

<https://doi.org/10.15388/vu.thesis.612>

<https://orcid.org/0000-0002-2649-0605>

VILNIAUS UNIVERSITETAS  
VALSTYBINIS MOKSLINIŲ TYRIMŲ INSTITUTAS FIZINIŲ IR  
TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Algimantas Lukša

Grafeno sluoksnių ant izoliuojančių  
padėklų savybių tyrimas:  
priklausomybės nuo auginimo sąlygų ir  
sąveikos su aplinkos drėgme

**DAKTARO DISERTACIJA**

Gamtos mokslai,  
Fizika (N 002)

VILNIUS 2024

Disertacija rengta 2017–2023 metais VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centre.

**Mokslinis vadovas** – dr. Arūnas Šetkus (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, fizika, N 002).

Gynimo taryba:

**Pirmininkė** – prof. dr. Nerija Žurauskienė (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, fizika, N 002).

**Nariai:**

dr. Kristijonas Genevičius (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, fizika, N 002),

prof. dr. Saulius Kačiulis (Nanostruktūrinių medžiagų tyrimo institutas ISMN - CNR Italija, gamtos mokslai, fizika, N 002),

dr. Arūnas Kadys (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, T 008),

dr. Linas Minkevičius (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, fizika, N 002).

Disertacija ginama viešame Gynimo tarybos posėdyje 2024 m. birželio mėn. 26 d. 14 val. Fizinių ir technologijos mokslų centro D401 posėdžių salėje. Adresas: Saulėtekio al. 3, Vilnius, Lietuva, tel. +37052648884; el. paštas: office@ftmc.lt

Disertaciją galima peržiūrėti Fizinių ir technologijos mokslų centro bei VU bibliotekose ir VU interneto svetainėje adresu:

<https://www.vu.lt/naujienos/ivykiu-kalendorius>



<https://doi.org/10.15388/vu.thesis.612>

<https://orcid.org/0000-0002-2649-0605>

VILNIUS UNIVERSITY

STATE RESEARCH INSTITUTE CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND  
TECHNOLOGY

Algimantas Lukša

# Investigation of the Properties of Graphene Layers on Insulating Substrates: their Dependence on Growth Conditions and Interaction with Humidity

**DOCTORAL DISSERTATION**

Natural Sciences,  
Physics (N 002)

VILNIUS 2024

The dissertation was prepared between 2017 and 2023 (State research institute Center for Physical Sciences and Technology)

**Academic supervisor** – Dr Arūnas Šetkus (Center for Physical Sciences and Technology, Natural Sciences, Physics, N 002).

This doctoral dissertation will be defended in a public/closed meeting of the Dissertation Defence Panel:

**Chairman** – Prof. Dr. Nerija Žurauskienė (Center for Physical Sciences and Technology, Natural Sciences, Physics, N 002).

**Members:**

Dr. Kristijonas Genevičius (Vilnius University, Natural Sciences, Physics, N 002),

Prof. Dr. Saulius Kačiulis (Institute of Nanostructured Materials ISMN, Italian National Research Council, Natural Sciences, Physics, N 002),

Dr. Arūnas Kadys (Vilnius University, Technological Sciences, Material Engineering, T 008),

Dr. Linas Minkevičius (Center for Physical Sciences and Technology, Natural Sciences, Physics, N 002).

The dissertation shall be defended at a public meeting of the Dissertation Defence Panel at 14 p.m. on the 26 of June 2024 in room D401 of the Center for Physical Sciences and Technology.

Address: Saulėtekio av. 3, Vilnius, city, Lithuania

Tel. +37052648884; e-mail: [office@ftmc.lt](mailto:office@ftmc.lt)

The text of this dissertation can be accessed at the libraries of Center for Physical Sciences and Technology and Vilnius University, as well as on the website of Vilnius University:

[www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius](http://www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius)

## SANTRUMPOS

2D	Dvimatis
CVD	Cheminis garų nusodinimas, angl. <i>chemical vapour deposition</i>
PECVD	Plazma inicijuotas cheminis garų nusodinimas, angl. <i>plasma-enhanced chemical vapour deposition</i>
AFM	Atominių jėgų mikroskopija, angl. <i>atomic force microscopy</i>
SEM	Skenuojančių elektronų mikroskopija, angl. <i>scanning electron microscopy</i>
FWHM	Smailės plotis ties puse smailės aukščio, angl. <i>full width at half maximum</i>
HOPG	Stipriai orientuotas pirolitinis grafitas, angl. <i>highly oriented pyrolytic graphite</i>
CCA	Pastovaus kampo režimas, angl. <i>constant contact angle</i>
CCR	Pastovaus spindulio režimas, angl. <i>constant contact radius</i>
GO	Grafeno oksidas
MWCNT	Daugiasieniai anglies nanovamzdeliai, angl. <i>multi-walled carbon nanotubes</i>
scm	Standartiniai kubiniai centimetrai per minute, angl. <i>standard cubic centimeters per minute</i>
slpm	Standartiniai litrai per minutę, angl. <i>standart liter per minute</i>
PANI	Politiofenas
PVA	Polivinilo acetatas
PVP	Polivinilpirolidonas
PAB	Paviršinių akustinių bangų tipo sensorius

## TURINYS

1	Įvadas.....	9
1.1	Darbo tikslas ir uždaviniai.....	10
1.1.1	Darbo tikslas .....	10
1.1.2	Darbo uždaviniai .....	10
1.2	Mokslinis naujumas .....	11
1.3	Autoriaus indėlis .....	11
1.4	Disertacijos struktūra .....	12
1.5	Autoriaus publikacijų sąrašas.....	12
1.5.1	Publikacijos.....	12
1.5.2	Pranešimai konferencijose .....	14
1.6	Ginamieji teiginiai.....	14
2	Literatūros apžvalga .....	16
2.1	Grafeno formavimo mechanizmai.....	16
2.1.1	Grafeno formavimas CVD būdu .....	18
2.1.1.1	Grafeno formavimosi mechanizmas ant vario .....	19
2.1.1.2	Grafeno formavimas ant dielektrikų .....	20
2.1.1.3	Plazma inicijuotas grafeno auginimas.....	22
2.2	Grafeno pritaikymas jutiklių, detektorių gamyboje .....	23
3	Bandinių gamybos ir charakterizavimo metodika .....	26
3.1	PECVD metodika - plazma inicijuoti procesai .....	26
3.1.1	Slėgio įtaka.....	28
3.2	Bandinių paruošimas.....	29
3.3	Sluoksnių auginimo įranga.....	29
3.3.1	Sluoksnių auginimo technologinės sąlygos .....	30
3.4	Laboratorinio jutiklio modelio formavimas .....	31
3.5	Sandaros tyrimo metodai .....	32
3.5.1	Anglies junginių charakterizavimas Ramano spektroskopija .....	32
3.5.1.1	Sluoksnių legiravimas ir įtempimai .....	38

3.5.1.2	Ramano spektrų matavimo parametrai .....	39
3.5.2	Atominių jėgų mikroskopija .....	40
3.5.3	Struktūros tyrimas skenuojančiu elektronų mikroskopu.....	41
3.6	Elektrinių ir optinių charakteristikų tyrimo metodai.....	42
3.6.1	Optinio atspindžio matavimai .....	42
3.6.2	Elektrinės varžos matavimas.....	43
3.7	Išorinio poveikio matavimo metodai .....	43
3.7.1	Drėkinimo kampo matavimai.....	43
3.7.2	Vandens džiūvimo ant paviršiaus dinamikos eksperimentinio tyrimo metodas.....	45
3.7.3	Ribotų matmenų vandens šaltinio padėties detekcijos metodas.....	47
4	Grafeno, užauginto PECVD metodu, eliminavus elektriniu lauku greitinamus jonus, savybių tyrimas .....	48
4.1	Auginimo temperatūros įtaka grafeno sluoksnių fizinėms savybėms	49
4.2	Auginimo trukmės įtaka sluoksnių formavimuisi .....	54
4.3	Atstumo nuo plazmos elektrodų įtaka sluoksnių formavimuisi .....	59
4.4	Sluoksnių formavimosi modelis.....	61
4.5	Skyriaus apibendrinimas ir išvados.....	63
5	Užaugintų sluoksnių optinių savybių tyrimas.....	65
5.1	Skyriaus apibendrinimas ir išvados.....	68
6	Sluoksnių savybių ryšys su paviršiaus sąveika su vandeniu.....	69
6.1	Savybių charakterizavimas tiriant paviršiaus sąveiką su vandeniu....	69
6.2	Vandens lašelio detekcija sluoksnių paviršiuje.....	73
6.3	Lokalaus drėgmės pokyčio detekcija .....	76
6.4	Skyriaus apibendrinimas ir išvados.....	83
7	Pagrindiniai rezultatai ir išvados .....	85
8	Summary.....	87
8.1	Introduction.....	87
8.1.1	Aim of the research.....	88
8.1.2	Tasks for this work.....	88

8.1.3	Scientific novelty .....	89
8.1.4	Statements to defend .....	89
8.2	Experimental .....	90
8.2.1	Sample preparation .....	90
8.2.2	Equipment for layer deposition.....	90
8.2.3	Growth of the layers.....	91
8.2.4	Sensor formation .....	92
8.3	Study of the properties of graphene grown by the pecvd method.....	93
8.3.1	Effect of growth temperature on physical properties of graphene layers .....	93
8.3.2	Influence of growth duration on the formation of layers .....	96
8.3.3	Influence of the distance from the plasma on the formation of the layer .....	98
8.3.4	Main results and conclusions .....	99
8.4	Investigation of the optical properties of the grown layers.....	101
8.4.1	Main results and conclusions .....	104
8.5	Relationship of layer properties to surface interaction with water...	105
8.5.1	Characterisation of properties by surface interaction with water.....	105
8.5.2	Detection of water droplets on the film surface .....	107
8.5.3	Detection of local changes in humidity.....	109
8.5.4	Main results and conclusions .....	113
8.6	Main results and conclusions .....	115
9	Literatūros sąrašas .....	117
10	Padėka.....	129

# 1 ĮVADAS

Pastaruosius du dešimtmečius dvimatės (2D) medžiagos yra tyrinėjamos itin intensyviai dėl labai savitų charakteristikų ir taikymo galimybių. Šis susidomėjimas kilo po grafeno atradimo, už kurį 2010 metais K. Novoselov ir A. Geim gavo Nobelio premiją [1]. Grafenas buvo pirmoji atrasta dvimatė medžiaga, kuri dėl unikalių optinių, elektrinių ir mechaninių savybių ir toliau nepraranda savo populiarumo. Didelis paviršiaus ir tūrio santykis, kartu su elektroninės būsenos jautrumu paviršiuje absorbuotoms molekulėms yra medžiagos savybės, kurios ypač svarbios sensorių sričiai [2][3]. Tai atsispindi ir moksliniuose darbuose, kuriuose demonstruojami cheminiai [4], biologiniai [5][6] ar dujų sensoriai ( $\text{NO}_2$  [7],  $\text{NH}_3$  [8],  $\text{CO}_2$  [9]). Ši sritis yra stipriai besiplečianti, kadangi su naujomis technologijomis mūsų kasdienybėje didėja ir jutiklių naudojimas. Jų pilni nešiojami prietaisai, automobiliai ir kiti daiktai mūsų buityje. Kadangi grafeno sluoksnis puikiai tinka įvairaus tipo jutiklių formavimui, tai yra puiki medžiaga kombinuotiems jutikliams viename luste kurti [10].

Dažniausiai moksliniams tyrimams naudojamas mechaniškai atplėštas grafenas (grafeno eksfoliacija) nuo stipriai orientuotos pirolitinės grafito plokštelės (HOPG). Šis gamybos metodas išpopuliarėjo dėl savo paprastumo ir gaunamu labai aukštos kokybės, be defektų, monokristaliniu sluoksniu, tinkamu fundamentiniams tyrimams. Tačiau šis metodas turi ir trūkumų, sluoksniai yra mikrometrinio dydžio ir atsitiktinai išsidėstę ant padėklo, šios priežastys atplėštą grafeną daro nepatraukliu praktiniams panaudojimams. Praktiniam pritaikymui reikalingi metodai, kurie leistų užauginti didelio ploto sluoksnius. Dėl šios priežasties, yra kuriamos technologijos leidžiančios auginti didelio ploto grafeno sluoksnius [11]. Vienas iš labiausiai paplitusių — cheminis garų nusodinimas (CVD) ant metalinių ar metalo sluoksniu padėtų padėklų. Ši grafeno auginimo technologija buvo pademonstruota naudojant skirtingų tipų metalus, tokius kaip: Ni [12][13], Fe [14], Au [15], Ru [16], Ir [17], Pt [18], Pd [19]. Varis, kaip padėklas grafeno auginimui, pasižymi unikalia savybe, jog augimo procesas dėl paviršinės reakcijos pats save stabdo susiformavus grafeno monosluoksniui. Tačiau auginimo metodas ant varinio padėklo reikalauja perkėlimo technologijos, norit integruoti sluoksnius, kuri turi nemažai savo trūkumų [20][21]. Taip pat šia technologija grafenas formuojasi aukštoje temperatūroje, virš  $1000^\circ\text{C}$ , kuri yra netinkama tiesioginiam integravimui. Mokslinėse publikacijose pasiūlyta nemažai metodų šioms problemoms spręsti, naudojant plonus katalitinių metalų sluoksnius [22][23], specifinius polimerus [24], metalų garus [25],

magnetroninį dulkinimą [26] ar lazerinę abliaciją [27]. Vienas iš metodų yra plazma inicijuotas cheminis garų nusodinimas, kuris ir tiriamas šiame darbe.

Plazma inicijuotas cheminis garų nusodinimas (PECVD) sluoksnių nusodinimui buvo naudojamas jau 1962 metais „General Electric Company“ kompanijos elektronikos laboratorijoje. Laboratorija naudojo nuolatinės srovės plazmą ploniems sluoksniams auginti [28]. Šis metodas leidžia sumažinti auginimo temperatūrą ir palengvina integraciją, kadangi auginimo prekursoriui suskaldyti panaudojama plazmos energija.

Visomis technologinėmis studijomis siekiama užauginti pageidaujamų savybių grafeno sluoksnius su kuo žemesnėmis sąnaudomis. Todėl auginamų sluoksnių fizinių savybių tyrimai ir charakteringųjų parametrų paieška sudaro ženkliai taikomųjų fizinių tyrimų dalį. Šiame darbe analizuojami kai kurie savybes kiekybiškai aprašančių parametrų ryšiai su technologinėmis sąlygomis.

## 1.1 DARBO TIKSLAS IR UŽDAVINIAI

### 1.1.1 Darbo tikslas

Šio darbo tikslas pritaikant plazma inicijuotų cheminių garų nusodinimo metodiką užauginti į grafeną panašius sluoksnius, žemesnėje auginimo temperatūroje negu įprastai, nenaudojant katalitinių padėklų. Ištirti užaugintų sluoksnių savybes ir palyginti jas su monokristaliniu grafeno sluoksniu. Pademonstruoti užaugintų sluoksnių pritaikymą vandens lašo detekcijai.

### 1.1.2 Darbo uždaviniai

1. Rasti parametrus, tinkamus kiekybiškai identifikuoti technologinių sąlygų pokyčius, lemiančius grafeno sluoksniu fizines charakteristikas. Užauginti nanokristalinio grafeno sluoksnius, sluoksnių auginimui panaudojant plazma inicijuotų cheminių garų nusodinimo metodiką. Ištirti kaip šių sluoksnių struktūra priklauso nuo tikslingai parinktų technologinių sąlygų, tokių kaip auginimo temperatūra, atstumas nuo plazmos šaltinio, auginimo trukmė.

2. Ištirti, kaip keičiasi užaugintų nanokristalinio grafeno sluoksnių optinės savybės keičiant technologinius (auginimo) parametrus. Palyginti šių sluoksnių optines savybes su monosluoksniu grafeno savybėmis.

3. Pritaikyti vandens lašo džiūvimo ant paviršiaus charakteristikas užaugintų nanokristalinių grafeno sluoksnių charakterizavimui. Palyginti išmatuotas charakteristikas su komercinio grafeno charakteristikomis.



4. Sukurti laboratorinio jutiklio modelį varžos pagrindu, gebantį detektuoti vandens lašą ant paviršiaus ir virš jo, panaudojant PECVD metodika užaugintus nanokristalinio grafeno sluoksnius.

## 1.2 MOKSLINIS NAUJUMAS

Disertacijoje buvo užauginti nanokristalinio grafeno sluoksniai panaudojant plazma inicijuotą cheminių garų nusodinimo metodiką. Sluoksniai užauginti žemesnėje temperatūroje, negu standartiniame procese, tiesiogiai ant dielektrinio padėklo nenaudojant papildomų sluoksnių, kurie veiktų kaip katalizatoriai.

Darbe pademonstruota galimybė, tiriant plazma aktyvuotą sluoksniu auginimą, atskirti plazma jonizuotų dujų dalelių greitinamų elektriniu lauku įtaką auginamo sluoksniu savybėms nuo įtakos dalelių, kurių adsorbcijos-desorbcijos pusiausvyrą sąveikoje su padėklo paviršiumi lemia tik šiluminė energija.

Tyrimė parodyta, jog keičiant auginimo parametrus galima keisti optines sluoksniu savybes, jas priartinant prie monosluoksniu grafeno, grafito ar amorfinės anglies.

Parodyta, jog panaudojant vandens lašo džiūvimo parametrus galima charakterizuoti užaugintus sluoksnius ir juos palyginti su komerciniu grafeno monosluoksniu.

Pademonstruotas PECVD būdu užauginto nanokristalinio grafeno pritaikymas detektorių formavimui ir jautrumas aplinkos poveikiui, panaudojant šį sluoksniu vandens lašo detekcijai.

