

# Karakterizacija slojeva grafena na bakarnoj podlozi

---

**Mićanović, Robert**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2017**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:645309>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-08-11**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

**Robert Mićanović**

Zagreb, 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Dr. sc. Željko Alar, izv. prof.

Student:

Robert Mićanović

Zagreb, 2017.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Velike zahvale idu mom mentoru, profesoru Željku Alaru, na ustupljenoj pomoći, savjetima i neizmjerljivoj strpljivosti i korektnosti prilikom izrade ovog rada. Naučili ste me detaljnom razmišljanju, gledanju van uobičajenih okvira rada i tome da ponekad veoma sitni detalji i finese znaju uvelike poboljšati rezultate i kvalitetu rada. Veliko hvala!

Prilikom izrade ovog rada veliku pomoć pružio mi je doktorant iz Brna, Pavel Procházka. Bez vaših savjeta i pomoći prilikom izrade uzoraka cijeli ovaj rad ne bi bio moguć. Hvala vam najljepša.

Zahvaljujem se asistentici Tamari Aleksandrov Fabijanić pri velikoj pomoći i strpljivosti pri mjerenju tvrdoće i savjetima koji su pomogli u izradi ovoga rada.

Također velike zahvale idu i tehničkim suradnicima Romanu Divjaku i Ivanu Martinku na pomoći pri mehaničkim ispitivanjima uzoraka.

Zahvaljujem se profesorici Suzani Jakovljević na pomoći pri EDS analizi.

Zahvaljujem se profesoru Zdravku Schauerlu na pomoći i savjetima pri metalografskoj analizi uzoraka.

Kroz sve ove godine upoznao sam dosta ljudi koji su me promijenili kao osobu, koji su bili uz mene u sretnim i teškim trenucima, koji su me trpili i konstantno podupirali moje odluke makar one nisu uvijek bile najbolje. Želim se od srca zahvaliti svim prijateljima, kolegama, obitelji i ljudima koji su mi ušli u život, uljepšali studentske dane i bili tu za mene.

Za kraj želim naglasiti da cijelo studiranje, napredak i obrazovanje ne bi bilo moguće bez dvije iznimno važne osobe u mom životu, mojih roditelja. Sandra i Jadranko Mićanović, mama i tata, od najvećeg srca vam hvala što ste me, ne samo kroz fakultet, nego i kroz cijeli život usmjeravali prema dobrim stvarima, što ste uvijek bili tu za mene i u trenucima kad je i vama i meni bilo teško, što ste uvijek podupirali moje odluke i što ste od mene napravili osobu kakva sam danas. Bez vas ništa od ovog ne bi bilo moguće i zato najveće hvala. Volim vas!

Robert Mićanović



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite  
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:  
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo  
materijala te mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur. broj:	

## DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Robert Mićanović** Mat. br.: **0035184406**

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Karakterizacija slojeva grafena na bakarnoj podlozi**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Characterization of Graphene Layers on Copper Substrate**

Opis zadatka:

Otkriće grafena i njegova daljnja istraživanja smjestili su grafen u skupinu materijala novog razdoblja s najvećim potencijalom. Zbog njegovih svojstava znanstvenici stavljaju veliki naglasak na njegova daljnja istraživanja i primjenu u različitim područjima industrije poput elektrotehnike, senzorike, bionike, optike i dr.

U radu je potrebno sljedeće:


1. Opisati povijesni razvoj grafena.
2. Opisati svojstva grafena te mogućnosti primjene.
3. Dati pregled postupaka nanošenja i rasta grafena.
4. Eksperimentalno nanijeti slojeve grafena na bakarnu podlogu.
5. Provesti karakterizaciju dobivenih slojeva.
6. Obraditi i analizirati rezultate


U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:  
11. svibnja 2017.

Rok predaje rada:  
13. srpnja 2017.

Predviđeni datum obrane:  
19., 20. i 21. srpnja 2017.

Zadatak zadao:  
  
Izv. prof. dr. sc. Zeljko Alar

Predsjednica Povjerenstva:  
  
Prof. dr. sc. Biserka Runje

## SADRŽAJ

<b>SADRŽAJ</b> .....	I
<b>POPIS SLIKA</b> .....	III
<b>POPIS TABLICA</b> .....	VI
<b>POPIS OZNAKA</b> .....	VII
<b>SAŽETAK</b> .....	IX
<b>1. UVOD</b> .....	1
1.1. Područja primjene nanotehnologije .....	2
<b>2. Karakteristike grafena</b> .....	5
2.1. Povijest nastanka grafena .....	5
2.2. Struktura grafena .....	7
2.3. Svojstva grafena .....	9
2.3.1. Mehanička svojstva grafena .....	9
2.3.2. Električna svojstva grafena .....	11
2.3.3. Optička svojstva grafena .....	12
2.4. Primjena grafena .....	14
2.4.1. Energija .....	14
2.4.2. Senzori .....	15
2.4.3. Elektronika .....	15
2.4.4. Prevlake i kompoziti .....	17
<b>3. Postupci nanošenja i rasta grafena</b> .....	19
3.1. Mehanička eksfolijacija .....	20
3.2. CVD postupak nanošenja grafena .....	22
3.3. PECVD postupak nanošenja grafena .....	24
3.4. Ostali postupci nanošenja grafena .....	26
<b>4. Eksperimentalni dio</b> .....	28
4.1. Plan pokusa .....	29
4.2. Priprema uzoraka .....	30
4.2.1. Bakar - idealni supstrat za nanošenje grafena .....	31
4.3. CVD postupak nanošenja grafena .....	33
4.4. Analiza skenirajućim elektronskim mikroskopom .....	45
4.5. Metalografska analiza .....	49
<b>4.6. Ispitivanje mehaničkih svojstava</b> .....	53
4.6.1. Statičko vlačno ispitivanje .....	53
4.6.2. Ispitivanje pojave pukotina pri savijanju .....	60
4.6.3. Ispitivanje tvrdoće .....	63
<b>5. Analiza rezultata</b> .....	70
5.1. Analiza rezultata statičkog vlačnog ispitivanja .....	70
5.2. Analiza rezultata ispitivanja savijanja materijala .....	73
5.3. Analiza rezultata ispitivanja tvrdoće .....	74

<b>ZAKLJUČAK</b> .....	77
<b>LITERATURA</b> .....	79
Prilog 1 .....	82
Prilog 2 .....	84
Prilog 3 .....	86
Prilog 4 .....	87
Prilog 5 .....	88
Prilog 6 .....	89
Prilog 7 .....	90
Prilog 8 .....	91
Prilog 9 .....	92
Prilog 10 .....	93
Prilog 11 .....	94
Prilog 12 .....	95

**POPIS SLIKA****Stranica**

Slika 1. Skalarni prikaz različitih nanomaterijala .....	2
Slika 2. Wallaceov originalni nacrt 2D strukture grafena .....	5
Slika 3. Postupak dobivanja grafena iz grafita pomoću ljepljive trake .....	6
Slika 4. Slojevi grafena povezani u grafit .....	7
Slika 5. Prikaz strukture grafena .....	7
Slika 6. Strukturni izgled fullerena, nanocjevčica i grafena.....	8
Slika 7. a) struktura grafena b) međuatomske veze c) prikaz mogućnosti vezanja na druge substrate.....	8
Slika 8. Različiti primjeri dislociranih struktura granica zrna kod grafena .....	10
Slika 9. Veze između atoma ugljika i pi veze .....	11
Slika 10. Prikaz Diracovih točaka i Brillouinove zone .....	12
Slika 11. Savitljivi strujni krug na bazi grafena s papirom kao podlogom .....	16
Slika 12. Savitljivi ekran na bazi grafena.....	17
Slika 13. Odbijanje kapljice vode od hidrofobne prevlake na Teflonu.....	17
Slika 14. Postupci nanošenja grafena .....	19
Slika 15. Ručni postupak mehaničke eksfolijacije grafena.....	20
Slika 16. a) žuta boja predstavlja deblji sloj grafita b) tamna nijansa ljubičaste – deblji sloj grafena, svijetla nijansa ljubičaste – jednoslojni grafen.....	21
Slika 17. CVD postupak nanošenja grafena + separacija grafena od supstrata pomoću PMMA.....	24
Slika 18. Shema PECVD uređaja .....	25
Slika 19. Epitaksijalni rast grafena.....	26
Slika 20. Proces eksfolijacije u tekućoj fazi.....	26
Slika 21. Plan izvođenja pokusa.....	29
Slika 22. Pripremljena bakrena pločica za rezanje.....	30
Slika 23. Dimenzije epruveta: a) Statičko vlačno ispitivanje b) Savojno ispitivanje .....	31
Slika 24. 30% HNO <sub>3</sub> i nagrizenje površine bakra radi uklanjanja nečistoća i oksida.....	32
Slika 25. Uzorci nakon čišćenja acetonom i izopropilnim alkoholom.....	33
Slika 26. Shema primjenjenog CVD uređaja .....	34
Slika 27. Rotacijska pumpa.....	34
Slika 28. Turbomolekularna pumpa .....	35
Slika 29. Unutrašnjost rotacijske pumpe i shema rada pumpe.....	35
Slika 30. Spremnik i ventili za otpuštanje vodika .....	36
Slika 31. Uređaj za praćenje tlaka u komori .....	37
Slika 32. Komora s uzorcima .....	37
Slika 33. Uređaj za regulaciju napona i temperature u komori .....	38
Slika 34. Predžarenje uzoraka u komori.....	38
Slika 35. Spremnici s metanom.....	39
Slika 36. Računalni program za kontrolu procesa nanošenja grafena.....	40
Slika 37. Iznos napona potrebnog za rast grafena .....	41



Slika 38. Uzorci u komori prilikom nanošenja sloja grafena.....	42
Slika 39. Utjecaj vodika na oblik, veličinu i kvalitetu nastalog grafena.....	42
Slika 40. Proces nastanka grafena iz metana.....	43
Slika 41. Izgled epruveta nakon nanošenja grafena: a) statičko vlačno ispitivanje b) savojno ispitivanje.....	44
Slika 42. SEM uređaj.....	45
Slika 43. a) Cu + grafen (očišćeni) / Cu b) Cu + grafen (neočišćeni) / Cu.....	46
Slika 44. Kemijski sastav pobrušene površine prvog uzorka.....	46
Slika 45. Kemijski sastav Cu + grafen prvog uzorka.....	47
Slika 46. Kemijski sastav bakra drugog uzorka.....	47
Slika 47. Kemijski sastav Cu + grafen drugog uzorka.....	48
Slika 48. Svjetlosni mikroskop za metalografsku analizu.....	49
Slika 49. Pripremljeni uzorci za analizu mikrostrukture.....	50
Slika 50. Analiza mikrostrukture čistog bakra.....	50
Slika 51. Mikrostruktura poprečnog presjeka: a) Cu + grafen (očišćeni) – povećanje 100X b) Cu+ grafen (neočišćeni) – povećanje 50X.....	51
Slika 52. Mikrostruktura površine: a) Cu + grafen (očišćeni) – povećanje 50X b) Cu+ grafen (neočišćeni) – povećanje 50X.....	51
Slika 53. Univerzalna kidalica za statičko vlačno ispitivanje.....	53
Slika 54. Izgled bakrenih epruveta na koji je nanešen grafen za statičko vlačno ispitivanje...	54
Slika 55. Ekstenziometar za mjerenje produljenja epruvete.....	54
Slika 56. Uzorak 4 - Cu + grafen (očišćen).....	56
Slika 57. Uzorak 1 - Cu + grafen (neočišćen).....	57
Slika 58. Uzorak 1 – Cu.....	57
Slika 59. Uzorci Cu + grafen (očišćeni) nakon provođenja statičkog vlačnog ispitivanja.....	58
Slika 60. Uzorci Cu + grafen (neočišćeni) nakon provođenja statičkog vlačnog ispitivanja...	59
Slika 61. Uzorci čistog bakra očišćenog u HNO <sub>3</sub> .....	59
Slika 62. Kidalica za ispitivanje savijanja materijala.....	60
Slika 63. Shema ispitivanja savijanja u 3 točke.....	60
Slika 64. Proces savijanja bakrenog uzorka.....	61
Slika 65. Uzorci nakon savijanja: a) Cu + grafen (očišćeni) b) Cu + grafen (neočišćen) c) Cu.....	62
Slika 66. Uređaj za ispitivanje tvrdoće – a) kamera b) indentor.....	63
Slika 67. Dijagram sila-dubina prodiranja.....	64
Slika 68. Mehanički rad elastičnog i plastičnog područja u dijagramu sila-dubina prodiranja	65
Slika 69. a) Cu očišćen u HNO <sub>3</sub> b) Cu + grafen očišćen u HNO <sub>3</sub> , acetonu i izopropilnom alkoholu c) Cu + grafen očišćen u HNO <sub>3</sub> .....	66
Slika 70. Dijagram sila-dubina prodiranja za čisti bakar.....	67
Slika 71. Dijagram sila-dubina prodiranja za Cu+grafen očišćen u HNO <sub>3</sub> , acetonu i izopropilnom alkoholu.....	67
Slika 72. Dijagram sila-dubina prodiranja za Cu + grafen očišćen u HNO <sub>3</sub> .....	68
Slika 73. Dijagram sila-dubina prodiranja za Cu + grafen (očišćeni) pri sili utiskivanja od 5 mN.....	69

---

Slika 74. Dijagram sila-dubina prodiranja za Cu + grafen (neočišćeni) pri sili utiskivanja od 5 mN .....	69
Slika 75. Dijagram aritmetičkih sredina konvencionalne granice razvlačenja za tri vrste uzoraka .....	70
Slika 76. Dijagram srednjih vrijednosti vlačne čvrstoće za tri različite vrste uzoraka .....	71
Slika 77. Dijagram aritmetičkih sredina produljenja nakon loma za tri vrste epruveta .....	72
Slika 78. Dijagram srednjih vrijednosti sila (pri savijanju na 180°) .....	73
Slika 79. Vrijednosti $HV^*$ za ispitane uzorke .....	75
Slika 80. Vrijednosti tvrdoće dva ispitana uzorka pri različitim silama utiskivanja.....	76

**POPIS TABLICA**

Tablica 1. Prednosti i nedostaci različitih postupaka nanošenja grafena .....	27
Tablica 2. Parametri predžarenja.....	39
Tablica 3. Parametri rasta grafena.....	41
Tablica 4. Kemijski sastav uzoraka.....	48
Tablica 5. Rezultati statičkog vlačnog ispitivanja.....	55
Tablica 6. Parametri i rezultati savojnog ispitivanja .....	62
Tablica 7. Srednje vrijednosti dobivenih rezultata.....	70
Tablica 8. Tablica srednjih vrijednosti ispitivanja tvrdoće .....	74
Tablica 9. Srednje vrijednosti tvrdoće po Vickersu pri različitim silama utiskivanja .....	76

## POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
$m$	kg	Masa
$V$	$m^3$	Volumen
$E$	$N/mm^2$	Youngov modul elastičnosti
$f_{H_2}$	sccm	Protok vodika
$f_{CH_4}$	sccm	Protok metana
$t_g$	min	Vrijeme grijanja
$p$	Pa	Tlak
$T_{gr}$	$^{\circ}C$	Temperatura grijanja
$I$	V	Napon
$F$	N	Sila
$\Delta L$	mm	Produljenje
$F_e$	N	Sila tečenja
$R_{p0,2}$	$N/mm^2$	Konvencionalna granica razvlačenja
$F_m$	N	Maksimalna sila
$R_m$	$N/mm^2$	Vlačna čvrstoća
$F_k$	N	Sila pri pucanju epruvete
$L_0$	mm	Početna mjerna duljina epruvete
$b_0$	mm	Početni promjer epruvete
$a_0$	mm	Debljina epruvete
$S_0$	$mm^2$	Površina poprečnog presjeka epruvete
$L_u$	mm	Mjerna duljina epruvete nakon loma
$A$	mm/mm	Produljenje epruvete nakon loma
$HM$	$N/mm^2$	Tvrdoća po Martensu
$HMs$	$N/mm^2$	Tvrdoća po Martensu određena nagibom povećanja sile/krivulje indentacijske dubine
$H_{it}$	$N/mm^2$	Indentacijska tvrdoća
$HV^*$	-	Tvrdoća po Vickersu dobivena korelacijom indentacijske tvrdoće Hit
$h$	mm	Dubina prodiranja indentora
$h_c$	mm	Dubina kontakta indentora s ispitivanim uzorkom
$h_{max}$	mm	Maksimalna dubina prodiranja
$h_r$	mm	Dubina prodiranja u elastičnom području
$A_p$	$mm^2$	Projecirano područje kontakta između indentora i uzorka
$E_{it}$	$N/mm^2$	Indentacijski modul elastičnosti
$E_i$	$N/mm^2$	Modul indentora
$E_r$	$N/mm^2$	Smanjeni modul indentacijskog kontakta
$\nu_i$	-	Poissonov iznos indentora
$\nu$	-	Poissonov iznos uzorka
$C_{it}$	%	Indentacijsko puzanje

---

<b>Oznaka</b>	<b>Jedinica</b>	<b>Opis</b>
$h_1$	mm	Indentacijska dubina pri maksimalnoj dubini prodiranja
$h_2$	mm	Indentacijska dubina pri držanju
$\eta_{it}$	-	Determinanta plastičnog i elastičnog područja pri djelovanju indenora
$W_{elast}$	J	Mehanički rad u elastičnom području
$W_{plast}$	J	Mehanički rad u plastičnom području

## Sažetak

Grafen je relativno novi materijal izvrsnih električnih, toplinskih i mehaničkih svojstava. Smatra se materijalom budućnosti i još je uvijek u fazi istraživanja. U radu se provelo nanošenje sloja grafena na bakrene epruvete kemijskim taloženjem u parnoj fazi. Površina bakrenih epruveta pripremljena je na dva načina: epruvete očišćene samo u dušičnoj kiselini i epruvete očišćene u dušičnoj kiselini, acetonu i izopropilnom alkoholu. Nakon nanešenog sloja grafena na bakreni supstrat provedena je karakterizacija. Za analizu površine provedena je analiza skenirajućim elektronskim mikroskopom i metalografska analiza. Provedena je usporedba mehaničkih svojstva čistog bakra i uzoraka s nanešenim slojem. Mehanička ispitivanja koja su provedena su: statičko vlačno ispitivanje, savojno ispitivanje, te ispitivanje tvrdoće.

***Ključne riječi:*** grafen, CVD, bakar, mehanička svojstva

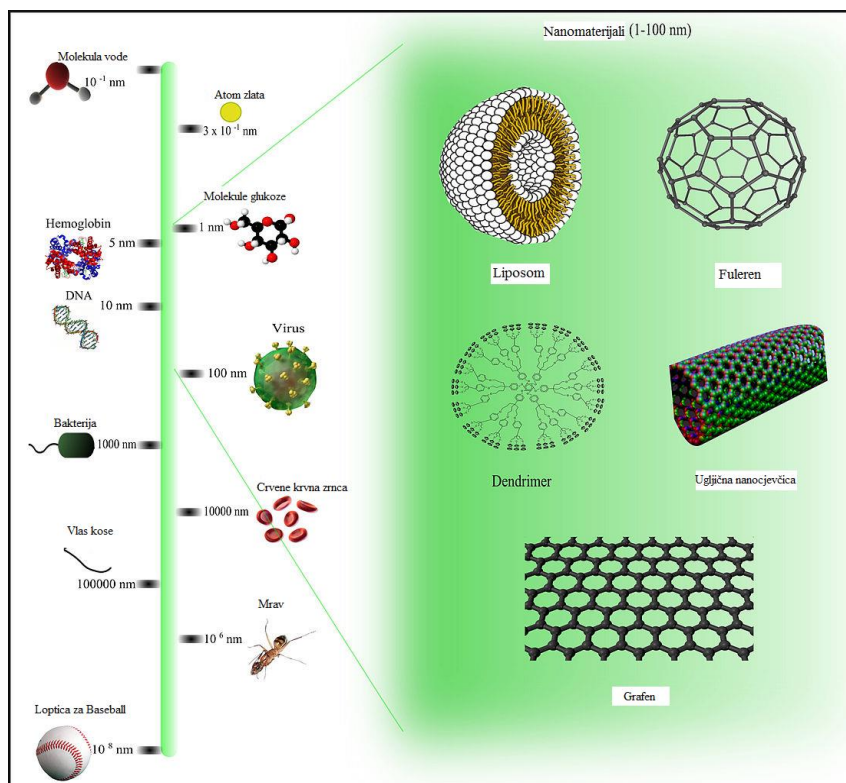
## Abstract

Graphene is a relatively new material with excellent electrical, thermal and mechanical properties. It is considered as the material of the future and it is still in the reasearch phase. This thesis deals with the growth of graphene layer on copper substrates by Chemical Vapor Deposition method. The surface of the copper samples is prepared in two ways: samples cleaned only in nitric acid and samples cleaned in nitric acid, acetone and isopropyl alcohol. After the applied layer of graphene, characterization was performed. For surface analysis scanning electronic microscope analysis and metallographic analysis were made on samples. A comparison of mechanical properties was performed between pure copper samples and samples with graphene layer. The mechanical tests which were carried out were: static tensile test, bending test and hardness test.

***Key words:*** graphene, CVD, copper, mechanical properties

## 1. UVOD

U 21. stoljeću nanotehnologije su uvelike doprinijele razvoju novih tehnologija. Radi se o znanstvenom području baziranom na materijalima čije se veličine i dimenzije izražavaju u nanometrima. Sam razvoj nanotehnologije počeo je u pedesetim godinama prošlog stoljeća kada je fizičar Richard Feynman zagovarao teorije kako će se u budućnosti atomima i molekulama moći manipulirati i kontrolirati. Par desetljeća kasnije, razvojem STM-a (scanning tunnel microscope) započelo je primjenjivanje i istraživanje nanotehnologija. Taj mikroskop ima sposobnost detektirati slabe struje koje teku između mikroskopa i uzorka, omogućujući znanstvenicima uvid u čestice nano veličina. Proizvodnja STM-a omogućila je daljnji razvoj novih aparatura za proučavanje površina materijala, pa je tako revoluciju u mikroskopskim uređajima donijela i izrada AFM-a (Atomic Force Microscope). Radi se o mikroskopu koji ima veoma malu sondu (širine 2 do 30 nanometra) koja u direktnom kontaktu, pomicanjem po površini materijala omogućuje topografski prikaz površine. Uz uvid u stanje površine AFM se može koristiti za pomicanje nanočestica na površini i njihovo slaganje u različite strukture. Ova dva uređaja, uz elektronski mikroskop danas predstavljaju temeljne uređaje u istraživanju i razvoju nanostrukture. Kako bi se dobio uvid u stvaran izgled nanomaterijala na slici 1. može se vidjeti usporedba nanostrukturiranih materijala u usporedbi sa stvarima i bićima veoma malih dimenzija s kojima se čovjek susreće u svakodnevnom životu. Nanotehnologije se smatraju novom industrijskom revolucijom 21. stoljeća [1].



Slika 1. Skalarni prikaz različitih nanomaterijala [2]

Definicija nanotehnologije danas se može protumačiti kao manipulacija svojstava i ponašanja materijala veoma malih veličina (nanovelicina) i ono se može podijeliti u 3 područja:

- Kontrola veličine i manipulacija sastavnih izgradbenih elemenata
- Karakterizacija materijala na razini nanovelicina
- Razumijevanje odnosa između nanostrukture i svojstava, te njihove primjena u inženjerstvu

### 1.1. Područja primjene nanotehnologije

Njihova istraživanja i primjena našla se u gotovo svim granama industrije. Neka od njih su:

- Medicina – znanstvenici pokušavaju razviti nanočestice veličine molekula koje bi omogućile dovoz lijekova direktno do bolesnog mjesta u ljudskom tijelu. Smatra se kako bi npr. kod kemoterapije uvelike smanjilo oštećenja koja kemoterapija ima na ljudske stanice.



- Elektrotehnika i elektronika – omogućilo bi se povećanje efektivnosti elektroničkih uređaja uz smanjenu masu i utrošak snage i energije. Trenutno se nanotehnologije primjenjuju u istraživanju ekrana (visoka učinkovitost uz smanjenu debljinu ekrana), povećanje gustoće memorijskih čipova (gustoća: 1 terabajt po inču), smanjenje veličine tranzistora u strujnim krugovima (smatra se da bi u budućnosti snaga jednog računala mogla stati u uređaj veličine ljudskog dlana);
- Prehrambena industrija – u prehrambenoj industriji nanotehnologija može imati primjenu od proizvodnje hrane sve do njenog pakiranja. Tvrtke istražuju nanomaterijale koji bi mogli imati utjecaj na okus hrane, zaštitu namirnica i poboljšanje zdravlja;
- Gorive ćelije – korištenjem nanotehnologija pokušavaju se smanjiti troškovi katalizatora korištenih u gorivim ćelijama za proizvodnju iona vodika iz goriva poput metanola. Time bi se pospješilo odvajanje vodika od ostalih plinova (kisika i sl.);
- Solarne ćelije – korištenjem nanočestica pri proizvodnji solarnih ćelija omogućilo bi se: smanjenje troškova proizvodnje (niskotemperaturni procesi), smanjeni troškovi instalacija, mogućnost veće efikasnosti naspram tradicionalnih solarnih ćelija (veća iskoristivost energije). Grafen je jedan od potencijalnih nanomaterijala za primjenu u ovom području nanotehnologije
- Baterije – primjenom nanomaterijala pri izradi baterija omogućilo bi se: smanjenje mogućnosti zapaljenja baterija, bolja iskoristivost snage i smanjenje vremena punjenja baterije, produljenje životnog vijeka trajanja kućišta baterije (odvajanjem tekućina od krutih elektroda, pa ne dolazi do trošenja)
- Svemirska tehnologija – razvoj nanotehnologija omogućio bi izradu svemirskih letjelica s izrazito manjom masom, što bi uvjetovalo i manji utrošak snage, a time i goriva. Također znanstvenici pokušavaju izgraditi svemirski lift, čija bi se postaja nalazila u svemiru, a do zemlje bi ju povezivalo uže izrađeno na bazi veoma izdržljivih i čvrstih nanomaterijala.
- Goriva – nanotehnologije bi nedostatke fosilnih goriva mogle nadomjestiti proizvodnjom iz manje kvalitetnih sirovih materijala, čime bi se povećala ekonomičnost, trajnost strojeva i učinkovitost proizvodnje iz dosad korištenih sirovina
- Kvaliteta zraka – nanotehnologija ima mogućnost povećanja učinka katalizatora koji služe za pretvaranje isparenih plinova automobila ili industrijskih postrojenja u

neotrovne plinove. Razlog tome je što nanočestice (koje su u kontaktu s kemikalijama) imaju veću površinu nego katalizatori izrađeni od većih čestica. Veća površina omogućuje kemikalijama simultanu interakciju s katalizatorima što povećava učinak katalizatora.

- Čišća voda – problemi onečišćenja voda danas se smatraju jednim od najvećih ekoloških problema. Korištenjem nanotehnologije omogućilo bi se odvajanje industrijskih otpada (iz voda i podzemnih voda), pretvorba zagađujućih kemikalija putem kemijskih reakcija. Također jedna od potencijalnih upotreba grafena je odvajanje soli iz morske vode.
- Kemijski senzori – nanotehnologija (npr. ugljične nanocjevčice i sl.) može omogućiti sensorima detekciju veoma malih kemijskih para.
- Sportska oprema – mogućnost povećanja tvrdoće, čvrstoće i ostalih mehaničkih svojstava teniskih reketa, golf palica i sl.
- Tekstilna industrija – primjenom nanotehnologije u kompozitnim materijalima mogu se povećati dimenzije, smanjiti debljine i krutost odjeće uz veoma malu masu [3].

Mora se uzeti u obzir da je mnogo područja industrije vezanih uz nanotehnologiju još uvijek u istraživanju jer se radi o relativno novoj znanstvenoj disciplini. Ipak, smatra se da je razvoj nanotehnologije u velikom porastu te se kroz idućih par desetljeća očekuje nagli razvoj novih nanotehnoloških izuma.

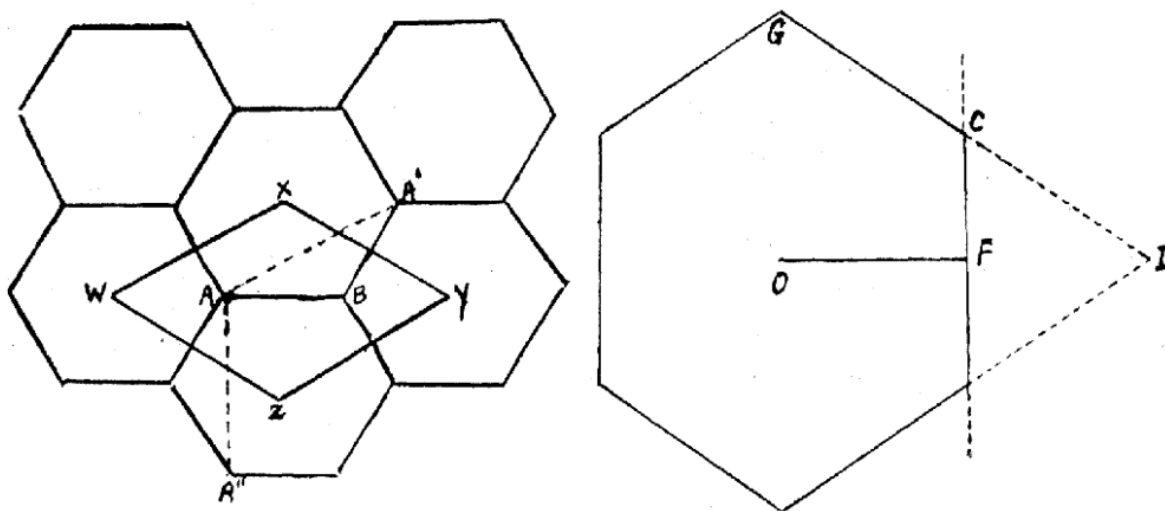
Tema ovog rada je istraživanje jednog od materijala iz područja nanotehnologija, a radi se o grafenu. Njegove dimenzije mogu se kretati od 1 do 100 nm, pa se time svrstava u skupinu nanomaterijala. Iako još nije dovoljno istražen, za grafen se smatra da je jedan od nekolicine materijala budućnosti.

## 2. Svojstva i primjena grafena

U moderno doba znanstvenici sve više teže pronalasku supermaterijala, materijala koji ima superiorna mehanička, kemijska, fizikalna, električna i ostala svojstva. Na korak do toga došli su izumom grafena, 2D materijala koji je još uvijek u istraživanju i razvoju. Radi se o ugljičnom materijalu koji je dobiven različitim postupcima. Trenutno, smatra se jednim od najvažnijih otkrića 21. stoljeća u području inženjerstva materijala [4].

### 2.1. Povijest nastanka grafena

Grafen se kao materijal spominjao još sredinom prošlog stoljeća, točnije 1946. godine kada je kanadski fizičar Philip Russel Wallace iznio prve teorije o grafenu. Zbog nedostatka aparatura i informacija, smatrao je kako je grafen nemoguće izraditi. Njegovo istraživanje baziralo na istraživanju grafita (materijal koji služi za izradu mina za pisanje kod tehničkih olovki). Grafit ima 3D izgled u obliku saća sastavljenih od atoma ugljika. Kako je rukovanje takvim materijalom bilo dosta teško s tada dostupnim alatima, Wallace je iznio novu teoriju o 2D materijalu, grafenu, koji bi se mogao izvući iz grafita (slika 2.) [5]



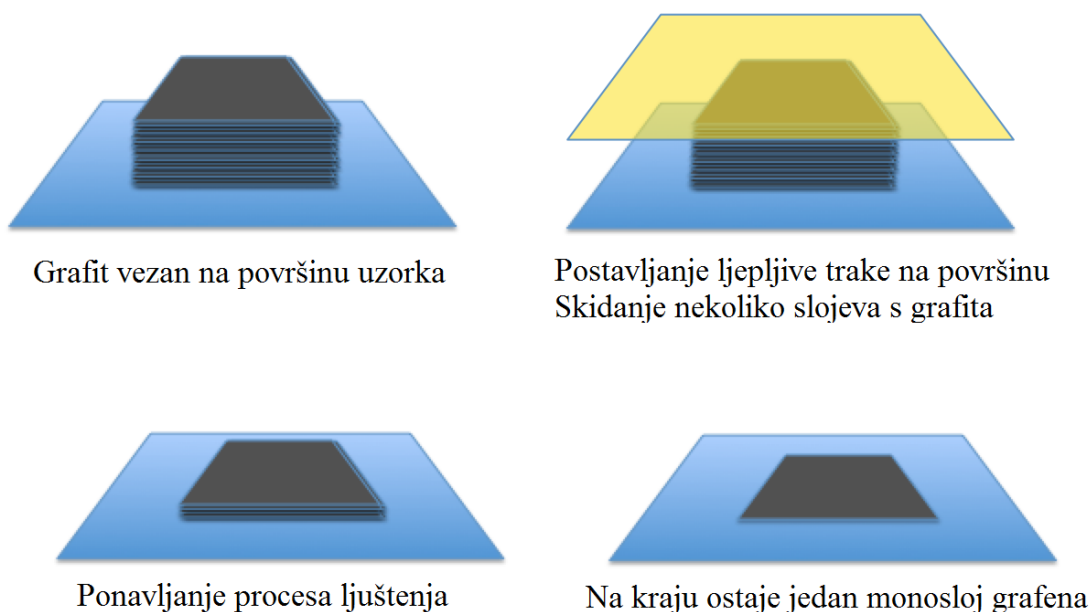
Slika 2. Wallaceov originalni nacrt 2D strukture grafena [5]

Na slici 2. jasno se može vidjeti da je fizičar Wallace izgled strukture grafena zamislio kao heksagonski raspored atoma ugljika. Smatrao je da bi se nanošenjem više slojeva grafena jedan na drugi mogla dobiti struktura grafita. Pola stoljeća kasnije njegova teorija o nastanku grafena pokazala se točnom.

Dolaskom u 21. stoljeće, točnije 2004. godine, fizičari Andre Geim i Konstantin Novoselov proučavali su čestice grafita na način da su ljepljivu traku naljepljivali na komad grafita, te odljepljivanjem dobivali čestice grafita na ljepljivoj traci. Nakon toga, ljepljivu traku s česticama grafita su spajali i odljepljivali u nekoliko ponavljanja. S povećanjem broja spajanja i odljepljivanja čestice grafita postajale su sve tanje. Taj pokus rezultirao je dobivanjem čestica grafita debljine jednog atoma. Kako se materijali ne mogu stanjiti na debljinu manju od jednog atoma, materijal koji su dobili poprimio je 2D oblik, te je tim pokusom potvrđena Wallaceova teorija, odnosno dobili su Wallaceov grafen.

Njihovo otkriće dovelo je do novih istraživanja. Od tada, fizičari su počeli istraživati kako bi se zakoni fizike mogli mijenjati kada bi se elektroni „prisilili“ na smještaj u 2D prostoru umjesto u 3D. [5].

### Izrada grafena mehaničkom eksfolijacijom iz grafita

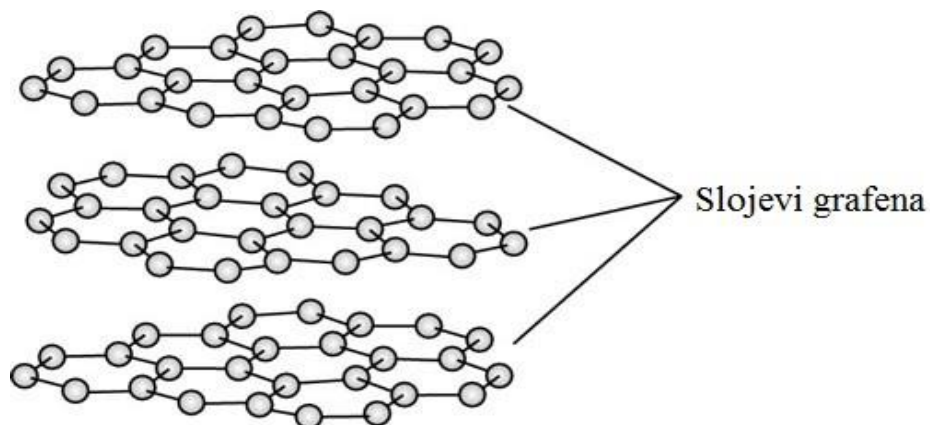


Slika 3. Postupak dobivanja grafena iz grafita pomoću ljepljive trake [6]

Nakon otkrića grafena Geim i Novoselov su osmislili način prijenosa takvog nanomaterijala na površinu substance, točnije na silicijeve filmove. U 2010. godini otkriće grafena i njegovo daljnje istraživanje donijelo im je Nobelovu nagradu. Znanstvenici diljem svijeta počeli su istraživati tehniku nanošenja, rasta i razvoja grafena i njegovu primjenu na sve više različitih materijala. Danas je tehnologija rasta grafena još u razvoju jer je proizvodnja grafena veoma kompliciran proces [7].

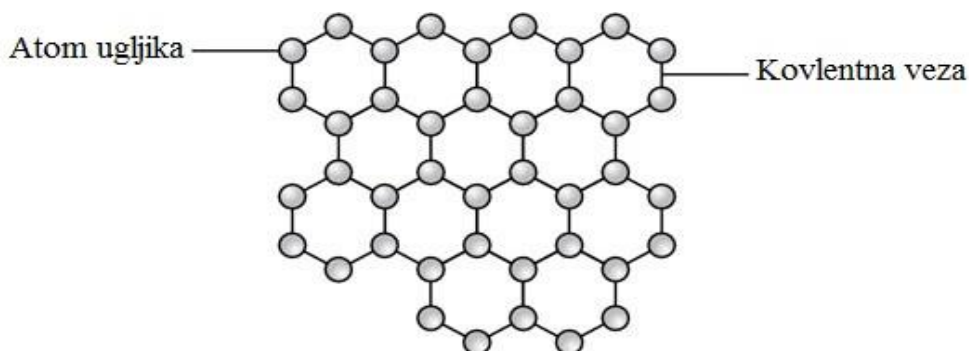
## 2.2. Struktura grafena

Prije nego su znanstvenici uspjeli razdvojiti slojeve grafena postojao je materijal grafit. Između slojeva grafena u grafitu nalazi se prazan prostor povezan van der Waalsovima silama (slika 4.). Van der Waalsove ili međumolekulske sile su sile koje uzrokuju uzajamna privlačno-odbojna djelovanja kemijski vezanih atoma. Rezultat takvog djelovanja je uspostavljanje minimalne količine potencijalne energije na van der Waalsovom razmaku molekula [8].



