Mokre metody przenoszenia grafenu	40
1.3.2.	Metody przenoszenia grafenu na sucho	42
II.	Cel i zakres pracy.....	43
2.1.	Cel	43
2.2.	Zakres pracy	43
III.	Metodyka badań.....	44
	Część eksperymentalna	47
IV.	Część eksperymentalna	48
4.1.	Budowa systemów CVD	48
4.1.1.	Budowa i modyfikacja systemu CVD do ciągłej syntezy grafenu	49
4.1.2.	System do okresowej syntezy CVD	55
4.2.	Opracowanie metod przygotowania podłoży miedzianych	57
4.3.	Opracowanie metod oceny jakości grafenu	60
4.4.	Optymalizacja procesów CVD	66
4.4.1.	Optymalizacja ciągłych procesów powlekania drutów miedzianych grafenem	66
4.4.2.	Optymalizacja okresowych procesów syntezy grafenu.....	75
4.5.	Ocena jakości uzyskanych powłok grafenowych na drutach miedzianych	81
4.6.	Opracowane możliwości zastosowań grafenu uzyskanego w systemie do okresowej syntezy CVD.....	95
V.	Wnioski	99
VI.	Spis literatury	100
VII.	Spis rysunków	115

VIII.	Spis tabel.....	118
IX.	Streszczenie	119
X.	Abstract.....	121
XI.	Dorobek naukowy.....	123

I. Wstęp

Badania nad nanomateriałami węglowymi dynamicznie rozwijają się od lat 80. XX wieku, kiedy to odkryto fuleren C₆₀. Kolejnym kluczowym materiałem odkrywanym w następnych dekadach były nanorurki węglowe w latach 90. oraz grafen, którego odkrycie w 2004 roku wzbudziło ogromne zainteresowanie ze strony środowiska badawczego i przemysłu.

Grafen jako nanomateriał dwuwymiarowy z gęsto upakowaną płaską siecią krystaliczną posiada wiele niespotykanych właściwości, takich jak: wysokie przewodnictwo termiczne i elektryczne, ruchliwość elektronów powyżej 15000 cm²/Vs oraz wytrzymałość mechaniczną z modułem Younga na poziomie 1TPa. Grafen stanowi również barierę dla gazów oraz jest hydrofobowy, co wpływa na jego duży potencjał w zabezpieczaniu materiałów przed korozją.

Jednym z kluczowych wyzwań w komercyjnym zastosowaniu grafenu jest opracowanie metody syntezy, która pozwala na łatwe wytwarzanie tego materiału o wysokiej jakości na dużą skalę oraz opracowanie metody bezpośredniej syntezy grafenu lub przenoszenia grafenu na docelowe podłoża, zachowując przy tym jego właściwości. Jest to szczególnie istotne, ponieważ wraz ze zmniejszaniem się rozmiarów układów w elektronice pojawiają się problemy z wykorzystaniem standardowych rozwiązań technologicznych, dotyczących stosowania odpowiedniej grubości linii przewodzących. Przewody w mikroukładach muszą być bardzo cienkie i przesyłać wysokie natężenia prądu, co może stwarzać problemy z ciągłością linii. Obecnie przewody miedziane w zastosowaniach elektronicznych są używane ze względu na ich lepszą przewodność niż w przypadku aluminium oraz niższą cenę niż w przypadku srebra czy złota. Jednak przewody miedziane, w przeciwieństwie do srebra i złota, są obarczone dużą podatnością na korozję oraz szybszym występowaniem zjawiska migracji elektronowej.

Celem prac przeprowadzonych w ramach przygotowania rozprawy doktorskiej było opracowanie i konstrukcja dwóch systemów umożliwiających syntezę grafenu za pomocą chemicznego osadzania z fazy gazowej, które pozwoliły na uzyskanie grafenu o wysokiej jakości na drutach, foliach i ścieżkach miedzianych. W trakcie budowy systemów przeprowadzono serię procesów CVD w celu określenia optymalnych warunków syntezy grafenu oraz granicznych parametrów dających możliwość uzyskania powłok grafenowych w różnych warunkach temperatury i składu mieszaniny reakcyjnej.

Część literaturowa

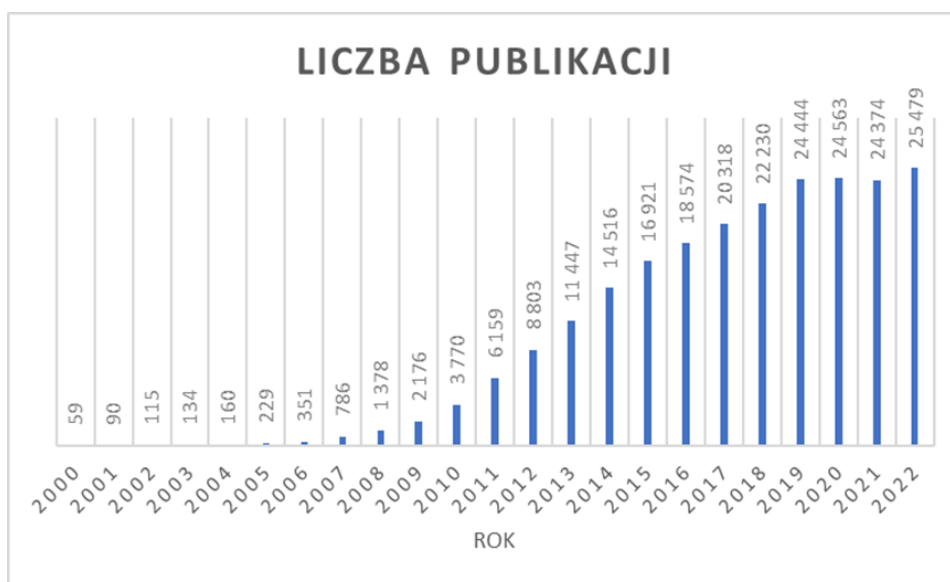
Grafen w nauce i przemyśle – ogólny zarys

Historia badań dotyczących grafenu i ich publikowanych wyników sięga ubiegłego wieku; w zależności od określenia precyzyjności pojęcia „grafen”, można cofnąć się nawet do pierwszej połowy XX w., kiedy to w 1947 roku opisano grafit pod kątem pasmowej teorii przewodnictwa elektrycznego [1]. Kolejne szeroko cytowane badania opublikowano w latach siedemdziesiątych XX w., w których początkowo opisano straty energii elektronów w cienkiej warstwie grafitu [2], a następnie pojawiła się publikacja dotycząca kondensacji pojedynczej warstwy węgla na kryształach niklu [3]. Jednak dopiero w początkach obecnego wieku rozpoczął się dynamiczny rozwój badań nad grafenem, a szczególnie przełomowy charakter nosi publikacja opisująca efekt pola elektrycznego grafenu o grubości kilku warstw atomowych (FLG – Few Layers Graphene) [4], której dwóch autorów – Andre Geim i Konstantin Novoselov – otrzymało w 2010 roku nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki „za przełomowe eksperymenty dotyczące dwuwymiarowego materiału grafenu” [5].

W najprostszy sposób grafen można opisać jako nanomateriał dwuwymiarowy (2D), w którym atomy węgla o hybrydyzacji sp^2 tworzą gęsto upakowaną płaską (o grubości jednego atomu) sieć krystaliczną, której wygląd przypomina „plaster miodu”. Grafen stanowi też pojedyncze warstwy atomów węgla w odmianie alotropowej węgla – graficie. Jednak dopiero mechaniczna eksfoliacja pojedynczych warstw grafenu uwidacznia jego niespotykane właściwości, którym zawdzięcza on swoją sławę [6, 7]. Do najważniejszych unikatowych cech grafenu możemy zaliczyć: wysokie przewodnictwo termiczne ($\sim 5000 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) [8] i elektryczne ($\sim 10^7\text{--}10^8 \text{ S/m}$) [9] przy ruchliwości elektronów powyżej $15000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [6] i prędkości elektronów wynoszącej 10^6 m/s [10, 11] oraz wytrzymałość mechaniczną z modułem Younga na poziomie 1 TPa [7, 12].

Wczesne opisy unikalnych właściwości grafenu (najcieńszy, najlżejszy, najmocniejszy, najlepiej przewodzący elektryczność i ciepło itd.) dały początek temu, co można opisać jako klasyczny „Cykl szumu” (and. Hype Cycle) Gartnera [13]. Zauroczenie właściwościami grafenu szybko wykroczyło poza świat nauki i dało początek szerokim spekulacjom medialnym, opartym na niezwykłych, chociażby mechanicznych cechach grafenu, czego przykładem były koncepcje wind orbitalnych [14]. Podczas gdy superlatywy powszechnie używane w mediach do opisywania grafenu są prawdziwe na poziomie atomowym (jako czysta, wolna od defektów, pojedyncza płaszczyzna atomów węgla w hybrydyzacji sp^2), w świecie makro grafen zachowuje się inaczej, a utrzymanie jego idealnych właściwości jest znacznie utrudnione.

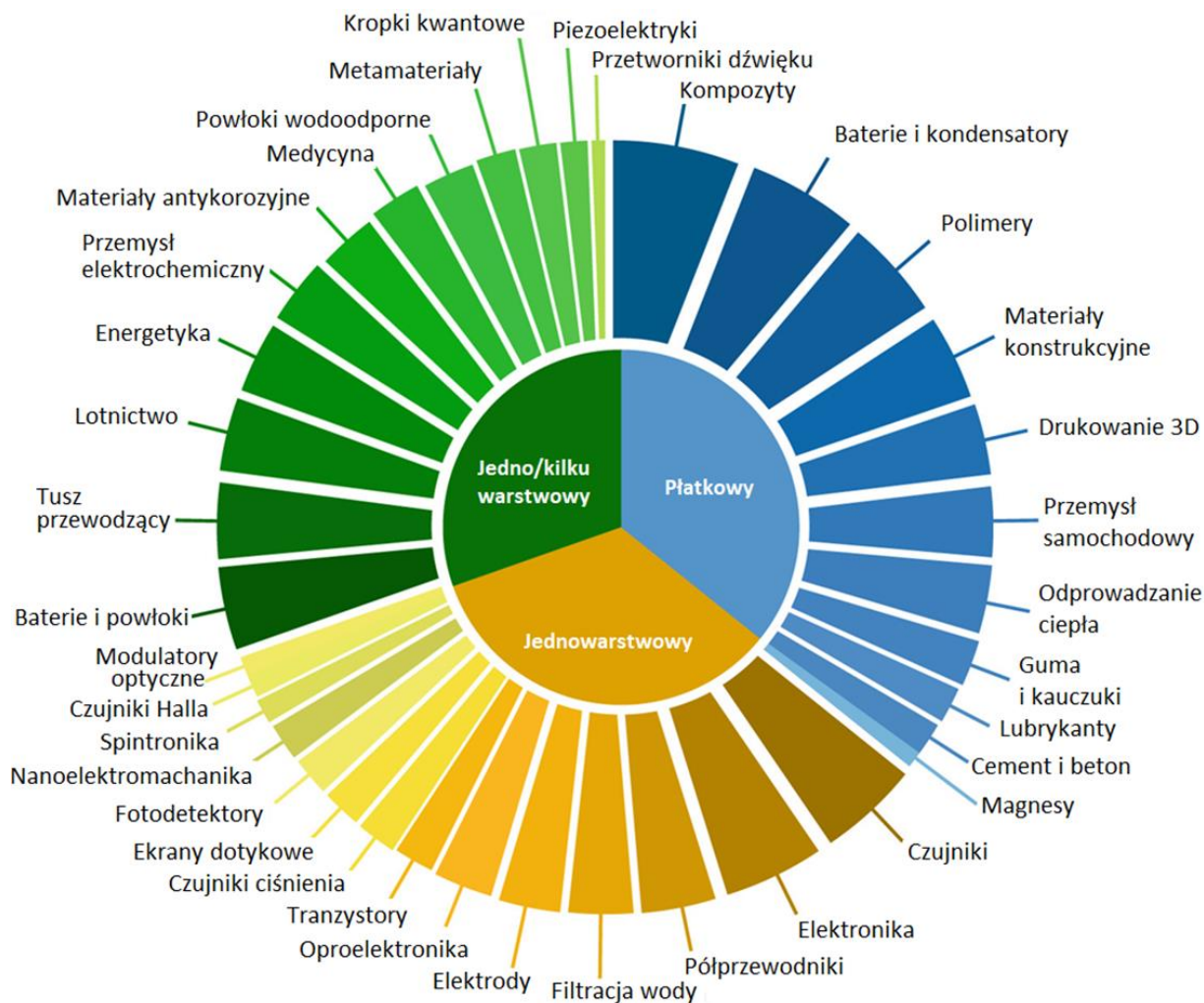
Rozbieżność ta przyczyniła się do powstania zbyt optymistycznych (lub po prostu błędnych) obietnic medialnych, które spowodowały bardzo dynamiczny rozwój badań nad grafenem [13]. Od ponad dekady większość badań i prac dotyczących tego nanomateriału była prowadzona w laboratoriach uniwersyteckich oraz w ramach wielu rządowych programów inwestycyjnych, a ich ostatecznym celem było opracowanie zastosowań komercyjnych. Powstały rozbudowane „mapy drogowe” [15–17], które próbują zarówno przewidzieć, jak i wpłynąć na kierunek rozwoju komercyjnego tego imponującego nowego materiału. Obiecujące właściwości grafenu, wraz ze znacznym nakładem rządowych i przemysłowych środków finansowych, umożliwiły wyjątkowe zintensyfikowanie pracy badawczej, której wzrost zilustrowany na podstawie liczby publikacji przedstawiono poniżej (Rys. 1).



Rys. 1. Ilość publikacji zawierających słowo grafen w abstrakcie, tytule lub słowach kluczowych. Dane zebrane dn. 22.01.2023 r. z bazy danych SCOPUS.

Olbrzymi nakład pracy naukowej, w szczególności od 2004 roku, przyczynił się również do opracowania wielu zastosowań przemysłowych grafenu. Z perspektywy materiałów komercyjnych i przemysłowych, w istocie mówimy o rodzinie materiałów grafenowych, która rozciąga się od jednowarstwowego lub „czystego” grafenu do wielowarstwowych nanopłytek grafenu (GNPs – graphene nanoplates). Rodzina ta obejmuje tlenki grafenu (GO) i zredukowane tlenki grafenu (rGO), a także materiały grafenowe w postaci materiału jednowarstwowego na podłożu lub tlenku grafenu sfunkcjonalizowanego pyrydyną-N-butyloaminą (PNB/GO) w postaci proszku, pasty lub roztworu. Na dzisiejszym globalnym rynku komercyjnym wszystkie te formy materiałów są oferowane jako „grafen” [13]. Poglądowe

zestawienie kierunków zastosowań grafenu, w tym potencjalnych, z podziałem na grafen jedno- i wielowarstwowy oraz płatkowy przedstawia poniższy wykres (Rys. 2).



Rys. 2. Zastosowania materiałów grafenowych według rodzaju. Względna ilość jednowarstwowego, jedno-/wielowarstwowego i płatkowego grafenu w różnych zastosowaniach. Na podstawie danych the Graphene Council [13].

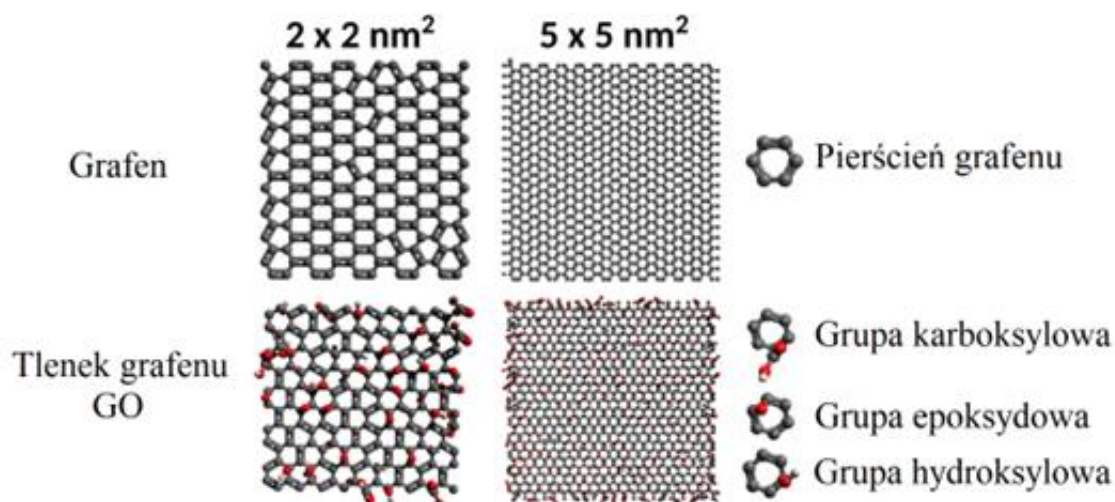
Na polskim rynku działają obecnie dwie firmy zajmujące się produkcją bądź wdrożeniami produktów grafenowych w przemyśle: Advanced Graphene Products S.A., produkująca grafen HSMG® (syntezowany za pomocą CVD na stopionej miedzi) i płatkowy oraz firma NanoSphere, wytwarzająca farby z dodatkiem grafenu, przede wszystkim dla zastosowań w branży motoryzacyjnej. Jako przykłady firm oferujących produkty związane z grafenem, w ujęciu globalnym w podziale na regiony, wymienić można [18–21]:

- Europa: Applied Graphene Materials, BGT Materials Ltd, Graphene Nanochem, Haydale Graphene Industries i Graphenea.

- Chiny: Ningbo MORSH, Qingdao Haoxin New Energy Technology, Dongguan SuperC Technology, Deyang Carbonene Technology, Tech. Inc. Ltd, Wuxi Graphene Films Co. Ltd, Chongqing Graphene Technology Co. Ltd i Changzhou 2D Carbon.
- USA: Graphene Laboratories Inc., Graphene One LLC, 1st Graphene, Global Graphene Group i Graphene 3D Lab Inc.

1.1. Techniki otrzymywania materiałów grafenowych

Szeroką rodzinę materiałów grafenowych możemy podzielić zarówno ze względu na metody ich produkcji, jak i właściwości uzyskanych materiałów. Najważniejszy podział uwzględnia właściwości materiałów; według tego kryterium wyróżniamy dwie główne grupy: grafen i tlenek grafenu (GO). Grafen rozumiany jest jako czysta struktura „plastra miodu”, składająca się z atomów węgla, zaś w strukturze tlenku grafenu występują tlenowe grupy funkcyjne [10]. Ze względu na swój charakter grafen jest hydrofobowy, co ogranicza jego zastosowania w dziedzinach wymagających środowiska wodnego (np. w medycynie). Wspomniana trudność została pokonana przez funkcjonalizację powierzchni grafenu grupami tlenowymi, jak to ma miejsce w przypadku tlenku grafenu (GO) (Rys. 3). GO jest hydrofilowy. Obecność grup funkcyjnych przyczynia się do redukcji właściwości mechanicznych i elektrycznych, ze względu na dużą ilość atomów węgla o hybrydyzacji sp^3 , co przekłada się na mniejszą ilość dostępnych wolnych elektronów. Dodatkowo, pojawiają się znaczne ilości defektów w płaszczyźnie grafenowej z powodu utleniania materiału. W celu odzyskania właściwości grafenu, GO poddaje się redukcji prowadzącej do eliminacji znacznej części połączeń tlenowych i zwiększenia liczby atomów węgla o hybrydyzacji sp^2 . Otrzymany produkt nazywany jest zredukowanym tlenkiem grafenu (RGO). RGO to materiał grafenowy posiadający znacznie lepsze właściwości elektroniczne i mechaniczne niż GO, ale nie dorównuje czystemu grafenowi.



Rys. 3. Poglądowe przedstawienie warstwy grafenu (na górze) i tlenku grafenu (na dole) [22].

Istnieje wiele różnych metod produkcji nanomateriałów węglowych, w tym także grafenu, które można podzielić na dwie grupy tzw. *top-down* i *bottom-up*. Metody *top-down* polegają na rozdzielaniu istniejących układów. Produkt powstaje w wyniku rozdrabniania lub rozwarstwiania/złuszczenia dużej ilości materiału. Dla grafenu będzie to oznaczać izolowanie pojedynczych heksagonalnych warstw z grafitu [7, 23]. Metody *bottom-up* polegają na reakcji chemicznej pojedynczych cząsteczek czy atomów, będących blokami budulcowymi do tworzenia kowalencyjnie połączonych heksagonalnych sieci atomów węgla. Do tych metod możemy zaliczyć cztery główne techniki: wzrost epitaksjalny, chemiczne osadzanie z fazy gazowej, metody laserowe oraz syntezę grafenu z zastosowaniem wyładowań elektrycznych. Podejście *top-down* odnosi się do metod, w przypadku których produkt jest otrzymywany przez rozdrabnianie i złuszczenie dużej ilości grafitu. Dla grafenu będzie to oznaczać izolowanie pojedynczych warstw atomowych z grafitu [7, 23].

W niniejszej rozprawie doktorskiej opisano metody pokrywania powierzchni metalicznych za pomocą grafenu powierzchniowego syntezowanego bezpośrednio na podłożach (najczęściej na powierzchni metali przejściowych) [24, 25] oraz metody z uwzględnieniem otrzymywania grafenu płatkowego [10, 26, 27].

1.1.1. Metody otrzymywania grafenu powierzchniowego

Metoda CVD

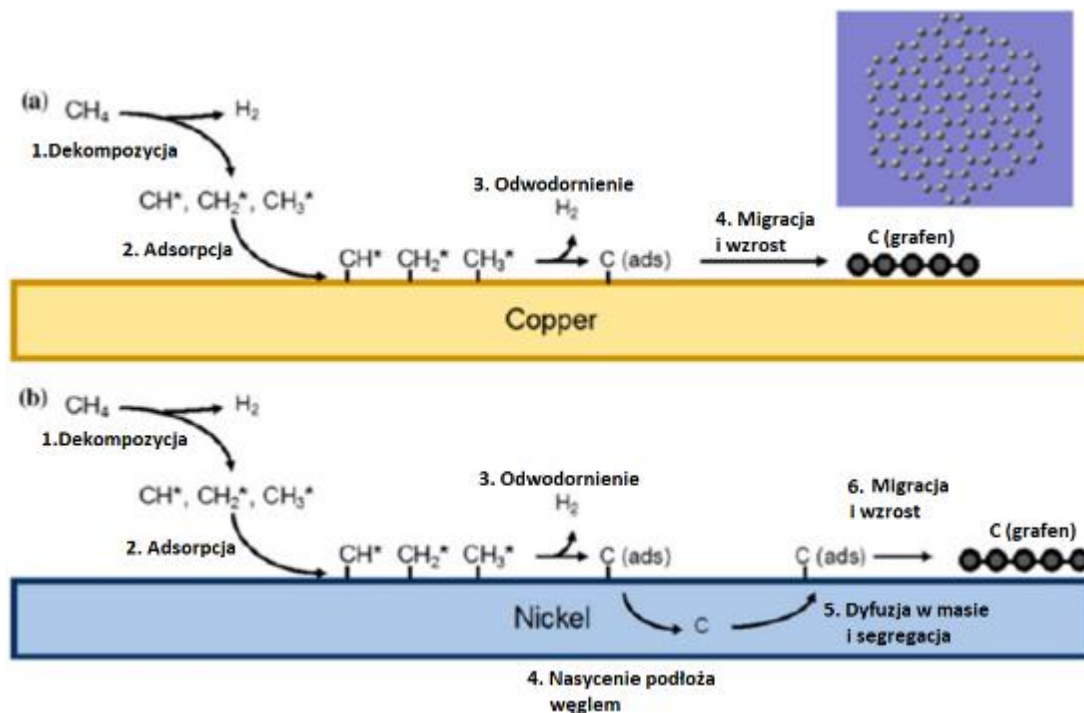
Chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD – *chemical vapor deposition*) to technika polegająca na osadzaniu warstwy węgla na podłożu w wyniku reakcji chemicznej określonego prekursora węgla z tym podłożem. W najprostszym ujęciu do syntezy grafenu potrzebne jest źródło węgla (np. metan), gaz nośny (np. argon) oraz metaliczne podłoże (najczęściej miedź), umieszczone w strefie grzejnej pieca. Prekursor węgla w strumieniu gazu nośnego trafia do strefy grzejnej, ulega rozkładowi, a powstający węgiel w podłożu dyfunduje tworząc grafen na jego powierzchni. W tym miejscu należy zaznaczyć bardzo częste stosowanie wodoru w mieszance z gazem nośnym jako aktywatora reakcji.

Rodzaje układów CVD do syntezy grafenu zostały opisane w dalszych częściach rozprawy doktorskiej (Rozdział 2.2.), natomiast w tej części omówiono stosowane podłoża i źródła węgla.

Idea wykorzystania CVD do syntezy grafenu ma swoje początki w podobnym procesie stosowanym wcześniej do syntezy nanorurek węglowych na podłożach niklowych. Nikiel w tej syntezie pełni rolę katalizatora rozkładu prekursora węgla. W 2006 r. w pierwszej opisanej syntezie grafenu metodą CVD wykorzystano kamforę jako źródło węgla i podłoże niklowe [28]. Otrzymany materiał grafenowy składał się z około 35 warstw o małej powierzchni. Po tym sukcesie nastąpił dynamiczny wzrost badań nad syntezą grafenu metodą CVD. Kolejnym istotnym osiągnięciem było zastosowanie metanu jako prekursora węgla i obróbki termicznej podłoża w atmosferze wodoru przed syntezą, co zaowocowało powstaniem kilkuwarstwowego grafenu o małej ilości defektów [29].

Następnym znacznym postępowaniem było wykorzystanie miedzi jako podłoża w syntezie grafenu i synteza wielkopowierzchniowej powłoki z wysokiej jakości jednorodnego grafenu na foliach miedzianych. Wykazano, że wzrost grafenu na miedzi może być procesem samoograniczającym i katalizowanym powierzchniowo w odróżnieniu od procesu nasycenia metalu węglem i późniejszego wzrostu obserwowanego dla niklu (Rys. 4). Jako prawdopodobną przyczynę podano niską rozpuszczalność węgla w miedzi, co przekłada się na słabe nasycenie węglem, skutkujące pokryciem powierzchni grafenem o małej liczbie warstw [30]. W toku dalszych badań stwierdzono, że grafen powstaje na miedzi poprzez mechanizm adsorpcji powierzchniowej, co oznacza, że po całkowitym pokryciu powierzchni

nanostrukturą grafenu wzrost kończy się z powodu braku dostępu do aktywnych katalitycznie miejsc niezbędnych do dalszego rozkładu metanu [31]. Wykazano zatem, że rozpuszczalność węgla w podłożu determinuje mechanizm syntezy grafenu, co zainspirowało rozwój badań nad innymi metalami o podobnej charakterystyce.



Rys. 4. Porównanie procesów wzrostu grafenu między podłożami (a) Cu i (b) Ni. Dyfuzja powierzchniowa zachodzi na podłożu miedzianym, podczas gdy dyfuzja w niklu i częściowo migracja zachodzi wewnątrz podłoża. Źródło: [32].

W tym samym okresie opracowane zostały metody syntezy grafenu na cienkich warstwach platyny napylnych na podłoża krzemowe [33], irydowe [34], rutenowe [35] bądź epitaksjalnego grafenu na podłożach kobaltowych [36]. W następnych latach kontynuowane były badania na różnych podłożach, najczęściej wykorzystywano miedź i nikiel, ale również stosowano platynę, german i stopy metali [37].

Duży potencjał metody CVD w syntezy grafenu leży nie tylko w doborze podłoża, ale również doborze źródła węgla [18]. Ponieważ grafen składa się wyłącznie z atomów węgla, możliwe jest stosowanie dużej gamy prekursorów zawierających w swojej strukturze węgiel, zarówno gazowych jak i ciekłych, a także stałych. Metan, etylen i acetylen to często stosowane prekursory węgla w syntezy grafenu. Badania prowadzone w różnych warunkach wzrostu grafenu wykazały, że C_2H_2 może być wykorzystany do obniżania temperatury syntezy, co ma związek z niższą temperaturą dysocjacji C_2H_2 w porównaniu do CH_4 . Stosując acetylen

otrzymano jednowarstwowy grafen o dużej powierzchni w zaledwie 240 s [38–40]. Etylen charakteryzuje się reaktywnością pomiędzy CH_4 a C_2H_2 , co prowadzi do pośredniej temperatury wzrostu grafenu i możliwości większej kontroli procesu niż w przypadku acetyleny [41]. Właściwości te przyczyniły się do większej liczby prac, w których stosowano etylen w syntezie CVD grafenu [35, 42, 43].

Chociaż początkowo systemy CVD zostały opracowane z myślą o wykorzystaniu gazowych źródeł węgla, opracowano również wiele metod, w których zastosowano ciecze lub ciała stałe. Dla cieczy zamiast wlotu prekursora gazowego do reaktora stosuje się płuczki gazowe lub układy grzewcze, które odparowują ciecz wprowadzaną następnie z gazem nośnym albo wodorem do strefy reakcji [44, 45]. Najczęściej opisywanymi w literaturze ciekłymi źródłami węgla są alkohole i związki aromatyczne. Jako pierwszą metodę wykorzystującą ciekłe źródła węgla w 2010 r. opisano syntezę jednowarstwowego grafenu o wysokiej jakości i wielkości ziarna około kilku mikrometrów, przy użyciu podłoża niklowego i etanolu [46]. W tym samym roku opracowano również proces pozwalający na uzyskanie grafenu o wysokiej jakości na foliach miedzianych stosując heksan [47]. Porównując jakość grafenu uzyskanego w przedziale temperatur 900 – 1000 °C dla szeregu ciekłych źródeł węgla: metanolu, etanolu, benzenu, heksanu, toluenu, kwasu octowego i acetonu, wyróżniono benzen i metanol jako optymalne. W przypadku metanolu zaobserwowano dodatkowo czystsza powierzchnię grafenu, co jest związane z brakiem węgla amorficznego, tworzącego się podczas syntezy z benzenem [48].

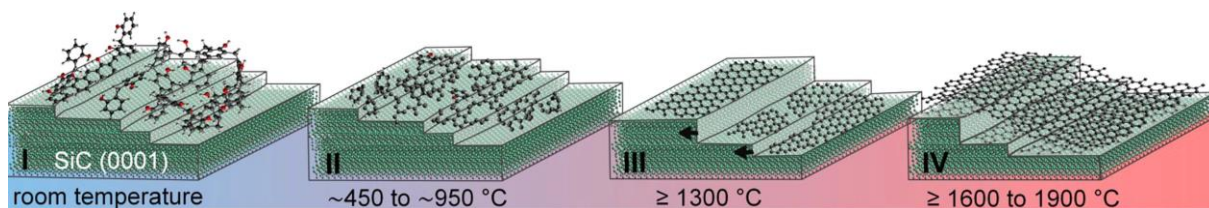
Jedną z głównych zalet wykorzystania cieczy w syntezach grafenu jest możliwość obniżenia temperatury procesu stosując jako źródło węgla na przykład alkohole alifatyczne. W literaturze opisano metody pozwalające na uzyskanie wysokiej jakości grafen w temperaturze rzędu 850 °C z wykorzystaniem metanolu lub izopropanolu [49]. Bardziej obiecujące wyniki osiągnięto podczas syntezy grafenu na miedzi stosując benzen. Wzrost wysokiej jakości jednowarstwowego grafenu odnotowano w bardzo niskich temperaturach, tj. rzędu 300 °C [44].

Podobnie jak w przypadku cieczy, również przy zastosowaniu stałych źródeł węgla jedną z głównych zalet jest możliwość uzyskania wysokiej jakości grafenu w stosunkowo niskiej temperaturze. Wykorzystując polimetakrylan metylu (PMMA) nanoszony przed syntezą na powierzchnię miedzi można uzyskać jednowarstwowy grafen w temperaturze 400 °C w postaci domen o stosunkowo małym rozmiarze. Wzrost temperatury procesu do 800 °C sprzyja tworzeniu wielkopowierzchniowego grafenu [50]. Podobne rezultaty uzyskano

z wykorzystaniem parafiny [51] i kamfory [52] w temperaturach rzędu 800 – 900 °C. Rozpatrując inne zalety stałych prekursorów należy zwrócić uwagę na możliwość wykorzystania nie tylko naturalnych źródeł węgla do syntezy, ale nawet odpadów, które umożliwiają uzyskanie wysokiej jakości jednowarstwowego grafenu. Używając odpadów z opakowań plastikowych, stanowiących mieszaninę polietylenu i polistyrenu, w temperaturze 1020 °C uzyskano wysokiej jakości grafen na powierzchni miedzi [53]. Przy zwiększeniu temperatury do 1050 °C można osiągnąć podobne efekty poszerzając gamę stałych źródeł węgla o niekonwencjonalne, tj. czekolada, ciastka, trawę, a nawet odpady organiczne [54].

Grafen epitaksjalny

Wzrost epitaksjalny odnosi się do procesu osadzania się warstwy monokrystalicznej na podłożu monokrystalicznym, w wyniku czego powstaje warstwa epitaksjalna, co oznacza, że pomiędzy warstwami występuje ten sam porządek lub układ atomów. Grafen epitaksjalny (EG – *epitaxial graphene*) uzyskiwany jest w trakcie termicznej syntezy poprzez wytworzenie warstw grafenu na powierzchni monokrystalicznego węgla krzemu (SiC) [7, 55]. Warstwy grafenowe rosną na sześciokątnych kryształach węgla krzemu o politypach heksagonalnych 4H-SiC i 6H-SiC, na płaszczyznach zakończonych zarówno krzemem, jak i węglem. Proces zachodzi, gdy kryształy są ogrzewane do temperatury około 1300 °C w wysokiej próżni. Wzrost na płaszczyznach zakończonych atomami Si jest powolny i zatrzymuje się po krótkim czasie nawet w wysokich temperaturach. Wzrost na płaszczyznach zakończonych atomami C nie jest ograniczony i można na nich uzyskać grube warstwy grafenu od ~5 do ~100 warstw [56]. Po raz pierwszy kilkuwarstwowy grafen syntezowany tą metodą opisano w 2004 roku [57]. Dalsze prace pozwoliły na uzyskanie grafenu epitaksjalnego coraz lepszej jakości [58], modyfikując proces poprzez grafityzację pod ciśnieniem atmosferycznym [59] lub kontrolę sublimacji SiC [60] (Rys. 5) w celu uzyskania jak największych warstw grafenu, w tym grafenu jednowarstwowego.



Rys. 5. Ogólny schemat wzrostu sublimacji grafenu przez sublimację na SiC(0001) w czterech kolejnych etapach. (I) Osadzenie polimeru. (II) Termiczna degradacja. (III) Konwersja węgla poprzez wzrost sublimacyjny (IV) Dalsza konwersja do grafenu. [61]

1.1.2. Metody otrzymywania grafenu płatkowego

Rozwarstwianie grafitu – metody mechaniczne

Grafen można uzyskać na drodze mechanicznej eksfoliacji jego warstw składowych, co może być najłatwiejszym do wykonania i tanim sposobem uzyskania grafenu [62]. Mechanizm takiej eksfoliacji może opierać się na różnych technikach, od wykorzystania taśmy samoprzylepnej [4], poprzez ścinanie [63] i mielenie [64], aż do kąpieli ultradźwiękowej [65].

Najstynniejsza metoda eksfoliacji z wykorzystaniem taśmy samoprzylepnej opisana została w 2004 roku przez zespół badaczy z Konstantinem Novoselovem. Opiera się ona na wykorzystaniu pyrolitycznego, wysoce uporządkowanego grafitu o grubości 1 mm i wielokrotnym przykładaniu go do klejącej strony taśmy. Czynność ta jest powtarzana do momentu uzyskania warstwy, której praktycznie nie widać gołym okiem i rozpuszczeniu taśmy z tym fragmentem w acetonie [4]. Jest to powtarzalna metoda pozwalająca na uzyskanie grafenu w każdym laboratorium, choć jednocześnie mało wydajna.

Innym sposobem mechanicznej eksfoliacji jest ścinanie warstw wysoce uporządkowanego grafitu za pomocą ostrza diamentowego. Krawędź monokrystalicznego diamentu o szerokości poniżej 20 Å i kącie nachylenia ostrza 35° jest umieszczana równolegle do warstw grafitu zatopionego w żywicy epoksydowej. Ścinanie jest wspomagane przez zastosowanie oscylacji ultradźwiękowych wzdłuż ostrza, co pozwala zarówno na łatwiejsze oddzielenie warstw grafitu, jak i zapewnia zsuwanie się po ostrzu odciętych płatków grafenu. Charakterystyka otrzymanych warstw wykazała, że metoda ta pozwala uzyskiwać kilkuwarstwowy grafen o powierzchni kilku mikrometrów [63].

Mielenie grafitu w młynach kulowych to kolejna powszechna technika mechanicznej eksfoliacji. Złuszczenie pojedynczych warstw grafenu zachodzi pod wpływem siły ścinającej i zderzeń kulek podczas mielenia. Mielenie kulowe można podzielić na dwa rodzaje: mielenie kulowe na mokro, które wymaga użycia rozpuszczalników, oraz mielenie kulowe na sucho,

w którym stosuje się chemicznie obojętne, rozpuszczalne w wodzie sole nieorganiczne [23]. Jako przykład mielenia na mokro można podać proces mielenia nanocząstek grafitu w młynie planetarnym z kulkami cyrkonowymi i poli(tetrafluoroetylenem). Grafit po zdyspergowaniu w wodzie z dodatkiem N,N-dimetyloformamidu mielono 30 godzin w przy niskiej szybkości 300 obr./min, aby zapewnić domenę sił ścinających. Uzyskano nanocząstki grafenu o wielkości od 0,8 do 1,8 nm, co odpowiada od 1 do 3 warstw [64]. Proces mielenia na sucho odbywa się z wykorzystaniem np. siarczanu (VI) sodu bądź siarki elementarnej jako suchych związków wspomagających mielenie, do których dodaje się niewielką ilość grafitu. Procesy mielenia trwają około doby i prowadzi się w nisko obrotowych urządzeniach (150 obr./min), aby zapewnić przewagę sił ścinających. W ten sposób można uzyskać grafen o rozmiarach setek nanometrów kwadratowych i grubości od jednej do kilku warstw atomowych [66, 67].

Eksfoliacja mechaniczna w ultradźwiękach pozwala na uzyskanie grafenu w większej skali i polega na umieszczeniu grafitu w roztworze rozpuszczalników i poddaniu roztworu działaniu ultradźwięków. Przykładem jest metoda z zastosowaniem fluorowanych rozpuszczalników aromatycznych (heksafluorobenzen, oktafluorotoluen, pentafluorobenzonitryl i pentafluoropirydyna), w których umieszczono drobno zmielony grafit, a mieszaninę poddano działaniu ultradźwięków przez 1 godzinę. Uzyskane płatki grafenu miały wielkość od 0,1 do 5 μm , przeważnie o strukturze wielowarstwowej, choć obserwowano też płatki jednowarstwowe [68].

Ablacja laserowa

Płatkowy grafen można również uzyskać poprzez ablację laserową. Wykorzystuje ona impulsowe promieniowanie laserowe do ablacji materiałów węglowych w celu uzyskania grafenu lub materiałów grafenowych [69–71]. Główne zalety tej metody to prostota, niski koszt i brak konieczności stosowania systemów próżniowych. Można ją sklasyfikować jako nową, zieloną technikę syntezy arkusza grafenu. Przykład takiego procesu stanowi metoda syntezy grafenu poprzez pulsacyjną ablację laserową czystego grafitu w wodnej zawieszynie [72]. W metodzie tej zastosowano laser o długości fali 1064 nm z czasem trwania impulsu wyjściowego 7 ns i mocami wynoszącymi 80 i 160 mJ. Otrzymany grafen miał nieregularną grubość sięgającą kilkuset nm z drobnymi pofałdowaniami [72].

Wyładowanie elektryczne

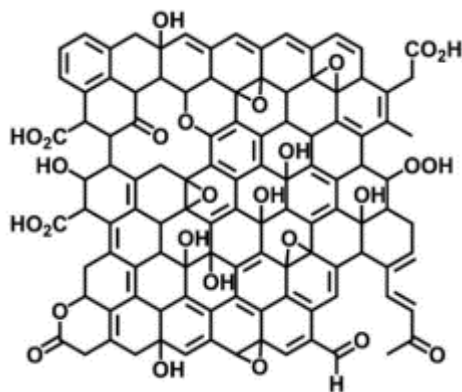
Kolejną metodą jest zastosowanie wyładowania elektrycznego do produkcji grafenu. Metoda opiera się na wywołaniu silnego wyładowania elektrycznego w materiale węglowym umieszczonym pomiędzy dwiema elektrodami. W rezultacie osiągane są wysokie temperatury rzędu 2700 °C w czasie krótszym niż 100 ms, przekształcające materiał węglowy w turbostratyczny grafen. Materiał węglowy do badań był pozyskany z węgla, koksu naftowego, sadzy, opon i tworzyw sztucznych. Do zalet tej techniki można zaliczyć stosunkowo niski stopień defektów w otrzymanym grafenie oraz brak konieczności stosowania rozpuszczalników i gazów reakcyjnych [73, 74]. Technika ta, choć nowa, ma potencjał do wykorzystania w wielkoskalowej produkcji ze względu na stosunkowo niski koszt zużycia energii ~125 USD na tonę grafenu oraz możliwość recyklingu odpadów w bardziej wartościowy materiał [75, 76].

Metody chemiczne

Najczęściej stosowane metody produkcji grafenu płatkowego opierają się na chemicznej eksfoliacji grafitu bezpośrednio do tlenku grafenu, a następnie na jego redukcji.

Chemiczne metody eksfoliacji grafitu koncentrują się przede wszystkim na interkalacji, utlenianiu, stosowaniu środków powierzchniowo czynnych lub kombinacji tych metod. Podstawą jest stosowanie silnych utleniaczy, co prowadzi do utworzenia tlenku grafitu [77]. Dokładna struktura tlenku grafitu jest trudna do określenia. W wyniku utleniania zostaje naruszona ciągłość aromatycznej sieci krystalicznej grafitu przez wprowadzenie do struktury tlenowych grup funkcyjnych. W wyniku tego procesu wzrasta odległość międzypłaszczyznowa d_{002} z 0,3345 nm dla grafitu do 0,8423 nm dla tlenku grafitu [78]. Następnie poddając zawiesinę wodną tlenku grafitu działaniu ultradźwięków otrzymuje się koloidalny roztwór tlenku grafenu.

Na rysunku 6 przedstawiono strukturę heksagonalnego grafitu i najczęściej cytowany model Lerf-Klinowskiego struktury tlenku grafitu/tlenku grafenu.



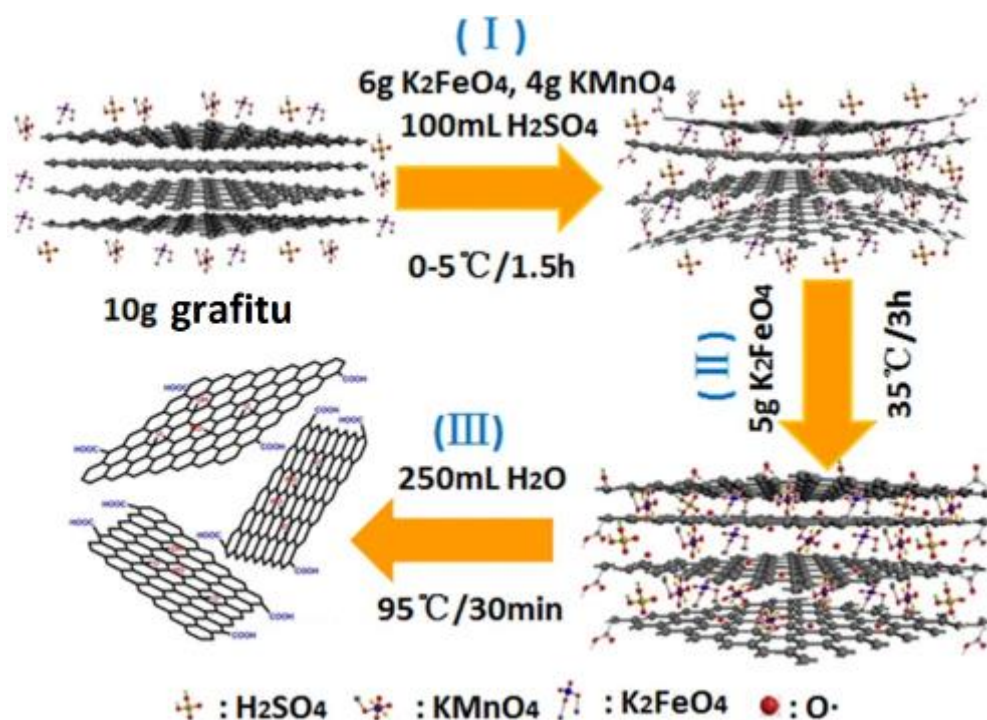
Rys. 6. Model Lerf-Klinowskiego struktury tlenku grafitu/tlenku grafenu [79].

W modelu Lerf-Klinowskiego wyróżnia się grupy hydroksylowe i epoksydowe w części środkowej warstwy grafenowej, a na jej krawędziach zlokalizowane są w znacznie mniejszej ilości grupy karbonylowe, laktonowe i karboksylowe [80].

Najbardziej znana metoda utleniania grafitu została opracowana i opublikowana przez Williama S. Hummersa Jr. i Richarda E. Offemana w 1958 roku [81]. Polega na utlenianiu grafitu do tlenku grafitu, poprzez działanie mieszaniną stężonego kwasu siarkowego (VI), azotanu (V) sodu i nadmanganianu potasu. Pierwszym etapem syntezy jest uzyskanie dyspersji grafitu w roztworze azotanu (V) sodu w kwasie siarkowym (VI). Utrzymując energiczne mieszanie dodaje się następnie nadmanganian potasu w tempie pozwalającym na utrzymanie temperatury poniżej 20 °C. Nadmanganian potasu utlenia grafit, zwiększając odstęp między warstwami grafitu. Obserwowane jest „gęstnienie” mieszaniny reakcyjnej prowadzące do uzyskania konsystencji zbliżonej do pasty. Następnie do mieszaniny dodawany jest 3% roztwór wody utlenionej po czym zawiesina tlenku grafitu jest przesączana i przemywana wodą. Przemyty tlenek grafitu jest odwirowywany i suszony [81].