## 1.3 AUTORIAUS INDĖLIS

Disertacijos autorius atliko visus technologinius procesus bandinių gamyboje, įskaitant bandinių paruošimą, PECVD įrangos paruošimą bei aptarnavimą, procesų stebėjimą. Taip pat atliko Ramano matavimus bei analizę, drėkinimo kampų matavimus, lašelių džiūvimo bei detekcijos matavimus, pagamino laboratorinį detektoriaus modelį, bei atliko jo savybių tyrimą. AFM topografijos matavimai buvo atlikti autoriaus su dr. V. Bukausko pagalba.

SEM matavimai buvo atlikti dr. A. Selskio, optiniai atspindžio matavimai buvo atlikti dr. A. Suchodolskio. Teoriniai optinio atspindžio skaičiavimai ir santykinės drėgmės pasiskirstymo skaičiavimai tolstant nuo lašelio buvo atlikti dr. A. Šetkaus. Detektoriaus metalinių sluoksniu elektriniams

kontaktams garinimą atliko dr. M. Kamarauskas. Autorius prisidėjo rengiant publikacijas bei konferencijų pranešimus.

## 1.4 DISERTACIJOS STRUKTŪRA

Disertacija sudaryta iš įvado, literatūros apžvalgos, metodinės dalies ir rezultatų dalies.

Įvade supažindinama su disertacijos tematika, apžvelgiamas darbo naujumas, tikslai, bei uždaviniai, pateikti ginamieji teiginiai. Nurodomas autoriaus indėlis moksliniuose tyrimuose, pateiktas publikacijų, bei konferencijų sąrašas, aptarta disertacijos struktūra.

Literatūros apžvalgoje glaustai aprašomi grafeno auginimo metodai ir formavimosi mechanizmai, bei grafeno sluoksnio pritaikymas detektorių ir prietaisų kūrimui.

Metodinėje dalyje aprašytos bandinių auginimo ir formavimo technologijos, bei panaudoti charakterizavimo metodai.

Rezultatų dalis išskirstyta į keturias dalis. Pirmojoje dalyje aptariami nanokristalinio grafeno auginimo mechanizmai ir rezultatai. Aptarta keičiamų technologinių sąlygų, tokių kaip: temperatūros, laiko, bandinio atstumo nuo plazmos įtaka sluoksnio struktūrai ir formavimuisi. Antroje dalyje pateikta užaugintų sluoksnių optinės savybės ir jų pokyčiai keičiant auginimo parametrus. Trečioje dalyje aprašomas užaugintų sluoksnių charakterizavimas panaudojant vandens lašo džiūvimo ant paviršiaus charakteristikas. Ketvirtoje dalyje pristatomas drėgmės/vandens detektoriaus modelis, suformuotas panaudojant nanokristalinio grafeno sluoksnius, kurių struktūra ir auginimas buvo aptarti pirmoje dalyje.

## 1.5 AUTORIAUS PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS

Doktorantūros studijų metu buvo parengtos bei publikuotos trys mokslinės publikacijos doktorantūros tematika, kurių rezultatai sudaro pagrindinę duomenų dalį panaudotą disertacijos rengimui. Taip pat doktorantūros studijų metu buvo prisidėta prie devynių publikacijų, kurių rezultatai nėra naudojami ar įtraukti į disertaciją. Be to mokslinių tyrimų rezultatai buvo pristatyti penkiose mokslinėse konferencijose.

### 1.5.1 Publikacijos

Publikacijos disertacijos tema ISI žurnaluose:

P1. A. Lukša, V. Astachov, S. Balakauskas, V. Bukauskas, M. Kamarauskas, A. Suchodolskis, M. Treideris, M. Talaikis, A. Šetkus, Changes

in electrical conductance in the limited area of microcrystalline graphene due to the spatial proximity of water droplet, *Surfaces and Interfaces*. 36, 102508 (2023). <https://doi.org/10.1016/J.SURFIN.2022.102508>.

P2. A. Lukša, V. Nargelienė, M. Treideris, V. Bukauskas, M. Talaikis, A. Šetkus, Stages of self-arrangement in growth of nanostructured graphene films related to the flow of ionized species during plasma-enhanced chemical vapor deposition, *J. Vac. Sci. Technol. A*. 41, 53402 (2023). <https://doi.org/10.1116/6.0002694>.

P3. A. Lukša, V. Bukauskas, V. Nargelienė, M. Treideris, M. Talaikis, A. Selskis, A. Suchodolskis, A. Šetkus, Influence of Growth Time and Temperature on Optical Characteristics and Surface Wetting in Nano-Crystalline Graphene Deposited by PECVD Directly on Silicon Dioxide, *Crystals*. 13, 1243 (2023). <https://doi.org/10.3390/cryst13081243>.

Publikacijos neįtrauktos į disertaciją:

1. A. Sakavičius, G. Astromskas, A. Lukša, V. Bukauskas, V. Nargelienė, I. Matulaitienė, A. Šetkus, Annealing Time Effect on Metal Graphene Contact Properties, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 7, M77–M81 (2018). <https://doi.org/10.1149/2.0201805jss>.

2. T. Kaplas, V. Jakstas, A. Biciunas, A. Lukša, A. Setkus, G. Niaura, I. Kasalynas, Effect of High-Temperature Annealing on Graphene with Nickel Contacts, *Condens. Matter*. 4, 21 (2019). <https://doi.org/10.3390/condmat4010021>.

3. V. Agafonov, V. Nargelienė, S. Balakauskas, V. Bukauskas, M. Kamarauskas, A. Lukša, A. Mironas, A. Rėza, A. Šetkus, Single variable defined technology control of the optical properties in MoS<sub>2</sub> films with controlled number of 2D-layers, *Nanotechnology*. 31, 025602 (2020). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab4753>.

4. A. Sakavičius, G. Astromskas, V. Bukauskas, M. Kamarauskas, A. Lukša, V. Nargelienė, G. Niaura, I. Ignatjev, M. Treideris, A. Šetkus, Long distance distortions in the graphene near the edge of planar metal contacts, *Thin Solid Films*. 698, 137850 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.137850>.

5. A. Sakavičius, V. Agafonov, V. Bukauskas, T. Daugalas, M. Kamarauskas, A. Lukša, V. Nargelienė, G. Niaura, M. Treideris, A. Šetkus, Long-time drift induced changes in electrical characteristics of graphene–metal contacts, *Lith. J. Phys.* 60, 205-216 (2020). <https://doi.org/10.3952/physics.v60i4.4359>.

6. A. Zdaniauskienė, I. Ignatjev, T. Charkova, M. Talaikis, A. Lukša, A. Šetkus, G. Niaura, Shell-Isolated Nanoparticle-Enhanced Raman

Spectroscopy for Probing Riboflavin on Graphene, *Materials* (Basel). 15, 1636 (2022). <https://doi.org/10.3390/ma15051636>.

7. T. Daugalas, V. Bukauskas, A. Lukša, V. Nargeliene, A. Šetkus, Intentionally created localized bridges for electron transport through graphene monolayer between two metals, *Nanotechnology*. 33, 375402 (2022). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/AC7578>.

8. T. Daugalas, V. Bukauskas, A. Lukša, V. Nargelienė, A. Šetkus, Relationship between changes in interface characteristics and external voltage under compressing force in metal–graphene–metal stacks, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 56, 345305 (2023). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/acce47>.

9. T. Daugalas, V. Bukauskas, A. Lukša, V. Nargelienė, A. Šetkus, Dependence of Electrical Charge Transport on the Voltage Applied across Metal–Graphene–Metal Stack under Fixed Compressing Force, *Coatings*. 13, 1522 (2023). <https://doi.org/10.3390/coatings13091522>.

### 1.5.2 Pranešimai konferencijose

1. A. Lukša, V. Bukauskas, A. Sakavičius, A. Mironas, M. Treideris, G. Astromskas, A. Šetkus, Temperature effect on electrical properties of transferred graphene, E-MRS Fall Meeting, 2018, Varšuva, Lenkija.

2. A. Lukša, G. Astromskas, S. Balakauskas, V. Bukauskas, M. Talaikis, M. Treideris, A. Šetkus PECVD auginimo sąlygų įtaka nanokristalinio grafeno sluoksnių kokybei, FizTecCh, 2019, Vilnius, Lietuva.

3. A. Lukša, S. Balakauskas, V. Bukauskas, T. Daugalas, M. Talaikis, G. Niaura, A. Suchodolskis, L. Jočionis, S. Tumėnas, M. Treideris, A. Šetkus Tiesiogiai ant dielektrinio sluoksnio auginamo nanokristalinio grafeno savybių priklausomybė nuo PECVD technologinių parametrų, FizTeCh, 2020, Vilnius, Lietuva.

4. A. Lukša, S. Balakauskas, V. Bukauskas, V. Nargelienė, M. Treideris, M. Talaikis, A. Šetkus, Intentional modification of nanocrystalline graphene coatings by thermal annealing, APROPOS 18, 2022, Vilnius, Lietuva.

5. A. Lukša, V. Astachov, S. Balakauskas, V. Bukauskas, M. Kamarauskas, A. Suchodolskis, M. Treideris, M. Talaikis, A. Šetkus, Water droplet detection above and on the surface by microcrystalline graphene layer, Nanotextology, 2022, Salonikai, Graikija.

### 1.6 GINAMIEJI TEIGINIAI

1. Grafeno lakštų formavimasis ant izoliuojančio SiO<sub>2</sub> paviršiaus lemia anglies atomų paviršinė migracija iki artimiausio kondensacijos taško, kai

naudojamas plazma inicijuotas cheminių garų nusodinimas, sukuriantis iš metano dujų elektriniu lauku nepagreitintų jonų srautą į paviršius, ženkliai žemesnėse, už metano disociacijai reikalingas temperatūras intervale 450°C - 550°C.

2. Nanokristalinio grafeno sluoksniuose, kurių storis pakankamas pilnai padengti izoliuojančio SiO<sub>2</sub> padėklo paviršius, didžiausią lakštelių skersmenį (40 – 60 nm) lemia dominuojančio augimo mechanizmo pasikeitimas: paviršinės atomų migracijos lemiamas lakštelių skersmens augimas pasikeičia į šiluminės energijos aktyvuotą defektų formavimąsi bei su tuo susijusį lakštelių irimą, kai auginimo temperatūra viršija maždaug 550°C.

3. Nanokristalinio grafeno sluoksnio, užauginto PECVD būdu 500°C temperatūroje ir sudaryto iš 40 - 60 nm skersmens lakštelių, optinis lūžio rodiklis bangų ilgių 500 ± 20 nm intervale praktiškai sutampa su grafeno vieno monosluoksnio lūžio rodikliu. Keičiant nanokristalinio sluoksnio lakštelių matmenis ir defektų tankį galima nuosekliai keisti lūžio rodiklį nuo monosluoksniui iki grafitui ir amorfinės anglies sluoksniui būdingų verčių.

4. Nanokristalinio grafeno sluoksnio homogeniškumą, padėklo padengimo vientisumą ir padėklo įtaką grafeno charakteringiesiems parametrų galima kiekybiškai įvertinti, naudojant paprastą ir greitą testavimo metodą, paremtą vandens lašo drėkinimo kampo ir lašo džiūvimo ant grafeno paviršiaus charakteringųjų trukmių matavimais.

5. Ištisinį nanokristalinio grafeno sluoksnį galima panaudoti vandens ir kito kambario temperatūroje garuojančio skysčio lašelio detektavimui pagal sluoksnio elektrinės varžos pokytį, kai lašelis yra padėtas ant užauginto sluoksnio arba kai lašelis yra nutolęs nuo grafeno paviršiaus ne toliau už skysčio garų pasklidimo nuotolį.

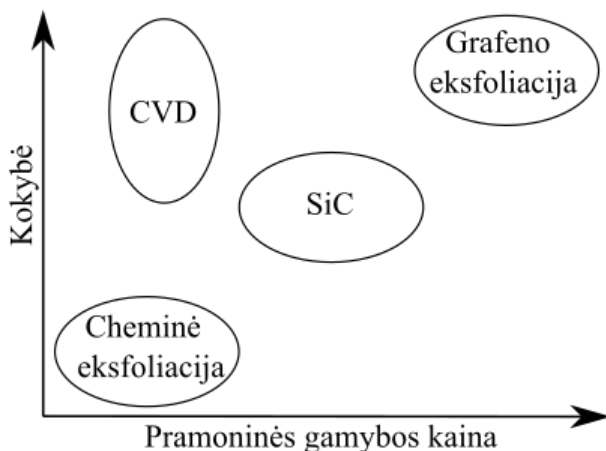
## 2 LITERATŪROS APŽVALGA

Grafenas – medžiaga pasižyminti unikaliomis savybėmis. Tobulas grafeno sluoksnis yra atominio storio plokštuma. Anglies atomai dvimačiame sluoksnyje susijungia sigma ryšiais (kovalentinis ryšys), kurie nulemia sluoksnio lankstumą ir tvirtumą. Anglies atomas turi keturis elektronus išoriniame sluoksnyje. Trys elektronai sudaro ( $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ )  $sp^2$  hibridizaciją, kuri nulemia sigma ryšį tarp anglies atomo ir kitų trijų anglies atomų. Ketvirtas elektronas ( $2p_z$ ) sudaro  $p$  orbitalę, kuri yra statmena grafeno plokštumai ir gali suformuoti silpną  $\pi$  ryšį su kita  $p$  orbitale. Delokalizuoti  $\pi$  elektronai lemia grafeno pernašos savybes [29][30]. Krūvininkų judris grafene siekia  $200000 \text{ cm}^2/\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , tačiau ši reikšmė gauta vakuume, 5 K temperatūroje, kai grafenas nesąveikauja su niekuo [31]. Krūvininkų judris labai priklauso nuo sluoksnio kokybės, CVD būdu užauginto grafeno judris yra apie  $5000 \text{ cm}^2/\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  [32]. Kitos grafeno savybės yra optinis pralaidumas 97,7%, šiluminis laidumas 3000 – 5000 Wm/K, Jungo modulis apie 1 TPa [33][30][34].

### 2.1 Grafeno formavimo mechanizmai

Grafeno parametrus artimus teorinėms vertėms paprastai pavyksta gauti mechaniškai atplėštuose nuo HOPG plokštelės (eksfoliacija) sluoksniuose. Nuo grafeno atradimo laikotarpio, „top-down“ metodas, paremtas grafeno sluoksnio mechanine eksfoliacija, yra vienas iš labiausiai naudojamų. Šis metodas yra populiarus dėl savo paprastumo ir suformuojamo vienasluoksnio, monokristalinio sluoksnio, kuris nėra užteršiamas papildomų technologinių žingsnių metu. Dauguma pagrindinių grafeno savybių, tarp jų ir krūvininkų judris siekiantis  $200000 \text{ cm}^2/\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , buvo išmatuotos naudojant tokiu būdu suformuotus sluoksnius [31]. Tokie sluoksniai tinkami fundamentiniams tyrimams ir dėl to mokslininkams yra patrauklūs. Šiuo metodu, grafeno sluoksnis mechaniškai atplėšiamas nuo HOPG plokštelės panaudojant lipnią juostelę. Atplėšus keliasdešimt grafeno sluoksnių, procesas kartojamas kol atplėštas sluoksnis tampa pakankamai plonas. Tada jis tokiu pat principu, priklijuojant lipnią juostelę su likusiu plonu HOPG sluoksniu, perkeliamas ant Si/SiO<sub>2</sub> padėklo [35]. Daugumai praktinių taikymų labai aukštos kokybės grafeno sluoksniai nėra būtini. Jutiklių srityje plačiai naudojami redukuoto grafeno oksido sluoksniai, kurie nėra panašūs į tradicinį grafeną ir gali būti net iki kelių mikrometrų storio, porėti, turintys 3D struktūrą [36]. Grafeno oksido sintezė vykdoma iš grafito miltelių juos chemiškai oksiduojant, prie grafeno lakštų prijungiant deguonies grupes. Standartinis anglies/deguonies

santykis grafeno okside yra tarp 3:1 ir 2:1. Po oksidacijos formuojamas grafeno oksido sluoksnis, kuris vėliau redukuojamas. Redukcija gali būti atliekama termiškai, chemiškai ar elektrochemiškai [37]. 1 pav. patiekti auginimo metodai pagal kokybę ir kainą, o 1 lentelėje pagal pritaikymą ir kokybę. Cheminis garų nusodinimas yra vienas iš labiausiai nagrinėjamų grafeno auginimo metodų dėl nedidelės kainos ir pakankamai aukštos kokybės.



1 pav. Grafeno gamybos metodai pagal kokybę ir kainą. Adaptuota pagal [38].

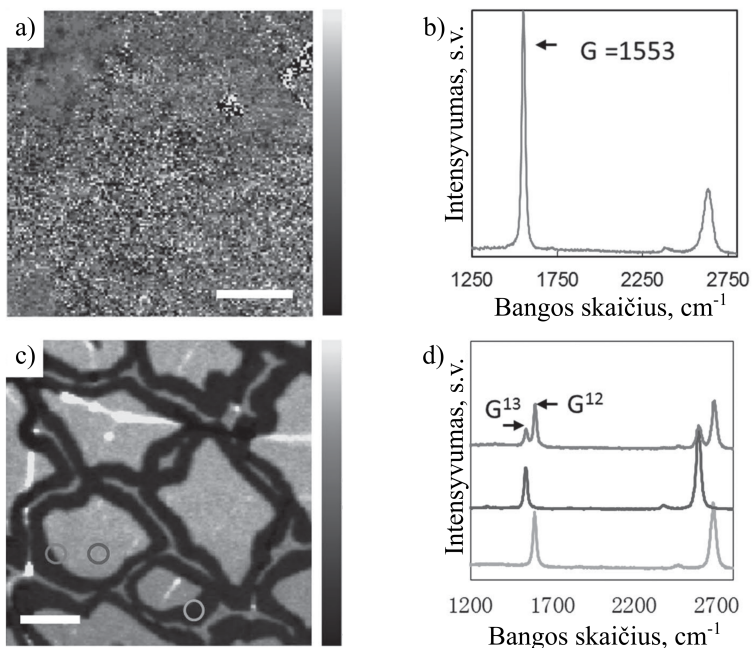
1 Lentelė Grafeno gamybos metodai ir sluoksnio parametrai su galimu pritaikymu. Adaptuota pagal [38].