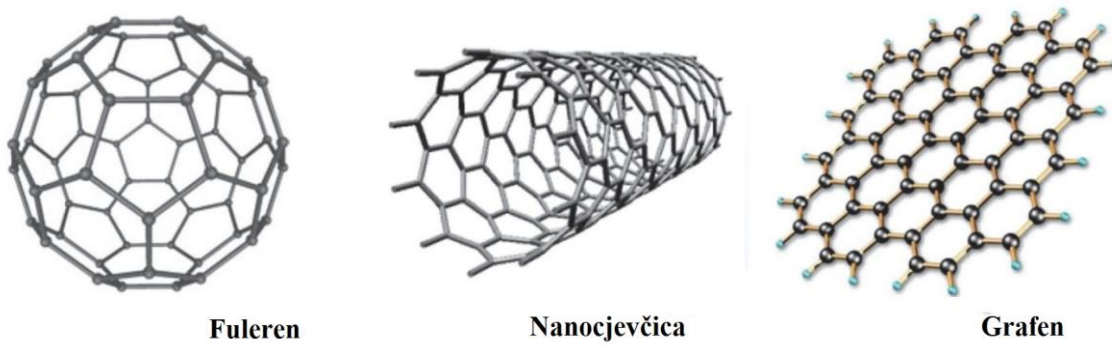
Slika 4. Slojevi grafena povezani u grafit [9]

Slojevi grafena sastoje se od atoma ugljika povezanih u heksagonalne oblike, gdje je svaki atom ugljika povezan kovalentnim vezama sa sljedeća 3 atoma ugljika (slika 5.). Svaki sloj grafena ima debljinu jednog atoma, dok se isti taj sloj smatra jednom molekulom. Grafit se može pojaviti i u obliku nanocjevčica s istom heksagonalnom strukturom (grafen je ravan, dok su nanocjevčice cilindrične) [9].



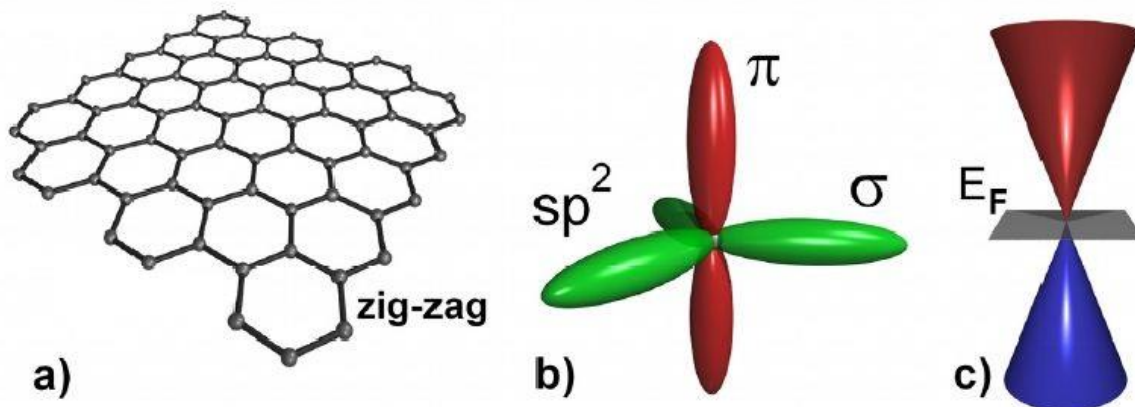
Slika 5. Prikaz strukture grafena [9]

Kovalentna veza između atoma ugljika je veoma jaka što uzrokuje visoku vlačnu čvrstoću grafena. Vlačna čvrstoća predstavlja omjer maksimalne sile pri vlačnom naprezanju i njegove ploštine. Za razliku od fulerena i nanocjevčica (slika 6.), grafen nema unutrašnjost jer je ravan.



Slika 6. Strukturni izgled fulerena, nanocjevčica i grafena [10]

Kod fulerena i nanocjevčica svaki atom je na površini, pa se može povezivati samo s molekulama koje ih okružuju. Kod grafena, iako je svaki atom na površini, zbog ravne strukture, svaki atom može se vezati i s gornje i donje strane (slika 7.)



Slika 7. a) struktura grafena b) meduatomske veze c) Diracove točke[11]

Na slici 7. c) jasno se može vidjeti kako ravna površina grafena omogućuje grafenu vezanje s obje strane sloja. Zbog takve 2D strukture znanstvenici su uspjeli primijeniti grafen u kombinaciji s mnogo različitih vrsta materijala čime su dobili bolja svojstva. Također, zbog povezanosti atoma ugljika s ostala tri atoma (iako imaju mogućnost vezanja s četvrtim) koja im omogućuje visoku vlačnu čvrstoću i velik omjer površine i volumena, grafen ima korisnu primjenu kod kompozitnih materijala [11].

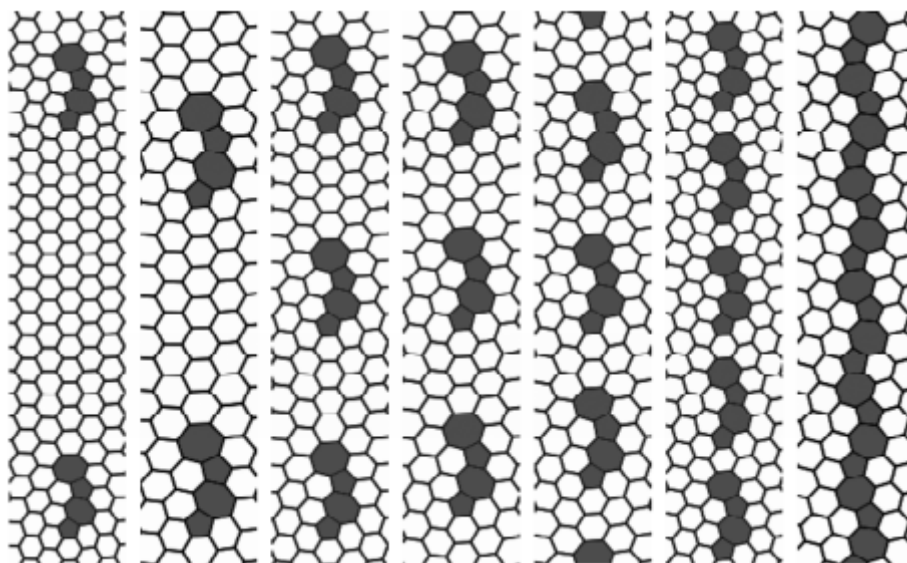
## 2.3. Svojstva grafena

Otkriće grafena i njegova daljnja istraživanja smjestili su grafen u skupinu jednog od najpotencijalnijih materijala novog razdoblja. Zbog njegovih superiornih svojstava znanstvenici stavljaju veliki naglasak na njegova daljnja istraživanja i primjenu u različitim područjima industrija poput: elektronike, optike, senzora i biouređaja. Neka od superiornih svojstava su: mehanička, električna, optička i dr. Može se reći da se radi o materijalu koji u daljoj, a vjerojatno i bližoj budućnosti puno obećava [12, 13].

### 2.3.1. Mehanička svojstva grafena

Zbog iznimno malih dimenzija grafena, mehanička svojstva takvog materijala najčešće se ispituju u kombinaciji s drugim materijalima. Grafen se različitim postupcima može nanositi na materijale poput silicijevog karbida, bakra, nikla. U nekim slučajevima uzorci na bazi grafena mogu biti i kao „samostojeći“, odnosno bez supstrata, gdje „samostojeći“ grafen predstavlja izolaciju lista (sloja) grafena od svog okoliša. Mehanička svojstva grafena kontrolirana su putem karakteristika njegovih netaknutih kristalnih rešetki i strukturnih deformacija poput dislokacija i granica zrna. Npr. međuatomski odnosi u idealnoj kristalnoj rešetki bez defekata, kao i geometrija same rešetke uzrokuju dobra elastična svojstva krutine, gdje su njegova čvrstoća i granica razvlačenja uvjetovane promjenom deformacija. Krutine na makroskali imaju mogućnost pogoršanja mehaničkih svojstava (npr. čvrstoća) zbog djelovanja mehaničkih opterećenja koja mogu uzrokovati deformacije u materijalu. Strukturne deformacije su uvijek prisutne kod materijala na makrolojstivici (veće dimenzije) i zbog toga djelovanje deformacija na mehanička svojstva takvih krutina su neizbježna. S druge strane, kod nanomaterijala poput grafena, deformacije se mogu izbjeći u početnom, nedeformiranom stanju zbog iznimno malih dimenzija grafena (nanoskala). Zbog toga, nanomaterijali mogu postići superiornu čvrstoću, približnu onoj čvrstoći najidealnijih materijala. U ovom slučaju radi se o slojevima (listovima, membranama) grafena koji se mogu proizvesti u stanju bez deformacija.

Prisutnost deformacija u grafenu može drastično utjecati na plastičnu deformaciju i lom. Uobičajene deformacije kod grafena su slobodna mjesta, Stone-Walesovi defekti, dislokacije i granice zrna (slika 8.). Dislokacije i granice zrna u grafenu imaju najveći utjecaj na mehanička svojstva. Najčešće dislokacije služe kao nositelji plastičnog tečenja kod grafena, dok granice zrna smanjuju njegove karakteristične čvrstoće [14].



Slika 8. Različiti primjeri dislociranih struktura granica zrna kod grafena [14]

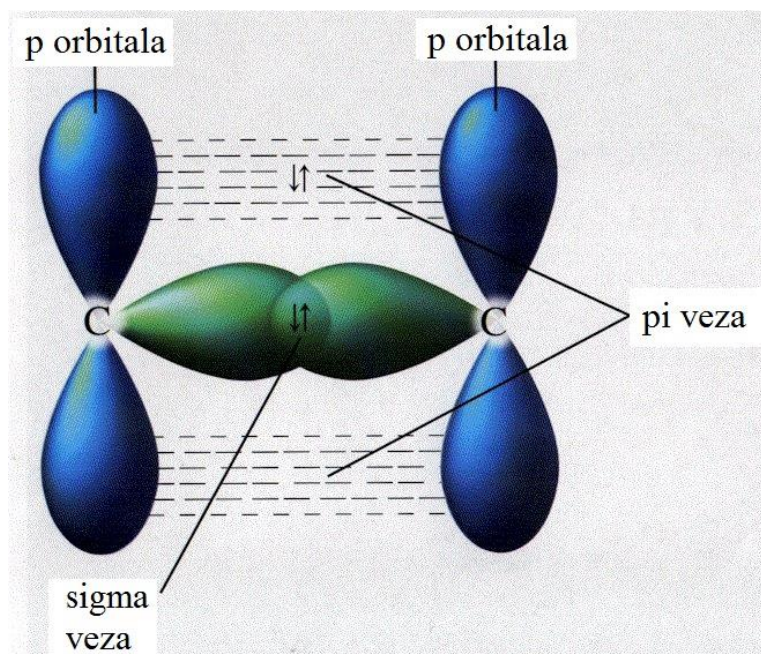
Zbog svoje nanostrukture i rasporeda atoma grafen je materijal koji posjeduje iznimnu čvrstoću. Smatra se najčvršćim materijalom na svijetu (veća čvrstoća od dijamanta). Različiti eksperimenti potvrdili su da se vlačna čvrstoća grafena kreće oko 130 GPa. Konstrukcijski čelici imaju oko 400 MPa, Aramidna vlakna (Kevlar) imaju oko 375 MPa, što čini grafen daleko superiornijim materijalom. U obzir se mora uzeti i njegova mala masa koja iznosi oko 0,77 miligrama po metru kubnom (za usporedbu: 1 m<sup>3</sup> papira je negdje 1000 puta teži od grafena). U teoriji se smatra da bi jedan jedini list grafena (debljine 1 atoma), dimenzija nogometnog igrališta, imao masu manju od 1 grama [15].

Ono što grafen čini posebnim su i njegova elastična svojstva. U 2007. godini provedena su istraživanja putem AFM-a (Atomic Force Microscope) na silicijevom dioksidu prevučeni grafenom. Rezultati ispitivanja pokazali su da Youngov modul elastičnosti za grafen iznose oko 0,5 TPa, pri debljini između 2-8 nm. U obzir se mora uzeti da su ove superiorne vrijednosti bazirane na teorijskim planiranjima gdje se pokušao proizvesti grafen bez nedostataka u trenutno jako skupim i veoma preciznim uvjetima. Iako je ovakve rezultate veoma teško dobiti, na većim komadima gotovo nemoguće, tehnologije proizvodnje grafena brzo napreduju, uz smanjenje troškova i kompleksnosti izrade [15].



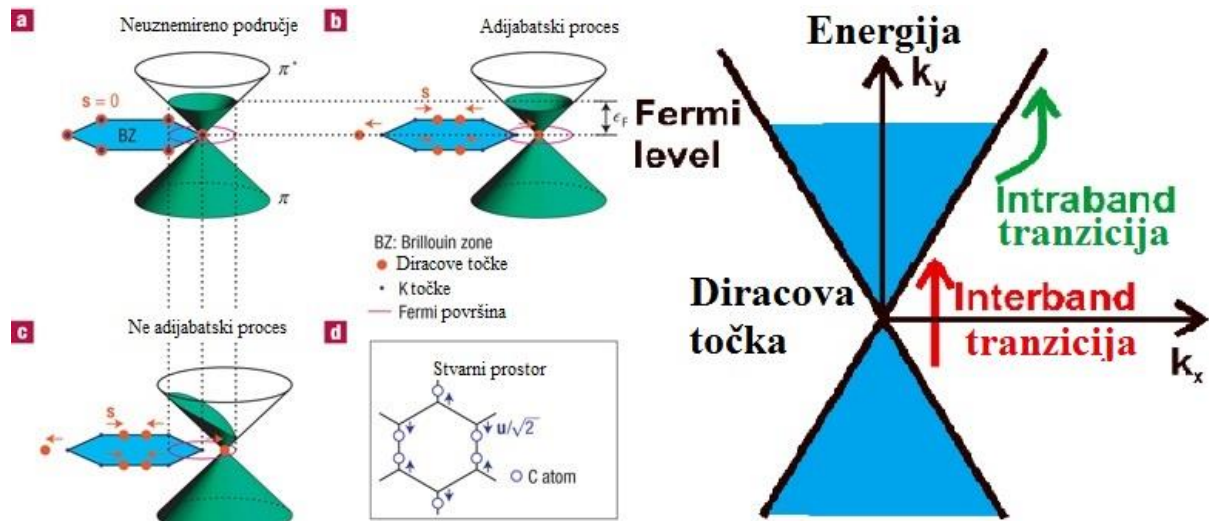
### 2.3.2. Električna svojstva grafena

Jedno od najkorisnijih svojstava grafena je njegova izvrsna električna konduktivnost. Atomi ugljika imaju ukupno šest elektrona: 2 u unutrašnjoj ljusci i 4 u vanjskoj ljusci. Četiri vanjska elektrona u individualnom atomu ugljika imaju mogućnost kemijskog vezanja, ali kod grafena, svaki atom ugljika je povezan s ostala tri atoma ugljika u 2D prostoru. Zbog toga, jedan elektron ostaje slobodan za električnu vodljivost u trećoj dimenziji. Takvi visoko mobilni elektroni nazivaju se pi ( $\pi$ ) elektroni i locirani su iznad i ispod sloja grafena (slika 9.). Pi orbitale se preklapaju i pospješuju vezanje atoma ugljika s drugim atomima u grafenu. Vezanje i antivezanje takvih pi-orbitala određuju električna svojstva grafena (valencija i vodljivi pojasevi) [15].



Slika 9. Veze između atoma ugljika i pi veze [16]

Znanstvena istraživanja su u posljednjih 50 godina dokazala da na Diracovoj točki u grafenu, elektronima i rupama postoji nula efektivne mase. Do toga dolazi jer je relacija kretanja energije linearna za niske razine energije pokraj šest zasebnih kuteva Brillouinovog područja. Takve rupe i elektroni nazivaju se Diracovi fermioni, dok su 6 kuteva Brillouinovog područja poznata kao Diracove točke (slika 10.). Kako je gustoća stanja u Diracovim točkama jednaka nuli, električna konduktivnost je zapravo veoma niska. Ipak, Fermijeva razina može se promijeniti doziranjem (elektronima ili rupama) kako bi se dobio materijal s potencijalno boljom vodljivošću nego, npr. bakar na sobnoj temperaturi.



Slika 10. Prikaz Diracovih točaka i Brillouinove zone [17]

Testovi su pokazali da je mobilnost elektrona velika, s dosadašnjim rezultatima od približno  $15000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  i potencijalnim teorijskim limitom od  $200000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  (limitiranom zbog raspršivanja akustičnih fotona grafena). Zbog nedostatka mase grafena smatra se da se elektroni grafena ponašaju veoma slično fotonima prilikom njihovog kretanja. Takvi nositelji naboja imaju mogućnost kretanja na mikrometerske udaljenosti bez raspršivanja. Ipak, mobilnost elektrona ovisi o kvaliteti grafena i supstrata na koji je nanešen. Korištenjem silicijevog dioksida kao supstrata mobilnost je limitirana na  $40000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  [15].

Bez obzira na trenutna saznanja i rezultate istraživanja o grafenu smatra se da su dosadašnji rezultati istraživanja grafena samo maleni dio onoga što se još treba otkriti.

### 2.3.3. Optička svojstva grafena

Rana istraživanja grafena pokazala su kako se radi o materijalu primjenjivom u području elektronike. Razlog tome je što primjena silicijevog dioksida kod izrade tranzistora i čipova teško može pratiti napredak koji uključuje primjenu Mooreovog zakona. Mooreov zakon opisuje povećanje broja tranzistora na čipu kroz vremenski period. Zbog nemogućnosti konstantnog smanjenja dimenzija silicijevog dioksida broj tranzistora na čipovima u nemogućnosti je beskonačnog povećanja. Problem današnje tehnologije je prevelik gubitak energije i smanjena mogućnost procesa izrade kojima bi se povećao broj tranzistora na čipovima. Računalna tehnologija je u stalnom razvoju, a s time dolazi i potreba za jačim procesorima, pa su

znanstvenici odlučili pronaći materijale koji bi mogli zamjeniti silicijev dioksid, a s time nastaviti praćenje Mooreovog zakona [18, 19]

Otkriće grafena predstavlja novu alternativu silicijevom dioksidu pri izradi tranzistora i čipova u području fotonike i optoelektronike. Grafenova visoka pokretljivost elektrona omogućuje veoma brzu ekstrakciju fotografskih nositelja što omogućuje visokopropusne operacije. Grafen također ima širok raspon spektra: od ultraljubičastog do infracrvenog. Njegova potencijalna primjena nalazi se kod izrade: lasera, fotodetektora, optičkih prekidača i sl. [20]

Također, grafen ima sposobnost visoke adsorpcije svjetla (oko 2,3 % svjetla) što je veoma korisna sposobnost s obzirom da se radi o materijalu debljine jednog atoma. Razlog tome su njegova prethodno navedena električna svojstva – elektroni se ponašaju kao nositelji naboja s jako velikom mobilnošću. Dodavanjem dodatnog sloja grafena adsorpcija svjetla se povećava za istu vrijednost, točnije dodatnih 2,3 %.

Zbog odličnih električnih svojstava grafena može se reći da će daljnji razvoj i istraživanje grafena za optičke i optoelektrične primjene rezultirati izumima koji će imati značajan rezultat i napredak u industriji.

## 2.4. Primjena grafena

Otkriće grafena predstavilo je eksploziju u tehnološkom razvoju, razvoju koji bi mogao otvoriti nova tržišta, te relativno moguće zamjeniti postojeće tehnologije i materijale. Može se primijeniti na dva načina: kao poboljšanje već postojećim materijalima i kao poboljšanje već postojećim transformacijskim kapacitetima. Zbog svoje visoke čvrstoće (200 puta čvršći od čelika) i istežljivosti, te relativno male mase naći će primjenu u mnogim industrijama. Uz to je toplinski i električni konduktivan, te proziran. Takva superiorna svojstva omogućuju mu mnoge primjene koje tek trebaju biti istražene i primjenjene. Trenutno naglasak se stavlja na sljedeća područja istraživanja: energija, kompoziti i prevlake, biomedicina, senzori, elektronika, fotodetektor, membrane i dr. [21]

### 2.4.1. Energija

Materijali na bazi grafena imaju svijetlu budućnost u područjima vezanim uz energiju. Neki od primjera toga su: poboljšanje energetske kapaciteta i brzine punjenja kod baterija, superiorni kapacitet u pohrani energije, jeftinije, efektivnije, lakše i fleksibilnije solarne ćelije, te poboljšanje katalizatora.

Grafen bi mogao drastično povećati životni vijek tradicionalnih Li-Ion baterija, što bi značilo da bi se uređaji mogli brže puniti, uz manji utrošak snage, što bi značilo dulje trajanje baterije prilikom upotrebe. Baterije bi mogle biti lagane i fleksibilne da bi se mogle spojiti na komad odjeće ili postaviti na tijelo čovjeka. Npr. za vojnike, koji nose teške baterije, ovakvo otkriće značilo bi nošenje manje mase, što znači i manji utrošak energije. Uz to zbog svoje dobre toplinske vodljivosti, tjelesna temperatura ili djelovanje sunčeve energije omogućilo bi ponovno punjenje takve baterije. Time bi vojnici mogli ostati na terenu duže uz manja naprezanja [22].

Superkondenzatori na bazi grafena omogućili bi pohranu masovnih količina snage uz istovremeno korištenje veoma manjih količina u usporedbi s konvencionalnim uređajima. Zbog male mase grafena izrada takvih superkondenzatora značilo bi i manju masu automobila ili aviona u kojima se nalaze (ušteda goriva). Također slični uređaji mogli bi se koristiti za pohranu sunčeve energije i energije vjetra [22].

### 2.4.2. Senzori

Grafen je idealan materijal za izradu senzora. Svaki atom u grafenu je izložen okolini omogućujući mu osjet vanjskih promjena. Proizvodnjom kemijskih senzora pokušavaju se otkriti štetne molekule potencijalno štetnih supstanci. Izradom takvih mikrosenzora postoji mogućnost otkrivanja individualnih štetnih tvari na molekularnoj razini. Uz kemijske senzore grafen je pogodan i za izradu bioloških senzora [22].

Znanstvenici su dokazali da karakteristične 2D strukture grafenovog oksida, kombinirane sa permeabilnošću molekula vode, omogućuju senzorskim uređajima rad pri većim brzinama. Također otkriveno je da kemijske pare mijenjaju zvučni spektar tranzistora izrađenih na bazi grafena, omogućujući im selektivno otkrivanje plinova za različite vrste plinova uz pomoć samo jednog uređaja.

Grafenov oksid može se koristiti kako bi se izradila „pametna“ ambalaža za prehrambene proizvode. Time bi se drastično smanjio otpad i omogućilo rano otkrivanje pokvarenih ili štetnih tvari koje uzrokuju bolesti i trovanja. Dodatno, pakiranja s prevlakom od grafena imaju mogućnost otkriti atmosferske promjene u pakiranju nastale propadanjem hrane [21].

Propadanje usjeva velik je problem u agrokulturi. Senzori na bazi grafena mogli bi pomoći u kontroliranju vitalnih usjeva. Pojava štetnih plinova u usjevima lako bi se mogla kontrolirati te bi farmeri imali priliku spriječiti propadanje. Zbog izrazite senzibilnosti takvi senzori omogućili bi otkrivanje idealnih područja za rast prikladnih vrsta usjeva baziranih na atmosferskim uvjetima u kojima sazrijevaju.

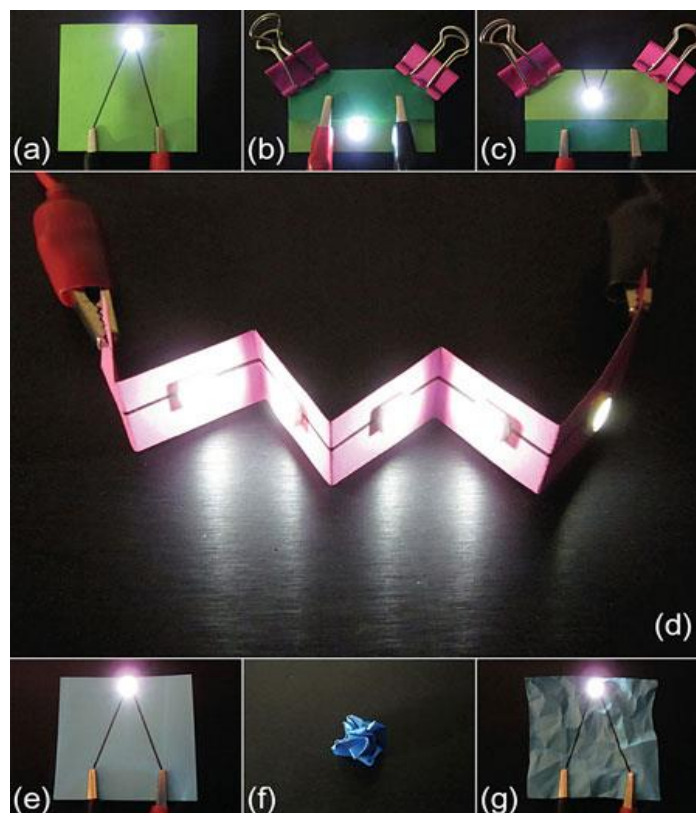
Pjene na bazi grafena relativno su novo područje istraživanja. Radi se o trodimenzionalnim strukturama s više slojeva grafena koji imaju svojstvo visoke konduktivnosti. Takve strukture su obećavajući senzori plinova koji bi mogli otkrivati plinove iz eksploziva i kemijska sredstva za ratovanje. To uključuje i izradu biosenzora koji bi mogli uočiti pojedine bolesti [21].

### 2.4.3. Elektronika

Grafen posjeduje jedinstvenu kombinaciju svojstava koje su prikladne za izradu nove generacije elektronskih dijelova i uređaja. Visoka fleksibilnost, električna vodljivost i kemijska stabilnost svojstva su na temelju kojih će se izraditi materijali naprednih elektronika.

Uobičajeno su elektronički uređaji i proizvodi kruti, odnosno nisu podložni savijanju. Znanstvenici su uspjeli razviti savitljivu elektroniku bez prekida protoka struje. Kao supstrat

koristi se papir, dok se kao konduktor koristi strujni krug na bazi grafena. Nakon savijanja, takav komad ostaje čitav, a strujni krug neprekidan. Na slici 11. prikazan je primjer savitljive elektronike[22].



Slika 11. Savitljivi strujni krug na bazi grafena s papirom kao podlogom [12]

Uz mogućnost izrade savitljivih elektronskih dijelova, postoji mogućnost izrade i istežljivih elektronskih dijelova. Primjer toga su savitljive i istežljive solarne ćelije i umjetna koža, gdje se kao podloga koristi polimerni supstrat na koji je nanešen sloj grafena. Takav postupak postigao bi se CVD (kemijsko taloženje u parnoj fazi) postupkom. Rezultat bi bio kompozit koji se može savijati, uvijati, istežati bez pogoršanja mehaničkih i električnih svojstava [22].

Primjena grafena koja najviše obećava je u proizvodnji tranzistora i matičnih ploča, detektora i regulatora topline. Prethodno navedeni tranzistori na bazi grafena potencijalni su nasljednici tranzistora na bazi silicijevog dioksida koji su još uvijek u upotrebi. Zbog činjenice da elektroni putuju brže kroz grafen nego kroz silicijev dioksid, materijal ima predispoziciju dostići frekvenciju na razini THz (teraheerz). Unatoč tome, grafen je polumetal i nedostatak mu je pojasni razmak da bi radio kao tranzistor. To je jedan od razloga daljnjeg istraživanja grafena kao materijala u elektronici i elektrotehnici.



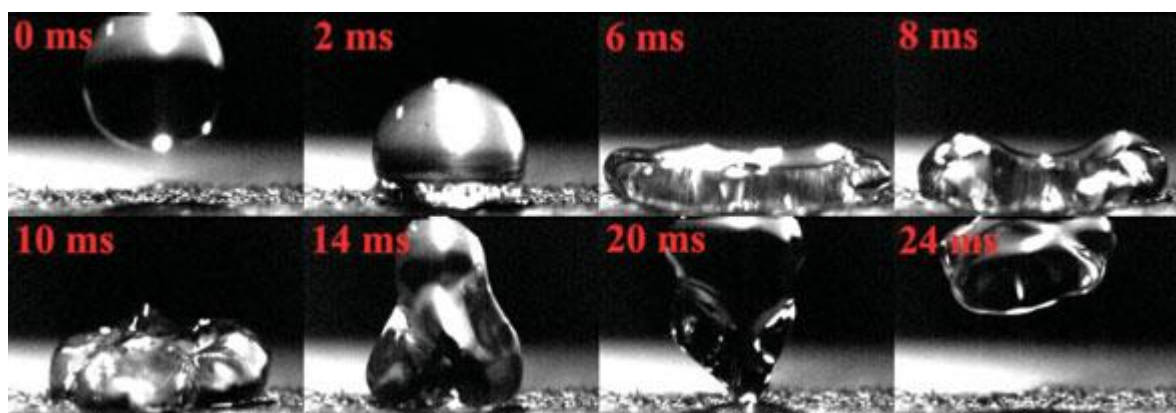
Razvoj nosive tehnologije sve je bliže realizaciji. Grafen je jedan od razloga zašto je čovjek korak bliže tom postignuću. Kombinacija svojstava savitljivosti i električne vodljivosti omogućuje izradu uređaja koje bi čovjek mogao nositi na odjeći ili nekome dijelu tijela (slika 12.). Primjer toga je mobitel ili tablet koji bi se mogao savijati bez pojave loma. Trenutno se za izradu touch-screenova koriste oksidi na bazi indij-kositra, ali veliki nedostatak toga je krhkost [21].



Slika 12. Savitljivi ekran na bazi grafena [23]

#### 2.4.4. Prevlake i kompoziti

Prevlačenje objekata prevlakama na bazi grafena mogu imati različite primjene. Primjer toga je relativno nova hidrofobna prevlaka. Takva prevlaka pokazuje dobra hidrofobna svojstva u statičkim i dinamičkim uvjetima kreirajući strukturu koja odbija upijanje vode (slika 13.)



Slika 13. Odbijanje kapljice vode od hidrofobne prevlake na Teflonu [12]

Prevlake od grafena smatraju se najtanjim postojećim prevlakama za zaštitu metalnih materijala od korozije. Dokazano je da prevlačenje bakra ili nikla ili kombinacija s nekim drugim materijalom u obliku prevlake omogućuje potpunu zaštitu od korozije. Dodavanjem grafena u boje za premazivanje brodova i auta također se može spriječiti nastajanje korozije.

Prevlačenjem sondi kod AFM-a (Atomic Force Microscope) omogućuju se bolje performanse AFM-a [22].

Kompoziti na bazi grafena imaju veliku ulogu u građevini, prijevozu i svemirskoj tehnici. Sportska oprema također je preuzela kompozite na bazi grafena. Tvrtka „Head“ izradila je reket za tenis na bazi kompozita i grafena. Od ostale opreme ovakva metoda može se primjeniti na skije, bicikle i buduće trkaće formule.

Dijelovi zrakoplova izrađeni od kompozita na bazi grafena mogli bi uvelike smanjiti težinu, opasnosti od udara gromova, te povećati učinkovitost i uštedu goriva, a s time i produljiti vrijeme leta bez ponovnog punjenja goriva [21].

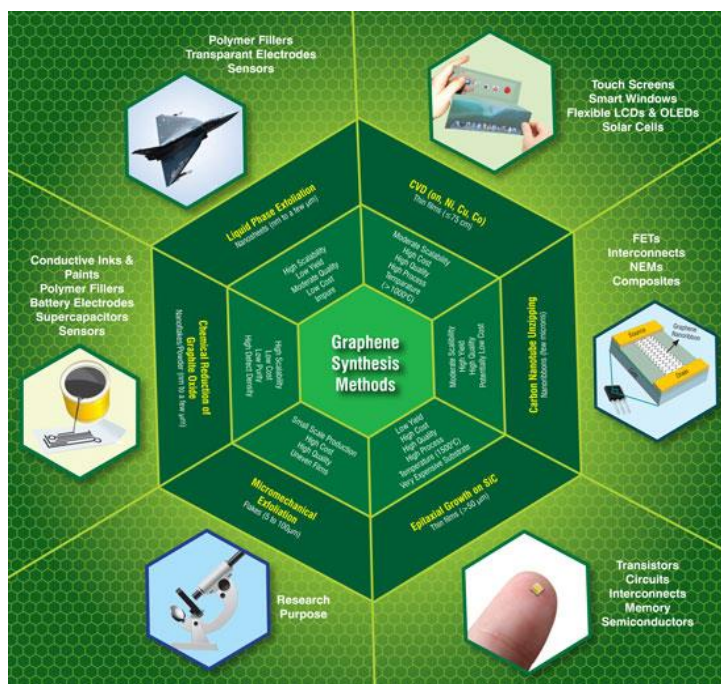
Sve ove upotrebe samo su minijturni dio onoga što znanstvenici istražuju. Upotreba grafena može se naći na svakom koraku, u gotovo svakoj industriji. S daljnjim istraživanjima i razvojem neupitno je hoće li grafen i materijali u kombinaciji s grafenom zamjeniti konvencionalne materijale za bolju, učinkovitiju, sigurniju i ekonomičniju upotrebu.



### 3. Postupci nanošenja i rasta grafena

Postupci nanošenja grafena ključni su u formiranju nanostrukture na materijalima za primjerene upotrebe. Različite vrste proizvoda zahtijevaju različite postupke nanošenja i rasta grafena. Tranzistori, elektronički dijelovi, senzori, kompoziti, prevlake, baterije, boje, polimerna punila samo su neki od proizvoda kojima bi otkriće i primjena grafena mogla drastično poboljšati svojstva i doprinijeti velikom napretku u modernoj tehnologiji. Svaki postupak nanošenja grafena zahtjeva prikladne materijale supstrata za nanošenje. Raznolikost materijala zahtjeva i raznolikost postupaka za obradu. Kompatibilnost materijala s grafenom bitna je ukoliko se žele dobiti željena svojstva na postavljene zahtjeve. Danas postoji 6 najvažnijih postupaka nanošenja/rasta grafena:

- Mehanička eksfolijacija (raslojavanje, skidanje slojeva/lista grafena)
- Toplinska obrada CVD (kemijsko taloženje u parnoj fazi, na Ni,Co,Cu)
- Eksfolijacija u tekućoj fazi
- Epitaksijalni rast na SiC
- Kemijska redukcija grafitovog oksida
- GNR – nanovrpce na bazi grafena

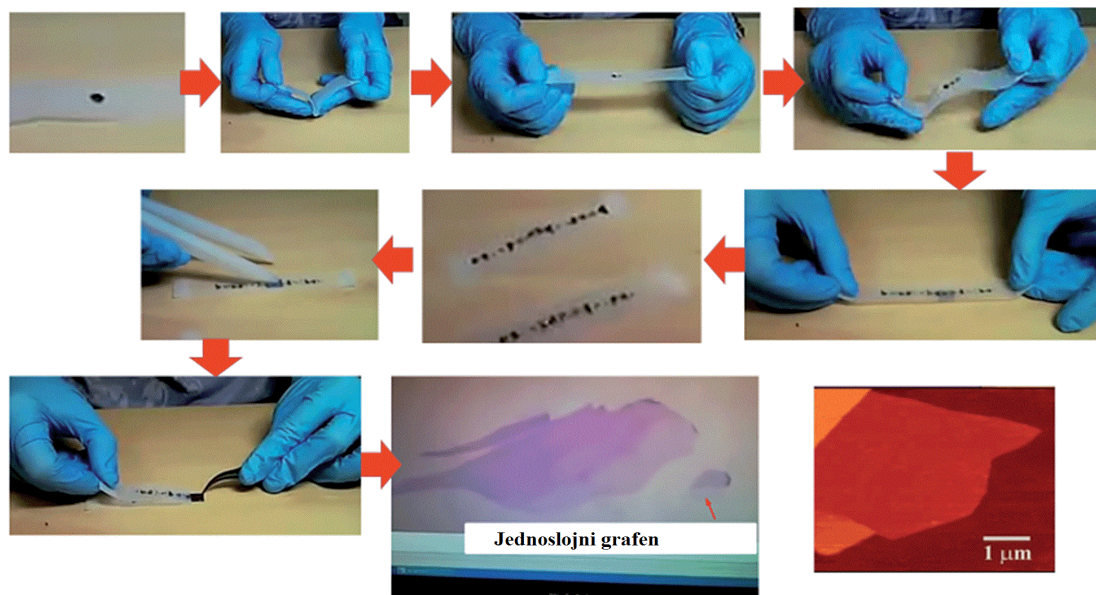


Slika 14. Postupci nanošenja grafena [12]

### 3.1. Mehanička eksfolijacija

Metoda mehaničke eksfolijacije prvi je postupak nanošenja grafena na materijal. Prethodno spomenuti znanstvenici Geim i Novoselov (znanstvenici koji su otkrili grafen) koristili su upravo ovu metodu kako bi dobili čestice grafena debljine jednog atoma iz grafita.