Cała procedura opisana powyżej, mimo swojej skuteczności, wykorzystuje agresywne reagenty, a czas jej trwania to cztery doby, co skłoniło współczesnych badaczy do wprowadzenia wielu modyfikacji tej metody. Niektóre modyfikacje polegają na zmianie ilości i proporcji reagentów [82–84], inne określane jako „ulepszone metody Hummersa”, wprowadzały więcej zmian [77, 85, 86]. Jako przykład ulepszonej metody można przedstawić proces pozwalający uzyskać tlenek grafenu z wydajnością na poziomie 84%, obejmujący trzy etapy (Rys. 7) [85]:

- interkalację grafitu kwasem siarkowym z dodatkiem $K_2FeO_4/KMnO_4$ w niskiej temperaturze (0-5 °C) z wstępnym utlenieniem i częściowym uzyskaniem tlenku grafitu;
- dalsze utlenienie grafitu dodając K_2FeO_4 w podwyższonej temperaturze (35 °C) do tlenku grafitu;
- hydrolizę i eksfoliację tlenku grafitu do tlenku grafenu w wodzie w procesie wspomaganym ultradźwiękami.



Rys. 7. Schemat chemicznej eksfoliacji grafitu na przykładzie ulepszonej metody Hummersa. [85].

Teoretyczna grubość monowarstwy GO wynosi 0,8 nm, co stanowi ponad dwukrotnie większą wartość w porównaniu z grafenem (0,34 nm)[87]. GO ze względu na obecność grup tlenowych na powierzchni i liczne defekty strukturalne jest izolatorem i charakteryzuje się niskim przewodnictwem cieplnym. W celu uzyskania materiału zbliżonego właściwościami do grafenu, tlenek grafenu poddaje się redukcji, w wyniku której eliminuje się tlen ze struktury materiału grafenowego i podwyższa udział węgla w stanie hybrydyzacji sp^2 , tym samym poprawiając właściwości elektryczne materiału.

Metoda elektrochemiczna

Elektrochemiczna eksfoliacja grafitu jest kolejną stosunkowo prostą i często stosowaną metodą wytwarzania materiałów grafenowych [88–91]. Grafit w różnych postaciach (tj. proszki grafitowe, folie, pręty) może być stosowany jako elektrody pracujące w ciekłych elektrolitach, w których w zależności od zasilania zastosowanego na elektrodach grafitowych mówimy o eksfoliacji katodowej i anodowej. I tak dodatnio naładowane jony w elektrolicie, np. litu, będą przyciągane do elektrod grafitowych podczas eksfoliacji katodowej. Jony naładowane ujemnie, np. siarczanowe, mogą być przyciągane do elektrod podczas eksfoliacji anodowej. Jony i cząsteczki elektrolitu interkalują między warstwy grafitu, wspomagane przez reakcje elektrochemiczne dostarczające siły napędowej do przewyciężenia sił van der Waalsa, co prowadzi do eksfoliacji grafitu [92]. Jest to dość uniwersalna metoda, która poprzez zmianę parametrów procesu, takich jak przyłożone potencjały elektryczne, czas i skład elektrolitów, pozwala na uzyskanie materiałów grafenowych o różnej ilości defektów, zawartości tlenu, liczbie warstw czy wielkości płatków [88].

Inne metody

Grafen indukowany laserem (*ang. LIG- Laser-induced graphene*) to nazwa nadana trójwymiarowej strukturze grafenowej, utworzonej przez naświetlanie węglowego materiału za pomocą lasera [93, 94]. Ta metoda łączy wytwarzanie i modelowanie grafenu 3D w jednym kroku, eliminując konieczność stosowania mokrych etapów, jak w przypadku chemicznych procesów. Laser indukuje przegrupowanie atomów węgla w naświetlanym podłożu do utworzenia sześciokątnej sieci, przy jednoczesnym uwolnieniu gazów. Gazy, które przechodząc przez podłoże wytwarzają trójwymiarową sieć wzajemnie połączonych płatków LIG. LIG zwykle wykazuje duże pole powierzchni 340 m²/g, wysoką stabilność termiczną (> 900 °C) i doskonałe przewodnictwo w zakresie od 5 do 25 S/cm [95]. Jest to metoda umożliwiająca również masową produkcję porowatego grafenu, na przykład z wykorzystaniem poliimidu jako podłoża, które jest naświetlane obustronnie laserem w ciągłym procesie produkcyjnym [96].

Kolejną metodą jest naświetlanie laserowe, umożliwiające uzyskanie grafenu o grubości kilku warstw atomowych. Jako przykład takiej metody można podać syntezę opartą na naświetlaniu laserem szkła borokrzemowego, pokrytego cienką warstwą niklu (5-28 nm),

zanurzonego w oliwie z oliwek. Szkło naświetlano laserem o mocy 16 kW, emitującego światło o długości fali 1070–1080 nm przez 1–6 s [97].

Metody redukcji tlenku grafenu

Metody redukcji tlenku grafenu obejmują kilka różnych technik, które można podzielić na: chemiczne, termiczne, elektrochemiczne i fotochemiczne.

Metody redukcji chemicznej polegają na wykorzystaniu redukujących związków chemicznych, takich jak hydrazyna, NaBH_4 , kwas askorbinowy, glukoza, hydrochinon, fenylhydrazyna, mocznik, i tiomocznik [98]. Otrzymany w ten sposób zredukowany tlenek grafenu zawiera mniej tlenowych grup funkcyjnych i charakteryzuje się poprawioną przewodnością elektryczną. Często stosowanym efektywnym reduktorem GO jest hydrazyna. Reakcja przebiega w zakresie temperatur od 70 do 100 °C, a czas reakcji zwykle wynosi kilka godzin [99, 100]. Warto zaznaczyć, że zastosowanie hydrazyny jako środka redukującego ma swoje ograniczenia ze względu na jej toksyczność i wybuchowy charakter [101].

Metody termiczne oparte są na wygrzewaniu tlenku grafenu w atmosferze gazów obojętnych, argonu, azotu lub w atmosferze wodoru, co prowadzi do dekarboksylacji i redukcji grup funkcyjnych zawierających tlen. Procesy te można prowadzić w temperaturze pomiędzy 300 a 450 °C i czasie trwania od kilku minut do pół godziny [102]. Zbyt niska temperatura lub zbyt krótki czas reakcji może prowadzić do niepełnej redukcji tlenku grafenu. Procesy termiczne można również prowadzić w warunkach hydrotermalnych, ogrzewając wodny roztwór tlenku grafenu w autoklawie w temperaturze 180 °C przez kilka godzin [78].

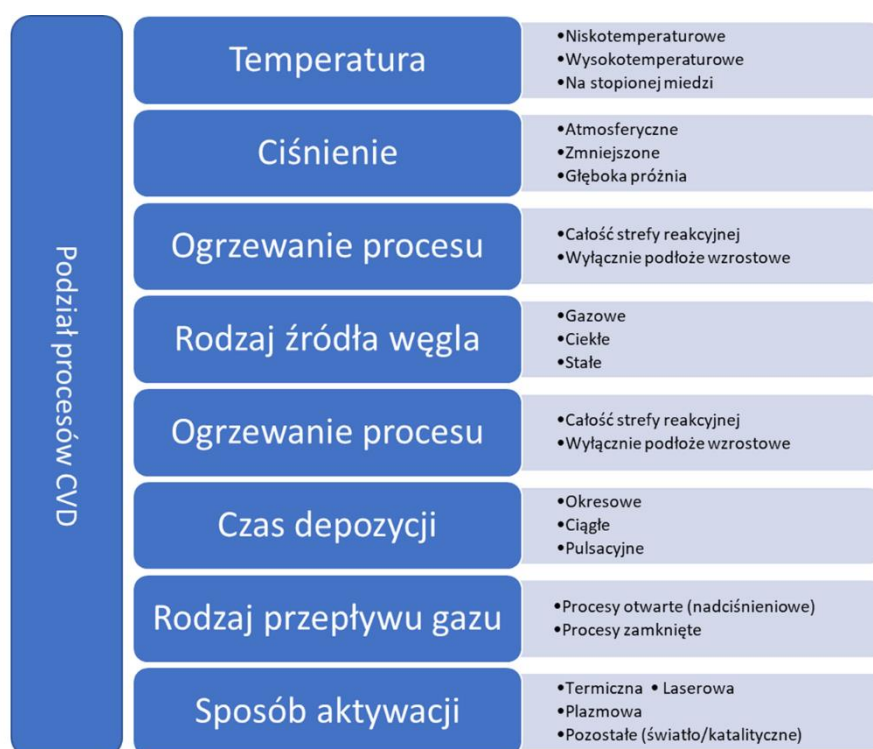
Metody fotochemiczne opierają się na naświetlaniu światłem ultrafioletowym (UV) lub bliskiej UV, ponieważ cząsteczki tlenku grafenu absorbują światło o takiej długości fali. Jako przykład można podać naświetlanie tlenku grafenu światłem UV ($\lambda=254$ nm) w obecności kwasu askorbinowego jako reduktora [103].

Elektrochemiczna redukcja tlenku grafenu zachodzi poprzez dostarczenie elektronów do tlenku grafenu, co prowadzi do jego redukcji. Większość stosowanych elektrochemicznych metod opiera się o zastosowanie elektrody metalowej (np. platynowej, złotej lub srebrnej) jako anodę i oraz katody z materiału przewodzącego (platyna, grafit), na którą nanosi się tlenek grafenu. Przykład stanowić może metoda oparta na cyklicznej voltamperometrii, gdzie w odgazowanym roztworze buforu fosforanowego ($\text{pH}\sim 9$) zawierającym 0,6 mg/ml GO stosowano 10 cykli przy napięciu między 1,5 a 0,6 V i prędkości skanowania 0,25 mV/s [104].

Opisane powyżej metody otrzymywania grafenu zostały przedstawione ogólnie, w kolejnej części natomiast przedstawiony wyłącznie metody pozwalające na pokrywanie powierzchni miedzi.

1.2. Metody pokrywania powierzchni miedzi grafenem

Istnieją dwie główne metody pokrywania miedzi materiałem grafenowym: nanoszenie płatkowego grafenu lub GO na jej powierzchnię oraz bezpośrednia synteza grafenu metodą CVD na powierzchni miedzi. Pierwszą metodę można podzielić na techniki oparte o: bezpośrednie zanurzenie [105]; elektrochemiczne pokrywanie [106]; nakrapianie/natryskiwanie [107]. Nanoszenie płatkowego grafenu jest prostym rozwiązaniem, nie wymagającym skomplikowanych instalacji; jest również łatwe do skalowania, jakość powłok odbiega jednak od możliwych do uzyskania w procesach bezpośredniej syntezy. Procesy CVD są najbardziej popularną metodą pokrywania powierzchni metali grafenem [12]. Jednakże metody te wymagają optymalizacji wielu parametrów procesowych, w tym: układu strefy reakcji, wyborze źródła węgla, proporcji gazów, ciśnienia (zarówno w strefie reakcji, jak i ciśnienia cząstkowego gazów), temperatury reakcji, czasu wzrostu, temperatury oraz konfiguracji systemu. Procesy CVD można podzielić na osiem głównych typów w zależności od stosowanych warunków procesowych [108, 109], co ilustruje poniższy schemat (Rys. 8).



Rys. 8. Klasyfikacja metod CVD w zależności od ich parametrów [108].

Powyższe metody przedstawiono skupiając się na wyeksponowaniu metod pokrewnych ze stosowanymi w badaniach przeprowadzonych na potrzeby rozprawy doktorskiej, co opisane zostało w trzech podrozdziałach dotyczących budowy systemów CVD, ich optymalizacji oraz nanoszenia grafenu płatkowego na powierzchnię miedzi.

1.2.1. Systemy do chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD)

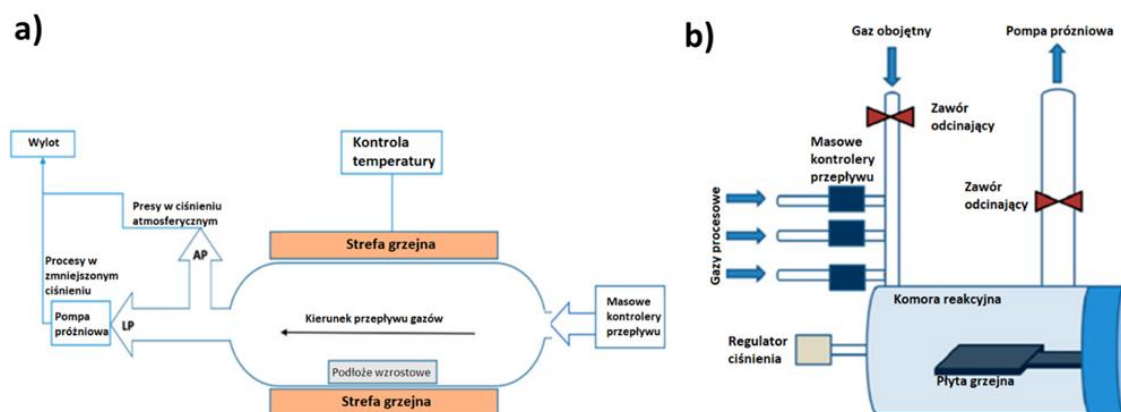
Stosunkowo prosty proces wytwarzania grafenu na miedzi, wymagający jedynie kontaktu źródła węgla z jej powierzchnią i dostarczenia niezbędnej energii, przełożył się na powstanie znacznej liczby udanych i zarazem odmiennych systemów pozwalających na jego produkcję [110]. Najbardziej powiązany z rozwiązaniami konstrukcyjnymi systemów jest sposób dostarczania energii do procesu (rys. 9):

- CVD z ogrzewaniem całej strefy reakcji. Cała komora reakcyjna jest ogrzewana w piecu w celu zapewnienia wystarczającej energii potrzebnej do ogrzewania podłoża i późniejszego rozkładu źródła węgla,
- CVD z podłożem miedzianym bezpośrednio ogrzewanym do pożądanej temperatury wzrostu w nieogrzewanej komorze reakcyjnej.

Reaktory ze strefą reakcji ogrzewaną z zewnątrz są najczęściej stosowane, ze względu na prostą budowę i dużą elastyczność w sposobie prowadzenia syntezy. Strefa reakcji będąca najczęściej wnętrzem rury kwarcowej umieszczonej w piecu rurowym i podłączonej do układu podawania mediów reakcyjnych z jednej strony oraz układu odbierającego media po procesowe z drugiej. Elementy grzejne otaczają komorę reakcyjną, zapewniając w ten sposób temperaturę niezbędną do zajścia reakcji. Układ podawania mediów najczęściej posiada zawory, masowe kontrolery przepływu i mieszalnik gazów. Układ odbierający media determinuje natomiast ciśnienie reakcji, które często przekłada się na nazwę procesu. Ciśnienie atmosferyczne (APCVD) jest uzyskiwane przez zastosowanie wyłącznie zaworu jednokierunkowego lub nadmiarowego, natomiast zmniejszone ciśnienie (LPCVD) uzyskujemy wykorzystując pompy próżniowe, wspomagające odbiór mediów procesowych.

Wielu ekspertów uważa metodę CVD z ogrzewaniem wyłącznie podłoża za obiecujące podejście do produkcji materiałów grafenowych na dużą skalę, przy obniżonych kosztach produkcji i bardzo dużej przepustowości. W tej technologii cała komora reakcyjna nie jest ogrzewana, a jedynie podłoże, zaś ściany komory pozostają w temperaturze pokojowej.

Istnieje kilka dostępnych opcji ogrzewania podłoża, w tym przepuszczanie prądu przez samo podłoże, ogrzewanie indukcyjne oraz użycie elementów grzewczych, przylegających do podłoża lub znajdujących się bezpośrednio nad nim [111–114]. Metoda ta charakteryzuje się stosunkowo krótkim czasem osadzania, wynoszący zaledwie kilka minut, równie szybkim czasem nagrzewania i chłodzenia próbki oraz – w zależności od rozwiązania – prostą konstrukcją [109, 112, 115].

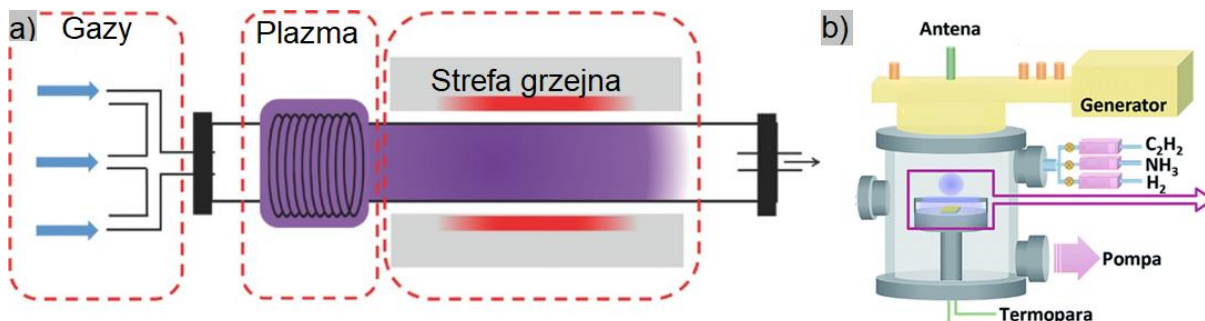


Rys. 9. Poglądowy schemat układu CVD z ogrzewaniem od zewnątrz strefą reakcji (a) i ogrzewaniem wyłącznie podłożem (b) [112].

W obu przedstawionych powyżej rozwiązaniach systemów CVD możliwe jest wspomaganie reakcji plazmą (PECVD- Plasma enhanced chemical vapor deposition). W rozwiązaniu tym w trakcie syntezy dochodzi do zapłonu plazmy, co powoduje rozkład źródła węgla, a zderzenia nieelastyczne wewnątrz reaktora doprowadzają do powstania form reaktywnych potrzebnych do osadzania grafenu [62], metody te wymagają zmniejszonego ciśnienia reakcji. Ta metoda pozwala uzyskać grafen w niższej temperaturze, z lepszą kontrolą w sieci krystalicznej, szybszym i bardziej selektywnym wzrostem, dając bardziej uporządkowane materiały [93]. Zastosowanie plazmy umożliwia generowanie związków bardziej reaktywnych niż atomy lub cząsteczki w stanie podstawowym, takich jak: wzbudzone cząsteczki i jony, fotony, wolne rodniki i energetyczne elektrony pod niskim lub atmosferycznym ciśnieniem [116]. W takich warunkach dysocjacja termiczna cząsteczek prekursora węgla zachodzi w stosunkowo niskich temperaturach, obniżając bariery energetyczne dla procesu zarodkowania i wzrostu grafenu [117].

Generatory plazmy można podzielić na trzy typy: mikrofalowe (MW) (~2,45 GHz), częstotliwości radiowej (RF) (~13,56 MHz) i na prąd stały (DC), przy czym generatory

mikrofalowe i radiowe są częściej stosowane. Przykłady układów stosujących fale radiowe i mikrofałe przedstawiono na rysunku poniżej.



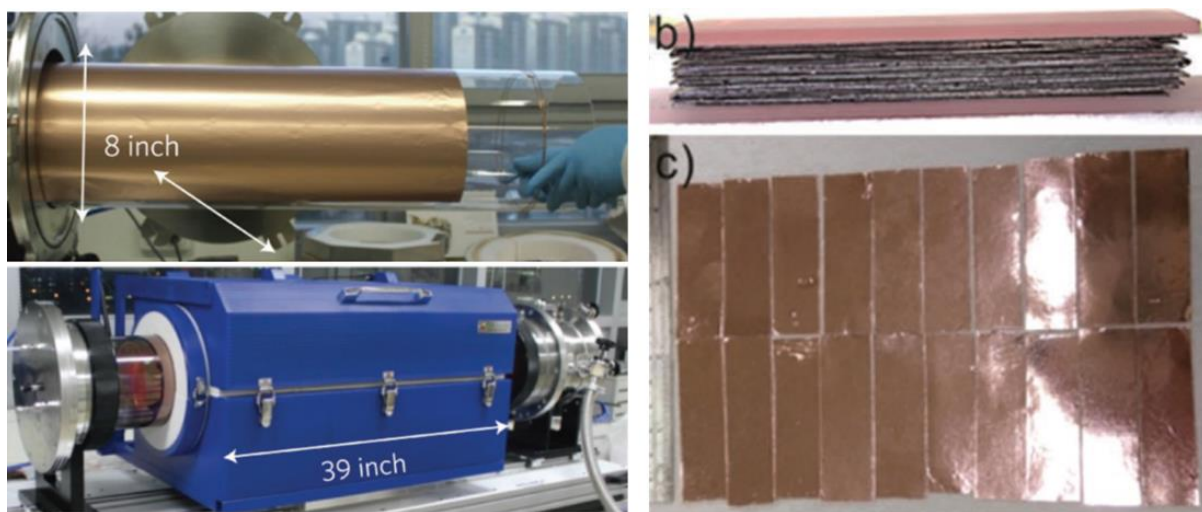
Rys. 10. Poglądowe schematy układów: (a) RF-PECVD z ogrzewaną od zewnątrz strefą reakcji, (b) MW-PECVD z ogrzewaniem wyłącznie podłożem (a)[118], (b) [119].

W zależności od przeznaczenia systemów, niezmiernie istotne jest zaprezentowanie obecnie istniejących rozwiązań, pozwalających na produkcję grafenu w skali większej niż laboratoryjna, wynosząca najczęściej nie więcej niż kilka cm². Obecnie publikowane prace skupiają się na dwóch głównych kierunkach poszerzania możliwości produkcyjnych: zwiększaniu powierzchni miedzi w strefie syntezy (poprzez zwiększanie rozmiarów stref reakcji lub upakowanie folii miedzianej) oraz prowadzeniu ciągłych procesów syntezy [120].

Zwiększenie powierzchni miedzi można uzyskać poprzez rozszerzenie rozmiarów strefy reakcji, jednak przynosi to pewne komplikacje techniczne, szczególnie przy znacznym zwiększaniu rozmiarów stref grzejnych. Inną możliwością stanowi upakowanie miedzi zwijając ją w rolki lub układając arkusze miedzi jeden na drugim [120].

Przykładem takiego procesu jest metoda, w której folię Cu o szerokości 30 cali (76 cm) owinięto na wewnętrzną rurkę kwarcową o średnicy ≈7,5 cala, którą następnie załadowano do zewnętrznej 8-calowej rurki kwarcowej (rys. 9 a). Wzrost grafenu prowadzono w temperaturze 1000 °C przy użyciu LPCVD, po wstępnej obróbce termicznej w atmosferze H₂. Układ folii pozwolił zminimalizować gradient temperatury reakcji i niejednorodny przepływ gazu. Uzyskano bardzo wysokiej jakości jednowarstwowy grafen o przezroczystości 97,4%. Jednocześnie była to pierwsza praca pokazująca potencjał masowej produkcji i zastosowań grafenu [121]. Następnie podobny układ został wykorzystany do wytwarzania wysokiej jakości grafenu o dużej powierzchni w ciśnieniu atmosferycznym [122].

Innym przykładem zwiększenia powierzchni grafenu w trakcie syntezy może być układanie folii miedzianej w stosy wewnątrz strefy reakcyjnej pieca (rys. 11 b i c). Folie miedziane przełożono grafitowymi, aby uniknąć przywierania folii Cu w wysokiej temperaturze. Chociaż wzrost gęstości układania próbek może utrudniać jednorodność poprzez ograniczoną dyfuzję gazów pomiędzy warstwami. Dla 20 ułożonych folii Cu (2 cm × 7 cm) dyfuzja była wystarczająca do uzyskania jednorodnego pokrycia jednowarstwowym grafenem o bardzo dobrej jakości [123].



Rys. 11. Układy CVD do syntezy grafenu o dużej powierzchni (a)- ze zwijaną folią [109], (b) z folią ułożoną w stos oraz (c) pojedynczymi kawałkami folii, b,c-[123].

Kolejnym rozwiązaniem jest zastosowanie ciągłych procesów prowadzenia syntezy. Pierwszy zaprojektowany taki proces polegał na przeciąganiu folii przez układ CVD pod ciśnieniem atmosferycznym, z otwartą rurą kwarcową i dyfuzorem wspomagającym rozprowadzanie gazów reakcyjnych. Paski folii miedzianej o długości 1 m nawijano na parę rolek i poddawano w sposób ciągły procesom ogrzewania, wzrostu i chłodzenia. Uzyskany grafen zawierał jednak defekty i zróżnicowaną liczbę warstw, głównie z powodu ciśnienia atmosferycznego i niejednorodnego rozkładu temperatury [124].

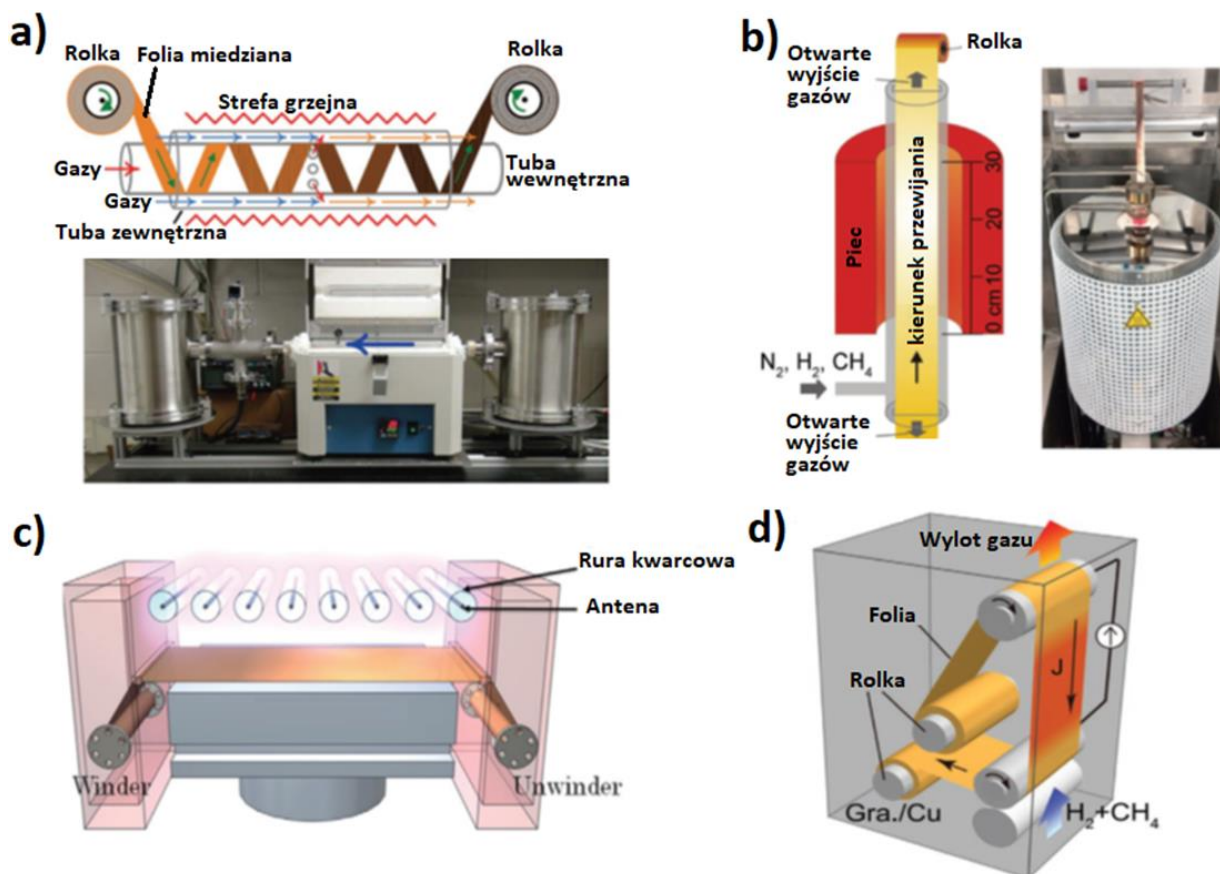
Metoda ta została później dopracowana, czego najlepszy przykład stanowi system wykorzystujący zamknięty układ z kontrolowaną atmosferą pod zmniejszonym ciśnieniem [125]. Wzrost warstw grafenu zachodził na folii Cu o rozmiarze do 5 cm × 5 m (rys. 12 a). Folia była nawinięta na koncentryczną rurkę kwarcową o średnicy 4 cali, umieszczoną wewnątrz większej rury, stanowiącej zewnętrzną ścianę komory reakcyjnej i przewijana pomiędzy

rolkami. Taki układ pozwalał na lepszą kontrolę parametrów procesu. Ruch folii Cu sterowano układem silników krokowych z prędkością od 0 do 50 cm/min. Grafen syntezowany z prędkością przewijania folii około 5 cm/min był jednowarstwowy i charakteryzował się bardzo dużą jednorodnością [125].

Interesującym prototypem jest również zastosowanie otwartego CVD, zaprojektowanego do integracji w linii produkcyjnej. Jak pokazano na rysunku 12 b, nieuszczelniona komora CVD była pionowa, aby utrzymać folię Cu w środku rury kwarcowej ze stałym napięciem folii przy użyciu własnego ciężaru, umożliwiając rozszerzenie się lub kurczenie termiczne podczas procesu CVD. System ten umożliwia uzyskanie ciągłego pokrycia grafenem jednowarstwowym przy prędkości 5 mm/min. Jako źródło węgla zastosowano metan natomiast azot jako gaz nośny w celu obniżenia kosztów, związanych z koniecznością prowadzenia procesu w nadciśnieniu [126].

Kolejne modyfikacje systemów powiązane były również z zastosowaniem plazmy w celu obniżenia temperatury procesu. System PECVD wykorzystujący plazmę mikrofalową i umożliwiający syntezę grafenu w temperaturze 400 °C przedstawiono schematycznie na rysunku 12 c. Jednak grafen wyhodowany tą metodą charakteryzował się stosunkowo słabą jakością [127].

Wysoka przewodność folii miedzianej umożliwia również bezpośrednie ogrzewanie poprzez przepuszczanie przez nią prądu elektrycznego. Sposób, w którym miedź ogrzewa się tą metodą, polega na użyciu komory próżniowej ze stali nierdzewnej, pary nawijarek i pary elektrod zasilających (rys. 12 d). Podczas syntezy folia Cu zawieszona jest pomiędzy dwiema rolkami i podgrzewana do temperatury ≈ 1000 °C. Zwykle prąd stały o natężeniu 82 A/mm² daje temperaturę około 950 °C. Metodą tą wytworzono folię grafenową o długości 100 m. Zastosowany sposób dostarczania energii cieplnej powodował nierównomierny rozkład temperatury z powodu strat ciepła na krawędziach folii, w efekcie środkowe części folii były pokryte większą liczbą warstw grafenu [128].



Rys. 12. Układy do ciągłej syntezy grafenu przewijające folię miedzianą przez strefę reakcji: (a) układ LPCVD, (b) układ APCVD otwarty, (c) układ niskotemperaturowy PEVD, (d) układ ogrzewany przepływem prądu JCVD. a: [125], b: [126], c: [127], d: [128].

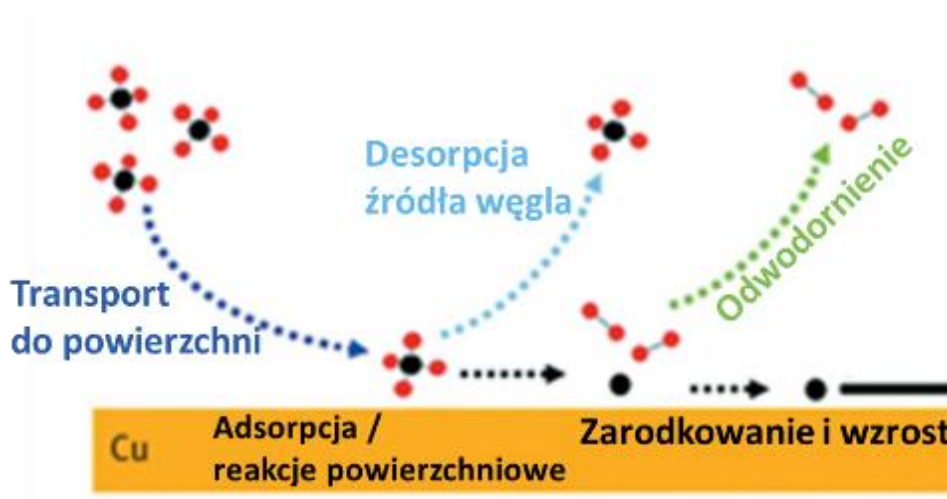
1.2.2. Optymalizacja procesów CVD

Optymalizacja procesów CVD (metoda osadzania warstw) zależy od parametrów syntezy oraz rozwiązań konstrukcyjnych systemu, w którym proces ten zachodzi. Aby uzyskać najlepsze rezultaty, konieczne jest dobranie optymalnych warunków dla konkretnych urządzeń. Jednakże, na podstawie dostępnych wyników badań można z dużą dokładnością określić parametry procesów.

W przypadku metali, takich jak miedź, w których rozpuszczalność węgla jest bardzo niska, węgiel adsorbuje się i rozkłada tylko na powierzchni, co powoduje ściśle związanie go z nią i samoograniczenie procesu. Mimo to, badania wykazały, że dochodzi do dyfuzji węgla wewnątrz metalu. Jednak pomimo niskiej rozpuszczalności węgla w miedzi wykazano, że dochodzi do jego dyfuzji wewnątrz metalu [129]. W odpowiednio wysokich temperaturach cząsteczki prekursora węgla ulegają rozkładowi po jednej stronie powierzchni, a węgiel dyfunduje przez metal na drugą stronę powierzchni Cu, tworząc dwuwarstwowy lub

wielowarstwowy grafen. Zarodkowanie i wzrost grafenu wymaga stężenia węgla w pobliżu powierzchni metalu przekraczającego równowagową rozpuszczalność węgla. Przesycenie węglem można osiągnąć przez ciągłą ekspozycję i dysocjację prekursora węgla na powierzchni metalu.

Mechanizm wzrostu można krótko opisać na przykładzie folii miedzianej i zastosowania metanu jako źródła węgla: (1) metan adsorbuje się na powierzchni metalu; (2) zaadsorbowany metan rozkłada się, a atomy węgla dyfundują na powierzchni metalu lub do jego wnętrza; (3) węgiel zarodkuje na powierzchni miedzi, tworząc strukturę krystaliczną grafenu; (4) nieaktywne atomy wodoru ulegają desorpcji z powierzchni metalu do gazu nośnego [130, 131]. Na rysunku 13 przedstawiono graficznie poszczególne etapy syntezy grafenu. Najważniejszymi czynnikami wpływającymi na wzrost grafenu są temperatura, ciśnienie i skład gazów w strefie reakcji oraz jakość powierzchni podłoża miedzianego.



Rys. 13. Poglądowy schemat mechanizmu syntezy grafenu z metanu na powierzchni miedzi [131].

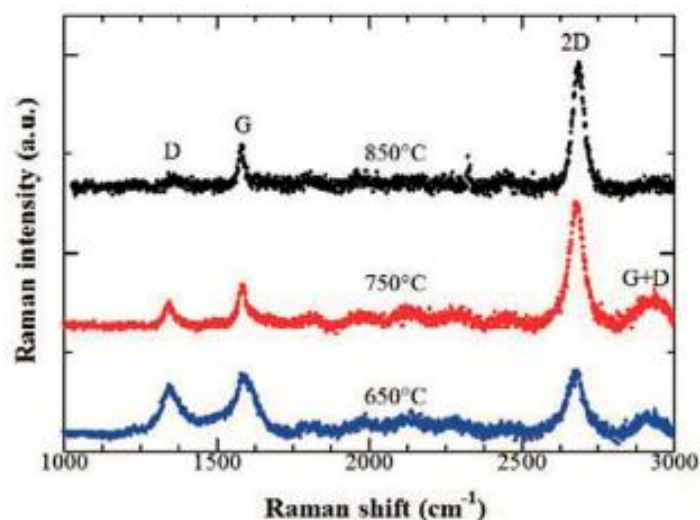
Wpływ temperatury

Temperatura jest jednym z najważniejszych czynników wpływających na zarodkowanie i wzrost grafenu. Proces zarodkowania grafenu i postępujący wzrost jest wynikiem mechanizmów adsorpcji, desorpcji i migracji węgla, a na każdy z nich duży wpływ ma temperatura procesu. Oddziaływanie temperatury ma bezpośrednie przełożenie na czas syntezy, zwiększenie temperatury reakcji oraz przyspiesza tempo wzrostu warstwy grafenu [132, 133].

Kolejnym ważnym czynnikiem powiązanim z temperaturą jest gęstość zarodkowania grafenu, która maleje ze wzrostem temperatury [132, 134, 135]. Jako przyczynę takiej zależności uznano zmniejszenie chropowatości powierzchni wraz ze zwiększeniem temperatury procesu, co zmniejsza liczbę aktywnych miejsc zarodkowania i poprawia ruchliwość zaadsorbowanych atomów węgla [134]. Temperatury reakcji CVD zbliżone do temperatury topnienia Cu lub wyższe ($\text{Cu} = 1084 \text{ }^\circ\text{C}$) zwykle dają wysokiej jakości jednowarstwowy grafen o wysoce zorganizowanej sieci krystalicznej z minimalną zawartością defektów. Spowodowane jest to prawdopodobnie szybkim rozkładem źródła węgla oraz zwiększeniem prawdopodobieństwa, że atomy węgla przy powierzchni miedzi mają wystarczającą energię potrzebną do pokonania bariery energetycznej potrzebnej do wytworzenia warstwy grafenu [133, 136–138].

Wpływ temperatury na kinetykę procesu wzrostu grafenu w zakresie temperatur 970–1070 $^\circ\text{C}$ określono na podstawie analizy obrazów SEM, z uwzględnieniem gęstości zarodkowania, szybkości wzrostu i pokrycia powierzchni grafenem [139]. Zakres temperatur obejmował wartości od początku zarodkowania do temperatury bliskiej temperaturze topnienia Cu. Badania wykazały, że największa gęstość zarodkowania występuje w najniższej temperaturze wzrostu i wynosi 75 zarodków na 10 000 μm^2 , podczas gdy najniższa gęstość zarodkowania występuje w najwyższej temperaturze i wynosi 3,4 zarodka na 10 000 μm^2 . W wyższych temperaturach tempo wzrostu grafenu gwałtownie przyspieszało z 144 $\mu\text{m}^2/20$ min w 970 $^\circ\text{C}$ do 1369 $\mu\text{m}^2/20$ min w 1070 $^\circ\text{C}$ [139].

W niższych temperaturach (650–850 $^\circ\text{C}$) można doszukać się innych zależności powiązanych z jakością grafenu, którą scharakteryzowano na podstawie uzyskanych widm ramanowskich oraz analizy stosunków intensywności pików I_{2D}/I_G i I_D/I_G [140]. Grafen o najwyższej jakości uzyskano w najwyższej temperaturze wzrostu (850 $^\circ\text{C}$), co na widmach potwierdzają stosunki pików I_{2D}/I_G 7,45 i I_D/I_G 0,35 (rys. 14). I odwrotnie, najniższa temperatura wzrostu skutkowała powstaniem grubej i silnie defektowanej warstwy grafenowej o I_{2D}/I_G 0,68 i I_D/I_G 0,76.



Rys. 14. Widma ramanowskie warstw grafenu uzyskane podczas syntezy w zakresie temperatur od 650 °C do 850 °C [140].

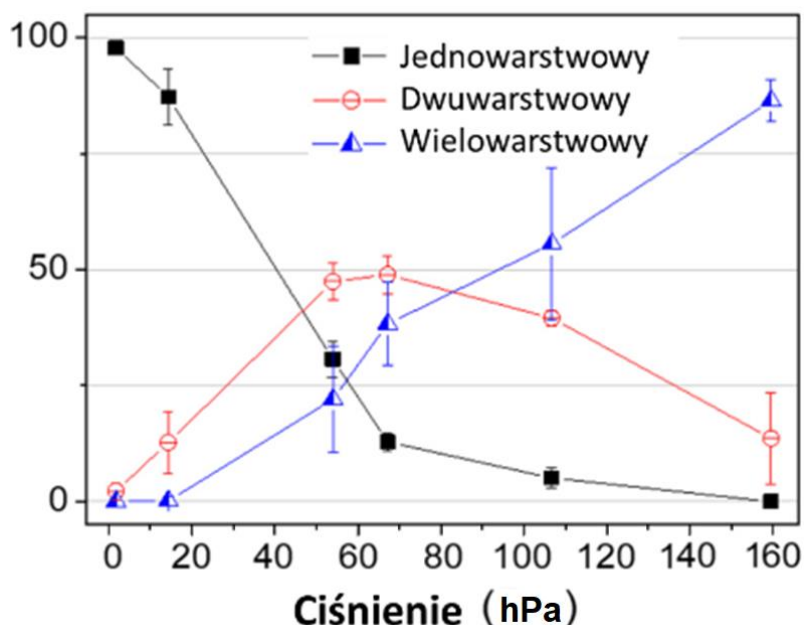
Wpływ ciśnienia

Procesy CVD prowadzone pod ciśnieniem atmosferycznym mają tendencję do tworzenia kilku warstw grafenu [141] lub filmów o dużej gęstości defektów i obszarach o niejednorodnej grubości na podłożu, które jest w stanie stałym [142, 143]. Pierwsze badania syntezy CVD pod obniżonym ciśnieniem wskazywały na brak możliwości dalszego wzrostu grafenu po całkowitym pokryciu powierzchni miedzi. Późniejsze badania wykazały, że zarodkowanie i wzrost kolejnych warstw może zachodzić tak długo, jak długo dostępna jest odsonięta powierzchnia Cu, a nowe warstwy tworzą się pod istniejącym grafenem [132, 144, 145].

Jednym z etapów opisanej powyżej syntezy (rys. 13) jest zaadsorbowanie cząsteczek prekursora węgla na miedzi. Aby doszło do adsorpcji warstwa graniczna gazów, będąca obszarem blisko powierzchni podłoża, musi zostać przekroczona, aby węgiel mógł dotrzeć do powierzchni miedzi. Grubość tej warstwy jest ważna dla kinetyki wzrostu, a więc im wyższe ciśnienie, tym większa i grubsza warstwa graniczna oraz wolniejsza synteza. Po pierwsze, gaz będący źródłem węgla dyfunduje przez warstwę graniczną, następnie cząsteczki węglowodorów (prekursor węgla) są adsorbowane na powierzchni, po czym następuje ich rozkład, a powstałe atomy węgla są rozproszone na powierzchni lub w masie podłoża. Wydzielony wodór jako produkt uboczny przekracza warstwę graniczną wracając do głównego strumienia gazu. Etapy te są podzielone głównie na dwie kategorie: obszar transportu masy, w którym zachodzi dyfuzja przez warstwę graniczną oraz obszar reakcji powierzchniowych [142].

W celu poprawy jakości grafenu i zmniejszenia liczby tworzących się warstw podczas syntezy pod ciśnieniem atmosferycznym, można obniżyć ciśnienie parcjale źródła węgla, rozcieńczając je silnie wodorem [142, 146, 147] lub zwiększyć temperaturę wzrostu, powyżej temperatury topnienia podłoża metalicznego [137, 138].

W procesach CVD prowadzonych pod zmniejszonym ciśnieniem można kontrolować liczbę warstw, pomimo ograniczeń związanych z dyfuzją powierzchniową, która ogranicza wzrost grafenu do pojedynczej warstwy po pokryciu powierzchni miedzi [148]. Na poniższym wykresie przedstawiono zależność liczby warstw grafenu od ciśnienia (w zakresie od 0,626 hPa do 160 hPa) podczas procesu CVD prowadzonego w temperaturze 1030 °C przez 30 min przy przepływie wodoru (10 ml/min) i metanu (0,1 ml/min) jako gazów reakcyjnych [148, 149].



Rys. 15. Zależność liczby warstw grafenu od ciśnienia podczas procesu CVD [148].

Wpływ wodoru i stężenia źródła węgla

Wodór jest stosowany w procesie termicznej obróbki w początkowym etapie procesu CVD w celu usunięcia warstwy tlenkowej z powierzchni metalu. Dlatego odgrywa zasadniczą rolę w oczyszczaniu i rekrytalizacji powierzchni podłoża metalicznych. Wodór ma też kluczową rolę w etapie wzrostu grafenu. Kiedy powierzchnia metalu jest wygrzewana w strumieniu H_2 , w podłożu zachodzi dysocjacyjna chemisorpcja H_2 i/lub H , która później konkuruje z cząsteczkami węgla o chemisorpcję. Atomowy wodór tworzy miejsca, które prowadzą do

rozkładu źródła węgla (np. metanu) i adsorpcji wolnych rodników węglowych na powierzchni podłoża. Wytworzenie aktywnego C_yH_x związanego z powierzchnią powoduje wzrost grafenu. W konsekwencji wodór spowalnia kinetykę osadzania grafenu na powierzchniach miedzi, poprzez blokowanie miejsc na powierzchni, gdzie dochodzi do chemisorpcji metanu, zwiększając jednocześnie szybkość dostarczania rodników C_yH_x , potrzebnych do zarodkowania grafenu.