Gamybos metodas	Kristališkumas ( $\mu\text{m}$ )	Bandinio dydis (mm)	Krūvininkų judris ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	Pritaikymas
Mechaninė eksfoliacija	>1000	>1	200000	Moksliniai tyrimai
Cheminė eksfoliacija	$\leq 0.1$	Begalinis, persiklojančių mažų lakštelių	100	Dangos, dažai/rašalai, skaidrūs laidūs sluoksniai, energijos kaupimas, biotechnologijos
Cheminė eksfoliacija (Grafeno oksidas)	100	Begalinis, persiklojančių mažų lakštelių	1	Dangos, dažai/rašalai, skaidrūs laidūs sluoksniai, energijos kaupimas, biotechnologijos
CVD	1000	1000	10000	Fotonika, nanoelektronika, skaidrūs ir laidūs sluoksniai, jutikliai, biotechnologijos
SiC	50	100	10000	Aukšto dažnio tranzistoriai, kiti elektronikos prietaisai

### 2.1.1 Grafeno formavimas CVD būdu

Metano dujos yra dažniausiai naudojamas anglies šaltinis grafeno auginimui CVD metodu. Norint nutraukti C – H ryšį metano molekulėje reikia aukštesnių negu 1200°C temperatūrų [39]. Temperatūrą galima sumažinti naudojant pereinamųjų metalų padėklus auginimui, kurie veikia kaip katalizatoriai metano skaldymui. Dažniausiai naudojami yra varis ir nikelis. Augimo mechanizmas naudojant šiuos du metalus skiriasi, kaip ir anglies tirpumas juose, bei sąveika tarp grafeno ir padėklo. Anglies tirpumas nikelyje yra ganėtinai didelis, apie 2% esant 1000°C temperatūrai [40]. Esant 1000 °C temperatūrai, metanas dehidrogenizuojamas nikelio paviršiuje iki anglies, kuri difunduoja į nikelio tūrį. Aušinimo metu anglis segreguoja iš nikelio tūrio į paviršių suformuodama sluoksnį. Tokiu auginimo metodu labai sunku kontroliuoti sluoksnių skaičių, kadangi segregavusios anglies kiekis stipriai priklauso nuo aušinimo greičio ir kitų parametru [41]. Norint sukontroliuoti šį procesą buvo pasiūlyta nemažai modifikacijų: maišyti nikelį su kitais metalais sudarant barjerą angliai patekti į paviršių [42], vario foliją padengti plonu nikelio sluoksniu [43] ir panašiai. Tuo tarpu augimas ant vario yra paviršinis. Metano dehidrogenizavimas įvyksta vario paviršiuje, tada anglis migruoja paviršiumi, kol anglies koncentracija pasidaro pakankamai didelė susidaryti sluoksnio užuomazgai. Šie augimo mechanizmai buvo pademonstruoti pasitelkiant dvi metano dujas su skirtingais anglies izotopais, kurios buvo paleistos į augimo kamerą skirtingu auginimo metu [41]. Taip užaugintas grafenas Ramano spektre turės pasislinkusias smailes priklausomai nuo izotopo (2 pav.). Tokia metodika leidžia nustatyti, kokia sluoksnio dalis užaugo iš kurių dujų. Kadangi nikelio atveju augimo procesas yra segregacija iš tūrio, tai užaugintame sluoksnyje izotopai yra susimaišę. Vario atveju, reakcija yra paviršinė, sluoksnis pirmiausia susiformuoja iš vieno izotopo, o paleidus metaną su kitu izotopu, sluoksnio auginimas tęsiamas ir skirtumas užfiksuojamas Ramano spektre [41]. Toks sluoksnio augimo kitimas matomas 2 pav. a) ir b) auginimas ant nikelio, c) ir d) ant vario. a) paveiksle Ramano spektro žemėlapyje negalima išskirti skirtingų sričių, kurios priklausytų vienam ar kitam izotopui, o ir pačio Ramano spektro G smailė (2 pav. (b)) neatitinka kurio nors vieno izotopo. Auginant ant vario (2 pav. (c)) Ramano žemėlapyje matomos skirtingos sritys užaugintos iš skirtingų izotopų paleistų į auginimo kamerą skirtingu metu, taip pat šių izotopų smailės atskiriamos Ramano spektre (2 pav. (d)).





2 pav. Grafeno auginimas iš metano dujų naudojant C12 ir C13 izotopus. a - b) auginimas ant nikelio, Ramano žemėlapis ir spektras, c - d) auginimas ant vario, Ramano žemėlapis ir spektra. Adaptuota pagal [44].

#### 2.1.1.1 Grafeno formavimosi mechanizmas ant vario

Kadangi grafeno augimas ant vario yra paviršinis, aptarti augimo procesai turėtų būti lengviau pritaikomi ir kitiems padėklams. Metano molekulei priartėjus prie vario paviršiaus, ji yra adsorbuojama jo paviršiuje. Po adsorbavimo ji gali desorbuotis arba dehidrogenizuotis ir esant pakankamai koncentracijai formuoti sluoksnio užuomazgą. Metano molekulės adsorbcijos/desorbcijos energija vario paviršiuje yra apie 0.17 eV [45]. Dehidrogenizacija gali vykti keliais žingsniais. Visi dehidrogenizavimo žingsniai reikalauja energijos ir jų barjerai yra tarp 1 - 2 eV. Galutinis produktas  $C + 4H$  yra 3.6 eV aukščiau energijos skalėje negu adsorbuota metano molekulė [46]. Tačiau esant tokiems energetiniams skirtumams tarp molekulės desorbcijos ir dehidrogenizavimo, molekulė žymiai greičiau desorbuojasi negu dehidrogenizuojasi. Esant 300°C temperatūrai adsorbuotai metano molekulei tikimybė dehidrogenizuotis pagal Boltzmano faktorių yra  $10^{-12}$ . Dėl šios priežasties grafeno sluoksnio auginimas iš metano dujų ant vario galimas tik esant aukštai temperatūrai (~1000°C). Esant tokiai temperatūrai, auginimas vyksta ne pusiausvyros sąlygomis, o turint auginimo medžiagos perteklių. 1000°C temperatūra yra pakankama įveikti dehidrogenizacijos barjerą, taigi adsorbavusis dideliu kiekiu molekulių

daug jų ir desorbuojasi, tačiau kelios pasieks dehidrogenizaciją, todėl bus formuojamas sluoksnis [45]. Įvykus dehidrogenizacijai molekulės difunduoja iki kitos molekulės, kur sukuria C - C ryšį ir suformuoja sluoksnio užuomazgą. Difuzijos barjeras yra 0.22 eV, taigi sluoksnio augimą reguliuoja desorbcija/dehidrogenizacija [45]. 2 lentelėje pateikti dehidrogenizacijos vyksmo laikai skirtingose auginimo temperatūrose ir naudojant skirtingus augimo prekursorius. Iš dehidrogenizacijos laikų lentelės matyti, jog naudojant metano dujas augimas ant vario padėklo negalimas esant 600°C ir žemesnei temperatūrai. Iš kitų grupių eksperimentų žinoma, jog augimas yra galimas 700°C ir aukštesnėse temperatūrose. Tą rodo auginimo eksperimentai [47] ir metano skaldymo, naudojant vario katalizatorių, eksperimentai [48]. Tačiau augimas žemesnėse temperatūrose galimas panaudojant dujas, kurių molekulės turi daugiau anglies atomų, dėl aukštesnės adsorbcijos/desorbcijos energijos. Eksperimentiškai grafenas užauginamas ant vario esant 300°C temperatūrai iš benzeno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) ir p-terfenilo (C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>) [45]. Reiktų paminėti, jog teoriniai skaičiavimai rodo, kad grafeno augimas palankesnis ne iš atominės anglies, o anglies dimero. Vykstant dehidrogenizacijai CH molekulės jungiasi tarpusavyje ir suformuoja C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> junginį, kurio dehidrogenizacijos energija maža ~ 0.5 eV. Augimo metu susiformavusi atominė anglis formuoja C - C dimerą, kadangi tokiam jungimuisi energetinis barjeras pakankamai mažas. Suformuoto anglies dimero jungimasis prie sluoksnio krašto yra energetiškai palankesnis negu atominės anglies [48].

2 lentelė. Apskaičiuotas dehidrogenizacijos laikas skirtingoms temperatūroms ir skirtingoms dujoms (I) – žymi sėkmingą grafeno auginimą virš tos temperatūros; X – žymi nesėkmingą auginimą žemiau šios temperatūros). Adaptuota pagal [45].

Temperatūra	CH <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub>
1000 °C	0.18	8.4 x 10 <sup>-4</sup>	5.2 x 10 <sup>-8</sup>
800 °C	1.6 (I)	3.2 x 10 <sup>-3</sup>	8.5 x 10 <sup>-7</sup>
600 °C	43 (X)	2.3 x 10 <sup>-2</sup>	4.9 x 10 <sup>-5</sup>
400 °C	8.1 x 10 <sup>3</sup>	0.57	2.9 x 10 <sup>-2</sup>
300 °C	4.4 x 10 <sup>5</sup>	6.5 (I)	3.6 (I)
200 °C	1.4 x 10 <sup>8</sup>	1.2x10 <sup>3</sup> (X)	3.3 x 10 <sup>3</sup> (X)

### 2.1.1.2 Grafeno formavimas ant dielektrikų

Tiesioginis grafeno auginimas ant dielektrikų patrauklus dėl sluoksnių pritaikomumo. Nenaudojant papildomų technologinių žingsnių, tokių kaip sluoksnio perkėlimas ir katalitinės medžiagos šalinimas, sluoksniai žymiai

mažiau užteršiami ir nesugeneruojama papildomų defektų. Tiesioginio auginimo metu metano molekulės suskaldomos kameros aplinkoje, nenusėdusios ant padėklo, o šiam procesui reikalinga aukšta temperatūra. Mark A. Fanton et al. darbe grafeno sluoksniai buvo auginami tiesiogiai ant safyro padėklo, temperatūrų intervale 1425°C - 1600°C. Vienasluoksnis grafenas su 90% padėklo padengimu, buvo gautas 1525°C temperatūroje. Didinant auginimo temperatūrą sluoksnio kokybė, pagal Ramano matavimus, pagerėjo, tačiau padėklo padengimas sumažėjo. Esant 1575°C temperatūrai padėklo padengimas tesiekė 20%. Pakėlus auginimo temperatūrą iki 1600°C grafeno sluoksnis nesiformavo iš viso. Procese pastebėtas safyro padėklo ėsdinimo efektas, kurio greitis didėja didinant temperatūrą. Esant aukščiausioms temperatūroms nusėdusi anglis reaguoja su deguonimi iš padėklo ir grafeno sluoksnis nesiformuoja [49]. S. C. Xu et al. darbe auginimas ant Si/SiO<sub>2</sub> padėklo buvo pasiektas krosnyje sudarant dvi skirtingos temperatūros zonas. Pirmoji aukštos temperatūros zona, kurioje skyla metano dujos, ir antroji, žemos temperatūros, kurioje medžiaga nusėda ant padėklo. Pirmosios zonos temperatūra siekia 1100°C antrosios 800°C. Auginimo padėklą padėjus 1100°C zonoje grafeno sluoksnis nesiformuoja, kadangi nusėdusios ant padėklo dalelės desorbuojasi dėl didelės terminės energijos [50]. Panašus augimo efektas buvo pasiektas ir ant Si/SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> padėklo, kai grafeno auginimo procese keičiant metano kiekį buvo atskiriami nukleacijos ir auginimo žingsniai [51]. Hyungki Kim et al. pasiūlė kitokį būdą auginti grafeną tiesiogiai ant dielektrinių padėklų: auginimo krosnyje, netoli padėklo paviršiaus, padedama vario folija, kuri veikia kaip katalizatorius. Vario folijos garai inicijuoja metano dujų skaldymą ir grafeno auginimas pasiekiamas 1000°C temperatūroje. Garų hipotezė buvo patvirtinta atliekant identišką eksperimentą panaudojant nikelį. Nikelis taip pat veikia kaip katalizatorius, tačiau auginimo temperatūra per žema, jog susidarytų nikelio garai. Varij pakeitus nikelio grafeno sluoksnis nesiformavo [52]. Grafeno augimo mechanizmas ant dielektrinių padėklų iki šiol nėra detalčiai išaiškintas, o tyrimai nėra labai nuoseklūs. Manoma, jog vienas iš mechanizmų galėtų būti SiC formavimasis iš SiO<sub>2</sub> ir metano dujų [53], tačiau kiti autoriai nepastebėjo SiC formavimosi augimo procese [52]. Literatūroje yra pateikta nemažai tiesioginio grafeno auginimo ant dielektrikų idėjų panaudojant papildomą metalinį sluoksnį. Zheng Yan et al. darbe grafeno auginimui buvo panaudotas 500 nm storio nikelio sluoksnis kaip katalizatorius. Sluoksnis buvo užgarintas ant Si/SiO<sub>2</sub> padėklo su uždengtu polimeriniu sluoksniu, kuris buvo naudojamas kaip anglies šaltinis. Kaitinat 1000°C temperatūroje polimeras skyla į anglį, kuri difunduoja į nikelį, po kaitinimo bandinys staigiai atšaldomas, todėl anglis segreguoja į nikelio paviršių ir suformuoja

dvisluoksnį grafeną [23]. Tęsiant tyrinėjimus, buvo pastebėta, jog dengiant polimerą ant nikelio viršaus vis tiek gaunamas dvisluoksnis grafenas nikelio - SiO<sub>2</sub> riboje. Taip pat dvisluoksnio grafeno formavimasis nepriklausė nei nuo polimero kiekio, nei nuo nikelio storio. Keičiant iškaitinimo temperatūrą taip pat nepavyko suformuoti vienasluoksnio grafeno [54]. Panašūs tyrimai buvo atlikti ir su plonais vario sluoksniais. Grafeno auginimui buvo užgarinta 300 nm vario sluoksnis, po kuriuo auginimo metu, 900 °C temperatūroje, formavosi dvisluoksnis - trisluksnis grafenas. Kadangi grafeno augimo ant vario mechanizmas kitoks negu ant nikelio, manoma, jog iš metano dujų susiformavusi anglis difunduoja link padėklo per vario kristalitų tarpus. Dėl šios priežasties padidinus vario sluoksnio storį grafenas nebesiformuoja ant Si/SiO<sub>2</sub> padėklo [55]. Visi šie metodai reikalauja aukštos auginimo temperatūros, o metalinio katalizatoriaus šalinimas po grafeno auginimo palieka papildomų užterštumų grafeno sluoksnyje [56].

#### 2.1.1.3 Plazma inicijuotas grafeno auginimas

Kaip buvo aptarta skyriuje apie grafeno auginimą ant vario, grafeno auginimą riboja dehidrogenizavimo procesas. Metano molekulės suskaldymas į radikalus, dar prieš patenkant ant augimo padėklo, turėtų leisti sumažinti auginimo temperatūrą. Literatūroje pateikiamos įvairiausios temperatūros grafeno auginimą inicijuojant plazma ant metalinių padėklų. Auginimo temperatūra priklauso nuo plazmos sudėties, susidariusių radikalų, naujų junginių. Jei plazmos energija nėra pakankama suskaldyti metaną iki anglies radikalų arba susidarę anglies radikalai sureaguoja, nespėję pasiekti auginimo padėklo paviršiaus, auginimo temperatūrą galima sumažinti tik keliais šimtais laipsnių. Metano plazmos tyrimai parodė, jog metaną skaldant plazmoje nusistovi etilenas (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ir acetilenas (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) [57]. Nusistovėjus šiems junginiams pademonstruotas grafeno augimas esant 830°C temperatūrai [58]. Tai patvirtina ir tiesioginiai auginimai iš etileno dujų [59]. Plazmoje susiformavus anglies dimerams ir jiems patekus ant augimo padėklo, gaunamas augimas žemoje temperatūroje, nes visas dehidrogenizavimo procesas atliekamas plazmoje. Kelios mokslininkų grupės pademonstravo tokį auginimą esant žemesnei nei 400 °C temperatūrai [60][61][62].

Metaną suskaldant plazmoje iki atominės anglies arba anglies dimero, katalizatorius tampa nebereikalingas augimo procesui. Dėl šios priežasties plazmos pagalba galima auginti tiesiogiai ant dielektrinių padėklų. Net kelios mokslininkų grupės parodė, jog grafeno augimas ant dielektrinių padėklų yra įmanomas, naudojant plazma inicijuotą cheminį garų nusodinimą [63][64][65][66][67]. Buvo pademonstruotas, net ir biologinis jutiklis naudojant PECVD būdu užaugintą grafeną ant dielektrinio padėklo [6].

Kadangi toks augimo metodas nėra apribotas auginimo padėklo, yra pademonstruotas grafeno auginimas ir ant puslaidininkinių padėklų, pavyzdžiui – silicio [68][69]. Tai leidžia tiesiogiai formuoti prietaisus su grafeno/silicio sandūra [70].