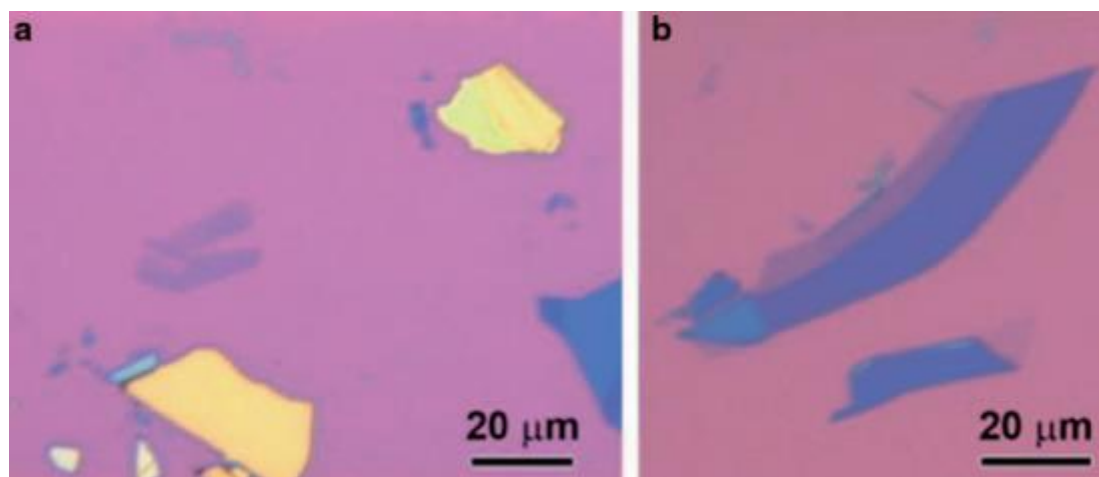
Mehanička eksfolijacija ili cijepanje je metoda izolacije grafena na način da se grafen ljušti s grafita korištenjem samoljepljive trake. Postupak se provodi na način da se rubovi trake, nakon oljuštenog sloja grafita, dovoljno puta zalijepe i odlijepe sve dok se čestice grafita ne stanje u čestice debljine jednog atoma. Realizacija ovog procesa leži u slabim van der Waalsovima silama grafita između slojeva čija aktivacijska energija iznosi  $\sim 2$  eV/nm. Zbog slabih van der Waalsovih sila primjena samoljepljive trake moguća je za odvajanje slojeva grafita u tanki sloj grafena. Čestice grafena se nakon cijepanja mogu primijeniti na očišćeni supstrat nježnim pritiskom na vrpču. Prije prijenosa na supstrat, čestice grafena na vrpči potrebno je identificirati putem optičkog mikroskopa kako bi se izdvojile čestice grafena od višeslojnih dijelova. Proces uključuje ručnu identifikaciju čestica grafena od velikog broja višeslojnih dijelova/pahulja grafita. Nakon identifikacije s optičkim mikroskopom, slijedi provjera debljine čestica putem AFM-a ili Ramanove spektroskopije [24].



Slika 15. Ručni postupak mehaničke eksfolijacije grafena [25]

Izbor supstrata ima veoma važnu ulogu u nastavku procesa. Kako bi se grafen mogao proučavati na supstratu, potrebno je da supstrat i sloj grafena budu vizualno kontrastni pod svjetlosnim mikroskopom. Veći kontrast između grafena i materijala daje detaljniju i čistiju sliku

grafena. Brojnim istraživanjima došlo se do zaključka da je najbolji supstrat za ovu metodu  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Uz kontrast, važnu ulogu igra i debljina sloja silicijevog oksida na siliciju. Optimalna debljina sloja oksida treba iznositi između 90 i 300 nm. Sljedeća slika primjer je istraživanja nanošenja grafena na  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  supstrat i prikazuje kako se boje mijenjaju promjenom debljine sloja grafena (slika 16.).



Slika 16. a) žuta boja predstavlja deblji sloj grafita b) tamna nijansa ljubičaste – deblji sloj grafena, svijetla nijansa ljubičaste – jednoslojni grafen [24]

U obzir se mora uzeti da je ova metoda pogodna samo za istraživačke svrhe. Nemože se primijeniti u masovnoj proizvodnji zbog nemogućnosti dobivanja većih količina grafena. Iako je kompleksnost ove metode relativno mala, mogućnost dobivanja kvalitetnog grafena bez deformacija je velika. Potencijal grafena kao materijala za komercijalnu upotrebu je nevjerovatno velik s obzirom na njegova svojstva i bez obzira na nemogućnost primjene u masovnoj proizvodnji ova metoda može poslužiti za otkrivanje novih svojstava i ponašanja grafena.

### 3.2. CVD postupak nanošenja grafena

Trenutno najpoznatiji proces nanošenja grafena je CVD proces. Kemijsko taloženje u parnoj fazi je proces kojim se može nanijeti visokokvalitetan sloj grafena. Ovakav proces zahtjeva posebnu i skupu opremu, ali i stručno osposobljene radnike koji će znati podesiti parametre. Parametri igraju veoma važnu ulogu u dobivanju visokokvalitetnog grafena. Najvažniji parametri su: količina plinova i plinske atmosfere, tlakovi, temperature i vrijeme trajanja procesa [26].

CVD je proces koji omogućuje nanošenje plinskih reaktanata na supstrate. Radi na način da se miješaju molekule plina u reakcijskoj komori koja je u početnom stanju podešena na sobnu temperaturu. Kada smjesa plinova dođe u kontakt s površinom supstrata u reakcijskoj komori, koja se u međuvremenu zagrijava, dolazi do reakcija koje stvaraju tanki film na površini. Ostatak plinova koji se ne vežu sa supstratom izlaze iz komore putem vakuumske pumpe. U ovom koraku procesa važno je dobro podesiti temperaturu supstrata jer on određuje tip reakcije koja će se dogoditi. Prilikom CVD procesa supstrat je prevučen u veoma malim količinama, pri niskim brzinama. Najčešće se izražava u mikronima debljine po satu.

Prednost korištenja CVD-a pri nanošenju materijala na supstrat je visoka kvaliteta izlaznog materijala. Također, CVD postupkom mogu se dobiti nepropusne, visokočiste, finozrnate prevlake uz veoma visoku tvrdoću, što daje prednost ovom postupku nad ostalim postupcima prevlačenja. Najčešće se primjenjuje u industriji poluvodiča i optoelektronici zbog veoma niskog omjera cijene i visoke čistoće dobivenih filmova.

Nedostaci primjene CVD postupka pri prevlačenju materijala su produkti plinova koji su veoma toksični. Plinovi prekursora prilikom CVD postupka moraju biti jako nestabilni kako bi mogli reagirati s površinom supstrata. Nestabilnost plinova mora se kontrolirati i održati na točno određenoj razini kako bi plinovi mogli doći do reakcijske komore. Nastali otrovni plinovi odvođeni se iz komore vakuuskom pumpom kako bi se primjerenim postupkom mogli odlagati [26].

CVD postupak nanošenja grafena na supstrat izvodi se u dva koraka: piroliza prekursora za stvaranje ugljika na materijalu i formiranje strukture grafena disociranjem atoma ugljika. U prvom koraku mora se provesti piroliza na površini supstrata kako bi se spriječila precipitacija ugljika (i pojava čađe) pri djelovanju plinova. Za ovaj korak potrebne su ekstremne razine temperatura za pirolitičku dekompoziciju prekursora što može uzrokovati taljenje supstrata. Zbog toga se dodaju metalni katalizatori kako bi se snizila radna temperatura.

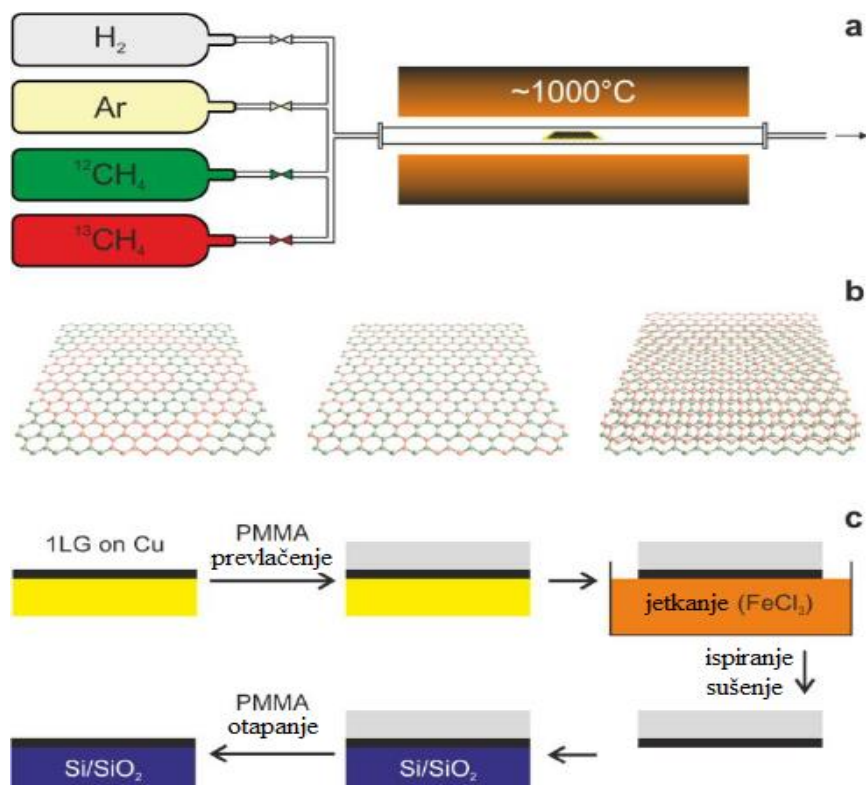
U drugoj fazi disocirani atomi ugljika pretvaraju se u strukturu ugljika. Ova faza također zahtjeva visoke temperature – preko 2500 °C bez katalizatora. Katalizatori imaju ključnu ulogu u ovoj fazi kako bi smanjili temperaturu na približno 1000 °C. Dodavanje katalizatora znači dodavanje više sastojaka u reakcijsku komoru, što može utjecati na reakcije između atoma ugljika i površine supstrata. Zbog toga je važno da se CVD proces izvodi u maksimalno kontroliranim uvjetima, pri svakom koraku. Dobrom kontrolom i pravilnim podešavanjem parametara dobiti će se visokokvalitetni grafen [26].

Jedan od većih problema je mogućnost separacije/eksfolijacije grafena od supstrata. Osnovni razlog tome su nedovoljno istraženi odnosi između grafena i supstrata. Pokušaj takvog odvajanja može dovesti do oštećenja strukture grafena ili pogoršanja svojstava materijala. Tehnike odvajanja ovise o korištenoj vrsti supstrata. Najčešća metoda odvajanja je otapanje supstrata u jakim kiselinama, ali često se tim procesom kvaliteta dobivenog grafena pogorša. Postupci separacije grafena od supstrata još uvijek su u procesu istraživanja.

Primjena bakra kao supstrata jedna je od potencijalnih metoda za separaciju grafena od supstrata. CVD postupkom dolazi do reakcije između bakrenog supstrata i grafena pri čemu nastaje visoki hidrostatski tlak koji omogućuje njihovo vezanje. Dodavanjem sloja bakrenog oksida između bakra i grafena smanjuje se hidrostatski tlak što omogućuje lako odvajanje grafena od supstrata. Odvojeni supstrat može se ponovno koristiti [26].

Još jedna moguća vrsta separacije grafena od supstrata je pomoću PMMA (polimetilmetakrilat). Nakon nanošenja grafena na supstrat, sloj grafena prevlači se PMMA-om, te se prethodni supstrat struže. Skidanjem primarnog supstrata grafen ostaje dovoljno čvrst da se prebaci na drugi supstrat bez oštećenja materijala.

Iako CVD metoda daje obećavajuće rezultate, svojstva dobivenog grafena nisu savršena. Trenutno se razvijaju još kompleksniji postupci obrada supstrata i nanošenja grafena [26].



Slika 17. CVD postupak nanošenja grafena + separacija grafena od supstrata pomoću PMMA [27]

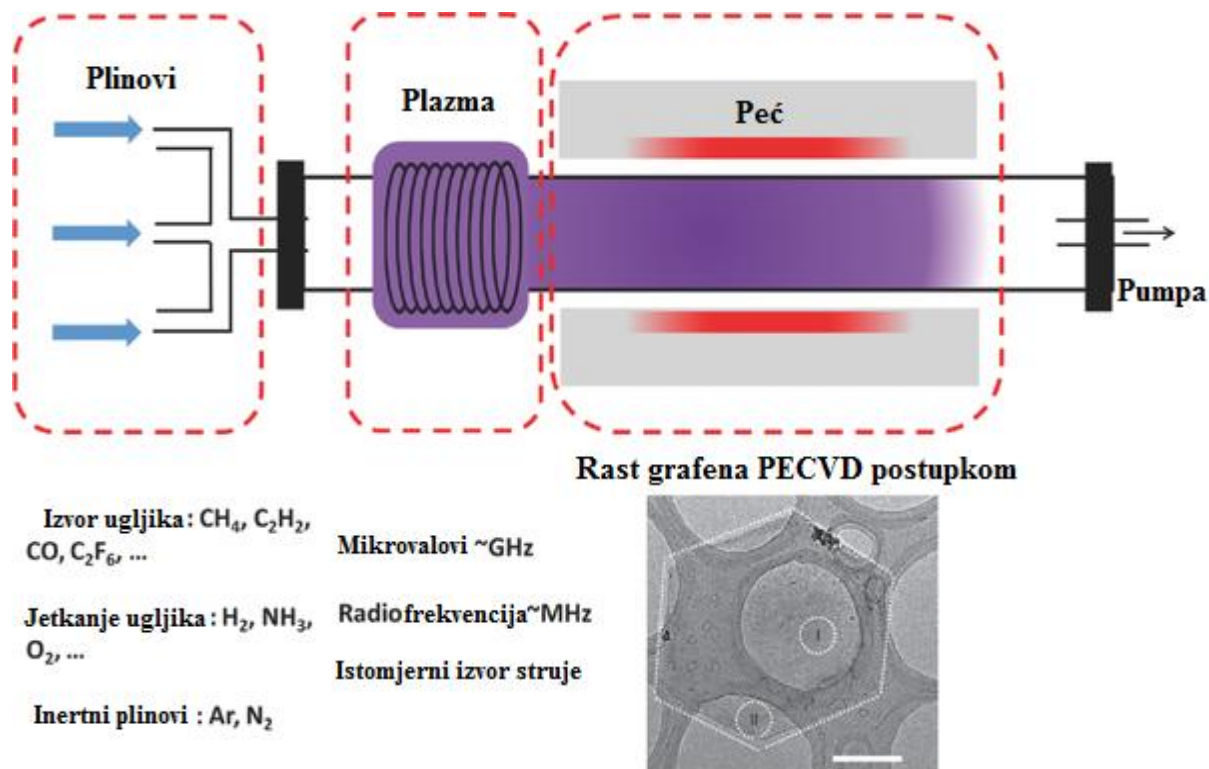
### 3.3. PECVD postupak nanošenja grafena

PECVD (plazmom pojačano taloženje iz parne faze) predstavlja alternativu CVD postupku. Zbog relativno sporog povišenja temperature u CVD reaktoru dolazi do evaporacije dijelova bakra. Primjenom PECVD-a vremenski proces se smanjuje i primijenjene temperature supstrata su dosta niže [28].

PECVD uređaj sastoji se od tri osnovna dijela: plinova, plazma generatora i komore s vakuumskim grijanjem (slika 18). Vrste plinova imaju ključnu ulogu u sintezi grafena i supstrata. Oni se mogu podijeliti u tri grupe:

1. Plinski prekursori koji sadrže ugljik i koji pružaju ugljične radikale za rast grafena (plazmom pospješeni)
2. Dodavanje plinova poput H<sub>2</sub> i O<sub>2</sub> za vrijeme raslojavanja amornog ugljika pri proizvodnji visokokvalitetnog grafena
3. Dodavanje plinova N<sub>2</sub> i NH<sub>3</sub> koji imaju mogućnost poboljšanja električnih svojstava grafena





Slika 18. shema PECVD uređaja [29]

Za vrijeme procesa dolazi do aktivacije plinova djelovanjem energije iz plazme. Dolazi do ionizacije, pobude i disocijacije plinova pri niskim temperaturama. Prvo dolazi do ionizacije međusobnim djelovanjem energije elektrona i molekula plina. Nakon toga, visokoenergetski ioni generirani prilikom ionizacije postepeno reagiraju s izvorom molekula plina. Na kraju, različiti procesi disocijacije uzrokuju formiranje radikala. Reaktivnost tih radikala veća je nego atomi ili molekule u osnovnom stanju što omogućuje formiranje strukture grafena i njegovih derivata na kataliziranim/nekataliziranim površinama pri niskim temperaturama (300-400 °C za elektrode, 600°C za bakreni supstrat). Pri izvođenju ovog procesa PECVD proces treba razumjeti teoretski i eksperimentalno [29].

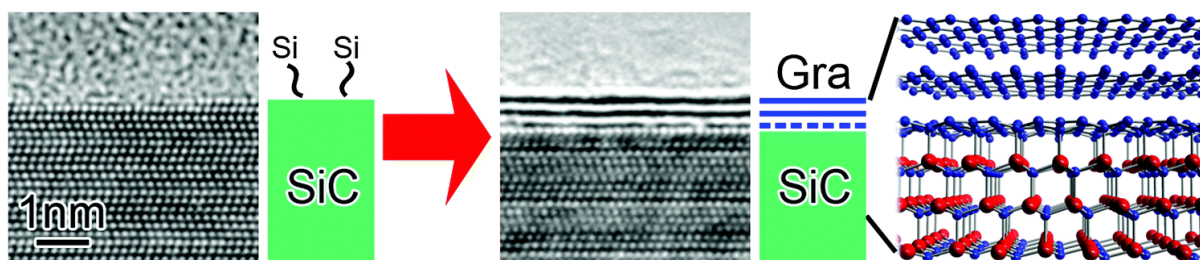
Iako ovaj proces omogućuje rad na nižim temperaturama naspram CVD postupka i on ima neke nedostatke. Kvaliteta dobivenog grafena manja je u usporedbi s CVD postupkom. Razlog tome je visoka gustoća deformacija nastalih zbog djelovanja energije plazme. Unatoč lošijoj kvaliteti grafena (koja se može poboljšati), glavna prednost ove metode je brže ugrijavanje, niže temperature i brže izvođenje procesa što čini ovaj proces dosta ekonomičnijim postupkom

### 3.4. Ostali postupci nanošenja grafena

#### Epitaksijalni rast na SiC

Grafen se može pripremiti jednostavnim grijanjem i hlađenjem SiC kristala. Jednoslojni ili dvoslojni grafen raste na Si strani kristala, dok na C strani kristala nastaje višeslojni grafen. Dobiveni rezultati jako ovise o primijenjenim parametrima postupka – temperaturi, režimu grijanja, tlaku i dr. Ako su temperature ili tlakovi previsoki može doći do nastajanja ugljičnih nanocjevčica umjesto grafena. Ovaj postupak je otkriven 1955. godine, ali u to vrijeme ova pojava se smatrala negativnom posljedicom (u to vrijeme grafen još nije bio otkriven).

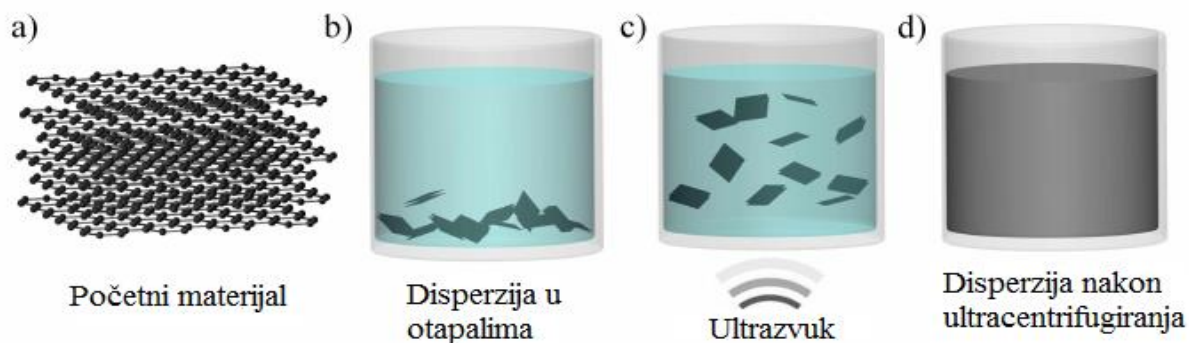
Rast grafena započinje na više mjesta simultano i takva područja rastu zajedno. Zbog nejednolikog rasta, struktura grafena dobivenog ovim postupkom nije homogena. Homogenost utječe na kvalitetu dobivenog grafena. Uz to, veličina homogenog sloja grafena ovisi i o veličini kristala. Mogućnost proizvodnje većih količina grafena ovom metodom lošija je nego kod eksfolijacije u tekućoj fazi. Jednostavnost je najveća prednost ove metode [30].



Slika 19. Epitaksijalni rast grafena [31]

#### Eksfolijacija u tekućoj fazi

Eksfolijacija u tekućoj fazi je metoda gdje se eksfolijacija grafena i naknadna stabilizacija odvijaju u tekućem mediju. Do eksfolijacije grafena dolazi djelovanjem jakih smičnih sila u tekućini djelovanjem ultrazvuka, miješanjem pod djelovanjem visokosmičnih naprezanja ili alternativnim procesom mljevenja s mokrom kuglicom [32].



Slika 20. Proces eksfolijacije u tekućoj fazi [33]



Postoji još nekoliko metoda nanošenja/dobijanja grafena. Svaka od tih metoda ima svoje prednosti i nedostatke. Prednosti i nedostaci pojedinih postupaka prikazani su u tablici.

Tablica 1. Prednosti i nedostaci različitih postupaka nanošenja grafena [34]

<b>Tehnologija rasta</b>	<b>Prednosti</b>	<b>Nedostaci</b>
Mehanička eksfolijacija	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Odlična električna svojstva</li> <li>- Ravna površina</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Male pahulje, nekoliko stotina mikrona</li> <li>- Loša proizvodljivost</li> </ul>
CVD (Cu, Ir, Ru, Ni) pri niskim temperaturama	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Jednoslojni grafen</li> <li>- Odlična električna vodljivost</li> <li>- Veliko područje polikristalnih filmova</li> <li>- Pojedinačni kristali</li> <li>- Jednostavan prijenos</li> <li>- Proizvodljivost</li> <li>- CMOS kompatibilan</li> <li>- Bi-slojni grafen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Visoko tlačno isparavanje Cu</li> <li>- Hrapava površina</li> <li>- Visok koeficijent ekspanzije površine</li> <li>- Zahtjeva prijenos na nemetalne supstrate</li> <li>- Zahtjeva čišćenje površine</li> <li>- Polikristalan supstrat – može dovesti do nepravilnosti</li> </ul>
PECVD (sa ili bez katalizatora)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Jednoslojni grafen</li> <li>- Niske temperature rasta</li> <li>- Veliko područje polikristalnih filmova -&gt; 300 mm</li> <li>- Proizvodljivost</li> <li>- CMOS kompatibilan</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Nema izvješća o kontroli veličine područja</li> <li>- Zahtjeva prijenos na nemetalni supstrat</li> <li>- Zahtjeva čišćenje površine</li> <li>- Polikristalan supstrat – može dovesti do nepravilnosti</li> </ul>
Grafen na SiC	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Odlična električna vodljivost</li> <li>- Ravna površina</li> <li>- Ne zahtjeva prijenos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Visokotemperturni proces</li> <li>- Limitirana veličina na SiC kristalima</li> <li>- CMOS kompatibilnost</li> <li>- Otežani prijenos</li> </ul>
GNR: direktna sinteza	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Kontrolirana širina nanovrpce</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Nije deterministički</li> <li>- Fizikalna/kemijska stabilnost (direktna sinteza)</li> </ul>
Precipitacija iz metala (Ni, Co, Pt, Pd, Ru i dr.)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Niski tlakovi isparavanja metala</li> <li>- Lagani rast više slojeva</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Otežani rast jednog sloja i kontrola</li> <li>- Visok koeficijent razlike ekspanzija sa supstratom</li> <li>- Zahtjeva prijenos na nemetalne supstrate</li> <li>- Zahtjeva čišćenje površine</li> <li>- Polikristalan supstrat – može dovesti do nepravilnosti</li> </ul>
Eksfolijacija u tekućoj fazi	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Niski troškovi procesa</li> <li>- Mogućnost nanošenja na velika područja</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Male preklapajuće pahulje</li> <li>- Slaba električna vodljivost</li> </ul>

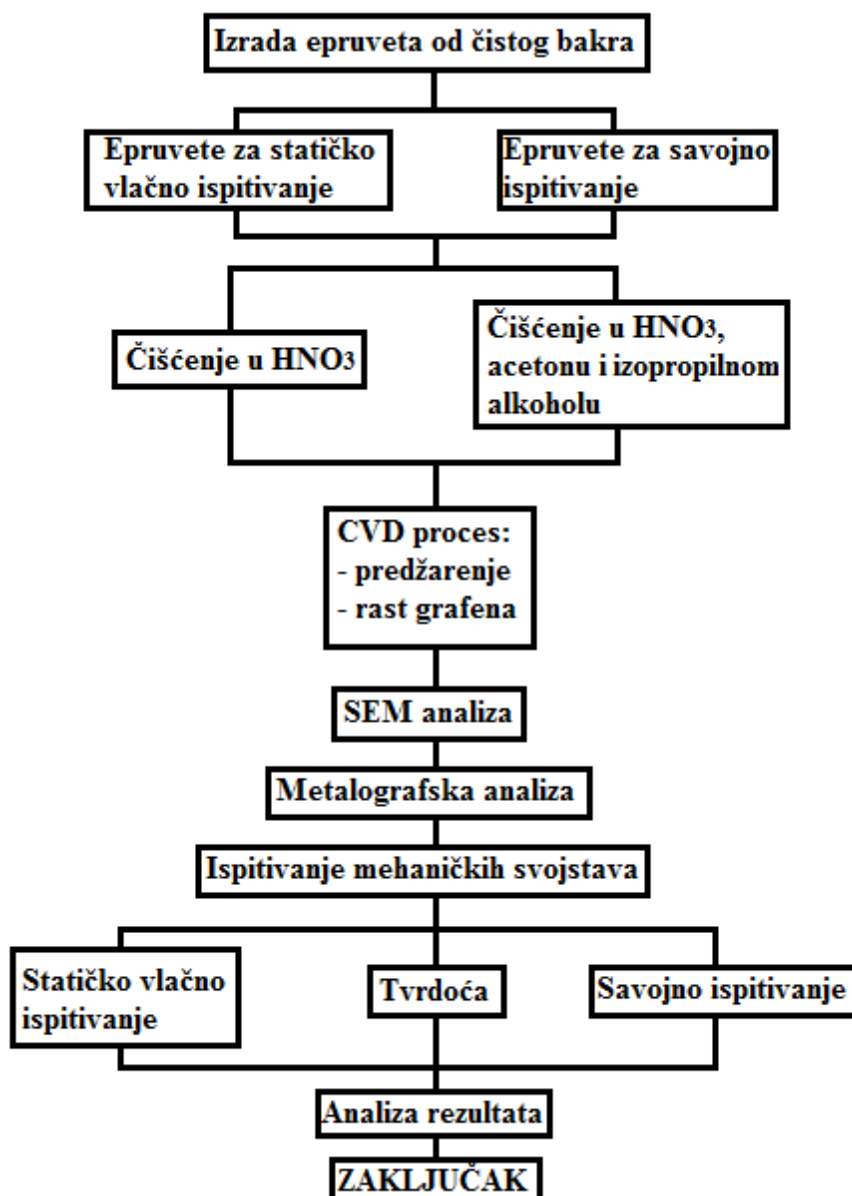
#### 4. Eksperimentalni dio

Otkriće grafena i njegovih izvanrednih svojstava omogućilo je znanstvenicima brojne nove izazove u tehnološkom razvoju. Iz godine u godinu znanstvenici su otkrivali njegove potencijalne primjene. Do današnjeg dana proizvodi na bazi grafena našli su primjenu u gotovo svim granama industrije. Iako se velik dio potencijalnih svojstava i primjene grafena trenutno bazire samo na teoretskim razmatranjima i istraživanjima prognozira se da će se u bližoj budućnosti takva razmatranja realizirati.

U Hrvatskoj se relativno mali broj znanstvenika i instituta bavi istraživanjima u području nanotehnologija i grafena što je jedna od prvobitnih motivacija za istraživanje ove teme. Razvoj industrije iz dana u dan teži poboljšanju kvalitete proizvoda čiji su zahtjevi na svojstva sve veći i kompleksniji. Realizacija proizvoda na bazi grafena mogla bi uvelike pridonijeti razvoju industrije čiji bi proizvodi ostvarili visoku kvalitetu i trajnost, a tvrtke konkurentsku prednost na tržištu. Cilj ovog rada bilo je upoznavanje s postupcima nanošenja grafena, nanošenje sloja grafena na površinu bakra, te provođenje karakterizacije sloja i njegov utjecaj. Time se dobio uvid u osnovna svojstva i ponašanje materijala na bazi grafena. Osnovne karakteristike grafena polazna su točka ovoga istraživanja i prvi korak u području nanotehnologija za daljnja, naprednija istraživanja primjene grafena kao materijala budućnosti.

#### 4.1. Plan pokusa

Nanošenje grafena na bakar veoma je složen proces u kojem svi koraci procesa moraju biti tačno i precizno izvedeni. Oblici epruveta uvjetuju kvalitetu ispitivanja mehaničkih svojstava. Priprema površine bakra uvjetuje kvalitetu nastalog grafena. Pridržavanje parametara CVD procesa uvjetuje nastajanje kvalitetnog grafena bez uključaka i nečistoća. Precizna mjerenja uvjetuju tačnost i ponovljivost rezultata. Svi koraci ovog procesa međusobno su ovisni u svrhu dobivanja dobrih rezultata na temelju kojih se mogu donijeti zaključci. Plan pokusa prikazan je na sljedećoj slici.



Slika 21. Plan izvođenja pokusa

Izrađene su bakrene epruvete, a nanošenje grafena provedeno je putem CVD postupka. Nakon pripreme uzoraka epruvete su podvrgnute ispitivanju njihovih mehaničkih svojstava. Polazni materijal je čisti bakar. Radi usporedbe svojstava i postuškaka nanošenja izrađene su tri grupacije uzoraka:

1. Epruvete čistog bakra očišćene u 30% HNO<sub>3</sub>
2. Epruvete bakra očišćene u 30% HNO<sub>3</sub> na koje je nanešen grafen
3. Epruvete bakra očišćene u 30% HNO<sub>3</sub>, acetonu, izopropilnom alkoholu, te sušene mlazom vodika na koje je nanesen grafen.

Izradile su se epruvete dvaju različitih oblika prikladnih za mehanička ispitivanja: statičko vlačno ispitivanje i savojno ispitivanje. Tvrdoća se ispitivala na ispitanim epruvetama iz prethodno navedenih pokusa. Nabava bakrenih pločica, rezanje epruveta i ispitivanje se provelo u Laboratoriju za mehanička ispitivanja na Zavodu za materijale, Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Nanošenje grafena provodilo se na Fakultetu strojarstva, Tehničkom sveučilištu u Brnu, Češkoj Republici (Fakulta strojního inženýrství, Vysoké učení technické v Brně). Za nanošenje grafena koristio se jedan od konvencionalnih postupaka rasta grafena, CVD postupak (taloženje u parnoj fazi).

#### 4.2. Priprema uzoraka

Prema literaturnim radovima pokazano je da bi bakar trebao biti vrlo visoke čistoće. Kao materijal za izradu epruveta koristio se 99,73% čisti bakar. Bakar je dobavljen u obliku bakrenih pločica (slika 22.) koje zahtjevaju rezanje na određeni oblik i dimenzije prikladne za mehanička ispitivanja.



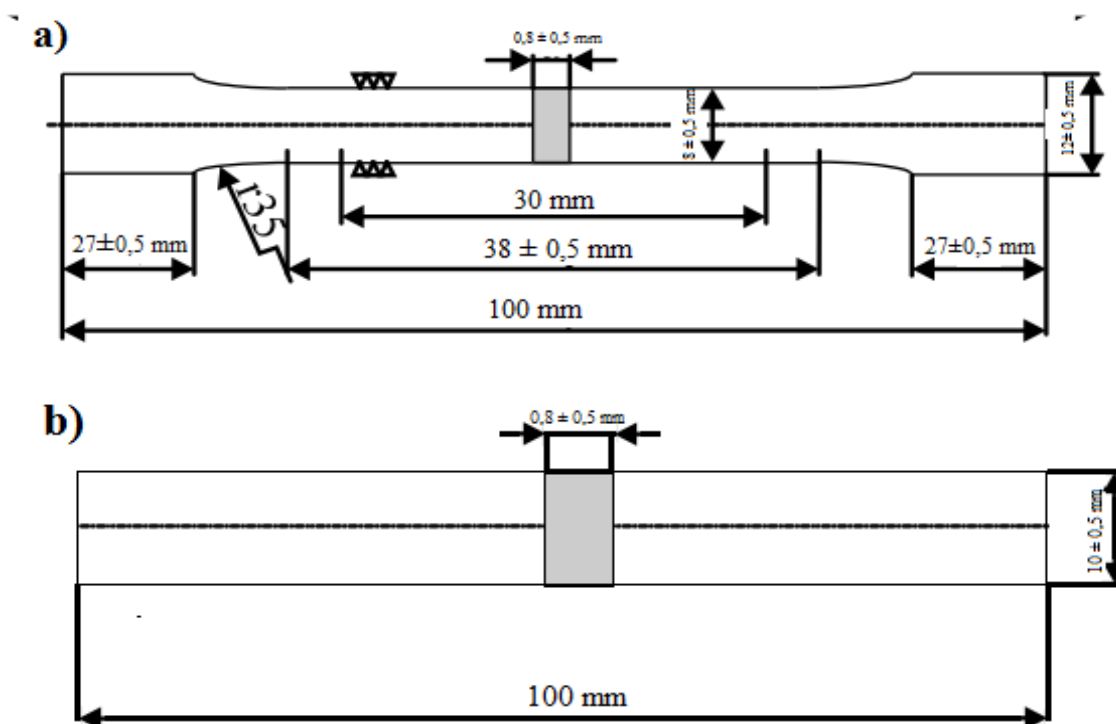
Slika 22. Pripremljena bakrena pločica za rezanje

#### 4.2.1. Bakar – idealni supstrat za rast grafena

Bakar je materijal koji se koristi od davnih vremena. Duktilan je materijal izvrsnih toplinskih i električnih svojstava. Veoma je važan industrijski materijal i najviše se primjenjuje u elektronici, transportu i konstrukcijskim objektima. Nakon željeza i aluminija treći je materijal po zastupljenosti. Također jedan je od recikličnih materijala što ga čini pogodnim za održivi razvoj. Bakar karakterizira dobra otpornost na koroziju i sposobnost pasivacije. Uz to je i nemagnetični materijal koji zadržava električna i toplinska svojstva pri promjenama temperature.

Najvažniji parametar kod izbora supstrata za nanošenje grafena je prikladnost katalizatora za raspad C-H molekula iz metana. C-H veza u metanu ima visoku energetska vrijednost veze ( $440 \text{ kJmol}^{-1}$ ). Njihova dekompozicija odvija se pri visokim temperaturama (iznad  $1200^\circ\text{C}$ ). Primjenom katalizatora te se temperature znatno smanjuju. Bakar kao katalizator ima veoma nisku topljivost ugljika ( $<0,001\%$ ). Prema metanu se ponaša kao slabiji katalizator što mu omogućuje nisku koncentraciju atoma ugljika na površini, a s time i tanak sloj. Uzmu li se u obzir svi ovi faktori može se reći da je bakar jedan od najobčavajućih supstrata za rast grafena [35].

Na slici 23. prikazane su dimenzije i oblici izrezanih epruveta

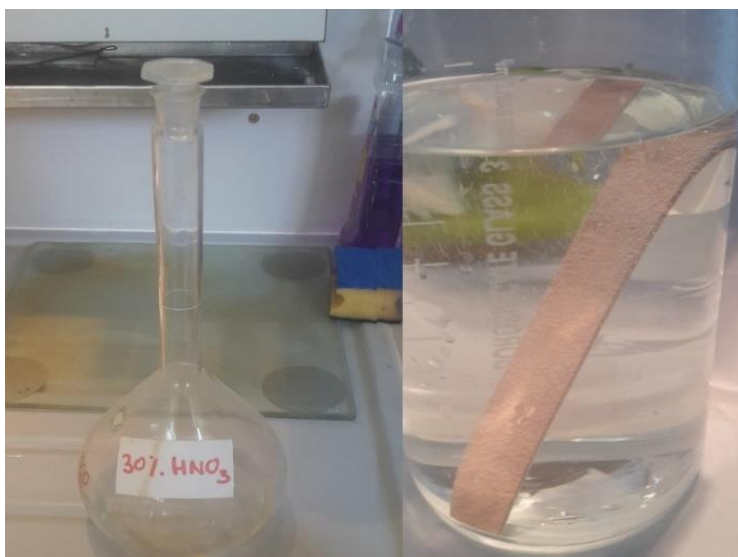


Slika 23. Dimenzije epruveta: a) Statičko vlačno ispitivanje b) Savojno ispitivanje

Radi uklanjanja nečistoća i prljavština površina bakra trebala je biti pobrušena. Površina epruveta izbrušena je finim brusnim papirom sve dok se jasno nije vidjela površina bakra.