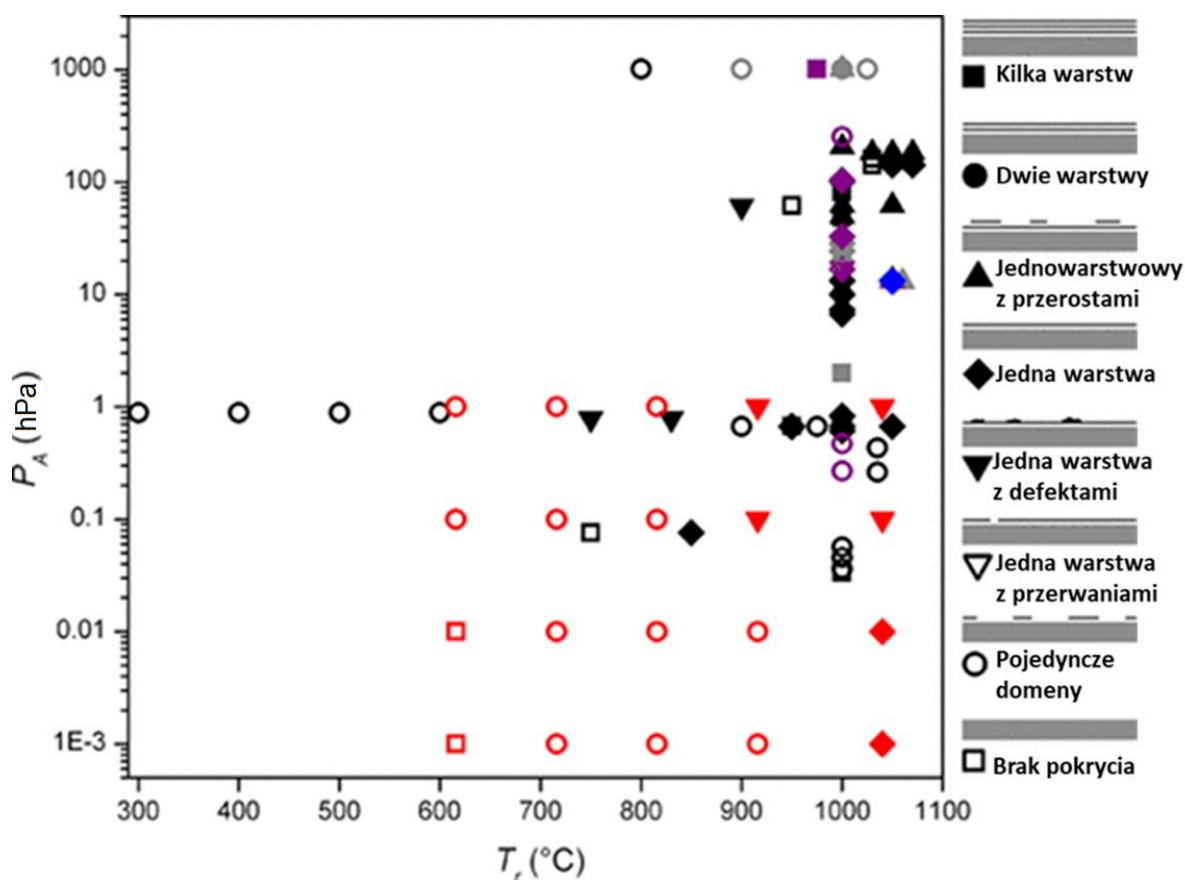
Wodór wpływa ponadto na grubość grafenu przez trawienie sieci krystalicznej węgla o słabych wiązaniach C-C [150]. Stwierdzono, że przy dużym natężeniu przepływu H_2 zachodzi selektywne trawienie na krawędziach grafenu podczas jego wzrostu. Kolejny raport na temat wpływu prędkości przepływu wodoru i węglowodorów na morfologię domen grafenu pokazuje, że kształt jego płatków na ciekłej Cu można precyzyjnie kontrolować poprzez zmianę natężenia przepływu gazu nośnego/ H_2 i źródła węgla [151].

Podczas syntezy pod ciśnieniem atmosferycznym na stopionej miedzi badano wpływ stosunku objętościowego H_2/CH_4 w zakresie od 20:1 do 120:1 na wielkość domen grafenu. Stwierdzono, że domeny grafenu o kształcie dendrytycznym (przypominającym płatki śniegu) uzyskuje się przy niskim stosunku wodoru do metanu, ze względu na wzrost ograniczony dyfuzją, natomiast zwiększenie tego stosunku prowadzi zwykle do tworzenia zwartych heksagonalnych domen [151].

W syntezach prowadzonych pod obniżonym ciśnieniem zwiększenie szybkości przepływu wodoru powodowało wzrost wielkości uzyskiwanych ziaren grafenu oraz poprawę jego jakości poprzez zmniejszenie zawartości tlenowych grup funkcyjnych i węgla amorficznego na powierzchni miedzi [152].

Wpływ równowagi fazy gazowej podczas syntezy grafenu zobrazowano na rysunku 16 [150]. Na wykresie przedstawiono ciśnienie cząstkowe wodoru i węglowodorów (substancji aktywnych) w strefie reakcji (P_A) przy różnym stosunku węgla do wodoru C:H R_{CH} (gdzie kolorami zaznaczono odpowiednie R_{CH} : czarny dla $1 > R_{CH} > 0,1$; szary dla $0,1 > R_{CH} > 0,01$; fioletowy dla $0,01 > R_{CH} > 0,001$, niebieski dla $0,001 > R_{CH} > 0,0001$), z jakością uzyskanego grafenu. Zestawione wyniki wskazują na bardzo niewiele eksperymentów przeprowadzonych dla P_A równego ciśnieniu atmosferycznemu. W procesach pod ciśnieniem atmosferycznym zwykle stosowano gaz nośny (argon/azot) w celu zmniejszenia P_A do wartości między 10 a 100 hPa. W przypadku niskociśnieniowych reakcji CVD procesy głównie prowadzono w zakresie

$P_A = 0,1$ do 1 hPa. Przedstawione wyniki wskazują na brak jednowarstwowego grafenu dla $P_A < 0,07$ hPa [153] oraz brak ciągłego pokrycia dla syntez gdzie $R_{CH} < 0,1$ [154].



Rys. 16. Typ pokrycia powierzchni grafenem w funkcji temperatury i całkowitego ciśnienia cząstkowego substancji aktywnych P_A [150].

Jakość powierzchni podłoża miedzianego

W celu podniesienia jakości grafenu syntezowanego metodą CVD wymagana jest skuteczna kontrola ilości miejsc zarodkowania grafenu, którą można osiągnąć metodami wstępnej obróbki podłoża. Na jakość grafenu duży wpływ ma rozmiar domen grafenu, pożądane są większe domeny, natomiast miejsca zarodkowania powinny być kontrolowane w celu uzyskania mniejszej liczby zarodków i większych domen grafenu. To oznacza konieczność uzyskania płaskiej i wolnej od zanieczyszczeń powierzchni o dużych ziarnach krystalicznej miedzi jako podłoża do syntezy.

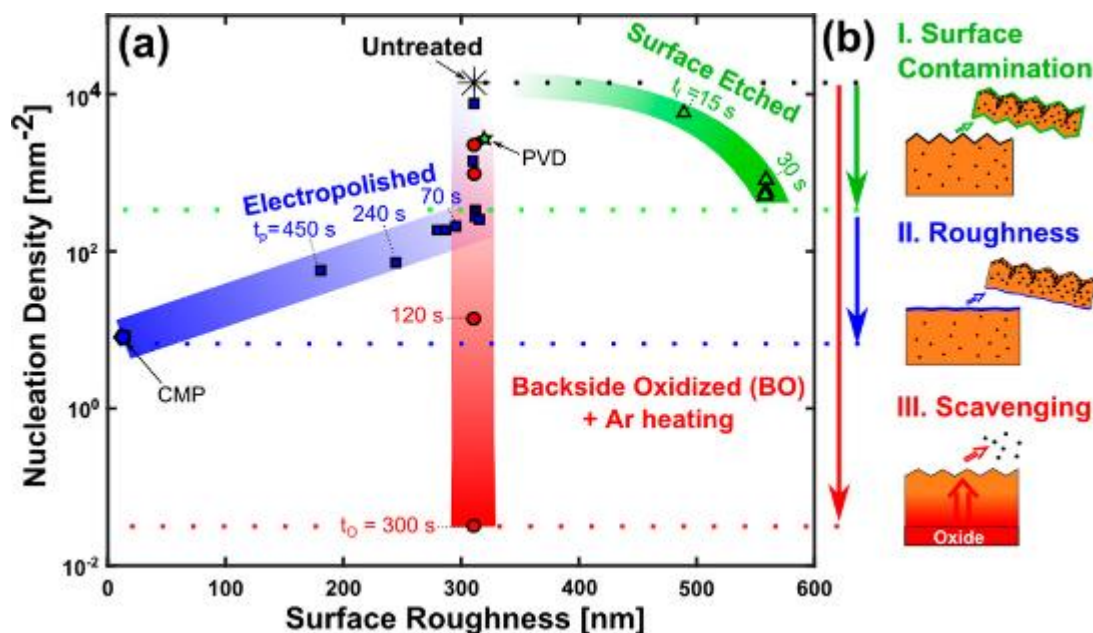
Wyrzewanie w atmosferze wodoru pod zmniejszonym ciśnieniem jest jednym ze sposobów podniesienia jakości podłoża miedzianego. Taka obróbka termiczna przyczynia się do odparowania cienkiej warstwy miedzi (200 nm) i uzyskania powierzchni o większej

czystości, co pozwala na poprawę jakości grafenu. Precyzyjne odparowanie tej cienkiej warstwy zwiększa gładkość podłoża, wpływając pozytywnie na jednorodność wytwarzanego grafenu [155]. Dodatkowo, wygrzewanie miedzi w temperaturze zbliżonej do jej temperatury topnienia powoduje zwiększenie rozmiarów ziaren miedzi, zmniejszając tym samym nierówności powierzchni.

Inną metodą obróbki podłoża, która modyfikuje morfologię powierzchni, jest użycie kwasów, na przykład kwasu azotowego (V), do wytrawiania folii Cu. Trawienie oczyszcza i częściowo wyrównuje powierzchnię miedzi w krótkim czasie, zazwyczaj poniżej minuty. Wykazano, że takie działania znacznie poprawiają jakość uzyskiwanych powłok grafenowych [156]. Połączenie obu metod, a więc najpierw wygrzewanie w wodorze, a następnie trawienie zwiększa pokrycie powierzchni monowarstwą grafenu z 75% do 98,3% [157].

Polerowanie elektrolityczne zostało również zgłoszone jako skuteczna obróbka wstępna w celu uzyskania gładszego podłoża. Jednak wiele czynników, takich jak zastosowany elektrolit (skład, lepkość), szybkość mieszania, temperatura, kształt próbki, elektrody i napięcie, ma bezpośredni wpływ na proces polerowania. Elektropolerowanie bardzo skutecznie redukuje chropowatość powierzchni Cu, aż o 99% [158, 159].

Miejsca zarodkowania grafenu są również powiązane z niepożądaną obecnością węgla wewnątrz samej miedzi. Jednym ze sposobów na jego usunięcie jest nasycenie podłoża miedzianego tlenem, na przykład utleniając dolną stronę folii miedzianej wodą utlenioną. Po podgrzaniu folii w trakcie syntezy, tlenek miedzi redukuje się, a tlen dyfunduje w głąb folii Cu. Rozpuszczony tlen wychwytuje zanieczyszczenia węglowe, w wyniku czego powstaje pozbawiona węgla folia Cu, bez obszarów o wysokim miejscowym stężeniu węgla. Opisana procedura utleniania nie zmienia chropowatości powierzchni, co pozwala określić zależności gęstości zarodkowania grafenu niezależnie od zawartości węgla w miedzi (rys. 17)[160].



Rys. 17. Wpływ morfologii powierzchni i zawartości węgla w miedzi na gęstość zarodkowania grafenu [160].

1.2.3. Powlekanie grafenem

Powierzchnię miedzi można również pokrywać grafenem płatkowym lub nanosić wysokiej jakości grafen za pomocą tzw. transferu, a więc przenoszenia z jednego podłoża na drugie. Nanoszenie grafenu płatkowego ma najczęściej za zadanie zapewnienie cienkiej warstwy antykorozyjnej na powierzchni metali [161, 162]. W przeciwieństwie do bezpośredniej syntezy na powierzchni miedzi, jest bardziej uniwersalne, nie posiada ograniczeń związanych z rozmiarem miedzi, nie wymaga też wysokich temperatur nanoszenia. Warstwy grafenu, bądź tlenku grafenu, nanoszone z roztworów lub napyłane na powierzchnię miedzi mają jednak swoje wady. Bez zastosowania polimerowej warstwy ochronnej, są bardziej podatne na ścieranie i mniej hydrofobowe w porównaniu z grafenem wysokiej jakości, uzyskanym w bezpośredniej syntezie.

Możemy wyróżnić trzy główne metody nanoszenia grafenu płatkowego: zanurzeniową, elektrochemiczną i napyłania [162–164]. Metoda zanurzeniowa opiera się na jedno- lub wielokrotnym zanurzeniu powlekanego materiału w zawiesinie grafenu płatkowego, co skutkuje pokryciem powierzchni z wytworzeniem bariery antykorozyjnej, chroniącej przed wilgocią czy roztworami NaCl [161, 162]. Jakość uzyskanej powłoki zależy od jakości i wielkości płatków grafenu. Grubość powłoki natomiast od zastosowanego rozpuszczalnika, szybkości

i wielokrotności zanurzenia. Z kolei adhezja do powierzchni zależy głównie od czystości i chropowatości powlekanego podłoża.

Częściej stosowaną metodą nanoszenia grafenu płatkowego z roztworu jest elektroforetyczne osadzanie grafenu na powierzchni miedzi [165–168]. Przykładem takiego procesu jest nanoszenie z roztworu wodnego stosując koloidalny roztwór GO. Do powlekania GO na miedzi zastosowano anodowy proces osadzania elektroforetycznego, gdzie taśma miedziana została użyta jako anoda, a arkusz palladu został wykorzystany jako katoda. Cienką i jednorodną powłokę tlenku grafenu (GO) na miedzi otrzymano przez osadzanie elektroforetyczne z 0,03% mas. roztworu GO przy przyłożeniu napięcia 10 V przez 1 s. GO został częściowo zredukowany podczas osadzania elektroforetycznego. Osadzona powłoka grafenowa zapewniała zwiększoną odporność na korozję w porównaniu z czystą miedzią [166].

Osobnym przykładem jest nanoszenie dwustopniowe grafenu za pomocą termicznego rozpylania kompozytów miedzi i grafenu. W procesie tym najpierw grafen płatkowy jest mieszany z proszkiem miedzi o ziarnach poniżej 100 μm , a następnie наносzony z wykorzystaniem termicznego układu (plazmowego lub wysokiej prędkości napylania z dyszy) na powierzchnię miedzi. Uzyskana powłoka zwiększa odporność na korozję i jest wysoce hydrofobowa. W zależności od parametrów procesu kąt zwilżania materiału grafenowego wynosił od 152° do 162° [164].

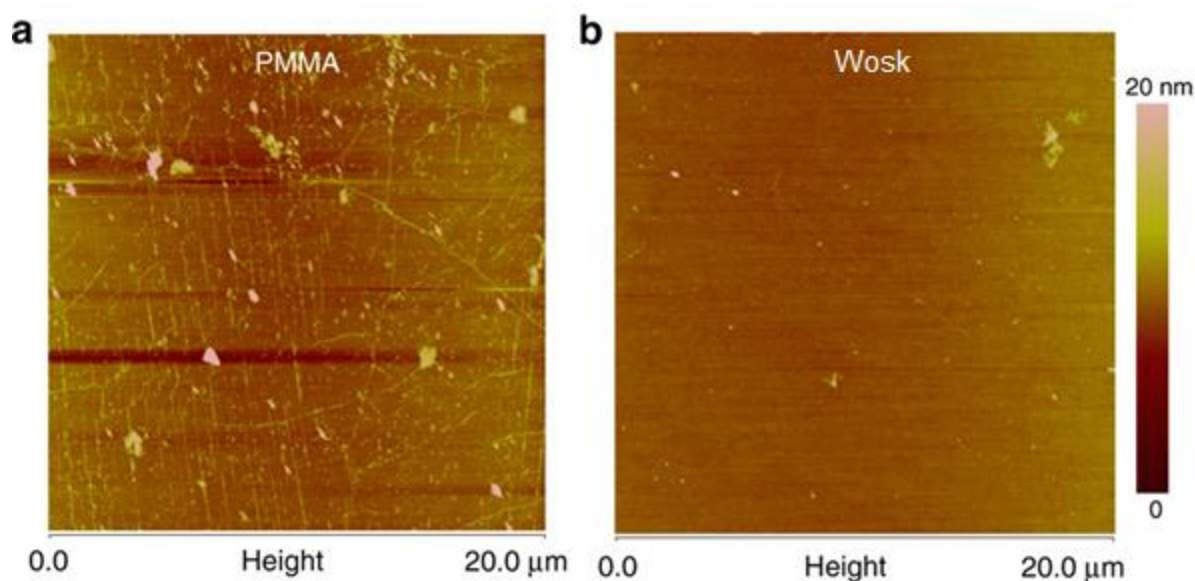
1.3. Metody przenoszenia grafenu na podłoża

Grafen jest bardzo wytrzymałym i elastycznym materiałem w skali atomowej, jednak jego grubość, najczęściej nieprzekraczająca kilku atomów, utrudnia zarówno jego przenoszenie pomiędzy podłożami, jak i komplikuje ocenę jego jakości. Transfer grafenu z podłoży miedzianych, na których były syntezowane na inne, tj. krzemowe czy metaliczne, wymaga stosowania określonych procedur i materiałów ułatwiających ich przeprowadzenie. Aby skutecznie wykorzystać unikalne właściwości grafenu do zastosowań praktycznych i późniejszej komercjalizacji, dostępność wysokiej jakości nienaruszonego grafenu jest podstawowym priorytetem [169]. Po przeniesieniu grafenu często obserwuje się pęknięcia, pofałdowania, zanieczyszczenia, które obniżają jakość grafenu i w znacznym stopniu utrudniają ocenę przeprowadzonej syntezy. W celu zachowania struktury grafenu, zarówno w przypadku praktycznych zastosowań, jak i obrazowania, opracowano wiele technik jego przenoszenia, które można podzielić na dwie zasadnicze grupy: mokre i suche [169, 170].

1.3.1. Mokre metody przenoszenia grafenu

W mokrych metodach podłoże wzrostowe jest usuwane przez trawienie w płynnych roztworach, rozwarstwianie za pomocą pęcherzyków lub odklejane termicznie. Aby zapobiec uszkodzeniu grafenu podczas procesu przenoszenia, stosuje się warstwy wspierające/ochronne w celu zminimalizowania zmarszczek, pęknięć i innych uszkodzeń mechanicznych, które są ostatecznie usuwane po przeniesieniu [171, 172]. Podczas procesu przenoszenia, etapów czyszczenia, usuwania podłoża wzrostowego i warstwy ochronnej, nieskazitelna struktura grafenu może zostać uszkodzona przez wprowadzenie pęknięć, niepożądanego zanieczyszczenia (pozostałości miedzi, warstw ochronnych substancji roztwarzających) i zmarszczek [173–175].

W większości mokrych transferów pierwszym krokiem jest przygotowanie warstwy ochronnej, w celu zabezpieczenia powierzchni grafenu. Stosuje się do tego szeroką gamę związków, z których najczęściej występującym w literaturze jest polimetakrylan metylu (PMMA). Warstwy ochronne nanoszone są najczęściej przez nakrapianie, często wspomagane odwirowaniem na powlekażu obrotowym, co umożliwia uzyskanie cienkiej jednolitej powłoki. PMMA jest często wykorzystywane jako punkt odniesienia, wykazujący wady i zalety stosowania innych warstw ochronnych, tj. parafiny [176], poliwęglanu [177], naftalenu [178], kamfory [179], heksanu [180]. PMMA, które jest stosunkowo sztywne, po transferze pozwala zaobserwować dokładne odzwierciedlenie nierówności dotrawionego podłoża miedzianego. Parafina natomiast, dzięki swojej rozszerzalności, może zniwelować nierówności wynikające z morfologii powierzchni miedzi, poprzez proste podgrzanie w ciepłej wodzie do około 40 °C (rys. 18) [176]. Na rysunku poniżej przedstawiono grafen przeniesiony za pomocą PMMA (a), na którym widoczne są zmarszczki (białe linie) oraz praktycznie pozbawiony zmarszczek grafen przeniesiony za pomocą wosku ogrzanego w ciepłej wodzie (b).



Rys. 18. Profil wysokości grafenu po przeniesieniu na podłoże krzemowe za pomocą a- PMMA, b- parafiny [176].

Do oddzielania grafenu od podłoża najczęściej stosuje się trawienie w różnych roztworach wodnych: nadsiarczanu amonu (o stężeniach od 0,02 M [181], przez 0,05 M [182], 0,1 M [183] do 1 M [184]), chlorku żelaza (III) (1 M lub 2 M) [185, 186], roztworów nadtlenku wodoru i kwasu solnego [178].

Inną metodą oddzielenia jest elektrochemiczna delaminacja [174]. Podczas trawienia elektrochemicznego napięcie prądu stałego jest przykładane do katody PMMA/grafen/miedź i anody z węgla szklatego w ogniwie elektrolitycznym z wodnym roztworem $K_2S_2O_8$ (0,05 M) jako elektrolitem. Elektroda grafen/Cu zostaje spolaryzowana katodowo przy -5 V, a na powierzchniach międzyfazowych grafen/Cu pojawiają się bąbelki wodoru w wyniku redukcji wody: $2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-$, pozwalające grafenowi wraz z PMMA pozostać na powierzchni wody.

W podobny sposób można również wykorzystać reakcję chemiczną $NH_4OH + H_2O_2 + H_2O$ (1:1:3% obj.), w wyniku której powstają pęcherzyki tlenu na powierzchni miedzi, znajdującej się w tym roztworze. Umożliwia to rozwarstwienie PMMA/grafenu i folii miedzianej, z uzyskaniem pozostającego na powierzchni grafenu i warstwy ochronnej [187].

Uzyskany w taki sposób grafen z ochronną warstwą jest przenoszony końcowo do czystej wody w celu usunięcia zanieczyszczeń dolnej warstwy, z której można go nanieść bezpośrednio na docelowe podłoże. Następnym krokiem jest usunięcie warstwy ochronnej na

przykład w oparach acetonu i – jeśli jest to konieczne – dalsze oczyszczanie, na przykład poprzez wygrzewanie w próżni.

1.3.2. Metody przenoszenia grafenu na sucho

Mokre procesy transferu wymagają kilku etapów, od powlekania przez trawienie i usuwanie warstwy ochronnej w oparach rozpuszczalnika, a na każdym z nich możliwe jest wprowadzenie zanieczyszczeń i uszkodzenie przenoszonego grafenu. Techniki transferu na sucho zostały opracowane jako alternatywne, ekonomiczne i łatwe do wykonania sposoby przenoszenia czystego, wysokiej jakości grafenu na powierzchnie kompatybilne z urządzeniami, gdzie stosuje się metody rozwarstwiania, aby umożliwić ponowne wykorzystanie podłoża [188].

Podstawą tych metod jest wykorzystanie polimeru silnie związanego z grafenem, jako warstwy umożliwiającej przeniesienie, zmniejszenie powiązania grafenu z powierzchnią miedzi poprzez np. jej utlenienie, a następnie mechaniczne oddzielenie grafenu i warstwy polimeru od miedzi. Metodą taką jest prasowanie na gorąco warstwy polimerowej, która po wystudzeniu umożliwia oddzielenie od miedzi. Zarówno analizy teoretyczne, jak i eksperymentalne wykazały, że udane przenoszenie metodą prasowania na gorąco można osiągnąć poprzez zastosowanie optymalnego ciśnienia i temperatury, w tym właściwego oddziaływania grafenu z nośną warstwą polimerową [189].

Kolejna z opracowanych metod jest oparta na wykorzystaniu standardowego laminatora biurowego do wiązania grafenu z podłożem nośnym z polialkoholu winylowego. Jest niedrogą, wielkopowierzchniową i skalowalną metodą suchego transferu. Dodatkowo, oddzielona od grafenu folia miedziana może być używana wielokrotnie bez znaczącej degradacji jakości grafenu. Proces ten umożliwia przenoszenie dużych arkuszy grafenu, w których czasami obserwuje się rozdarcia, dziury i pozostałości polimeru [190].

Istnieją również warianty wykorzystujące ciągły proces, oparty o laminowanie powierzchni folii miedzianych z grafenem pomiędzy gorącymi rolkami, a następnie mechanicznej delaminacji na sucho [191] lub wspieranej elektrochemicznie [192].

Inną metodą, nie wymagającą prasowania, jest utlenienie miedzi pod warstwą grafenu w wodzie, a następnie wykorzystanie taśmy termouwalniającej (TRT) jako warstwy wspomagającej przenoszenie. Metoda ta łączy początkowy proces mokry z następującym po nim procesem transferu na sucho, aby zapewnić wysokiej jakości ciągły transfer grafenu

i uniknąć kontaktu jakiegokolwiek cieczy z końcowym podłożem [193]. Rozwarstwianie grafenu od folii Cu za pomocą taśmy termouwalniającej jest możliwe przy słabych siłach wiązania między warstwami, co osiąga się łatwą i ekonomiczną metodą wspomaganą wodą [194].

II. Cel i zakres pracy

2.1. Cel

Celem doktoratu wdrożeniowego jest budowa systemów do syntezy grafenu na powierzchniach miedzi oraz optymalizacja warunków syntez nakierowana na efektywne pokrywanie powierzchni przewodów i ścieżek miedzianych grafenem w połączeniu z opracowaniem metod oceny jakości uzyskiwanych powłok.

2.2. Zakres pracy

Pierwszy z powstałych systemów zaplanowano na potrzeby ciągłych procesów pokrywania drutów miedzianych, drugi natomiast miał na celu pokrywanie folii miedzianych i drukowanych ścieżek miedzianych grafenem w okresowych procesach. Prace realizowane w ramach budowy systemów uwzględniały przystosowanie do warunków pracy bez wykorzystania palnych mieszanin gazowych oraz zawierały procesy optymalizacyjne.

W ramach prac optymalizacyjnych określono optymalne warunki do syntezy grafenu i graniczne parametry umożliwiające uzyskiwanie powłok grafenowych w różnych warunkach temperatury i składu mieszaniny reakcyjnej. Po przeprowadzonej optymalizacji systemów i potwierdzeniu możliwości uzyskiwania grafenu o wysokiej jakości na drutach, foliach i ścieżkach miedzianych, oba systemy wdrożono do przemysłu.

Prace konstrukcyjne były powiązane z opracowaniem metod przygotowania podłoży miedzianych do syntezy w celu wyeliminowania przyczyn niejednorodności uzyskiwanego grafenu, nie wynikających z warunków syntezy. Dodatkowo, konieczne do opracowania były procedury oceny jakości powłok, powiązane szczególnie z określeniem metod przenoszenia grafenu na potrzeby analizy na podłożach krzemowych lub siatkach TEM do obrazowania z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej.

Przeprowadzono badania porównawcze jakości warstwy ochronnej grafenu w zestawieniu z drutami nieosłoniętymi, pokrytymi tlenkiem grafenu oraz z komercyjnym drutem zabezpieczonym poliuretanem. Badania obejmowały pełną charakterystykę powłok

i określenie wpływu procesów starzeniowych i wysokiej temperatury na zmiany rezystancji i degradacji powierzchni drutów. Określono skuteczność ochronnej warstwy grafenu o grubości 2–3 warstw atomowych po starzeniu w mgłę solnej i wygrzewaniu w temperaturze powyżej 300 °C.

Do wyników dołączono również nowo opracowaną metodę przenoszenia grafenu na siatki TEM, która pomija konieczność stosowania powłoki ochronnej na grafenie w trakcie procesu transferu.

III. Metodyka badań

W ramach pracy wykorzystano szereg technik mikroskopowych i spektroskopowych w celu scharakteryzowania podłoży miedzianych oraz oceny jakości uzyskiwanego grafenu. Poniżej przedstawiono techniki pomiarowe z podziałem na mikroskopowe i spektroskopowe, wraz z wymienionymi urządzeniami, parametrami pomiarowymi i celem wykonywanych pomiarów.

Techniki mikroskopowe

Mikroskopia świetlna – pomiary wykonywano za pomocą dwóch mikroskopów świetlnych Leica DM IL LED i mikroskopu, będącego częścią systemu Witec alpha300. Pomiary wykonywano w celu oceny stopnia pokrycia miedzi grafenem oraz pogładowej oceny jakości grafenu przeniesionego na podłoża krzemowe. Zarówno obserwacje na mikroskopie świetlnym, jak i akwizycję widm wykonywano na obiektywach 20x, 50x i 100x w zależności od docelowego obszaru.

Mikroskopia elektronowa skaningowa (SEM) – do obrazowania wykorzystywano mikroskop FEI Helios NanoLab 450 i FEI Quanta FEG450. Obrazowanie wykonywano w celu oceny morfologii powierzchni podłoży miedzianych, oceny deformacji i pomiarów średnicy drutów miedzianych oraz grubości powłok polimerowych na drutach powlekanych przemysłowo.

Mikroskopia sił atomowych (AFM) – do pomiarów wykorzystywano mikroskop będący częścią systemu Witec alpha300 w celu określenia topografii i grubości warstw tlenku grafenu.

Mikroskopia elektronowa transmisyjna (TEM) – do pomiarów wykorzystywano mikroskop FEI Titan³ G2 60-300, obrazy o wysokiej rozdzielczości (HRTEM) uzyskiwano za pomocą podwójnie skorygowanej skaningowej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (STEM) przy 80 kV. Mikroskopię TEM wykorzystywano do końcowej oceny jakości grafenu, co umożliwiło

określenie jakości warstw grafenu wraz z oceną jego defektów oraz umożliwiło identyfikację monowarstw grafenowych.

Techniki spektroskopowe

Spektroskopia Ramana – do pomiarów wykorzystywano układ Witec alpha300, zaopatrzony w spektroskop i zielony laser o długości fali $\lambda=532$ nm. Wykonywane pomiary były podstawowym narzędziem analizy struktury grafenu pod kątem defektów oraz określenia stopnia pokrycia powierzchni miedzi i ilości warstw grafenu. Próbkę grafenu i tlenku grafenu przenoszono na podłoża krzemowe w celu obrazowania.

Spektroskopia fotoelektronowa (XPS) – pomiary XPS uzyskano za pomocą spektrometru Axis Ultra ze źródłem promieniowania rentgenowskiego mono Al K α (1486,6 eV), zastosowano aperturę 300 x 700 μ m. Energia przejścia dla widm przeglądowych wynosiła 80 eV, a dla widm szczegółowych 40 eV.

Rentgenowska spektroskopia energodispersyjna (EDS) – pomiarów dokonywano za pomocą detektorów Bruker QUANTAX EDS wbudowanych w skaningowy mikroskop elektronowy FEI Quanta FEG450. Pomiarów dokonywano w celu oceny przybliżonego składu elementarnego na powierzchni miedzi, głównie do oceny ilości węgla na jej powierzchni po procesach czyszczenia.

Pomiary rezystancji

Pomiary rezystancji przeprowadzono za pomocą precyzyjnego multimetru Keithley 2700/E przy prądzie 0,1 A na odcinkach drutu o długości 2 cm. Pomiary w temperaturze pokojowej uzyskano przez zlutowanie przewodu do styków. Do pomiarów podwyższonej temperatury drut umieszczano na szklanym podłożu i mocowano do styków pastą srebrową. Następnie ogrzewano go na gorącej płytce. Pomiar rezystancji wykonywano podczas ogrzewania próbki, mierząc co 25 °C w zakresie od 25 °C do 325 °C. Każdy pomiar powtarzano pięciokrotnie, przyjmując jako wynik średnią z uzyskanych wartości

Testy starzeniowe

Proces starzenia prowadzono w komorze mgły solnej WEISS S.C. KWT 450/SO przez 48 godzin. Test w mgłę solnej przeprowadzono stosując roztwór soli o stężeniu 3 % mas. NaCl przy wydajności rozpylania 600 cm³/h w stałej temperaturze 50 °C

Wszystkie badania za wyjątkiem XPS wykonano w Sieci Badawczej Łukasiewicz – PORT Polskim Ośrodku Rozwoju Technologii we Wrocławiu. Pomiary XPS wykonano w Department of Sustainable Energy Technology, SINTEF Industry w Oslo (Norwegia).

Otrzymywanie tlenku grafenu

Tlenek grafenu (GO) otrzymano za pomocą zmodyfikowanej metody Hummersa z użyciem zmielonego grafitu (Graftech) jako surowca [84]. 1 g grafitu zmielono z dodatkiem NaCl (50 g) w młynie kulowym przez 10 minut. Następnie NaCl został rozpuszczony w wodzie i usunięty przez filtrację. Pozostały po filtracji grafit (~0,85 g) dodano do 23 ml 98% H₂SO₄ i mieszano przez 8 h. Następnie stopniowo dodawano 3 g KMnO₄ przy utrzymywaniu temperatury < 20 °C za pomocą łaźni lodowej. Mieszano w temperaturze 35–40 °C przez 30 minut. W dalszej kolejności stopniowo podnoszono temperaturę do wartości pomiędzy 65 a 80 °C przez 45 minut, po czym dodano około 50 ml wody i mieszaninę podgrzewano w temperaturze 105 °C przez 30 minut. Reakcja została zakończona przez dodanie 200 ml wody destylowanej i 10 ml 30% H₂O₂. Mieszanina była przemywana przez powtarzalną filtrację i odwirowanie, początkowo 5% roztworem wodnym HCl, a następnie wodą destylowaną. W kolejnych filtracjach wodę stopniowo wymieniano na alkohol etylowy, a następnie wytrząsano, aby uzyskać jednorodną zawiesinę.

Część eksperymentalna

IV. Część eksperymentalna

Materiały i odczynniki chemiczne :

Aceton – 99,5% cz.d.a., Warchem

Benzen – 99,7% cz.d.a., Pol-Aura

Chlorek sodu – 99,9% cz.d.a., Pol-Aura

Chlorek żelaza (III) bezwodny – 98,6% cz.d.a., Pol-Aura

Chlorek potasu – 99,5% cz.d.a., Pol-Aura

Druty miedziane – gatunek: M1E, średnice 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7 i 1,0 mm, Cyfronika

Etanol – 99,8% cz.d.a., Chempur

Folia miedziana – gatunek: M1E, grubość 0,2 mm, Cyfronika

Heksan – 99,0% cz.d.a., Pol-Aura

Izopropanol – 99,7% cz.d.a., Warchem

Kwas siarkowy (VI) – 95%, Pol-Aura

Nadmanganian potasu – 99,5% cz.d.a., Pol-Aura

Nadsiarczan amonu – 98 % cz.d.a., Pol-Aura

Poli(dimetylosiloksan), PDMS – folia grubości 0,5mm, Merck

Poli(metakrylan metylu), PMMA – 99% stab. ciecz, Alfa Aesar

4.1. Budowa systemów CVD

Pierwszym etapem prac eksperymentalnych było rozpoznanie możliwości i konstrukcja dwóch systemów do syntezy grafenu metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej. Zaplanowane prace bazowały na procesach syntezy prowadzonych w trybie ciągłym i okresowym, co z kolei przekładało się na konieczność budowy dwóch układów o odmiennych rozwiązaniach konstrukcyjnych. W trakcie prac wchodzących w zakres rozprawy doktorskiej, systemy były również modyfikowane na potrzeby uzyskiwania grafenu o jak najwyższej jakości oraz spełnienia wymogów wdrożeniowych. W tej części opisano wyłącznie rozwiązania dotyczące poszczególnych elementów układów, natomiast procesy optymalizacyjne przedstawione będą w kolejnych częściach rozprawy.

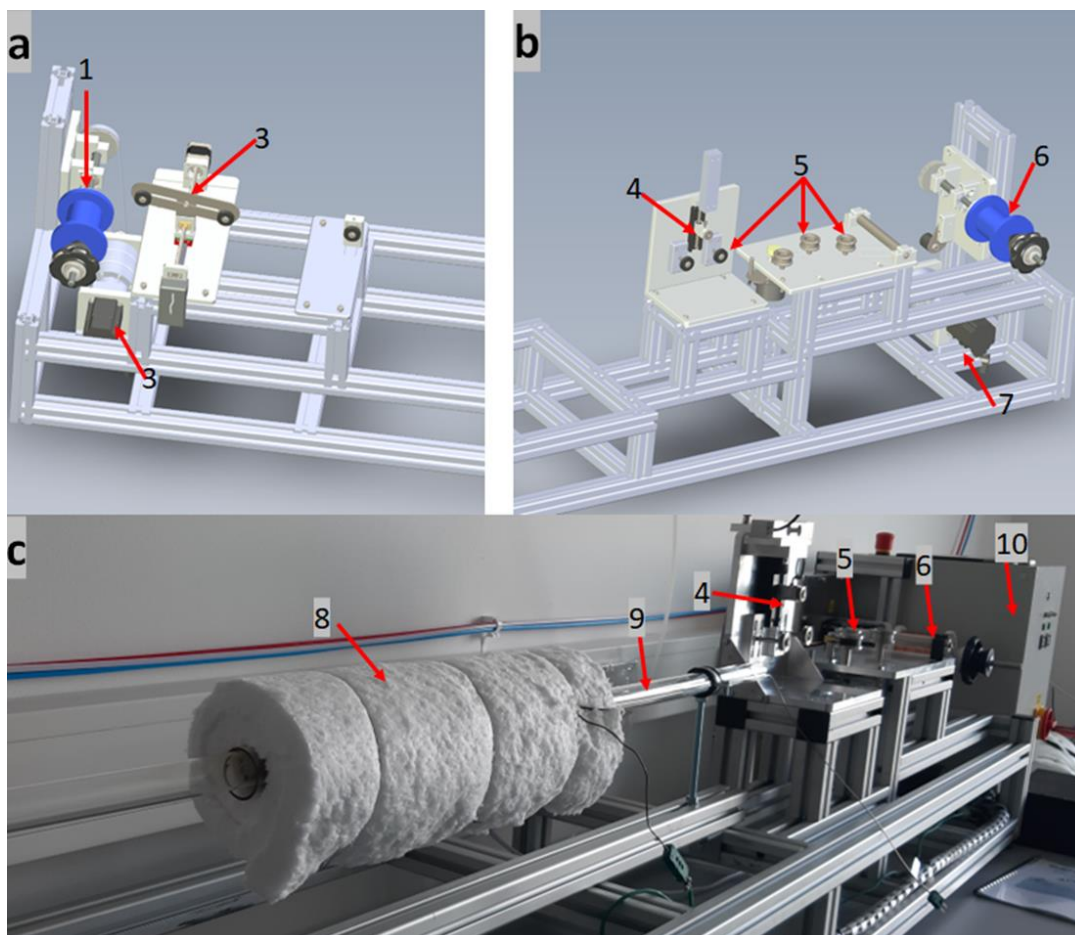
4.1.1. Budowa i modyfikacja systemu CVD do ciągłej syntezy grafenu

Pierwszym z opracowanych systemów CVD jest system do ciągłego powlekania drutów miedzianych, stanowiący nowatorskie rozwiązanie konstrukcyjne. Systemy do ciągłej syntezy CVD na powierzchni miedzi, pracujące pod ciśnieniem atmosferycznym [124, 126], jak i pod zmniejszonym ciśnieniem [125, 127, 128] zostały już opisane w literaturze. Wszystkie jednak umożliwiają produkcję grafenu na potrzeby jego transferu, a więc powlekanym materiałem jest folia miedziana, by uzyskać jak największą powierzchnię łatwego do przeniesienia grafenu.

W niniejszej pracy doktorskiej celem było umożliwienie ciągłego powlekania drutów miedzianych o średnicach w przedziale od 0,1 mm do 1 mm z uzyskaniem pokrycia kilkuwarstwowym grafenem dla polepszenia właściwości antykorozyjnych.

Innowacyjnym elementem niezbędnym do opracowania był przede wszystkim układ do podawania i odbierania drutu ze strefy reakcji, do którego stopniowo dobierano pozostałe elementy systemu. Początkowo wykonano układ składający się z dwóch części: nadawczej i odbiorczej. W części nadawczej znajdował się silnik sterujący (serwomotor) prędkością szpuli, na której umieszczony był drut miedziany i tensometr pozwalający na ciągły pomiar naprężenia drutu. W części odbiorczej umieszczono silnik sterujący prędkością szpuli odbiorczej, wraz z trawersem pozwalającym na precyzyjne nawijanie drutu w pełnym zakresie średnic (rys. 19 a i b).

Układ ten, dzięki zastosowaniu dwóch serwomotorów (ECMA-CX0602es) wraz z tensometrem, pozwalał na kontrolę prędkości w zakresie od 20 do 200 mm/min i pomiar naciągu w zakresie od 50 do 3000 g. Pomiędzy częścią nadawczą a odbiorczą zamontowano następnie rurę kwarcową o średnicy 25 mm i długości 1,2 m, stanowiącą komorę reakcyjną. W kolejnym kroku określono minimalną wartość naciągu, pozwalającą na utrzymanie drutu w centralnym punkcie strefy reakcji, co zapobiegało jego zrywaniu przy kontakcie z powierzchnią rury kwarcowej. Wartości naciągu wynosiły 180, 240, 310, 350 i 420 g odpowiednio dla drutów 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; i 1,0 mm.

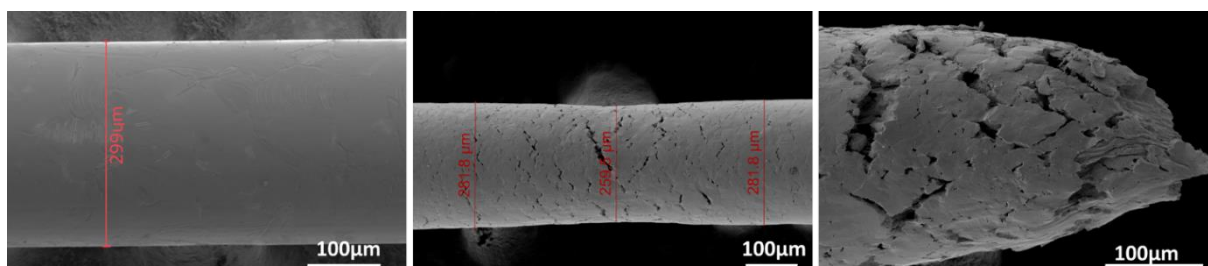


Rys. 19. Schemat części nadawczej (a) i odbiorczej (b), wraz z fotografią strefy grzejnej (c) gdzie: 1 – szpula odbiorcza, 2 – silnik odbiorczy, 3 – trawers, 4 – tensometr, 5 – rolki prowadzące, 6 – szpula nadawcza, 7 – silnik nadawczy, 8 – strefa grzejna, 9 – rura kwarcowa, 10 – szafa sterująca.

Do strefy reakcyjnej podłączono argon, natomiast drut wprowadzano poprzez przesłony silikonowe z otworami o odpowiednich średnicach (od 0,1 do 1 mm), co pozwalało na uzyskanie atmosfery beztlenowej przy nadciśnieniu 0,1 bar. Do ogrzania tak przygotowanej strefy reakcji wykonano pięć stref grzejnych o długościach od 20 do 60 cm. Strefy te wykonano nawijając drut oporowy z kantal na rury kwarcowe o średnicy wewnętrznej 30 mm, mocując go następnie cementem wysokotemperaturowym i izolując wełną mineralną. Dla każdej strefy grzejnej wykonano testy przewijania drutu w podwyższonej temperaturze. Badania przeprowadzono w celu określenia stabilności pracy układu w warunkach syntezy, jak i wpływu warunków procesu na drut. Testy wykonywane były przy stałej prędkości przewijania (w zakresie od 25 mm/min do 250 mm/min) i minimalnym naciągu. Temperaturę podnoszono skokowo o 50 °C (10 °C/min), po czym utrzymywano przez 15 min w zakresie od 50 do 1000 °C lub do momentu zerwania drutu.

Po wykonanych testach druty zostały poddane obrazowaniu SEM (rys. 20). Na podstawie obserwacji mikroskopowych określono trzy podstawowe graniczne wartości temperatur:

- *stabilnej pracy* – gdzie średnica drutu nie odbiegała o więcej niż 5% od początkowej,
- *ciągłej pracy* – gdzie zmiany średnicy były widoczne, lecz pozwalały na ciągły proces,
- *zerwania* – w trakcie której drut ulegał zerwaniu w czasie krótszym niż utrzymywane 15 min.



Rys. 20. Przykład obrazowania dla drutu o średnicy 0,3 mm: od lewej drut po stabilnej pracy, po ciągłej pracy z deformacjami oraz zerwany.

Najwyższe temperatury, zarówno stabilnej pracy, jak i zrywania, uzyskano dla najkrótszego czasu przebywania drutów wewnątrz strefy grzejnej, a więc dla strefy o długości 25 cm i prędkości przewijania 250 mm/min. Odpowiednio najniższe temperatury zaobserwowano dla strefy o długości 60 cm i prędkości 25 mm/min. Wartości uzyskane dla tych serii testów zestawiono w tabeli poniżej. Pomiarów zmiany średnicy dokonywano w 10 miejscach, podając brzegowe wartości.

Tabela 1. Zestawienie temperatury pracy stabilnej i ciągłej oraz temperatury zerwania, dla skrajnych czasów przejścia drutu przez strefę grzejną pod ciśnieniem 1,1 bar.

Średnica drutu [mm]	Czas przejścia przez strefę grzejną [s]	Maksymalna temperatura stabilnej pracy [°C]	Średnica po syntezie w maksymalnej temperaturze pracy stabilnej [μm]	Maksymalna temperatura pracy ciągłej [°C]	Średnica po syntezie w maksymalnej temperaturze pracy ciągłej [μm]	Temperatura zerwania [°C]
0,1	5	300	98-101	450	82-94	<500
0,2	5	450	194-201	650	165-186	<700
0,3	5	550	293-301	800	260-282	<850
0,5	5	600	489-501	900	412-455	<950
1,0	5	750	979-998	1000	920-968	---
0,1	144	200	97-99	350	79-89	<400
0,2	144	300	193-199	450	135-173	<500
0,3	144	350	291-300	500	240-283	<550
0,5	144	450	489-499	800	403-453	<850
1,0	144	650	976-998	1000	890-948	---

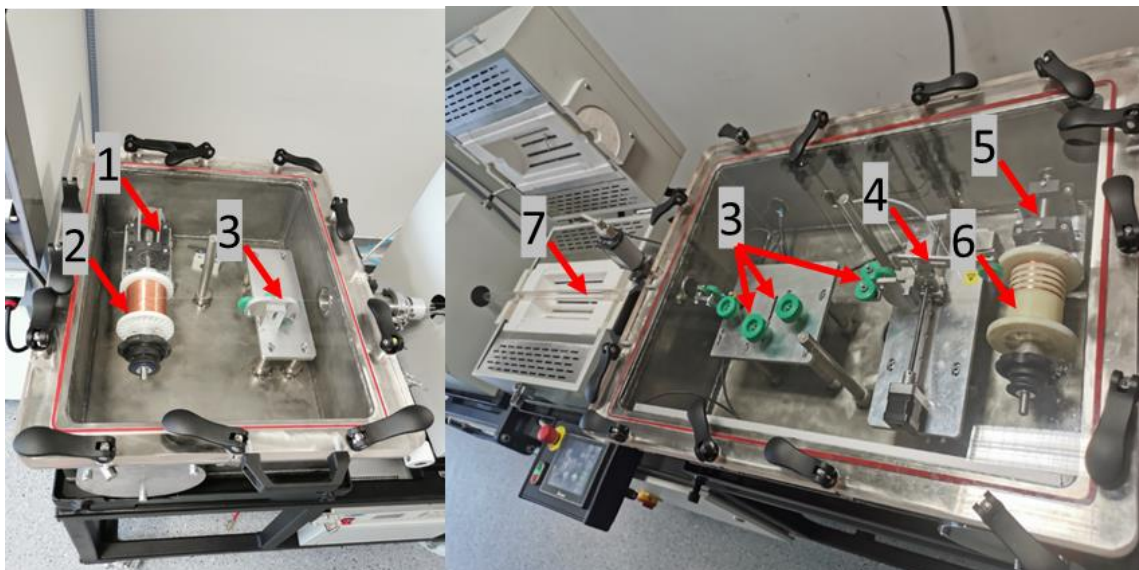
Uzyskane wyniki porównano z raportowanymi parametrami procesów CVD w literaturze, w celu dobrania odpowiednich rozwiązań dla pozostałych układów systemu. Biorąc pod uwagę stosunkowo krótki czas przejścia drutu przez strefę grzejącą oraz niskie temperatury stabilnej pracy. Do zestawienia wybrano wyłącznie systemy umożliwiające syntezę nie dłuższą niż 3 min lub w temperaturze poniżej 700 °C.