Žemiausia temperatūra, kurioje pavyko užauginti grafeno sluoksnį PECVD metodu ant SiO<sub>2</sub> padėklo yra 400°C naudojant etileno dujas. Šioje temperatūroje buvo pasiektas augimas nuo grafeno kristalo šono, be papildomos nukleacijos, tokiu būdu užauginant labai aukštos kokybės monokristalinį grafeną. Pagrindinis šio metodo trūkumas, jog augimo greitis plokštumoje tesiekia 7 nm/min. [65]. Tyrimuose buvo pademonstruota, jog sluoksnio augime ant dielektrikų PECVD metodu veikia du procesai: kristalo augimas ir jo išsinimas. Dacheng Wei et al. darbe buvo parodyta, jog išsinimas priklauso nuo auginimo temperatūros ir vandenilio kiekio procese. Mažinant auginimo temperatūrą, stiprėja išsinimas vandenilio radikalais ir augimo procesas lėtėja, tačiau sumažinus vandenilio kiekį procese galima pasiekti žemesnės augimo temperatūros [65]. Iš kitų darbų yra žinoma, jog vandenilio radikalų išsinimas pasiekia maksimumą esant 450°C temperatūrai, toliau didinant temperatūrą išsinimo greitis mažėja [71][72]. Augimo procese vandenilio radikalai gaunami ne tik iš papildomų dujų, tačiau ir skaldant prekursoriaus dujas. Metano dujos sudarytos iš keturių vandenilio ir vieno anglies atomo, tuo tarpu etileno - iš keturių vandenilio ir dviejų anglies atomų, todėl suskaldžius šias dujas plazmoje gaunamas mažesnis vandenilio - anglies santykis ir pasiekiamas auginimas žemesnėje temperatūroje. Kita vertus, vandenilis yra ir reikalingas auginimo procese. Vandenilio įtaka auginimui labiausiai ištirta auginant CVD būdu ant vario [73]. Plazma inicijuotame procese susidarę vandenilio radikalai H, kaip jau buvo minėta anksčiau, išdina augantį grafeno sluoksnį, tačiau radikalai reaguoja chemiškai, todėl išsinamas tik sluoksnio kraštas, bet ne grafeno sluoksnio plokštuma. Toks išsinimas pašalina sluoksnio krašto defektus ir sudaro tinkamą krašto struktūrą tolimesniam tvarkingo kristalo augimui [65].

## 2.2 Grafeno pritaikymas jutiklių, detektorių gamyboje

Grafeno sluoksnio šviesos sugertis yra apie 2.3% plačiame diapazone: nuo ultravioletinės šviesos iki infraraudonosios spinduliuotės (300 – 2500 nm) [2]. Dėl didelio sluoksnio šviesos pralaidumo ir elektrinio laidumo, grafenas puikiai tinka skaidriems elektrodams skirtiems saulės elementams ir fotodetektoriams gaminti [74].

Grafeno fotodetektoriai turi žymiai platesnį veikimo bangų ilgių ruožą negu standartiniai IV ir III-V grupės puslaidininkiai dėl plataus sugerties lango

[2]. Dėl labai didelio krūvininkų judrio grafene galima pagaminti itin sparčius detektorius. Moksliniuose darbuose pademonstruota grafeno fotodetektoriai veikiantys iki 40 GHz dažnio [75]. Tolimesni fotodetektorių tyrimai leido padidinti detektoriaus atsaką, suformuojant elektrinių kontaktų poras iš skirtingų metalų, su mažu atstumu tarp jų. Tokiu būdu tarp kontaktų iš skirtingų metalų sukuriama elektrinis laukas, kuris atskiria šviesos sugeneruotus krūvininkus. Tokios konfigūracijos detektorius pasiekė 6.1 mA/W foto atsaką, tai yra 15 kartų stipresnis atsakas negu anksčiau, tačiau lyginant su puslaidininkiniais detektoriais toks atsakas vis dar yra silpnas (0.4 – 0.8 A/W [76]). Viena pagrindinių kliūčių grafeno fotodetektoriuose padidinti atsaką yra labai plonas sluoksnis, dėl ko yra silpna sugertis [77]. Kita mokslininkų grupė pademonstravo, jog defektuoto grafeno atsakas į šviesą yra stipresnis negu aukštos kokybės grafeno. Jų suformuotas detektorius be defektų pasižymėjo tik 0.22 mA/W foto atsaku, o defektuotas – 290 mA/W. Manoma, jog defektai grafene sukuria draustinių juostų tarpą, kuris pagerina detektoriaus atsaką [78]. Tačiau tuo pačiu defektai sumažina krūvininkų judrį, todėl tokio detektoriaus atsako greitis turėtų būti mažesnis, nei naudojant aukštos kokybės grafeną.

Įtempio jutikliai yra dar viena grafeno taikymo sritis. Teoriškai grafeno elektrinis laidumas nepriklauso nuo silpno įtempimo sluoksnyje, o tam kad keistųsi elektroninė grafeno struktūra reikia pakankamai didelio įtempimo [79]. Nepaisant to, yra pademonstruota, nemažai tokio tipo jutiklių, panaudojant grafeno sluoksnius. Manoma, jog defektai sluoksnyje padidina šių jutiklių atsaką. Naudojant CVD grafeną, esant 1% įtempimui buvo gautas 30 kΩ dydžio varžos pokytis. CVD grafenas yra sudarytas iš kristalų, kurie susijungia į vientisą sluoksnį, taip pat perkėlimo metu sukuriama papildomi defektai, šie abu veiksniai gali padidinti jautrumą įtempimui [79]. Yra pademonstruota, jog jautrumą galima padidinti sudarant grafeno ir polimero mišinį, kai grafeno sluoksnis sudarytas iš atskirų lakštelių. Tokiu atveju sluoksnio varžą sudaro kontaktinės varžos tarp lakštelių, kurios keičiasi keičiant įtempimą [80].

Visi grafeną sudarantys atomai yra paviršiaus atomai, prie kurių gali adsorbuotis dujų molekulės. Dėl to grafenas puikiai tinka dujų arba skysčių jutiklių kūrimui. Literatūroje yra pademonstruoti grafeno jutikliai tiek į įvairias dujas ( CO [81], NO<sub>2</sub> [7][82], NH<sub>3</sub> [83], CH<sub>4</sub> [84]) tiek į organinius tirpiklius [85][86] ir vandenį [87]. Grafeno jutikliai gali būti varžiniai, arba tranzistoriniai. Varžinio jutiklio atsakas į dujas yra pasikeitusi sluoksnio varža. Tranzistorinio jutiklio - pasikeitusi tranzistoriaus charakteristika. Adsorbuota molekulė ant grafeno sluoksnio paviršiaus pakeičia sluoksnio legiravimą, todėl pasikeičia sluoksnio varža arba tranzistoriaus charakteristika

[10]. Išskiriami du legiravimo mechanizmai priklausomai nuo adsorbuotos molekulės. Kai molekulės, tokios kaip  $H_2O$ ,  $NH_3$  ir  $CO$ , neturi nesuporuotų elektronų (angl. „closed - shell“), sluoksnis yra legiruojamas elektriniu lauku dėl susiformavusio dipolio. Kai molekulės, tokios kaip  $NO_2$ ,  $K$ ,  $H$ ,  $OH$ , turi nesuporuotų elektronų (angl. „open - shell“), jos legiruoja grafeną keisdamos jo krūvininkų koncentraciją. Ore grafenas pasižymi p-tipo legiravimu, todėl kai adsorbuojamos tokios dujos kaip  $NO_2$ , jos padidina sluoksnio laidumą prisijungdamos elektronus (veikia kaip akceptorius) ir padidindamos p – tipo legiravimą, o tokios dujos kaip  $NH_3$  sumažina laidumą padidindamos elektronų koncentraciją (veikia kaip donoras) [88][89]. Geonyeop Lee et al. moksliniuose tyrimuose parodė, jog defektuoto grafeno atsakas į  $NH_3$  ir  $NO_2$  dujas yra didesnis. Suformavus taškinius defektus (išmušant atomus iš gardelės) sluoksnyje atsakas į  $NH_3$  dujas pagerėjo 614%, o į  $NO_2$  33%. Dėl suformuotų defektų sluoksnyje atsiranda laisvų jungčių prie kurių dujos gali lengviau prisikabinti. Tačiau sukūrus per didelį defektų skaičių sluoksnyje atsakas susilpnėja, dėl stipriai sumažėjusio krūvininkų judrio [82].

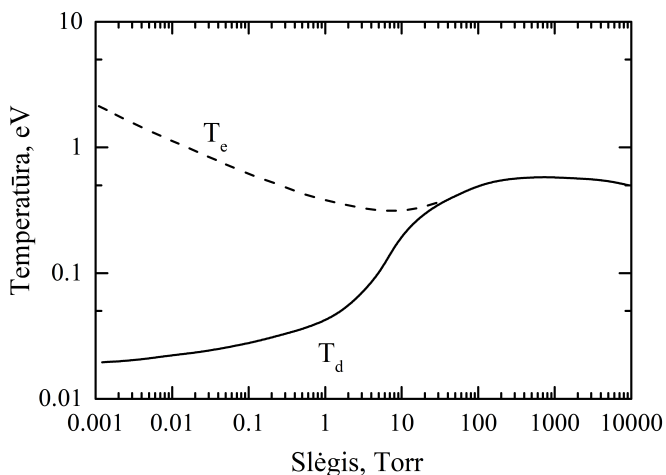
Kaip jau buvo minėta, vandens molekulės nusėdusios ant grafeno sluoksnio jį legiruoja. Dėl šios priežasties grafeno sluoksnis yra tinkamas drėgmės detektorių formavimui. Panaudojant šį principą literatūroje buvo pademonstruotas kvėpavimo jutiklis, kuris seka įkvėpimus pagal iškvepiamo oro drėgmę [87]. Jiang He et.al. pademonstravo grafeno jutiklį, kuris gali atpažinti žmogaus sakomus žodžius [90]. Tariant skirtingus žodžius yra iškvepiamas skirtingas drėgmės kiekis, taip pat skiriasi drėgmės pasiskirstymas laike tariant vieną ar kitą žodį, fiksuojant šiuos pokyčius galima atskirti skirtingus tariamus žodžius. Ši grupė taip pat pademonstravo, jog naudojant grafeno jutiklį galima fiksuoti žmogaus odos drėgmės pokyčius, pagal kuriuos galima stebėti žmogaus streso būseną [90].

Grafeno sensoriai pasižymi dideliu greičiu ir jautrumu, tačiau jiems trūksta selektyvumo. Selektyvumą galima padidinti funkcionalizuojant grafeno paviršiu (padengiant molekulėmis, kurios gali selektyviai prisikabinti medžiaga, kurią norima detektuoti). Panaudojant tokį principą pritaikymas tampa labai platus. Priscilla Kailian Ang et al. pademonstravo grafeno sensorių, kuris buvo funkcionalizuotas, tam tikrais receptoriais prie kurių kabintųsi užkrėstos ląstelės, tokiu būdu buvo suformuotas grafeno sensorius detektuojantis pavienius maliarija užkrėstus raudonuosius kraujo kūnelius [91]. Funkcionalizuojant grafeno paviršiu, buvo suformuotas ir ankščiau paminėtas COVID-19 grafeno biosensorius [6].

### 3 BANDINIŲ GAMYBOS IR CHARAKTERIZAVIMO METODIKA

#### 3.1 PECVD metodika - plazma inicijuoti procesai

Šiame darbe sluoksniams užauginti buvo panaudotas plazma inicijuotas cheminis garų nusodinimas (PECVD). Plazma suskaldo prekursoriaus dujas į radikalus, kurie gali jungtis į junginius ir formuoti auginimą sluoksnį. Įprastinėmis sąlygomis (standartiniame CVD procese) šioms reakcijoms reikia aukštos temperatūros, tačiau reakcijos gali vykti žemesnėse temperatūrose, suteikiant netermines energijos. PECVD auginimo metu papildomos energijos yra suteikiama sukuriant elektrinį lauką. Ši energija yra žymiai efektyviau perduodama elektronams nei jonams. Tamprių susidūrimų metu tarp elektronų ir sunkesnių dalelių (atomų, molekulių ar jonų) yra perduodama tik nedidelė dalis kinetinės energijos. Žemo slėgio dujose, elektronų susidūrimai su kitomis dalelėmis nėra tokie dažni, todėl elektronai gali įgauti pakankamai energijos, jog galėtų sužadinti, jonizuoti ar priversti disocijuoti sutiktas sunkesnes daleles. Įgauta elektrono energija priklauso nuo elektrono laisvojo lėkio kelio. Elektrono energija gali būti žymiai didesnė negu aplinkinių dujų (3 pav.), dėl šio efekto galima turėti aukštos temperatūros chemiją žemos temperatūros dujose, kas yra svarbu siekiant nusodinti sluoksnius žemose temperatūrose [92].



3 pav. Elektronų  $T_e$  ir dujų  $T_d$  temperatūrų priklausomybė nuo darbinių (proceso) dujų slėgio plazmoje [92].

Priklausomai nuo elektrono įgytos energijos galimos trys reakcijos. Esant mažai energijai, iki 2 eV, susidūrimas yra tamprus. Dėl labai mažos elektrono masės susidūrimo metu perduodama tik maža energijos dalis. Po tokio



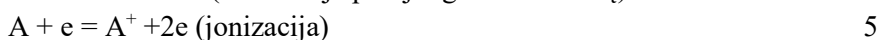
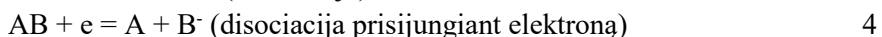
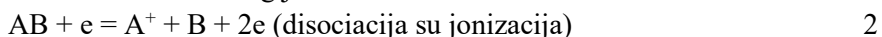
susidūrimo, stipriame elektriniame lauke, elektronas gali toliau greitėti ir įgauti daugiau energijos. Esant aukštesnei energijai, susidūrimas tampa netamprus ir elektronas sužadina molekulę. Kai energija yra didesnė nei 15 eV molekulė jonizuojama. Jonizuota molekulė palaiko plazmos degimą sukurdamą jonus ir laisvuosius elektronus, kurie toliau gali greitėti elektriniame lauke. Sužadinta molekulė taip pat gali relaksuoti, kartu išspinduliuodama fotoną, arba disocijuoti. Kai kurios molekulės (pavyzdžiui: He, Ne, Ar) yra stabilios sužadintame būvyje, toje būsenoje gali išlikti iki sekundžių ir perduoti energiją kitoms molekulėms.

Galimos reakcijos plazmoje:

Energijos perdavimas:



Esant aukštesnei energijai:



Laisvieji radikalai, sukurti vykstant disociacijai, yra stipriai chemiškai aktyvūs dėl laisvo ryšio. Dėl savo aktyvumo jie yra pagrindiniai elementai dalyvaujantys sluoksnio auginime. Radikalais gali būti ir molekulių fragmentai ir atskiri atomai.

Disertacijoje metano dujos buvo naudojamos, kaip anglies prekursorius. Metano dujų disociacijos ir jonizacijos reakcijos ir energijos pateiktos 3 ir 4 lentelėse, atitinkamai. Lentelėje metano molekulės disociacija pateikta atskirais žingsniais, su kiekvienu žingsniu nuo metano molekulės atskiriamas

3 lentelė. Metano disociacijos energijos (pagal ryšio stiprumą) [93].

$CH_4 = CH_3 + H$	4.55 eV
$CH_3 = CH_2 + H$	4.78 eV
$CH_2 = CH + H$	4.39 eV
$CH = C + H$	3.50 eV

4 lentelė. Metano jonizacijos energijos [94].

$e + CH_4 = CH_4^+ + 2e$	12.63 eV
$e + CH_4 = CH_3^+ + H + 2e$	13.25 eV
$e + CH_4 = CH_2^+ + H_2 + 2e$	15.00 eV
$e + CH_4 = CH^+ + H + H_2 + e$	19.60 eV
$e + CH_4 = C^+ + 2H_2 + e$	20.50 eV

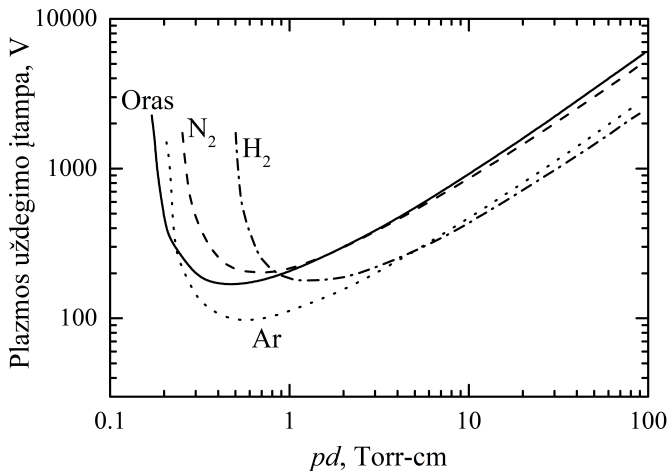
vienas vandenilio atomas. Tam jog metano molekulė disocijuotų iki anglies atomo turi įvykti visi keturi žingsniai, šiam procesui iš viso reikia 17.22 eV energijos [93]. Disociacijai plazmoje reikalinga didesnė energija negu reikia nutraukti ryšiui, kadangi molekulė yra pirmiau sužadinama ir tik tada disocijuoja į atomus. Pavyzdžiui  $\text{SiH}_3 - \text{H}$  ryšio energija (disociacijos energija) 3,9 eV, o disociacijos energija plazmoje 8 eV [95]. 4 lentelėje pateiktos metano jonizacijos energijos, priklausomai nuo jonizacijos energijos sukuriama skirtingų angliavandenilių jonai, pilnai metano jonizacijai iki anglies jono reikalinga 20.50 eV energija[94].