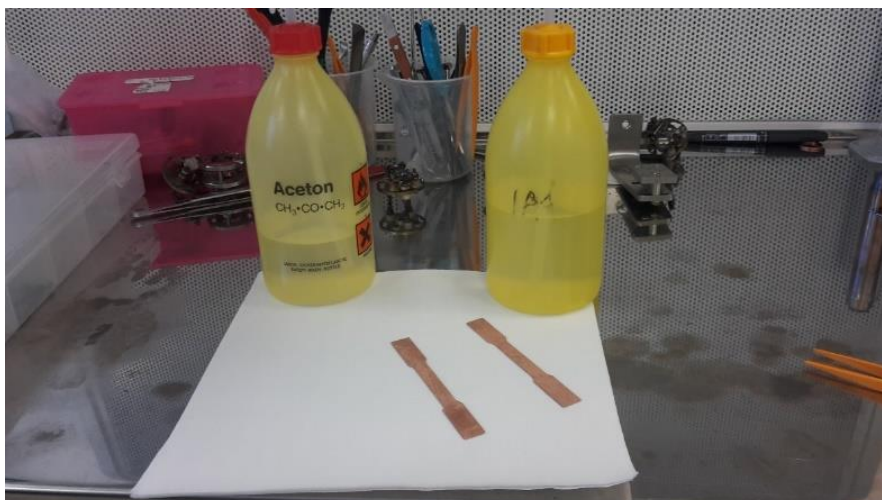
Bakar kao materijal podložan je reakciji s kisikom iz zraka. Djelovanjem kisika na površini bakra stvara se zeleni sloj bakrenog oksida ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) koji se naziva zelena patina. Zelena patina je sloj korozije koji štiti bakar od daljnjeg širenja korozije i starenja. Unatoč tome što se radi o korozijskom procesu zelena patina veoma je poželjan proces kod bakrenih predmeta. U umjetnosti i kod starih antiknih predmeta zelena patina ima veoma veliku vrijednost.

U slučaju nanošenja grafena zelena patina je nepoželjan proces. Ona onemogućuje nastajanje grafena na površini. Kako bi se spriječilo nastajanje i izvršilo uklanjanje golim okom nevidljivih slojeva bakrenog oksida, epruvete bakra uronjene su u 30%-tnu dušičnu kiselinu ( $\text{HNO}_3$ ). Držanjem 10-15 sekundi površina bakra očišćena je od oksidnih djelovanja i spriječeno je daljnje nastajanje bakrenog oksida. Na slici 24. može se vidjeti kako  $\text{HNO}_3$  nagriza i čisti površinu bakra.



Slika 24. 30%  $\text{HNO}_3$  i nagrivanje površine bakra radi uklanjanja nečistoća i oksida

Prije nanošenja grafena dio epruveta podvrgnut je samo čišćenju dušičnom kiselinom, dok je drugi dio epruveta odnesen na daljnje čišćenje. Prvi korak bio je čišćenje u agresivnijoj kiselini, acetonu ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ). Aceton služi za otklanjanje nečistoća, uključaka i prljavština s površine bakra ostavljajući mu sjajnu površinu. Nakon čišćenja acetonom, površina bakra očišćena je izopropilnim alkoholom kako bi se smanjilo jako nagrizajuće djelovanje acetona. Nakon čišćenja izopropilnom kiselinom uzorci su osušeni mlazom vodika.



Slika 25. Uzorci nakon čišćenja acetonom i izopropilnim alkoholom

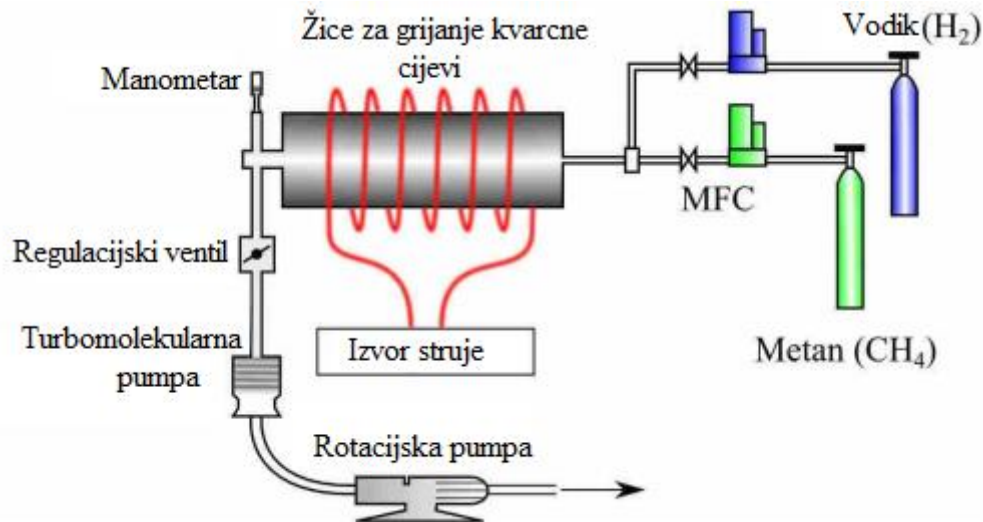
### 4.3. CVD postupak nanošenja grafena

CVD ili kemijsko taloženje u parnoj fazi složen je proces prevlačenja i modificiranja površine materijala. Kombiniranjem aktivnih plinova, visokih temperatura i tlakova dobiju se visokočisti materijali odlične primjenjivosti. Grafen je 2D materijal debljine jednog atoma i zbog toga njegova visoka kvaliteta uvelike ovisi o supstratu na koji se nanosi, parametrima procesa, te samom procesu taloženja. CVD proces rasta grafena traje oko 2 sata (od pripreme stroja i uzoraka do vađenja iz komore). Pri tome treba paziti da svaki aspekt tog procesa bude točan i precizan.

Osnovni dijelovi korištenog CVD uređaja su (slika 26.):

- Rotacijska pumpa
- Turbomolekularna pumpa
- Regulacijski ventil
- Manometar
- Izvor struje
- Kvarcna cijev
- Žice za grijanje
- Spremnici s plinovima: H<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub>
- MFC – regulatori protoka plinova
- Računalo i oprema za praćenje parametara





Slika 26. Shema primjenjenog CVD uređaja [36]

Proces započinje stavljanjem uzoraka u centar kvarcne cijevi. Kvarcna cijev koristi se zbog visokih temperatura prilikom procesa. Zatim započinje paljenje rotacijske pumpe (slika 27). Zadatak rotacijske pumpe je stvaranje niskog tlaka u komori, tj. njeno predpumpavanje i stvaranje početnog tlaka za turbomolekularnu pumpu, tj. predpumpanje turbomolekularne pumpe. Rotacijska pumpa ima veoma važnu ulogu jer turbomolekularna pumpa (veoma snažna pumpa visokih rotacijskih brzina) ne može biti pokrenuta bez nje.



Slika 27. Rotacijska pumpa

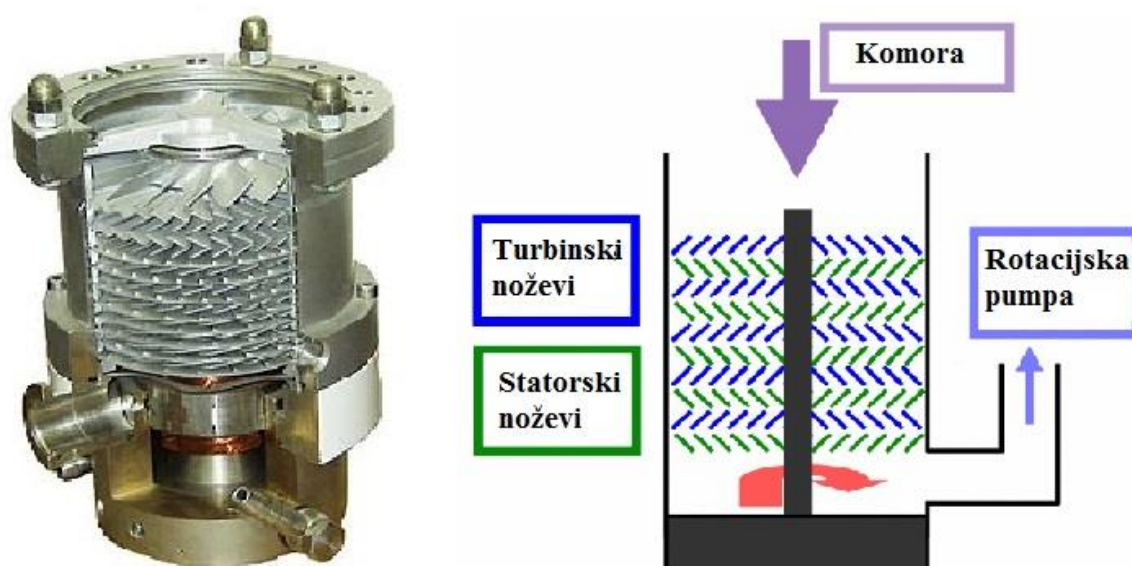
Nakon što rotacijska pumpa stvori početne uvjete i dovoljan tlak za daljnje procese počinje paljenje turbomolekularne pumpe (slika 28.)





Slika 28. Turbomolekularna pumpa

Zadatak turbomolekularne pumpe je stvaranje visokog tlaka i održavanje istoga. Ova pumpa radi na način da molekule plina koje prolaze kroz vakuumsku cijev daju rotacijski moment pumpe u željenom smjeru i omogućuju njeno pokretanje. Ona se sastoji od više rotacijskih noževa i statičnog noža (slika 29.). Tako djelovanjem prethodnog tlaka i plinova koje prolaze kroz cijev započinje njihova rotacija koja stvara veće tlakove u komori.



Slika 29. Unutrašnjost turbomolekularne pumpe i shema rada pumpe [37, 38]

Nakon paljenja turbomolekularne pumpe slijede dva glavna procesa:

1. Predžarenje
2. Rast grafena

### **Predžarenje**

Kako bi se dobio visokokvalitetni grafen prije samog rasta grafena potrebno je provesti žarenje u atmosferi vodika. Žarenjem se otklanjaju nečistoće s površine bakra čime se dobije prikladna površina za daljnji proces.

Prvi korak, nakon paljenja turbomolekularne pumpe, je otvaranje ventila na spremnicima vodika (slika 30.).



Slika 30. Spremnik i ventili za otpuštanje vodika

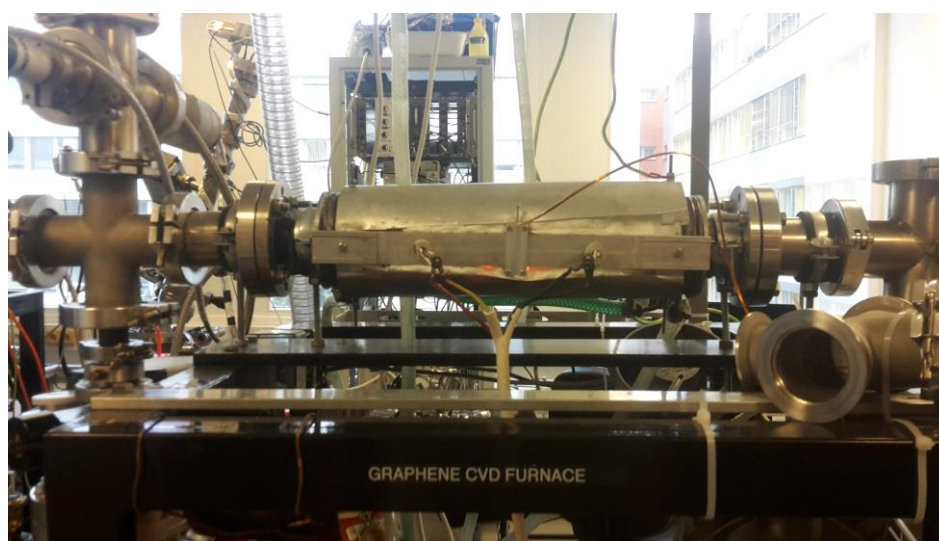
Preko računala se regulira određeni dotok vodika koji se izražava u sccm-u (standard cubic centimeters per minute). Dotok vodika namjesti se na 4 sccm-a i drži se konstantnim do kraja procesa. Sljedeći korak je prilagođavanje tlaka u komori.

Prilikom žarenja tlak mora iznositi 2 Pa i treba se održavati konstantnim. Postoje dva načina regulacije tlaka: ručno (korišteno u ovom radu) i računalno. Tlak se namješta pritiskom na crnu ručku koja se nalazi iznad turbomolekularne pumpe (slika 28.). Namještanje pomoću ručke veoma je osjetljiv način podešavanja zbog toga što malo jači pritisak na ručku (gotovo neosjetljiv prilikom pritiska) može značajno povećati tlak u komori. Stoga je vrlo važno dovoljno precizno podesiti i fiksirati ručku kako bi se održavao konstantni tlak. Tlak se može pratiti na dva načina: preko uređaja za kontrolu tlaka povezanog na manometar (slika 31.) ili preko računala. Prilikom procesa predžarenja oba načina praćenja su se provodila. Na slici 31. jasno se vidi da tlak u komori iznosi  $2 \cdot 10^{-2}$  mbara, odnosno 2 Pa.



Slika 31. Uređaj za praćenje tlaka u komori

Nakon puštanja vodika i prilagođavanja tlaka treba pričekati kratko vrijeme da se tlak i atmosfera vodika u komori i uređaju stabiliziraju. Sljedeći korak je paljenje izvora struje. Iz izvora struje idu žice koje su omotane oko komore s uzorcima (slika 32.).



Slika 32. Komora s uzorcima

Gumbi na izvoru struje okrenu se na maksimum čime počinje puštanje napona kroz žice a time i njihovo grijanje (slika 33.). Reguliranjem napona regulira se i temperatura ugrijavanja komore. Prilikom predžarenja temperatura u komori mora biti 1000-1050 °C. U ovom slučaju komora se grijala na 1040 °C, odnosno proračunato je da kad napon dosegne 38,5 mV, temperatura u komori dosegne navedenu temperaturu. To znači da se temperatura regulira putem napona. Vrlo je bitno paziti da napon ne pređe zadanu vrijednost jer porastom napona

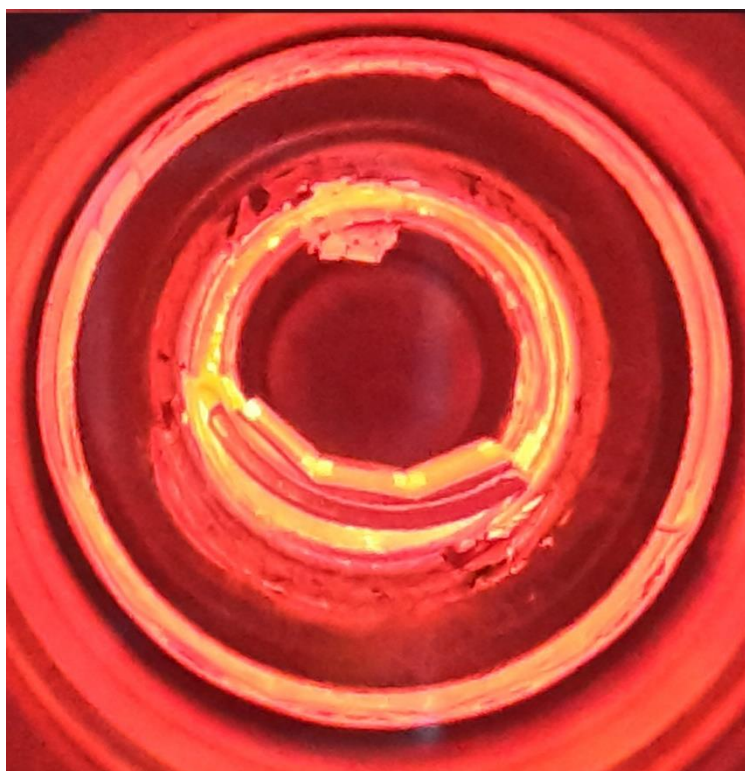


raste i temperatura, a porast temperature iznad 1100 °C može dovesti do taljenja bakra. Kada napon na aparaturi za kontrolu napona dosegne 38,5 mV rotacijom gumba na uređaju za kontrolu napona regulira se napon koji je jako osjetljiv. Vrlo je važno točno i precizno podesiti napon kako bi se provelo predžarenje bez taljenja.



Slika 33. Uređaj za regulaciju napona i temperature u komori

Kada su svi parametri podešeni proces predžarenja može započeti. Vrijeme trajanja predžarenja uzoraka (slika 34.) iznosi 20 minuta. Nakon žarenja uređaj se ne gasi već se proces nastavlja podešavanjem novih parametara. Svi parametri predžarenja prikazani su u tablici 1.



Slika 34. Predžarenje uzoraka u komori

Tablica 2. Parametri predžarenja

PARAMETRI	VRIJEDNOSTI
Protok vodika, $f_{H_2}$	4 sccm
Protok metana, $f_{CH_4}$	-
Vrijeme grijanja, $t_g$	20 min
Tlak, $p$	2 Pa
Temperatura grijanja, $T_{gr}$	1040°C (38,5 mV)

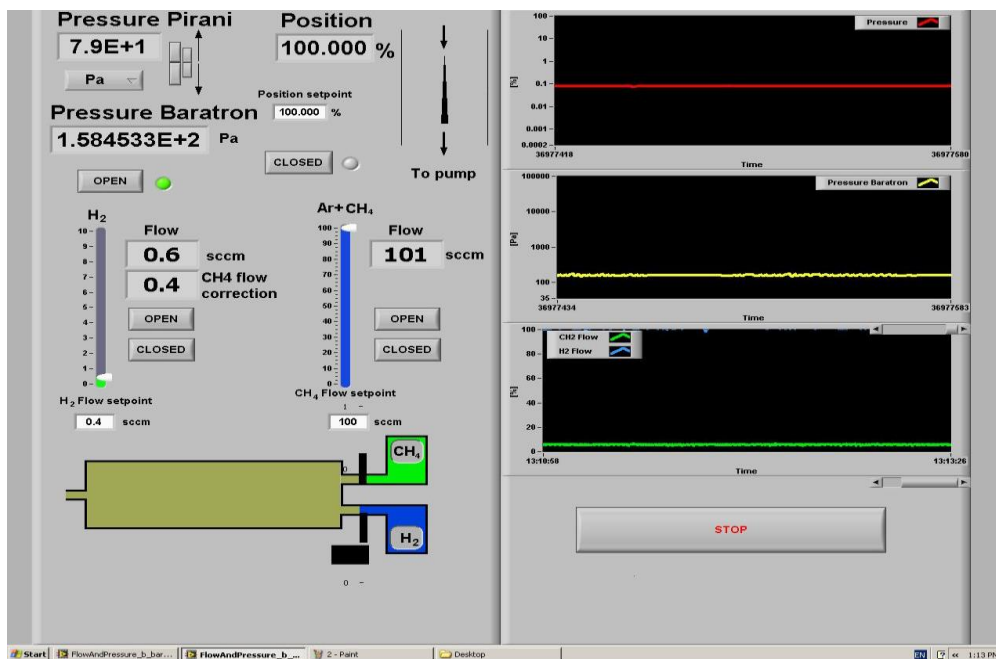
### Rast grafena

Nakon 20 minuta predžarenja može započeti proces rasta grafena na površini bakra. Prvi korak je otvaranje ventila spremnika metana ( $CH_4$ ) (slika 35). Potrebno je podesiti ispravne parametre za protok metana u komori. Protok metana regulira se putem računala. Kako sada započinje proces rasta grafena količina metana u komori treba biti dosta veća nego količina vodika. Protok metana podešava se na 10 sccma.



Slika 35. Spremnici s metanom

Nakon otvaranja ventila podešava se novi tlak u komori. Prilikom rasta grafena tlak u komori treba iznositi 80 Pa. U odnosu na predžarenje, rast grafena zahtjeva znatno veće tlakove. Tlakovi u komori mogu se podesiti ručno (korišteno u ovom radu) ili računalno (putem Pirani ventila).. Nakon podešavanja tlaka na 80 Pa ručka se fiksira kako se tlakovi ne bi mijenjali. Tlak se pratio na dva načina: preko uređaja za regulaciju tlaka i preko programa na računalu (slika 36.).



Slika 36. Računalni program za kontrolu procesa nanošenja grafena

Na dnu lijeve strane slike 36. prikazana je komora u kojoj se nalaze metan i vodik. Iznad komore nalaze se regulatori dotoka vodika i metana koji su podešeni na točne mjere. Na vrhu lijeve strane slike nalaze se regulatori tlaka putem kojih se računalno može podesiti i pratiti tlak u komori. S desne strane slike prikazana su tri dijagrama. Prva dva dijagrama prikazuju vrijednosti tlaka dok donji dijagram prikazuje stanje atmosfere metana i vodika. Svi parametri osim temperature mogu se pratiti putem ovog programa.

Nakon podešavanja tlaka potrebno je pričekati neko vrijeme kako bi se metan i tlak pravilno rasporedili kroz cijeli uređaj. Temperatura rasta grafena ostaje jednaka kao i kod predžarenja i ona iznosi  $1040^{\circ}\text{C}$ . Kao i u prethodnom postupku predžarenja iznos napona regulira se preko uređaja za regulaciju struje. Proces se izvodi pri visokim temperaturama, što znači da se napon mora kontrolirati jer se dotok struje ne može fiksirati na konstantan iznos od  $38,5\text{ mV}$ , već taj napon raste. Stoga je potrebno gumbima na uređaju za regulaciju održavati taj napon. Temperatura rasta grafena je otprilike  $50\text{--}60^{\circ}\text{C}$  ispod temperature taljenja bakra. Zato treba voditi računa da iznos napona ne prelazi zadane vrijednosti. Iznos struje prati se uz pomoć voltmetra (slika 37.)

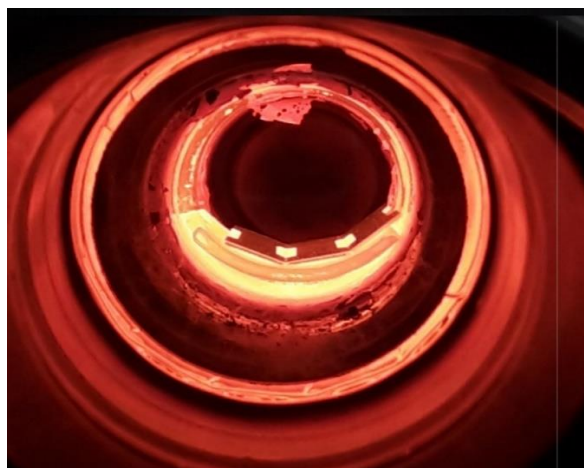


Slika 37. Iznos napona potrebnog za rast grafena

Nakon podešavanja svih potrebnih parametara proces rasta grafena može početi. Rast grafena na uzorcima u komori traje 20 minuta (slika 38.). Sve parametre potrebno je kontrolirati prilikom tog procesa kako bi se dobio što kvalitetniji grafen na kraju procesa. Parametri rasta grafena zadani su u tablici 2.

Tablica 3. Parametri rasta grafena

PARAMETRI	VRIJEDNOSTI
Protok vodika, $f_{H_2}$	4 sccm
Protok metana, $f_{CH_4}$	10 sccm
Vrijeme grijanja, $t_g$	20 min
Tlak, $p$	80 Pa
Temperatura grijanja, $T_{gr}$	1040 °C (38,5 mV)



Slika 38. Uzorci u komori prilikom nanošenja sloja grafena

Prilikom rasta grafena obje aktivne atmosfere imaju veoma važnu ulogu. Atmosfera vodika ima dva zadatka:

1. Aktivator površine za stvaranje monosloja vezanih atoma ugljika
2. Vezajući reagens koji uvjetuje oblik, veličinu i morfologiju sloja grafena [39]



Slika 39. Utjecaj vodika na oblik, veličinu i kvalitetu nastalog grafena [39]

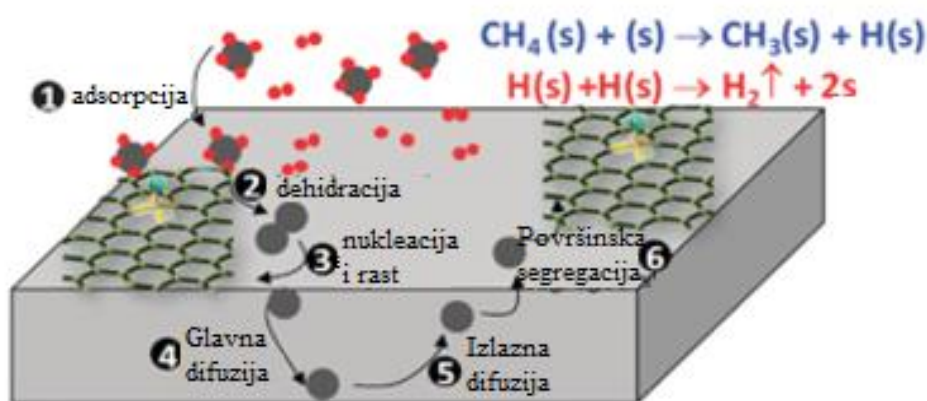
Može se zaključiti da vodik omogućuje slaganje pravilnog heksagonskog rasporeda atoma ugljika na površini bakra.

Uloga metana je raspadanje na ugljik i vodik, gdje ugljik služi za stvaranje sloja grafena, dok se vodik odvodi iz komore putem vakuumske pumpe. Nastajanje grafena može se podijeliti u šest koraka:

1. Adsorpcija,
2. Dehidracija površine,
3. Nukleacija i rast,
4. Glavna difuzija unutar materijala,
5. Izlazna difuzija,
6. Segregacija na površini materijala.



Prvi korak je adsorpcija metana na površinu bakra. Prilikom adsorpcije počinje stvaranje dijela grafena na površini, nakon čega slijedi dehidracija same površine. Kada je površina potpuno dehidrirana započinje nukleacija i rast atoma ugljika. Kako se radi o toplinski aktivnom procesu dio metana prodire i u unutrašnjost. U unutrašnjosti dolazi do rasprostranjivanja ugljika kroz materijal. Nakon ulaska i difuzije atomi ugljika počinju difundirati natrag prema površini gdje započinje površinska segregacija čime se finalizira proces rasta grafena, odnosno dobiva se heksagonski raspored atoma ugljika na površini bakra (slika 40.).

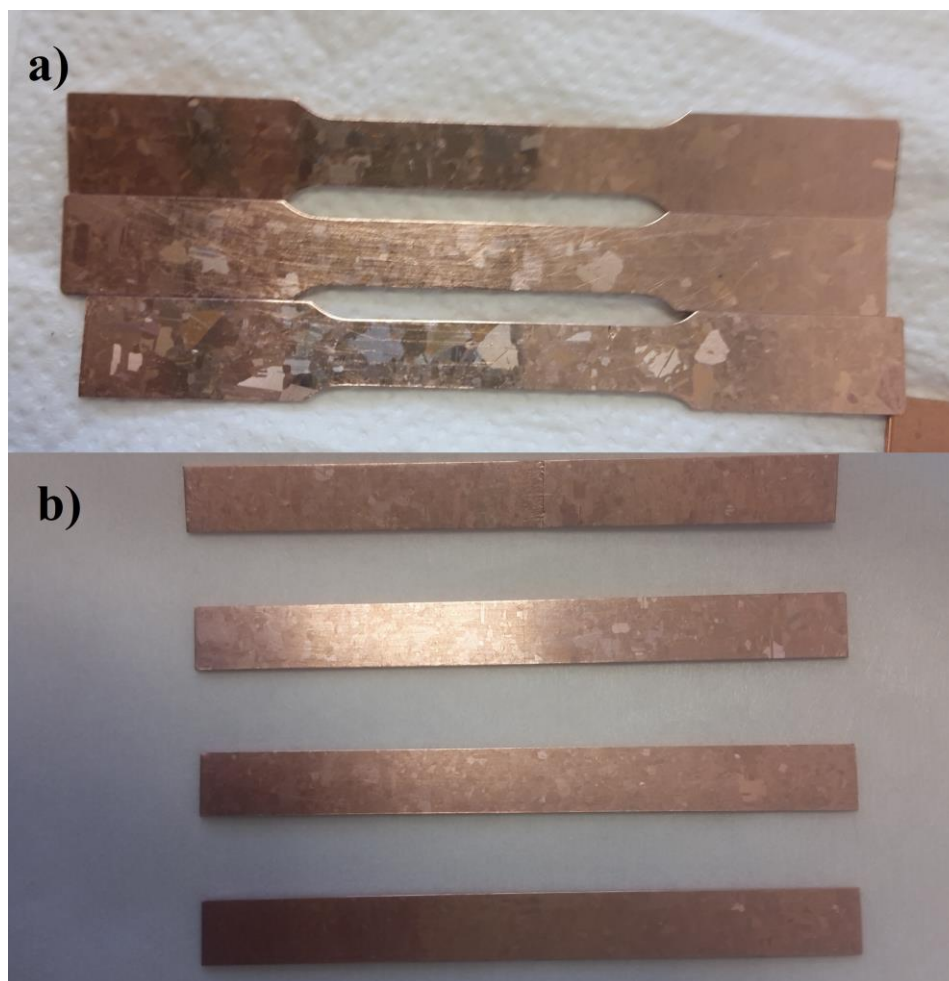


Slika 40. Proces nastanka grafena iz metana [40]

Nakon 20 minuta izvor struje se smanjuje na početno stanje kako bi temperatura u komori počela padati. Iako se izvor struje stavlja na nulu, napon preko kojeg se određuje temperatura lagano opada. Visoke temperature ostale u komori i dalje imaju utjecaj na površinu uzoraka pa se zbog toga dovod metana i vodika ostavlja. Ako bi se dovod plinova isključio, površina bakra bi reagirala i time bi se pogoršala kvaliteta nastalog grafena. Kada izvor struje padne ispod 25 mV gasi se dotok plinova. Nakon zatvaranja izvora plinova slijedi otpuštanje ručke za regulaciju tlaka. Otpuštanjem ručke počinje opadanje tlaka u komori i ispušavanje preostalih plinova. Rotacijska pumpa i turbomolekularna pumpa moraju ostati upaljene sve dok se temperatura komore ne izjednači sa sobnom temperaturom. Izjednačenjem temperatura obje pumpe se gase i uzorci su spremni za vađenje. Cijeli proces traje ~2 sata (od stavljanja uzoraka u peć do njihovog vađenja). Vađenjem iz peći uzorci su spremni za podvrgavanje daljnjim ispitivanjima.

Uz pomoć CVD metode pripremljeni su sljedeći uzorci (slika 41.):

- a) Četiri uzorka očišćena s  $\text{HNO}_3$ , acetonom i izopropilnim alkoholom za statičko vlačno ispitivanje
- b) Četiri uzorka očišćena samo s  $\text{HNO}_3$  za statičko vlačno ispitivanje
- c) Četiri uzorka očišćena s  $\text{HNO}_3$ , acetonom i izopropilnim alkoholom za ispitivanje savijanja
- d) Četiri uzorka očišćena samo s  $\text{HNO}_3$  za ispitivanje savijanja



Slika 41. Izgled epruveta nakon nanošenja grafena: a) statičko vlačno ispitivanje b) savojno ispitivanje

#### 4.4. Analiza skenirajućim elektronskim mikroskopom

SEM (Skenirajući Elektronski Mikroskop) je mikroskop koji pomoću fokusiranih zraka visokoenergetskih elektrona skenira površinu čvrstih uzoraka putem različitih signala. Signali se rasprostranjuju po površini materijala i odbijanjem šalju informacije o vanjskoj morfologiji, kemijskom sastavu, kristalnoj strukturi i orijentaciji materijala. Pomoću SEM-a dobiva se 2D slika površine. Površine mogu varirati od 1 cm do 5 mikrona (u širinu). SEM ima mogućnost povećanja od 20X do 30000X, dok prostorna rezolucija varira od 50 do 100 nm. Kemijski sastav na SEM-u kvantitativno se vrši putem EDS analize (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy). EDS radi na principu emisije x-zraka putem čega se detektiraju različiti kemijski elementi koji se separiraju u energetske spektar. Najmanje područje detekcije iznosi do nekoliko mikrona. Time se dobiva kemijski sastav materijala nakon čega se elementi smještaju u spektarsku mapu koja prikazuje udio pojedinih elemenata. SEM analiza proveda se na uređaju proizvođača TESCAN. Model uređaja naziva se Vega (slika 42.).

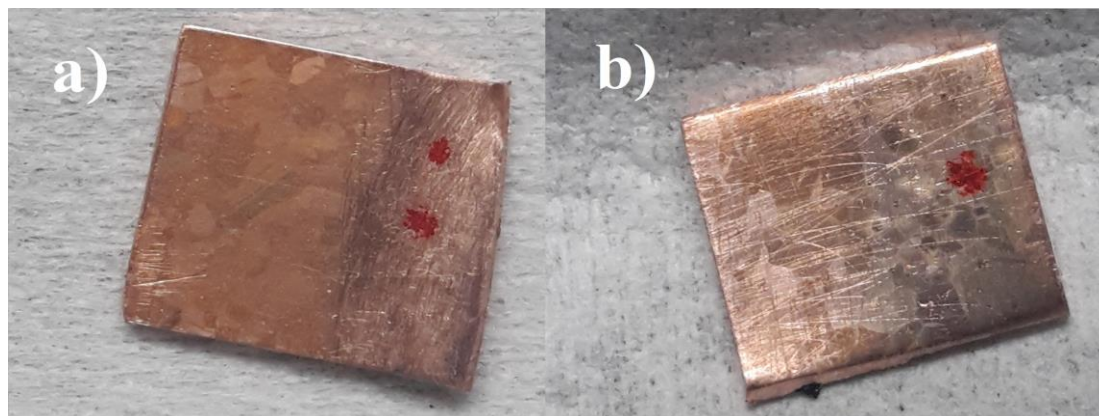


Slika 42. SEM uređaj

Iz epruveta izrezana su sljedeća dva uzorka za SEM analizu:

- Uzorak bakra očišćenog s  $\text{HNO}_3$ , acetonom i izopropilnim alkoholom na koji je nanešen grafen
- Uzorak bakra očišćenog s  $\text{HNO}_3$  na koji je nanešen grafen

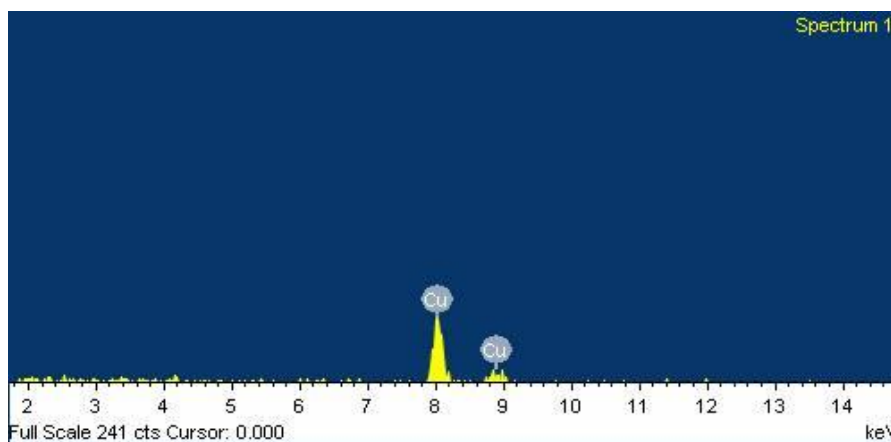
Uzorci imaju debljinu od 0,85 mm i površinu u iznosu  $\sim 1 \text{ cm}^2$ . S oba uzorka finim brusnim papirom izbrušen je vrlo tanki sloj površine. Time smo dobili uzorke na kojima je s dijela površine skinut tanki sloj grafena nakon čega je ostao samo čisti bakar dok je drugi dio bakar prevučen slojem grafena (slika 43.).



Slika 43. a) Cu + grafen (očišćeni) / Cu      b) Cu + grafen (neočišćeni) / Cu

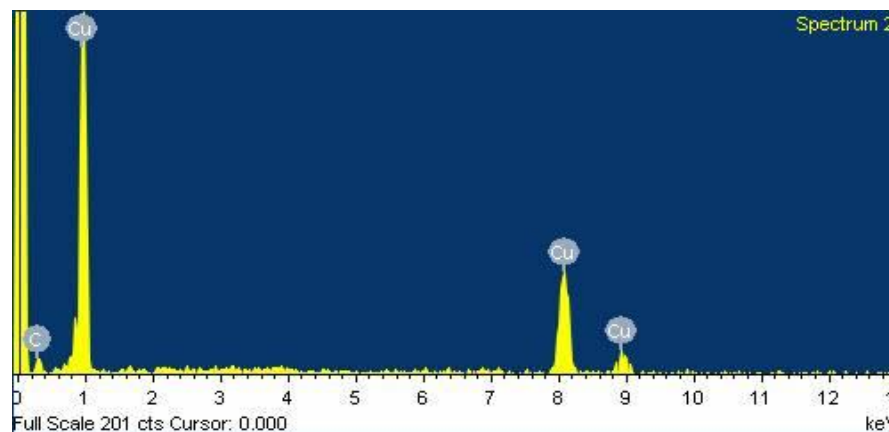
Ovim ispitivanjem želi se dokazati prisutnost ugljika na površini bakra na način da će se skenirati dio uzorka sa pobrušenim slojem grafena gdje bi se SEM analizom trebala detektirati prisutnost čistog bakra dok se skeniranjem površine na kojoj se nalazi grafen trebala detektirati prisutnost bakra i ugljika. Proces rasta grafena je proces koji ne mijenja strukturu jezgre materijala već se grafen segregira na površini materijala bez unutrašnje reakcije sa supstratom. Na oba uzorka provedene su tri analize na pobrušenom dijelu i tri analize na dijelu di se nalazi sloj grafena. EDS analizom dobile su se spektarske mape koje prikazuju udio pojedinih elemenata.

Prva uzorak za analizu bio je Cu + grafen (očišćeni) čiji se dio površine pobrusio dok je drugi ostao nepobrušen. Kemijski sastav prikazan je na sljedećim slikama.