Tabela 2. Zestawienie parametrów procesów CVD odpowiadających ograniczeniom układu przewijania.

Metoda prowadzenia procesów	Czas syntezy	Temperatura [°C]	Ciśnienie [hPa]	Stosowane gazy i źródła węgla	Liczba warstw grafenu	Źródło
CVD	1,5 min	975	133,3	C ₂ H ₂ /Ar	1	[195]
CVD	45 min	300	1-1,8	Benzen	1	[44]
PECVD-MW*	5-20 min	<420	0,65	Ne/H ₂ /CH ₄	1	[196]
PECVD-MW*	5-15 min	400-425	0,03	Ar/H ₂ /CH ₄ /O ₂	1-2	[197]
PECVD-MW*	96 s	380	0,03-3	H ₂ /CH ₄	1	[198]
PECVD-MW*	5-20 min	420	--	H ₂ /CH ₄	1	[199]
PECVD-MW*	2-4 min	240-500	0,01-1	CH ₄	1	[200]
PECVD-RF*	5 min	500	--	H ₂ /CH ₄	1	[201]
PECVD-RF*	15 min	600	0,1	H ₂ /CH ₄	>3	[202]
PECVD-RF*	10-240 s	700-830	0,01-1	CH ₄	1	[203]
PECVD-RF*	2-4 min	220	--	H ₂ /Benzen	1	[204]
PECVD-ICP*	5-60 s	950	0,7	H ₂ /CH ₄	1	[205]
PECVD-ICP*	1-30 min	350-500	0,015	Ar/N ₂ /C ₃ H ₈ /SiH ₄	>3	[206]
PECVD-ICP*	5-300 s	850	<1	Ar/H ₂ /CH ₄ /	1	[207]

*-gdzie MW- plazma generowana mikrofalami, RF- plazma generowana falami radiowymi, ICP- plazma uzyskana indukcyjnie

Zarówno ograniczona temperatura, w jakiej możliwe jest prowadzenie procesów bez degradacji powlekanych drutów, jak i stosunkowo krótki czas przejścia przez strefę reakcji, wymusiły konieczność zastosowania systemu CVD o bardziej rozbudowanym układzie, niż w przypadku procesów prowadzonych pod ciśnieniem atmosferycznym. Na podstawie danych literaturowych (tabela 2) oraz rozpoznania rynkowego dla ewentualnych docelowych elementów układu, wybrano wspomaganie syntezy plazmą RF. Oprócz czynnika kosztowego, do wyboru sposobu generowania plazmy przyczyniła się możliwość bezpośredniej instalacji anteny RF na rurze kwarcowej, stanowiącej strefę reakcji, przed strefą grzejącą. Zastosowanie plazmowego wspomaganie w systemie wiązało się z koniecznością prowadzenia procesów pod zmniejszonym ciśnieniem, co z kolei wymusiło modyfikację i zabudowę obu części układu przewijania drutu w komorach próżniowych (rys. 21).



Rys. 21. Komory próżniowe układu podawania (lewa) i obierania drut (prawa), gdzie: 1 – silnik nadawczy, 2 – szpula nadawcza, 3 – rolki prowadzące, 4 – trawers, 5 – silnik odbiorczy, 6 – szpula odbiorcza, 7 – rura kwarcowa.

Dobre elementy wraz z opisem podstawowych parametrów przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Zestawienie podstawowych parametrów głównych elementów układu do ciągłej syntezy grafenu.

Strefa grzejna	
Parametr	Opis
Układ	Jednostrefowa, otwierana strefa grzejna o długości 300 mm
Kontrola temperatury	Programowalna do 40 etapów, dokładność $\pm 1^\circ\text{C}$
Maksymalna temperatura pracy	1200°C
Ciągła temperatura pracy	$\leq 1100^\circ\text{C}$
Pomiar temperatury	Termopara typu K
Zasilanie	220 V, 50 Hz, jednofazowe do 3 kW
System generowania plazmy	
Zakres mocy	0 – 300 W, w pełni regulowalny $\pm 1\text{W}$
Częstotliwość pracy	13,56 MHz + 0,005 %
Tryb pracy	Ciągły
Antena	Zewnętrzna, średnica 50 mm, długość 200 mm
Zakres mocy wyjściowej	$\leq 2\text{ W}$
Maksymalna moc odbicia	$< 2\text{ W}$
Wyjście	harmonicznych $\leq -50\text{ (dBc)}$, zniekształcenie -60 (dBc)
Zabezpieczenia	Nadprądowe, temperaturowe, przed sygnałem odbitym (moduł impedancji)
Zasilanie	Jedna faza 22 V, 50 Hz
Układ próżniowy	

Pompa	Rotacyjna pompa próżniowa
Minimalne ciśnienie	10^{-3} hPa
Natężenie przepływu do	120 l/min
Ciśnienie w strefie reakcji	10^{-1} hPa
Podłączenia	Armatura ISO KF DIN25

Pozostałe elementy układu dobierano w trakcie procesów optymalizacyjnych. Układ podawania gazów zaplanowano w oparciu o trzy masowe kontrolery przepływu, umożliwiające wykorzystanie zarówno czystych gazów tj. argon/wodór/metan lub niepalnej mieszanki gazowej 95% Ar/5% H₂. Dodatkowo, do układu dołączono moduł pozwalający na wprowadzanie ciekłych węglowodorów jako źródła węgla, poprzez zawór o precyzyjnym sterowaniu nieszczelnością w zakresie od 5×10^{-6} hPa l/s do 10^3 hPa·l/s. Zastosowanie ciekłych węglowodorów wraz z niepalną mieszanką argonu i wodoru pozwala na całkowite pominięcie stosowania gazów palnych w procesach syntezy. Wdrożony system CVD do ciągłego powlekania drutów miedzianych wraz z opisem głównych elementów przedstawiono na rys. 22.



Rys. 22. Wdrożony system do ciągłej syntezy grafenu: 1 – komora próżniowa ze szpulą nadawczą, 2 – system RF, 3 – piec rurowy, 4 – komora próżniowa ze szpulą odbiorczą, 5 – panel operatorski, 6 – szafa sterownicza, 7 – pompa próżniowa, 8 – czujnik ciśnienia (bezpieczeństwa), 9 – czujnik próżni (precyzyjny), 10 – włącznik główny, 11 – zawór próżniowy dozujący ciekłe węglowodory.

4.1.2. System do okresowej syntezy CVD

System do okresowej syntezy CVD podlegał podobnym ograniczeniom, jak system opisany powyżej, choć wynikającym z innych przyczyn. Celem budowy tego systemu było umożliwienie zarówno syntezy grafenu o wysokiej jakości na potrzeby przenoszenia na inne podłoża, jak i bezpośrednie powlekanie ścieżek miedzianych. O ile synteza grafenu wysokiej jakości nie jest limitowana temperaturowo i odbywa się najczęściej w temperaturach rzędu 1000 °C, o tyle powlekanie ścieżek jest ograniczane odpornością temperaturową podłoży oraz grubością powlekanych warstw miedzi.

Ścieżki miedziane można napylać na praktycznie każdy rodzaj podłoża, jednak możemy wyróżnić trzy główne typy podłoży w zależności od stabilności termicznej. Pierwszym typem są podłoża krzemowe lub szafirowe, umożliwiające syntezę w temperaturach powyżej 1000 °C. Kolejnym są podłoża szklane, których odporność powiązana jest z temperaturą mięknięcia szkła, w przypadku którego za bezpieczną temperaturę syntezy grafenu można przyjąć 500 °C. Ostatni typ to podłoża polimerowe, stosowane najczęściej w elektronice do drukowania obwodów (płyty PCB – Printed Circuit Board), dla których graniczną wartość można przyjąć dla poliimidowych płyt o odporności temperaturowej sięgającej 300 °C.

Dodatkowym ograniczeniem jest również grubość ścieżek napyłanych na podłoża, która często wynosi poniżej 500 nm. Przy tak cienkich warstwach metalu procesy wysokotemperaturowe mogą w znaczący sposób zmienić parametry użytkowe ścieżek, na przykład z powodu ich odparowywania [37]. Podobnie jak w przypadku systemu opisywanego powyżej dokonano przeglądu literatury w zakresie parametrów procesowych, tym razem uwzględniając wyłącznie powlekanie cienkich warstw miedzi grafenem (tabela 4).

Tabela 4. Zestawienie parametrów procesów CVD stosowanych do powlekania cienkich (≤ 500 nm) warstw miedzi.

Podłoże/grubość powłoki miedzianej [nm]	Czas syntezy	Temperatura [°C]	Ciśnienie [hPa]	Stosowane gazy i źródła węgla	Liczba warstw grafenu	Źródło
Si, SiO ₂ /150	2	750-900	2,7	H ₂ /CH ₄	1	[208]
Kwarc/100,200,300	1	700-900	100	H ₂ /CH ₄	2-4	[209]
Szafir/500	20	900	1013	Ar/H ₂ /CH ₄	1-4	[210]

Ze względu na ograniczenia temperaturowe, podobnie jak w systemie do ciągłej syntezy, zdecydowano o konieczności zastosowania wspomaganie syntezy plazmą RF. Końcowy układ

wdrożonego systemu posiadał takie same elementy jak w systemie do ciągłego powlekania drutów miedzianych (tabela 3) z następującymi różnicami:

- brakiem komór próżniowych do wprowadzania i odbierania próbek (w okresowych procesach były zbędne),
- zwiększoną średnicą wewnętrzną rury kwarcowej do 60 mm w celu zwiększenie wielkości podłoży i/lub folii miedzianych,
- inną obudową wszystkich elementów układu.

W tym systemie również zastosowano masowe kontrolery przepływu oraz układ umożliwiający stosowanie ciekłych źródeł węglowodorów w celu wyeliminowania konieczności stosowania gazów palnych. Końcowy system wraz z opisem lokalizacji głównych elementów przedstawiono na zdjęciu zamieszczonym poniżej (rys. 23).



Rys. 23. Wdrożony system do okresowej syntezy grafenu: 1 – obudowa stanowiska, 2 – zawór dozujący ciekłe węglowodory, 3 – rura kwarcowa (komora reakcyjna), 4 – moduł impedancji i antena RF, 5 – piec rurowy (strefa grzejna), 6 – czujnik próżni, 7 – pompa próżniowa (zabudowana w dźwiękoszczelnej obudowie), 8 – panel operatorski, 9 – generator plazmy RF oraz układ podawania gazów zabudowany w obudowie, 10 – włącznik główny.

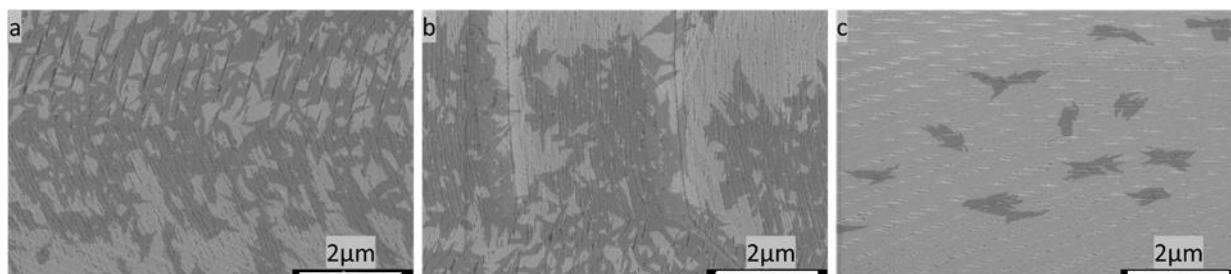
4.2. Opracowanie metod przygotowania podłoży miedzianych

Opracowanie metod przygotowania podłoży było konieczne w celu zapewnienia możliwości otrzymywania powtarzalnych wyników syntez, rozumianych przez określoną jakość uzyskiwanego grafenu. W pracy wykorzystywano trzy typy podłoży oraz zastosowano dwie metody syntezy, co powodowało konieczność opracowania osobnych metod przygotowania dla drutów, folii oraz ścieżek miedzianych.

W badaniach wykorzystywano druty z miedzi o klasie czystości M1E (99,99% Cu). Druty te, mimo stosunkowo wysokiej czystości, posiadały pozostałości smarów i olei na powierzchni. Zanieczyszczenia te mogły przekłamywać w znaczny sposób wyniki uzyskiwane za pomocą technik mikroskopowych i spektroskopowych, poprzez lokalne przerosty warstw grafenowych. Testowano trzy metody oczyszczania drutów miedzianych:

- kąpiel wodną z dodatkiem detergentu Trilux podczas przewijania,
- kąpiel w łaźni ultradźwiękowej w mieszaninie rozpuszczalników (aceton:etanol:izopropanol 1:1:1),
- połączenie obu metod.

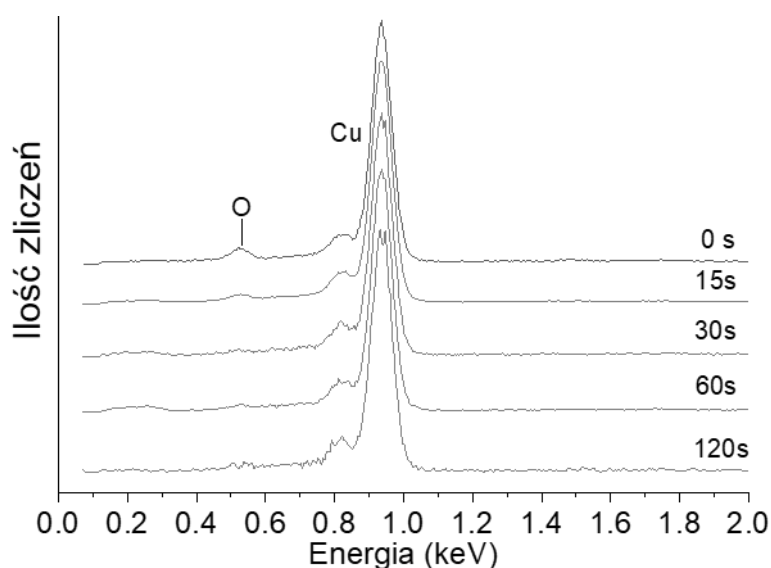
W trakcie testów modyfikowano sposób mycia i czas kąpeli ultradźwiękowej (od 15 min do 2 h), przy czym ostatnim etapem każdorazowo było płukanie w wodzie dejonizowanej. Następnie, w celu oceny skuteczności danej metody, próbki drutów umieszczano w układzie CVD i wygrzewano w 1000 °C przez 30 min w atmosferze wodoru. Po wygrzewaniu powierzchnię próbek obrazowano przy wykorzystaniu skaningowego mikroskopu elektronowego, zdjęcia wybranych próbek z widocznymi obszarami pokrytymi grafenem przedstawiono poniżej (rys. 24).



Rys. 24. Powierzchnia drutów po wygrzewaniu w atmosferze wodoru z zaznaczonymi obszarami pokrytymi grafenem po myciu wodą z detergentem (a), po 30 min kąpeli w łaźni ultradźwiękowej (b) oraz po zastosowaniu połączonych obu metod (c).

Jako optymalną procedurę przygotowania drutów przed syntezą wybrano mycie w detergencie podczas przewijania połączone z 30 min kąpielą w mieszaninie rozpuszczalników wspomaganą ultradźwiękami. Wydłużenie czasu kąpieli powyżej 30 min nie wpływało na poprawę czystości.

Folie oczyszczano w podobny sposób, jednak procedurę uzupełniono o zanurzenie w kwasie octowym bezpośrednio przed syntezą. Zabieg ten pozwalał na dalsze oczyszczenie powierzchni oraz usunięcie warstwy tlenków z powierzchni folii. Próbkę bezpośrednio po wyjęciu z kwasu poddawano analizie EDS (Rys. 25), ustalając 30 s jako czas wystarczający na usunięcie tlenków.



Rys. 25. Widma EDS zebrane z powierzchni folii miedzianych po oczyszczaniu w kwasie octowym.

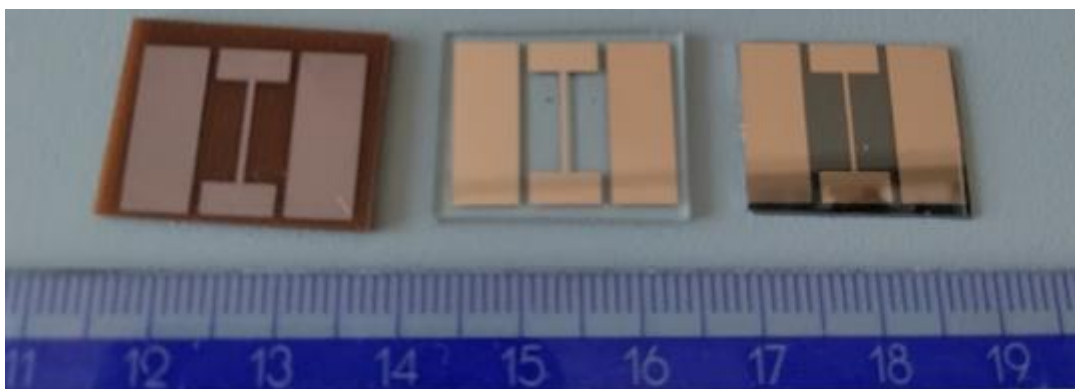
W przypadku ścieżek miedzianych konieczne było dobranie metody napyłania oraz układu pozwalającego na ocenę zarówno jakości powłoki grafenowej, jak i jej wpływu na zabezpieczenie ścieżek.

Początkowo podjęto próbę bezpośredniej strukturyzacji miedzi na podłożach z wykorzystaniem fotorezystu, który poddano obróbce laserem pikosekundowym. Jednak w ten sposób otrzymywano warstwy o wysokiej chropowatości i niskiej czystości, co związane było z dużą ilością zanieczyszczeń, powstałych wskutek silnego oddziaływania wiązki laserowej na podłoża. Metodę modyfikowano do uzyskania końcowej procedury, składającej się z następujących etapów:

- wycięcie kawałków podłoża o wymiarach 15 x 20 mm przy użyciu lasera pikosekundowego,
- mycie próbek przed napyleniem: przepłukanie wodą dejonizowaną pod ciśnieniem, oczyszczanie w alkoholu izopropylowym w łaźni ultradźwiękowej, ponowne przepłukanie wodą, przetarcie ściereczką nasączoną acetonem, ponowne oczyszczanie wspomagane ultradźwiękami, przepłukanie wodą dejonizowaną i suszenie strumieniem azotu,
- przymocowanie masek na próbki i umieszczenie ich w komorze próżniowej napyłarki Moorfield MINILAB 060,
- obniżenie ciśnienia w komorze do poziomu około 10^{-4} Pa,
- napylenie warstwy adhezyjnej 10 nm Ti przy użyciu magnetronu z zasilaniem RF,
- napylenie warstwy miedzi o grubości 200 nm przy użyciu magnetronu z zasilaniem DC.

Wzór maski przygotowywano laserem pikosekundowym w blaszce stalowej, którą następnie wyczyszczono i wygrzano w temperaturze 200 °C. Stwierdzono, że najmniejsza szerokość linii jaką można dobrze odwzorować przy użyciu tak wykonanych masek, to 0,4 mm. Przy mniejszych szerokościach linii pojawiały się problemy z efektem cieniowania, co skutkowało złym odwzorowaniem struktur – wytworzone linie miedziane były zbyt szerokie i miały mniejszą grubość niż reszta napyłonego wzoru.

Po optymalizacji procesu napyłania miedzi wykonano ścieżkę o szerokości 0,5 mm i długości 8 mm zakończoną prostokątami 2,5 x 5 mm, umożliwiającymi wyprowadzenie przyłączy pomiarowych. W celu oceny jakości grafenu, konieczne było jego oddzielenie od miedzi i przeniesienie na nowe podłoża krzemowe. W tym celu po bokach ścieżki napyłono dwa prostokąty o wymiarach 12 x 5 mm (rys. 26).



Rys. 26. Ścieżki napyłone na podłoża poliimidowe (z lewej), szklane (środek) i krzemowe (z prawej).

4.3. Opracowanie metod oceny jakości grafenu

Optymalizacja procesów syntezy grafenu na nowych urządzeniach wymagała przeprowadzenia dużej liczby procesów i modyfikacji ich parametrów na podstawie oceny jakości uzyskanych powłok grafenowych. Ponieważ ocena jakości uzyskanych powłok na powierzchni miedzi daje mocno ograniczone możliwości pomiarowe, niezbędne było opracowanie metod oddzielania grafenu od miedzi w celu jego przeniesienia na inne podłoża.

Opracowano dwie procedury oceny jakości uzyskiwanych warstw, pozwalające na uzyskanie informacji wystarczających na potrzeby optymalizacji procesów w czasie krótszym niż 1 h od wyjęcia próbek z systemów CVD. Pierwsza z nich opiera się na wizualnej analizie stopnia pokrycia grafenem powierzchni miedzi (Tabela 5), druga zaś wymaga przeniesienia na podłoże krzemowe w celu rejestracji widm Ramana (tabela 6).

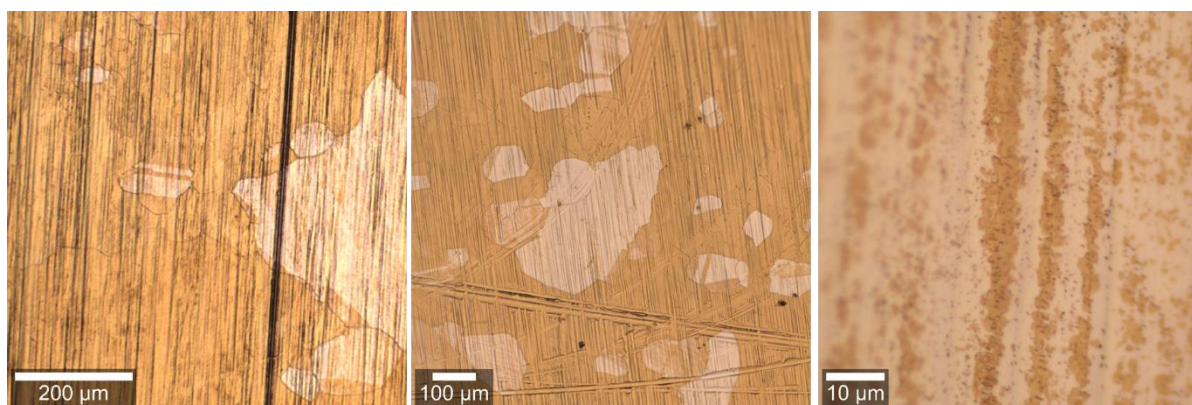
Tabela 5. Opracowana procedura kontroli jakości grafenu na powierzchni miedzi.

	Procedury kontroli jakości materiałów grafenowych	Data	2021-02-23
		Wersja	02
INSTRUKCJA			
Nazwa procedury		Wstępna ocena kontroli jakości grafenu	
Urządzenia i materiały <ol style="list-style-type: none"> Laboratoryjna płyta grzejna z kontrolą temperatury do 200 °C (rys. 1). Mikroskop świetlny, światło odbite (rys. 2). Skalpel, pęseta precyzyjna odwrócona, szkiełka mikroskopowe 76x26x1 mm, filtr membranowy PTFE, taśma węglowa dwustronna 			
			
Rys. 1 Płyta grzejna z próbkami		Rys. 2 Mikroskop świetlny z próbką	
Przygotowanie próbek			

1. Z folii i drutów miedzianych należy wyciąć przy pomocy skalpela fragment przewidziany do kontroli jakości. Umieścić na szkiełku mikroskopowym i w razie konieczności poprzez jednorazowy nacisk drugim szkiełkiem wyrównać powierzchnię, zabezpieczając próbkę filtrem membranowym PTFE.
2. Ścieżki miedziane na podłożach wg. tej procedury należy testować w całości bezpośrednio po syntezie, umieszczając je na szkiełku mikroskopowym.
3. Próbki należy przymocować do szkieł mikroskopowych taśmą węglową i opisać w czytelny sposób (kod/data).
4. Włączyć i nagrzać płytę grzejną do 160 °C.

Praca

1. Umieścić odpowiednio przygotowaną próbkę w na płycie grzejnej w temperaturze 160°C.
2. Pozostawić do wygrzania na 20 min.
3. Zdjąć próbkę z płyty grzewczej i pozostawić do wystudzenia.
4. Umieścić próbkę w mikroskopie świetlnym i wykonać obrazowanie z przynajmniej 3 lokalizacji, przy powiększeniach pozwalających na ocenę wielkości domen grafenu/przestrzeni niepokrytych grafenem. Miejsca niepokryte grafenem będą charakteryzować się ciemniejszym kolorem po wygrzaniu w powietrzu (rys. 3).



Rys. 3. Przykładowe obrazowanie miedzi wykonane na mikroskopie świetlnym po wygrzaniu

Zakończenie pracy

1. Wyłączyć płytę grzejną i mikroskop.
2. Opisane próbki umieścić w pojemniku i przechowywać nie krócej niż do zakończenia projektu.

Wymagane dodatkowe środki ochrony

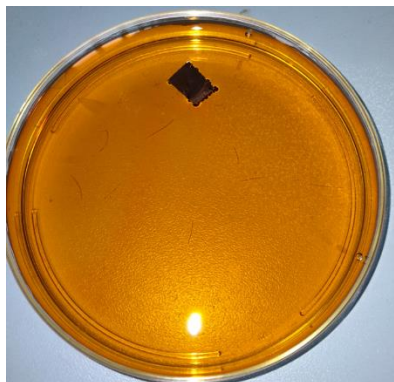


Tabela 6. Opracowana procedura kontroli jakości grafenu po przeniesieniu na podłoże krzemowe.

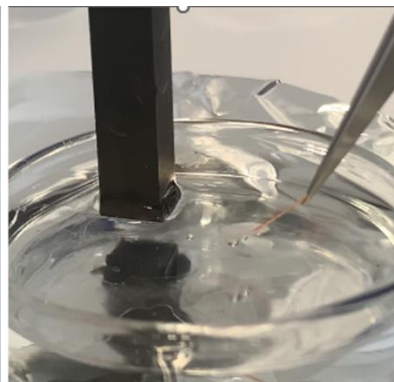
 <p>Łukasiewicz PORT Polski Ośrodek Rozwoju Technologii</p>	<p>Procedury kontroli jakości materiałów grafenowych</p>	<p>Data</p>	<p>2021-03-10</p>
<p>INSTRUKCJA</p>		<p>Wersja</p>	<p>02</p>
<p>Nazwa procedury</p>		<p>Kontrola jakości grafenu po transferze</p>	
<p>Urządzenia i materiały</p>			
<ol style="list-style-type: none"> 1. Powlekacz obrotowy z regulacją obrotów (rys. 1). 2. Spektroskop ramanowski połączony z mikroskopem świetlnym (rys. 2). 3. Laboratoryjna płyta grzejna z kontrolą temperatury do 200 °C. 4. Zasilacz DC (rys. 3). 5. Pipeta automatyczna z końcówką 1 ml. 6. 1M roztwór chlorku żelaza (III), 5% roztwór wodny KCl. 7. Roztwór PMMA. 8. Woda dejonizowana, powietrze/azot do przedmuchiwania, aceton CZDA. 9. Skalpel, pęseta precyzyjna odwrócona, szkiełka mikroskopowe 76x26x1 mm, szalki Petriego, elektroda grafitowa, krystalizator 100 ml, filtr membranowy PTFE, chusteczki niepyłące, kamyczki wrzenne. 10. Wafer krzemowy z warstwą tlenku o grubości 285 nm. 			
			
<p>Rys. 1 Powlekacz obrotowy</p>	<p>Rys. 2 Spektroskop WITec Alpha300</p>	<p>Rys. 3 Zasilacz DC</p>	
<p>Przygotowanie</p>			
<ol style="list-style-type: none"> 1. W zależności od metody transferu przygotować roztwór chlorku żelaza lub KCl. Przedmuchać próbki azotem lub suchym powietrzem. 2. Na stanowisku roboczym umieścić niezbędne do transferu narzędzia i materiały (pkt 9 powyżej). 3. Nagrząć płytę grzewczą do 60 °C. 4. Przygotować wafer krzemowy o odpowiedniej wielkości. 5. Bezpośrednio przed transferem wyjąć PMMA z lodówki. 6. 20 min przed pomiarem za pomocą spektroskopu Ramana należy włączyć odpowiedni laser w celu uzyskania stabilnej pracy. 			

Praca

1. Próbkę po przedmuchiowaniu azotem umieszczamy na powlekanym obrotowym (rys. 1) i nakrapiamy za pomocą pipety jedną kroplę PMMA na powierzchnię miedzi pokrytą grafenem. W razie potrzeby delikatnie rozprowadzamy kroplę po powierzchni miedzi i włączamy powlekaniec obrotowy (1 program). Dla drutów próbki zanurzamy w PMMA bezpośrednio przed umieszczeniem na powlekanym.
2. Po zakończeniu cyklu powlekania przenosimy próbkę na szkiełko mikroskopowe i umieszczamy na nagrzanej płycie grzewczej na 20 min.
3. Zdejmujemy próbkę z płyty grzewczej i studzimy do temperatury pokojowej, w przypadku folii w razie konieczności przyciskamy szkiełkiem zegarkowym w celu wygładzenia powierzchni. Dla folii czyszcimy tylną stronę chusteczką niepylącą nasączoną acetonem. Dla drutów usuwamy skalpelem część PMMA z jednej strony.
4. W przypadku rozpuszczania miedzi chlorkiem żelaza(III) delikatnie umieszczamy próbkę na powierzchni 1M roztworem (rys. 4) i pozostawiamy do całkowitego rozpuszczenia miedzi.
- 4'. W przypadku elektrochemicznej delaminacji: umieszczamy elektrodę grafitową w 5% KCl, podłączamy zasilacz ustawiony na 5 V do elektrody (anoda) oraz do pęsety odwróconej z próbką (katoda), powoli zanurzamy próbkę w roztworze KCl, pozwalając na oddzielenie grafenu wraz z PMMA (rys. 5).
5. Grafen wraz z PMMA delikatnie przenosimy do szalki z wodą dejonizowaną za pomocą czystego szkiełka mikroskopowego (czynność powtarzamy przynajmniej dwukrotnie).
6. Próbkę z powierzchni wody dejonizowanej wyławiamy bezpośrednio na przygotowany wafer i umieszczamy na płycie grzewczej na 5 min do wysuszenia (rys. 6).
7. Po wysuszeniu próbki na płycie grzewczej umieszczamy krystalizator z acetonem i kamyczkami wrzennymi. Doprowadzamy do wrzenia acetonu, podnosząc temperaturę płyty do 120 °C, po czym utrzymując wafer w oparach acetonu usuwamy PMMA.
8. Tak przygotowaną próbkę umieszczamy na szkiełku mikroskopowym i podpisujemy,



Rys. 4 Miedź w na powierzchni roztworu FeCl_3

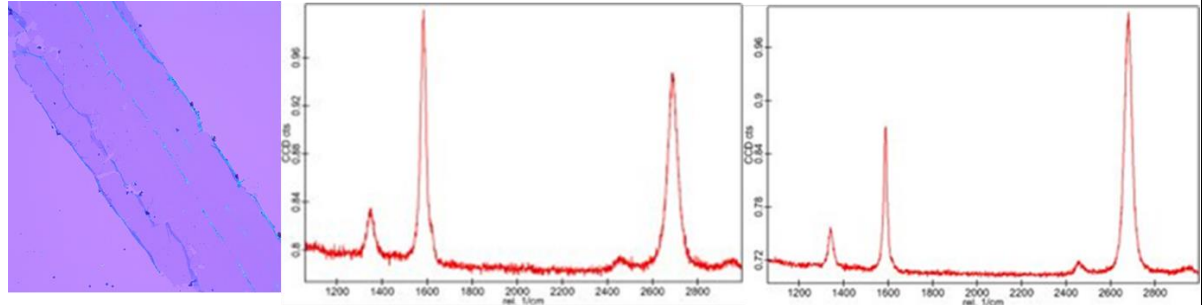


Rys. 5 Drut miedziany podczas elektrochemicznej delaminacji



Rys.6 Wafer z grafenem pokrytym PMMA

9. Próbkę umieszczamy na stole spektroskopu (rys. 2) i wykonujemy pomiar za pomocą zielonego lasera ($\lambda=532\text{nm}$) o mocy 5 mW, przy czasie akwizycji nie krótszym niż 20 s.
10. Próbkę należy obrazować wybierając przynajmniej trzy reprezentatywne miejsca, w których zbierane jest widmo (rys. 7).



Rys. 7 Obraz z mikroskopu świetlnego grafenu po transferze z drutu φ 0,2 mm (z lewej) oraz dwa przykładowe widma Ramana próbki.

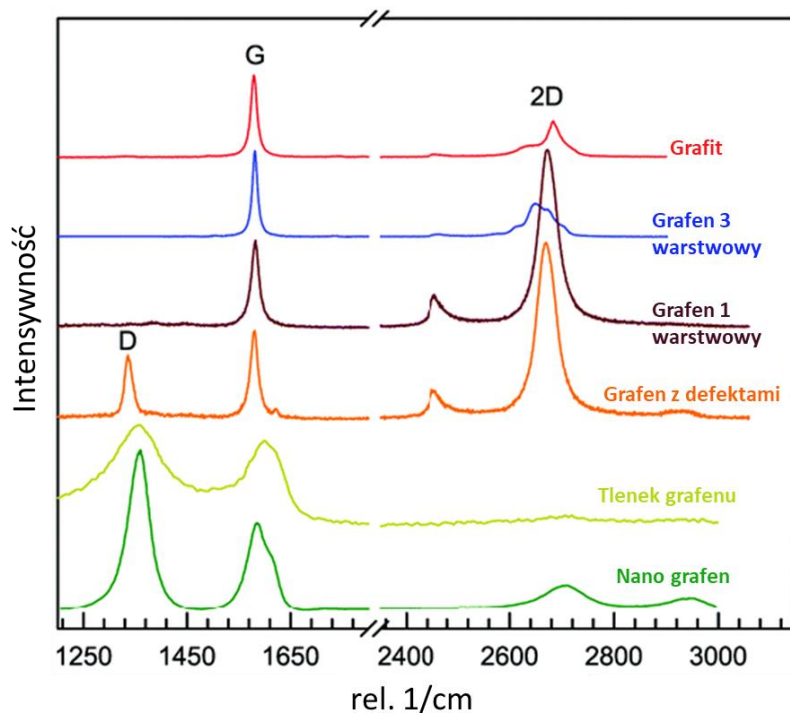
Zakończenie pracy

1. Wyłączyć płytę grzejną, powlekaacz obrotowy, zasilacz i mikroskop.
2. Odczynniki należy wylać do odpowiednio opisanych pojemników na zlewki.
3. Pęsety i szkło laboratoryjne należy umyć i osuszyć.
4. Opisane próbki umieścić w pojemniku i przechowywać nie krócej niż do zakończenia projektu.

Wymagane dodatkowe środki ochrony



Opracowane procedury pozwalały na określenie stopnia pokrycia powierzchni oraz zebranie widm Ramana. Oceny jakości grafenu w oparciu o widma dokonywano na podstawie trzech głównych pasm: D, G i 2D o przybliżonej lokalizacji pików odpowiednio 1350, 1600 i 2700 [rel. cm^{-1}] [211]. W najprostszym ujęciu, na podstawie stosunku intensywności pików 2D do G, możemy określić ilość warstw grafenu. Szacunkowo możemy założyć, że im wyższy stosunek tym mniej warstw grafenu z ogólnym przybliżeniem jednej przy stosunku $2D/G = 2$, dwóch warstw dla $2D/G = 1$ i wielu warstw dla $2D/G < 1$. Dodatkowo możemy powiązać intensywność pików D z ilością defektów w strukturze krystalicznej grafenu, gdzie im wyższy pik D, tym więcej atomów węgla nie znajduje się w warstwie grafenowej w hybrydyzacji sp^2 . Pik ten będzie zatem widoczny dla grafenu z dużą ilością defektów czy tlenku grafenu przy bardziej rozszerzonej podstawie pików (rys. 27).

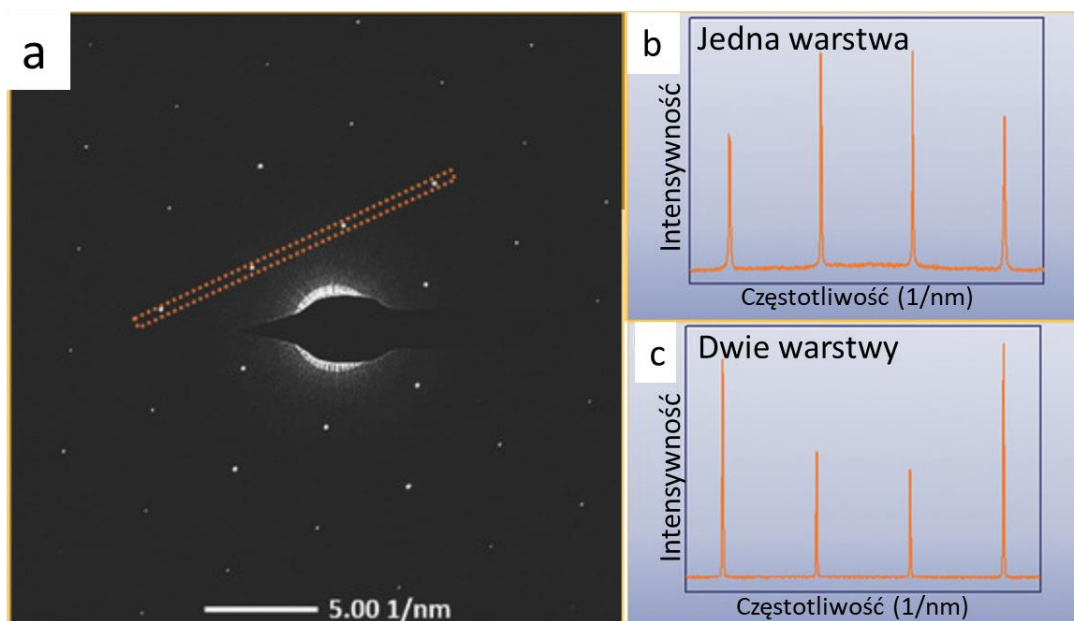


Rys. 27. Zestawienie widm Ramana dla różnych materiałów grafenowych [211].

W większości przeprowadzanych procesów optymalizacyjnych oparto się na powyższych procedurach. Oceniając jedynie stopień pokrycia powierzchni oraz interpretując widma Ramana, można wstępnie ocenić syntezowany grafen, co jest wystarczające na potrzeby optymalizacji. Jednakże w celu uzyskania jednowarstwowego grafenu oraz grafenu o wysokiej jakości, konieczne jest potwierdzenie jego struktury za pomocą innych technik, zwłaszcza określenie liczby warstw i defektów.

Aby potwierdzić liczbę warstw i defektów wykorzystano transmisyjną mikroskopię elektronową. Warstwy przeniesione na siatki TEM obrazowano przy napięciu przyspieszającym 80 kV.

Dla próbek, w przypadku których dążono do uzyskania grafenu o wysokiej jakości, do końcowej oceny liczby warstw wykorzystywano intensywność refleksów uzyskiwanych podczas dyfrakcji [212]. Porównując względną intensywność wzdłuż refleksów [10-10] i [11-20] z sieci krystalicznej grafenu, można potwierdzić obecność jednowarstwowego lub dwuwarstwowego grafenu, co przykładowo ilustruje poniższy rysunek (rys. 28).



Rys. 28. Wzorec dyfrakcji z przesłoną selektywną (SAED) z grafenu wraz z zaznaczonym obszarem profilu intensywności (a) oraz względną intensywność wzdłuż refleksów [10-10] i [11-20] dla profilu intensywności grafenu jedno- (b) i dwuwarstwowego w układzie AB (c).

Transfer na siatki TEM wykonywano rozpuszczając miedź w 0,5 M roztworze chlorku żelaza. Jako powłoki ochronne wykorzystywano PMMA, wosk lub nową metodę opartą o mocowanie siatki bezpośrednio na nieosłonięty grafen za pomocą PDMS. Metody z wykorzystaniem wosku i PMMA były bardzo zbliżone do opisanych w tabeli 6. Natomiast metoda z wykorzystaniem PDMS będzie szerzej przedstawiona w rozdziale 4.6.

4.4. Optymalizacja procesów CVD

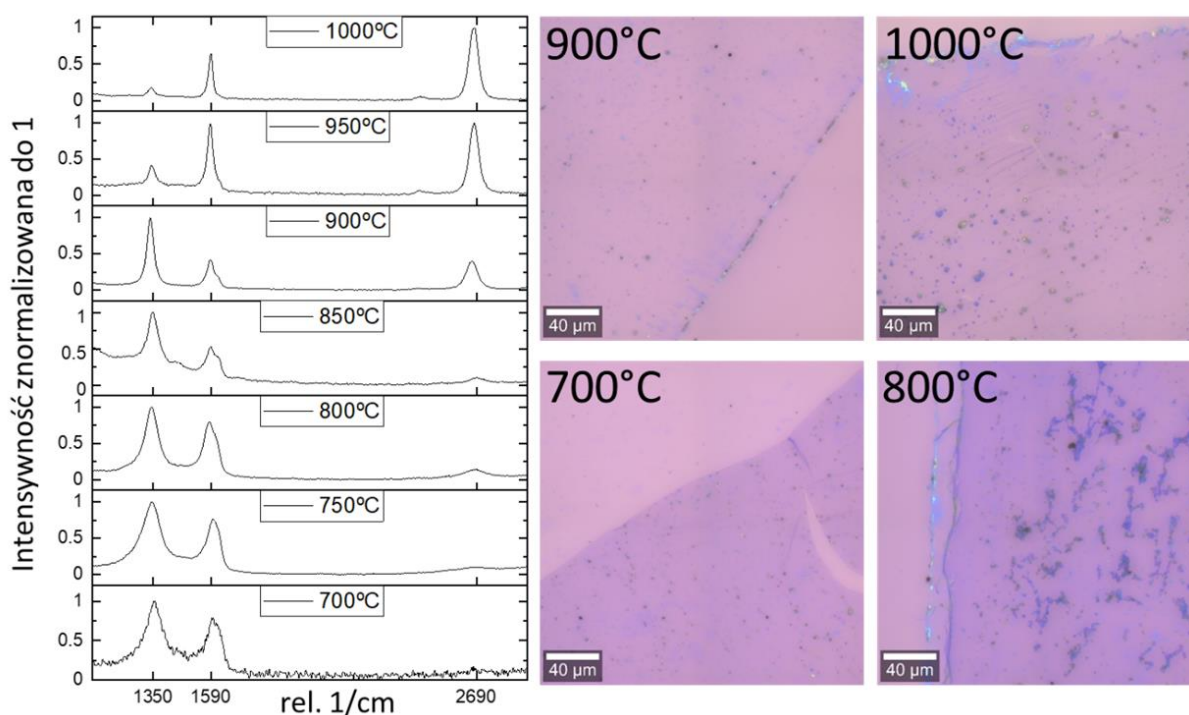
4.4.1. Optymalizacja ciągłych procesów powlekania drutów miedzianych grafenem

Pierwszym zadaniem w optymalizacji procesów było określenie maksymalnej temperatury syntezy, która zapewniała właściwą pracę układu przewijania w warunkach zredukowanego ciśnienia. Zabudowanie całości układu przewijania w komorach próżniowych pozwoliło na wyeliminowanie przesłon silikonowych. Dalsze testy układu przewijania wykazały możliwość uproszczenia sterowania procesem, z pominięciem ciągłej kontroli naprężenia drutu tensometrem. Główną przyczyną zrywania i deformacji drutów była zbyt duża siła naciągu, uzależniona w bezpośredni sposób od temperatury miedzi. Brak przesłon zmniejszył minimalny naciąg, niezbędny do przejścia drutów przez strefę reakcji bez kontaktu z jej

ścianami i umożliwił ustawienie stałej siły potrzebnej do rozwijania drutów miedzianych z rolki nadawczej.

Zależność maksymalnej temperatury od szybkości przewijania w początkowych testach była zachowana, jednak zmniejszony naciąg oraz ciśnienie gazów zredukowane do 50 Pa pozwoliło na stabilną pracę w znacznie wyższych temperaturach, przekraczających 900 °C dla średnic drutu $\geq 0,3$ mm oraz 700 °C i 800 °C odpowiednio dla drutu o średnicy 0,1 i 0,2 mm.