Elektrono įgyta energija prieš susidūrimą su molekule priklauso nuo greitinančio elektrinio lauko stiprio ir laisvo lėkio kelio. Laisvo lėkio kelias yra atstumas, kurį elektronas gali nukeliauti tarp dviejų susidūrimų. Laisvo lėkio kelią galima apskaičiuoti pagal formulę 1 [95].

$$l_e = \frac{RT}{(\pi/4)a^2 N_A p} \quad (1)$$

$l_e$  – laisvo lėkio kelias;  $a$  – molekulės diametras;  $T$  – dujų temperatūra;  $R$  – universalioji dujų konstanta;  $p$  – dujų slėgis;  $N_A$  – Avogadro skaičius  $6.02 \cdot 10^{23}$  molekulės/mol;

### 3.1.1 Slėgio įtaka



4 pav. Plazmos uždegimo įtampos priklausomybė nuo slėgio ir atstumo tarp elektrodų sandaugos, „Paschen“ kreivė. Adaptuota pagal [92].

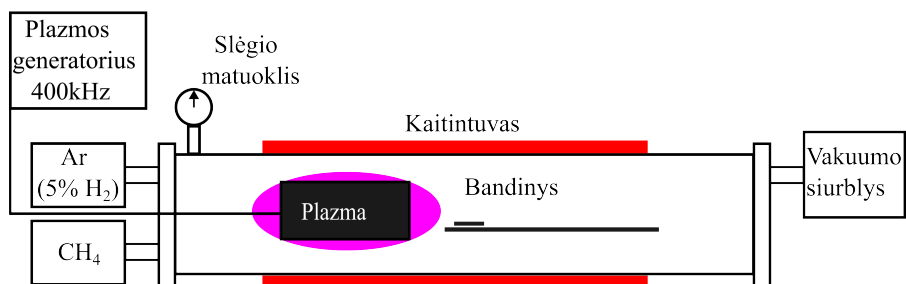
Įtampa, reikalinga uždegti plazmai, priklauso nuo kameros slėgio ir atstumo tarp elektrodų. Priklausomybė nuo šių parametru vadinama „Paschen“ kreive. Argono, azoto ir vandenilio dujoms ši kreivė pateikta 4 paveiksle, kaip pavyzdys. Kai slėgio ir atstumo tarp elektrodų sandauga ( $pd$ )

maža, elektronas atstumą nuo vieno elektrodo iki kito elektrodo perbėga be susidūrimų ir nejonizuoja dujų molekulių. Esant aukštai  $p$ d sandaugai elektronas patiria per daug susidūrimų, kurių metu prarandama energija ir neįgauna pakankamai energijos, jog galėtų jonizuoti dujų molekules. Elektronų ir jonų difuzijos greitis taip pat priklauso nuo slėgio. Difuzijos greitis yra atvirkščiai proporcingas slėgiui ( $1/p$ ). Esant žemam kameros slėgiui  $\sim 10$  mTorr plazma išplinta kameroje, kai slėgis yra apie kelis Torr, plazma yra lokalizuota ties kontaktais [92].

### 3.2 Bandinių paruošimas

Nanokristalinio grafeno sluoksniai buvo auginami ant p-tipo silicio padėklo padegto 250 nm storio silicio oksido sluoksniu (SIEGERT WAFER GmbH, Vokietija). Prieš grafeno auginimą padėklai buvo nuvalomi mirkant juos 10 min. acetone, 10 min izopropilo alkoholyje ir 10 min. dejonizuotame vandenyje (18.2 M $\Omega$ ) ultragarsinėje vonelėje. Po plovimo, padėklai buvo išdžiovinti azoto dujų srautu.

### 3.3 Sluoksnių auginimo įranga



5 pav. Darbe naudotos PECVD krosnies schema.

Sluoksniai buvo auginami taikant PECVD metodiką. Darbe buvo panaudota industrinė PECVD krosnis pagaminta SVCS kompanijos (SVCS Process Innovation s.r.o, Čekija). Krosnies schema pateikta 5 paveikslėlyje. Naudota krosnis yra vamzdinio tipo, t.y. vakuuminė kamera sudaryta iš 1.5 metro ilgio ir 0.2 metro skersmens kvarcinio vamzdžio. Vamzdžio išorėje, aplink jį, įmontuoti trys kaitintuvai, kurie turi užtikrinti temperatūrą auginimo zonoje ir už jos ribų. Kaitintuvai reguliuojami trimis termoporomis, kurios yra išdėstytos skirtingose kaitintuvų zonose, o atskirų kaitintuvų temperatūra reguliuojama nepriklausomai. Auginimo procese naudotos dujos: argonas su vandeniliu ir metanas. Metano dujos naudotos kaip anglies prekursorius

(dujos 5N švarumo). Argonas su 5 % vandenilio buvo naudotos kaip nešančiosios dujos (5N). Darbe naudoto plazmos generatoriaus dažnis yra 400 kHz, jis dirba impulsiniame režime, o impulsų trukmė yra 4 ms įjungtas, 40 ms išjungtas.

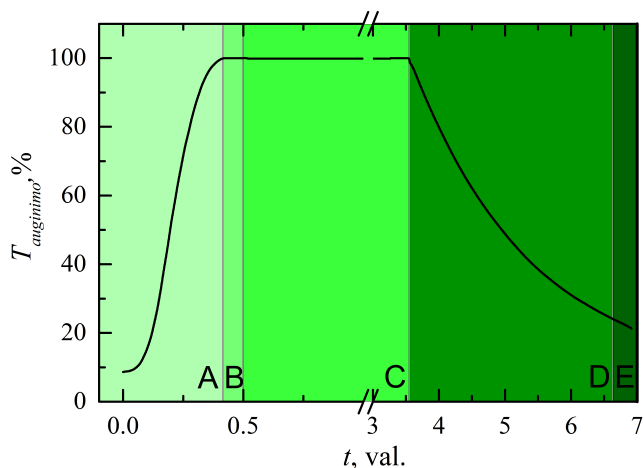
Plazmos generatorius yra žemo dažnio, todėl plazmos impedanso suderinimas vykdomas keičiant transformatoriaus naudojamų apvijų skaičių. Dėl tokios konstrukcijos, darbe naudota krosnis turi tik tris plazmos darbo režimus, kuriuose plazma dirba stabiliai. Standartinėje krosnies konfigūracijoje darbinis slėgis buvo 3 Torr. Iš „Paschen“ kreivės matyti (4 pav. ), kad norint sumažinti slėgį, bet išlaikyti tą pačią plazmos uždegimo įtampą, reikia padidinti atstumą tarp elektrodų. Žemesnis nei standartinis 1 Torr slėgis krosnies vamzdyje buvo pasiektas pakeitus atstumą tarp elektrodų nuo 1.1 cm iki 3.3 cm. Sumažinus darbinį slėgį aktyvios dalelės sukurtos plazmoje gyvuoja ilgiau ir gali nukeliauja didesnę atstumą nuo plazmos zonos [71].

### 3.3.1 Sluoksnių auginimo technologinės sąlygos

Nanokristalinio grafeno sluoksnių auginimui bandiniai krosnyje dedami trijose pozicijose, 35 mm, 40 mm ir 45 mm už plazmos elektrodų. Bandiniai dedami už plazmos bandant sumažinti argono jonų bombardavimą į bandinio paviršių. Visi auginimo parametrai pateikti 5 lentelėje. Lentelėje procesas padalintas į penkis etapus: A - temperatūros kėlimas, B - pasiruošimas auginimo etapui, C - auginimo etapas, D - krosnies aušinimas ir E - kameros prapūtimas. Temperatūros kitimas atitinkamu etapu pateiktas 6 paveiksle. Sudėjus bandinius į krosnies kamerą, ji išvakuumuojama iki 130 mTorr slėgio. Po išvakuumavimo kamera pripildoma argono/vandenilio dujų mišinio (Ar/H<sub>2</sub> 95/5%), pasiekiamas 1.8 Torr slėgis. Šiame žingsnyje pradedama kelti krosnies temperatūra, A etapas 5 lentelėje. Auginimo temperatūra pasiekama per maždaug 30 minučių (varijuoja nuo pasirinktos auginimo temperatūros). Pasiekus auginimo temperatūrą bandinių paviršius pavalomas argono/vandenilio plazma 5 minutes 250 W galingumu, B etapas 5 lentelėje. Po nuvalymo pereinama į auginimo režimą, slėgis sumažinamas iki 1 Torr, paduodamas 5 sccm metano dujų srautas, padidinamas argono/vandenilio dujų mišinio srautas iki 900 sccm, uždegama 775 W galios plazma, C etapas 5 lentelėje. Pasibaigus auginimo etapui, paliekamas 300 sccm argono/vandenilio dujų mišinio srautas kol krosnis atvėsta iki 150°C, D etapas 5 lentelėje. Pasiekus šią temperatūrą, krosnis pradedama papildomai aušinti 3 l/min azoto dujų srautu 8 minutes, E etapas 5 lentelėje. Pasibaigus procesui bandiniai išimami iš krosnies.

5 lentelė. Nanokristalinio grafeno auginimo parametrai skirtingais auginimo etapais.

	A	B	C	D	E
T (°C)	50 – T <sub>auginimo</sub>	T <sub>auginimo</sub>	T <sub>auginimo</sub>	T <sub>auginimo</sub> – 150	150>
Ar(5%H <sub>2</sub> ) (sccm)	300	300	900	300	0
CH <sub>4</sub> (sccm)	0	0	5	0	0
N <sub>2</sub> (sccm)	0	0	0	0	3000
P (Torr)	1.8	1.8	1	1,8-750	750
Plasma (W)	Išjungta	250	775	Išjungta	Išjungta
T (min)		5	180		8



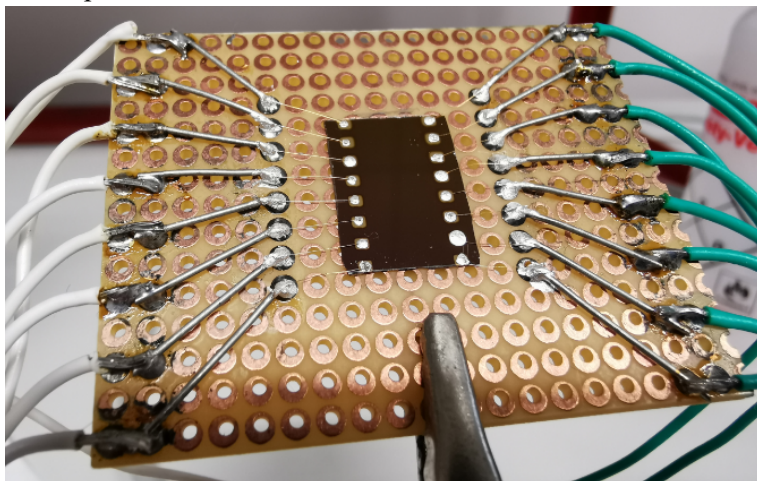
6 pav. Auginimo proceso temperatūros laikinė priklausomybė, kai auginimo trukmė 3 valandos.

Disertacijai buvo užaugintos bandinių grupės, besiskiriančios auginimo temperatūra ir auginimo trukme. Auginimo temperatūra buvo keičiama nuo 400°C iki 650°C kas 50°C. Auginimo trukmės tyrimas atliktas bandinius auginant dvejose temperatūrose - 550°C ir 650°C. 550°C - 2 val; 3 val; 4.5 val. 650°C - 0.5 val, 1 val, 2 val, 3 val.

### 3.4 Laboratorinio jutiklio modelio formavimas

Suformuoto laboratorinio jutiklio modelio nuotrauka pateikta 7 paveiksle. Tyrimams buvo pagaminti du bandiniai, naudojant sluoksnius, užaugintus 550°C ir 650°C temperatūroje per 4.5 ir 3 valandas atitinkamai. Ant užauginto

sluoksnio buvo nusodintos metalinės kontaktinės aikštelės. Kontaktai sudaryti iš titano pasluoksnio 15 nm storio ir 100 nm storio aukso sluoksnio, kurie buvo per kaukę paėliui nusodinti magnetroninio dulkinimo metodu [96]. Kaukė buvo parinkta taip, jog gretima esantys kontaktai nesiliestų tarpusavyje ir kontaktinės aikštelės būtų bandinio kraštuose, o vandens lašeliai dėliojami bandinio centre eksperimento metu neliečiamų kontaktų porų (7 pav.). Po kontaktų formavimo bandiniai su dvipuse lipnia juosta buvo priklijuoti prie montažinės plokštelės. Bandinio kontaktinės aikštelės su montažinės plokštės kontaktais buvo sujungtos 60  $\mu\text{m}$  storio aukso vielute, kuri buvo priklijuota su sidabro pasta. Tarp greta esančių kontaktų užaugintas sluoksnis buvo mechaniškai pašalintas.



7 pav. Suformuoto bandinio su kontaktais nuotrauka.

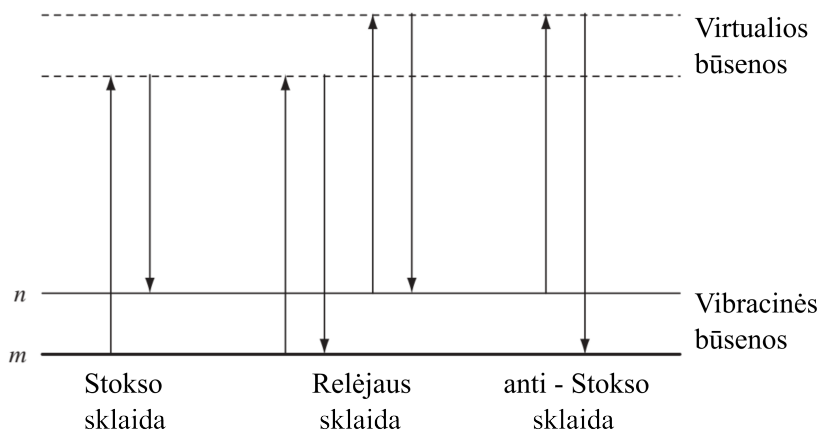
### 3.5 Sandaros tyrimo metodai

#### 3.5.1 Anglies junginių charakterizavimas Ramano spektroskopija

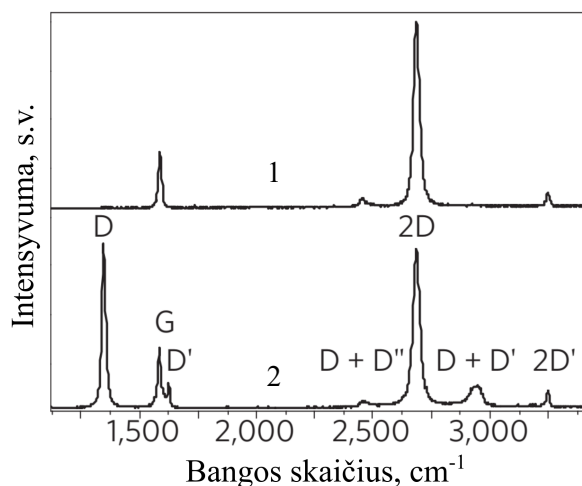
Užauginti sluoksniai buvo charakterizuojami Ramano spektroskopija. Ramano spektroskopija – spektroskopijos metodas, leidžiantis užfiksuoti vibracines ir rotacines molekulių modas. Tai puiki priemonė nanomedžiagoms ir jų struktūroms tirti, kadangi jautriai reaguoja į cheminių ir fizikinių savybių pokytį ir nereikalauja papildomo medžiagos paruošimo.

Ramano sklaida yra netamprioji fotonų sklaida, kurioje gali dalyvauti ir kiti elementarieji sužadainimai, t.y. poliaritonai, plazmonai. Medžiagos sugertas fotonas sužadina elektroną į virtualų lygmenį, iš kurio elektronas gali sugrįžti ne į tą patį, o į aukštesnį arba žemesnį lygmenį. Energijos skirtumas perduodamas arba atimamas iš fononų. Šuoliai pavaizduoti 8 pav. Kai fotonas praranda energiją sukurdamas fononą, toks procesas vadinamas Stokso

sklaida, o kai fotonas gauna energijos iš fonono, stebima anti – Stokso sklaida [97].

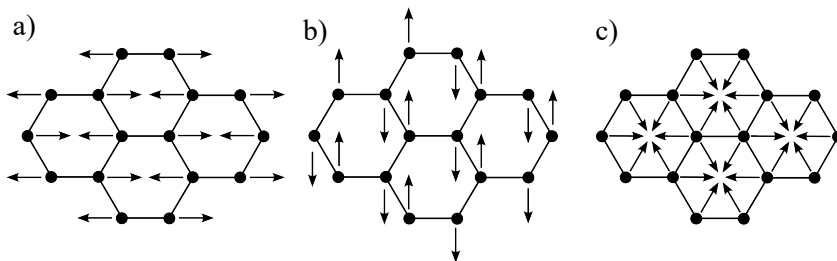


8 pav. Relėjaus, Stokso ir anti-Stokso Ramano sklaida. Adaptuota pagal [97].

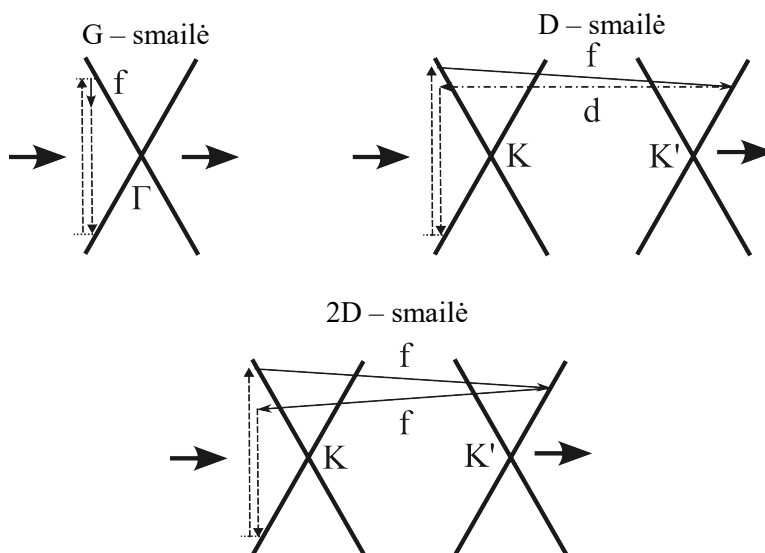


9 pav. Grafeno Ramano spektras (1). Visos galimos grafeno Ramano smailės (2). Adaptuota pagal [98].