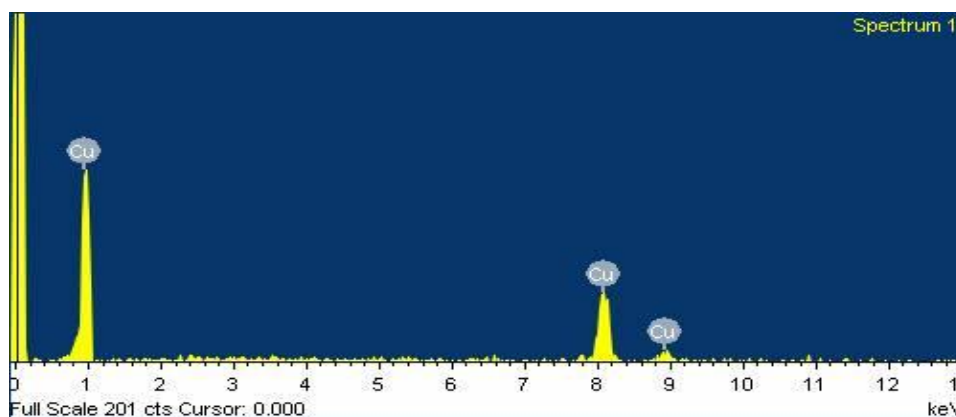
Slika 44. Kemijski sastav pobrušene površine prvog uzorka

Iz slike 44. vidljivo je da spektar kemijskog sastava prikazuje samo udio bakra dok nema prisutnosti ugljika. EDS analiza pokazala je da udio bakra na pobrušenoj površini iznosi 100%. Sljedeća analiza je analiza površine prvog uzorka na dijelu na kojemu se nalazi sloj grafena.



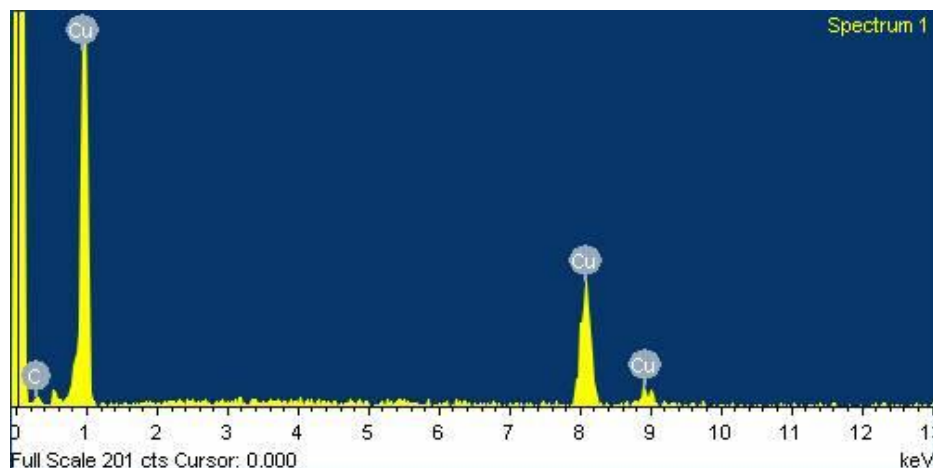
Slika 45. Kemijski sastav Cu + grafen prvog uzorka

S prethodne slike uočljivo je da je EDS analiza detektirala prisutnost bakra i ugljika. Radi ponovljivosti rezultata izvedena su tri mjerenja kako bi se dobio udio kemijskih elemenata i time izračunao prosječni udio elemenata. Sve tri analize detektirale su prisutnost oba elementa. Sljedeće ispitivanje provedeno je na uzorku Cu + grafen (neočišćeni). Izvršila su se tri ispitivanja na pobrušenoj površini i tri ispitivanja na nepobrušenoj površini.



Slika 46. Kemijski sastav bakra drugog uzorka

Prve tri analize provedene su na pobrušenom dijelu. Iz spektra se jasno vidi samo prisutnost bakra. Sve tri analize pokazale su da na pobrušenom dijelu drugog uzorka vidi samo prisutnost bakra s udjelom od 100%. Prisutnost ugljika nije detektirana niti pri jednoj analizi što znači da ugljik nije reagirao s unutrašnjošću bakra. Sljedeća analiza je analiza površine drugog uzorka na dijelu na kojemu se nalazi sloj grafena.



Slika 47. Kemijski sastav Cu + grafen drugog uzorka

Na slici 47. vidi se prisutnost ugljika. Na ovom uzorku također je tri puta provedena EDS analiza. Sve analize detektirale su prisutnost ugljika i bakra. Analize su pokazale male varijacije u udjelima. One će poslužiti za izračun aritmetičke sredine kemijskog sastava.

Iz EDS analize možemo zaključiti kako brušenje vrlo tankog sloja rezultira odnošenjem sloja grafena. Analize su pokazale prisutnost čistog bakra bez udjela drugih elemenata na jednom dijelu uzorka i prisutnost ugljika i bakra na drugom dijelu uzorka. Iz toga možemo donijeti par zaključaka. Grafen je veoma tanak sloj i za njegovo odnošenje potrebno je pobrusiti veoma tanki sloj površine. Prilikom CVD postupka dolazi do raspada metana čiji ugljik služi za rast grafena. Iz EDS analize vidljivo je da na pobrušenom dijelu nema udjela ugljika što znači da ugljik nije difundirao u unutrašnjost već je samo segregirao na površinu bakra. U tablici 4. prikazani su udjeli bakra i ugljika pri različitim analizama.

Tablica 4. Kemijski sastav uzoraka

Uzorci	Cu + grafen (očišćeni)						Cu + grafen (neočišćeni)					
	Cu (pobrušeni)			Cu + grafen			Cu (pobrušeni)			Cu + grafen		
R.br. analize	1.	2.	3.	1.	2.	3.	1.	2.	3.	1.	2.	3.
Udio Cu, %	100	100	100	80,39	81,23	16,31	100	100	100	88,80	92,30	92,77
Udio C, %	-	-	-	19,61	18,77	83,69	-	-	-	11,20	7,70	7,23
Arit. sredina, %	Cu = 100 %			Cu = 81,77 % C = 18,23 %			Cu = 100 %			Cu = 91,29 % C = 8,71 %		



Iz tablice 4. može se vidjeti da uzorak Cu + grafen (očišćeni) ima veći udio ugljika u iznosu od 18,23 %. Uzorak Cu + grafen ima udio ugljika u iznosu od 8,71%. Oduzimanjem vrijednosti dolazimo do toga da uzorak Cu + grafen (očišćeni) ima veći udio ugljika za 9,52 %. Iz toga se može zaključiti da čišćenje površine s HNO<sub>3</sub>, acetonom i izopropilnim alkoholom uvjetuje bolji unos atoma u proces nanošenja grafena i bolju segregaciju atoma ugljika na površini bakra. Čišća površina (aceton + izopropilni alkohol) uvjetuje rast kvalitetnijeg grafena. Prema tome možemo zaključiti da veći postotak ugljika koji segregira na površinu rezultira kvalitetnijim slojem grafena na površini bakra.

#### 4.5. Metalografska analiza

Promjene u mikrostrukturi ponekad su nevidljive golim okom. Zbog toga se prilikom proučavanja mikrostrukture koriste svjetlosni mikroskopi. Prilikom metalografske analize površine korišten je metalografski invertni mikroskop proizvođača OLYMPUS, model Olympus GX51 (slika 48.). Ovaj mikroskop ima vrlo visoku rezoluciju i daje veoma čiste slike. Povećanje iznosi od 50X do 500X.



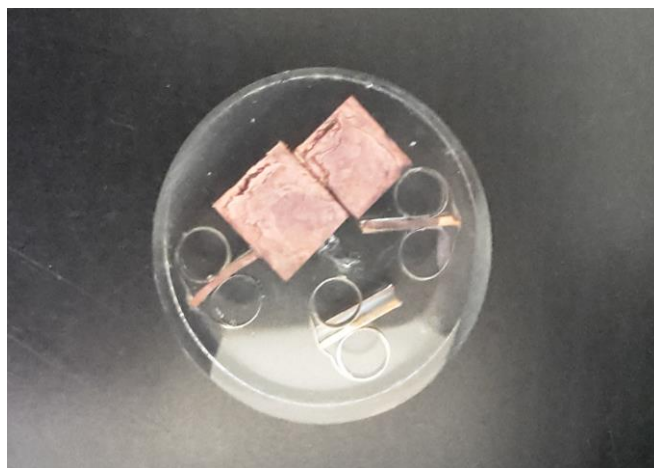
Slika 48. Svjetlosni mikroskop za metalografsku analizu

Prilikom svjetlosne mikroskopije za lakše rukovanje uzorci trebaju biti zaliveni polimernom smjesom. Nakon pripreme u polimernoj smjesi uzorci su strojno izbrušeni i ispolirani, te

nagriženi.

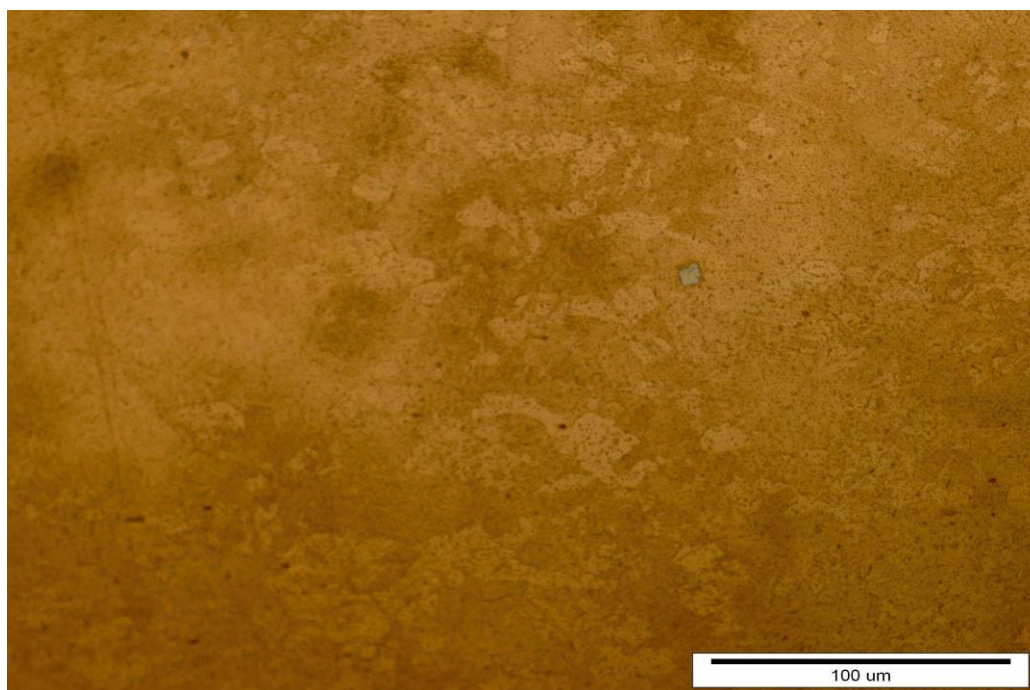
Uzorci su pripremljeni za sljedeću analizu:

- Analiza mikrostrukture površine Cu + grafen (očišćeni)
- Analiza mikrostrukture površine Cu + grafen (neočišćeni)
- Analiza mikrostrukture poprečnog presjeka Cu + grafen (očišćeni)
- Analiza mikrostrukture poprečnog presjeka Cu + grafen (neočišćeni)
- Analiza mikrostrukture poprečnog presjeka čistog bakra



Slika 49. Pripremljeni uzorci za analizu mikrostrukture

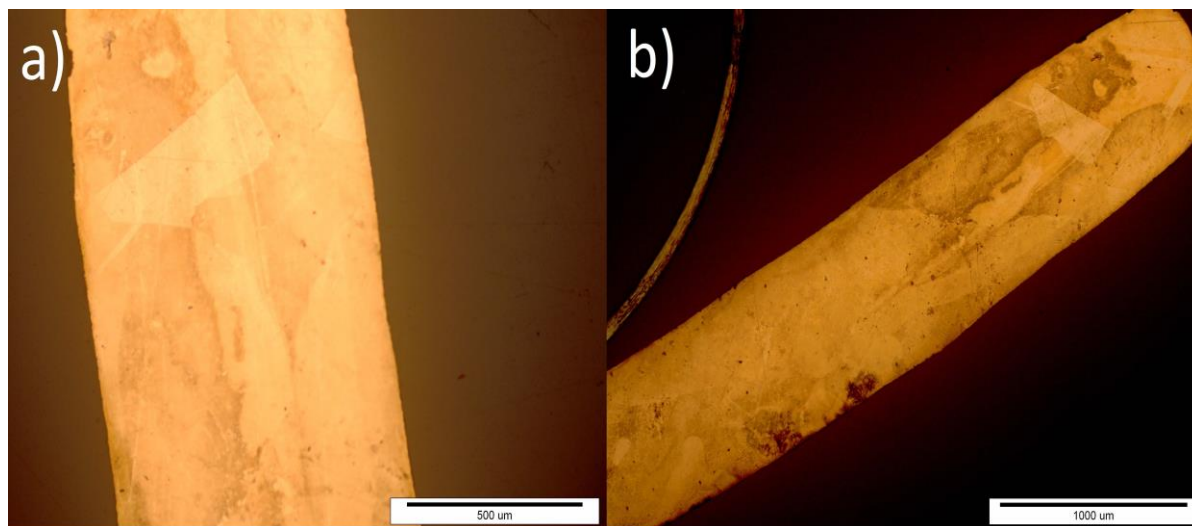
Prva analiza bila je analiza mikrostrukture poprečnog presjeka čistog bakra. Povećanje na uzorku iznosilo je 500X. Mikrostruktura površine nalazi se na slici 50.





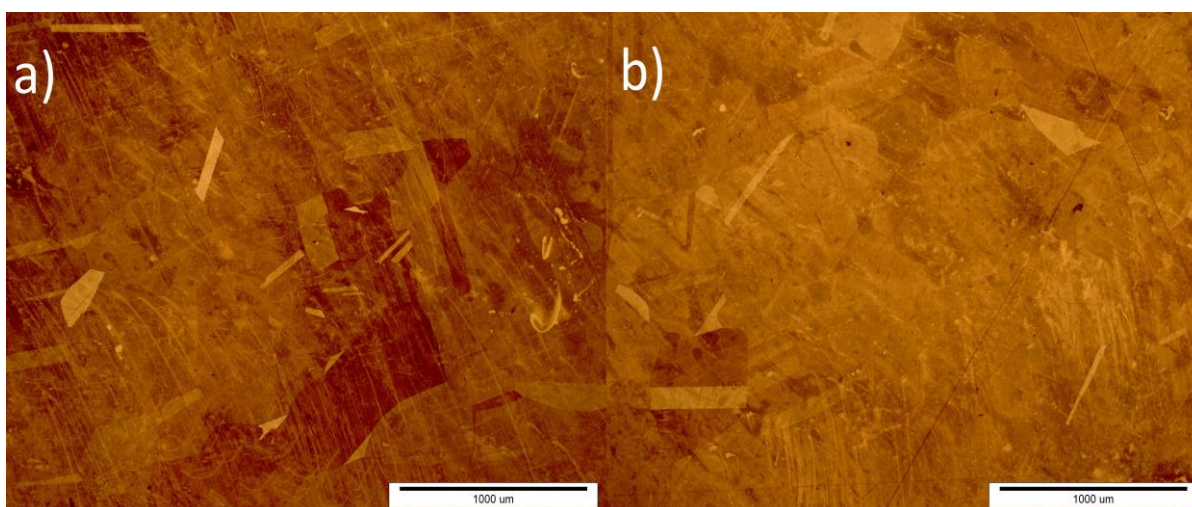
## Slika 50. Analiza mikrostrukture čistog bakra

Pri povećanju od 500X vidljivo je da čisti bakar ima sitna zrna što je karakteristično za čisti bakar. Sljedeća analiza je analiza poprečnog presjeka Cu + grafen (očišćeni) i Cu + grafen (neočišćeni). Povećanje od 500X je preveliko kako bi se dobila dobra slika mikrostrukturnog stanja pa se povećanje smanjilo na 100X i 50X (slika 51.).



Slika 51. Mikrostruktura poprečnog presjeka: a) Cu + grafen (očišćeni) – povećanje 100X b) Cu+ grafen (neočišćeni) – povećanje 50X

Iz slike 51. jasno je vidljivo da oba uzorka na koje je nanešen sloj grafena imaju značajno veće kristale i zrna. Radi dodatne provjere napravila se i metalografska analiza površinske strane oba uzorka. Oba uzorka bila su podvrgnuta površinskoj analizi pri povećanju od 50X (slika 52.).



Slika 52. Mikrostruktura površine: a) Cu + grafen (očišćeni) – povećanje 50X b) Cu+ grafen

(neočišćeni) – povećanje 50X

Dodatna provjera metalografskom analize površine pokazala je značajno povećanje zrna na znatno većem području. Uzrok povećanju zrna je CVD metoda. Prilikom nanošenja sloja grafena uzorci bakra podvrgnuti su visokotemperaturnom procesu. Temperatura predžarenja i rasta grafena iznosila je 1040°C. Visoke temperature uzrokovale su velik rast i pogrublјivanje kristala i zrna u bakru.

## 4.6. Ispitivanje mehaničkih svojstava

U okviru ovog rada ispitana su sljedeća mehanička svojstva na bakrenim uzorcima i bakrenim uzorcima na koje je nanešen grafen:

- Statičko vlačno ispitivanje,
- Savojno ispitivanje,
- Tvrdoća.

### 4.6.1. Statičko vlačno ispitivanje

Ispitivanje je provedeno u Laboratoriju za ispitivanje mehaničkih svojstava na Zavodu za materijale, Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Statičko vlačno ispitivanje jedna je od najčešće korištenih metoda za ispitivanje mehaničkih svojstava. Ispitivanja se provode na kidalici, čime se utvrđuju svojstva koja karakteriziraju mehaničku otpornost materijala. Statičkim vlačnim ispitivanjem mjeri se sila  $F$ , te odgovarajuće produljenje ispitnog uzorka  $\Delta L$ . Statičko vlačno ispitivanje provodilo se na kidalici marke HECKRET prema normi EN ISO 6892-1 (slika 53.).



Slika 53. Univerzalna kidalica za statičko vlačno ispitivanje

Uzorci su pravokutnog poprečnog presjeka (slika 54.) te su za ispitivanja napravljene sljedeće epruvete:

- 4 epruvete bakra očišćene u  $\text{HNO}_3$ , acetonu i izopropilnom alkoholu na koje je nanešen grafen,
- 4 epruvete bakra očišćene u  $\text{HNO}_3$  na koje je nanešen grafen,
- 3 epruvete bakra očišćene u  $\text{HNO}_3$ .



Slika 54. Izgled bakrenih epruveta na koji je nanešen grafen za statičko vlačno ispitivanje

Sva ispitivanja provedena su na sobnoj temperaturi pri 23 °C. Brzina ispitivanja je iznosila 6 N/s. Ispitivanje započinje tako da se u čeljust kidalice učvrste glave epruvete, tj. zadebljani dijelovi epruvete. Nakon postavljanja epruvete one se počinju opterećivati vlačnom silom. U ovoj fazi ispitivanja na epruvete se dodaje ekstenziometar (mjerno područje 2 mm) koji mjeri produljenje epruveta (slika 55.).



Slika 55. Ekstenziometar za mjerenje produljenja epruvete

Provođenjem statičkog vlačnog ispitivanja računalo bilježi sile i produljenje, te po završetku ispitivanja izbacuje sve potrebne podatke. Statičkim vlačnim ispitivanjem dobiju se sljedeći podaci:

- Konvencionalna granica razvlačenja:  $R_{p0,2}$ , N/mm<sup>2</sup> (1)

- Vlačna čvrstoća:  $R_m = \frac{F_m}{S_0}$ , N/mm<sup>2</sup> (2)

gdje je:

$F_m$  – maksimalna sila, N

$S_0$  – površina poprečnog presjeka, mm<sup>2</sup>

- Produljenje epruvete nakon loma:

$$A = \frac{L_u - L_0}{L_0} * 100 = \frac{\Delta L}{L_0} * 100, [\text{mm/mm}] \text{ ili } [\%] \quad (3)$$

gdje je:

$L_u$  – mjerna duljina epruvete nakon loma, mm

$L_0$  – početna mjerna duljina epruvete

Uz to uređaj zabilježava modul elastičnosti materijala –  $E$ , koji se izražava u N/mm<sup>2</sup>.

Uz navedene veličine na ispitanim uzorcima mjerena je duljina epruvete nakon loma pomoću čega se računalo produljenje epruvete nakon loma  $A$ . U tablici 5. prikazani su sljedeći rezultati mjerenja statičkog vlačnog ispitivanja.

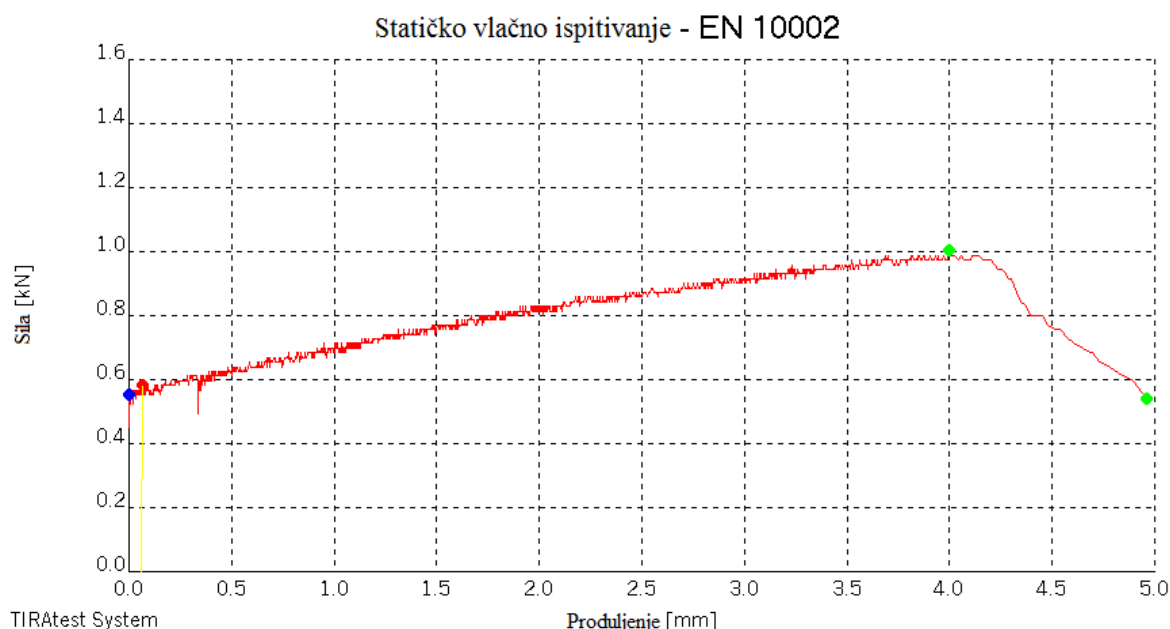
Tablica 5. Rezultati statičkog vlačnog ispitivanja

R.br.	Veličina	$a_0$ mm	$b_0$ mm	$d_0$ mm	$S_0$ mm <sup>2</sup>	$L_0$ mm	$F_m$ kN	$L_u$ mm	$R_m$ N/mm <sup>2</sup>	$R_{p0,2}$ N/mm <sup>2</sup>	A %
	Oznaka										
1	Cu+GR oč.š.1	0,81	8,08		6,545	30,00	1,100	36,02	168,07		20,07
2	Cu+GR oč.š.2	0,82	8,18		6,708	30,00	1,180	36,38	175,91		21,27
3	Cu+GR oč.š.3	0,80	8,15		6,520	30,00	1,208	-	185,28		-
4	Cu+GR oč.š.4	0,77	8,07		6,214	30,00	1,003	38,70	161,41	93,66	29,00
5	Cu+GR n/oč.1	0,82	8,19		6,716	30,00	1,236	35,38	184,10	82,55	17,93
6	Cu+GR n/oč.2	0,83	8,06		6,690	30,00	1,125	35,45	168,16		18,17
7	Cu+GR n/oč.3	0,81	8,05		6,521	30,00	1,081	37,35	165,77	92,39	24,50
8	Cu+GR n/oč.4	0,76	8,06		6,126	30,00	0,967	37,95	157,82		26,50
9	Cu 1	0,83	8,17		6,781	30,00	1,695	-	249,96	166,53	-
10	Cu 2	0,81	8,18		6,626	30,00	1,727	38,50	260,64	179,60	28,33
11	Cu 3	0,83	8,15		6,765	30,00	1,711	38,40	252,92	177,87	28,00

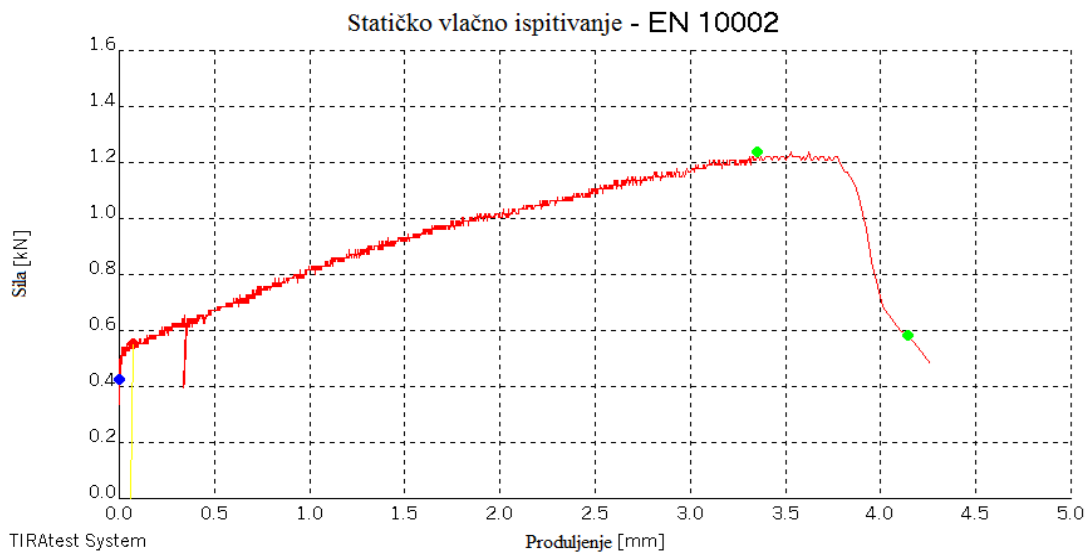
Iz tablice 5. vidljivo je da je rasipanje rezultata za mjerene veličine srednje visoko i prihvatljivo. Pojedini rezultati nedostaju prilikom mjerenja zadanih vrijednosti. Prilikom mjerenja granice razvlačenja ( $R_{p0,2}$ ) došlo je do nezabilježavanja njihovih vrijednosti kod sljedećih uzoraka:

- Uzoraka 1, 2 i 3 kod bakra očišćenog s  $\text{HNO}_3$ , acetonom i izopropilnim alkoholom na koje je nanešen grafen,
- Uzoraka 2 i 4 kod bakra očišćenog s  $\text{HNO}_3$  na koji je nanešen grafen.

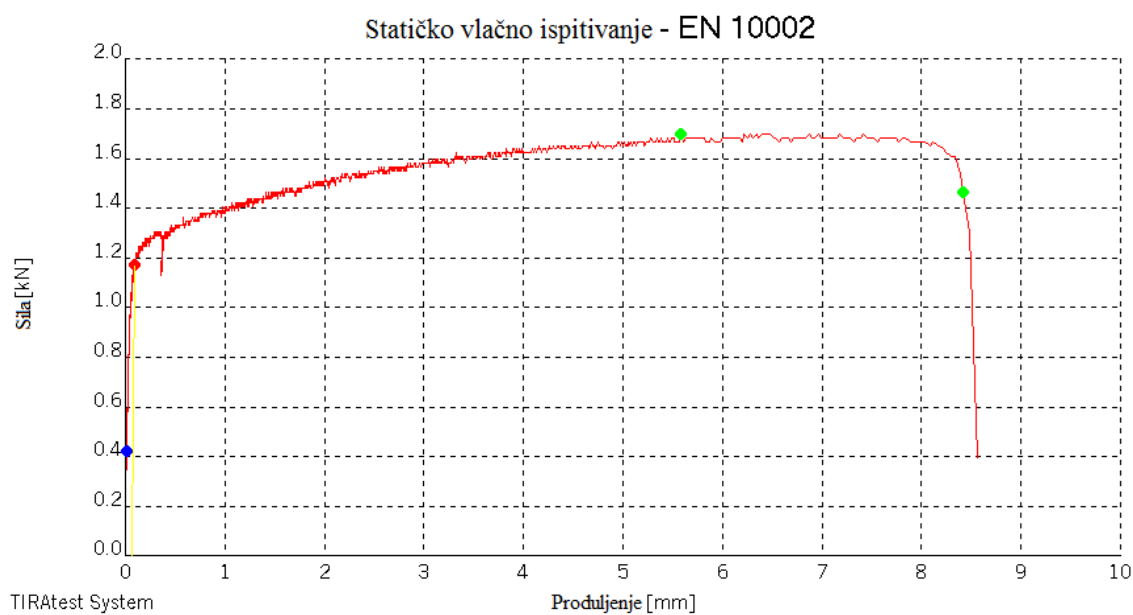
Prilikom mjerenja produljenja putem ekstenziometra na prethodno navedenim uzorcima uređaj nije uspio zabilježiti linearnu ovisnost sile i produljenja potrebnu za određivanje konvencionalne granice razvlačenja što je vidljivo u dijagramima (Prilog 1, 2 i 3). Na sljedećim slikama prikazani su dobiveni dijagrami sila-produljenje za tri različite vrste uzoraka. Ostatak dijagrama prikazan je u priložima 1, 2 i 3.



Slika 56. Uzorak 4 - Cu + grafen (očišćen)



Slika 57. Uzorak 1 - Cu + grafen (neočišćen)



Slika 58. Uzorak 1 – Cu

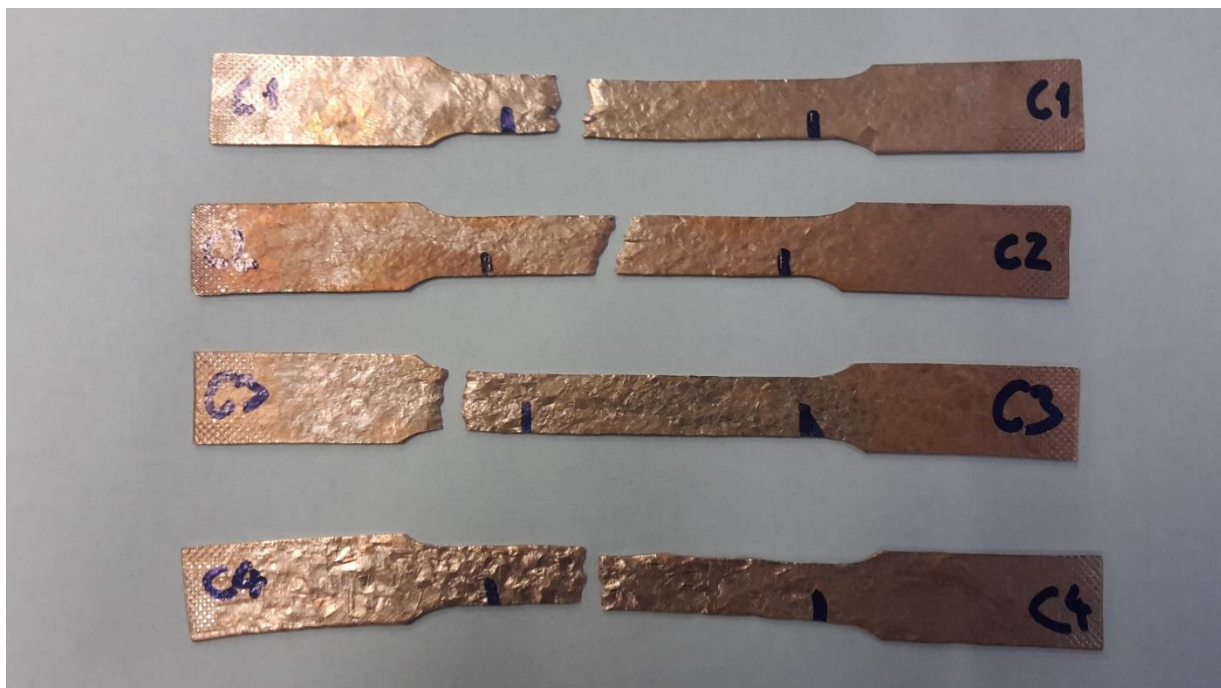
Zadnje provedeno mjerenje je mjerenje produljenja epruvete nakon loma. Izračun se vrši na način da se oduzme konačna duljina epruvete od početne i podijeli s početnom duljinom epruvete. Mjerna jedinica je mm/mm, ali ukoliko se želi izražavati u postocima potrebno je dobivenu vrijednost pomnožiti sa 100. Produljenje epruvete može se izračunati samo ako epruveta pukne unutar označenog područja  $L_0$ . Ukoliko epruveta pukne van područja, npr. bliže glavama epruvete produljenje se ne može izračunati.



Prilikom provođenja statičkog vlačnog ispitivanja dvije epruvete su pukle van područja  $L_0$  i nisu uzete kao mjerodavne:

- Uzorak br. 3 kod bakra očišćenog u  $\text{HNO}_3$ , acetonu i izopropilnom alkoholu na kojeg je nanešen grafen
- Uzorak br. 1 kod čistog bakra očišćenog u  $\text{HNO}_3$

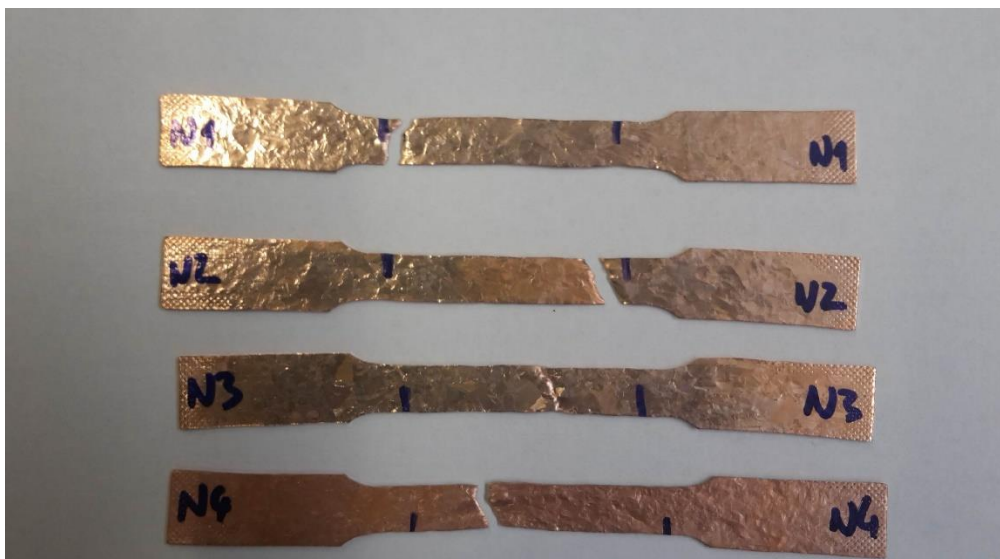
Također uzorci br. 2 i 3 kod čistog bakra očišćenog u  $\text{HNO}_3$  pukli su na granici  $L_0$ , ali su ipak uzeti kao mjerodavni. Puknuti uzorci prikazani su na sljedećim slikama



Slika 59. Uzorci Cu + grafen (očišćeni) nakon provođenja statičkog vlačnog ispitivanja

Na slici 59. vidljivo je da je uzorak broj 3 puknuo izvan područja  $L_0$  stoga ono nije uzeto kao mjerodavno. Dobiveni rezultati preostala tri uzorka su mjerodavni te se preko njihovih vrijednosti produljenja računala aritmetička sredina produljenja epruvete nakon loma.





Slika 60. Uzorci Cu + grafen (neočišćeni) nakon provođenja statičkog vlačnog ispitivanja

Iz slike 60. vidljivo je da su sva 4 uzorka puknula u području  $L_0$  stoga se svi uzorci uzimaju kao mjerodavni. Njihove vrijednosti produljenja uzimaju se kako bi se izračunala aritmetička sredina produljenja nakon loma epruvete.

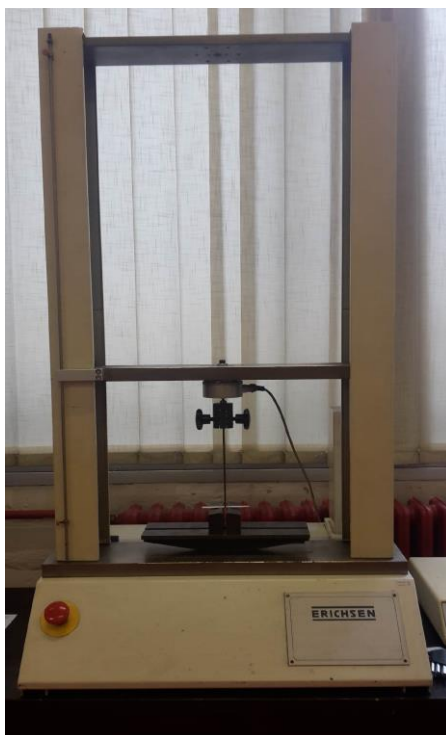


Slika 61. Uzorci čistog bakra očišćenog u  $\text{HNO}_3$

Što se tiče uzoraka čistog bakra uzorak broj 3 puknuo je van granica  $L_0$ , te se stoga on ne može uzeti kao mjerodavan uzorak za izračun aritmetičke sredine. Preostala dva uzorka pukla su na granici  $L_0$ . Iako bi bilo prihvatljivije da su uzorci puknuli unutar  $L_0$  ovi uzorci mjerodavni su za izračun produljenja uzoraka nakon loma. Vrijednosti produljenja nakon loma preuzete su od uzoraka br. 1 i 2 te je pomoću njih izračunata aritmetička sredina.