Znając graniczne wartości temperatur i czasu syntezy przystąpiono do wyznaczenia składu gazów reakcyjnych, ciśnienia i mocy plazmy, pozwalających na całkowite pokrycie miedzi grafenem. Procesy rozpoczęto od prowadzenia syntez z wykorzystaniem mieszaniny metanu i wodoru (1:25), przy zmienianej skokowo temperaturze w zakresie od 700 °C do 1000 °C co 50 °C. Dla każdej z temperatur zmieniano czas w zakresie 15 - 120 s i moc plazmy w zakresie od 50-300 W. Na rys. 29 przedstawiono widma Ramana próbek całkowicie pokrytych materiałem grafenowym/węglowym w procesie CVD w różnych temperaturach i zdjęcia mikroskopowe uzyskanych powłok przeniesionych na podłoże krzemowe .

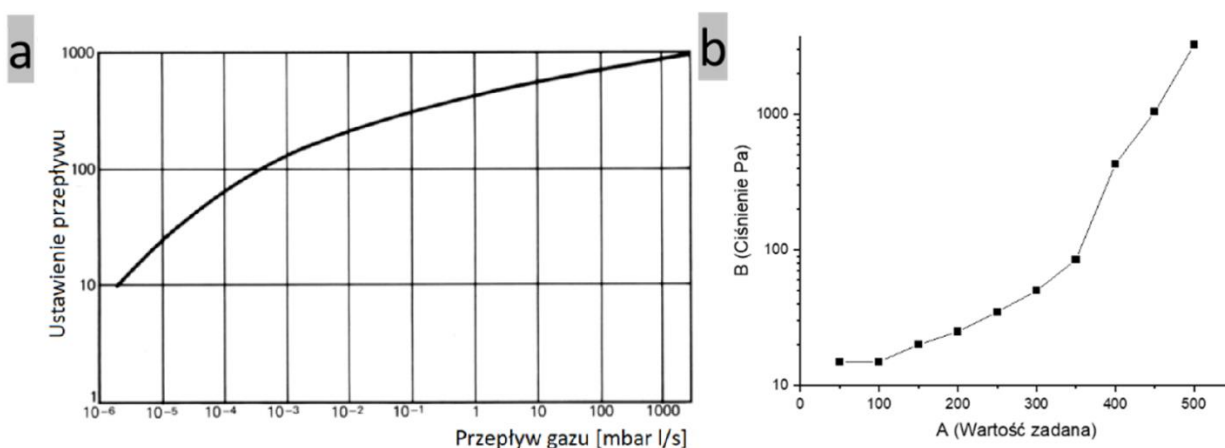


Rys. 29. Widma reprezentatywne dla próbek o całkowitym pokryciu powierzchni grafenem w różnych temperaturach syntezy (z lewej) oraz zdjęcia mikroskopowe wybranych powłok po przeniesieniu na podłoże (z prawej).

Syntezy z metanem jako źródłem węgla pozwoliły na potwierdzenie zdolności nowo wytworzonego systemu do otrzymywania materiału grafenowego w sposób ciągły w temperaturach 700-1000 °C. Dodatkowo zaobserwowano, że całkowite pokrycie materiałem węglowym powierzchni miedzi kosztem jakości grafenu jest możliwe w każdej z badanych temperatur. Jest to szczególnie widoczne poniżej temperatury 900 °C, gdzie widma wskazują bardziej na obecność węgla amorficznego na powierzchni niż grafenu.

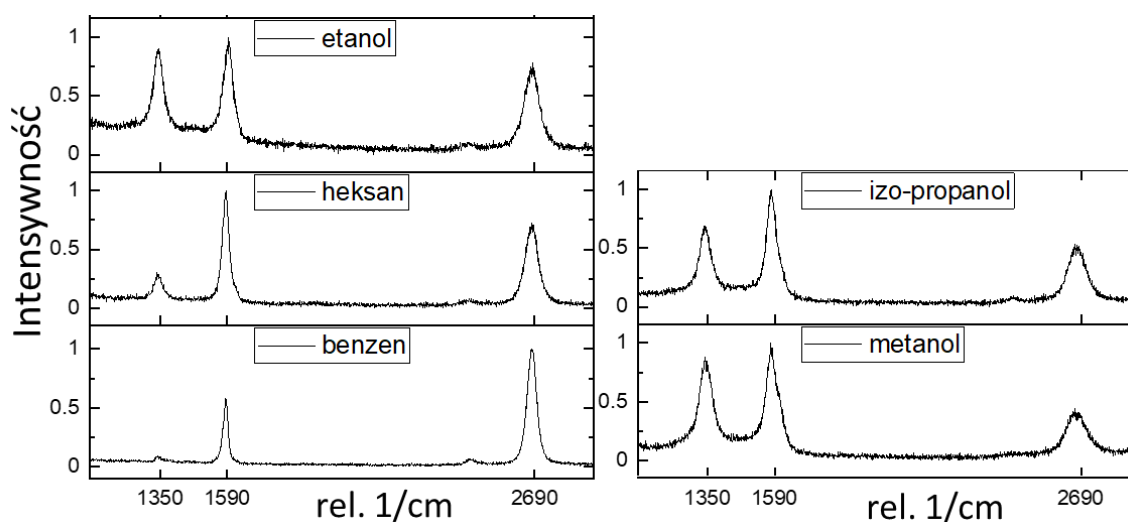
Ze względu na potencjalne ograniczenia związane z wdrożeniem systemu, kolejnym zadaniem było opracowanie i optymalizacja syntezy bez stosowania palnych mieszanek gazowych. Jako gaz nośny wytypowano mieszanę 95 % Ar/5 % H₂, natomiast jako źródło węgla pary ciekłych węglowodorów i ich pochodnych. Kierując się doniesieniami literaturowymi do początkowych testów wykorzystano etanol [46], heksan, [47] benzen [44, 48] oraz metanol i izopropanol [49].

Pary cieczy wprowadzano za pomocą zaworu o precyzyjnie regulowanej nie szczelności w zakresie własnych jednostek od 1 do 1000. Przy stabilnym przepływie gazu nośnego wynoszącym 50 ml/min zależność ciśnienia w strefie reakcji od ustawienia zaworu przedstawiono na Rysunku 30.



Rys. 30. Zakres regulacji przepływu par cieczy dozowanych przez zawór (a) i zmiany ciśnienia w komorze reakcyjnej w zależności od ustawień zaworu (b).

Syntezy przeprowadzono dla każdej cieczy w temperaturze 1000 °C, zmieniając skład mieszaniny reakcyjnej oraz czas przejścia przez strefę reakcji dla drutów miedzianych o średnicy 1 mm. Po wykonanych syntezach grafen był przenoszony na podłoże krzemowe w celu oceny stopnia pokrycia i jakości uzyskanej warstwy (rys. 31).

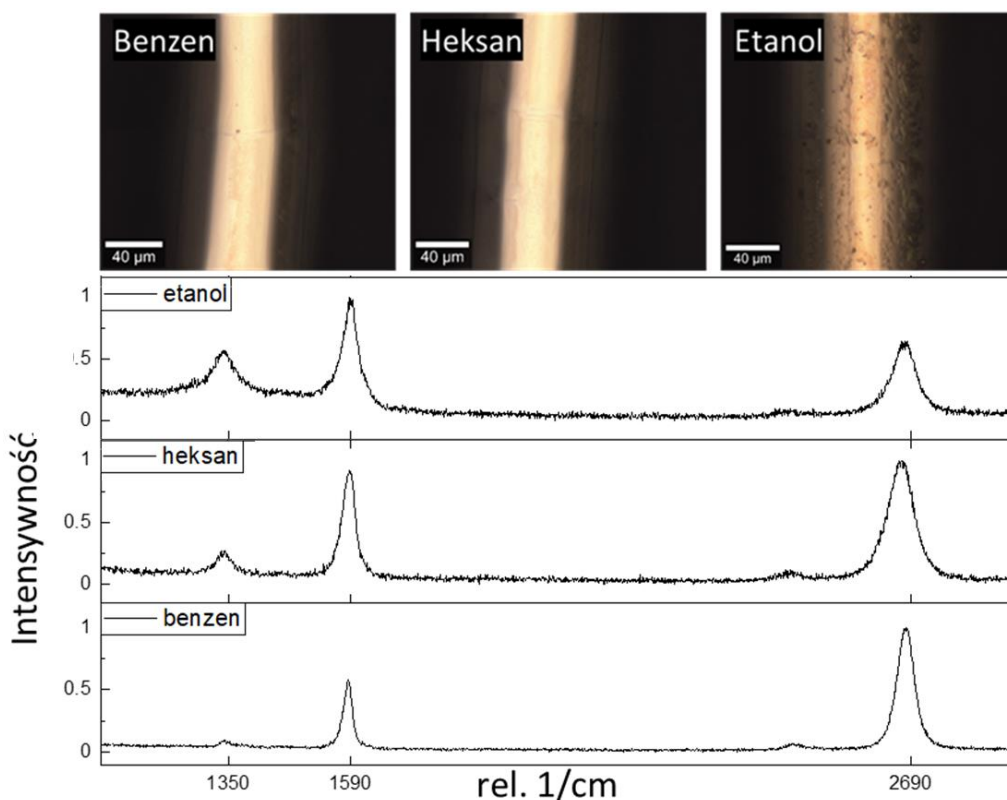


Rys. 31. Widma Ramana uzyskane dla grafenu syntezowanego w procesie CVD z benzenu, heksanu, etanolu, metanolu i izopropanolu.

Całkowite pokrycie powierzchni miedzi materiałem węglowym uzyskano dla wszystkich badanych cieczy, przy czym najlepszej jakości grafen uzyskano dla benzenu, a z większą liczbą defektów dla heksanu. Dla testowanych alkoholi można było zaobserwować szerokie piki G i D o wyższej intensywności w porównaniu z pikiem 2D.

Kolejnym etapem było przeprowadzenie syntez w niższej temperaturze na zawężonej grupie źródeł węgla (benzen, heksan, etanol), dążąc do określenia wpływu redukcji temperatury na możliwość uzyskania całkowitego pokrycia grafenem drutów o mniejszych średnicach. Ta seria procesów optymalizacyjnych była prowadzona w zakresie temperatur 700-1000 °C przy zmiennym składzie atmosfery reakcyjnej. Najniższa temperatura w tej serii, w jakiej udało się uzyskać grafen dla wszystkich źródeł węgla w tych samych warunkach, wynosiła 900 °C. Czas syntezy wynosił 60 s, procesy prowadzono przy przepływie gazu nośnego 20 ml/min, z ustawieniem przepływu zaworu dozującego na 300, co odpowiadało ciśnieniu rzędu 80 Pa w komorze reakcyjnej. Tym samym ustalono optymalne warunki powlekania drutów miedzianych o średnicach powyżej 0,3 mm.

Uzyskane próbki umieszczono na płycie grzewczej w temperaturze 160 °C i wygrzewano przez 30 min w celu na utlenienia niezabezpieczonej grafenem powierzchni miedzi. Następnie grafen przenoszono na podłoża krzemowe w celu zarejestrowania widm ramanowskich (rys. 32).



Rys. 32. Powierzchnia drutów miedzianych pokrytych grafenem z zastosowaniem ciekłych źródeł węgla wraz z widmami Ramana.

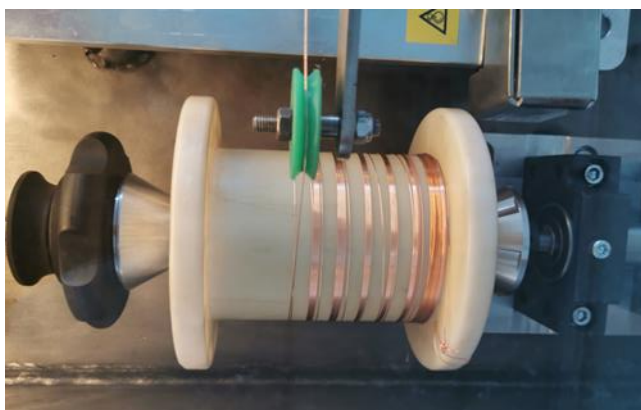
Najlepszej jakości grafen uzyskano dla benzenu, przy stosunkowo dobrych wynikach dla heksanu i zdecydowanym spadku jakości dla etanolu. Dla obu próbek mała intensywność pików D wskazywała na niewielką zawartość defektów, stosunek intensywności pików 2D do G (1,9 dla benzenu i 1,2 dla heksanu) sugerował natomiast na niewielką ilość warstw grafenu, przy większej ilości w przypadku heksanu. Niski pik 2D wraz z szerokimi pikami D i G dla etanolu wskazywał na słabej jakości grafen o nieregularnych domenach, co przekładało się częściowo na większą podatność na utlenienie powierzchni miedzi.

Prace optymalizacyjne kontynuowano z wykorzystaniem benzenu jako wybranego źródła węgla. Prowadzone procesy miały na celu określenie optymalnych warunków dla każdej z wybranych średnic drutu. Zmniejszanie stosowanych średnic wiąże się z koniecznością obniżenia maksymalnej temperatury syntezy lub skrócenia czasu syntezy w celu ograniczenia zmian średnicy i/lub ryzyka zerwania. Z tego względu do opracowania uniwersalnej metodyki prowadzenia syntez podjęto próbę wyznaczenia granicznych warunków czasu i temperatury, w jakiej możliwe jest całkowite pokrycie powierzchni miedzi grafenem lub uzyskanie powłoki antykorozyjnej o niepełnej hybrydyzacji sp^2 .

Działania optymalizacyjne prowadzono uwzględniając wyniki z początkowych serii syntez, które pozwoliły określić zakres parametrów procesowych. Poniżej przedstawiono zakresy wartości tych parametrów oraz przyczyny ich ograniczeń:

- temperatura była zmieniana w zakresie 700 – 900 °C co 25 °C. Ograniczenia wynikające z wytrzymałości drutów miedzianych.
- przepływ gazu nośnego zmieniano w zakresie 1-50 ml/min co 10ml/min oraz w zakresie 50-200 ml/min co 50 ml/min. Zbadano pełen zakres pracy dedykowanego masowego kontrolera przepływu.
- zawartość par benzenu dla ustawień zawora 250, 300, 350 i 400. Większe przepływy nie pozwalały na zapłon plazmy w pełnym zakresie przepływów gazu nośnego.
- czas syntezy zmieniano w zakresie 10–120 s (odpowiednio 10, 30, 60, 120 s). Ograniczenia czasu wynikające z wytrzymałości drutów miedzianych.

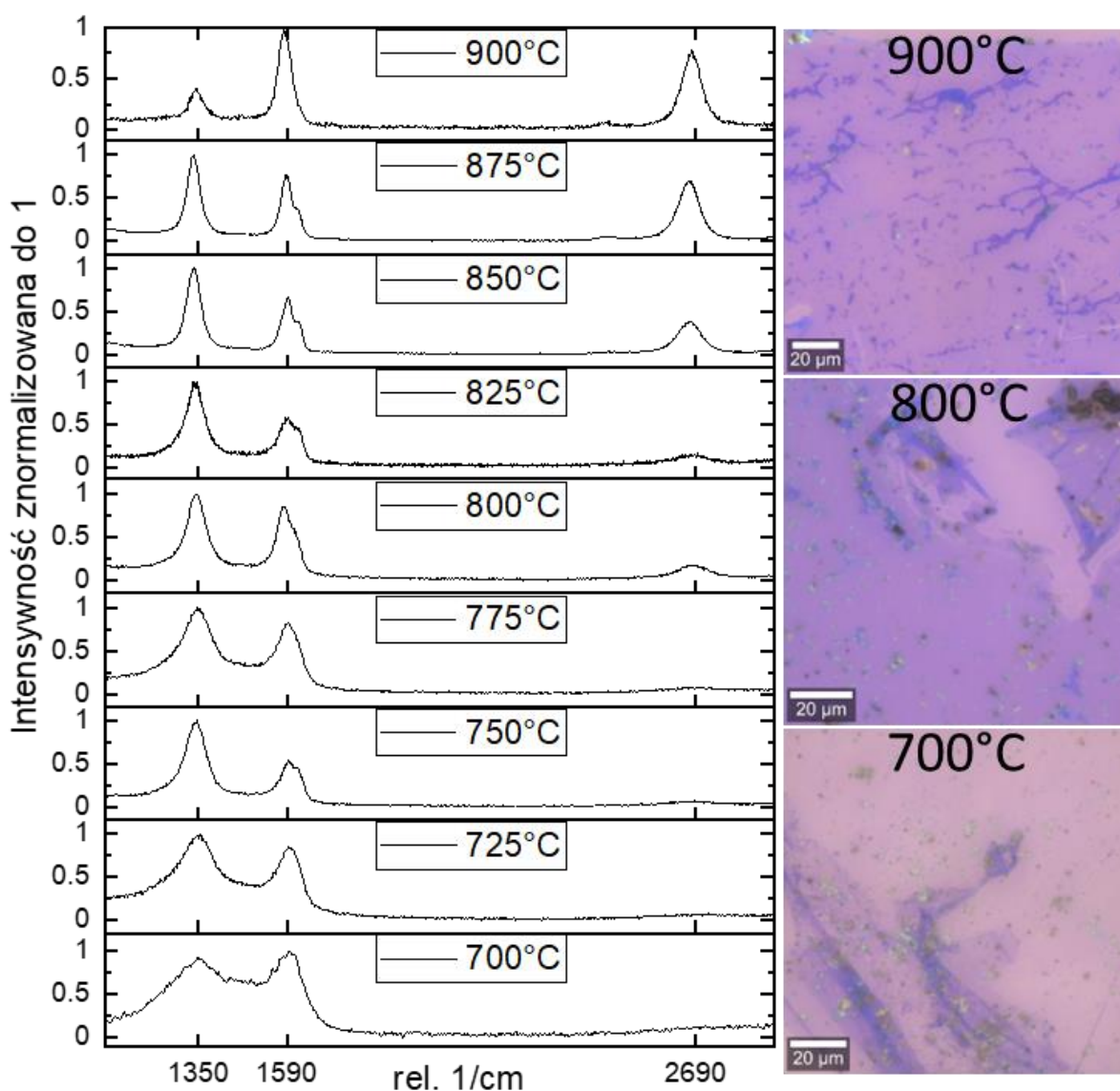
Procesy były prowadzone w sposób ciągły, zmieniając dany parametr i po jego ustabilizowaniu się odseparowano drut nawijany na szpulę większym krokiem trawersu, jak na zdjęciu poniżej. Następnie jakość uzyskanych powłok badano po przeniesieniu na podłoże krzemowe.



Rys. 33. Rozdzielanie próbek o odmiennych parametrach syntezy na szpuli odbiorczej.

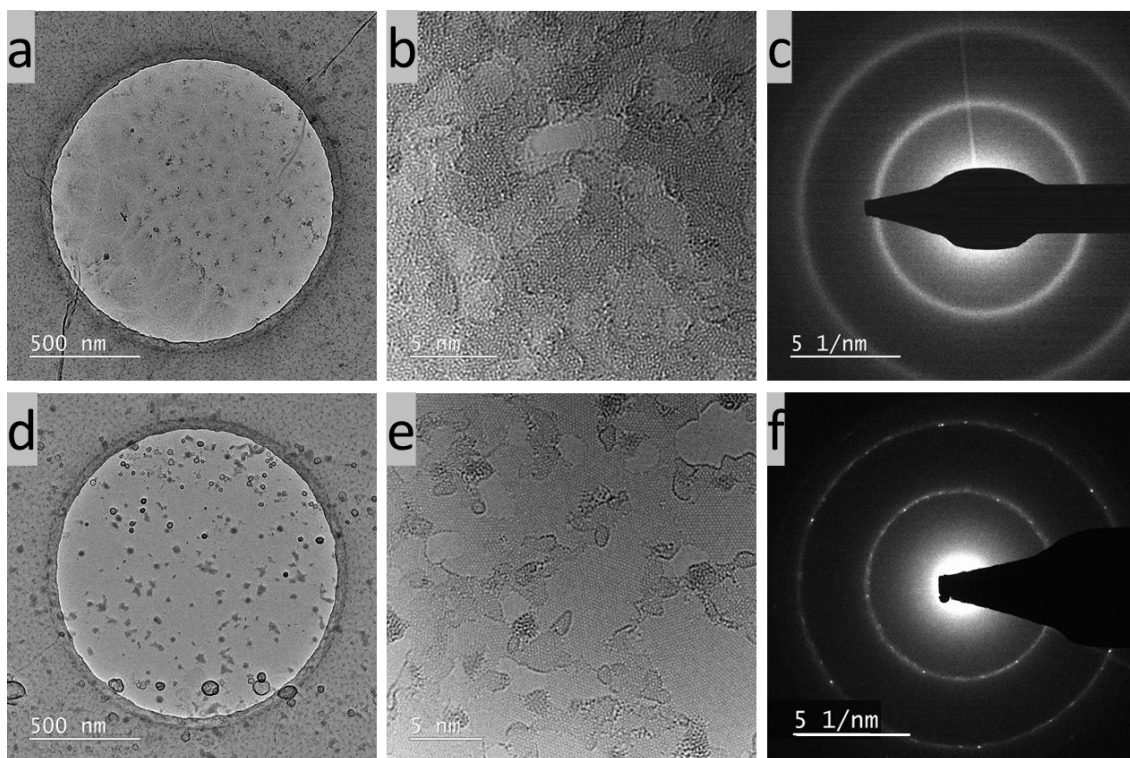
Poniżej (tys. 34) przedstawiono serię, w której zmieniana była wyłącznie temperatura, natomiast ilość gazu nośnego (30 ml/min), par benzenu (300) oraz czas syntezy (120 s) były takie same dla każdej z syntez. Serię, w której zmienną była temperatura wybrano jako przykład do zaprezentowania w niniejszej pracy doktorskiej, ponieważ zmiany w jakości grafenu są w tym przypadku najbardziej widoczne. Niezależnie od zmian pozostałych

parametrów w zakresach opisanych powyżej, pik 2D powiązany z obecnością grafenu na uzyskiwanych widmach Ramana zaczyna być widoczny dopiero po przekroczeniu temperatury 800 °C.



Rys. 34. Widma Ramana dla serii syntez prowadzonych w temperaturach w zakresie 700-900 °C (z lewej) oraz wybrane zdjęcia materiału po transferze (z prawej).

Przeprowadzone procesy wykazały możliwość pokrywania grafenem miedzi w temperaturach powyżej 850 °C. W niższych temperaturach brak pików 2D i nakładające się szerokie piki D i G wskazują na całkowite pokrycie materiałem węglowym o charakterze amorficznym. Wybrane próbki powłok uzyskanych w 700 °C i 850 °C przeniesiono na siatki TEM w celu weryfikacji wyników (rys. 35).

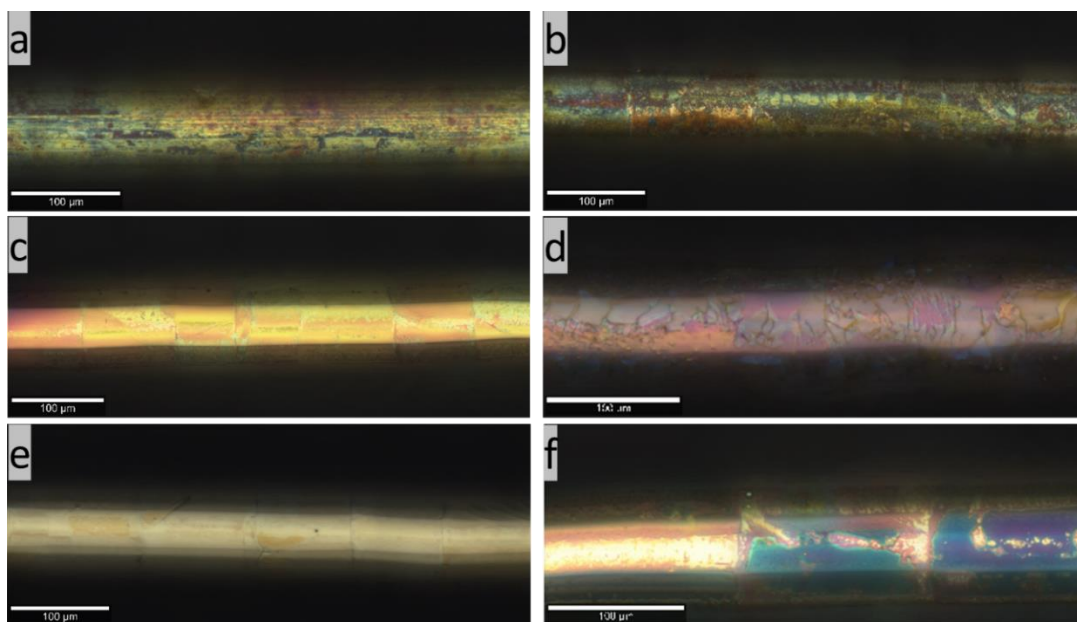


Rys. 35. Zdjęcia TEM z materiałów węglowych wykonanych w 700 °C (a-c) i 850 °C (d-f) w powiększeniu podglądowym (a, d) oraz w HRTEM (b, e) wraz z dyfrakcją (c, f).

Obrazowanie TEM wskazuje na ciągłość powłoki grafenowej przniesionej na siatki oraz różnice w jej strukturze krystalicznej. Dla próbki syntezowanej w temperaturze 700 °C można zaobserwować kilka warstw materiału bez widocznych jednorodnych sieci krystalicznych, co dodatkowo potwierdzają badania dyfrakcji. Dla próbki syntezowanej w 850 °C ciągłość pokrycia jest zachowana, przy czym obraz dyfrakcyjny potwierdza obecność węgla w pierścieniach w hybrydyzacji sp^2 . Na Rysunku 35e widoczne jest całkowite pokrycie ciągłą warstwą grafenu ze znacznymi przerostami. Dyfrakcja wskazuje na obecność sieci krystalicznej i kilku warstw grafenu oraz możliwych wtrąceniach węgla amorficznego.

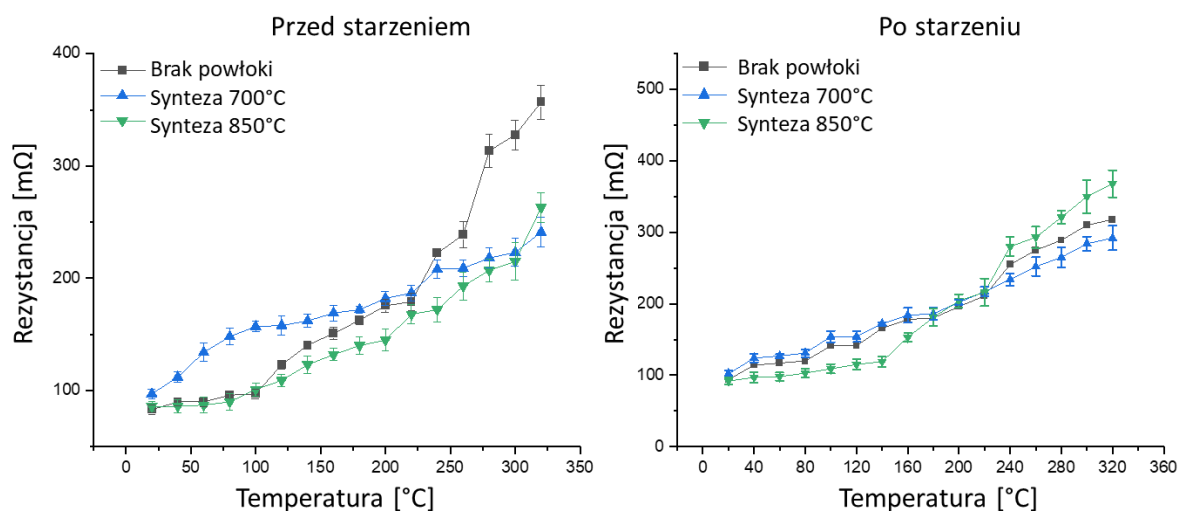
Badania uzupełniono o testy antykorozyjne drutów czystych oraz pokrytych amorficznym materiałem węglowym w 700 °C i grafenowym w temperaturze 850 °C. Próbki drutów o średnicy 0,2 mm podzielono na pięciocentymetrowe fragmenty i poddano starzeniu w mgie solnej (3% mas. NaCl) przez 48 godzin. Test przeprowadzono przy wydajności rozpylania $600 \text{ cm}^3/\text{h}$ w temperaturze 50 °C. Uzyskane w ten sposób próbki po starzeniu porównywano z próbkami wyjściowymi, aby ocenić jakość warstwy ochronnej na podstawie badań mikroskopowych powierzchni i testów rezystancji w podwyższonej temperaturze. Pomiary wykonywano podnosząc temperaturę do 325 °C (co 25 °C), przy każdej zmianie mierząc

rezystancję pięciokrotnie. Wyniki pomiarów i zdjęcia powierzchni drutów przedstawiono na rysunkach 36 i 37.



Rys. 36. Zdjęcia powierzchni drutów czystych (a ,b) oraz pokrytych w 700 °C (c, d) i 850 °C (e, f) po starzeniu (a ,c, e) i wygrzewaniu do 325 °C (b, d, f).

Obrazowanie powierzchni po procesie starzenia wykazało pewną ochronę przed korozją w testach starzeniowych (rys. 36 c i d) w porównaniu do niezabezpieczonej miedzi (rys 36 a). Przebarwienia charakterystyczne dla utlenienia powierzchni miedzi są widoczne w szczególności dla powłoki nie będącej w pełni grafenem (c). Następnie druty umieszczono na płycie grzejnej, podnosząc temperaturę do 325 °C w trakcie pomiarów rezystancji. Zdjęcia po wykonanych pomiarach w podwyższonej temperaturze wskazują na częściową ochronę przed korozją drutu pokrytego materiałem grafenowym osadzonym w temperaturze 850 °C.



Rys. 37. Wyniki pomiarów rezystancji w podwyższonej temperaturze dla drutów przed i po starzeniu.

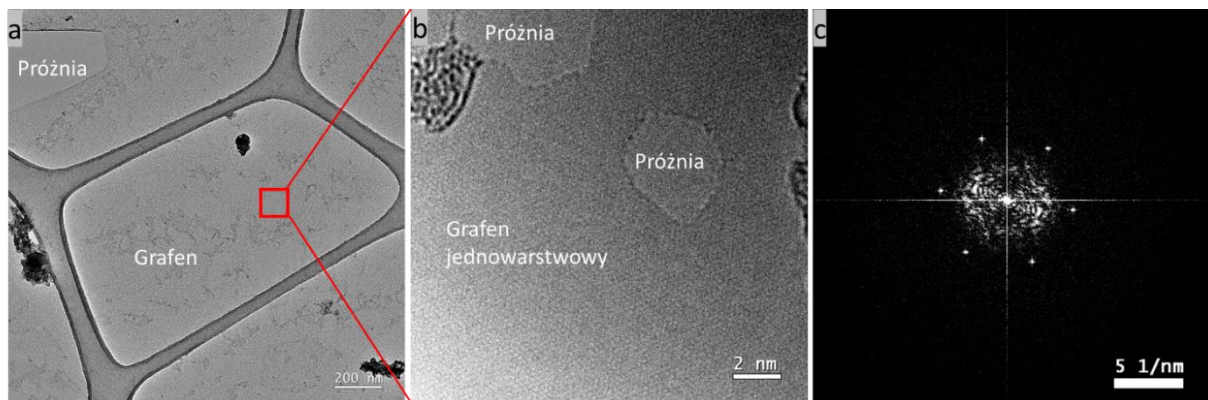
Pomiary rezystancji (rys. 37) wskazują na częściową redukcję oporu poprzez zabezpieczenie grafenem uzyskanym w 850 °C jedynie dla próbek nie poddanych procesowi starzenia. W przypadku próbek po starzeniu można doszukiwać się pozytywnego wpływu powłoki wyłącznie przy pomiarach powyżej 200 °C, jednak różnica oporu jest niewiele większa od błędu pomiaru. W przypadku powłok nie będących w pełni grafenem, oprócz braku pozytywnego wpływu na zabezpieczenie powierzchni widzimy wyższą rezystancję dla próbki przed starzeniem niż drutu bez powłoki ochronnej w temperaturach poniżej 200 °C. Pozytywny wpływ warstwy ochronnej widać dopiero w temperaturach powyżej 250 °C, w których redukcja dostępu powietrza do powierzchni miedzi ma zauważalny wpływ.

Pełną ocenę wpływu powłok grafenowych na drutach miedzianych przedstawiono w kolejnym rozdziale (rozdział 5.1) wraz z porównaniem do drutów powlekanych tlenkiem grafenu i poliuretanem.

4.4.2. Optymalizacja okresowych procesów syntezy grafenu

System do okresowej syntezy grafenu umożliwić miał uzyskiwanie grafenu wysokiej jakości na potrzeby transferu oraz bezpośredniego pokrywania ścieżek miedzianych w celu ich zabezpieczenia przed utlenianiem. Prace optymalizacyjne rozpoczęto od przeprowadzenia syntez z wykorzystaniem czystego metanu i wodoru, przechodząc następnie do niepalnej mieszanki gazów z ciekłymi źródłami węgla. Procedura optymalizacji dla procesów

wykorzystujących metan i wodór była zbliżona do wykonanej dla ciągłych procesów. Badania prowadzono na foliach o czystości 99,99% Cu i grubości 0,2 mm, rozpoczynając proces od wygrzewania w temperaturze 1020 °C w atmosferze wodoru pod ciśnieniem 15 Pa. Następnie, podając mieszaninę wodoru i metanu, syntezę prowadzono przez 30 s ze wspomaganie plazmą (100 W), uzyskując pełne pokrycie powierzchni miedzi jednowarstwowym grafenem z małą ilością defektów (rys. 38).



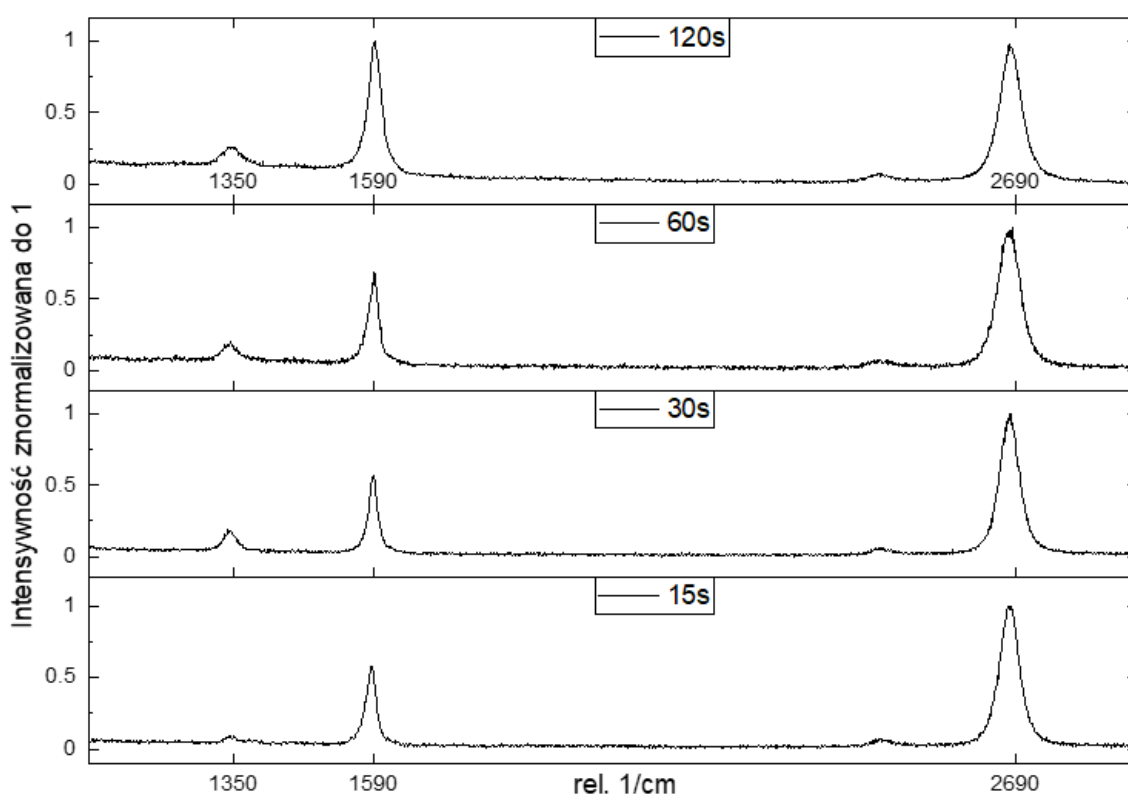
Rys. 38. Zdjęcia TEM grafenu syntezowanego metodą CVD w powiększeniu podglądowym (a) oraz w HRTEM (b) wraz z transformacją Fouriera (c).

Optymalizację procesu CVD z wykorzystaniem benzenu jako ciekłego źródła węgla wykonano dla folii miedzianych o czystości 99,99 %. Przed każdą syntezą próbki wygrzewano przez 30 min w atmosferze gazu nośnego Ar/H₂ w temperaturze syntezy. Prace optymalizacyjne prowadzono zmieniając następujące parametry:

- temperatura była zmieniana w zakresie 1000 – 1050 °C co 5 °C,
- przepływ gazu nośnego zmieniano w zakresie 10-50 ml/min co 10 ml/min,
- ilość par benzenu dla ustawień na zaworze 300 i 350,
- czas syntezy zmieniano w zakresie 15 -120 s, odpowiednio 15, 30, 60 i 120 s.

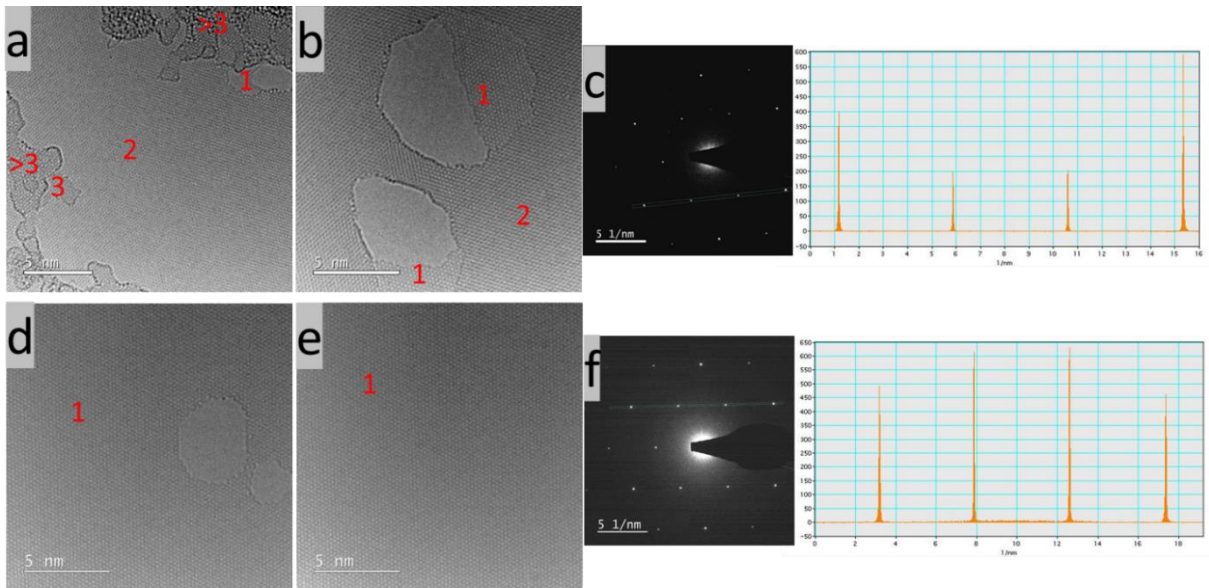
Po procesach próbki transferowano na podłoża krzemowe oceniając wpływ poszczególnych parametrów procesu na jakość uzyskanej powłoki. Najlepszej jakości grafen uzyskano w temperaturze 1000 °C w trakcie 15 s syntezy przy przepływie gazu nośnego wynoszącym 30 ml/min i ustawieniu zawora regulującego ilość par benzenu na 300. Jako serię reprezentatywną w tej części wybrano przedstawienie wpływu zmiany czasu syntezy na jakość grafenu (rys. 39).

Z analizy widm ramanowskich wynika, że stosunek intensywności pików I_{2D}/I_G maleje z wydłużeniem czasu trwania syntezy, z około 1,9 dla 15 s do 1 dla 120 s. Świadczy to o stopniowym zwiększaniu powierzchni miedzi pokrytej grafenem o grubości większej niż jedna warstwa atomowa. Dodatkowo dla czasów syntezy od 30 s wzwyż widzimy wyraźnie pik D odpowiadający defektom w sieci krystalicznej grafenu lub krawędziom kolejnych warstw. Wzrost kolejnych warstw grafenu w czasach dłuższych niż 15 s może być powiązany z niekompletnym pokryciem powierzchni miedzi grafenem, pozwalającym na dalszą adsorpcję węgla.



Rys. 39. Widma Ramana grafenu po przeniesieniu na podłoże krzemowe uzyskanego na ścieżkach miedzianych w temperaturze 1000 °C dla różnych czasów syntezy.

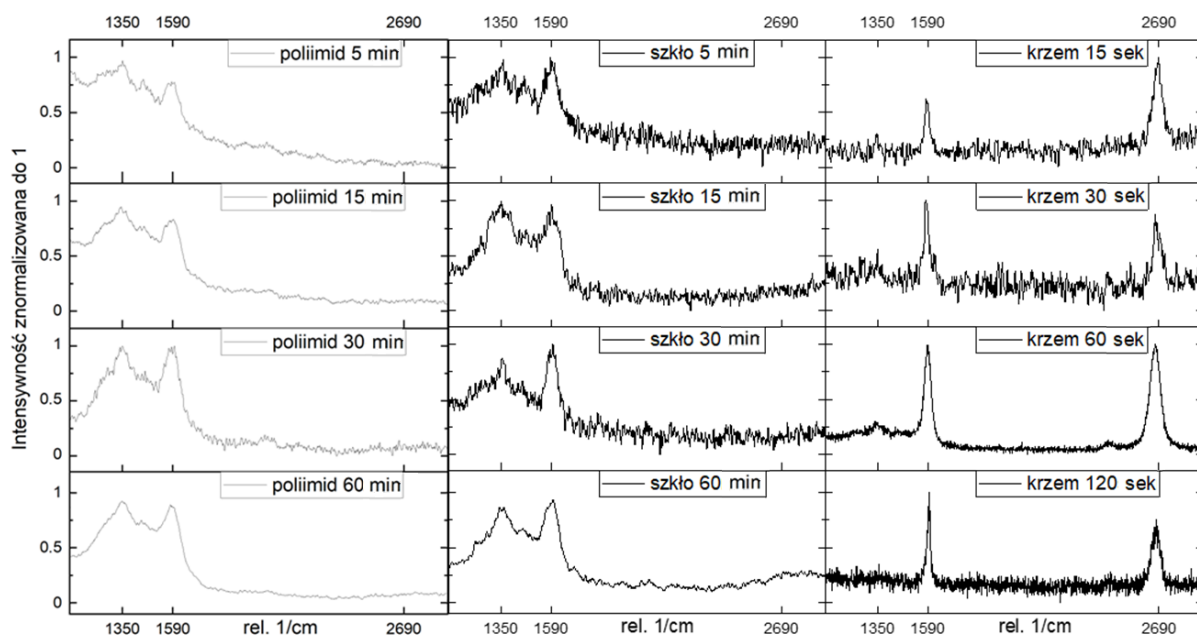
W celu weryfikacji wyników uzyskanych za pomocą spektroskopii ramanowskiej grafen z wybranych próbek poddano obserwacji za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Poniżej przedstawiono zestawienie obrazowań (Rys. 40) wraz z dyfrakcją oraz intensywnością refleksów [10-10] i [11-20] dla syntez prowadzonych przez 15 s (a-c) i 120 s (d-f).



Rys. 40. Obrazy TEM (a,b,d,e) wraz z liczbą warstw (oznaczone na czerwono) oraz dyfrakcją z intensywnością refleksów [10-10] i [11-20] (c, f) dla syntez prowadzonych na ścieżkach miedzianych przez 15 s (a-c) i 120s (d-f).

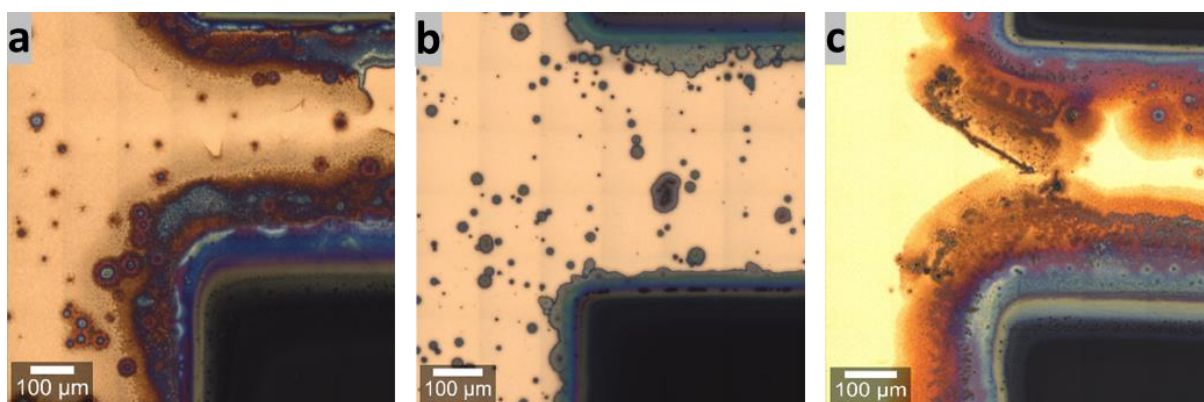
Przeprowadzone pomiary wskazują na jednowarstwowy grafen o małej ilości defektów, uzyskany w syntezie trwającej 15 s (rys. 40 a–c). Warunki te przyjęto jako optymalne. W syntezie trwającej 120 s (rys. 40 d–f) tworzy się grafen dwuwarstwowy z miejscowymi przerostami i stosunkowo małą ilością defektów. Dla obu próbek otrzymano wyniki spójne z obserwacjami wykonanymi za pomocą spektroskopii ramanowskiej, tym samym potwierdzając dobraną szybką metodykę oceny jakości uzyskanego grafenu, jaką jest analiza widma Ramana.