Grafeno, grafito ir į juos panašių medžiagų Ramano spektrai turi tris pagrindines identifikacines smailes G, D ir 2D. Taip pat turi keletą šalutinių D', D+D'', 2D'. Visos smailės pavaizduotos 9 paveiksle [98]. G smailė atsiranda dėl C - C jungties tempimo vibracijos (10 pav. a ir b) arba kitaip  $sp^2$  hibridizacijos. Dėl šio priežasties ji matoma grafeno, grafito, anglies nanovamzdelių, bei panašių medžiagų Ramano spektruose, bet nestebima deimante. G smailė stebima ties  $1580 \text{ cm}^{-1}$  nepriklausomai nuo žadinančio lazerio energijos [98].



10 pav. Grafeno gardelės virpesiai, a) ir b) G – smailę sudarantys virpesiai, c) 2D smailę sudarantys virpesiai. Adaptuota pagal [99].



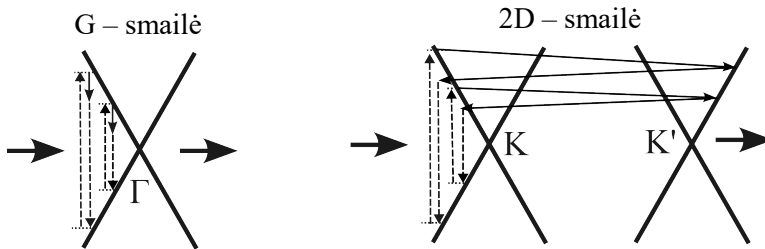
11 pav. Ramano procesai grafeno sluoksnyje, atitinkantys pagrindines juostas a) G, b) 2D, c) D ( $f$  – fononas,  $d$  – defektas). Adaptuota pagal [99].

2D smailė yra pati intensyviausia smailė idealiame grafeno sluoksnyje. Ji stebima apie  $2700 \text{ cm}^{-1}$ . Ši smailė stebima dėl dviejų fononų rezonansinės sąveikos ir, tai pat kaip ir D smailė, atitinka anglies žiedo kvėpavimo virpesį (10 pav. c). Krentantis fotonas sužadina elektrono ir skylės porą ties K Brijueno zonos tašku, elektronas yra fonono išsklaidomas į  $K'$  Brijueno zonos tašką (11 pav.). Kadangi turi būti išlaikomas judesio momentas, elektronas sugražinamas kito fonono, turinčio priešingą judesio momentą, atgal į K tašką. Panašus efektas vyksta ir D juostos atveju. Tik D juostai judesio momentas išlaikomas dėl atsiradusių defektų. Dėl šios priežasties D juosta stebima tik esant defektams. Ir kadangi procese dalyvauja tik vienas fononas, D juostos dažnis yra dvigubai mažesnis negu 2D, t.y. ties  $1350 \text{ cm}^{-1}$  [99].



Dėl panašių procesų, apimančių dviejų fononų sąveiką, atsiranda ir šalutinės Ramano juostos  $D'$ ,  $D+D'$  ir  $2D'$ .  $D'$  smailės aktyvacijai irgi reikalingas defektas, jos dažnis yra ties  $1620\text{ cm}^{-1}$ .  $2D'$  ( $3240\text{ cm}^{-1}$ ) visai kaip ir  $2D$  yra dviejų fononų procesas ir  $D'$  obertonas.  $D$  ir  $2D$  yra tarp slėniniai, o  $D'$  ir  $2D'$  yra tame slėnyje vykstantys šuoliai [99].

Pagrindinis bruožas, kuriuo išsiskiria  $D$  ir  $2D$  smailės nuo  $G$  smailės praktiniame pritaikyme, yra jų pozicijos kitimas nuo lazerio žadinimo energijos. Kuo didesnės energijos fotonu vykdomas žadinimas, tuo toliau nuo  $K$  taško turi keliauti fononas 12 pav. [99]. Priklausomybės yra tiesinės,  $D$  smailei tai yra  $\Delta\omega_D/\Delta E_{\text{lazerio}} = 50\text{ cm}^{-1}/\text{eV}$  ir  $2D$  smailei  $\Delta\omega_{2D}/\Delta E_{\text{lazerio}} = 100\text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ .  $D'$  smailei šis efektas yra silpnesnis ir sąryšis yra  $\Delta\omega_{D'}/\Delta E_{\text{lazerio}} = 10\text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ . Esant  $514.5\text{ nm}$  bangos ilgio lazerio žadinimui smailių pozicijos yra  $D - 1350\text{ cm}^{-1}$ ;  $D' - 1620\text{ cm}^{-1}$ ;  $2D - 2700\text{ cm}^{-1}$  [100][101].

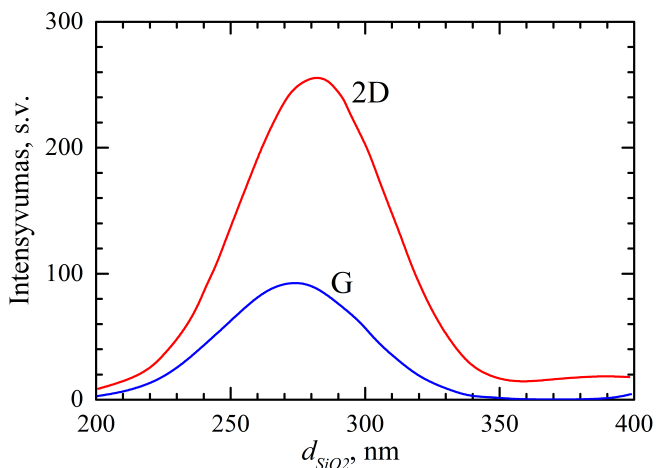


12 pav. Ramano procesai a)  $G$  smailei ir b)  $2D$  smailei žadinant skirtingomis lazerio energijomis. Adaptuota pagal [99].

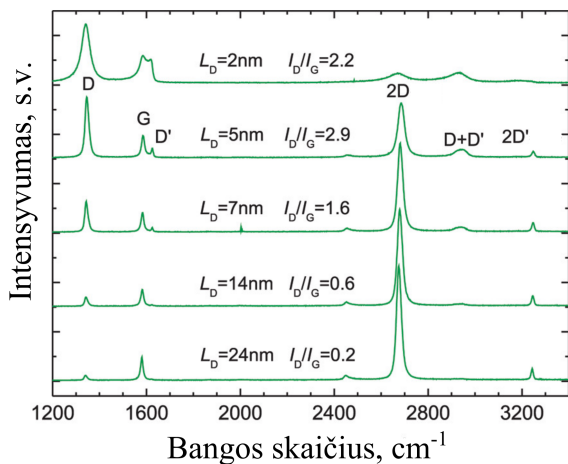
Nors grafeno Ramano spektras, kaip jau buvo minėta, susideda tik iš trijų pagrindinių smailių, atsižvelgiant į smailių pozicijas, smailių pločius ties puse smailės aukščio (FWHM), intensyvumus ir kitokius parametrus, galima nemažai pasakyti apie sluoksnio struktūrą. Pavyzdžiui, turint aukštos kokybės grafeną (atplėštą nuo HOPG), pagal  $2D$  smailę sudarančias komponentes galima įvertinti, kiek grafeno monosluoksnių sudaro sluoksnį [102]. Tačiau užaugintam grafenui toks vertinimas netinka, nes tiek  $2D$  intensyvumas, tiek jos FWHM priklauso ir nuo legiravimo [103], ir nuo kristalų matmenų ar taškinių defektų tankio [104].

Pirminis charakterizavimas yra pagal  $D$  smailės intensyvumą ir  $G$  bei  $2D$  smailių intensyvumų santykį. Aukštos kokybės vienasluoksniio grafeno Ramano spektras turėtų neturėti  $D$  smailės, kadangi ši smailė aktyvuojama defektų, o  $2D$  smailės intensyvumas turėtų būti kelis kartus didesnis už  $G$  smailės intensyvumą. Intensyvumo santykis priklauso ir nuo padėklo, ant kurio yra grafenas. Naudojant silicio padėklą su terminio silicio oksido sluoksniu, gaunamas interferencinis Ramano signalo stiprinimas. Stiprinimas

priklauso nuo terminio oksido sluoksnio storio ir skiriasi G ir 2D smailėms 13 pav. [105][106].



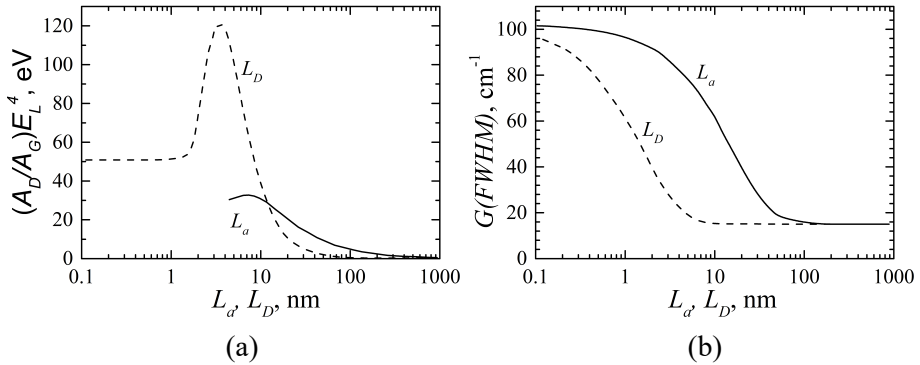
13 pav. Vienasluoksnio grafeno G ir 2D smailių intensyvumo priklausomybė nuo SiO<sub>2</sub> storio, a) atskirų smailių intensyvumo, b) smailių intensyvumų santykio  
Adaptuota pagal [105].



14 pav. Defektuoto vienasluoksnio grafeno Ramano spektrai, esant skirtingiems vidutiniams atstumams tarp defektų. Adaptuota pagal [107].

Kaip jau buvo minėta, defektai aktyvuoja D smailę Ramano spektruose, kuri stebima apie 1350 cm<sup>-1</sup>. Taškiniai defektai charakterizuojami išreiškiant vidutinį atstumą tarp dviejų arčiausiai esančių taškinių defektų ( $L_D$ ) arba išreiškiant defektų tankį ( $\sigma = 1/L_D^2$ ). 14 pav. pavaizduoti subombarduoto argono jonais vienasluoksnio grafeno Ramano spektrai. Mažėjant atstumui tarp defektų galima matyti du etapas spektrų kitime. Pirmasis - esant nedideliame defektų tankiui, D smailės intensyvumas auga proporcingai didėjančiam defektų skaičiui, kadangi daugėja centrų aktyvuojančių D smailę.

Antrasis - jei defektų tankis toliau didėja, D smailės intensyvumas pradeda mažėti, nes paveikiama šešių anglies atomų kvėpavimo moda. Taip pat, prasidėjus antrajam procesui, beveik iškart išnyksta 2D smailė. G smailė nėra jautri defektams, esant mažam defektų tankiui, nes C - C jungčių kiekis beveik nekinta [107]. Todėl defektų tankiui įvertinti naudojamas D ir G smailių intensyvumų santykis  $I(D)/I(G)$  arba integruotų intensyvumų santykis  $A(D)/A(G)$ . G ir D smailių intensyvumų santykio priklausomybė nuo atstumo tarp defektų pavaizduota 15 pav. a) punktyrine linija. Nors ir ne taip jautriai šis santykis reaguoja ir į linijinius defektus. Linijiniai defektai, nusako grafeno sluoksnio kristalitų matmenis ir yra charakterizuojami vidutiniu kristalitų dydžiu ( $L_a$ ) arba kristalito plotu ( $L_a^2$ ) [108]. D ir G intensyvumų santykio priklausomybė nuo linijinių defektų pateikta 15 pav. b) ištisine linija.



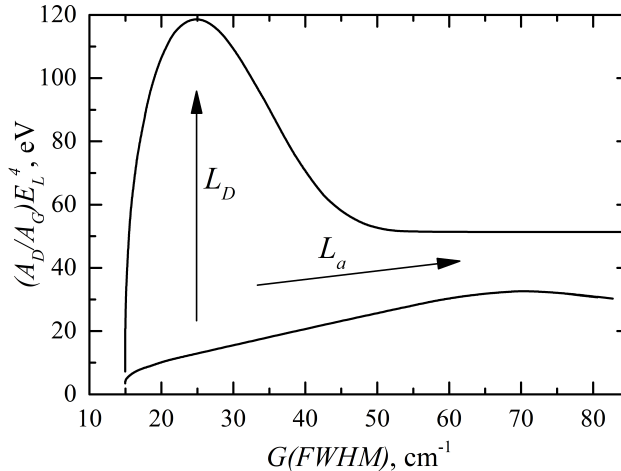
15 pav. a) Sunormuotų pagal lazerio energiją D ir G smailių plotų santykių priklausomybė nuo taškinių defektų (punktyrinė linija) ir linijinių defektų (ištisinė linija). b) G smailės FWHM priklausomybė nuo taškinių defektų (punktyrinė linija) ir linijinių defektų (ištisinė linija). Adaptuota pagal [108].

Defektų kiekis taip pat turi didelės įtakos G smailės pločiui ties puse smailės aukščio FWHM. Ši priklausomybė išreiškiama 2 formule, kurioje eksponentinio nario laipsnis nusako fononų lokalizacijos ilgį. Linijiniams defektams fononų lokalizacijos ilgis yra lygus vidutiniam atstumui tarp kristalitų, o taškiniams defektams taikomas daugiklis 10. Taip yra todėl, kad taškiniai defektai turi ženkliai mažesnę įtaką fononų lokalizacijai. G FWHM priklausomybė nuo defektų kiekio pateikta 15 pav. b) (ištisinė linija taškiniai defektai, punktyrinė linija kristalitiniai). Abiem defektų rūšims kreivės įsisotina nuo  $15 \text{ cm}^{-1}$ . Tačiau kitimas tarp  $20 \text{ cm}^{-1}$  ir  $15 \text{ cm}^{-1}$  yra netikslus dėl kitų efektų. Šiame ruože galimi kitimai dėl sluoksnio legiravimo, paviršiaus įtempimo ir kitų veiksnių [108].

$$\Gamma_G(L_a, L_D) = \Gamma_G(\infty) + C_\Gamma e^{-\xi/l_{ph}} \quad (2)$$

$\Gamma_G$  – G smailės FWHM;  $\Gamma_G(\infty)$  -  $87 \text{ cm}^{-1}$ ;  $C_\Gamma$  -  $87 \text{ cm}^{-1}$ ;  $l_{ph}$  -  $16 \text{ nm}$ ;

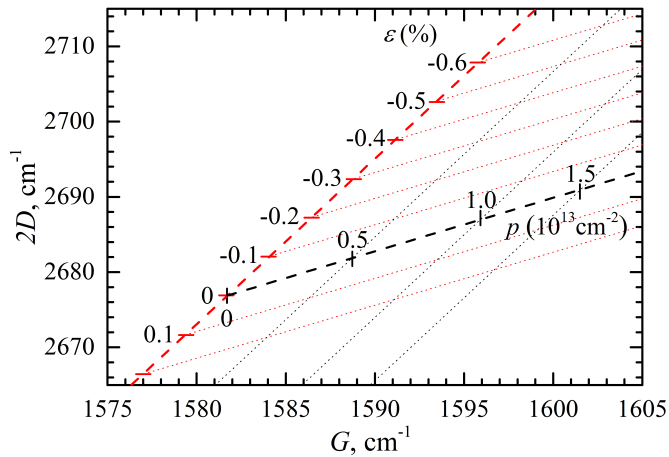
Visi šie pokyčiai Ramano spektre nagrinėjami darant prielaidą, kad egzistuoja tik vienas defektų tipas: linijiniai arba taškiniai defektai. Norint defektus nagrinėti kartu, Cancado et al. savo darbe [108] pasiūlė tinklelį, kuriame atidėjus rezultatus galima įvertinti tiek taškinius defektus, tiek linijinius. Tinklelio kontūrai pavaizduoti 16 pav.. Jame pavaizduota D ir G integruotų intensyvumų santykio priklausomybė nuo G smailės FWHM. Grafike rodyklėmis pažymėta kaip kinta taškiniai ir linijiniai defektai [108].



16 pav. Teoriškai apskaičiuota  $(A_D/A_G)E_L^4$  priklausomybė nuo G smailės FWHM. Apatinis kontūras keičiamas linijinių defektų tankis, viršutinis keičiamas taškinių defektų tankis. Adaptuota pagal [108].

### 3.5.1.1 Sluoksnio legiravimas ir įtempimai

Pokyčius grafeno Ramano spektre lemia ir grafeno sluoksnio legiravimas. Legiravimas keičia pagrindinių smailių G ir 2D padėtis. Tiek p-tipo, tiek n-tipo legiravimas keičia G smailės poziciją link žemesnių bangos ilgių. 2D smailės pozicija legiruojant p-tipu slenkasi, taip pat kaip ir G smailės atveju, link žemesnių bangos ilgių, tačiau legiruojant n-tipu slenkasi į priešingą pusę link aukštesnių bangos ilgių [103]. Smailių pozicijas taip pat gali paveikti ir sluoksnio įtempimas. Grafiškai atvaizdavus 2D smailės poziciją nuo G smailės pozicijos galima atskirti šiuos du efektus. Metodika šiam atskyrimui buvo pademonstruota literatūroje, keičiant grafeno sluoksnio iškaitinimo temperatūrą [109]. Grafinis šių efektų įvertinimas pavaizduotas 17 pav. Kaip matyti iš grafiko, sluoksnio įtempimo efektas ir legiravimo efektas turi skirtingus polinkius tokiaame atvaizdavime. Raudonos linijos rodo sluoksnio įtempimo kitimą, o juodos - sluoksnio legiravimo kitimą.