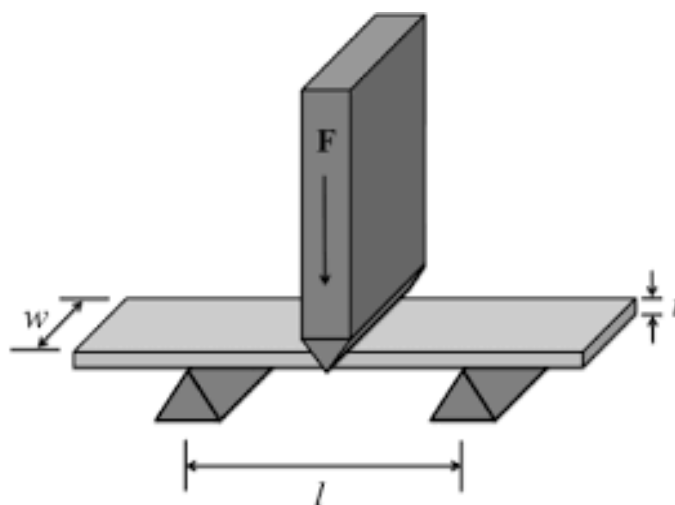
#### 4.6.2. Ispitivanje pojave pukotina pri savijanju

Ispitivanje pojave pukotina pri savijanju provedeno je u Laboratoriju za ispitivanje mehaničkih svojstava na Zavodu za materijale, Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Mjerenje je napravljeno na kidalici marke ERICHSEN (slika 62.).



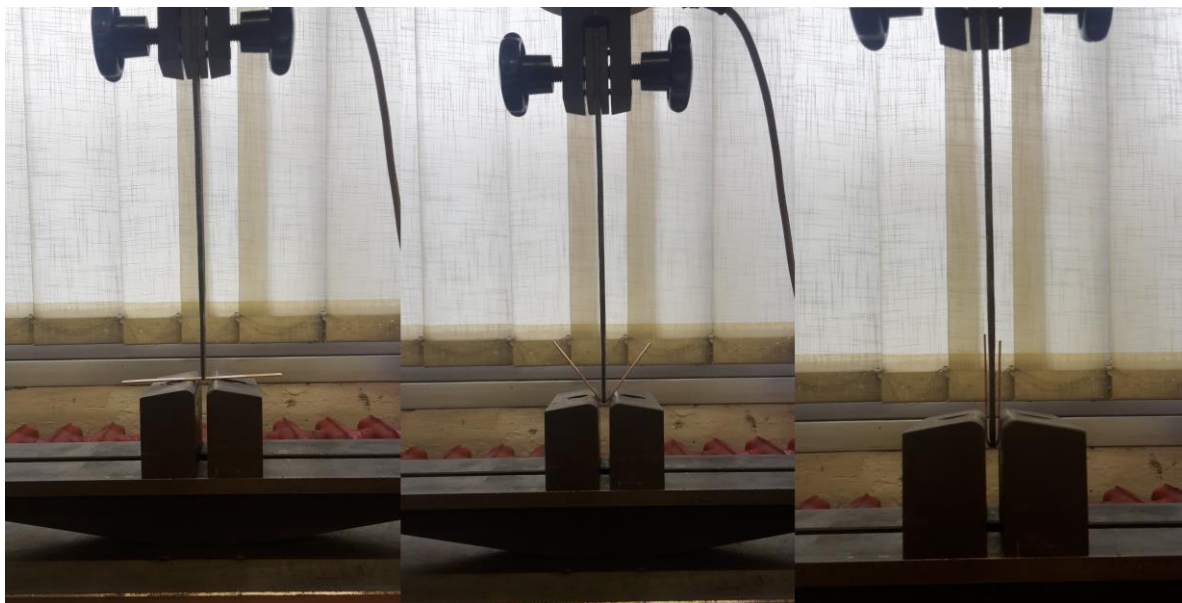
Slika 62. Kidalica za ispitivanje savijanja materijala

Ovaj postupak naziva se savijanje u tri točke. Dvije točke služe kao podloga na koju se stavlja ispitni uzorak. Treća točka je trn koji silom djeluje na materijal savijajući ga u prostor između ostale dvije točke (slika 63.).



Slika 63. Shema ispitivanja savijanja u 3 točke [41]

Prilikom savijanja pod različitim kutevima prati se jesu li na materijalu nastale pukotine. Uzorak se savija do  $180^\circ$  nakon čega se uklanja s kidalice i podvrgava zadnjoj provjeri pukotina. Pri određenim stupnjevima savijanja i konačnom savijanju od  $180^\circ$  bilježe se primijenjene sile koje se mjere putem uređaja. U ovom radu ispitivani uzorak je materijal bakra koji je veoma duktilan materijal. Trn se utiskivao brzinom od 15 mm/min. Završetkom ispitivanja bilježene su sile utiskivanja u trenutku kad se materijal savije na  $180^\circ$ .



Slika 64. Proces savijanja bakrenog uzorka

Nakon savijanja svaki uzorak je pregledan kako bi se utvrdilo je li došlo do pukotine pri savijanju. Na prvom ispitanom uzorku pratilo se je li došlo do pojave pukotina pri  $\sim 100^\circ$ ,  $\sim 120^\circ$  i  $180^\circ$ . Kako se pukotina nije pojavila ni pod jednim od navedenih kuteva savijanja utvrđeno je da je bakar veoma mekan materijal i da je dovoljna provjera pukotine pri maksimalnom savijanju od  $180^\circ$ . Mjerene vrijednosti i rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 6.

Tablica 6. Parametri i rezultati savojnog ispitivanja

	Veličina	$a_0$	$b_0$	Pukotine	$F$ , (pri 180°)	Srednja $F$
R.br. uzorka	Oznaka Uzorka	mm	mm	Da/Ne	N	N
1	Cu+grafen (očišćen)	0,85	10,00	Ne	109,0	107,8
2	Cu+grafen (očišćen)	0,85	10,02	Ne	108,8	
3	Cu+grafen (očišćen)	0,86	10,00	Ne	99,4	
4	Cu+grafen (očišćen)	0,83	10,05	Ne	113,8	
1	Cu+grafen (neočišćen)	0,83	10,04	Ne	100,8	96,7
2	Cu+grafen (neočišćen)	0,82	10,01	Ne	99,8	
3	Cu+grafen (neočišćen)	0,83	10,04	Ne	113,4	
4	Cu+grafen (neočišćen)	0,83	10,06	Ne	72,8	
1	Cu	0,81	10,07	Ne	168,2	169,1
2	Cu	0,83	10,09	Ne	171,2	
3	Cu	0,82	10,08	Ne	169,5	
4	Cu	0,82	10,02	Ne	167,3	

Kod obje vrste uzoraka na koje je nanešen grafen postoje rasipanja vrijednosti pri dobivenim silama (uzorak na 180°). Kod čistog bakra rasipanja vrijednosti su minimalna. Nakon ispitivanja na uzorcima se provjeravalo je li došlo do stvaranja pukotina pri savijanju na 180°. Svi ispitani uzorci nisu pokazali znakove pukotina nakon ispitivanja što je vidljivo na slici 65.



Slika 65. Uzorci nakon savijanja: a) Cu + grafen (očišćeni) b) Cu + grafen (neočišćen) c) Cu

### 4.6.3. Ispitivanje tvrdoće

Ispitivanje je provedeno u Laboratoriju za ispitivanje mehaničkih svojstava na Zavodu za materijale, Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Definicija tvrdoće je sposobnost ispitivanog materijala da se odupire prodiranju drugog tvrdog materijala u njega. Mjerenje tvrdoće izvodilo se na uređaju DUH-211 (Dynamic Ultra Micro Hardness Tester), proizvođača SHIMADZU CORPORATION. Ispitivanje se provodilo prema normi ISO14577-1. Ovim standardom određene su sile i dubine utiskivanja preko kojih se dobiju parametri određenog materijala.

Uređaj za ispitivanje tvrdoće sastoji se od dva dijela (slika 66.):

- Dio s kamerom i osvjetljenjem za pozicioniranje, prikaz slike, fokusiranje uzorka,
- Dio s indentorom za utiskivanje na površinu uzorka (Berkovichev indentor – trokutasti indentor s kutevima od 115°).



Slika 66. Uređaj za ispitivanje tvrdoće – a) kamera b) indentor

U računalo se unose vrijednosti parametara za prikladan materijal i onda se sve vrijednosti mjerenja proračunavaju uz pomoć računala putem matematičkih algoritama unešenih u program za računanje tvrdoće.

Ispitivanjem tvrdoće dobivaju se sljedeće vrijednosti:

- Tvrdoća po Martensu: 
$$HM = \frac{F}{26,43 \cdot h^2}, \left[ \frac{N}{mm^2} \right] \quad (4)$$



gdje je:

$F$  – sila utiskivanja

$h$  – dubina prodiranja

- Tvrdća po Martensu određena nagibom povećanja sile/krivulje indentacijske dubine:

$$HMs = \frac{1}{26,43 * m^2}, \left[ \frac{N}{mm^2} \right] \quad (5)$$

gdje je:  $m$  – nagib

- Indentacijska tvrdoća:  $H_{it} = \frac{F_{max}}{A_p}, \left[ \frac{N}{mm^2} \right] \quad (6)$

gdje je:

$F_{max}$  – maksimalna sila

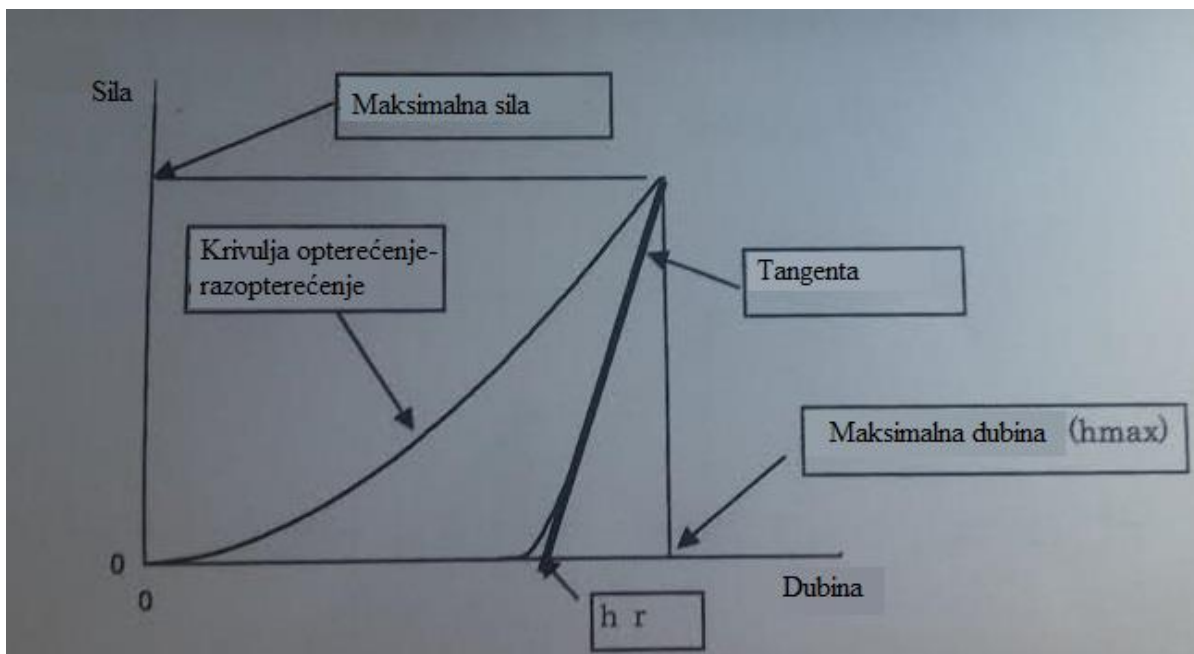
$A_p$  – projicirano područje kontakta između indentora i uzorka

- Vickersov indentor  $A_p = 24,50 * hc^2$

- Trokutasti indentor ( $115^\circ$ )  $A_p = 23,96 * hc^2$

$hc$  – dubina kontakta indentora s ispitivanim komadom.

Ovom metodom dobije se dijagram koji će poslužiti za prikaz svojstava ispitivanih materijala



Slika 67. Dijagram sila-dubina prodiranja

- Indentacijski modul elastičnosti:

$$E_{it} \rightarrow \frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E_{it} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}} \quad (7)$$

gdje je:

$E_r$  – smanjeni modul indentacijskog kontakta

$E_i$  – modul indentora ( $1,14 \cdot 10^6 \frac{N}{mm^2}$ )

$\nu_i$  – Poissonov iznos indentora (0,07)

$E_{it}$  – modul indentacije

$\nu$  – Poissonov iznos uzorka

- Indentacijsko puzanje:  $C_{it} = \frac{(h_2 - h_1)}{h_1}, (\%)$  (8)

gdje je:

$h_1$  – indentacijska dubina pri maksimalnoj dubini

$h_2$  – indentacijska dubina pri držanju u vremenu

- Determinanta plastičnog i elastičnog područja pri djelovanju indentora:

$$\eta_{it} = \frac{W_{elast}}{W_{total}} \quad (9)$$

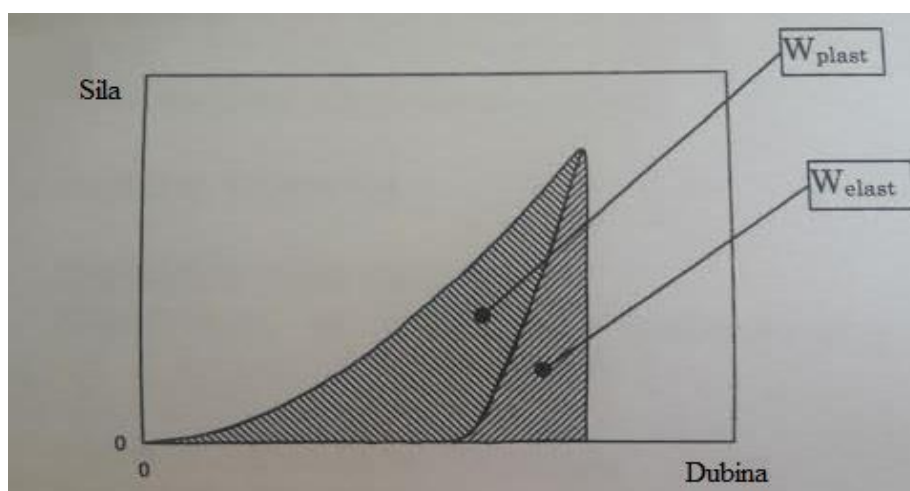
gdje je:

$W_{elast}$  – mehanički rad u elastičnom području

$W_{total} = W_{elast} + W_{plast}$

$W_{plast}$  – mehanički rad u plastičnom području

Mehanički i elastični rad mogu se vidjeti u dijagramu sila-dubina prodiranja.



Slika 68. Mehanički rad elastičnog i plastičnog područja u dijagramu sila-dubina prodiranja

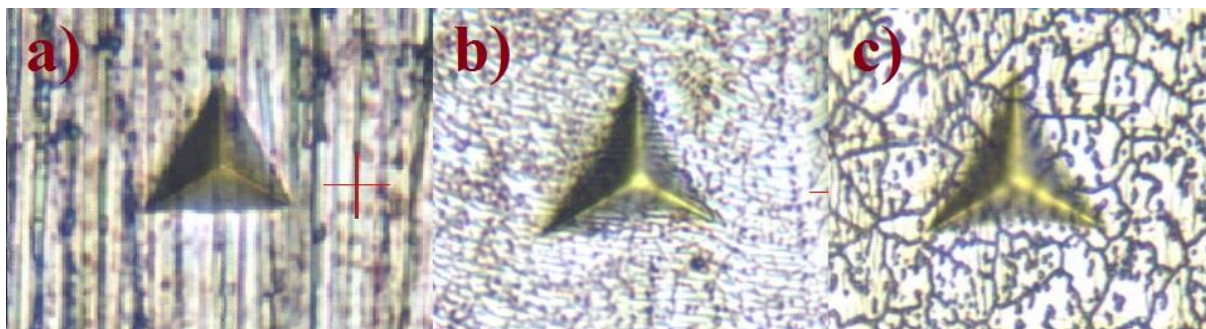
- Tvrdoća po Vickersu dobivena je korelacijom indentacijske tvrdoće Hit:

$$HV^* = 0,0924 * Hit \quad (10)$$

gdje je:

*Hit* – indentacijska tvrdoća

U materijal se utiskivao trokutasti indentor s kutevima od  $115^\circ$ , tzv. Berkovichev indentor. Sila utiskivanja iznosi 100 mN. Na svakom uzorku provedeno je 10 mjerenja. Sve vrijednosti dobivene su računalnim kalkulacijama na temelju zadanih parametara i dobivenih vrijednosti utisaka indentora. Kao rezultat očitavalo se jedanaest prethodno navedenih veličina koje se nalaze u sljedećim tablicama. Nakon 10 mjerenja izračunata je srednja vrijednost svih mjerenih veličina. Za svaku vrstu materijala napravljena je tablica svih dobivenih veličina i dijagram sila-dubina prodiranja za svih 10 mjerenja svakog uzorka. Tablice su dane u prilogima 4, 5 i 6. Na slici 69. mogu se vidjeti površine tri različita ispitana uzorka

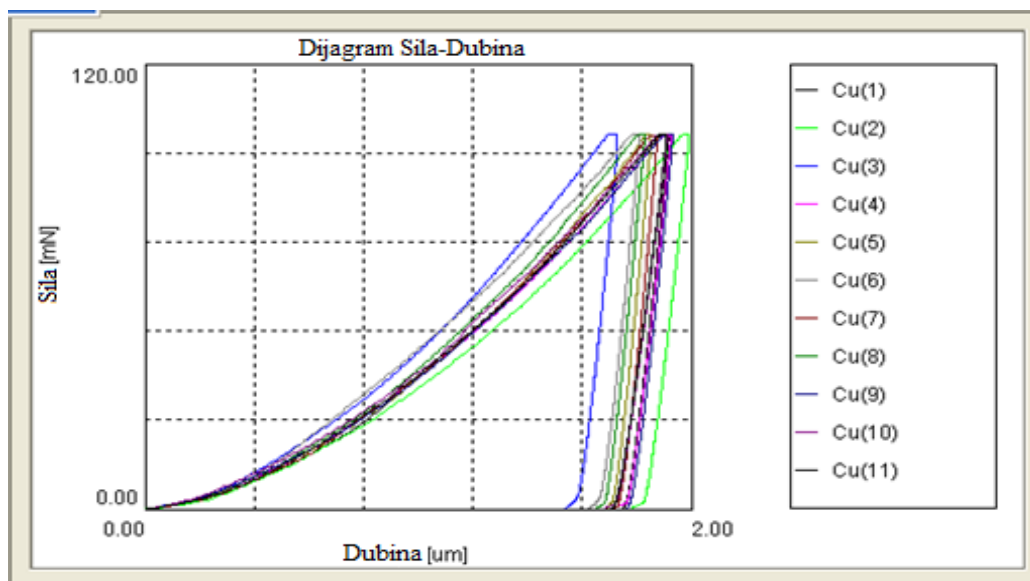


Slika 69. a) Cu očišćen u  $HNO_3$  b) Cu + grafen očišćen u  $HNO_3$ , acetonu i izopropilnom alkoholu c) Cu + grafen očišćen u  $HNO_3$

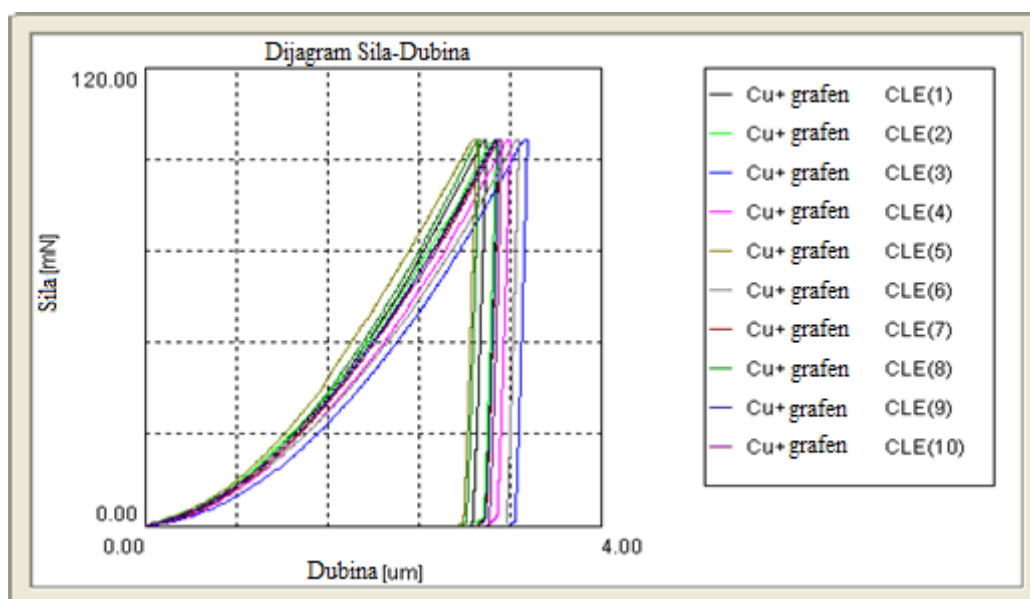
Iz slike 69. može se vidjeti kako se površine sva 3 uzorka značajno razlikuju. Očekivalo se da površina samog bakra bude drugačija od površine bakra na koji je nanešen grafen, ali iz slika se može zaključiti da dodatno čišćenje površine acetonom i izopropilnim alkoholom ima velik utjecaj na izgled površine na koju je nanešen grafen.

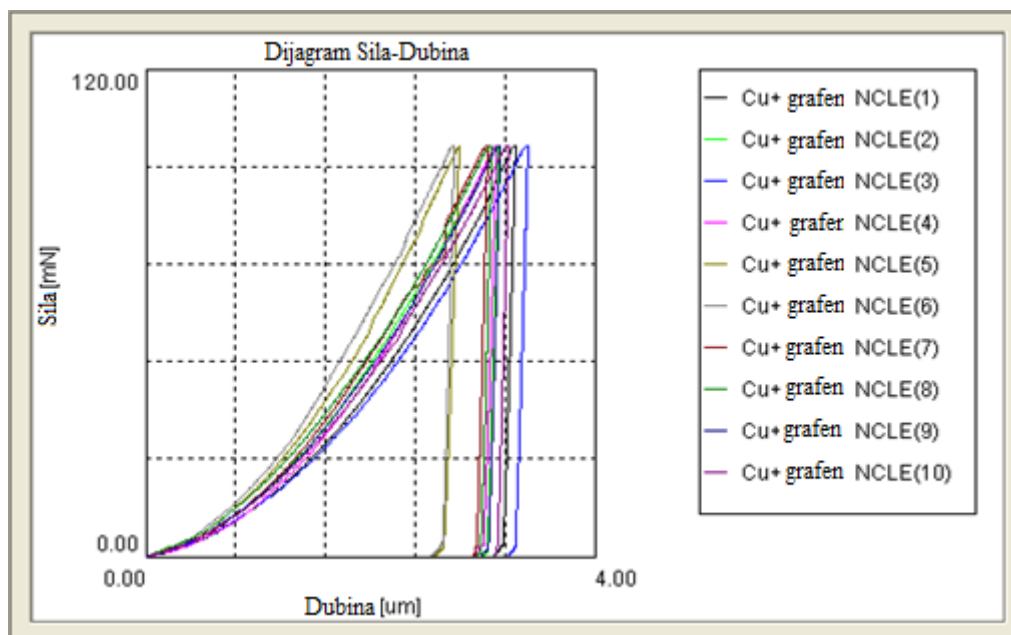
Ispitivanjem tvrdoće iscrtavali su se dijagrami sila-dubina prodiranja. Iz slika se može vidjeti da su dubine prodiranja kod uzoraka na koje je nanešen grafen značajno veće.





Slika 70. Dijagram sila-dubina prodiranja za čisti bakar

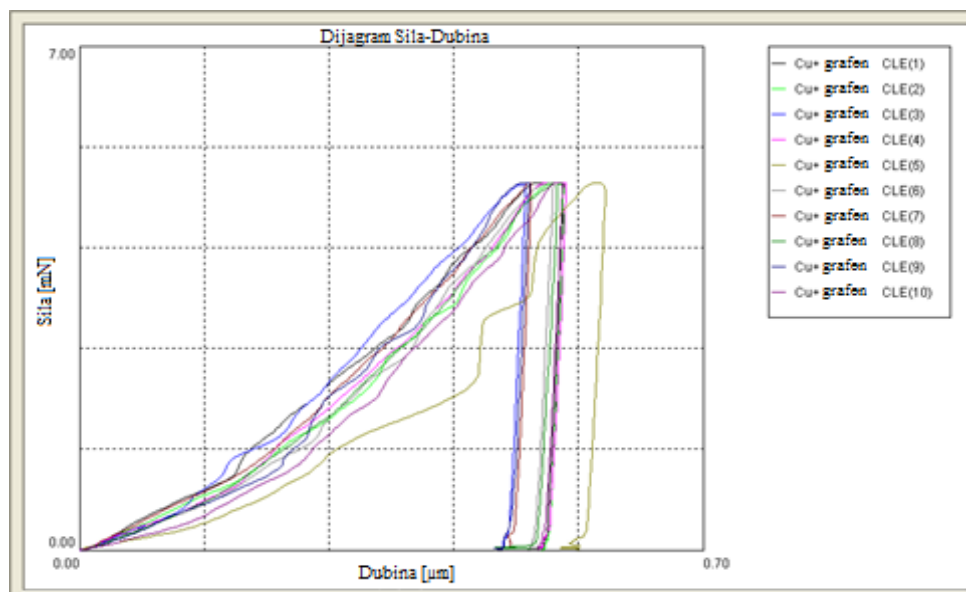
Slika 71. Dijagram sila-dubina prodiranja za Cu+grafen očišćen u HNO<sub>3</sub>, acetonu i izopropilnom alkoholu



Slika 72. Dijagram sila-dubina prodiranja za Cu + grafen očišćen u  $\text{HNO}_3$

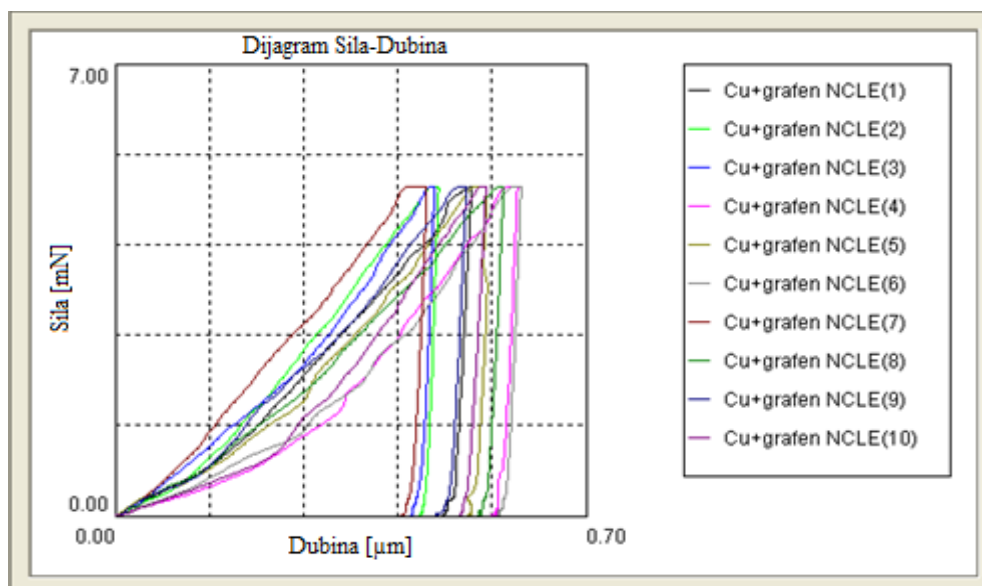
Iz prethodnih slika može se zaključiti da su sile utiskivanja pri svim mjerenjima kod svih uzoraka bile približno jednake i da među njima nema rasipanja. Vrijednosti rasipanja uočljive su kod mjerenja dubina prodiranja i pojavljuju se kod sva tri uzorka. Dubine prodiranja kod uzoraka na koje je nanešen grafen značajno su veće. Na slici 70. gdje se mjerila dubina prodiranja vidi se da jedna dubina prodiranja odskače od ostalih. Radi se o mjerenju broj 3 koje je uzeto kao nepravilno, te njene vrijednosti nisu prihvatljive u ovim mjerenjima. Također na slici 72. kod uzorka bakra očišćenog s  $\text{HNO}_3$  na koje je nanešen grafen vidljivo je da 5. i 6. mjerenje pokazuju manje dubine prodiranja i odstupaju od ostalih približno sličnih vrijednosti na istom dijagramu. Kod čistog bakra tvrdoća je značajno veća pa su i mogućnosti u rasipanju vrijednosti veće.

Nakon usporedbe tvrdoća uzoraka čistog bakra i bakra na koji je nanešen grafen usljedilo je ispitivanje tvrdoće uzoraka bakra na koji je nanešen grafen pri različitim silama utiskivanja. Prilikom ovog ispitivanja varirale su se sile utiskivanja koje su rezultirale različitim dubinama prodiranja u materijal. U slučaju velikih dubina prodiranja indenter probija veoma tanki sloj grafena i dolazi u područje bakra koji je mekši. Uzorci su ispitivani pri silama od 500 mN, 100 mN, 20 mN i 5 mN. Manja sila uvjetuje manju dubinu prodiranja što znači da se smanjenjem ispitivala tvrdoća bliža sloju grafena. Na slikama 73. i 74. prikazani su dijagrami sila-dubina utiskivanja za dva različita uzorka pri sili utiskivanja od 5 mN. Ostali dijagrami i rezultati ispitivanja prikazani su u prilogima 7-12.



Slika 73. Dijagram sila-dubina prodiranja za Cu + grafen (očišćeni) pri sili utiskivanja od 5 mN

Iz prethodnog dijagrama vidljivo je da jedno mjerenje odskače. Radi se o mjeranju broj 5 koje je uzeto kao nepravilno i njegove vrijednosti neće se uvrštavatu u konačne rezultate.



Slika 74. Dijagram sila-dubina prodiranja za Cu + grafen (neočišćeni) pri sili utiskivanja od 5 mN

Iz ovog dijagrama vidljivo je da su mjerene dubine i sile prikazale značajno veća rasipanja vrijednosti nego kod Cu + grafen (očišćeno).

## 5. Analiza rezultata

Za vrijeme ispitivanja mehaničkih svojstava bilježeni su podaci koji su pomoću prethodno navedenih izraza služili za proračunavanje vrijednosti. Dobiveni rezultati prikazani su u tablicama i grafovima

### 5.1. Analiza rezultata statičkog vlačnog ispitivanja

Prilikom ispitivanja uređaj je ucrtavao dijagram sila-produljenje i izračunavao sljedeće vrijednosti:

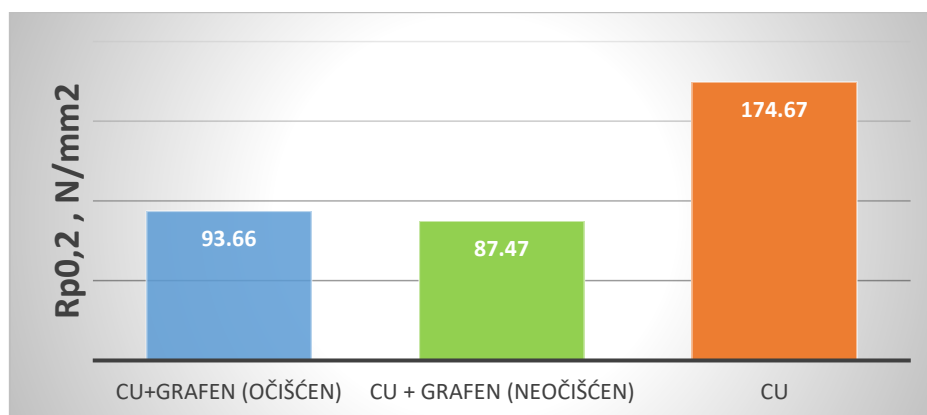
- $F_m$  – maksimalnu silu
- $R_m$  – vlačnu čvrstoću
- $R_{p0,2}$  – granicu razvlačenja

Iz dobivenih mjerenja izračunate su srednje vrijednosti koje su prikazane u tablici 7.

Tablica 7. Srednje vrijednosti dobivenih rezultata

Veličina	Cu+grafen očišćeni				Cu + grafen neočišćeni				Cu			
	$F_m$	$R_m$	$R_{p0,2}$	A	$F_m$	$R_m$	$R_{p0,2}$	A	$F_m$	$R_m$	$R_{p0,2}$	A
Oznaka	kN	N/mm <sup>2</sup>	N/mm <sup>2</sup>	%	kN	N/mm <sup>2</sup>	N/mm <sup>2</sup>	%	kN	N/mm <sup>2</sup>	N/mm <sup>2</sup>	%
1	1,100	168,07	-	20,07	1,236	184,10	82,55	17,93	1,695	249,96	166,53	-
2	1,180	175,91	-	21,27	1,125	168,16		18,17	1,727	260,64	179,60	28,33
3	1,208	185,28	-	-	1,081	165,77	92,39	24,50	1,711	252,92	177,87	28,00
4	1,003	161,41	93,66	29,00	0,967	157,82		26,50	-	-	-	-
Srednja vrijednost	1,122	172,67	93,66	23,45	1,102	168,96	87,47	21,78	1,711	254,51	174,67	28,17

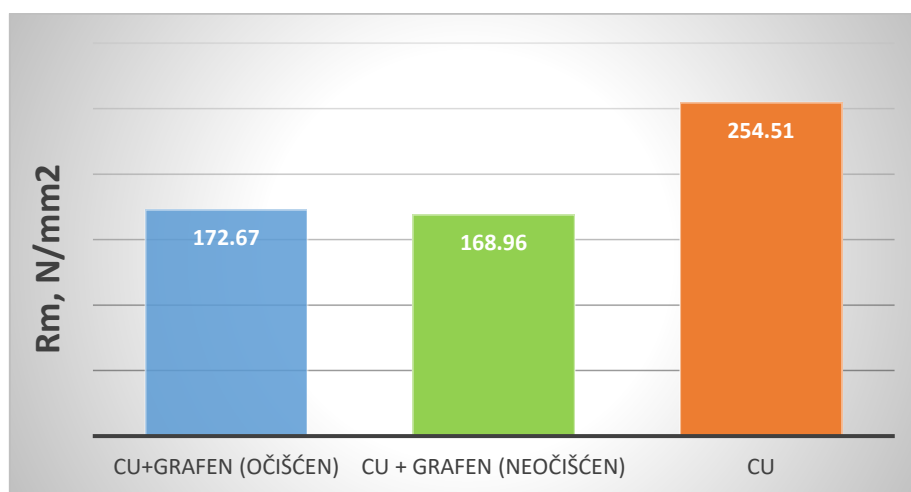
Radi usporedbe konvencionalnih granica razvlačenja na tri različito pripremljena uzorka napravljen je dijagram srednje konvencionalne granice razvlačenja gdje se mogu vidjeti izračunate aritmetičke sredine.



Slika 75. Dijagram aritmetičkih sredina konvencionalne granice razvlačenja za tri vrste uzoraka

Iz dijagrama srednjih vrijednosti  $R_{p0,2}$  vidljivo je kako uzorak čistog bakra ima najvišu vrijednost konvencionalne granice razvlačenja. Očišćeni i neočišćeni uzorci bakra na koje je nanešen sloj grafena imaju približno slične vrijednosti  $R_{p0,2}$ . Konvencionalna granica razvlačenja čistog bakra približno je dva puta veća od uzoraka na koje je nanešen grafen. Također, uzorci čistog bakra jedini su mjerodavni uzorci za proračun aritmetičke sredine zato što se proračun za uzorke bakra na koje je nanešen grafen vršio s djelomično dobivenim podacima. Nanošenje grafena je proces koji se odvijao pri temperaturi od 1040 °C. Temperatura taljenja bakra je ~1100 °C. Prilikom nanošenja grafena uzorci bakra dosta su omekšali. Uz to u obzir se mora uzeti debljina uzoraka koja je iznosila < 1 mm i osjetljivost ekstenzimetra. Veoma meki i duktilni uzorci nastali zbog visokih temperatura, debljina uzoraka te osjetljivost ekstenzimetra u pojedinačnim pokusima uvjetovali su nekorektno iscrtavanje dijagrama, a time i nemogućnost određivanja  $R_{p0,2}$  pri određenim mjerenjima.

Prilikom ispitivanja uspješno su izmjerene sve vrijednosti vlačne čvrstoće ( $R_m$ ). To je vidljivo i u prethodnim dijagramima sila-produljenje. Vrijednost vlačne čvrstoće računa se preko maksimalne sile koja se nalazi u najvišoj točki krivulje u dijagramu. Radi usporedbe vlačnih čvrstoća napravljen je dijagram aritmetičkih sredina za tri vrste ispitivanih uzoraka (slika 76.)