W dalszej kolejności należało dobrać parametry syntezy dla ścieżek miedzianych napyłanych na podłoża. W tym przypadku kwestia ponownego dobrania parametrów związana była z koniecznością dostosowania temperatury do wytrzymałości termicznej stosowanych podłoży. Procesy prowadzono przy przepływie gazu nośnego wynoszącym 30 ml/min oraz ustawieniu zawora dozującego pary benzenu na 300, co odpowiadało optymalnym warunkom syntezy dla folii miedzianej, utrzymując temperaturę odpowiednio 300 °C dla poliimidu, 500 °C dla szkła i 1020 °C dla krzemu. Jedyną zmienną w trakcie procesów optymalizacji był czas prowadzonej syntezy, wydłużony w szczególności dla podłoży szklanych i poliimidowych (5–60 min). Po syntezie powłoki transferowano na podłoża krzemowe celem oceny jakości warstw; widma Ramana wraz z czasem syntezy przedstawiono poniżej (rys. 41).



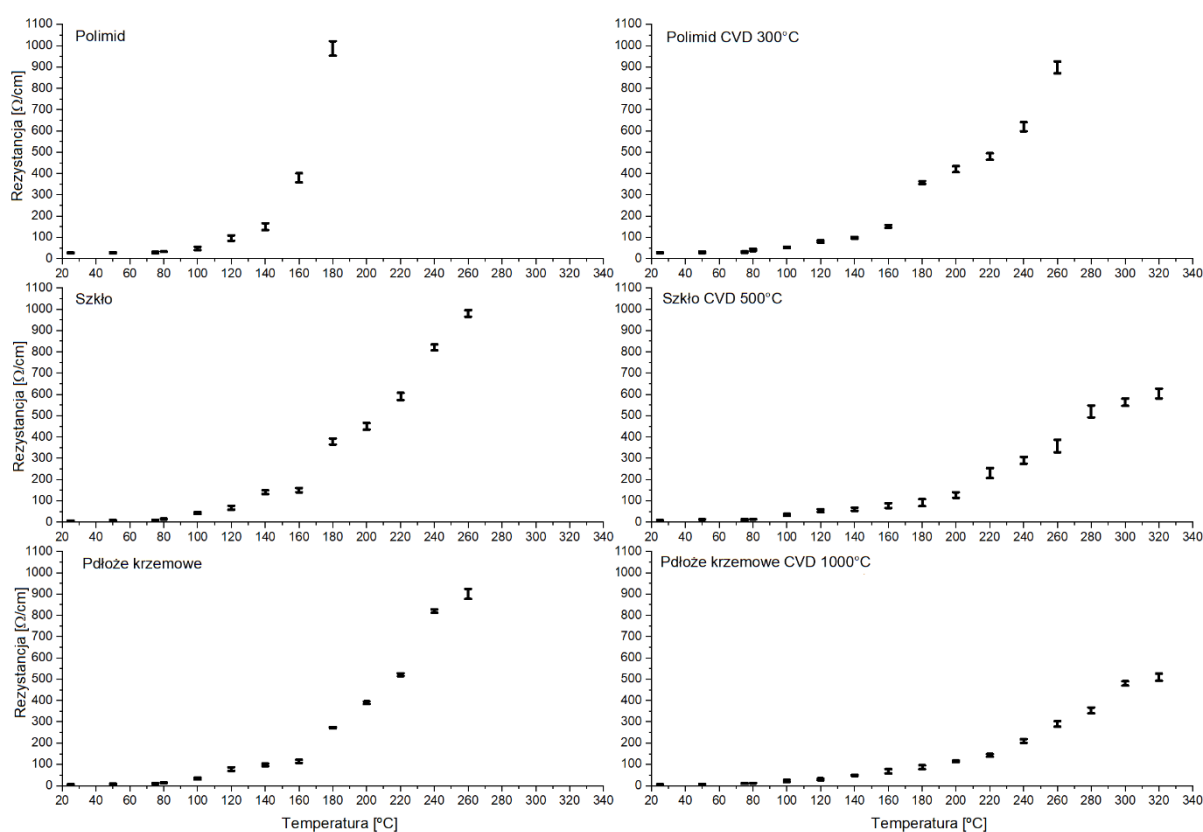
Rys. 41. Zestawienie widm ramanowskich materiałów grafenowych uzyskanych na podłożach poliimidowych (z lewej), szklanych (środek) i krzemowych (z prawej).

Widma Ramana wykazują, podobnie jak w przypadku syntez na drutach miedzianych, brak możliwości uzyskania powłoki z grafenu w temperaturach niższych niż $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pomimo możliwości uzyskania powłoki grafenowej w wyższych temperaturach, w trakcie syntez dochodziło do częściowej degradacji ścieżek. Do degradacji dochodziło we wszystkich badanych temperaturach (rys. 42), co mogło wynikać zarówno z braku optymalnych warunków dla samej syntezy, jak i z napyłania miedzi na warstwę tytanu, który w warunkach syntezy migruje przez cienką warstwę miedzi.



Rys. 42. Zdjęcia powierzchni ścieżek po syntezie w $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a), $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b) i $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (c).

Powłoki o najlepszych parametrach poddano porównawczym testom zmian rezystancji w podwyższonej temperaturze. Prowadzone testy miały na celu określenie możliwości zabezpieczenia ścieżek miedzianych przed utlenieniem. Dla każdego z podłoży wybrano próbki po i przed syntezą, następnie umieszczono je na płycie grzewczej i poddano pomiarom rezystancji, zmieniając temperaturę w zakresie 20–300 °C skokowo co 20 °C. Pomiaru rezystancji dokonywano po 5 minutach od ustalenia danej temperatury, powtarzając pomiar pięciokrotnie (rys. 43). Pomiary wykonywano w zakresie od 1 Ω do 100 Ω, przeliczając opór na jeden centymetr ścieżki o grubości 100 nm i szerokości 0,5 mm.



Rys. 43. Wyniki pomiarów rezystancji w podwyższonej temperaturze dla ścieżek na różnych podłożach, przed pokryciem grafenem (z lewej) oraz po pokryciu grafenem (z prawej).

Na podłożach poliimidowych dochodziło do wzrostu rezystancji powyżej 1 kΩ, w temperaturach 160 °C dla czystej miedzi i 260 °C dla ścieżek pokrytych grafenem. Zaobserwowane zmiany mogą wynikać również z degradacji podłoża w trakcie ogrzewania, co potwierdzają wyniki uzyskane dla niezabezpieczonych ścieżek na podłożach szklanych i krzemowych, gdzie również obserwowano wzrost rezystancji powyżej 1 kΩ w temperaturze

260 °C. Nie można jednoznacznie stwierdzić, że zmniejszenie rezystancji wynika z ochrony zapewnianej przez warstwę materiału osadzonego podczas syntezy.

Na podłożach szklanych i krzemowych widać pozytywny wpływ warstwy ochronnej, która pozwala wygrzewać próbki do 300 °C przy rezystancji poniżej 700 Ω dla obu próbek. Pozytywny wpływ widoczny jest również w niższych temperaturach, szczególnie w zakresie od 100 do 260 °C, gdzie wzrost oporu jest zauważalnie niższy niż w przypadku ścieżek niezabezpieczonych.

4.5. Ocena jakości uzyskanych powłok grafenowych na drutach miedzianych

Po przeprowadzonych procesach optymalizacyjnych druty miedziane pokryte materiałem grafenowym poddano szczegółowym badaniom, w celu oceny jakości i trwałości powłok, szczególnie pod kątem ich antykorozyjnych właściwości. Niezabezpieczone przewodniki miedziane są podatne na utlenianie i korozję, zwłaszcza gdy wykorzystuje się je w urządzeniach elektrycznych stosunkowo dużej mocy [213–215]. Tradycyjne powłoki, jak powłoki z tworzywa sztucznego lub lakieru, mogą być grube i łamliwe, co prowadzi do miejscowych uszkodzeń i korozji. Z tego względu tak istotne jest uzyskanie nowych, skuteczniejszych metod zabezpieczania powierzchni miedzi w przewodach. Jednym z materiałów najlepiej nadających się na powłoki ochronne jest grafen [214, 216–219]. Posiada wiele zalet jako powłoka kryjąca; nawet warstwa o grubości jednego atomu może chronić powierzchnię zarówno przed utlenianiem, jak i korozją związaną z wilgocią i agresywnymi związkami takimi jak chlor. Dodatkowo, grafen charakteryzuje się dużą elastycznością i przyczepnością do podłoża oraz dużą wytrzymałością mechaniczną, co pozwala na całkowite pokrycie powierzchni o nieregularnych kształtach [220, 221].

W ostatnich latach prowadzono badania związane z zastosowaniem grafenu zarówno jako powłoki wytwarzanej na powierzchni miedzi w drodze syntezy bezpośredniej, jak i powlekania grafenem z roztworu [78, 84, 214, 221–224]. Badania koncentrowały się na ocenie jednej metody powlekania, np. chemicznym osadzaniu z fazy gazowej (CVD) lub powlekanii tlenkiem grafenu z zawiesiny w rozpuszczalniku, a następnie ocenie strukturalnej otrzymanych powłok. Dlatego wyniki uzyskane w cytowanych powyżej badaniach są trudne do porównania ze sobą ze względu na rozbieżności, zarówno we właściwościach samych podłoży miedzianych (tj. średnica, czystość miedzi itp.), jak i metodykach badań stosowanych do oceny powłok grafenowych.

Bezpośrednia synteza grafenu na powierzchni miedzi metodą CVD pozwala na całkowite pokrycie miedzi kontrolowaną liczbą warstw [214, 222]. Teoretycznie jest to najbardziej obiecująca metoda powlekania, jednak praktyka pokazuje, iż uzyskanie zadawalających wyników pozostaje problematyczne. Głównym mankamentem jest wysoka temperatura podczas syntezy; chociaż sam proces nie utlenia powierzchni drutu, ale zmienia strukturę krystaliczną grafenu i często pogarsza jego właściwości mechaniczne i przewodność.

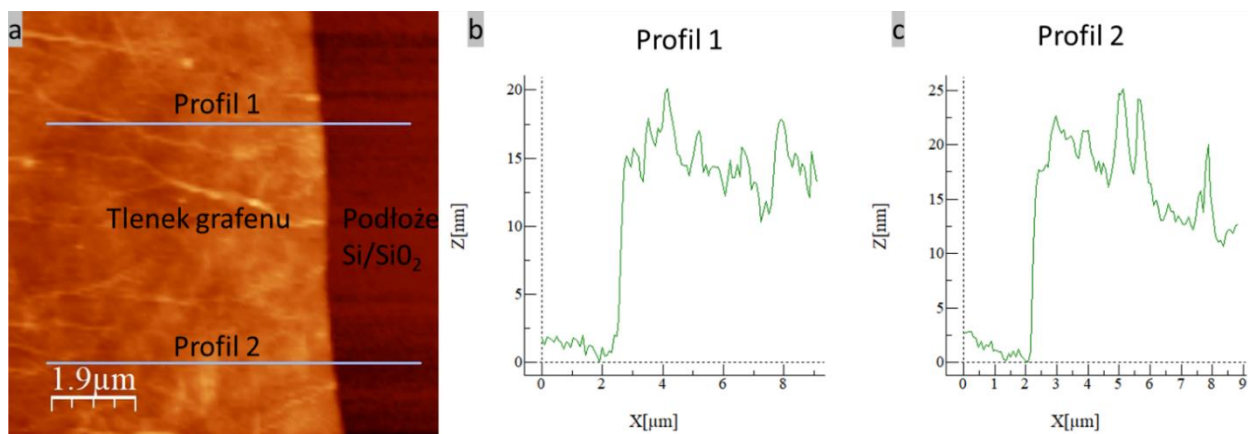
Powlekanie tlenkiem grafenu z roztworu jest stosunkowo proste do wprowadzenia w przemysł i nie jest powiązane z koniecznością stosowania wysokich temperatur. Wiąże się natomiast z ryzykiem mniejszej adhezji do powierzchni oraz migracji wody czy jonów chlorkowych przez naniesione warstwy.

Dodatkowo przeprowadzono analizy porównawcze właściwości przeciwutleniających i antykorozyjnych grafenu CVD i tlenku grafenu nanoszonego metodą zanurzeniową z dostępnymi na rynku powłokami lakierniczymi. Wszystkie te powłoki mają swoje zalety i ograniczenia, jednakże nie zostały przetestowane w tych samych warunkach. Aby powłoki grafenowe mogły zostać wprowadzone do produkcji, muszą być konkurencyjne w stosunku do obecnie stosowanych powłok, a ich wytwarzanie musi być stosunkowo proste i niedrogie. Dotyczy to zarówno samego procesu powlekania, jak i wymagań jakościowych powlekanego materiału.

W ramach porównywania właściwości powlekanego materiału przygotowano 5 rodzajów próbek, w tym trzy powlekane (grafen, tlenek grafenu, komercyjny lakier poliuretanowy) i dwie niezabezpieczone (drut oczyszczony, wygrzany), z których każda została poddana badaniom przed i po procesie starzenia w komorze solnej (tabela 7). W badaniach wykorzystano druty o średnicy 0,1 mm wykonane z miedzi o czystości 99,9% (M1E), podzielone na próbki o długości 10 cm. Próbki (z wyłączeniem drutu powlekanego komercyjnie) umieszczono w roztworze aceton:izopropanol:etanol = 1:1:1 i poddano kąpielii ultradźwiękowej przez 15 minut, a następnie przepłukano je wodą dejonizowaną. W celu usunięcia warstwy tlenków próbki zanurzano na 30 s w kwasie octowym, następnie płukano i suszono. W ten sposób przygotowano czyszczone próbki.

Syntezę grafenu przeprowadzono w systemie CVD pracującym w trybie okresowym w temperaturze 1000 °C. Syntezę prowadzono przez 1 minutę pod ciśnieniem 20 Pa i przepływie gazów CH₄:H₂ (20:10 ml/min), wspomagając syntezę plazmą RF (200 W).

Tlenek grafenu (GO) otrzymano za pomocą zmodyfikowanej metody Hummersa zgodnie z opisaną w metodyce badań procedurą. Druty zanurzano pięciokrotnie z szybkością 20 mm/min w etanolu zawierającym 10 mg/cm³ GO, uzyskując powłokę o grubości 15-20 nm (rys. 44).



Rys. 44. Tlenek grafenu po transferze z drutu miedzianego, gdzie a) obraz AFM z zaznaczoną lokalizacją profili, b) i c) profile wysokościowe.

Jako dostępny komercyjnie punkt odniesienia wybrano drut dostępny w sprzedaży komercyjnej pokryty lakierem poliuretanowym o grubości powłoki od 4,5 do 5,5 μm (rys. 45).



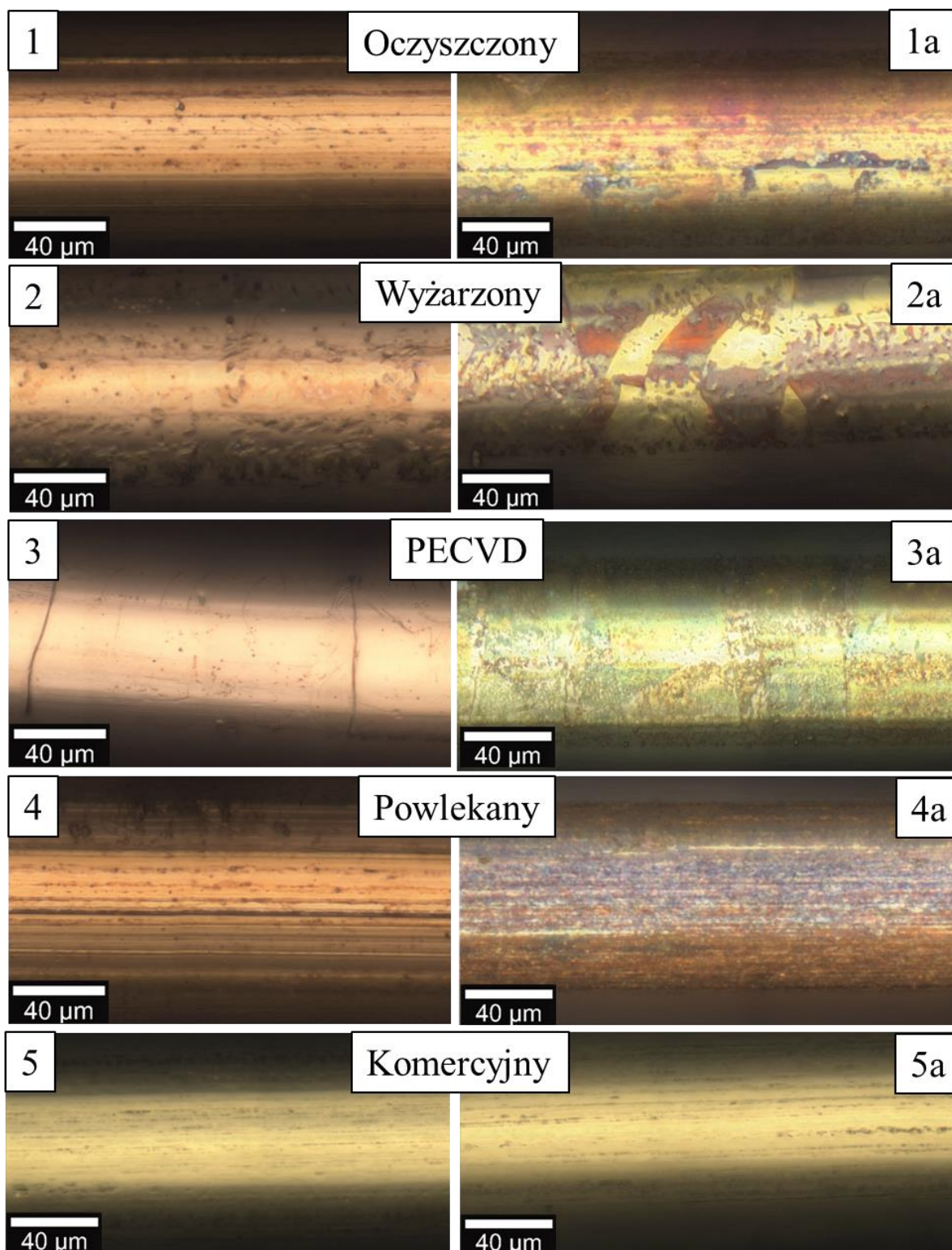
Rys. 45. Obrazy SEM komercyjnego drutu powlekanego poliuretanem wraz z pomiarami grubości powłoki.

Tabela 7. Zestawienie próbek poddanych badaniom antykorozyjnym.

Nazwa	Oznaczenie	Opis
Czyszczony	1/1a*	Drut oczyszczony wg opracowanej procedury
Wygrzewany	2/2a*	Oczyszczony i wygrzewany w 1000 °C przez 15 min
PECVD	3/3a*	Pokryty grafenem po wygrzewaniu w 1000 °C, 1 min
Powlekany	4/4a*	Powlekany zanurzeniowo tlenkiem grafenu
Komercyjny	5/5a*	Drut powlekany zanurzeniowo w roztworze tlenku grafenu

*a- po starzeniu w komorze solnej

Drut wygrzany przyjęto jako punkt odniesienia niezabezpieczonej miedzi poddanej tym samym procesom obróbki cieplnej. Na tak przygotowanych próbkach przeprowadzono badania, które podzielono na trzy części: oceniające stopień pokrycia i zabezpieczenia powierzchni miedzi grafenem, trwałość samych powłok grafenowych oraz badania rezystancji.



Rys. 46. Obrazy z mikroskopu optycznego drutów Cu przed (po lewej) i po starzeniu (po prawej): (1, 1a) czyszczone, (2, 2a) wygrzewane, (3, 3a), PECVD, (4, 4a) powlekane GO oraz komercyjnie powlekane (5, 5a).

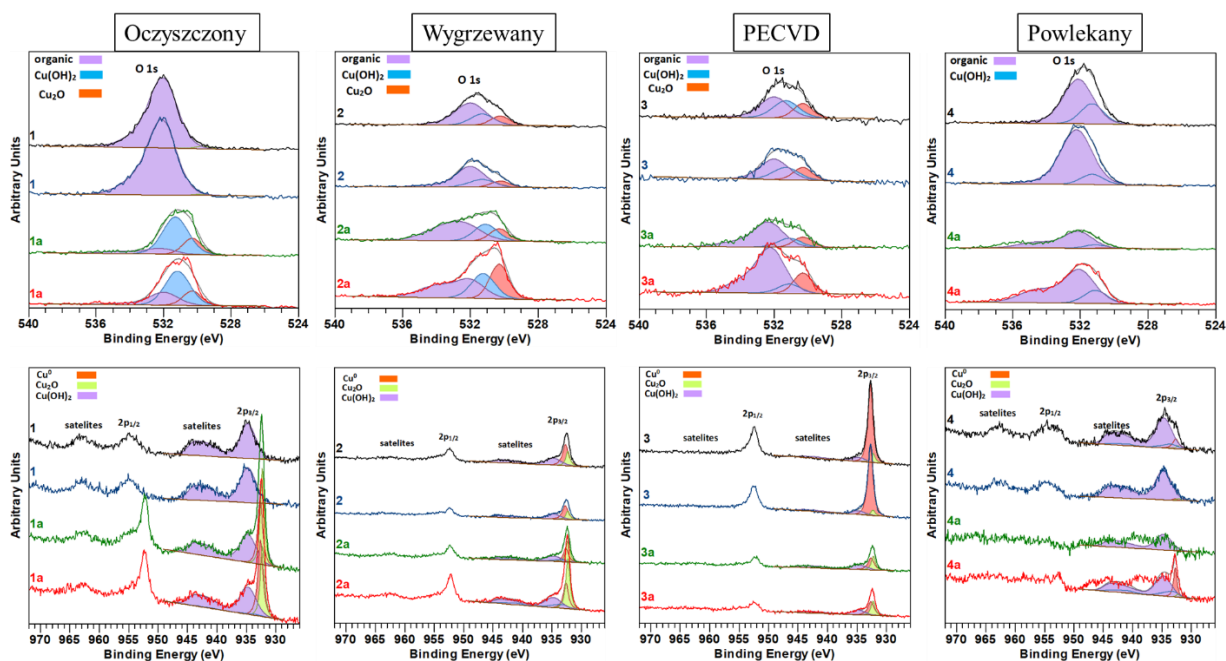
Rysunek 46 przedstawia obrazy z mikroskopu świetlnego czyszczonych, wygrzewanych, PECVD, powlekanych zanurzeniowo i komercyjnie powlekanych drutów miedzianych przed (1–

5) i po procesach starzenia (1a–5a). Obrazy przed starzeniem pokazują wpływ obróbki cieplnej (2, 3) na zmiany morfologii powierzchni. Wygładzoną powierzchnię i obecność odkształceń można zaobserwować zarówno dla próbki wygrzewanej i po syntezie PECVD, co jest efektem wysokiej temperatury i niskiego ciśnienia podczas ich przygotowania. Po starzeniu czyszczone (1a) i wygrzewane (2a) druty brązowieją z powodu tworzenia się na ich powierzchni Cu_2O . Uzyskane obrazy pokazują jednorodne zmiany na całej powierzchni powlekanych drutów (rys. 46 3a–5a), co wskazuje na całkowite pokrycie. Jasny kolor powierzchni miedzi dla próbek 3a i 5a wskazuje na ochronę powierzchni, natomiast ciemne obszary na powierzchni próbki 4a świadczą o ograniczonej ochronie powierzchni.

W celu określenia wpływu starzenia na powierzchnię badanych drutów wykonano pomiary XPS. Niezabezpieczona miedź utlenia się nawet w temperaturze pokojowej w kontakcie z powietrzem, co jest dodatkowo przyspieszane w komorze starzeniowej w obecności mgły solnej [213, 224]. Na powierzchni drutu tworzą tlenki miedzi, głównie tlenek miedzi (I) [224–226] i wodorotlenek miedzi:

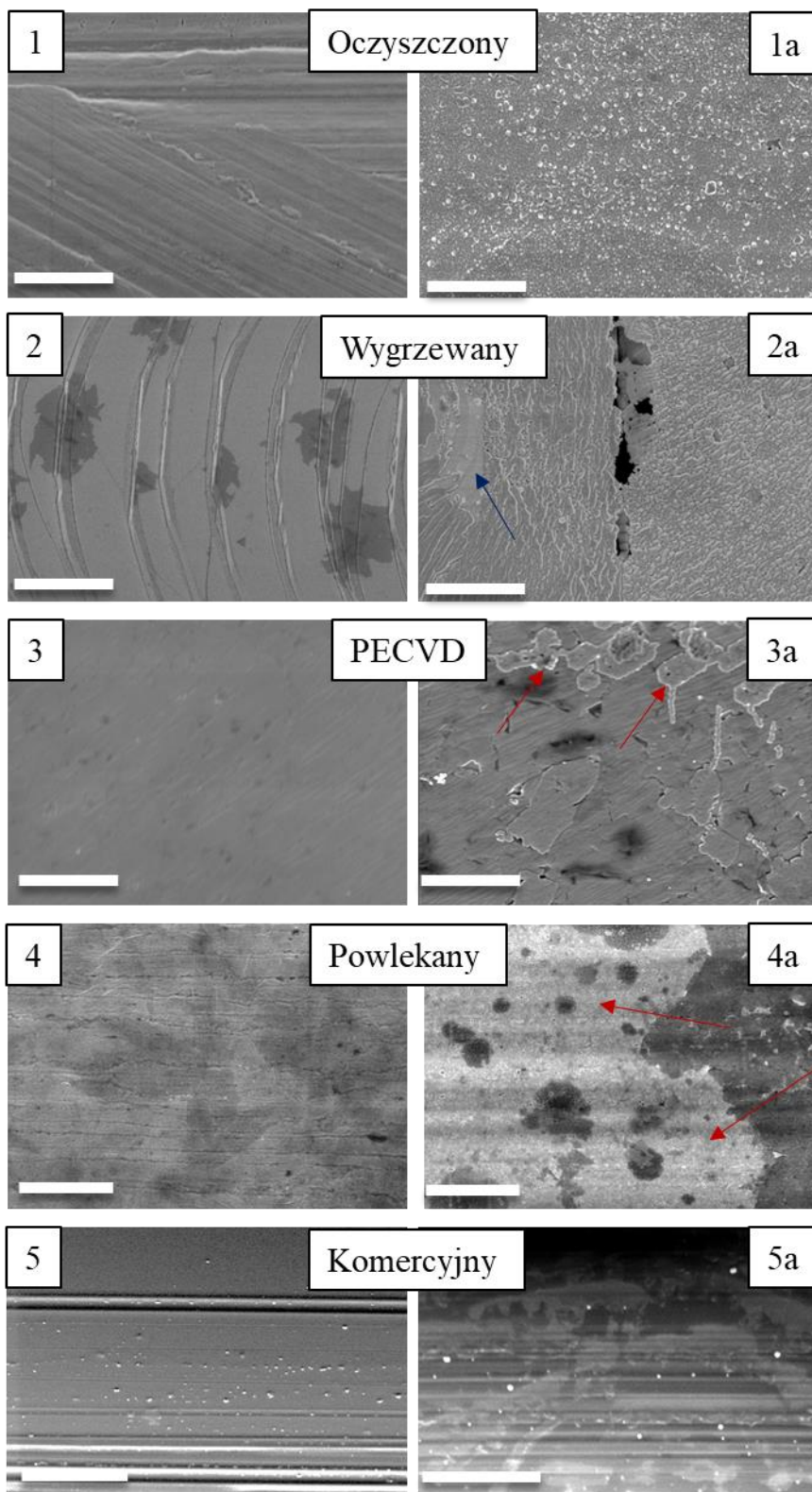


Dlatego obserwując znaczny wzrost zawartości Cu_2O i $\text{Cu}(\text{OH})_2$ w widmach XPS (rys. 47), uzyskanych na wszystkich starzonych próbkach (1a–4a), można przypuszczać, że powierzchnie miedziane nie są dobrze chronione przed działaniem środowiska. Druty, które przed starzeniem oczyszczono i pokryto tlenkiem grafenu, wykazują na powierzchni obecność $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Powierzchnia wygrzanego drutu składa się z metalicznej Cu, Cu_2O i $\text{Cu}(\text{OH})_2$, a na powierzchni drutu PECVD stwierdzono głównie metaliczną Cu. Po starzeniu drut PECVD (3a) wykazuje obecność Cu_2O z niewielką ilością metalicznej Cu na powierzchni, a w przypadku próbek 1a i 2a zaobserwowano Cu_2O i $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Ponadto, próbka 4a wykazuje głównie obecność $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Po starzeniu znacznie wyższą zawartość Cu_2O można zaobserwować dla próbek 1 i 2 w porównaniu z próbkami 3 i 4. Świadczy to o przynajmniej częściowym zabezpieczeniu przed korozją przy zastosowaniu powłok grafenowych.



Rys. 47. Widma XPS O1s (górze) i Cu2p (dół) powierzchni drutów miedzianych.

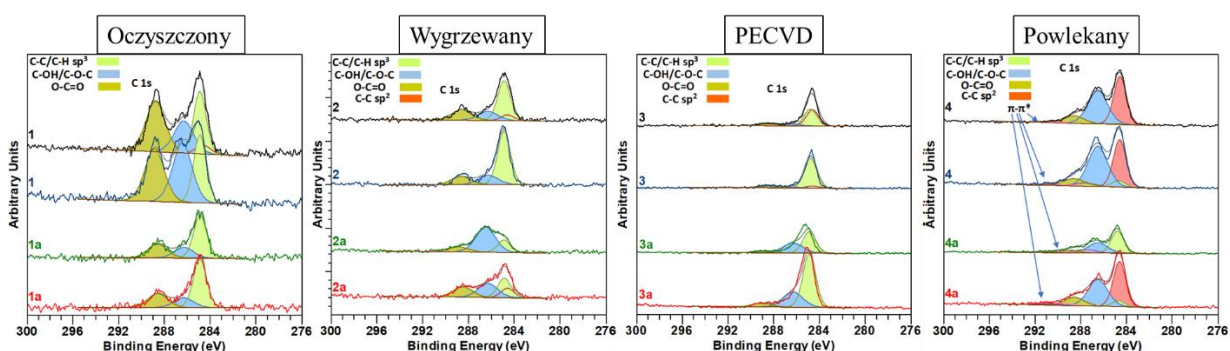
Obrazy ze skaningowego mikroskopu elektronowego (rys. 48) pokazują zarówno stopień pokrycia powierzchni grafenem i tlenkiem grafenu, jak i efekt starzenia w mgie solnej. Na powierzchni wygrzewanego drutu miedzianego (2) widoczne są domeny grafenu o wielkości do 2 μm złożone z jednej lub kilku warstw grafenowych. Pozostałości materiału węglowego z procesu produkcji drutu powodują wzrost grafenu w skali mikro na powierzchni miedzi. Druty PECVD i powlekane zanurzeniowo (3, 4) są całkowicie pokryte, przy czym w obu przypadkach widoczne są ciemniejsze obszary, co świadczy o większej liczbie warstw materiału węglowego. Komercyjnie powlekany drut jest równomiernie pokryty grubą warstwą poliuretanu. Po starzeniu powierzchni próbek 1a i 2a są całkowicie pokryte tlenkiem miedzi, z wyjątkiem małych fragmentów grafenu ekranowanych dla próbki 2a (niebieska strzałka). W przypadku próbki 3a widoczne jest tylko częściowe pokrycie powierzchni przez Cu_2O (czerwone strzałki). Podobnie w próbce 4a na powierzchni widać zarówno nienaruszoną powłokę z tlenku grafenu, jak i fragmenty całkowicie pokryte Cu_2O . Próbka 5a wykazuje znacznie jaśniejsze obszary, prawdopodobnie związane z penetracją mgły solnej przez lakier i późniejszym częściowym utlenieniem.



Rys. 48. Obrazy SEM drutów Cu przed (po lewej) i po starzeniu (po prawej). Paski skali: $1\mu\text{m}$.

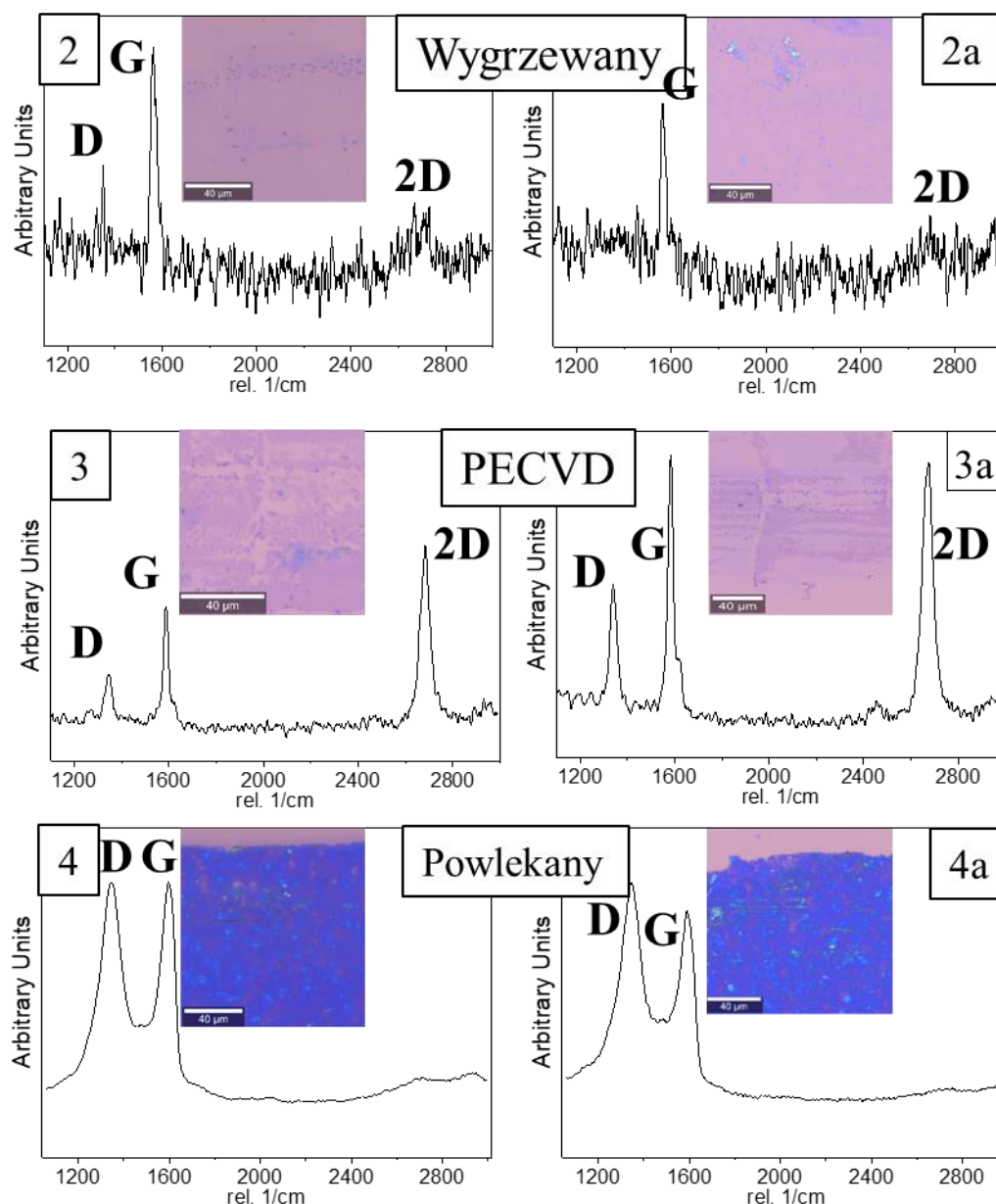
Obserwując widma XPS w zakresie C1s (Rys. 49), można zauważyć wpływ procesu starzenia na skład chemiczny materiału węglowego na powierzchni miedzi. Czyszczony drut wykazuje

wyraźnie zmniejszone sygnały od formy węglanów po starzeniu (1a), z najsilniejszym sygnałem dla połączeń C-C/C-H w hybrydyzacji sp^3 . Widmo XPS C1s drutu powlekanego zanurzeniowo posiada piki satelitarne $\pi-\pi^*$ wskazujące na obecność węgla z wiązaniem sp^2 . Wygrzewany drut prezentuje typowe widma zanieczyszczeń organicznych powierzchni, ze zwiększonym udziałem grup C-OH/C-O-C po starzeniu. W próbkach po procesie PECVD dominują sygnały od wiązań węgiel-węgiel ze zwiększoną obecnością wiązań C-OH/C-O-C po starzeniu, co świadczy o częściowej degradacji powłok grafenowych w wyniku procesu starzenia.



Rys. 49. Widma XPS C1s powierzchni drutów miedzianych.

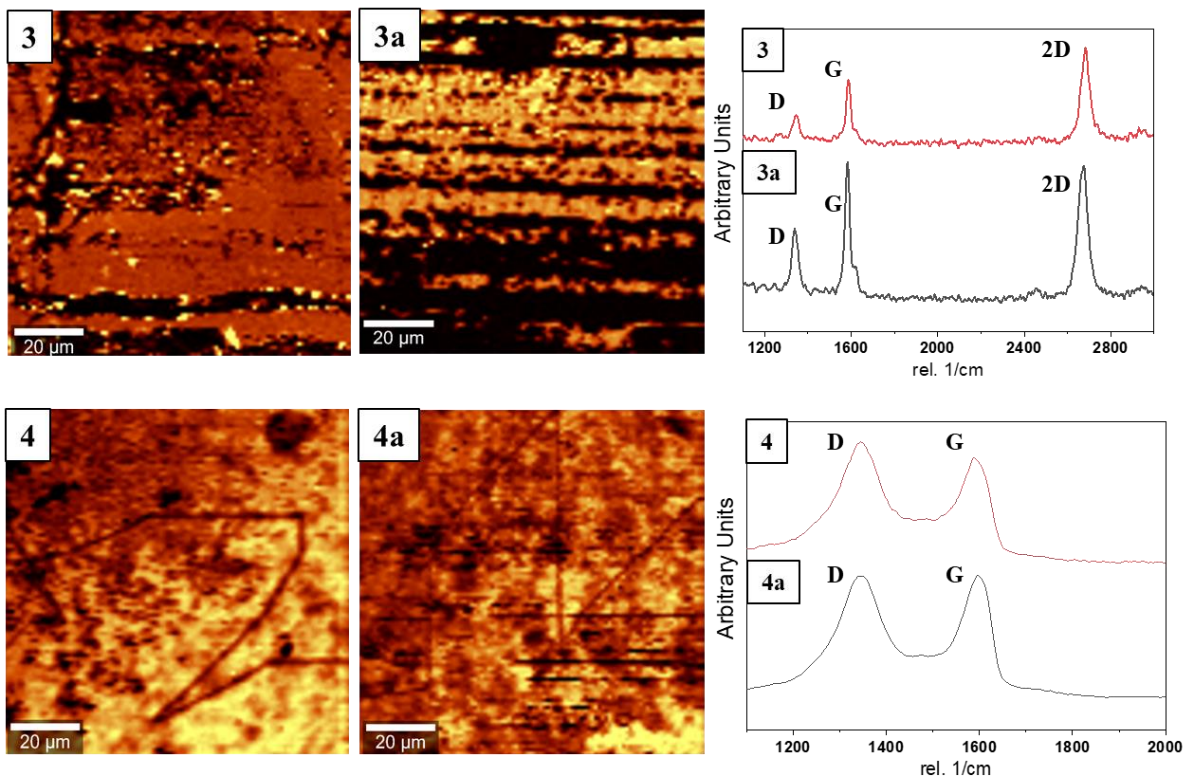
Ocenę wpływu powłok grafenowych na powierzchnię drutów uzupełniono o analizę trwałości samych powłok. Ze względu na wysoki sygnał fluorescencji przy obrazowaniu grafenu bezpośrednio na miedzi, wykonano transfer powłoki na płytkę krzemową z warstwą SiO_2 o grubości 285 nm dla poprawy kontrastu [227]. Widma Ramana materiału przeniesionego z próbek 2 i 3 na podłoża wykazują obecność pasm D, G i 2D zarówno przed, jak i po starzeniu (Rys. 50). W przypadku próbki 4 w widmie Ramana obserwuje się tylko dwa pasma D i G. Dla próbek 2 i 2a małe widoczne są małe pojedyncze domeny grafenu, nie większe niż kilka mikrometrów, co odpowiada obrazom SEM z Rysunku 50. W przypadku próbek po procesie PECVD można zaobserwować większe obszary i wyraźne piki odpowiadające grafenowi wielowarstwowemu. Uszkodzenie grafenu prawdopodobnie wynika z procesu przenoszenia. Stosunkowo rozbudowana morfologia i mała średnica badanych drutów ograniczają możliwości doskonałego przeniesienia powłoki grafenowej. Po procesie powlekania zanurzeniowego próbki wykazują praktycznie nienaruszoną powłokę, odpowiadającą całkowitemu pokryciu, zarówno przed, jak i po starzeniu.



Rys. 50. Widma Ramano materiału węglowego po przeniesieniu z drutów miedzianych przed (po lewej) i po starzeniu (po prawej): (2) wyrzewan, (3) CVD, (4) powlekany GO.

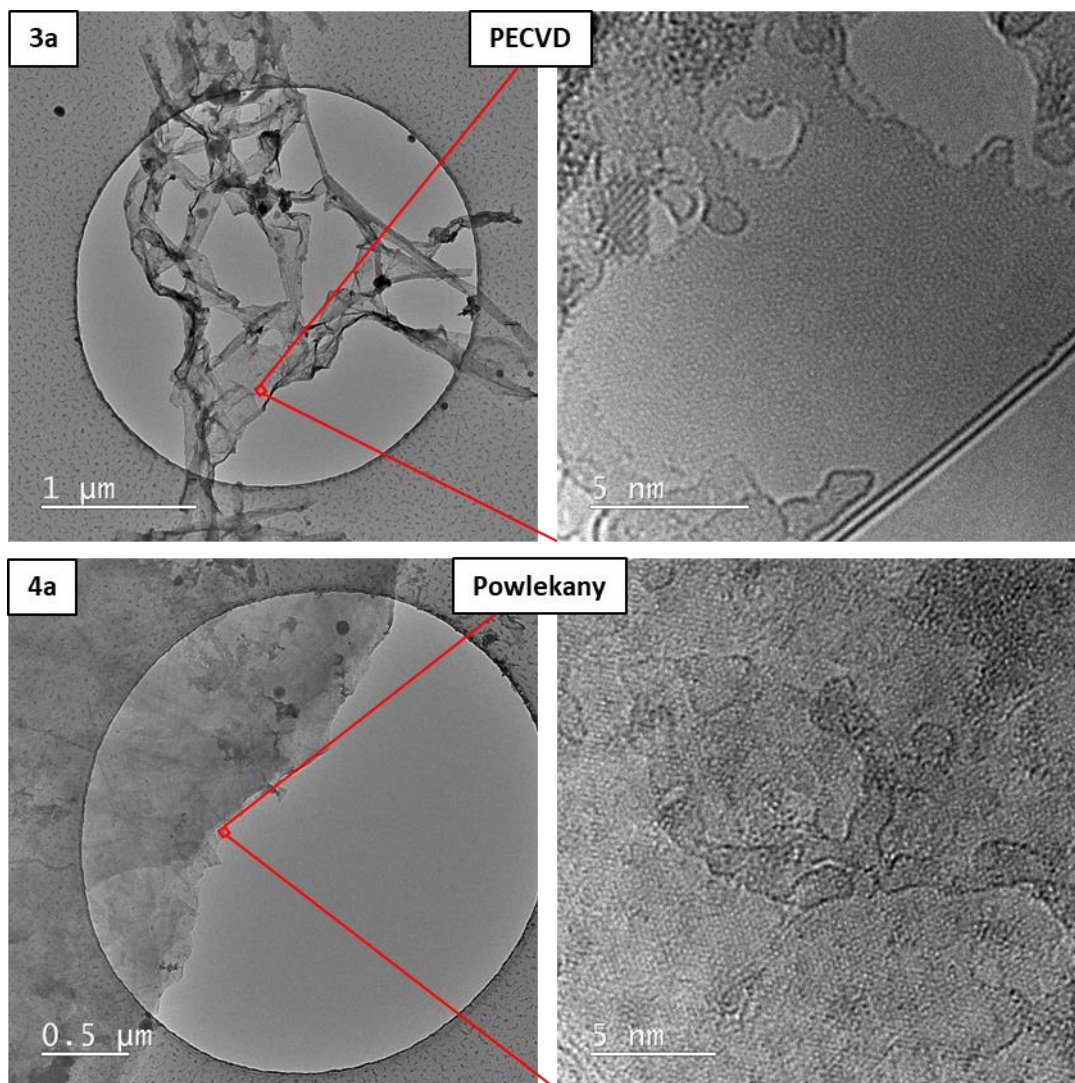
Defekty powłok przed i po procesie starzenia są bardziej widoczne na mapach widm Ramana pokazanych na rysunku 51. Po lewej stronie przedstawiono reprezentatywne obszary obserwacji dla grafenu i GO. Intensywność koloru na mapach (po prawej) odpowiada dopasowaniu do tego widma, od jasnożółtego do ciemnoczerwonego. Czarne miejsca wskazują na brak grafenu/tlenku grafenu. Degradacja powłoki grafenowej (3 i 3a) może być związana z korozją i/lub uszkodzeniem, powstałym w wyniku procesu transferu. Obserwowane zmiany widm Ramana są zgodne z wynikami XPS i pokazują częściową degradację powłoki grafenowej. Zmiany te są widoczne we wzroście intensywności pików D,

związanego z defektami w strukturze i rosnącą ilością atomów węgla w hybrydyzacji sp^3 . Mapy wskazują na znaczną odporność warstwy GO na korozję.



Rys. 51. Mapy Ramana (po lewej) i widma (po prawej) grafenu i GO przed (3, 4) i po starzeniu (3a, 4a).

Trwałość materiału grafenowego na powierzchni drutów można powiązać z liczbą jego warstw na powierzchni miedzi. Aby zweryfikować liczbę warstw zarówno grafenu, jak i GO na drutach, wykonano transfer na siatki TEM. Na rysunku 52 możemy zaobserwować obrazy grafenu (3a), które wskazują na całkowite pokrycie o grubości 2–3 warstw atomowych wraz z lokalnymi obszarami z większą liczbą warstw, wynikającymi prawdopodobnie z pozostałości węgla po procesie produkcji drutów, które powodowały przerosty grafenu. Zaobserwowano pokrycie wielowarstwowe (> 10 warstw) w przypadku GO (4a).