17 pav. 2D smailės pozicijos priklausomybė nuo G smailės pozicijos legiravimo ir įtempimų atskyrimui. Juodos punktyrinės linijos žymi įtempimą, o raudonos legiravimą. Adaptuota pagal [109].

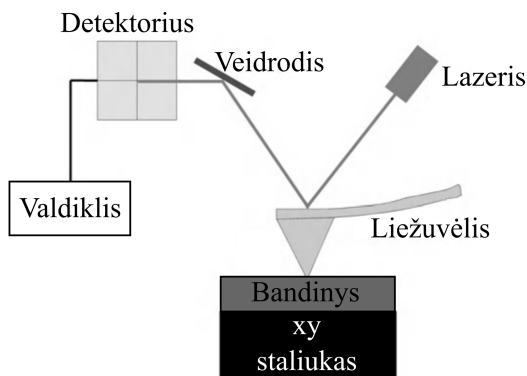
### 3.5.1.2 Ramano spektrų matavimo parametrai

Šioje disertacijoje pateiktų užaugintų sluoksnių kokybei nustatyti buvo atlikti Ramano matavimai. Ramano matavimai atlikti naudojant inVia (Renishaw, UK) Ramano spektroskopą. Matavimai atlikti kambario temperatūroje. Sluoksniu žadinimui buvo naudojamas 532 nm bangos ilgio lazeris, kurio spindulį optinė sistema su 50x didinančiu objektyvu sufokusuoja į 1  $\mu\text{m}^2$  ploto tašką ant bandinio paviršiaus. Lazerinės spinduliuotės galia bandinio paviršiuje buvo 0.45 mW. Ramano spektroskopo kalibravimui buvo naudota vidinė silicio plokštelė, prietaisas sukalibruotas pagal silicio smailę, kurios padėtis 520.7  $\text{cm}^{-1}$ . Sufokusavus spektroskopo objektyvą į bandinio paviršių paleidžiamas pastovaus matavimo režimas, kurio veikimo metu paderinamas objektyvo fokuso gylis, pagal silicio smailės intensyvumo didžiausią reikšmę. Visam sluoksniu spektrui išmatuoti naudojami du bangų ilgių ruožai. Pirmojo ruožo centras nustatomas ties 1200  $\text{cm}^{-1}$  ir yra skirtas D, G ir silicio smailėms užregistruoti. Antrasis ruožas skirtas 2D smailės registravimui ir jo centras nustatomas ties 2700  $\text{cm}^{-1}$ . Bandinio homogeniškumui įvertinti surenkama matavimų statistika iš dvylikos matavimų bandinio paviršiuje. Devyni matavimai atliekami tolygiai juos paskirsčius per bandinio paviršių. Vieno matavimo kaupinimo trukmė buvo 100 s. Taip pat atliekami trys detalesni matavimai, kurie yra paskirstyti per bandinio paviršių pagal dujų kryptį auginimo metu. Kiekvieno iš šių matavimų kaupinimo trukmė 300 s vienam spektro ruožui.

Užaugintiems sluoksniams įvertinti spektrai buvo matematiškai apdorojami charakteringuose spektro srityse tarp 1050  $\text{cm}^{-1}$  – 2000  $\text{cm}^{-1}$  ir

2000  $\text{cm}^{-1}$  – 3350  $\text{cm}^{-1}$  (iš skirtingų matavimo ruožų). Grafeno/anglies medžiagoms būdingos smailės G, D ir 2D buvo aproksimuojamos Lorencio tipo funkcijomis, D' - maišyta Gauso ir Lorencio funkcija. Papildomai įdedamos smailės ties 1275  $\text{cm}^{-1}$  ir 1520  $\text{cm}^{-1}$  bangos skaičiaus vertėmis, tai yra D<sup>S</sup> ir G<sup>S</sup> smailės atitinkančios stipriai defektuotą sluoksnio sritį, kurios aproksimuojamos Gauso tipo funkcija. Išmatuoti Ramano spektrai ir aproksimuotų smailių rezultatai bei analizė pateikti ketvirtajame disertacijos skyriuje.

### 3.5.2 Atominių jėgų mikroskopija



18 pav. Atominių jėgų schema. Adaptuota pagal [110].

Atominių jėgų mikroskopija (AFM) buvo panaudota užaugintų sluoksnių topografijos analizei. Atominių jėgų mikroskopas skenuoja paviršių ir matuoja smulkios adatos, judančios bandinio paviršiumi, poslinkį. Poslinkis atsiranda dėl jėgų tarp bandinio ir adatos. Adatai slenkant arti bandinio paviršiaus, jos galas yra veikiamas traukos arba stūmos jėgų. Dėl šių jėgų liežuvėlis (elementas laikantis adatą 18 pav. (angl. *cantilever*)) lenkiasi aukštyn arba žemyn priklausomai nuo veikiančios jėgos. Lazerinio diodo spindulys yra nukreipiamas į liežuvėlio galą, o atspindys nuo jo į detektorius. Liežuvėlio padėties pokytis, kuris atsiranda dėl adatos sąveikos su bandiniu, sukelia lazeriuko spindulio atspindžio pozicijos pokytį. Šis pokytis ir registruojamas detektoriumi. Tokiu būdu nuskenotas bandinio paviršius paverčiamas topografinė nuotrauka [110].

Atominių jėgų mikroskopijoje naudojami įvairūs matavimo režimai. Aukščiau aprašytas režimas yra vadinamas kontaktiniu. Šiame darbe gautos topografijos nuotraukos buvo nuskenuotos amplitudės moduliutu režimu. Amplitudės moduliuotame režime liežuvėlis osciliuoja tam tikra pastovia amplitude (dažniu artimu savo rezonansiniui dažniui). Bandinio paviršius,

veikdamas liežuvėlį su adata, keičia osciliavimo amplitudę. Užregistravus šią amplitudės pokytį, atgalinis ryšys bando išlaikyti pirminę amplitudę pakeisdamas liežuvėlio aukštį, tokiu būdu išlaikomas pastovus aukštis tarp bandinio ir liežuvėlio su adata. Pagal liežuvėlio aukščio keitimą užregistruojami pokyčiai bandinio paviršiaus topografijoje. Šio režimo privalumas mažesnis adatos užteršimas ir susidėvėjimas [92][110].

Darbe pateikti matavimai atlikti su Dimension 3100/Nanoscope-IVa (Veeco, USA) mikroskopu. Naudotos NCHV (Bruker) Si adatos su  $k = 42 \text{ N/m}$  standumo koeficientu.

### 3.5.3 Struktūros tyrimas skenuojančiu elektronų mikroskopu

Užauginti bandiniai buvo išmatuoti skenuojančiu elektronų mikroskopu. Skenuojantis elektronų mikroskopas (SEM) atvaizduoja bandinių topografiją ją skenuodamas elektronų pluoštu. Elektronų pluošto energija gali kisti nuo 100 eV iki 30 keV. Iš elektronų patrankos išėjęs elektronų pluoštas sufokusuojamas lęšiu į siaurą pluoštelį, kurio skersmuo gali būti nuo kelių nanometrų iki nanometro dalių. Pluoštas sklinda per nukreipiančiąsias rites, kurių pagalba bandinio paviršius yra skenuojamas po vieną liniją iš eilės. Elektronų pluoštui pasiekus bandinį, jis sąveikauja su bandinio paviršiumi. Sąveikos metu elektronai atsispindi atgal, išmuša antrinius elektronus, priverčia bandinį spinduliuoti rentgeno spindulius. Visa ši informacija gali būti panaudota bandinių charakterizavimui. Elektronai atsispindi atgal dėl sąveikos su branduoliais, kadangi atsispindėjimo efektyvumas priklauso nuo branduolio atominio skaičiaus, gaunamas kontrastas tarp skirtingos sudėties sričių bandinyje. Antriniai elektronai, dažniausiai registruojami SEM nuotraukose, yra išmušami iš valentinės arba laidumo juostų. Jie turi žymiai mažesnę energiją (<50 eV) ir yra išspinduliuojami iš nedidesnio nei 10 nm gylio bandinio paviršiuje. Dėl šios priežasties, registruojant antrinius elektronus, suformuojamas topografinis bandinio vaizdas. Antriniai elektronai užregistruojami detektoriaus netgi tuomet, kai elektronas išspinduliuojamas kita kryptimi. Toks elektronas yra pritraukiamas prie detektoriaus įelektrintu tinkleliu. Gaunamas signalas yra antrinių elektronų tankis, kuris yra sustiprinamas ir sudedamas į bandinio topografijos atvaizdą [92][111].

Skenuojantis elektronų mikroskopas pasižymi dideliu didinimu nuo 10 iki 500000 kartų ir aukšta skyra, mažesne negu 1 nm. Šiame darbe bandiniai buvo išmatuoti FEI Helios Nanolab 650 (FEI, Olandija) skenuojančiu elektronų mikroskopu.

## 3.6 Elektrinių ir optinių charakteristikų tyrimo metodai

### 3.6.1 Optinio atspindžio matavimai

Pokyčiams medžiagoje nustatyti buvo atlikti pilno atspindžio matavimai (veidrodinio ir difuzinio). Matavimai atlikti nuo 200 nm iki 1900 nm bangos ilgių diapazone, naudojant UV-3600 (Shimadzu, Japonija) dviejų spindulių spektrometrą. Atspindžio signalas matuotas pagal BaSO<sub>4</sub> plokštelę naudojant integruojančią sferą.

Dviejų spindulių spektroskope atsispindėjęs nuo bandinio spindulys lyginamas su palyginamuoju spinduliu, atsispindėjusiu nuo standartinės plokštelės. Matavimams atlikti pirmiausia išmatuojamas optinės sistemos be bandinio atsakas. Bandinio vietoje įstatoma BaSO<sub>4</sub> plokštelė. Išmatuojamas santykis tarp palyginamojo spindulio ir spindulio atsispindėjusio nuo BaSO<sub>4</sub> plokštelės, įstatytos vietoje bandinio. Įdėjus tiriamąjį bandinį atliekamas pakartotinis matavimas, kurio metu taip pat išmatuojama santykis tarp palyginamojo spindulio ir atsispindėjusio nuo bandinio. Sistemai žinant santykius tarp spindulių iš abiejų matavimų: be bandinio ir su bandiniu, apskaičiuojamas bandinio atspindys.

Išmatuojamas santykis palyginamojo spindulio su spinduliu atsispindėjusiu nuo BaSO<sub>4</sub> plokštelės (be bandinio):

$$\eta_{o.s.} = \frac{I_{BaSO_4}}{I_{palyg.}} \quad (3)$$

$\eta_{o.s.}$  - santykis optinės sistemos matavimo,  $I_{BaSO_4}$  – spindulys atsispindęs nuo plokštelės įdėtos vietoj bandinio,  $I_{palyg.}$  – palyginamasis spindulys.

Išmatuojamas santykis palyginamojo spindulio su atsispindėjusiu spinduliu nuo bandinio:

$$\eta_b = \frac{I_b}{I_{palyg.}} \quad (4)$$

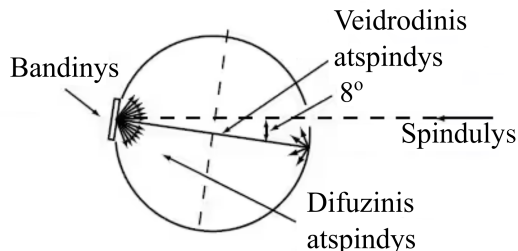
$\eta_b$  – santykis tarp atspindžio nuo bandinio su palyginamuoju spinduliu,  $I_b$  – šviesa atspindėta nuo bandinio.

Išskaičiuojamas atspindys:

$$R = \frac{I_{at.}}{I_{kr.}} = \frac{\eta_b \cdot I_{palyg.}}{\eta_{o.s.} \cdot I_{palyg.}} = \frac{\eta_b}{\eta_{o.s.}} \quad (5)$$

Atliekant pilno atspindžio matavimus, bandinys yra prispaudžiamas prie integruojančios sferos šono. Integruojančios sferos schema pateikta 19 paveiksle. Jos šone yra skylė, pro kurią spindulys krenta į bandinio paviršių, spindulys į bandinį krenta 8 laipsniu kampų nuo jo normalės, jog būtų išmatuotas tiek veidrodinis, tiek difuzinis atspindžiai.





19 pav. Integruojanti sfera. Adaptuota pagal [112].

### 3.6.2 Elektrinės varžos matavimas

Elektriniai matavimai buvo atliekami matuojant nanokristalinio grafeno sluoksnio atsaką į vandens lašą. Varžos matavimams buvo naudotas multimetras DMM 2010 (Keithley Instruments, JAV) su papildoma skenavimo plokšte 2000-SCAN. Papildoma skenavimo plokštė leidžia matuoti iki 10 kanalų paeiliui, šiame darbe daugiausia buvo matuojami 8 kanalai. Plokštės skenavimo trukmė 2.6 sekundės.

Atliekant visus lašelių detekcijos matavimus, elektriniai matavimai buvo sinchronizuojami su lašo formavimu, padėjimu ir pašalinimu nuo bandinio paviršiaus. Tam tikslui eksperimentai buvo filmuojami arba chronometru fiksuojami laiko tarpai.

## 3.7 Išorinio poveikio matavimo metodai

### 3.7.1 Drėkinimo kampo matavimai

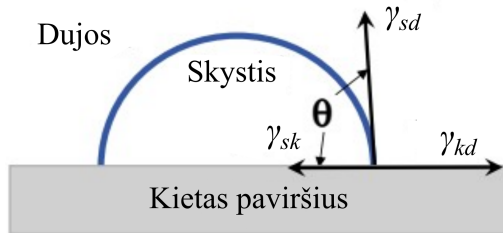
Užauginti sluoksniai buvo charakterizuojami ir lyginami tarpusavyje pagal išmatuotas drėkinimo kampo vertes. Detalesniam palyginimui buvo matuojamos džiūvimo charakteristikos, kurios aptariamose sekančiame skyriuje.

Drėkinimo kampo matavimas yra greitas ir nebrangus metodas skirtas charakterizuoti medžiagos paviršių. Uždėjus skysčio lašuką ant kieto paviršiaus, jis gali pasiskleisti paviršiumi arba likti lašo formos, tai priklauso nuo medžiagos paviršiaus sąveikos su skysčiu. Drėkinimą apibūdina drėkinimo kampas, kuris paprasčiausiu atveju, yra tarp kieto kūno paviršiaus ir vandens lašuko liestinės, matavimus atliekant ore (20 pav.). Gerai drėkinantys paviršiai vadinami – hidrofiliniais (drėkinimo kampas  $< 90^\circ$ ), o prastai drėkinantys – hidrofobiniais (drėkinimo kampas  $> 90^\circ$ ). Drėkinimo kampas priklauso nuo kieto - dujinio paviršiaus įtempimo jėgos ( $\gamma_{kd}$ ), skysto -

dujinio paviršiaus įtempimo jėgos ( $\gamma_{sd}$ ) ir sąveikos tarp kieto ir skysto paviršių ( $\gamma_{sk}$ ).

Tai aprašo Young'o lygtis:

$$\gamma_{kd} = \gamma_{sd} \cdot \cos(\theta) + \gamma_{sk} \quad (6)$$

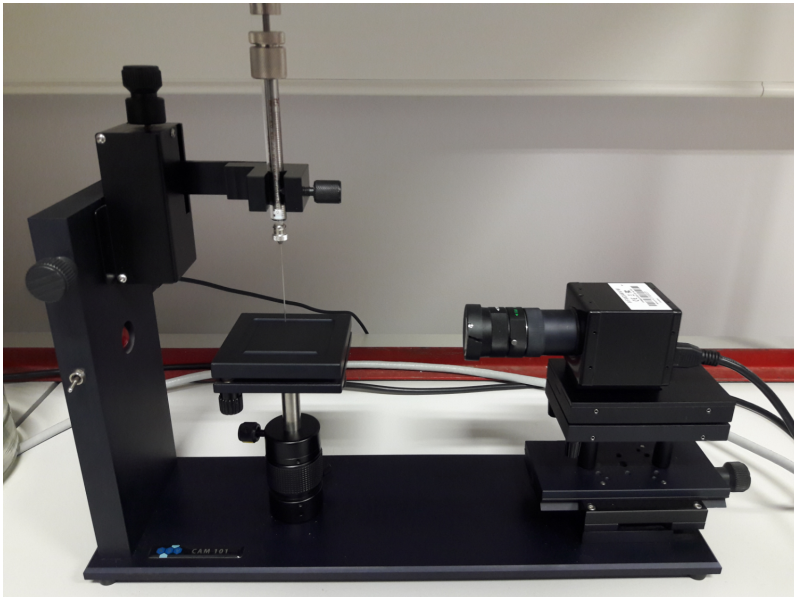


20 pav. Jėgos veikiančios skysčio lašelį padėta ant paviršiaus. Adaptuota pagal [113].

Skysčio lašuką padėjus ant kieto kūno paviršiaus iš pradžių jis plečiasi ir tik po kiek laiko susiformuoja nusistovėjęs lašukas. Matuojant drėkinimo kampą reikia sulaukti nusistovėjusios būsenos. Tokiems skysčiams kaip vanduo šis procesas turėtų trukti mažiau nei sekundę. Atliekant matavimus taip pat labai svarbu atsižvelgti į naudojamų lašukų tūrį. Naudojant labai didelius lašukus gravitacijos jėga iškraipo lašuko formą, todėl drėkinimo kampo nustatymas tampa netikslus. Didinant nedidelių lašukų, iki 10  $\mu\text{l}$ , tūrį jų skersmuo ir aukštis didėja tiesiškai, tai yra lašukas plečiasi sferiškai. Kai vandens kiekis sudarantis lašuką yra didesnis už 1000  $\mu\text{l}$ , didinant lašuko tūrį jo aukštis nebedidėja, todėl lašuko forma tampa išsiskreipusi ir matavimai tampa nebetikslūs. Lašuko dydžio parinkimas yra ypač svarbus atliekant eksperimentus su tankesniais negu vanduo skysčiais, nes šis efektas pasireiškia esant mažesniems skysčio tūriams [113].