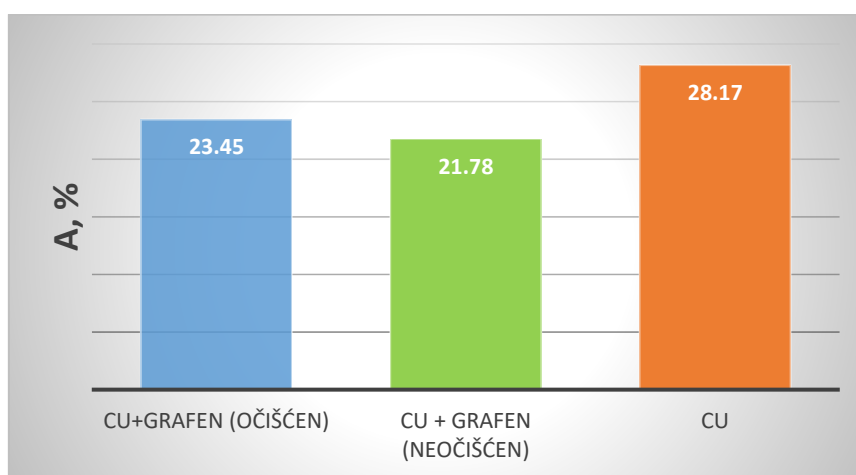


Slika 76. Dijagram srednjih vrijednosti vlačne čvrstoće za tri različite vrste uzoraka

Iz dijagrama je vidljivo da čisti bakar ima najveću vrijednost vlačne čvrstoće u iznosu od  $R_m = 254,51 \text{ N/mm}^2$ . Očišćeni i neočišćeni uzorci imaju približno slične vrijednosti vlačne čvrstoće. Kao i kod konvencionalne granice razvlačenja razlog manjim vrijednostima vlačne

čvrstoće su visoke temperature postupka kojima su epruvete bile podvrgnute. Temperatura od 1040°C omekšala je bakar i doprinijela smanjenju vlačne čvrstoće naspram polaznog uzorka. Iako se grafen smatra veoma čvrstim materijalom iznimnih svojstava prilikom ovog eksperimenta njegova svojstva nisu pokazala povećanje vlačne čvrstoće zbog mekšanja supstrata na koji je nanešen.

Mjerenje produljenja epruveta nakon loma zadnje je provedeno mjerenje pri statičkom vlačnom ispitivanju. U tablici 7. prikazane su srednje vrijednosti produljenja epruveta nakon loma. Radi lakše usporedbe napravljen je dijagram aritmetičkih sredina produljenja nakon loma za sve tri vrste uzoraka



Slika 77. Dijagram aritmetičkih sredina produljenja nakon loma za tri vrste epruveta

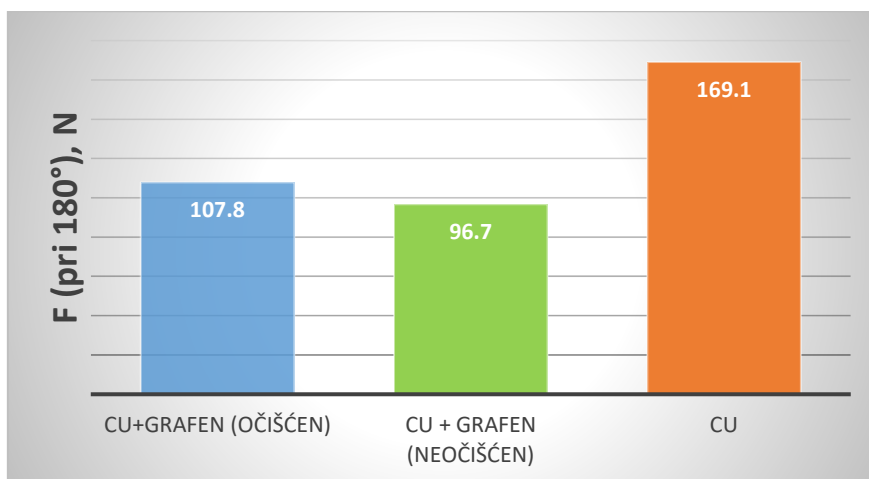
Iz slike 77. vidljivo je da čisti bakar ima najveće svojstvo produljenja nakon loma u iznosu od 28,17%. Uzorci Cu + grafen (očišćeni) imaju niže produljenje nakon loma u iznosu od 23,45%. Najniže vrijednosti produljenja nakon loma imaju uzorci Cu + grafen (neočišćeni) u iznosu od 21,78%.

Uzorci čistog bakra pokazali su značajno veće vrijednosti za sve tri mjerene veličine:  $R_{p0,2}$ ,  $R_m$  i  $A$ . Uzrok tome je prethodno spomenut visokotemperaturni postupak putem kojeg se nanosi grafen. Prilikom procesa nanošenja grafena bakar je bio podvrgnut temperaturama vrlo bliskim njegovoj temperaturi taljenja. Te temperature uzrokovale su kristalizaciju zrna bakra (vidljivih golim okom). Usporedimo li uzorke bakra na koji je nanešen grafen možemo zaključiti da bakar očišćen u  $HNO_3$ , acetonu i izopropilnom alkoholu na koji je nanešen grafen daje bolje rezultate pri statičkom vlačnom ispitivanju nego bakar očišćen samo u  $HNO_3$  na koji je nanešen grafen. Čišćenje u acetonu i izopropilnom alkoholu dodatno uklanja nečistoće s površine bakra

omogućujući mu time rast kvalitetnijeg grafena. Uzorci Cu + grafen (očišćeni) pokazali su veće vrijednosti svih triju veličina ( $R_{p0,2}$ ,  $R_m$  i  $A$ ) naspram uzoraka Cu + grafen (neočišćeni). Prema tome se može zaključiti da dodatno čišćenje acetonom i izopropilnim alkoholom omogućuje dobivanje kvalitetnijeg grafena koji rezultira boljim mehaničkim svojstvima od neočišćenog.

## 5.2. Analiza rezultata ispitivanja savijanja materijala

Savojno ispitivanje provedeno je na kidalici marke ERICHSEN gdje su se uzorci ispitivali savijanjem u tri točke. U materijal se pod djelovanjem sile utiskivao trn koji je savijao materijal sve do  $180^\circ$ . Pri  $180^\circ$  zabilježavale su se sile iz kojih se računao njihov srednji iznos za svaki uzorak (tablica 6.). Radi lakše usporedbe na slici 78. prikazane su srednje vrijednosti sila pri kojima su se uzorci savili pod kutem od  $180^\circ$ .



Slika 78. Dijagram srednjih vrijednosti sila (pri savijanju na  $180^\circ$ )

Iz slike je vidljivo da najveći iznos sile ima uzorak čistog bakra čiji srednji iznos sile iznosi 169,1 N. Drugi po redu je Cu + grafen (očišćen) s iznosom sile od 107,8 N. Najmanju vrijednost sile imaju uzorci Cu + grafen (neočišćen) s iznosom sile od 96,7 N. Prema tome, možemo zaključiti kako čisti bakar ima najveću otpornost savijanju, odnosno najveću čvrstoću. Uzorci na koji je nanešen grafen pokazuju manju tvrdoću i veću duktilnost pri savijanju.



### 5.3. Analiza rezultata ispitivanja tvrdoće

Ispitivanje tvrdoće izvodilo se na uređaju DUH-211 (Dynamic Ultra Micro Hardness Tester), proizvođača SHIMADZU CORPORATION. Mjerenje se provodilo prema normi ISO14577-1.

Prvi dio ispitivanja provodio se na sljedećim uzorcima:

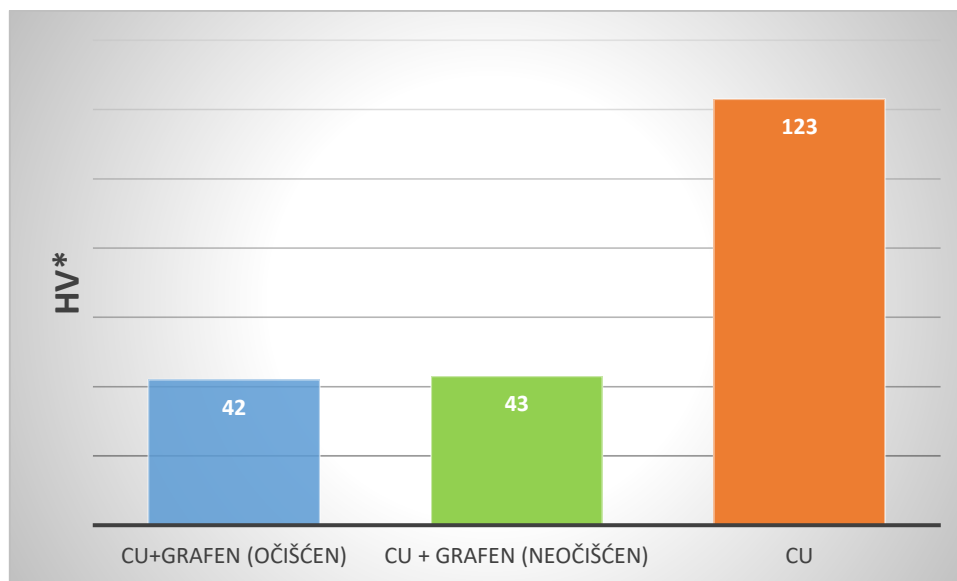
- Uzorak čistog bakra očišćen u  $\text{HNO}_3$ ,
- Uzorak bakra očišćenog u  $\text{HNO}_3$ , acetonu, izopropilnom alkoholu na koji je nanešen sloj grafena,
- Uzorak bakra očišćenog u  $\text{HNO}_3$  na koji je nanešen sloj grafena.

Na svakom uzorku vršilo se deset mjerenja tvrdoće pri sili utiskivanja od 100 mN. Iz mjerenja su izračunate srednje vrijednosti koje su prikazane u tablici 8.

Tablica 8. Tablica srednjih vrijednosti ispitivanja tvrdoće

Veličina	Uzorak Jedinica	Cu	Cu + grafen (očišćeni)	Cu + grafen (neočišćeni)
$F_{\max}$	N	100.91	100.89	100.88
$h_{\max}$	$\mu\text{m}$	1.8788	3.1116	3.1025
$HM_s$	$\text{N}/\text{mm}^2$	824.260	325.187	330.780
$H_{it}$	$\text{N}/\text{mm}^2$	1333.592	458.917	464.495
$HV^*$	-	123	42	43

Iz tablice 8. može se vidjeti da čisti bakar ima najveće vrijednosti tvrdoće po Vickersu i Martensu, te vrijednosti indentacijskog modula elastičnosti. Srednja vrijednost  $HV^*$  kod čistog bakra iznosi 123. Uzorci na koje je nanešen grafen imaju približno slične međusobne vrijednosti. Cu + grafen (očišćen) ima vrijednost  $HV^*$  u iznosu od 42, dok Cu + grafen (neočišćeni) ima vrijednost  $HV^*$  u iznosu od 43. Rezultati su prikazani u sljedećem dijagramu.



Slika 79. Vrijednosti  $HV^*$  za ispitane uzorke

Rasipanja vrijednosti pri ovim mjerenjima kod svih uzoraka bile su visoke, ali prihvatljive za određivanje točnih rezultata. Rasipanja su vidljiva kod svih mjerenih vrijednosti uzoraka.

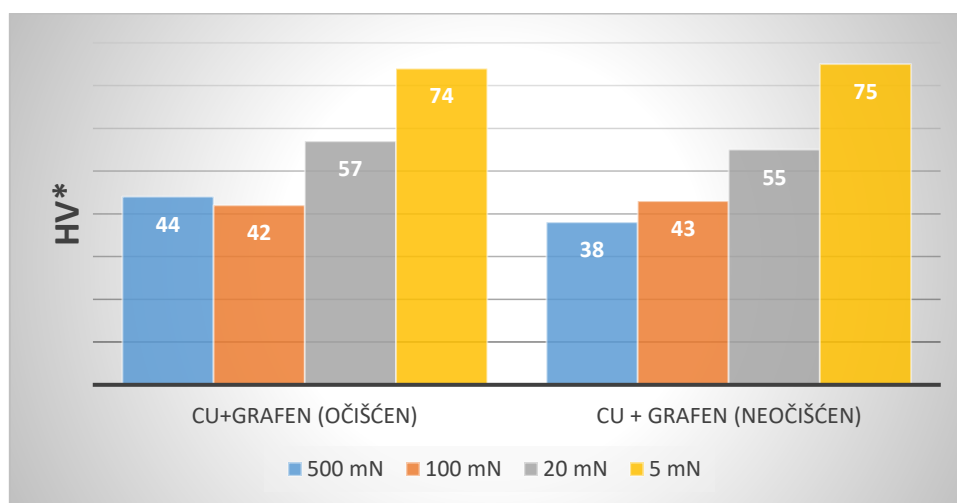
Kao i u prethodnim ispitivanjima mehaničkih svojstava vidljivo je da su i kod ispitivanja tvrdoće visoke temperature uzrokovale promjene u strukturi bakra što je dovelo do njegovog značajnog mekšanja. U ovom slučaju grafen, koji se karakterizira kao ultračvrsti materijal, nije pridonio poboljšanju tvrdoće bakrenih uzoraka. Razlog većem rasipanju vrijednosti kod bakrenih epruveta na koje je nanešen grafen jest kristalizacija zrna bakra koja se dogodila pri visokim temperaturama. Na prethodnoj slici (slika 61.) su golim okom vidljive granice zrna. Njihov nastanak uvjetovao je razlike u tvrdoći na pojedinim dijelovima epruveta.

Drugi dio ispitivanja tvrdoće bazirao se na usporedbi tvrdoća pri različitim silama utiskivanja. Ovim mjerenjem ispitivali su se samo uzorci bakra na koji je nanešen grafen radi ispitivanja utjecaja sloja grafena na tvrdoću materijala. Sile utiskivanja iznosile su 500 mN, 100 mN, 20 mN i 5 mN. Dobivene vrijednosti prikazane su u tablicama koje se nalaze u prilogima 4, 5, 6, 7, 8 i 9. Iz dobivenih vrijednosti izračunate su aritmetičke sredine izmjerenih vrijednosti. Srednje vrijednosti ispitivanja tvrdoće prikazane su u tablici 9.

Tablica 9. Srednje vrijednosti tvrdoće po Vickersu pri različitim silama utiskivanja

Sila utiskivanja	Srednja vrijednost HV*	Cu + grafen (očišćeni)	Cu + grafen (neočišćeni)
500 mN	HV*	44	38
100 mN		42	43
20 mN		57	55
5 mN		74	75

Iz tablice 9. vidljivo je da s manjim silama indentacije i manjim dubinama prodiranja tvrdoća prema površini raste. Prema tome može se zaključiti kako sloj nanešenog grafena na površini ima veću tvrdoću od bakra na koji je nanešen. Također može se vidjeti da su iznosi tvrdoće kod obje vrste ispitanih uzoraka podjednake pri svim silama utiskivanja osim pri 500 mN gdje uzorak Cu + grafen (očišćeni) ima nešto veći iznos tvrdoće. Dobivene vrijednosti prikazane su i u dijagramu.



Slika 80. Vrijednosti tvrdoće dva ispitana uzorka pri različitim silama utiskivanja

Pri svim silama utiskivanja na oba uzorka izvršeno je po deset mjerenja. Kod mjerenja tvrdoće uzorka Cu + grafen (neočišćeni) rasipanja vrijednosti značajno su velika dok su kod mjerenja tvrdoće kod uzorka Cu + grafen (očišćeni) rasipanja značajno manja. Kroz rad dosta ispitivanja su pokazala kako uzorci Cu + grafen (očišćeni) imaju kvalitetniji sloj grafena na površini bakra. Iako bi se moglo pretpostaviti da su velika rasipanja vrijednosti povezana sa slabijom kvalitetom sloja grafena na površini potrebno je ipak napraviti još ispitivanja u području tvrdoće kako bi se ova pretpostavka mogla sa sigurnošću potvrditi.

## ZAKLJUČAK

U teorijskom dijelu rada su prikazana svojstva, načini proizvodnje te primjena grafena kao materijala budućnosti. Kemijskim taloženjem u parnoj fazi grafen je nanešen na dvije vrste različito pripremljenih epruveta. Provođenjem EDS analize na skenirajućem elektronskom mikroskopu dobio se uvid u segregaciju atoma ugljika na površini. Također su provedena ispitivanja mehaničkih svojstava (statičko vlačno ispitivanje, savojno ispitivanje i tvrdoća) na uzorcima čistog bakra, te na dva površinski različito pripremljena uzorka bakra na koje je nanešen sloj grafena.

Iz provedenih ispitivanja doneseni su sljedeći zaključci:

- Kemijsko taloženje u parnoj fazi složen je proces koji se treba izvoditi u strogo kontroliranim uvjetima. Svi parametri procesa trebaju biti strogo poštivani. Prilikom nanošenja grafena najveću pažnju treba obratiti na kontrolu temperature procesa jer se proces nanošenja grafena izvodi pri temperaturama nešto ispod temperature tališta bakra.
- Bakar je veoma dobar katalizator pri raspadu metana i odličan supstrat za nanošenje sloja grafena. U eksperimentalnom dijelu kemijskim taloženjem u parnoj fazi uspješno je nanesen sloj grafena na bakarne ispitne uzorke, što je potvrđeno EDS analizom na skenirajućem elektronskom mikroskopu. Analiza je pokazala da je ugljik segregirao samo na površinu uzorka. Kemijskom analizom površine utvrđeno je da različite pripreme površine uvjetuju razlike u udjelima ugljika. Uzorci očišćeni s dušičnom kiselinom, acetonom i izopropilnim alkoholom imali su znatno veći udio ugljika iz čega se može zaključiti kako je dodatno čišćenje uvjetovalo nastajanje debljeg sloja grafena. Kako bi se ovaj zaključak potvrdio potrebno je napraviti još površinskih analiza te utvrditi debljinu nanešenog sloja što nije bilo moguće zbog nedostatka opreme s kojom se mogu napraviti mjerenja na atomskog razini.
- Ispitivanja mehaničkih svojstava uzoraka s nanešenim slojem su pokazala slabija svojstva od početnog stanja. Uzrok tome je temperatura nanošenja grafena na ovako velike površine. U uzorcima je došlo do značajnog pogrubljanja zrna supstrata, a s time i narušavanja svih mehaničkih svojstava (vlačna čvrstoća, istezljivost i tvrdoća). Ipak pokazalo se kako čišćenje uzoraka s dušičnom kiselinom, acetonom i izopropilnim

alkoholom utječe na stvaranje kvalitetnijeg sloja grafena od uzoraka očišćenih samo s dušičnom kiselinom. To je vidljivo pri ispitivanju mehaničkih svojstava gdje su uzorci dodatno očišćeni u acetonu i izopropilnom alkoholu pokazali bolja mehanička svojstva u odnosu na neočišćene. Iz toga se može zaključiti da prikladno čišćenje površine uz stvaranje kvalitetnog sloja grafena poboljšava mehanička svojstva.

- Metode koje su primijenjene u ovom radu za karakterizaciju sloja grafena su se pokazale nedostatne. Za analizu 2-D sloja grafena na atomskoj razini debljine sloja potrebni su uređaji daleko boljih mjernih sposobnosti. Posebno se to vidi kroz mjerenje tvrdoće nanoindentacijom gdje se vidi razlika rezultata mjerenja tvrdoće s opterećenjem od 5 mN do 500 mN. Za mjerenje tvrdoće samog sloja grafena potrebna je oprema s mogućnošću mjerenja tvrdoće na razini opterećenja nanonjutna.
- Sumiranjem svih rezultata ispitivanja može se zaključiti da je na čisti bakar većih dimenzija moguće nanijeti sloj grafena kemijskim taloženjem u parnoj fazi. Kemijsko taloženje u parnoj fazi je visokotemperaturni proces koji uzrokuje slabljenje mehaničkih svojstava bakra zbog toga što kristali bakra značajno pogrubljuju. Ovaj postupak rasta grafena zahtjeva naknadne korake koji uključuju ekstrakciju sloja grafena s površine bakra te prijenos na druge supstrate radi poboljšanja mehaničkih svojstava.

U nastavku istraživanja predlaže se sljedeće:

- Ispitivanje električnih i toplinskih svojstava čistog bakra i uzoraka bakra na koje je nanešen sloj grafena. Ispitivanjem ovih svojstava dobio bi se uvid u kvalitetu grafena za primjenu u pojedinim područjima industrije.
- Ekstrakcija sloja grafena s uzoraka bakra pomoću polimetilmetakrilata te nanošenje na bakar koji nije podvrgnut toplinskim procesima radi bolje usporedbe mehaničkih svojstava. Visokotemperaturni procesi uzrokovali su promjene u strukturi samog bakra što je dovelo do njegovog mekšanja. Ekstrakcijom i nanošenjem na toplinski neobrađeni bakar mogao bi se vidjeti stvarni utjecaj sloja grafena na mehanička svojstva.

## LITERATURA

- [1] [Mirko Klaić, novosti i zanimljivosti: Nanotehnologija](#) dostupno (1.5.2017.)
- [2] [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/a/ae/Comparison\\_of\\_nanomaterials\\_sizes.jpg/1110px-Comparison\\_of\\_nanomaterials\\_sizes.jpg](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/a/ae/Comparison_of_nanomaterials_sizes.jpg/1110px-Comparison_of_nanomaterials_sizes.jpg) dostupno (1.5.2017.)
- [3] <http://www.understandingnano.com/nanotech-applications.html> dostupno (1.5.2017.)
- [4] <https://www.extremetech.com/extreme/211437-extremetech-explains-what-is-graphene> dostupno (1.5.2017.)
- [5] <http://www.thephysicsmill.com/2014/05/12/graphene-story-wonder-material/> dostupno (2.5.2017.)
- [6] <https://investorintel.com/wp-content/uploads/2016/03/Exfoliation-of-graphite.png> dostupno (3.5.2017.)
- [7] <http://www.independent.co.uk/news/science/the-graphene-story-how-andrei-geim-and-kostya-novoselov-hit-on-a-scientific-breakthrough-that-8539743.html> dostupno (3.5.2017.)
- [8] <https://www.ffri.hr/~zvonimir/Fizika/07GradaISvojtvaTvari.pdf> dostupno (5.5.2017.)
- [9] <http://www.dummies.com/education/science/nanotechnology/graphene-sheets-of-carbon-based-nanoparticles/> dostupno (5.5.2017.)
- [10] <http://library.scotch.wa.edu.au/sciences/year9/nanotechnology/nanotubes> dostupno (7.5.2017.)
- [11] <https://www.intechopen.com/books/graphene-new-trends-and-developments/review-of-graphene-technology-and-its-applications-for-electronic-devices> dostupno (7.5.2017.)
- [12] [http://www.nanowerk.com/what\\_is\\_graphene.php](http://www.nanowerk.com/what_is_graphene.php) dostupno (10.5.2017.)
- [13] <https://www.graphenea.com/pages/graphene-properties#.WQTZMtKGPIV> dostupno (11.5.2017.)
- [14] [http://www-proxy.ipme.ru/e-journals/RAMS/no\\_13413/01\\_13413\\_ovidko.pdf](http://www-proxy.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_13413/01_13413_ovidko.pdf) dostupno (11.5.2017.)
- [15] <https://www.graphenea.com/pages/graphene-properties#.WQeTCdJ97IW> dostupno (12.5.2017.)
- [16] <https://s-media-cache-ak0.pinimg.com/736x/b1/14/b9/b114b93d2ae8dfb09f2860ee263dbfe6.jpg> dostupno (12.5.2017.)

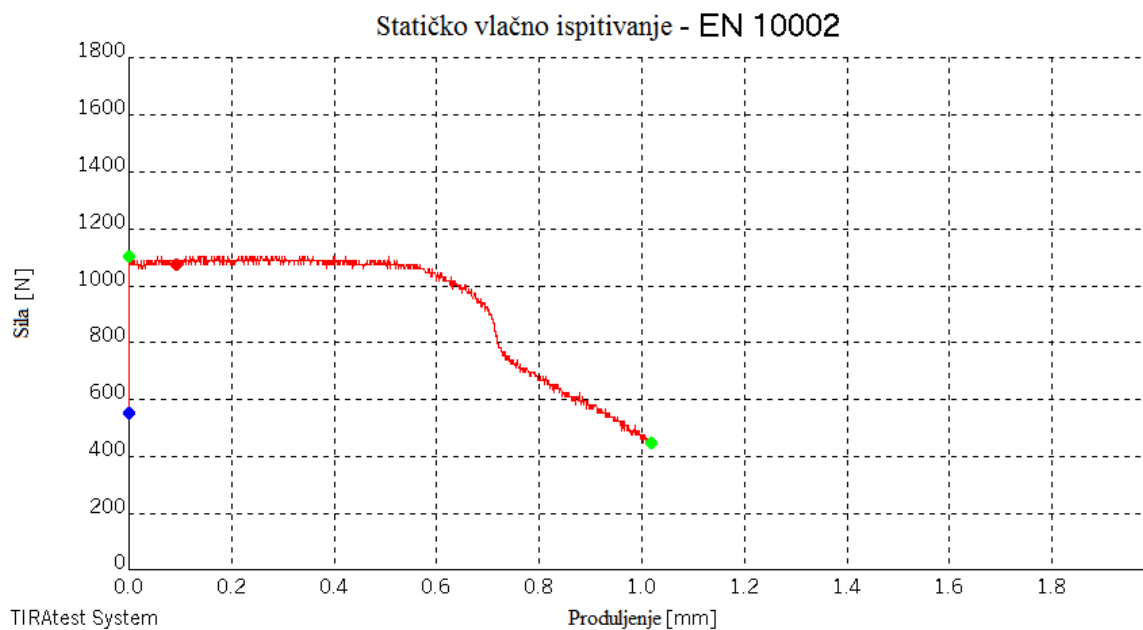
- [17] <http://www.nature.com/nmat/journal/v6/n3/images/nmat1846-f3.jpg>  
dostupno (12.5.2017.)
- [18] [http://www.vidipedija.com/index.php?title=Mooreov\\_zakon](http://www.vidipedija.com/index.php?title=Mooreov_zakon) dostupno (15.5.2017.)
- [19] <http://www.bug.hr/vijesti/ihigh-ki-daje-novi-zivot-mooreovom-zakonu/48714.aspx>  
dostupno (15.5.2017.)
- [20] <http://www.thegraphenecouncil.org/?page=OpticalProperties> dostupno (20.5.2017.)
- [21] <http://www.graphene.manchester.ac.uk/explore/the-applications/> dostupno (20.5.2017.)
- [22] <https://www.graphenea.com/pages/graphene-uses-applications#.WQeWMNJ97IV>  
dostupno (21.5.2017.)
- [23] [http://www.ecoinventions.ca/wp-content/uploads/2014/05/Graphene\\_a40.jpg](http://www.ecoinventions.ca/wp-content/uploads/2014/05/Graphene_a40.jpg)  
dostupno (23.5.2017.)
- [24] Q. Zheng, J.-K. Kim, Graphene for Transparent Conductors, Springer Science+Business Media New York 2015
- [25] [http://pubs.rsc.org/services/images/RSCpubs.ePlatform.Service.FreeContent.ImageService.svc/ImageService/Articleimage/2015/TA/c5ta00252d/c5ta00252d-f2\\_hi-res.gif](http://pubs.rsc.org/services/images/RSCpubs.ePlatform.Service.FreeContent.ImageService.svc/ImageService/Articleimage/2015/TA/c5ta00252d/c5ta00252d-f2_hi-res.gif)  
dostupno (28.5.2017.)
- [26] <https://www.graphenea.com/pages/cvd-graphene#.WQcv1dJ97IW> dostupno (1.6.2017.)
- [27] [https://www.researchgate.net/profile/Otakar\\_Frank/publication/262228646/figure/fig2/AS:296866831978501@1447789976309/Figure-2-a-Scheme-of-the-CVD-apparatus-for-the-isotopically-labelled-graphene-growth.png](https://www.researchgate.net/profile/Otakar_Frank/publication/262228646/figure/fig2/AS:296866831978501@1447789976309/Figure-2-a-Scheme-of-the-CVD-apparatus-for-the-isotopically-labelled-graphene-growth.png) dostupno (1.6.2017.)
- [28] <http://aip.scitation.org/doi/full/10.1063/1.4873157> dostupno (2.6.2017.)
- [29] <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/advs.201600003/full> dostupno (2.6.2017.)
- [30] Nils Krane, Preparation of Graphene, Selected Topics in Physics: Physics of Nanoscale Carbon
- [31] [http://pubs.rsc.org/services/images/RSCpubs.ePlatform.Service.FreeContent.ImageService.svc/ImageService/Articleimage/2014/CP/c3cp54523g/c3cp54523g-f2\\_hi-res.gif](http://pubs.rsc.org/services/images/RSCpubs.ePlatform.Service.FreeContent.ImageService.svc/ImageService/Articleimage/2014/CP/c3cp54523g/c3cp54523g-f2_hi-res.gif)  
dostupno (2.6.2017.)
- [32] S.T. Barwich; A Study od Liquid Phase Exfoliation and Properties of 2D Nanomaterijals, 2015.
- [33] [https://www.researchgate.net/profile/Francesco\\_Bonaccorso/publication/263767366/figure/fig2/AS:296611159789571@1447729019461/Fig-2-Liquid-phase-exfoliation-of-LMsa-Starting-material-eg-graphite-b.png](https://www.researchgate.net/profile/Francesco_Bonaccorso/publication/263767366/figure/fig2/AS:296611159789571@1447729019461/Fig-2-Liquid-phase-exfoliation-of-LMsa-Starting-material-eg-graphite-b.png) dostupno (5.6.2017.)



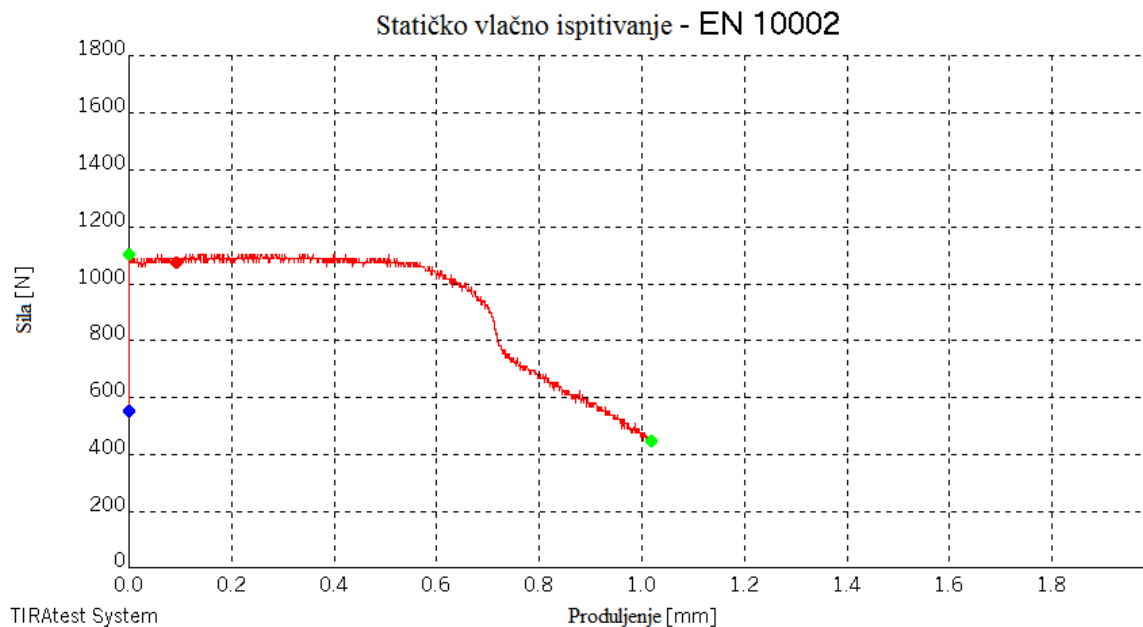
- [34] L. Colombo, R. M. Wallace, R. S. Ruoff; Graphene Growth and Device Integration, Dublin, 2015.
- [35] <file:///C:/Users/Admin/Downloads/graphene%20on%20copper%20substrates.pdf> dostupno (7.6.2017.)
- [36] P. Procházka ;Příprava grafenu metodou CVD; Diplomski Rad, Brno, 2012.
- [37] [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/4/4c/Cut\\_through\\_turbomolecular\\_pump.jpg/220px-Cut\\_through\\_turbomolecular\\_pump.jpg](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/4/4c/Cut_through_turbomolecular_pump.jpg/220px-Cut_through_turbomolecular_pump.jpg) dostupno (9.6.2017.)
- [38] [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/0/0e/Turbo\\_pump\\_schematic-2011-05-02.gif/800px-Turbo\\_pump\\_schematic-2011-05-02.gif](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/0/0e/Turbo_pump_schematic-2011-05-02.gif/800px-Turbo_pump_schematic-2011-05-02.gif) dostupno (9.6.2017.)
- [39] <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn201978y> dostupno (13.6.2017.)
- [40] <http://pubs.rsc.org/services/images/RSCpubs.ePlatform.Service.FreeContent.ImageService.svc/ImageService/Articleimage/2017/RA/c7ra00392g/c7ra00392g-f54.gif> dostupno (13.6.2017.)
- [41] <https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcRCB7l0otX9k9Cv1aCKTOo8RlR8gy-pTPqTss1vnKEa3KCOE7qnqw> dostupno (15.6.2017.)