Rys. 52. Obrazy HRTEM grafenu (3a) i GO (4a) po przeniesieniu z próbek po starzeniu.

W celu oceny skuteczności ochronnej warstw grafenu na przewodach wykonano pomiary rezystywności. Tabela 8 przedstawia wyniki pomiarów w temperaturze pokojowej (20 °C).

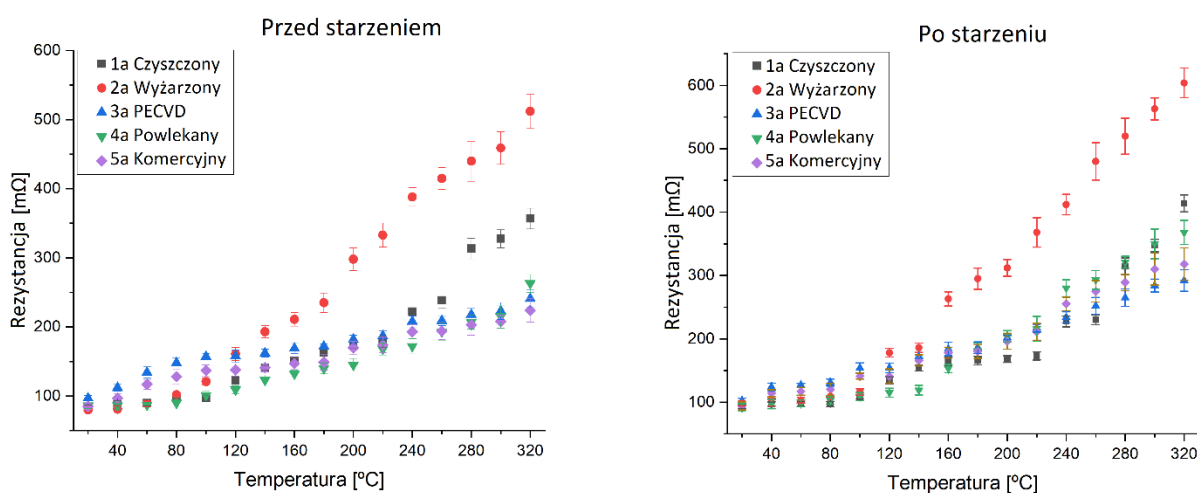
Tabela 8. Wyniki pomiarów rezystancji w temperaturze pokojowej dla przewodów przed i po procesie starzenia.

Pomiar Próbka	Przed starzeniem [mΩ·cm]	Po starzeniu [mΩ·cm]	Wzrost oporu [mΩ·cm]
Czyszczony	19,9	24,1	4,3
Wygrzewany	24,2	28,6	4,4
PECVD	22,2	23,7	1,5
Powlekany	20,1	23,0	2,9
Komercyjny	24,8	28,2	3,4

Pomiary rezystancji drutów przed starzeniem wskazują, że przewodnictwo pogarsza się z powodu procesów wysokotemperaturowych dla drutów wygrzewanych i powlekanych w procesie PECVD. Zmiany rezystancji po procesie starzenia świadczą o właściwościach

ochronnych zarówno grafenu PECVD, jak i warstwy GO. Po starzeniu druty PECVD i powlekane wykazują mniejszy wzrost rezystancji, odpowiednio o 1,5 i 2,9 mΩ·cm, w porównaniu z 4,3 i 4,4 mΩ·cm dla drutów czyszczonych i wygrzewanych. Ponadto, dostępny w sprzedaży drut powlekany lakierem poliuretanowym wykazuje większą odporność na korozję niż drut niechroniony ze wzrostem rezystancji po starzeniu o 3,4 mΩ·cm.

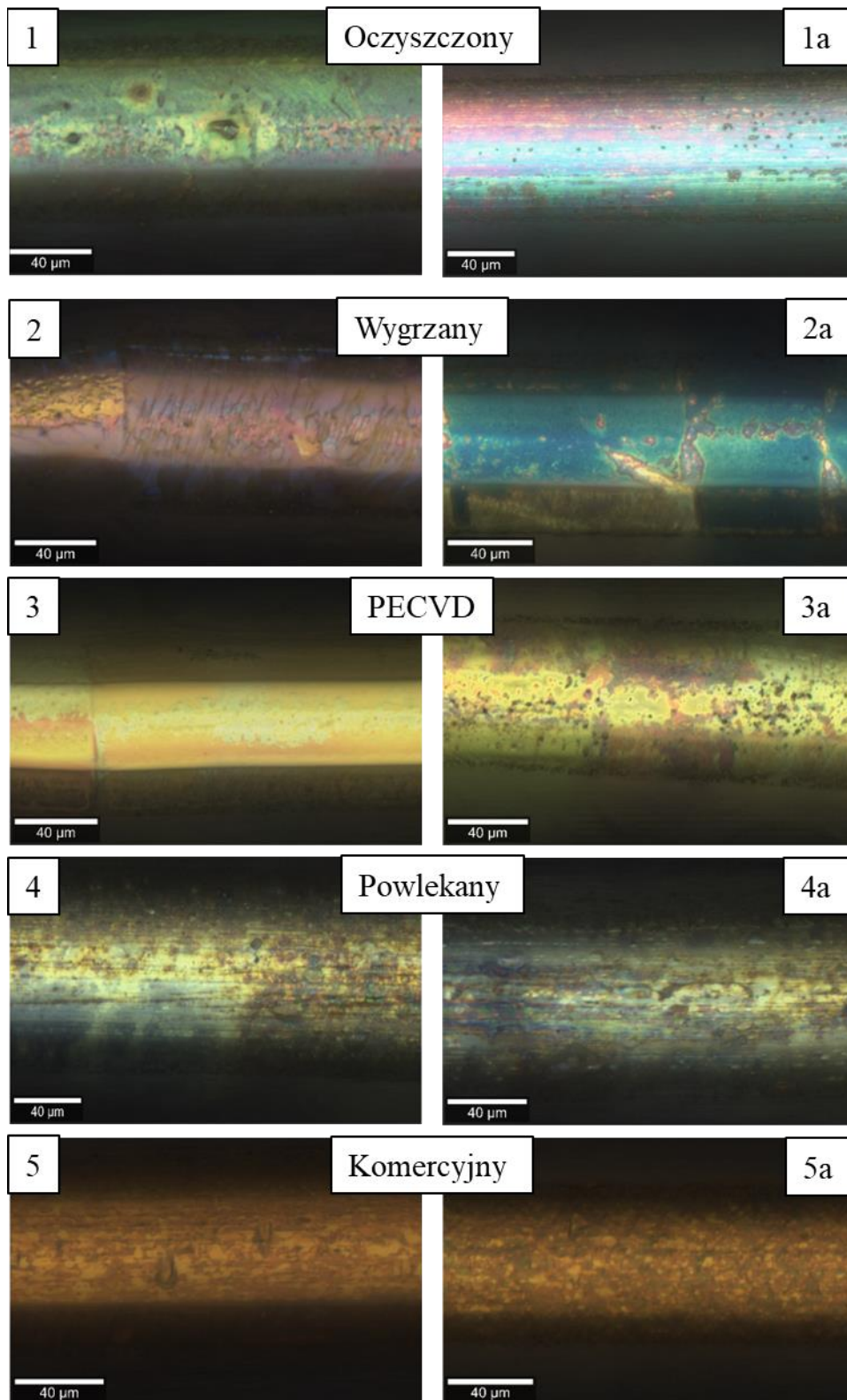
Wyniki badań odporności przeprowadzonych w podwyższonych temperaturach przedstawiono na rysunku 53, zarówno dla przewodów przed (po lewej), jak i po starzeniu (po prawej). W obu przypadkach rezystancja drutu po wygrzewaniu znacznie wzrasta wraz z temperaturą. Wynika to ze zmiany morfologii powierzchni i struktury krystalicznej miedzi. Próbkę pokryte komercyjnym lakierem poliuretanowym, GO i grafenem PECVD mają podobne zmiany w rezystancji. Ponadto, ich rezystancja jest zbliżona do niezabezpieczonego drutu do temperatury 250 °C. Możemy zaobserwować, że grafen PECVD i komercyjna powłoka lepiej ochraniają przed utlenianiem niż powłoka z GO, różnice te są jednak stosunkowo małe. Porównując drut wygrzewany z drutem powlekany PECVD, a więc po tej samej obróbce cieplnej, zaobserwowano największą różnicę, wskazującą na znaczny poziom ochrony powierzchni miedzi zapewnianej przez grafen.



Rys. 53. Pomiary rezystancji drutów miedzianych w podwyższonej temperaturze przed (po lewej) i po starzeniu (po prawej).

Na rysunku 54 przedstawiono obrazy z mikroskopu świetlnego próbek poddanych badaniom przewodności w podwyższonych temperaturach. Wyniki wskazują na prawie całkowite utlenione powierzchnie drutów dla niezabezpieczonych próbek (1, 1a, 2, 2a) o barwie od ciemnoczerwonej do czarnej. Próbkę pokryte grafenem (3, 3a) mają powierzchnie w widoczny

sposób zabezpieczone przed utlenianiem. Ciemniejsze obszary obserwowane na powierzchni drutów powlekanych GO (4, 4a) i komercyjnym lakierem (5, 5a) mogą być związane zarówno z utlenianiem miedzi, jak i ze zmianami w jakości i ciągłości samej warstwy ochronnej.



Rys. 54. Obrazy z mikroskopu świetlnego próbek poddanych badaniom przewodności w podwyższonych temperaturach.

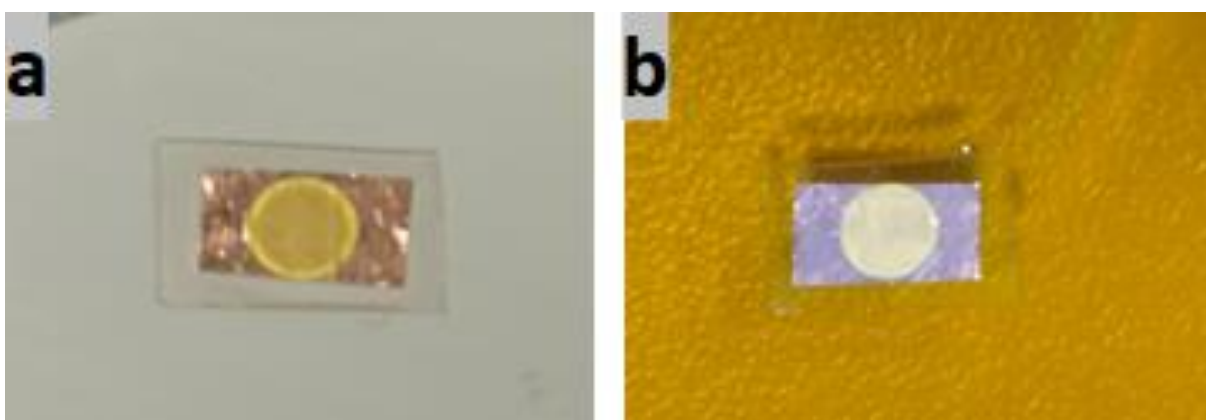
Powyższe wyniki potwierdzają eksperymentalnie skuteczność ochronnej warstwy grafenu PECVD o grubości 2-3 warstw atomowych. Wykazano również skuteczność zabezpieczenia powierzchni miedzi tlenkiem grafenu za pomocą stosunkowo prostej metody zanurzeniowej. Obrazy mikroskopowe powierzchni drutu wraz z analizą XPS potwierdziły wyraźnie stopień ochrony powierzchni, który był szczególnie wysoki dla próbek po procesie PECVD. Widma ramanowskie otrzymane dla przeniesionych powłok wykazały ich stabilność strukturalną, co wskazuje na możliwość zastosowania kilku warstw powłok ochronnych o grubości kilku warstw atomowych dla dostępnych na rynku drutów. Testy odporności drutu potwierdziły podobne lub lepsze wyniki dla powłok grafenowych, niż dla drutów powlekanych komercyjnie. Wyniki tych badań mogą być wykorzystane do dalszych badań przydatności mechanicznej powłok i samych drutów, zwłaszcza po wysokotemperaturowych procesach CVD.

4.6. Opracowane możliwości zastosowań grafenu uzyskanego w systemie do okresowej syntezy CVD

W przypadku systemu do okresowej syntezy CVD, opracowanego w ramach doktoratu wdrożeniowego, głównym celem była optymalizacja warunków syntezy, dla uzyskania grafenu o wysokiej jakości. Szczególnie istotnym aspektem pracy była możliwość wytwarzania powłok grafenowych na ścieżkach miedzianych, również w niskich temperaturach procesu. Dodatkowo w ramach prowadzonych badań opracowano nową metodę transferu grafenu, która została zaimplementowana do przygotowania materiału grafenowego do pomiarów HRTEM.

Opracowana metoda transferu jest szczególnie przydatna w przenoszeniu grafenu z minimalną ilością defektów i zanieczyszczeń na siatki TEM, choć może być zastosowana również do przenoszenia na płaskie podłoża metaliczne. Tradycyjne siatki TEM wykonane są z węgla lub siatki metalowej, jednak mają pewne wady, takie jak: niska przewodność elektryczna, niska wytrzymałość mechaniczna oraz ograniczona rozdzielczość obrazów. Otrzymany grafen natomiast charakteryzuje się bardzo wysoką przewodnością elektryczną. Ponadto, grafen umożliwia uzyskanie wysokiej jakości obrazów TEM ze względu na swoją cieką i jednorodną strukturę, która zapobiega powstawaniu zakłóceń i zniekształceń. Przekłada się to na możliwość bezpośredniej obserwacji nanomateriałów, co jest szczególnie ważne w przypadku materiałów wrażliwych na uszkodzenia lub zmiany właściwości w kontakcie z tradycyjnymi siatkami TEM.

Metoda przenoszenia grafenu bez udziału stabilizującej warstwy polimerowej opiera się na bezpośrednim przyłożeniu siatki TEM do powierzchni miedzi pokrytej grafenem i wykorzystaniu napięcia powierzchniowego wody (w tym wypadku 0,5 M wodnego roztworu chlorku żelaza) do utrzymania grafenu na siatce w trakcie trawienia miedzi. W celu utrzymania siatki w stabilny sposób na powierzchni miedzi wykorzystano folię PDMS o grubości 0,5 mm, jednak nie miała ona kontaktu z grafenem przenoszonym na siatkę, lecz z jej przeciwną stroną (rys. 55a). Tak przygotowaną siatkę (folia miedziana na dole, a PDMS na górze) umieszczano na powierzchni wodnego roztworu chlorku żelaza do całkowitego wytrawienia miedzi (rys. 55b).

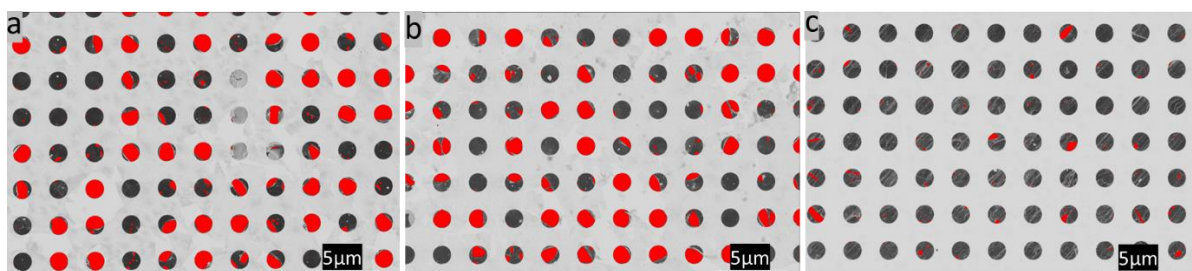


Rys. 55. Folia miedziana, siatka i PDMS w trakcie przygotowania do transferu (a) oraz na powierzchni roztworu chlorku żelaza (b).

Następnie, PDMS z siatką TEM przekładano dwukrotnie na powierzchnię wody dejonizowanej, aby usunąć zanieczyszczenia. Kolejnym krokiem było wysuszenie siatki, co wykonywano umieszczając PDMS na czystym szkiełku mikroskopowym i pozostawiając do wyschnięcia w temperaturze pokojowej. Po wyschnięciu siatkę pokrytą grafenem delikatnie podnoszono z powierzchni PDMS za pomocą pęsety odwróconej. Uzyskiwano tym samym siatkę z wolnym grafenem, której nie trzeba czyścić np. w oparach acetonu.

Dla porównania nowej opracowanej w tej pracy metody przenoszenia grafenu na siatki TEM z powszechnie funkcjonującymi metodami grafen z tej samej syntezy przeniesiono na takie same siatki, wykorzystując dwie powszechnie stosowane metody. W metodach odniesienia wykorzystano PMMA i wosk do pokrycia grafenu przed roztwarzaniem miedzi. Po czym oczyszczony grafen wraz z PMMA lub woskiem położono na siatkę TEM i usunięto pokrywający materiał w oparach acetonu.

Wszystkie trzy siatki poddano wygrzewaniu w próżni w temperaturze 120 °C i następnie przeprowadzono obserwacje mikroskopowym SEM, aby ocenić ilość pokrytych oczek siatki oraz TEM w celu oceny jakości i ciągłości przeniesionej warstwy grafenowej (rys. 56). Poniżej przedstawiono wybrane zdjęcia, gdzie czerwonym kolorem zaznaczono uszkodzenia w nakładanej warstwie grafenu na oczkach siatki.

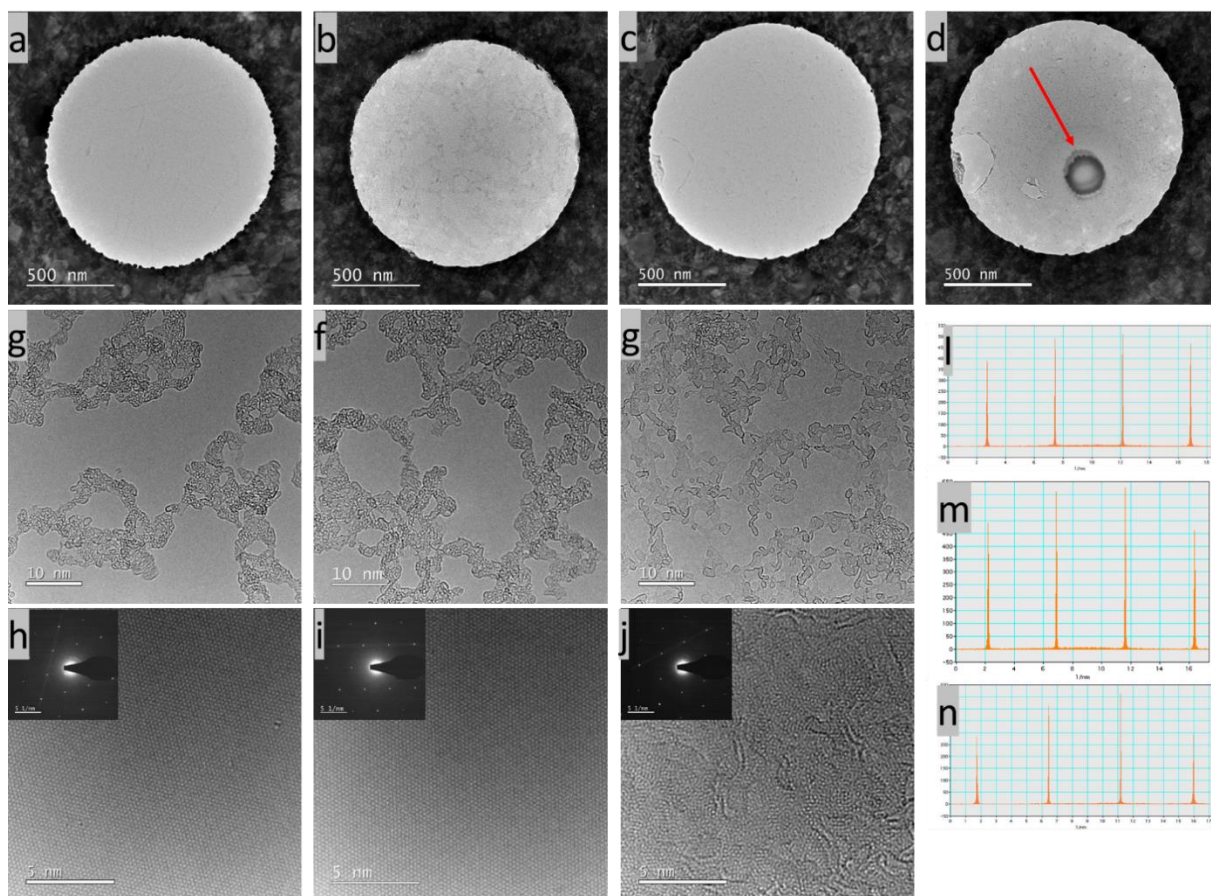


Rys. 56. Wybrane obrazy SEM dla siatek pokrytych grafenem za pomocą PMMA (a), wosku (b) oraz nowo opracowanej metody z wykorzystaniem PDMS. Kolor czerwony oznacza brak grafenu.

Jak widać, opracowana metoda pozwala na uzyskanie znacznie lepszego pokrycia oczek siatki. Wynika to z pominięcia przenoszenia grafenu pokrytego cienkimi warstwami przed nałożeniem na siatkę oraz z braku konieczności usuwania tych warstw w oparach acetonu. Analiza TEM mająca na celu ocenę czystości uzyskiwanych warstw grafenu wykazała zbliżoną jakość grafenu na pokrytych oczkach siatki dla nowej metody, jak i dla PMMA (rys. 57 a, b). Większe powiększenia wykazywały również lokalne przerosty grafenu (rys. 57 g, f). Obrazy w wysokiej rozdzielczości wskazują na brak zanieczyszczeń w kontakcie z wiązką (rys. 57 h, i).

Dla próbki przeniesionej z wykorzystaniem wosku załączono dodatkowo pogładowe zdjęcie miejsca obrazowania przed (c) i po długim kontakcie z wiązką elektronów (d), gdzie widać zmiany charakterystyczne dla próbki po kontakcie z wiązką elektronów (rys. 57 d). Obrazy uzyskane dla grafenu charakteryzowały się gorszą jakością, co wskazywało na pozostałości wosku i/lub innych zanieczyszczeń na powierzchni próbki (g, j). Aby potwierdzić jakość grafenu, w miejscu obrazowania wykonano dyfrakcję (h-j) oraz zestawiono z intensywnością refleksów [10-10] i [11-20], które dla wszystkich próbek wskazują na jednowarstwowy grafen (l-n).

Przeprowadzone badania potwierdzają skuteczność opracowanej metody przenoszenia grafenu na siatki TEM. Metoda ta, jako prostsza w wykonaniu od stosowanych obecnie metod z wykorzystaniem warstw ochronnych, może posłużyć zarówno do obrazowania grafenu, jak i przygotowania siatek umożliwiających obrazowanie innych nanomateriałów.



Rys. 57. Obrazowanie TEM grafenu przeniesionego z wykorzystaniem PDMS (a ,g, h), PMMA (b, f, i) i wosku (c, d, g, j), wraz z intensywnością refleksów [10-10] i [11-20] (l, m, n) odpowiednio dla lokalizacji h, i oraz j.

Grafen otrzymany w procesie CVD charakteryzuje się wysoką jakością i regularnością struktury co czyni go idealnym materiałem do wykorzystania w czujnikach i sensorach. Otrzymany grafen został wykorzystany do budowy elementów w postaci półprzezroczystych elektrod dla urządzenia umożliwiającego badania fotonapięcia oraz elektromodulacji [228].

V. Wnioski

W ramach prowadzonych prac opracowano dwa systemy służące do syntezy grafenu za pomocą chemicznego osadzania z fazy gazowej. Oba systemy umożliwiają wsparcie procesu syntezy poprzez wykorzystanie plazmy uzyskiwanej za pomocą generatora fal radiowych o częstotliwości 13,56 MHz i regulowanej mocy w zakresie od 1 do 300 W. Oba systemy pracowały w warunkach ciśnienia zredukowanego poniżej 10 Pa. Pierwszy z nich to unikalne w skali światowej rozwiązanie, które umożliwia syntezę grafenu w sposób ciągły na drutach miedzianych. Drugi system działał w trybie okresowym i został zaprojektowany z myślą o uzyskiwaniu grafenu o wysokiej jakości na foliach miedzianych, które mogą być następnie wykorzystane do transferu lub bezpośredniego pokrycia ścieżek miedzianych.

Obydwa systemy były poddane serii procesów optymalizacyjnych, które pozwoliły na określenie optymalnych warunków do syntezy grafenu, a także granicznych parametrów, umożliwiających uzyskiwanie powłok grafenowych w różnych warunkach temperatury i składu mieszaniny reakcyjnej. Dodatkowo, w celu zminimalizowania ograniczeń związanych z przepisami bezpieczeństwa, systemy były optymalizowane z wykorzystaniem wyłącznie niepalnych mieszanin gazowych. Po przeprowadzonej optymalizacji systemów i potwierdzeniu możliwości uzyskiwania grafenu o wysokiej jakości na drutach, foliach i ścieżkach miedzianych, oba systemy zostały wdrożone do przemysłu.

Przeprowadzono badania porównawcze jakości warstwy ochronnej grafenu w zestawieniu z drutami nieosłoniętymi, pokrytymi tlenkiem grafenu oraz z komercyjnym drutem zabezpieczonym poliuretanem. Badania uwzględniały pełną charakterystykę powłok oraz wpływ starzenia i wysokiej temperatury na zmiany rezystancji i degradację powierzchni drutów. Wyniki eksperymentów potwierdziły skuteczność ochronnej warstwy grafenu o grubości 2–3 warstw atomowych oraz określiły skuteczność zabezpieczenia powierzchni miedzi tlenkiem grafenu stosunkowo prostą metodą zanurzeniową.

W ramach badań opracowano również nową metodę transferu grafenu na siatki TEM, pozwalającą na łatwe jego przenoszenie z powierzchni miedzi bez wykorzystania polimerowej powłoki ochronnej. Brak bezpośredniego kontaktu grafenu z powłoką ochronną wpłynął na redukcję ilości zanieczyszczeń i wyeliminował konieczność usuwania powłoki, co z kolei przełożyło się na zmniejszenie liczby defektów w strukturze przeniesionego grafenu.

VI. Spis literatury

- [1] Wallace P.R. (National Research Council of Canada). The Band Theory Of Graphite. *Physical review* 1947; 71: 622–634.
- [2] Patil HR, Blakely JM. Electron energy losses in thin graphite layers on the (111) face of nickel. *J Appl Phys* 1974; 45: 3805–3808.
- [3] Eizenberg M, Blakely JM. Carbon monolayer phase condensation on Ni(111). *Surf Sci* 1979; 82: 228–236.
- [4] Novoselov KS, Geim AK, Morozov S V., et al. Electric field in atomically thin carbon films. *Science (80-)* 2004; 306: 666–669.
- [5] The Nobel Prize in Physics 2010. NobelPrize.org. Nobel Prize Outreach AB 2023. Thu. 2 Feb 2023., <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2010/summary/>.
- [6] Geim AK, Novoselov KS. The rise of graphene. *Nat Mater* 2007; 6: 183–191.
- [7] Bhuyan MSA, Uddin MN, Islam MM, et al. Synthesis of graphene. *Int Nano Lett* 2016; 6: 65–83.
- [8] Zhu Y, Murali S, Cai W, et al. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv Mater* 2010; 22: 3906–3924.
- [9] Marinho B, Ghislandi M, Tkalya E, et al. Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder. *Powder Technol* 2012; 221: 351–358.
- [10] Zhu Y, Murali S, Cai W, et al. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. *Adv Mater* 2010; 22: 3906–3924.
- [11] Stankovich S, Dikin DA, Dommett GHB, et al. Graphene-based composite materials. *Nature* 2006; 442: 282–286.
- [12] Warner JH, Schäffel F, Bachmatiuk A, et al. *Graphene Fundamentals and Emergent Applications*. First edit. Oxford: Elsevier, 2013. Epub ahead of print 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-394593-8.00002-3>.
- [13] Barkan T. Graphene: the hype versus commercial reality. *Nat Nanotechnol* 2019; 14: 904–906.
- [14] Pugno NM. Towards the Artsutanov’s dream of the space elevator: The ultimate design of a 35 GPa strong tether thanks to graphene. *Acta Astronaut* 2013; 82: 221–224.
- [15] Shapira P, Gök A, Salehi F. Graphene enterprise: mapping innovation and business development in a strategic emerging technology. *J Nanoparticle Res*; 18. Epub ahead of print 2016. DOI: 10.1007/s11051-016-3572-1.
- [16] Novoselov KS, Fal’Ko VI, Colombo L, et al. A roadmap for graphene. *Nature* 2012; 490: 192–200.

- [17] Döscher H, Reiss T. Graphene Roadmap Briefs (No. 1): innovation interfaces of the Graphene Flagship. *2D Mater*; 8. Epub ahead of print 2021. DOI: 10.1088/2053-1583/abddcc.
- [18] Gutiérrez-Cruz A, Ruiz-Hernández AR, Vega-Clemente JF, et al. A review of top-down and bottom-up synthesis methods for the production of graphene, graphene oxide and reduced graphene oxide. *J Mater Sci* 2022; 57: 14543–14578.
- [19] Zhu Y, Ji H, Cheng HM, et al. Mass production and industrial applications of graphene materials. *Natl Sci Rev* 2018; 5: 90–101.
- [20] Lin L, Peng H, Liu Z. Synthesis challenges for graphene industry. *Nat Mater* 2019; 18: 520–524.
- [21] “Top Graphene Companies and Manufacturers in the USA and Globally” ., <https://www.thomasnet.com/articles/top-suppliers/graphene-companies-manufacturers/#graphenemanufacturers>.
- [22] Muraru S, Burns JS, Ionita M. GOPY: A tool for building 2D graphene-based computational models. *SoftwareX*; 12. Epub ahead of print 2020. DOI: 10.1016/j.softx.2020.100586.
- [23] Yi M, Shen Z. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. *J Mater Chem A* 2015; 3: 11700–11715.
- [24] Lee HC, Liu WW, Chai SP, et al. Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene. *RSC Adv* 2017; 7: 15644–15693.
- [25] Wu Y, Wang S, Komvopoulos K. A review of graphene synthesis by indirect and direct deposition methods. *J Mater Res* 2020; 35: 76–89.
- [26] Adetayo A, Runsewe D. Synthesis and Fabrication of Graphene and Graphene Oxide: A Review. *Open J Compos Mater* 2019; 09: 207–229.
- [27] Agarwal V, Zetterlund PB. Strategies for reduction of graphene oxide – A comprehensive review. *Chem Eng J*; 405. Epub ahead of print 2021. DOI: 10.1016/j.cej.2020.127018.
- [28] Somani PR, Somani SP, Umeno M. Planer nano-graphenes from camphor by CVD. *Chem Phys Lett* 2006; 430: 56–59.
- [29] Yu Q, Lian J, Siriponglert S, et al. Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators. *Appl Phys Lett*; 93. Epub ahead of print 2008. DOI: 10.1063/1.2982585.
- [30] Li X, Cai W, An J, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science (80-)* 2009; 324: 1312–1314.
- [31] Li X, Cai W, Colombo L, et al. Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling. *Nano Lett* 2009; 9: 4268–4272.
- [32] Ani MH, Kamarudin MA, Ramlan AH, et al. A critical review on the contributions of chemical and physical factors toward the nucleation and growth of large-area graphene. *J Mater Sci* 2018; 53: 7095–7111.

- [33] Kang BJ, Mun JH, Hwang CY, et al. Monolayer graphene growth on sputtered thin film platinum. *J Appl Phys*; 106. Epub ahead of print 2009. DOI: 10.1063/1.3254193.
- [34] Coraux J, N'Diaye AT, Busse C, et al. Structural coherency of graphene on Ir(111). *Nano Lett* 2008; 8: 565–570.
- [35] Vázquez De Parga AL, Calleja F, Borca B, et al. Periodically rippled graphene: Growth and spatially resolved electronic structure. *Phys Rev Lett*; 100. Epub ahead of print 2008. DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.056807.
- [36] Varykhalov A, Rader O. Graphene grown on Co(0001) films and islands: Electronic structure and its precise magnetization dependence. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys*; 80. Epub ahead of print 2009. DOI: 10.1103/PhysRevB.80.035437.
- [37] Xu S, Zhang L, Wang B, et al. Chemical vapor deposition of graphene on thin-metal films. *Cell Reports Phys Sci*; 2. Epub ahead of print 2021. DOI: 10.1016/j.xcrp.2021.100372.
- [38] Qi M, Ren Z, Jiao Y, et al. Hydrogen kinetics on scalable graphene growth by atmospheric pressure chemical vapor deposition with acetylene. *J Phys Chem C* 2013; 117: 14348–14353.
- [39] Mueller NS, Morfa AJ, Abou-Ras D, et al. Growing graphene on polycrystalline copper foils by ultra-high vacuum chemical vapor deposition. *Carbon N Y* 2014; 78: 347–355.
- [40] Yang M, Sasaki S, Ohnishi M, et al. Electronic properties and strain sensitivity of CVD-grown graphene with acetylene. *Jpn J Appl Phys*; 55. Epub ahead of print 2016. DOI: 10.7567/JJAP.55.04EP05.
- [41] Stadermann M, Sherlock SP, In J-B, et al. Mechanism and Kinetics of Growth Termination in Controlled Chemical Vapor Deposition Growth of Multiwall Carbon Nanotube Arrays. *Nano Lett* 2009; 9: 738–744.
- [42] Celebi K, Cole MT, Teo KBK, et al. Observations of early stage graphene growth on copper. *Electrochem Solid-State Lett*; 15. Epub ahead of print 2012. DOI: 10.1149/2.005201esl.
- [43] Addou R, Dahal A, Sutter P, et al. Monolayer graphene growth on Ni(111) by low temperature chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett*; 100. Epub ahead of print 2012. DOI: 10.1063/1.3675481.
- [44] Li Z, Wu P, Wang C, et al. Low-temperature growth of graphene by chemical vapor deposition using solid and liquid carbon sources. *ACS Nano* 2011; 5: 3385–3390.
- [45] Campos-Delgado J, Botello-Méndez AR, Algara-Siller G, et al. CVD synthesis of mono- and few-layer graphene using alcohols at low hydrogen concentration and atmospheric pressure. *Chem Phys Lett* 2013; 584: 142–146.
- [46] Miyata Y, Kamon K, Ohashi K, et al. A simple alcohol-chemical vapor deposition synthesis of single-layer graphenes using flash cooling. *Appl Phys Lett*; 96. Epub ahead of print 2010. DOI: 10.1063/1.3458797.
- [47] Srivastava A, Galande C, Ci L, et al. Novel liquid precursor-based facile synthesis of large-area continuous, single, and few-layer graphene films. *Chem Mater* 2010; 22:

3457–3461.

- [48] Gadipelli S, Calizo I, Ford J, et al. A highly practical route for large-area, single layer graphene from liquid carbon sources such as benzene and methanol. *J Mater Chem* 2011; 21: 16057–16065.
- [49] Guermoune A, Chari T, Popescu F, et al. Chemical vapor deposition synthesis of graphene on copper with methanol, ethanol, and propanol precursors. *Carbon N Y* 2011; 49: 4204–4210.
- [50] Sun Z, Yan Z, Yao J, et al. Growth of graphene from solid carbon sources. *Nature* 2010; 468: 549–552.
- [51] Kondrashov II, Rybin MG, Obraztsova EA, et al. Controlled Graphene Synthesis from Solid Carbon Sources. *Phys Status Solidi Basic Res*; 256. Epub ahead of print 2019. DOI: 10.1002/pssb.201800688.
- [52] Ahmed M, Kishi N, Sugita R, et al. Graphene synthesis by thermal chemical vapor deposition using solid precursor. *J Mater Sci Mater Electron* 2013; 24: 2151–2155.
- [53] Sharma S, Kalita G, Hirano R, et al. Synthesis of graphene crystals from solid waste plastic by chemical vapor deposition. *Carbon N Y* 2014; 72: 66–73.
- [54] Ruan G, Sun Z, Peng Z, et al. Growth of graphene from food, insects, and waste. *ACS Nano* 2011; 5: 7601–7607.
- [55] Hass J, De Heer WA, Conrad EH. The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene. *J Phys Condens Matter*; 20. Epub ahead of print 2008. DOI: 10.1088/0953-8984/20/32/323202.
- [56] de Heer WA, Berger C, Wu X, et al. Epitaxial graphene. *Solid State Commun* 2007; 143: 92–100.
- [57] Berger C, Song Z, Li T, et al. Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics. *J Phys Chem B* 2004; 108: 19912–19916.
- [58] Berger C, Song Z, Li X, et al. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science (80-)* 2006; 312: 1191–1196.
- [59] Emtsev K V., Bostwick A, Horn K, et al. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nat Mater* 2009; 8: 203–207.
- [60] De Heer WA, Berger C, Ruan M, et al. Large area and structured epitaxial graphene produced by confinement controlled sublimation of silicon carbide. *Proc Natl Acad Sci U S A* 2011; 108: 16900–16905.
- [61] Kruskopf M, Pakdehi DM, Pierz K, et al. Comeback of epitaxial graphene for electronics: Large-area growth of bilayer-free graphene on SiC. *2D Mater*; 3. Epub ahead of print 2016. DOI: 10.1088/2053-1583/3/4/041002.
- [62] Ibrahim I, Rummeli MH, Warner JH, et al. Methods for Obtaining Graphene. *Graphene Fundam emergent Appl* 2012; 129–228.
- [63] Jayasena B, Subbiah S. A novel mechanical cleavage method for synthesizing few-layer

- graphenes. *Nanoscale Res Lett*; 6. Epub ahead of print 2011. DOI: 10.1186/1556-276X-6-95.
- [64] Zhao W, Fang M, Wu F, et al. Preparation of graphene by exfoliation of graphite using wet ball milling. *J Mater Chem* 2010; 20: 5817–5819.
- [65] Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nat Nanotechnol* 2008; 3: 563–568.
- [66] Lv Y, Yu L, Jiang C, et al. Synthesis of graphene nanosheet powder with layer number control via a soluble salt-assisted route. *RSC Adv* 2014; 4: 13350–13354.
- [67] Lin T, Tang Y, Wang Y, et al. Scotch-tape-like exfoliation of graphite assisted with elemental sulfur and graphene-sulfur composites for high-performance lithium-sulfur batteries. *Energy Environ Sci* 2013; 6: 1283–1290.
- [68] Bourlinos AB, Georgakilas V, Zboril R, et al. Liquid-Phase Exfoliation of Graphite Towards Solubilized Graphenes. *Small* 2009; 5: 1841–1845.
- [69] Jalili M, Ghanbari H, Moemen Bellah S, et al. High-quality liquid phase-pulsed laser ablation graphene synthesis by flexible graphite exfoliation. *J Mater Sci Technol* 2019; 35: 292–299.
- [70] Qian M, Zhou YS, Gao Y, et al. Formation of graphene sheets through laser exfoliation of highly ordered pyrolytic graphite. *Appl Phys Lett*; 98. Epub ahead of print 2011. DOI: 10.1063/1.3584021.
- [71] Kiran GR, Chandu B, Acharyya SG, et al. One-step synthesis of bulk quantities of graphene from graphite by femtosecond laser ablation under ambient conditions. *Philos Mag Lett* 2017; 97: 229–234.
- [72] Hameed R, Khashan KS, Sulaiman GM. Preparation and characterization of graphene sheet prepared by laser ablation in liquid. *Mater Today Proc* 2020; 20: 535–539.
- [73] Luong DX, Bets K V., Algozeeb WA, et al. Gram-scale bottom-up flash graphene synthesis. *Nature* 2020; 577: 647–651.
- [74] Yakobson BI, Tour JM, Stanford MG, et al. Flash graphene morphologies. *ACS Nano* 2020; 14: 13691–13699.
- [75] Algozeeb WA, Savas PE, Luong DX, et al. Flash graphene from plastic waste. *ACS Nano* 2020; 14: 15595–15604.
- [76] Advincula PA, Luong DX, Chen W, et al. Flash graphene from rubber waste. *Carbon N Y* 2021; 178: 649–656.
- [77] Marcano DC, Kosynkin D V., Berlin JM, et al. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano* 2010; 4: 4806–4814.
- [78] Díez N, Śliwak A, Gryglewicz S, et al. Enhanced reduction of graphene oxide by high-pressure hydrothermal treatment. *RSC Adv* 2015; 5: 81831–81837.
- [79] Dreyer DR, Todd AD, Bielawski CW. Harnessing the chemistry of graphene oxide. *Chem Soc Rev* 2014; 43: 5288–5301.

- [80] Lerf A, He H, Forster M, et al. Structure of Graphite Oxide Revisited. *J Phys Chem B* 1998; 102: 4477–4482.
- [81] Hummers WS, Offeman RE. Preparation of Graphitic Oxide. *J Am Chem Soc* 1958; 80: 1339.
- [82] Perera SD, Mariano RG, Vu K, et al. Hydrothermal synthesis of graphene-TiO₂ nanotube composites with enhanced photocatalytic activity. *ACS Catal* 2012; 2: 949–956.
- [83] Lingappan N, Gal YS, Lim KT. Synthesis of reduced graphene oxide/polypyrrole conductive composites. *Mol Cryst Liq Cryst* 2013; 585: 60–66.
- [84] Sun X, Liu Z, Welsher K, et al. Nano-graphene oxide for cellular imaging and drug delivery. *Nano Res* 2008; 1: 203–212.
- [85] Yu H, Zhang B, Bulin C, et al. High-efficient Synthesis of Graphene Oxide Based on Improved Hummers Method. *Sci Rep*; 6. Epub ahead of print 2016. DOI: 10.1038/srep36143.
- [86] Zaaba NI, Foo KL, Hashim U, et al. Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence. In: *Procedia Engineering*. Elsevier Ltd, 2017, pp. 469–477.
- [87] Yang Y, Han C, Jiang B, et al. Graphene-based materials with tailored nanostructures for energy conversion and storage. *Mater Sci Eng R Reports* 2016; 102: 1–72.
- [88] Liu F, Wang C, Sui X, et al. Synthesis of graphene materials by electrochemical exfoliation: Recent progress and future potential. *Carbon Energy* 2019; 1: 173–199.
- [89] Abdelkader AM, Cooper AJ, Dryfe RAW, et al. How to get between the sheets: A review of recent works on the electrochemical exfoliation of graphene materials from bulk graphite. *Nanoscale* 2015; 7: 6944–6956.
- [90] Wei D, Grande L, Chundi V, et al. Graphene from electrochemical exfoliation and its direct applications in enhanced energy storage devices. *Chem Commun* 2012; 48: 1239–1241.
- [91] Low CTJ, Walsh FC, Chakrabarti MH, et al. Electrochemical approaches to the production of graphene flakes and their potential applications. *Carbon N Y* 2013; 54: 1–21.
- [92] Yu P, Lowe SE, Simon GP, et al. Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene. *Curr Opin Colloid Interface Sci* 2015; 20: 329–338.
- [93] Stanford MG, Zhang C, Fowlkes JD, et al. High-Resolution Laser-Induced Graphene. Flexible Electronics beyond the Visible Limit. *ACS Appl Mater Interfaces* 2020; 12: 10902–10907.
- [94] Beckham JL, Li JT, Stanford MG, et al. High-Resolution Laser-Induced Graphene from Photoresist. *ACS Nano* 2021; 15: 8976–8983.
- [95] Ye R, James DK, Tour JM. Laser-Induced Graphene: From Discovery to Translation. *Adv Mater*; 31. Epub ahead of print 2019. DOI: 10.1002/adma.201803621.