## Prilog 1

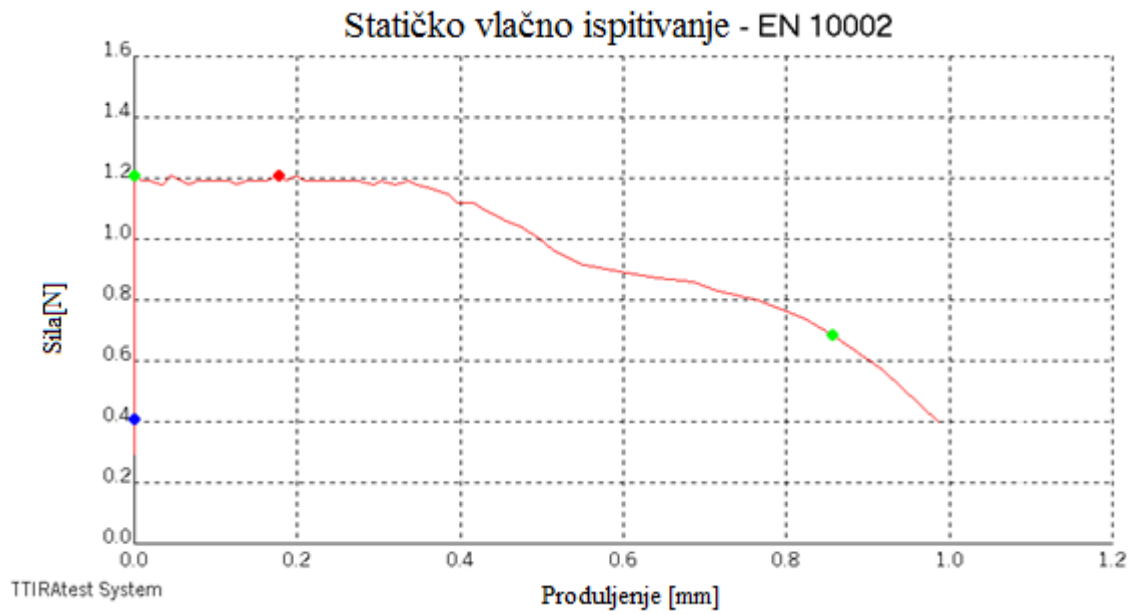
Dijagrami dobiveni statičkim vlačnim ispitivanjem za uzorke Cu + grafen (očišćeni)



Uzorak 1 - Cu + grafen (očišćen)



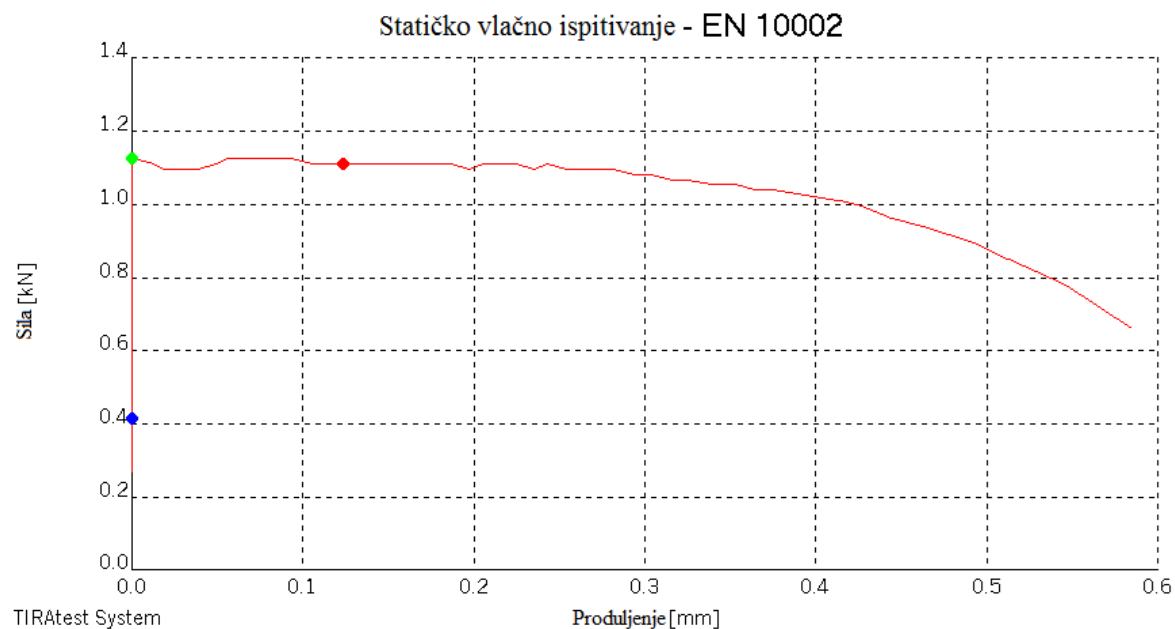
Uzorak 2 - Cu + grafen (očišćen)



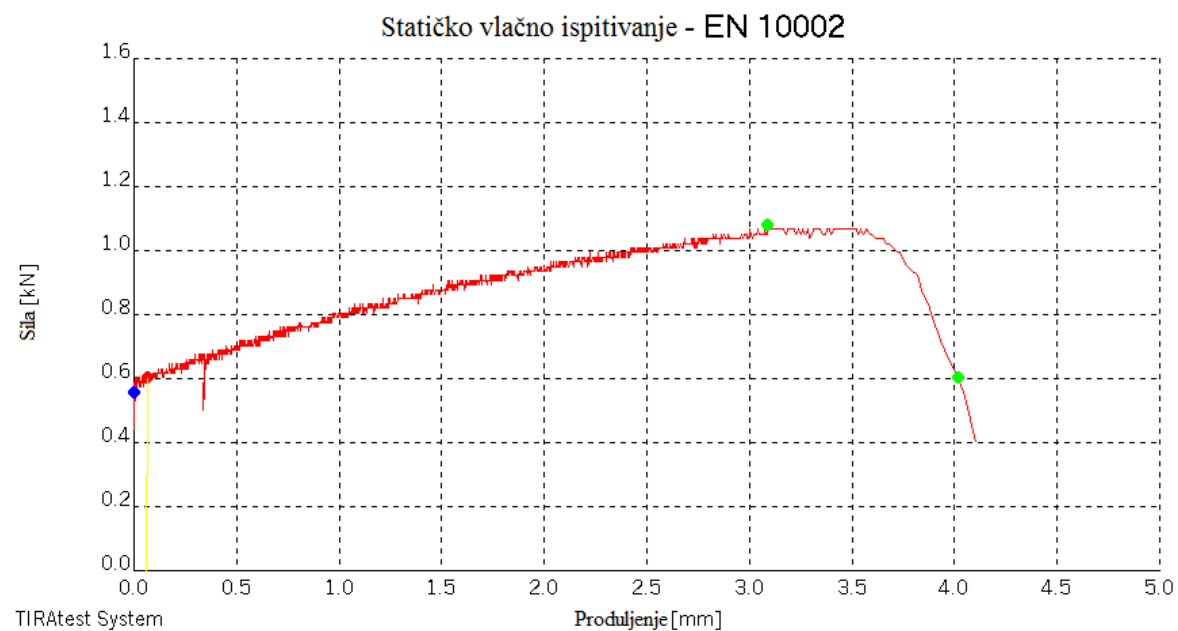
Uzorak 3 - Cu + grafen (očišćen)

## Prilog 2

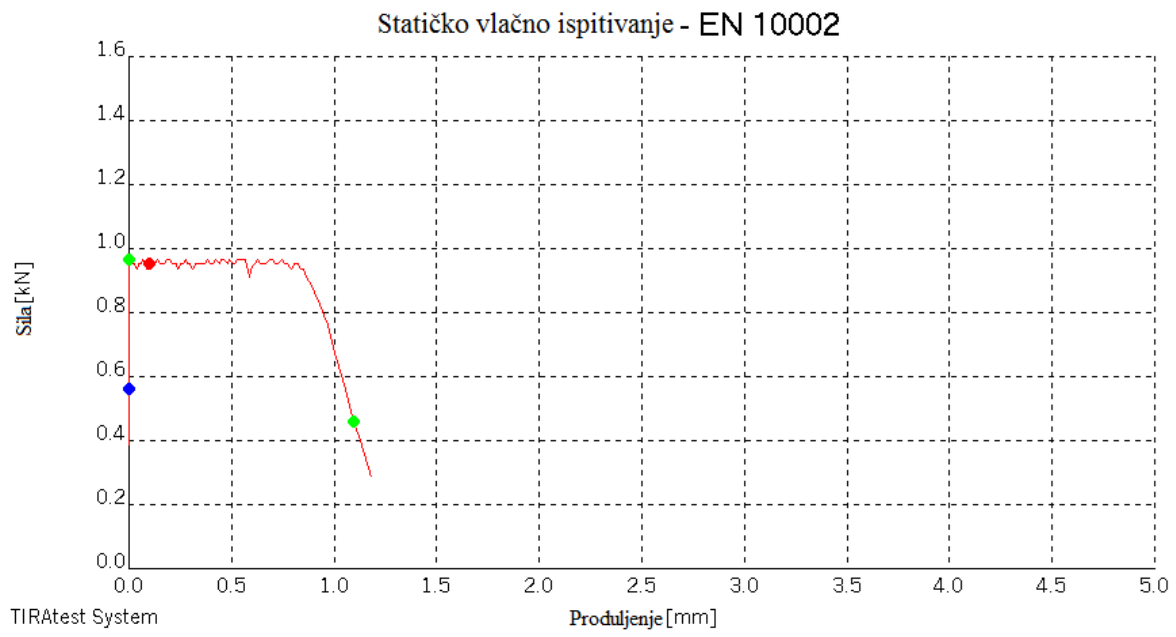
Dijagrami dobiveni statičkim vlačnim ispitivanjem za uzorke Cu + grafen (neočišćeni)



Uzorak 2 - Cu + grafen (neočišćen)

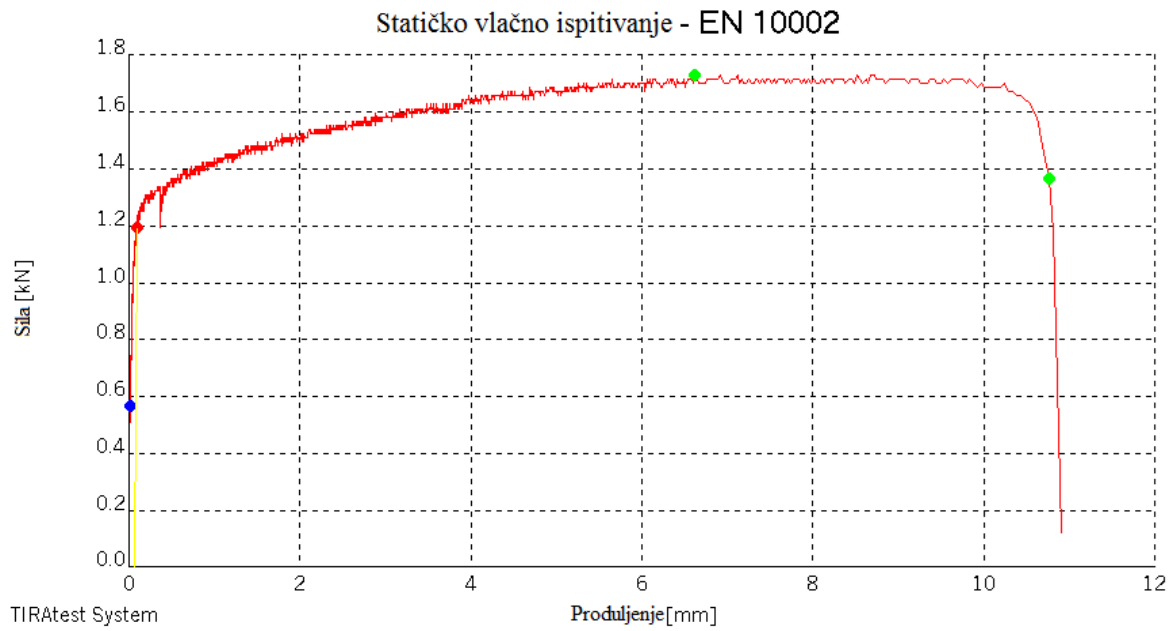


Uzorak 3 - Cu + grafen (neočišćen)

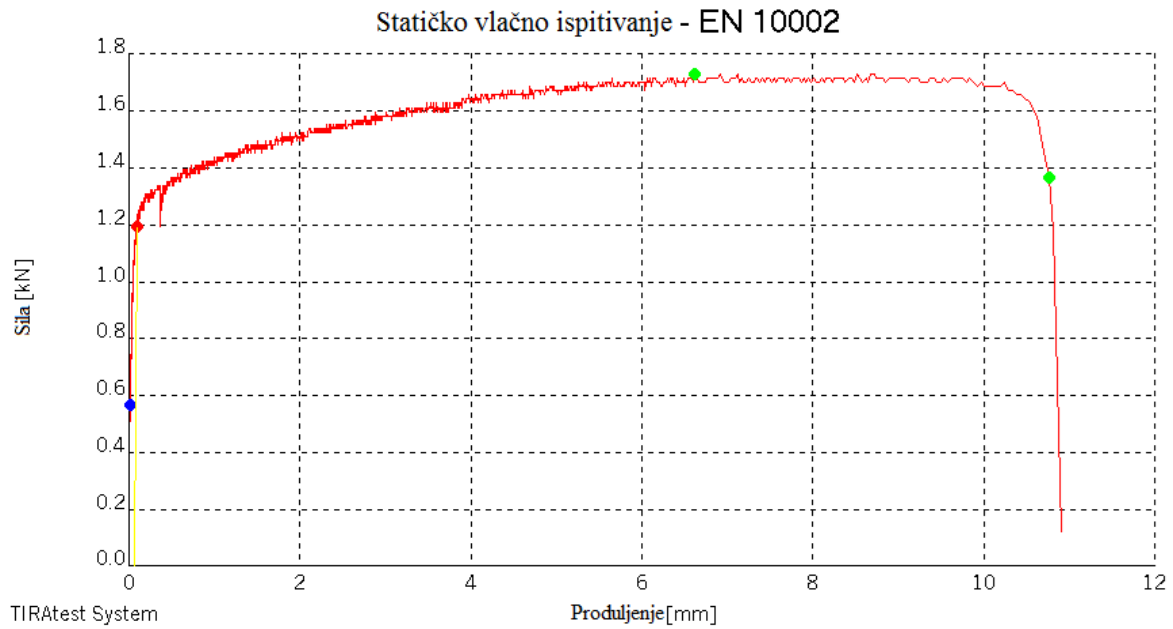


Uzorak 4 - Cu + grafen (neочиšćen)

## Prilog 3



Uzorak 2 - Cu



Uzorak 3 - Cu

## Prilog 4

Dobivene vrijednosti ispitivanja tvrdoće na bakrenim epruvetama pri sili utiskivanja od 100 mN

Svojstvo	$F_{\max}$	$h_{\max}$	$h_p$	$h_1$	$HMT$ 115	$HM_S$	$Hit$	$Eit$	$Cit$	$\eta_{it}$	$HV^*$
Br. mjerenja/ Mjerna jed.	mN	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	N/m <sup>2</sup>	N/m <sup>2</sup>	N/mm <sup>2</sup>	N/mm <sup>2</sup>	%	%	
1	100.95	1.9162	1.7434	1.7849	1040.237	764.082	1275.175	7.022e+004	1.722	9.687	117.826
2	100.96	1.9923	1.7771	1.8523	962.436	774.168	1183.039	6.341e+004	1.635	10.024	109.313
3	101.00	1.7242	1.5333	1.6101	1285.382	999.253	1569.928	8.618e+004	2.025	9.171	145.061
4	100.68	1.9237	1.7097	1.7859	1029.373	798.587	1268.052	6.659e+004	1.625	9.856	117.168
5	100.97	1.8511	1.6866	1.7351	1114.951	933.049	1354.123	8.319e+004	1.351	9.231	125.121
6	100.85	1.8084	1.6154	1.6892	1166.815	753.580	1424.481	8.231e+004	2.012	8.896	131.622
7	100.66	1.8739	1.7083	1.7612	1084.552	852.620	1312.081	8.357e+004	1.675	8.742	121.236
8	100.97	1.8287	1.6470	1.7032	1142.397	892.081	1400.669	7.796e+004	1.725	9.460	129.422
9	100.97	1.9300	1.7580	1.8020	1025.628	765.592	1252.893	7.132e+004	1.912	9.248	115.767
10	100.95	1.9118	1.6840	1.7494	1045.050	723.251	1314.996	5.734e+004	2.200	11.337	121.506
11	100.99	1.9063	1.6998	1.7525	1051.457	810.596	1314.075	5.987e+004	1.709	11.400	121.421
Srednji rez.	100.91	1.8788	1.6875	1.7478	1086.207	824.260	1333.592	7.291e+004	1.781	9.732	123.224



## Prilog 5

Dobivene vrijednosti ispitivanja tvrdoće na bakrenim epruvetama prethodno očišćenim u  $\text{HNO}_3$ , acetonu, izopropilnom alkoholu na koji je nanešen sloj grafena pri sili utiskivanja od 100 mN

Svojstvo	$F_{\max}$	$h_{\max}$	$h_p$	$h_1$	$HMT$ 115	$HM_S$	$Hit$	$E_{it}$	$C_{it}$	$\eta_{it}$	$HV^*$
Br. mjerenja/ Mjerna jed.	mN	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	N/m $\text{m}^2$	N/m $\text{m}^2$	N/m $\text{m}^2$	N/ $\text{mm}^2$	%	%	
1	100.90	2.9985	2.8556	2.8911	424.607	367.060	494.609	5.250e+004	1.219	5.045	45.702
2	100.92	3.0847	2.8962	2.9892	401.280	305.732	463.932	5.862e+004	1.577	4.374	42.867
3	100.88	3.3572	3.1924	3.2641	338.644	304.274	389.592	5.449e+004	1.474	4.105	35.998
4	100.83	3.2074	3.0112	3.1052	370.818	318.148	429.328	5.215e+004	1.374	4.701	39.670
5	100.91	2.9098	2.7479	2.8109	450.905	337.154	523.766	5.876e+004	1.743	4.710	48.396
6	100.86	3.2818	3.1704	3.1892	354.328	293.382	407.942	5.553e+004	1.215	4.018	37.694
7	100.89	3.1046	2.9143	3.0076	396.049	320.924	458.107	5.672e+004	1.224	4.625	42.329
8	100.90	2.9386	2.7799	2.8367	442.109	368.521	514.079	5.754e+004	1.137	5.038	47.501
9	100.87	3.1013	2.9404	3.0050	396.815	324.029	458.838	5.728e+004	1.413	4.539	42.397
10	100.93	3.1319	2.9962	3.0402	389.331	312.646	448.981	5.968e+004	1.315	4.209	41.486
Srednji rez.	100.89	3.1116	2.9504	3.0139	396.489	325.187	458.917	5.633e+004	1.369	4.536	42.404

## Prilog 6

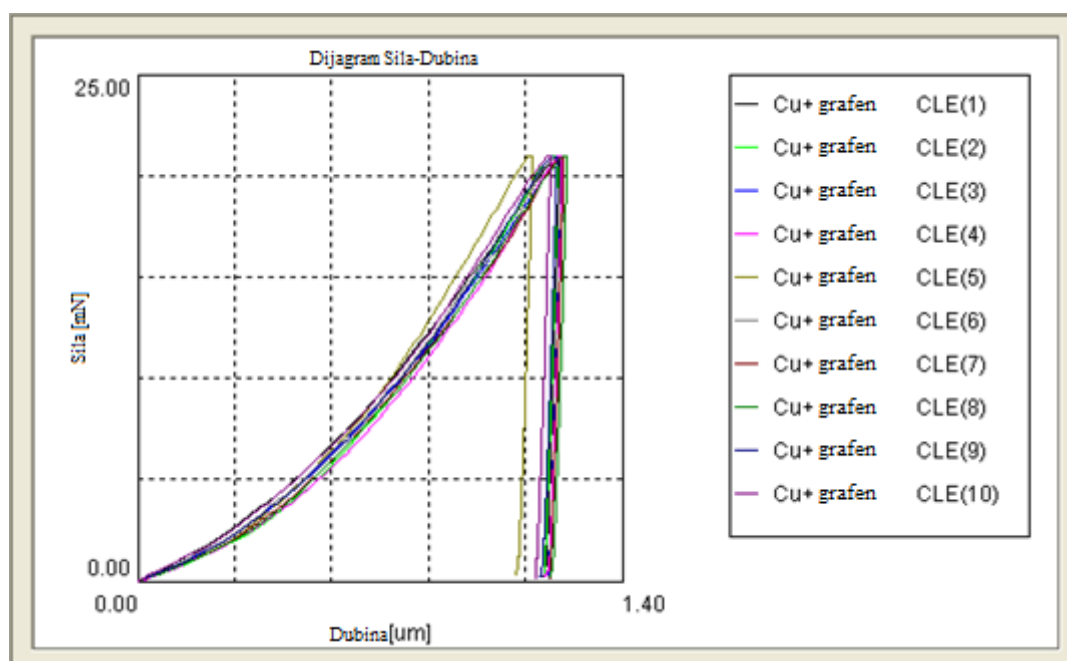
Dobivene vrijednosti ispitivanja tvrdoće na bakrenim epruvetama prethodno očišćenim u  $\text{HNO}_3$  na koji je nanešen sloj grafena pri sili utiskivanja od 100 mN

Svojstvo	$F_{\max}$	$h_{\max}$	$h_p$	$h_1$	$HMT$ 115	$HM_S$	$Hit$	$Eit$	$Cit$	$\eta_{it}$	$HV^*$
Br. mjerenja/ Mjerna jed.	mN	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	N/m $\text{m}^2$	N/m $\text{m}^2$	N/m $\text{m}^2$	N/ $\text{mm}^2$	%	%	
1	100.88	3.2935	3.0992	3.1979	351.879	302.724	405.632	5.412e+004	1.043	4.392	37.480
2	100.89	3.1472	2.9971	3.0573	385.400	309.067	443.944	5.920e+004	1.615	4.210	41.020
3	100.83	3.4056	3.2158	3.3034	328.935	291.062	379.754	4.870e+004	1.156	4.356	35.089
4	100.83	3.1251	2.9172	3.0194	390.631	346.547	453.626	5.152e+004	1.062	5.060	41.915
5	100.91	2.7934	2.5641	2.6662	489.307	424.968	578.615	4.836e+004	0.650	6.440	53.464
6	100.92	2.7480	2.5513	2.6579	505.641	384.251	586.235	6.972e+004	1.396	4.678	54.168
7	100.88	3.0443	2.9051	2.9593	411.833	320.664	473.918	6.615e+004	1.195	4.037	43.790
8	100.90	3.0808	2.9404	3.0004	402.210	309.512	461.556	6.897e+004	1.460	3.654	42.648
9	100.89	3.1575	2.9807	3.0620	382.885	320.470	442.181	5.667e+004	1.186	4.285	40.858
10	100.89	3.2297	3.0938	3.1477	365.941	298.532	419.494	6.434e+004	1.087	3.693	38.761
Srednji rez.	100.88	3.1025	2.9265	3.0071	401.466	330.780	464.495	5.878e+004	1.185	4.480	42.919

## Prilog 7

Dobivene vrijednosti i dijagram ispitivanja tvrdoće na bakrenim epruvetama prethodno očišćenim u  $\text{HNO}_3$ , acetonu, izopropilnom alkoholu na koji je nanešen sloj grafena pri sili utiskivanja od 20 mN

Svojstvo	$F_{\max}$	$h_{\max}$	$h_p$	$h_1$	$HMT$ 115	$HM_S$	$Hit$	$Eit$	$Cit$	$\eta_{it}$	$HV^*$
Br. mjerenja/ Mjerna jed.	mN	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	$\text{N/m}^2$	$\text{N/m}^2$	$\text{N/m}^2$	$\text{N/mm}^2$	%	%	
1	20.95	1.2210	1.1741	1.1831	531.637	351.995	614.689	7.884e+004	3.627	3.920	56.797
2	20.95	1.2122	1.1762	1.1837	539.337	439.971	616.549	1.031e+005	3.714	3.549	56.969
3	20.84	1.2270	1.1879	1.1929	523.773	388.475	602.653	8.590e+004	3.302	3.726	55.685
4	20.93	1.2262	1.1725	1.1969	526.554	439.347	602.272	9.950e+004	3.147	3.743	55.650
5	20.93	1.1405	1.0910	1.1062	608.803	506.107	702.952	9.422e+004	3.425	4.438	64.953
6	20.86	1.2307	1.1893	1.1987	521.161	354.628	598.017	9.106e+004	5.038	3.585	55.257
7	20.84	1.2314	1.1912	1.1977	520.032	366.743	597.980	8.695e+004	3.240	3.822	55.253
8	20.93	1.2405	1.1886	1.2054	514.504	406.607	592.410	8.198e+004	3.669	3.946	54.739
9	20.91	1.2117	1.1610	1.1747	538.787	427.353	622.484	8.089e+004	3.845	4.051	57.518
10	20.93	1.1927	1.1494	1.1574	556.667	415.815	642.255	8.536e+004	3.304	3.945	59.344
Srednji rez.	20.91	1.2134	1.1681	1.1797	538.126	409.704	619.226	8.878e+004	3.631	3.872	57.217



## Prilog 8

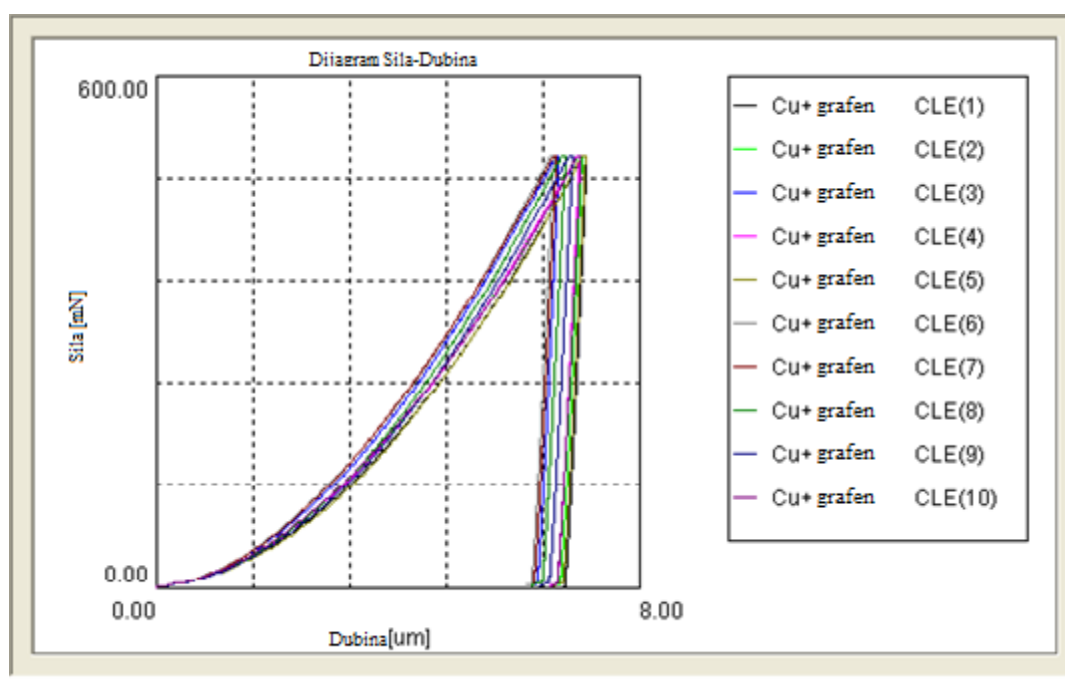
Dobivene vrijednosti i dijagram ispitivanja tvrdoće na bakrenim epruvetama prethodno očišćenim u HNO<sub>3</sub>, acetonu, izopropilnom alkoholu na koji je nanešen sloj grafena pri sili utiskivanja od 5 mN

Svojstvo	$F_{\max}$	$h_{\max}$	$h_p$	$h_1$	$HMT$ 115	$HM_S$	$Hit$	$Eit$	$Cit$	$\eta_{it}$	$HV^*$
Br. mjerenja/ Mjerna jed.	mN	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	N/m m <sup>2</sup>	N/m m <sup>2</sup>	N/m m <sup>2</sup>	N/mm <sup>2</sup>	%	%	
1	5.09	0.543 0	0.5107	0.5255	653.730	449.587	757.161	9.321e+004	7.900	3.567	69.962
2	5.09	0.542 2	0.5210	0.5312	654.914	467.093	744.807	1.274e+005	4.310	2.763	68.820
3	5.07	0.500 0	0.4727	0.4848	767.129	442.954	886.162	1.162e+005	2.530	4.099	81.881
4	5.10	0.546 3	0.5193	0.5318	646.534	475.329	742.436	1.171e+005	6.518	3.900	68.601
5	5.10	0.584 1	0.5504	0.5708	565.132	1146.29 7	645.121	7.561e+004	2.926	4.190	59.609
6	5.10	0.532 0	0.5023	0.5130	681.730	710.520	793.925	8.831e+004	3.360	4.771	73.359
7	5.09	0.505 9	0.4801	0.4918	753.229	497.483	866.551	1.202e+005	1.195	4.069	80.069
8	5.10	0.536 6	0.5055	0.5185	669.965	509.253	777.968	9.011e+004	2.038	5.057	71.884
9	5.10	0.504 9	0.4748	0.4860	756.425	590.459	883.214	9.451e+004	3.842	5.360	81.609
10	5.10	0.541 9	0.5151	0.5254	656.640	527.284	758.656	9.778e+004	2.721	4.783	70.100
Srednji rez.	5.093	0.528	0.500	0.512	693.366	518.884	801.208	104980	3.823	4.263	74.031

## Prilog 9

Dobivene vrijednosti i dijagram ispitivanja tvrdoće na bakrenim epruvetama prethodno očišćenim u  $\text{HNO}_3$ , acetonu, izopropilnom alkoholu na koji je nanešen sloj grafena pri sili utiskivanja od 500 mN

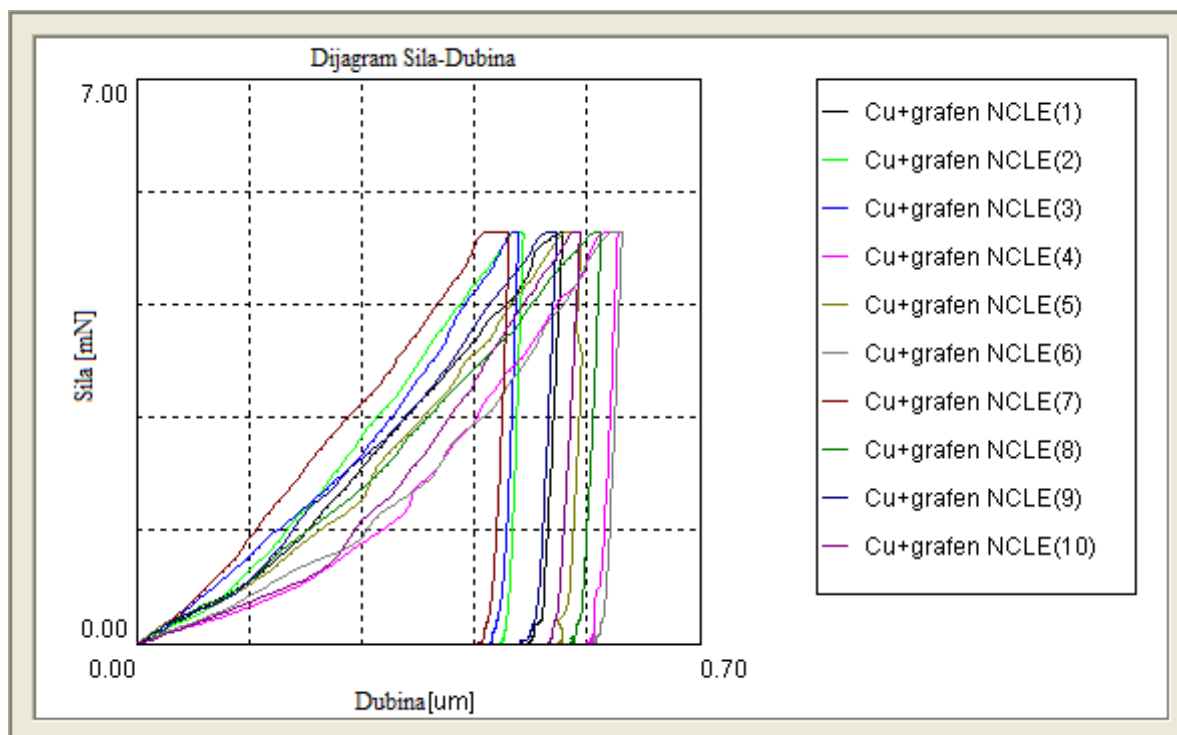
Svojstvo	$F_{\max}$	$h_{\max}$	$h_p$	$h_1$	$HMT$ 115	$HM_S$	$Hit$	$Eit$	$Cit$	$\eta_{it}$	$HV^*$
Br. mjerenja/ Mjerna jed.	mN	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	N/m <sup>2</sup>	N/m <sup>2</sup>	N/m <sup>2</sup>	N/mm <sup>2</sup>	%	%	
1	505.32	7.1325	6.7345	6.8175	375.825	332.349	443.458	3.779e+004	1.110	6.408	40.976
2	505.95	7.0577	6.5604	6.7368	384.306	319.198	454.390	3.760e+004	1.173	6.476	41.986
3	504.11	6.6749	6.2271	6.3531	428.088	359.663	508.313	3.974e+004	1.059	6.849	46.968
4	504.09	7.0181	6.5103	6.6917	387.233	331.074	458.579	3.707e+004	1.011	6.708	42.373
5	505.74	7.1123	6.5654	6.7811	378.277	329.602	448.019	3.617e+004	1.100	6.843	41.397
6	505.15	6.5920	6.1051	6.2605	439.837	367.431	523.959	3.922e+004	1.135	7.122	48.414
7	504.11	6.6330	6.2516	6.2973	433.515	341.817	516.686	3.828e+004	1.051	7.090	47.742
8	505.55	6.7818	6.2001	6.4371	415.895	366.719	495.845	3.664e+004	1.116	7.435	45.816
9	505.75	6.8994	6.3376	6.5513	401.988	363.661	478.997	3.558e+004	1.149	7.383	44.259
10	504.29	7.0325	6.5518	6.6838	385.808	314.762	459.089	3.467e+004	1.042	7.027	42.420
Srednji rez.	505.01	6.8934	6.4044	6.5610	403.077	342.628	478.734	3.728e+004	1.095	6.934	44.235



## Prilog 10

Dobivene vrijednosti i dijagram ispitivanja tvrdoće na bakrenim epruvetama prethodno očišćenim u  $\text{HNO}_3$  na koji je nanešen sloj grafena pri sili utiskivanja od 5 mN

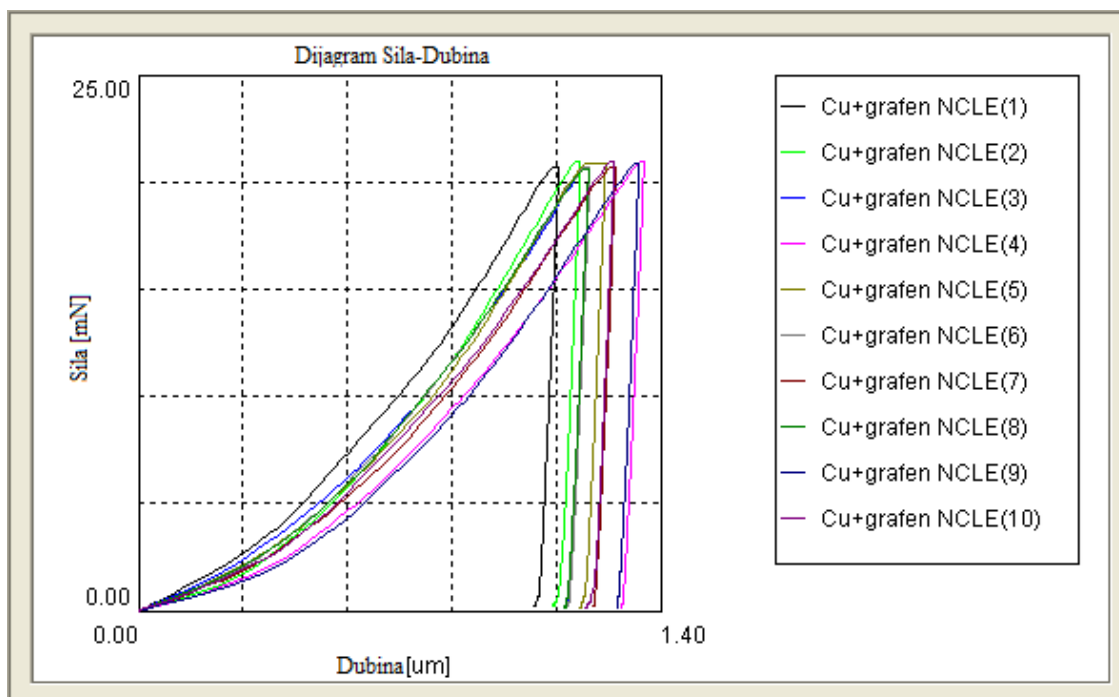
Svojstvo	$F_{\max}$	$h_{\max}$	$h_p$	$h_l$	$HMT$ 115	$HM_S$	$H_{it}$	$E_{it}$	$C_{it}$	$\eta_{it}$	$HV^*$
Br. mjerenja/ Mjerna jed.	mN	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	$\text{N/m}^2$	$\text{N/m}^2$	$\text{N/m}^2$	$\text{N/mm}^2$	%	%	
1	5.09	0.5299	0.4847	0.5037	686.207	353.715	816.442	6.406e+004	2.273	5.946	75.439
2	5.10	0.4803	0.4549	0.4618	837.118	505.879	979.100	9.847e+004	3.614	4.510	90.469
3	5.10	0.4741	0.4400	0.4561	858.729	611.888	1003.718	1.032e+005	2.457	5.225	92.744
4	5.10	0.5975	0.5652	0.5767	540.413	481.530	628.426	6.859e+004	3.976	5.414	58.067
5	5.09	0.5504	0.5283	0.5160	635.781	437.073	772.196	4.031e+004	4.659	2.354	71.351
6	5.09	0.6035	0.5709	0.5837	529.161	522.830	613.654	7.349e+004	3.546	4.757	56.702
7	5.10	0.4625	0.4265	0.4463	902.440	442.298	1049.670	1.198e+005	8.223	4.712	96.990
8	5.10	0.5770	0.5420	0.5550	579.221	320.267	677.049	6.855e+004	2.624	4.710	62.559
9	5.10	0.5219	0.4785	0.5007	708.662	480.819	831.718	8.029e+004	3.993	5.341	76.851
10	5.09	0.5509	0.5128	0.5248	634.151	633.366	752.140	6.021e+004	2.566	6.873	69.498
Srednji rez.	5.10	0.5348	0.5004	0.5125	691.188	478.966	812.411	7.770e+004	3.793	4.984	75.067



## Prilog 11

Dobivene vrijednosti i dijagram ispitivanja tvrdoće na bakrenim epruvetama prethodno očišćenim u  $\text{HNO}_3$  na koji je nanešen sloj grafena pri sili utiskivanja od 20 mN

Svojstvo	$F_{\max}$	$h_{\max}$	$h_p$	$h_l$	$HMT$ 115	$HM_S$	$Hit$	$E_{it}$	$C_{it}$	$\eta_{it}$	$HV^*$
Br. mjerenja/ Mjerna jed.	mN	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	$\text{N/m}^2$	$\text{N/m}^2$	$\text{N/m}^2$	$\text{N/mm}^2$	%	%	
1	20.66	1.1260	1.0612	1.0813	616.579	454.543	722.487	7.066e+004	3.126	5.423	66.758
2	20.95	1.1842	1.1143	1.1372	565.198	512.714	662.375	6.335e+004	3.281	6.007	61.203
3	20.64	1.2075	1.1504	1.1611	535.469	403.920	626.284	6.216e+004	2.886	5.258	57.869
4	20.92	1.3552	1.2891	1.3065	430.944	361.077	502.090	5.347e+004	2.954	5.126	46.393
5	20.84	1.2526	1.1857	1.2048	502.582	495.139	587.510	6.008e+004	7.036	5.150	54.286
6	20.68	1.2095	1.1458	1.1637	534.762	426.581	624.868	6.318e+004	2.911	5.303	57.738
7	20.65	1.2795	1.2169	1.2313	477.288	410.530	557.584	5.687e+004	3.051	5.243	51.521
8	20.59	1.2070	1.1439	1.1571	534.815	426.956	628.332	5.833e+004	2.854	5.561	58.058
9	20.88	1.3420	1.2820	1.2934	438.573	410.590	511.174	5.403e+004	2.923	5.223	47.232
10	20.94	1.2763	1.2019	1.2264	486.495	383.157	569.541	5.605e+004	3.151	5.386	52.626
Srednji rez.	20.78	1.2440	1.1791	1.1963	512.270	428.521	599.225	5.982e+004	3.417	5.368	55.368



## Prilog 12



Dobivene vrijednosti i dijagram ispitivanja tvrdoće na bakrenim epruvetama prethodno očišćenim u  $\text{HNO}_3$  na koji je nanešen sloj grafena pri sili utiskivanja od 500 mN

Svojstvo	$F_{\max}$	$h_{\max}$	$h_p$	$h_l$	$HMT$ 115	$HM_S$	$H_{it}$	$E_{it}$	$C_{it}$	$\eta_{it}$	$HV^*$
Br. mjerenja/ Mjerna jed.	mN	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	$\text{N/m}^2$	$\text{N/m}^2$	$\text{N/m}^2$	$\text{N/mm}^2$	%	%	
1	503.81	8.1928	7.5086	7.5937	283.992	248.993	350.676	1.735e+004	1.041	10.431	32.403
2	505.31	7.3905	6.6972	6.8034	350.034	277.521	436.593	1.987e+004	1.199	10.791	40.341
3	505.30	7.5010	6.6361	6.9158	339.794	266.961	422.862	1.958e+004	1.219	10.950	39.072
4	503.65	7.4117	6.7775	6.8232	346.891	294.810	432.643	1.968e+004	0.978	11.238	39.976
5	505.08	7.7707	7.1262	7.1746	316.472	249.722	393.025	1.854e+004	1.047	10.683	36.316
6	504.05	7.6074	6.9697	7.0164	329.535	281.966	409.881	1.906e+004	0.973	10.986	37.873
7	503.85	7.4366	6.7970	6.8437	344.715	297.398	430.159	1.951e+004	0.949	11.229	39.747
8	504.05	7.5607	6.7815	6.9669	333.624	280.294	415.528	1.913e+004	0.933	10.981	38.395
9	505.28	7.7593	6.9814	7.1671	317.539	280.580	394.097	1.870e+004	1.010	10.954	36.415
10	505.09	7.6218	6.7569	7.0296	328.971	288.882	409.181	1.904e+004	1.096	11.154	37.808
Srednji rez.	504.55	7.6252	6.9032	7.0334	329.157	276.713	409.465	1.905e+004	1.044	10.940	37.835