- [96] Ye R, James DK, Tour JM. Laser-Induced Graphene. *Acc Chem Res* 2018; 51: 1609–1620.
- [97] Huang Y, Sepioni M, Whitehead D, et al. Rapid growth of large area graphene on glass from olive oil by laser irradiation. *Nanotechnology*; 31. Epub ahead of print 2020. DOI: 10.1088/1361-6528/ab7ef6.
- [98] Singh RK, Kumar R, Singh DP. Graphene oxide: Strategies for synthesis, reduction and frontier applications. *RSC Adv* 2016; 6: 64993–65011.
- [99] Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon N Y* 2007; 45: 1558–1565.
- [100] Park S, An J, Potts JR, et al. Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide. *Carbon N Y* 2011; 49: 3019–3023.
- [101] De Silva KKH, Huang HH, Joshi RK, et al. Chemical reduction of graphene oxide using green reductants. *Carbon N Y* 2017; 119: 190–199.
- [102] Sengupta I, Chakraborty S, Talukdar M, et al. Thermal reduction of graphene oxide: How temperature influences purity. *J Mater Res* 2018; 33: 4113–4122.
- [103] Go SH, Kim H, Yu J, et al. Synergistic effect of UV and L-ascorbic acid on the reduction of graphene oxide: Reduction kinetics and quantum chemical simulations. *Solid State Sci* 2018; 84: 120–125.
- [104] Jiang Y, Lu Y, Li F, et al. Facile electrochemical codeposition of ‘clean’ graphene-Pd nanocomposite as an anode catalyst for formic acid electrooxidation. *Electrochem commun* 2012; 19: 21–24.
- [105] Liu J, Hua L, Li S, et al. Graphene dip coatings: An effective anticorrosion barrier on aluminum. *Appl Surf Sci* 2015; 327: 241–245.
- [106] Sahu SC, Samantara AK, Seth M, et al. A facile electrochemical approach for development of highly corrosion protective coatings using graphene nanosheets. *Electrochem commun* 2013; 32: 22–26.
- [107] Pu NW, Wang CA, Liu YM, et al. Dispersion of graphene in aqueous solutions with different types of surfactants and the production of graphene films by spray or drop coating. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2012; 43: 140–146.
- [108] Xu, Y.; Yan X-T. Chemical Vapour Deposition Systems Design. 2010; 73–128.
- [109] Ferrari AC, Bonaccorso F, Fal’ko V, et al. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale* 2015; 7: 4598–4810.
- [110] Saeed M, Alshammari Y, Majeed SA, et al. Chemical Vapour Deposition of Graphene—Synthesis, Characterisation, and Applications: A Review. *Molecules*; 25. Epub ahead of print 2020. DOI: 10.3390/molecules25173856.
- [111] Alnuaimi A, Almansouri I, Saadat I, et al. Toward fast growth of large area high quality graphene using a cold-wall CVD reactor. *RSC Adv* 2017; 7: 51951–51957.
- [112] Bointon TH, Barnes MD, Russo S, et al. High Quality Monolayer Graphene Synthesized

- by Resistive Heating Cold Wall Chemical Vapor Deposition. *Adv Mater* 2015; 27: 4200–4206.
- [113] Lin L, Deng B, Sun J, et al. Bridging the Gap between Reality and Ideal in Chemical Vapor Deposition Growth of Graphene. *Chem Rev* 2018; 118: 9281–9343.
- [114] Mendoza F, Limbu TB, Weiner BR, et al. Hot Filament Chemical Vapor Deposition: Enabling the Scalable Synthesis of Bilayer Graphene and Other Carbon Materials. *Chem Vap Depos - Recent Adv Appl Opt Sol Cells Solid State Devices*. Epub ahead of print 2016. DOI: 10.5772/63921.
- [115] Machac P, Cichon S, Lapcak L, et al. Graphene prepared by chemical vapour deposition process. *Graphene Technol* 2020; 5: 9–17.
- [116] Ostrikov K. Reactive plasmas as a versatile nanofabrication tool. *Rev Mod Phys* 2005; 77: 489–511.
- [117] Yeh NC, Hsu CC, Bagley J, et al. Single-step growth of graphene and graphene-based nanostructures by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Nanotechnology*; 30. Epub ahead of print 2019. DOI: 10.1088/1361-6528/aafdbf.
- [118] Li M, Liu D, Wei D, et al. Controllable Synthesis of Graphene by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition and Its Related Applications. *Advanced Science*; 3. Epub ahead of print 1 November 2016. DOI: 10.1002/advs.201600003.
- [119] Zheng S, Zhong G, Wu X, et al. Metal-catalyst-free growth of graphene on insulating substrates by ammonia-assisted microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition. *RSC Adv* 2017; 7: 33185–33193.
- [120] Deng B, Liu Z, Peng H. Toward Mass Production of CVD Graphene Films. *Adv Mater*; 31. Epub ahead of print 2019. DOI: 10.1002/adma.201800996.
- [121] Bae S, Kim H, Lee Y, et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat Nanotechnol* 2010; 5: 574–578.
- [122] Vlasiouk I, Fulvio P, Meyer H, et al. Large scale atmospheric pressure chemical vapor deposition of graphene. *Carbon N Y* 2013; 54: 58–67.
- [123] Hsieh YP, Shih CH, Chiu YJ, et al. High-Throughput Graphene Synthesis in Gapless Stacks. *Chem Mater* 2016; 28: 40–43.
- [124] Hesjedal T. Continuous roll-to-roll growth of graphene films by chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett*; 98. Epub ahead of print 2011. DOI: 10.1063/1.3573866.
- [125] Polsen ES, McNerny DQ, Viswanath B, et al. High-speed roll-to-roll manufacturing of graphene using a concentric tube CVD reactor. *Sci Rep*; 5. Epub ahead of print 21 May 2015. DOI: 10.1038/srep10257.
- [126] Zhong G, Wu X, D’Arsie L, et al. Growth of continuous graphene by open roll-to-roll chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett*; 109. Epub ahead of print 2016. DOI: 10.1063/1.4967010.
- [127] Yamada T, Ishihara M, Kim J, et al. A roll-to-roll microwave plasma chemical vapor deposition process for the production of 294 mm width graphene films at low

- temperature. *Carbon N Y* 2012; 50: 2615–2619.
- [128] Kobayashi T, Bando M, Kimura N, et al. Production of a 100-m-long high-quality graphene transparent conductive film by roll-to-roll chemical vapor deposition and transfer process. *Appl Phys Lett*; 102. Epub ahead of print 2013. DOI: 10.1063/1.4776707.
- [129] Chen X, Zhang L, Chen S. Large area CVD growth of graphene. *Synth Met* 2015; 210: 95–108.
- [130] Liu H, Liu Y. Controlled Chemical Synthesis in CVD Graphene. *Phys Sci Rev*; 2. Epub ahead of print 2017. DOI: 10.1515/psr-2016-0107.
- [131] Fang W, Hsu AL, Song Y, et al. A review of large-area bilayer graphene synthesis by chemical vapor deposition. *Nanoscale* 2015; 7: 20335–20351.
- [132] Celebi K, Cole MT, Choi JW, et al. Evolutionary kinetics of graphene formation on copper. *Nano Lett* 2013; 13: 967–974.
- [133] Kim H, Mattevi C, Calvo MR, et al. Activation energy paths for graphene nucleation and growth on Cu. *ACS Nano* 2012; 6: 3614–3623.
- [134] Liu L, Zhou H, Cheng R, et al. A systematic study of atmospheric pressure chemical vapor deposition growth of large-area monolayer graphene. *J Mater Chem* 2012; 22: 1498–1503.
- [135] Li X, Magnuson CW, Venugopal A, et al. Graphene films with large domain size by a two-step chemical vapor deposition process. *Nano Lett* 2010; 10: 4328–4334.
- [136] Ibrahim A, Akhtar S, Atieh M, et al. Effects of annealing on copper substrate surface morphology and graphene growth by chemical vapor deposition. *Carbon N Y* 2015; 94: 369–377.
- [137] Saeed M, Robson JD, Kinloch IA, et al. The formation mechanism of hexagonal Mo₂C defects in CVD graphene grown on liquid copper. *Phys Chem Chem Phys* 2020; 22: 2176–2180.
- [138] Geng D, Wu B, Guo Y, et al. Uniform hexagonal graphene flakes and films grown on liquid copper surface. *Proc Natl Acad Sci U S A* 2012; 109: 7992–7996.
- [139] Chaitoglou S, Bertran E. Effect of temperature on graphene grown by chemical vapor deposition. *J Mater Sci* 2017; 52: 8348–8356.
- [140] Dathbun A, Chaisitsak S. Effects of three parameters on graphene synthesis by chemical vapor deposition. *8th Annu IEEE Int Conf Nano/Micro Eng Mol Syst IEEE NEMS 2013* 2013; 1018–1021.
- [141] Yao Y, Li Z, Lin Z, et al. Controlled growth of multilayer, few-layer, and single-layer graphene on metal substrates. *J Phys Chem C* 2011; 115: 5232–5238.
- [142] Bhaviripudi S, Jia X, Dresselhaus MS, et al. Role of kinetic factors in chemical vapor deposition synthesis of uniform large area graphene using copper catalyst. *Nano Lett* 2010; 10: 4128–4133.
- [143] Lenski DR, Fuhrer MS. Raman and optical characterization of multilayer turbostratic

- graphene grown via chemical vapor deposition. *J Appl Phys*; 110. Epub ahead of print 2011. DOI: 10.1063/1.3605545.
- [144] Fang W, Hsu AL, Caudillo R, et al. Rapid identification of stacking orientation in isotopically labeled chemical-vapor grown bilayer graphene by Raman spectroscopy. *Nano Lett* 2013; 13: 1541–1548.
- [145] Wu B, Geng D, Guo Y, et al. Equiangular hexagon-shape-controlled synthesis of graphene on copper surface. *Adv Mater* 2011; 23: 3522–3525.
- [146] Luo Z, Lu Y, Singer DW, et al. Effect of substrate roughness and feedstock concentration on growth of wafer-scale graphene at atmospheric pressure. *Chem Mater* 2011; 23: 1441–1447.
- [147] Losurdo M, Giangregorio MM, Capezzuto P, et al. Graphene CVD growth on copper and nickel: Role of hydrogen in kinetics and structure. *Phys Chem Chem Phys* 2011; 13: 20836–20843.
- [148] Cho JH, Na SR, Park S, et al. Controlling the number of layers in graphene using the growth pressure. *Nanotechnology*; 30. Epub ahead of print 2019. DOI: 10.1088/1361-6528/ab0847.
- [149] Huet B, Raskin JP. Role of Cu foil in-situ annealing in controlling the size and thickness of CVD graphene domains. *Carbon N Y* 2018; 129: 270–280.
- [150] Lewis AM, Derby B, Kinloch IA. Influence of gas phase equilibria on the chemical vapor deposition of graphene. *ACS Nano* 2013; 7: 3104–3117.
- [151] Wu B, Geng D, Xu Z, et al. Self-organized graphene crystal patterns. *NPG Asia Mater*; 5. Epub ahead of print 2013. DOI: 10.1038/am.2012.68.
- [152] Hussain S, Iqbal MW, Park J, et al. Physical and electrical properties of graphene grown under different hydrogen flow in low pressure chemical vapor deposition. *Nanoscale Res Lett*; 9. Epub ahead of print 2014. DOI: 10.1186/1556-276X-9-546.
- [153] Wood GE, Laker ZPL, Marsden AJ, et al. In situ gas analysis during the growth of hexagonal boron nitride from ammonia borane. *Mater Res Express*; 4. Epub ahead of print 2017. DOI: 10.1088/2053-1591/aa9a7f.
- [154] Xu, Y., Shehzad, K., Bodepudi, S.C., Imran, A. and Yu B. Growth and Transfer of Graphene for Silicon Optoelectronics. In: *Graphene for Post-Moore Silicon Optoelectronics*, pp. 21–45.
- [155] Mohsin A, Umair A. Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition Growth of Uniform, Monolayer Graphene by Improving the Texture of Copper Foil. *Graphene* 2014; 2: 8–13.
- [156] Lee J, Seo J, Jung S, et al. Unveiling the direct correlation between the CVD-Grown graphene and the growth template. *J Nanomater*; 2018. Epub ahead of print 2018. DOI: 10.1155/2018/7610409.
- [157] Kim MS, Woo JM, Geum DM, et al. Effect of copper surface pre-treatment on the properties of CVD grown graphene. *AIP Adv*; 4. Epub ahead of print 2014. DOI: 10.1063/1.4903369.

- [158] Griep MH, Sandoz-Rosado E, Tumlin TM, et al. Enhanced Graphene Mechanical Properties through Ultrasoother Copper Growth Substrates. *Nano Lett* 2016; 16: 1657–1662.
- [159] Griep MH, Tumlin TM, Smith JT, et al. Enhanced Quality CVD-Grown Graphene via a Double-Plateau Copper Surface Planarization Methodology. *Cryst Growth Des* 2017; 17: 5725–5731.
- [160] Braeuninger-Weimer P, Brennan B, Pollard AJ, et al. Understanding and Controlling Cu-Catalyzed Graphene Nucleation: The Role of Impurities, Roughness, and Oxygen Scavenging. *Chem Mater* 2016; 28: 8905–8915.
- [161] Liu J, Hua L, Li S, et al. Graphene dip coatings: An effective anticorrosion barrier on aluminum. *Appl Surf Sci* 2015; 327: 241–245.
- [162] Li Q, Zhang C, Lin W, et al. Controllable seeding of single crystal graphene islands from graphene oxide flakes. *Carbon N Y* 2014; 79: 406–412.
- [163] Li N, Rachel Betz A. Boiling Performance of Graphene Oxide Coated Copper Surfaces at High Pressures. *J Heat Transfer*; 139. Epub ahead of print 2017. DOI: 10.1115/1.4036678.
- [164] Forati T, Sharifi N, Kaydanova T, et al. Wetting and corrosion characteristics of thermally sprayed copper-graphene nanoplatelet coatings for enhanced dropwise condensation application. *Carbon Trends*; 3. Epub ahead of print 2021. DOI: 10.1016/j.cartre.2020.100018.
- [165] Ragheb DM, Abdel-Gaber AM, Mahgoub FM, et al. Eco-friendly method for construction of superhydrophobic graphene-based coating on copper substrate and its corrosion resistance performance. *Sci Rep*; 12. Epub ahead of print 2022. DOI: 10.1038/s41598-022-22915-5.
- [166] Kiran NU, Dey S, Singh BP, et al. Graphene coating on copper by electrophoretic deposition for corrosion prevention. *Coatings*; 7. Epub ahead of print 2017. DOI: 10.3390/coatings7120214.
- [167] Singh BP, Nayak S, Nanda KK, et al. The production of a corrosion resistant graphene reinforced composite coating on copper by electrophoretic deposition. *Carbon N Y* 2013; 61: 47–56.
- [168] Hares E, El-Shazly AH, El-Kady MF, et al. Electrophoretic Deposition of Graphene Oxide Nanosheets on Copper Pipe for Corrosion Protection. *Arab J Sci Eng* 2019; 44: 5559–5569.
- [169] Ma LP, Ren W, Cheng HM. Transfer Methods of Graphene from Metal Substrates: A Review. *Small Methods*; 3. Epub ahead of print 2019. DOI: 10.1002/smt.201900049.
- [170] Ullah S, Yang X, Ta HQ, et al. Graphene transfer methods: A review. *Nano Res* 2021; 14: 3756–3772.
- [171] Chen Y, Gong XL, Gai JG. Progress and Challenges in Transfer of Large-Area Graphene Films. *Adv Sci*; 3. Epub ahead of print 2016. DOI: 10.1002/adv.201500343.
- [172] Chen M, Haddon RC, Yan R, et al. Advances in transferring chemical vapour deposition

- graphene: A review. *Mater Horizons* 2017; 4: 1054–1063.
- [173] Qu J, Li BW, Shen Y, et al. Evaporable Glass-State Molecule-Assisted Transfer of Clean and Intact Graphene onto Arbitrary Substrates. *ACS Appl Mater Interfaces* 2019; 11: 16272–16279.
- [174] Wang Y, Zheng Y, Xu X, et al. Electrochemical delamination of CVD-grown graphene film: Toward the recyclable use of copper catalyst. *ACS Nano* 2011; 5: 9927–9933.
- [175] Mafra DL, Ming T, Kong J. Facile graphene transfer directly to target substrates with a reusable metal catalyst. *Nanoscale* 2015; 7: 14807–14812.
- [176] Leong WS, Wang H, Yeo J, et al. Paraffin-enabled graphene transfer. *Nat Commun*; 10. Epub ahead of print 2019. DOI: 10.1038/s41467-019-08813-x.
- [177] Wood JD, Doidge GP, Carrion EA, et al. Annealing free, clean graphene transfer using alternative polymer scaffolds. *Nanotechnology*; 26. Epub ahead of print 2015. DOI: 10.1088/0957-4484/26/5/055302.
- [178] Chen M, Stekovic D, Li W, et al. Sublimation-assisted graphene transfer technique based on small polyaromatic hydrocarbons. *Nanotechnology*; 28. Epub ahead of print 2017. DOI: 10.1088/1361-6528/aa72d5.
- [179] Wang B, Luo D, Li Z, et al. Camphor-Enabled Transfer and Mechanical Testing of Centimeter-Scale Ultrathin Films. *Adv Mater*; 30. Epub ahead of print 2018. DOI: 10.1002/adma.201800888.
- [180] Zhang G, Güell AG, Kirkman PM, et al. Versatile Polymer-Free Graphene Transfer Method and Applications. *ACS Appl Mater Interfaces* 2016; 8: 8008–8016.
- [181] Park H, Lim C, Lee CJ, et al. Optimized poly(methyl methacrylate)-mediated graphene-transfer process for fabrication of high-quality graphene layer. *Nanotechnology*; 29. Epub ahead of print 2018. DOI: 10.1088/1361-6528/aad4d9.
- [182] Lee WH, Suk JW, Lee J, et al. Simultaneous transfer and doping of CVD-grown graphene by fluoropolymer for transparent conductive films on plastic. *ACS Nano* 2012; 6: 1284–1290.
- [183] Zhang G, Güell AG, Kirkman PM, et al. Versatile Polymer-Free Graphene Transfer Method and Applications. *ACS Appl Mater Interfaces* 2016; 8: 8008–8016.
- [184] Qi P, Huang Y, Yao Y, et al. Wax-assisted crack-free transfer of monolayer CVD graphene: Extending from standalone to supported copper substrates. *Appl Surf Sci* 2019; 493: 81–86.
- [185] de Castro RK, Araujo JR, Valaski R, et al. New transfer method of CVD-grown graphene using a flexible, transparent and conductive polyaniline-rubber thin film for organic electronic applications. *Chem Eng J* 2015; 273: 509–518.
- [186] Cai C, Jia F, Li A, et al. Crackless transfer of large-area graphene films for superior-performance transparent electrodes. *Carbon N Y* 2016; 98: 457–462.
- [187] Gorantla S, Bachmatiuk A, Hwang J, et al. A universal transfer route for graphene. *Nanoscale* 2014; 6: 889–896.

- [188] Ambrosi A, Pumera M. The CVD graphene transfer procedure introduces metallic impurities which alter the graphene electrochemical properties. *Nanoscale* 2014; 6: 472–476.
- [189] Fecine GJM, Martin-Fernandez I, Yiapanis G, et al. Direct dry transfer of chemical vapor deposition graphene to polymeric substrates. *Carbon N Y* 2015; 83: 224–231.
- [190] Shivayogimath A, Whelan PR, MacKenzie DMA, et al. Do-It-Yourself Transfer of Large-Area Graphene Using an Office Laminator and Water. *Chem Mater* 2019; 31: 2328–2336.
- [191] Chandrashekar BN, Deng B, Smitha AS, et al. Roll-to-Roll Green Transfer of CVD Graphene onto Plastic for a Transparent and Flexible Triboelectric Nanogenerator. *Adv Mater* 2015; 27: 5210–5216.
- [192] Hempel M, Lu AY, Hui F, et al. Repeated roll-to-roll transfer of two-dimensional materials by electrochemical delamination. *Nanoscale* 2018; 10: 5522–5531.
- [193] Feng Y, Chen K. Dry transfer of chemical-vapor-deposition-grown graphene onto liquid-sensitive surfaces for tunnel junction applications. *Nanotechnology*; 26. Epub ahead of print 2015. DOI: 10.1088/0957-4484/26/3/035302.
- [194] Kim JW, Woo JY, Jo S, et al. Clean and less defective transfer of monolayer graphene by floatation in hot water. *Appl Surf Sci*; 508. Epub ahead of print 2020. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.145057.
- [195] Nagai Y, Sugime H, Noda S. 1.5 Minute-synthesis of continuous graphene films by chemical vapor deposition on Cu foils rolled in three dimensions. *Chem Eng Sci* 2019; 201: 319–324.
- [196] Boyd DA, Lin WH, Hsu CC, et al. Single-step deposition of high-mobility graphene at reduced temperatures. *Nat Commun*; 6. Epub ahead of print 2015. DOI: 10.1038/ncomms7620.
- [197] Chen YC, Lin WH, Tseng WS, et al. Direct growth of mm-size twisted bilayer graphene by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Carbon N Y* 2020; 156: 212–224.
- [198] Yamada T, Ishihara M, Hasegawa M. Large area coating of graphene at low temperature using a roll-to-roll microwave plasma chemical vapor deposition. *Thin Solid Films* 2013; 532: 89–93.
- [199] Boyd DA, Lin WH, Hsu CC, et al. Single-step deposition of high-mobility graphene at reduced temperatures. *Nat Commun*; 6. Epub ahead of print 2015. DOI: 10.1038/ncomms7620.
- [200] Kalita G, Wakita K, Umeno M. Low temperature growth of graphene film by microwave assisted surface wave plasma CVD for transparent electrode application. *RSC Adv* 2012; 2: 2815–2820.
- [201] Terasawa TO, Saiki K. Growth of graphene on Cu by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Carbon N Y* 2012; 50: 869–874.
- [202] Pae JY, Medwal R, Vas JV, et al. Remote plasma-assisted low-temperature large-area graphene synthesis. *J Vac Sci Technol B* 2019; 37: 041201.

- [203] Kim YS, Lee JH, Kim YD, et al. Methane as an effective hydrogen source for single-layer graphene synthesis on Cu foil by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Nanoscale* 2013; 5: 1221–1226.
- [204] Van Der Laan T, Kumar S, Ostrikov KK. Water-mediated and instantaneous transfer of graphene grown at 220 °c enabled by a plasma. *Nanoscale* 2015; 7: 20564–20570.
- [205] Chan SH, Chen SH, Lin WT, et al. Low-temperature synthesis of graphene on Cu using plasma-assisted thermal chemical vapor deposition. *Nanoscale Res Lett* 2013; 8: 1–5.
- [206] Rozel P, Radziuk D, Mikhnavev L, et al. Properties of nitrogen/silicon doped vertically oriented graphene produced by ICP CVD Roll-to-roll technology. *Coatings*; 9. Epub ahead of print 2019. DOI: 10.3390/coatings9010060.
- [207] Jia L, Sugiura H, Kondo H, et al. Effects of Radical Species on Structural and Electronic Properties of Amorphous Carbon Films Deposited by Radical-Injection Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition. *Plasma Process Polym* 2016; 13: 730–736.
- [208] Nguyen P, Behura SK, Seacrist MR, et al. Intergrain Diffusion of Carbon Radical for Wafer-Scale, Direct Growth of Graphene on Silicon-Based Dielectrics. *ACS Appl Mater Interfaces* 2018; 10: 26517–26525.
- [209] Kaplas T, Sharma D, Svirko Y. Few-layer graphene synthesis on a dielectric substrate. *Carbon N Y* 2012; 50: 1503–1509.
- [210] Nguyen VL, Duong DL, Lee SH, et al. Layer-controlled single-crystalline graphene film with stacking order via Cu–Si alloy formation. *Nat Nanotechnol* 2020; 15: 861–867.
- [211] Wu J Bin, Lin ML, Cong X, et al. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. *Chem Soc Rev* 2018; 47: 1822–1873.
- [212] Rummeli MH, Ta HQ, Mendes RG, et al. New Frontiers in Electron Beam–Driven Chemistry in and around Graphene. *Adv Mater*; 31. Epub ahead of print 2019. DOI: 10.1002/adma.201800715.
- [213] Rahmanto W, Gunawan, Nuryanto R. Corrosion Rate of Copper and Iron in Seawater Based on Resistance Measurement. *J Coast Dev* 2002; 5: 1410–5217.
- [214] Jang LW, Zhang L, Menghini M, et al. Multilayered graphene grafted copper wires. *Carbon N Y* 2018; 139: 666–671.
- [215] Cocke DL, Schennach R, Hossain MA, et al. The low-temperature thermal oxidation of copper, Cu₂O, and its influence on past and future studies. *Vacuum* 2005; 79: 71–83.
- [216] Galbiati M, Stoot AC, Mackenzie DMA, et al. Real-time oxide evolution of copper protected by graphene and boron nitride barriers. *Sci Rep*; 7. Epub ahead of print 2017. DOI: 10.1038/srep39770.
- [217] Tong Y, Bohm S, Song M. The capability of graphene on improving the electrical conductivity and anti-corrosion properties of Polyurethane coatings. *Appl Surf Sci* 2017; 424: 72–81.
- [218] Preston DJ, Mafra DL, Miljkovic N, et al. Scalable graphene coatings for enhanced

- condensation heat transfer. *Nano Lett* 2015; 15: 2902–2909.
- [219] Chang W, Popov BN, Li C. Effects of thermal treatments on the hydrophobicity and anticorrosion properties of as-grown graphene coatings. *RSC Adv* 2021; 11: 36354–36359.
- [220] Ren S, Rong P, Yu Q. Preparations, properties and applications of graphene in functional devices: A concise review. *Ceramics International* 2018; 44: 11940–11955.
- [221] Lee C, Wei X, Kysar JW, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science (80-)* 2008; 321: 385–388.
- [222] Lee B, Li W. Performance of different layers of graphene as protective coating for copper wire. *Mater Lett*; 273. Epub ahead of print 2020. DOI: 10.1016/j.matlet.2020.127875.
- [223] Biesinger MC. Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra. *Surf Interface Anal* 2017; 49: 1325–1334.
- [224] Iijima J, Lim J-W, Hong S-H, et al. Native oxidation of ultra high purity Cu bulk and thin films. *Appl Surf Sci* 2006; 253: 2825–2829.
- [225] Barr TL. An ESCA study of the termination of the passivation of elemental metals. *J Phys Chem* 1978; 82: 1801–1810.
- [226] Platzman I, Brener R, Haick H, et al. Oxidation of Polycrystalline Copper Thin Films at Ambient Conditions. *J Phys Chem C* 2008; 112: 1101–1108.
- [227] Quang V Van, Trong NS, Trung NN, et al. Full-Layer Controlled Synthesis and Transfer of Large-Scale Monolayer Graphene for Nitrogen Dioxide and Ammonia Sensing. *Anal Lett* 2014; 47: 280–294.
- [228] Melnychenko AM, Zelewski SJ, Hlushchenko D, et al. Electro-modulation and surface photovoltage spectroscopy with semi-transparent graphene electrodes. *Appl Surf Sci*; 613. Epub ahead of print 2023. DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.156020.

VII. Spis rysunków

Rys. 1. Ilość publikacji zawierających słowo grafen w abstrakcie, tytule lub słowach kluczowych. Dane zebrane dn. 22.01.2023 r. z bazy danych SCOPUS.	9
Rys. 2. Zastosowania materiałów grafenowych według rodzaju. Względna ilość jednowarstwowego, jedno-/wielowarstwowego i płatkowego grafenu w różnych zastosowaniach. Na podstawie danych the Graphene Council [13].	10
Rys. 3. Poglądowe przedstawienie warstwy grafenu (na górze) i tlenku grafenu (na dole) [22].	12
Rys. 4. Porównanie procesów wzrostu grafenu między podłożami (a) Cu i (b) Ni. Dyfuzja powierzchniowa zachodzi na podłożu miedzanym, podczas gdy dyfuzja w niklu i częściowo migracja zachodzi wewnątrz podłoża. Źródło: [32].	14
Rys. 5. Ogólny schemat wzrostu sublimacji grafenu przez sublimację na SiC(0001) w czterech kolejnych etapach. (I) Osadzenie polimeru. (II) Termiczna degradacja. (III) Konwersja węgla poprzez wzrost sublimacyjny (IV) Dalsza konwersja do grafenu. [61]	17
Rys. 6. Model Lerf-Klinowskiego struktury tlenku grafitu/tlenku grafenu [79].	20
Rys. 7. Schemat chemicznej eksfoliacji grafitu na przykładzie ulepszonej metody Hummersa. [85].	21
Rys. 8. Klasyfikacja metod CVD w zależności od ich parametrów [109].	24
Rys. 9. Poglądowy schemat układu CVD z ogrzewaną od zewnątrz strefą reakcji(a) i ogrzewanym wyłącznie podłożem (b) [113].	26
Rys. 10. Poglądowe schematy układów: (a) RF-PECVD z ogrzewaną od zewnątrz strefą reakcji, (b) MW-PECVD z ogrzewanym wyłącznie podłożem (a)[119], (b) [120].	27
Rys. 11. Układy CVD do syntezy grafenu o dużej powierzchni (a)- ze zwijaną folią [109], (b) z folią ułożoną w stos oraz (c) pojedynczymi kawałkami folii, b,c-[124].	28
Rys. 12. Układy do ciągłej syntezy grafenu przewijające folię miedzaną przez strefę reakcji: (a) układ LPCVD, (b) układ APCVD otwarty, (c) układ niskotemperaturowy PEVD, (d) układ ogrzewany przepływem prądu JCVD. a: [126], b: [127], c: [128], d: [129].	30
Rys. 13. Poglądowy schemat mechanizmu syntezy grafenu z metanu na powierzchni miedzi [132].	31
Rys. 14. Widma ramanowskie warstw grafenu uzyskane podczas syntez w zakresie temperatur od 650 °C do 850 °C [141].	33
Rys. 15. Zależność liczby warstw grafenu od ciśnienia podczas procesu CVD [149].	34
Rys. 16. Typ pokrycia powierzchni grafenem w funkcji temperatury i całkowitego ciśnienia cząstkowego substancji aktywnych P_A [153].	36
Rys. 17. Wpływ morfologii powierzchni i zawartości węgla w miedzi na gęstość zarodkowania grafenu [161].	38
Rys. 18. Profil wysokości grafenu po przeniesieniu na podłoża krzemowe za pomocą a-PMMA, b-parafiny [177].	41
Rys. 19. Schemat części nadawczej (a) i odbiorczej (b), wraz z fotografią strefy grzejnej (c) gdzie: 1 – szpula odbiorcza, 2 – silnik odbiorczy, 3 – trawers, 4 – tensometr, 5 – rolki prowadzące, 6 – szpula nadawcza, 7 – silnik nadawczy, 8 – strefa grzejna, 9 – rura kwarcowa, 10 – szafa sterująca.	50

Rys. 20. Przykład obrazowania dla drutu o średnicy 0,3 mm: od lewej drut po stabilnej pracy, po ciągłej pracy z deformacjami oraz zerwany.	51
Rys. 21. Komory próżniowe układu podawania (lewa) i obierania drut (prawa), gdzie: 1 – silnik nadawczy, 2 – szpula nadawcza, 3 – rolki prowadzące, 4 – trawers, 5 – silnik odbiorczy, 6 – szpula odbiorcza, 7 – rura kwarcowa.	53
Rys. 22. Wdrożony system do ciągłej syntezy grafenu: 1 – komora próżniowa ze szpulą nadawczą, 2 – system RF, 3 – piec rurowy, 4 – komora próżniowa ze szpulą odbiorczą, 5 – panel operatorski, 6 – szafa sterownicza, 7 – pompa próżniowa, 8 – czujnik ciśnienia (bezpieczeństwa), 9 – czujnik próżni (precyzyjny), 10 – włącznik główny, 11 – zawór próżniowy dozujący ciekłe węglowodory.	54
Rys. 23. Wdrożony system do okresowej syntezy grafenu: 1 – obudowa stanowiska, 2 – zawór dozujący ciekłe węglowodory, 3 – rura kwarcowa (komora reakcyjna), 4 – moduł impedancji i antena RF, 5 – piec rurowy (strefa grzejna), 6 – czujnik próżni, 7 – pompa próżniowa (zabudowana w dźwiękoszczelnej obudowie), 8 – panel operatorski, 9 – generator plazmy RF oraz układ podawania gazów zabudowany w obudowie, 10 – włącznik główny. ...	56
Rys. 24. Powierzchnia drutów po wygrzewaniu w atmosferze wodoru z zaznaczonymi obszarami pokrytymi grafenem po myciu wodą z detergentem (a), po 30 min kąpieli w łaźni ultradźwiękowej (b) oraz po zastosowaniu połączonych obu metod (c).	57
Rys. 25. Widma EDS zebrane z powierzchni folii miedzianych po oczyszczaniu w kwasie octowym.	58
Rys. 26. Ścieżki napylone na podłoże poliiimidowe (z lewej), szklane (środek) i krzemowe (z prawej).	59
Rys. 27. Zestawienie widm Ramana dla różnych materiałów grafenowych [212].	65
Rys. 28. Wzorzec dyfrakcji z przesłoną selektywną (SAED) z grafenu wraz z zaznaczonym obszarem profilu intensywności (a) oraz względna intensywność wzdłuż refleksów [10-10] i [11-20] dla profilu intensywności grafenu jedno- (b) i dwuwarstwowego w układzie AB (c). ...	66
Rys. 29. Widma reprezentatywne dla próbek o całkowitym pokryciu powierzchni grafenem w różnych temperaturach syntezy (z lewej) oraz zdjęcia mikroskopowe wybranych powłok po przeniesieniu na podłoże (z prawej).	67
Rys. 30. Zakres regulacji przepływu par cieczy dozowanych przez zawór (a) i zmiany ciśnienia w komorze reakcyjnej w zależności od ustawień zaworu (b).	68
Rys. 31. Widma Ramana uzyskane dla grafenu syntezowanego w procesie CVD z benzenu, heksanu, etanolu, metanolu i izopropanolu.	69
Rys. 32. Powierzchnia drutów miedzianych pokrytych grafenem z zastosowaniem ciekłych źródeł węgla wraz z widmami Ramana.	70
Rys. 33. Rozdzielanie próbek o odmiennych parametrach syntezy na szpuli odbiorczej.	71
Rys. 34. Widma Ramana dla serii syntez prowadzonych w temperaturach w zakresie 700-900 °C (z lewej) oraz wybrane zdjęcia materiału po transferze (z prawej).	72
Rys. 35. Zdjęcia TEM z materiałów węglowych wykonanych w 700 °C (a-c) i 850 °C (d-f) w powiększeniu podglądowym (a, d) oraz w HRTEM (b, e) wraz z dyfrakcją (c, f).	73
Rys. 36. Zdjęcia powierzchni drutów czystych (a, b) oraz pokrytych w 700 °C (c, d) i 850 °C (e, f) po starzeniu (a, c, e) i wygrzewaniu do 325 °C (b, d, f).	74
Rys. 37. Wyniki pomiarów rezystancji w podwyższonej temperaturze dla drutów przed i po starzeniu.	75

Rys. 38. Zdjęcia TEM grafenu syntezowanego metodą CVD w powiększeniu podglądowym (a) oraz w HRTEM (b) wraz z transformatą Fouriera (c).	76
Rys. 39. Widma Ramana grafenu po przeniesieniu na podłoże krzemowe uzyskanego na ścieżkach miedzianych w temperaturze 1000 °C dla różnych czasów syntezy.	77
Rys. 40. Obrazy TEM (a,b,d,e) wraz z liczbą warstw (oznaczone na czerwono) oraz dyfrakcją z intensywnością refleksów [10-10] i [11-20] (c, f) dla syntez prowadzonych na ścieżkach miedzianych przez 15 s (a-c) i 120s (d-f).	78
Rys. 41. Zestawienie widm ramanowskich materiałów grafenowych uzyskanych na podłożach poliimidowych (z lewej), szklanych (środek) i krzemowych (z prawej).	79
Rys. 42. Zdjęcia powierzchni ścieżek po syntezie w 300 °C (a), 500 °C (b) i 1000 °C (c).	79
Rys. 43. Wyniki pomiarów rezystancji w podwyższonej temperaturze dla ścieżek na różnych podłożach, przed pokryciem grafenem (z lewej) oraz po pokryciu grafenem (z prawej).	80
Rys. 44. Tlenek grafenu po transferze z drutu miedzianego, gdzie a) obraz AFM z zaznaczoną lokalizacją profili, b) i c) profile wysokościowe.	83
Rys. 45. Obrazy SEM komercyjnego drutu powlekanego poliuretanem wraz z pomiarami grubości powłoki.	83
Rys. 46. Obrazy z mikroskopu optycznego drutów Cu przed (po lewej) i po starzeniu (po prawej): (1, 1a) czyszczone, (2, 2a) wygrzewane, (3, 3a), PECVD, (4, 4a) powlekane GO oraz komercyjnie powlekane (5, 5a).	85
Rys. 47. Widma XPS O1s (góra) i Cu2p (dół) powierzchni drutów miedzianych.	87
Rys. 48. Obrazy SEM drutów Cu przed (po lewej) i po starzeniu (po prawej). Paski skali: 1µm.	88
Rys. 49. Widma XPS C1s powierzchni drutów miedzianych.	89
Rys. 50. Widma Ramano materiału węglowego po przeniesieniu z drutów miedzianych przed (po lewej) i po starzeniu (po prawej): (2) wygrzewany, (3) CVD, (4) powlekany GO.	90
Rys. 51. Mapy Ramana (po lewej) i widma (po prawej) grafenu i GO przed (3, 4) i po starzeniu (3a, 4a).	91
Rys. 52. Obrazy HRTEM grafenu (3a) i GO (4a) po przeniesieniu z próbek po starzeniu.	92
Rys. 53. Pomiary rezystancji drutów miedzianych w podwyższonej temperaturze przed (po lewej) i po starzeniu (po prawej).	93
Rys. 54. Obrazy z mikroskopu świetlnego próbek poddanych badaniom przewodności w podwyższonych temperaturach.	94
Rys. 55. Folia miedziana, siatka i PDMS w trakcie przygotowania do transferu (a) oraz na powierzchni roztworu chlorku żelaza (b).	96
Rys. 56. Wybrane obrazy SEM dla siatek pokrytych grafenem za pomocą PMMA (a), wosku (b) oraz nowo opracowanej metody z wykorzystaniem PDMS. Kolor czerwony oznacza brak grafenu.	97
Rys. 57. Obrazowanie TEM grafenu przeniesionego z wykorzystaniem PDMS (a ,g, h), PMMA (b, f, i) i wosku (c, d, g, j), wraz z intensywnością refleksów [10-10] i [11-20] (l, m, n) odpowiednio dla lokalizacji h, i oraz j.	98

VIII. Spis tabel

Tabela 1. Zestawienie temperatury pracy stabilnej i ciągłej oraz temperatury zerwania, dla skrajnych czasów przejścia drutu przez strefę grzejną pod ciśnieniem 1,1 bar.....	51
Tabela 2. Zestawienie parametrów procesów CVD odpowiadających ograniczeniom układu przewijania.	52
Tabela 3. Zestawienie podstawowych parametrów głównych elementów układu do ciągłej syntezy grafenu.	53
Tabela 4. Zestawienie parametrów procesów CVD stosowanych do powlekania cienkich (≤ 500 nm) warstw miedzi.	55
Tabela 5. Opracowana procedura kontroli jakości grafenu na powierzchni miedzi.	60
Tabela 6. Opracowana procedura kontroli jakości grafenu po przeniesieniu na podłoże krzemowe.	62
Tabela 7. Zestawienie próbek poddanych badaniom antykorozyjnym.	84
Tabela 8. Wyniki pomiarów rezystancji w temperaturze pokojowej dla przewodów przed i po procesie starzenia.....	92

IX. Streszczenie

Celem doktoratu wdrożeniowego jest budowa systemów do syntezy grafenu na powierzchni miedzi i optymalizacja warunków syntez w kierunku efektywnego pokrywania powierzchni przewodów i ścieżek miedzianych grafenem w połączeniu z opracowaniem metod oceny jakości uzyskiwanych powłok.

Prace badawcze rozpoczęto od opracowania, budowy i optymalizacji dwóch systemów do syntezy grafenu za pomocą chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD). Pierwszy system miał za zadanie umożliwienie ciągłego pokrywania przewodów miedzianych o różnych średnicach. Drugi, okresowy system ukierunkowany był na proces niskotemperaturowy na potrzeby pokrywania ścieżek miedzianych warstwami grafenowymi, jak i wysokotemperaturowy, którego zakładał cel to pozyskiwanie grafenu o wysokiej jakości. Budowa i optymalizacja systemów miała za zadanie opracowanie założeń technologicznych wytwarzania wysokiej jakości powłok grafenowych przy zachowaniu warunków niezbędnych do wdrożenia rozwiązań w przemyśle. W obu systemach prace rozpoczęto od prototypowych prostych układów pozwalających jedynie na kontrolę temperatury procesu oraz składu i przepływu najczęściej stosowanych gazów reakcyjnych (metanu, argonu i wodoru).

Na tak przygotowanych prototypach przeprowadzono testy w celu wstępnego rozpoznania parametrów niezbędnych do wytworzenia powłoki grafenowej początkowo na drutach i foliach miedzianych. Testowano główne parametry procesowe (prędkość przepływu gazów, skład mieszaniny gazowej, temperaturę procesu, czas nagrzewania drutu/folii miedzianej, czas trwania syntezy, sposób przygotowania drutu/folii miedzianej przed procesem syntezy grafenu). Ze względu na zaobserwowane ograniczone możliwości systemów oba zmodyfikowano dodając układ odbioru gazów umożliwiający pełną kontrolę ciśnienia reakcji oraz generator fal radiowych umożliwiający prowadzenie syntez wspomaganych plazmą. Oba systemy zmodyfikowano również o układ umożliwiający zastosowanie ciekłych węglowodorów jako źródeł węgla, co umożliwiło prowadzenie syntez z wykorzystaniem niepalnej mieszanki gazów 95 % Ar/5 % H₂.

Przeprowadzono badania porównawcze pozwalające na ocenę wpływu przygotowania podłoży na jakość uzyskiwanych powłok grafenowych, m. in. usuwania zanieczyszczeń poprodukcyjnych z powierzchni miedzi (mycie w rozpuszczalnikach organicznych), redukcję

chropowatości (elektrochemiczne polerowanie, obróbka termiczna), usuwanie tlenków miedzi (trawienie).

Opracowano dwie metody oceny jakości uzyskanych powłok grafenowych. Pierwszą jest szybka ocena stopnia pokrycia bezpośrednio na powierzchni miedzi oparta na wygrzewaniu próbek i obserwacji stopnia utlenienia na mikroskopie świetlnym oraz obrazowanie SEM powierzchni próbek. Drugim jest pełna charakterystyka jakości powłoki grafenowej wymagająca transferu na podłoże krzemowe (spektroskopia Ramana, obrazowania AFM) i/lub siatkę TEM (obrazowania TEM) pozwalająca na ocenę ilości warstw, ilości defektów i rodzaju zanieczyszczeń.

W celu wykazania wdrożeniowej przydatności powłok uzyskiwanych w innowacyjnym systemie do ciągłej syntezy grafenu wykonano porównawcze badania starzeniowe i odporności na podwyższoną temperaturę. Badania przeprowadzono dla drutów miedzianych o komercyjnej klasie czystości M1E, w których drut pokryty grafenem CVD, tlenkiem grafenu i lakierem komercyjnym poddano testom korozji w mgłę solnej. Oceniano stopień zabezpieczenia powierzchni miedzi i zmiany rezystancji w podwyższonej temperaturze. Badania wykazały zarówno stabilność strukturalną grafenu po testach antykorozyjnych, jak i zbliżone lub lepsze wyniki rezystancji w podwyższonej temperaturze w porównaniu z komercyjnymi powłokami.

X. Abstract

The aim of the industrial doctoral thesis is to build systems for graphene synthesis on copper surfaces and optimize synthesis conditions to efficiently cover the surfaces of copper wires and paths with graphene, thus protecting them from corrosion and electron migration-related destruction processes.

The research began with the development, construction, and optimization of two systems for graphene synthesis using chemical vapor deposition (CVD). The first system was designed to enable continuous coverage of copper wires of various diameters, while the second periodic system was aimed at enabling both low-temperature synthesis for covering copper paths and high-temperature synthesis for obtaining high-quality graphene. The construction and optimization of the systems constituted a coherent process aimed at obtaining high-quality coatings while maintaining the necessary guidelines for industrial implementation. In both systems, the research began with prototypical simple setups that only allowed for temperature control of the process and the composition and flow of commonly used reactive gases (methane, argon, and hydrogen).

Tests were performed on these prototypes to preliminarily identify the parameters necessary for producing a graphene coating, initially on copper wires and foils. The main process parameters were tested, including gas flow rate, gas mixture composition, process temperature, wire/foil heating time, synthesis duration, and preparation of copper wire/foil before the graphene synthesis process. Due to the observed limitations of the systems, both were modified by adding a gas receiver system enabling full control of reaction pressure and a radio frequency generator enabling plasma-assisted synthesis. Both systems were also modified by adding a input system for liquid hydrocarbons as carbon sources, allowing for synthesis using a non-flammable gas mixture of 95% Ar/5% H₂.

Comparative research was conducted to evaluate the influence of substrate preparation on the obtained graphene, including removal of post-production impurities from the copper surface (cleaning with organic solvents), reduction of roughness (electrochemical polishing, annealing), and removal of copper oxides (etching).

Two methods for evaluating the quality of the obtained graphene coatings were developed. The first is a rapid assessment of coverage directly on the copper surface, based on heating samples and observing the degree of oxidation under a light microscope, as well

as SEM imaging of sample surfaces. The second is a complete characterization of quality requiring transfer onto a silicon substrate (Raman spectroscopy, AFM imaging) and/or TEM grid (TEM imaging) allowing for evaluation of layer thickness, defect density, and types of impurities.

To demonstrate the practical application of coatings obtained in the innovative continuous graphene synthesis system, comparative aging and high temperature resistance tests were performed. The tests were carried out on M1E grade commercial purity copper wires covered with CVD graphene, graphene oxide, and commercial coating, which were subjected to corrosion tests in a salt spray chamber. The degree of copper surface protection and changes in resistance at elevated temperature were evaluated. The research showed both the structural stability of graphene after anti-corrosion tests and similar or better resistance results at high temperatures compared to commercial coatings.

XI. Dorobek naukowy

Publikacje:

1. Krzysztof Lis, Martin F. Sunding, Spyros Diplas, Alicja Bachmatiuk, Grażyna Gryglewicz, Krzysztof Placek, Sandeep Goranla "Effect of graphene coatings on the morphology of submillimeter thin copper wires after salt spray aging" (2023) Journal of Coatings Technology and Research – zaakceptowana do publikacji 20.03.2023
2. Anna Melnychenko, Szymon J. Zelewski, Daria Hlushchenko, Krzysztof Lis, Alicja Bachmatiuk, Robert Kudrawiec "Electro-modulation and surface photovoltage spectroscopy with semi-transparent graphene electrodes" Applied Surface Science, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.156020>
3. Krzysztof Lis, Magdalena Król „Na styku miedzi i grafenu”, CUPRUM – Czasopismo Naukowo-Techniczne Górnictwa Rud, nr 3 (92) 2019, s. 35-42

Aktywne uczestnictwo w konferencjach naukowych:

1. prezentacja na konferencji pt.: "Development of technology for coating copper tracks and wires with graphene layers for applications in electronics" Sino-German Two-Dimensional Materials Workshop na Uniwersytecie Wuhan, 9-10 grudnia 2019
2. prezentacja na konferencji pt.: "The capability of graphene on improving the electrical conductivity and anti-corrosion properties of copper wires" Prequel Symposium on Advanced Technologies and Materials /PreATAM 2020/, October 13-15th, 2020 (online)
3. poster na konferencji pt: "3D Assembly of 2D Molybdenum carbide(Mo₂C) using Chemical Vapor Deposition", Materials Research Society Fall Meeting, Boston 12.2022

Współpraca międzynarodowa:

Od 26.08.2019 współpracuję z Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden (IFW) jako naukowiec wizytujący

Pozyskiwanie i kierowanie wdrożeniowymi projektami badawczymi:

1. Wytwarzanie warstw grafenowych na przewodach miedzianych do zastosowań w elektronice POIR.04.01.02-00-0103/17-00 (kierownik zadania)
2. Opracowanie technologii karbonizacji surowców organicznych przy wykorzystaniu technologii mikrofalowych do wdrożenia innowacyjnego procesu produkcji węgla aktywnych. Nr RPDS.O1.02.O1-02-0062/20 (kierownik zadania)

Udział w projektach badawczych:

1. Hybrydowe platformy czujnikowe zintegrowanych układów fonicznych na bazie materiałów ceramicznych i polimerowych" POIR.04.04.00-00-14D6/18 (udział w realizacji)