Šiame darbe buvo naudotas KSC CAM101 (KSV Instruments, Suomija) optinis drėkinimo kampų matavimo stendas, kurio nuotrauka pateikta 21 paveiksle. Jis susideda iš CCD kameros, horizontalaus staliuko (ant kurio dedamas bandinys), šviesos šaltinio ir švirkšto lašukui suformuoti. Kadangi reikia labai tiksliai kontroliuoti lašukų tūrį ir suformuoti nedidelius iki 10  $\mu\text{l}$  lašukus, švirkštas turi labai jautrią dozavimo sistemą. Horizontalus staliukas, ant kurio dedamas bandinys, įmontuotas tarp šviesos šaltinio ir kameros. Ant bandinio suformuotas lašukas uždengia šviesą sklindančią iš šviesos šaltinio į CCD kamerą. Tokiu būdu gaunamas vaizdas su stipriu kontrastu tarp lašuko ir jo aplinkos. Lašuko forma aproksimuojama naudojantis KSV CAM101 programine įranga. Šiame darbe lašukai buvo aproksimuoti Young-Laplace metodu. Matavimams naudotas lašukų tūris buvo 2.3  $\mu\text{l}$ . Be standartinio staliuko matavimo stende buvo naudojamas ir dviejų ašių pozicionavimo staliukas, galintis keisti x ir y koordinates 0.1 mm žingsniu. Šis staliukas buvo

naudojamas lašiuoų eilėms formuoti, išlaikant 2.5 mm atstumą tarp lašiuoų. Prietaisas sukalibruotas naudojant 4 mm dydžio metalinį rutuliuką.



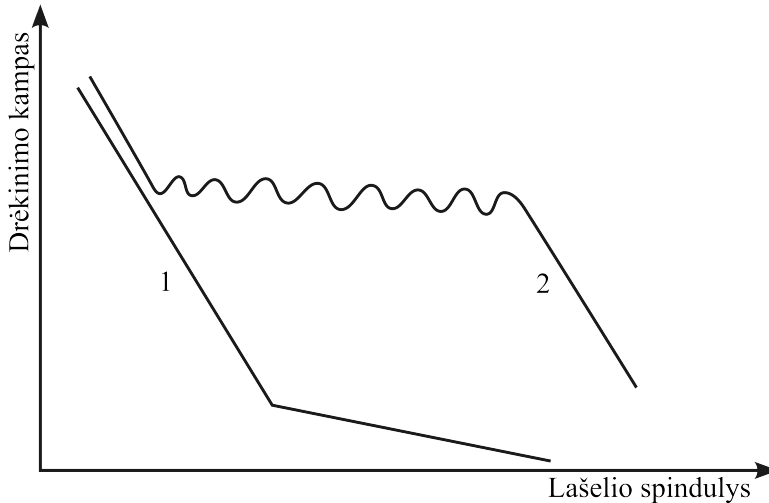
21 pav. Drėkinimo kampo matavimo stendas KSV CAM101.

### 3.7.2 Vandens džiūvimo ant paviršiaus dinamikos eksperimentinio tyrimo metodas

Lašiuo – padėklo sistemoje, pusiausvyros būsenoje, drėkinimo kampas atitinka laisvosios energijos minimumą [114]. Tačiau matuojant drėkinimo kampą su realiomis medžiagomis gaunami keli energijos minimumai, tai ypač pastebima leidžiant lašiuo džiūti ant paviršiaus. Manoma, jog taip gali būti, dėl lašiuo kampo prilipimo. Ši reiškinį įtakoja įvairūs veiksniai: padėklo lygumas, homogeniškumas ir kiti [114]. Atsižvelgiant į tai, tikslesnis matavimas medžiagų charakterizavimui, yra lašelio džiūvimo dinamika.

Paviršiai į aukštos ar žemos energijos paviršius skirstomi pagal medžiagos ryšius. Lašelių džiūvimas ant aukštos energijos paviršių (metalu) skiriasi nuo džiūvimo ant žemos energijos paviršių (polimerų). Džiūvimo dinamikos pateiktos 22 pav. Lašeliui džiūstant ant metalų, stipriai mažėja jo drėkinimo kampas, tuo tarpu lašelio kontakto su metalu spindulys kinta mažai. Šis režimas vadinamas pastovaus spindulio (angl. *constant contact radius CCR*). Galiausiai įvyksta lūžis ir džiūvimo dinamika pereina į pastovaus kampo režimą (angl. *constant contact angle CCA*). Lašeliui džiūstant pastovaus kampo režime, drėkinimo kampas keičiasi nedaug, bet mažėja lašelio kontakto su metalu spindulys. Tuos pačius režimus galima pamatyti ir lašeliui džiūstant

ant polimero, tačiau lašeliui džiūstant ant polimero pastovaus drėkinimo kampo režime pasireiškia lašelio kampo prilipimas (osciliacijos). Manoma, jog šios osciliacijos atsiranda dėl silpnos sąveikos tarp lašelio ir polimero [114].



22 pav. Lašelio džiūvimo dinamika ant metalinių (1) ir nemetalinių (2) paviršių. Adaptuota pagal [114].

Iš šių, paviršiaus drėkinimo, charakteristikų galima suskaičiuoti laisvosios Gibso energijos pokytį ir išsireikšti lašelių prilipimo laikus [114]. Garavimo laikas iki lūžio taško tarp pastovaus kampo ir pastovaus spindulio režimų yra lašelio prilipimo laikas. Ši charakteristika gaunama iš lašelio kampo priklausomybės nuo džiūvimo laiko.

Laisvoji Gibso energija išreiškiama tokia formule:

$$E_{Gb} = S_C(\gamma_{sk} - \gamma_{kd}) + S_A\gamma_{sd} \quad (7)$$

$\gamma_{kd}$ ,  $\gamma_{sk}$ ,  $\gamma_{sd}$  yra kieto - dujinio, kieto - skysto, skysto – dujinio paviršių įtempimai,  $S_C$  – lašiuko – padėklo sąveikos plotas,  $S_A$  – lašiuko – oro sąveikos plotas.

Pasinaudojus Youngo lygtimi ir išreiškus sąveikos plotus gauname:

$$E_{Gb} = \gamma_{sd}\pi R^2 \left( \frac{2}{1 + \cos\theta} - \cos\theta_0 \right) \quad (8)$$

$\theta$  – drėkinimo kampas,  $\theta_0$  – drėkinimo kampas pusiausvyroje (ką tik padėto lašelio).

Laisvosios energijos pokytis  $\delta E_{Gb} = E_{Gb}(R) - E_{Gb}(R_0)$  apskaičiuojamas pagal formulę:

$$\delta E_{Gb} = \frac{\gamma_{sd} \cdot 2\pi R^2 (\theta_0 - \theta)^2}{2(2 + \cos\theta_0)} \quad (9)$$

Laisvosios Gibso energijos pokytis darbe buvo apskaičiuotas ties lūžio taško tarp pastovaus kampo ir pastovaus spindulio režimų.

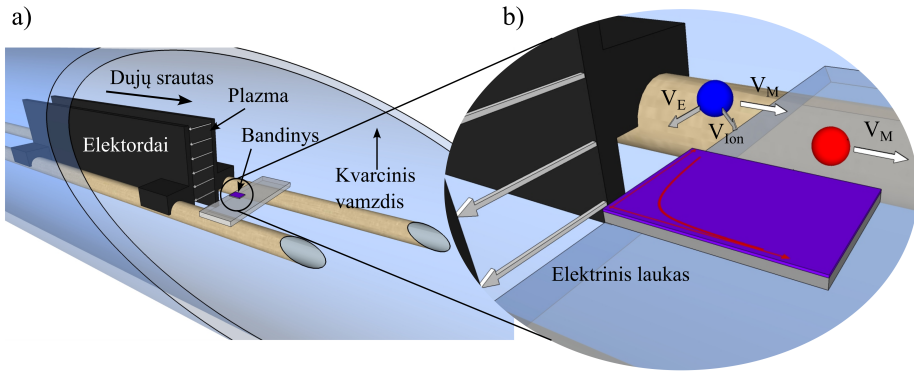
Džiūvimo dinamikų matavimai buvo atlikti naudojant prieš tai skyriuje aprašytą drėkinimo kampų matavimo stendą KSV CAM101. Matavimams naudotas tas pats lašiukų tūris 2.3  $\mu$ l. Drėkinimo kampai buvo registruojami kas 30s iki kol lašiukas vizualiai nebebuvo matomas kameros fiksuojamame vaizde.

### 3.7.3 Ribotų matmenų vandens šaltinio padėties detekcijos metodas

Vandens lašelių detekcijai virš bandinio paviršiaus, buvo panaudotas prieš tai skyriuje aprašytas drėkinimo kampų matavimo stendas KSV CAM101 (KSV Instruments, Suomija). Matavimo stendas turi integruotą staliuką, kurio aukštis yra reguliuojamas sukant rankenėlę. Maksimalus aukščio keitimas yra apie 10 mm. Dinaminiuose eksperimentuose, laikui bėgant, staliuko aukštis buvo keičiamas 10 mm intervale. Staliuko judėjimas buvo sukalinuotas pagal rankenėles pasukimą, taip kad staliuko aukštis būtų keičiamas kas 0.8 mm. Po kiekvieno aukščio pakeitimo buvo laukiamas tam tikras laiko tarpas, taip buvo reguliuojama trukmė per kurią detektorius gali reaguoti į pasikeitusį atstumą tarp lašelio ir bandinio paviršiaus. Greitam, lėtam ir vidutiniam priartėjimui buvo parinktos skirtingos laukimo trukmės po kiekvieno priartėjimo.

Statiniame eksperimente buvo panaudoti keturi skirtingi atstumai nuo lašo apačios iki bandinio: 11.7 mm, 8.3 mm, 5 mm, 1.6 mm.

#### 4 GRAFENO, UŽAUGINTO PECVD METODU, ELIMINAVUS ELEKTRINIŲ LAUKŲ GREITINAMUS JONUS, SAVYBIŲ TYRIMAS



23 pav. PECVD krosnies 3D vizualizacija, a) vamzdinė kamera, b) bandinių pozicija [P2].

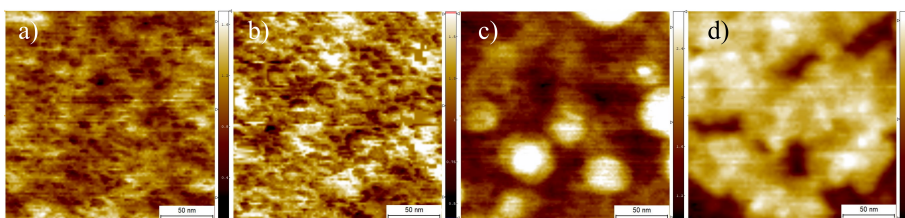
Padėklai auginimo metu vamzdinėje krosnyje buvo padėti už plazmos elektrodų, siekiant išvengti auginamų sluoksnių bombardavimo plazmos elektriniu lauku įgreitintais jonais ir formuoti sluoksnius tik iš termalizuotų plazmos radikalų. Padėklų orientacija buvo lygiagreti elektrinio lauko linijoms, kuris slopsta  $1/x^2$  už plazmos elektrodų [115], todėl manoma, jog jonai neturėtų turėti įtakos augimui. Tokį pasirinkimą motyvuoja ir tai, jog iš mokslinių darbų žinoma, jog auginant grafeno sluoksnius plazmoje, padėklą dedant ant vieno iš elektrodų, elektrinis laukas inicijuoja vertikalaus grafeno augimą [116][117]. Užaugęs pirmasis grafeno sluoksnis įsikrauna neigiamai dėl elektronų bombardavimo plazmoje. Formuojantis antram sluoksniui jis taip pat įgauna neigiamą krūvį, dėl kurio šio sluoksnio kraštai užlinksta į viršų. Tokiu būdu formuojasi vertikalus grafenas. Šio efekto galima išvengti bandinius iškeliant iš plazmos zonos (toks metodas buvo pritaikytas ir šiame darbe) arba ekranuojant elektrinį lauką [118].

Kita tokios geometrijos priežastis dalelių srauto į padėklo paviršių keitimas. Keičiant atstumą nuo plazmos elektrodų gaunamas skirtingas termalizuotų plazmos radikalų srautas į padėklo paviršių, esant identiškoms kitoms auginimo sąlygoms. Šiam tikslui auginimo eksperimentuose bandiniai buvo išdėlioti per visą laikiklio ilgį. Pagal atstumą nuo plazmos tai būtų: nuo 3.5 cm iki 24 cm. Tačiau pagal Ramano matavimus sluoksnius buvo galima identifikuoti tik artimiausiuose atstumuose. Dėl to disertacijoje nagrinėjami tik bandiniai auginami atstumuose, kuriuose aiškiai matomas kitimas, t.y. nuo 3.5 cm iki 4.5 cm atstumu nuo plazmos. Iš visų darytų eksperimentų geriausi rezultatai gauti, kai auginimai vyko 1 Torr slėgyje. Aukštesniuose slėgiuose

auginti bandiniai neturėjo grafenui būdingų Ramano spektrų. Disertacijoje taip pat nagrinėjami augimo temperatūros, bei augimo trukmės efektai. Šiam tikslui užauginta bandinių serija, kurioje auginimo temperatūra keista nuo 400°C iki 650°C, bei dvi serijos augintos 550°C ir 650°C temperatūrose keičiant auginimo trukmę.

#### 4.1 Auginimo temperatūros įtaka grafeno sluoksnių fiziniams savybėms

Sluoksnių morfologijos pokyčiai, nulemti auginimo temperatūros pakeitimų, buvo tiriami atominių jėgų mikroskopijos topografinių vaizdų pagalba. Bandinių, užaugintų skirtingose temperatūrose charakteringi topografiniai vaizdai iliustruoti 24 paveiksle.



24 pav. AFM topografinės nuotraukos nanokristalinio grafeno užauginto skirtingose temperatūrose išlaikant tą pačią auginimo trukmę. a) 400°C, b) 450°C, c) 500°C, d) 550°C [P2].

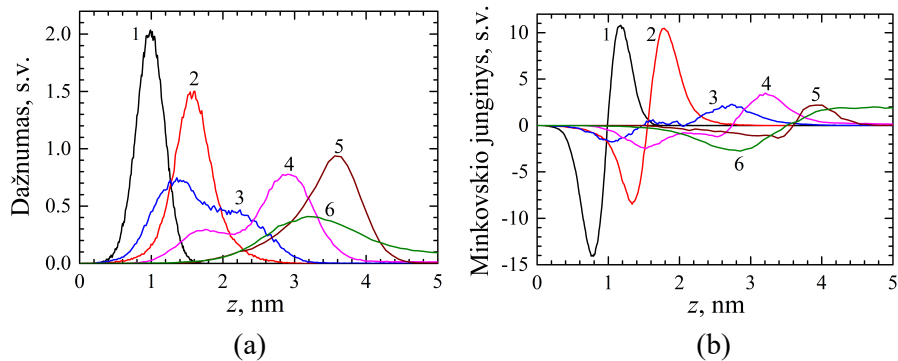
Pagal AFM topografijos nuotraukas atliktos aukščių pasiskirstymo ir Minkovskio funkcionalo, vadinamo junginiu (angl. *Minkowski connectivity*) statistinės analizės. Minkovskio junginys apskaičiuojamas topografijos nuotraukas dalinant kas tam tikrą aukštį, virš kurio nuotraukose esantys objektai skaičiuojami kaip balti pikseliai, o žemiau jo kaip juodi, tačiau skaičiuojami ne atskiri pikseliai, o vientisi dariniai paviršiuje sudaryti iš pikselių [119][120]. Funkcionalas suskaičiuojamas pagal formulę:

$$\chi = \frac{C_{balti} - C_{juodi}}{N} \quad (10)$$

$N$  – pikselių skaičius;  $C_{balti}$  – darinių skaičius virš ribos;  $C_{juodi}$  – darinių skaičius žemiau ribos.

Paviršiaus aukščio pasiskirstymo kreivės gautos iš AFM topografijos nuotraukų pateiktos 25 paveiksle (a). Sluoksniai užauginti 400°C ir 450°C temperatūrose aukščių pasiskirstymo kreivėse turi tik po viena maksimumą, kuris savo forma primena Gauso pasiskirstymą. Lyginant šiuos du sluoksnius, aukščio vertė ties maksimumu didesnė aukštesnei auginimo temperatūrai. Sluoksniai auginti 500°C ir 550°C temperatūrose pasižymi dviem maksimumais aukščių pasiskirstymo priklausomybėse. 500°C pagrindinis maksimumas yra ties 1.3 nm, o sekantis mažesnis ties 2.3 nm. 550°C

pagrindinis ties 2.8 nm, o mažesnis ties 1.7 nm. Du maksimumai aukščių pasiskirstymo kreivėje rodo, jog sluoksnis turi du paviršius, kurie yra skirtingose aukščiuose. Abiem sluoksniams skirtumas tarp pirmojo ir antrojo maksimumo yra apie 1 nm. Sluoksniai užauginti aukštesnėse temperatūrose 600°C ir 650°C pasižymi išplitusia pasiskirstymo priklausomybe. 600°C maksimumas yra ties 3.7 nm, o 650°C ties 3.2 nm, tačiau sluoksnio užauginto šioje temperatūroje aukščių pasiskirstymo kreivės galas nusitęsia iki daugiau negu 5 nm. Tokia plati pasiskirstymo kreivė yra paaiškinama didesniu paviršiaus šiurkštumu, negu sluoksnių augintų mažesnėse temperatūrose.

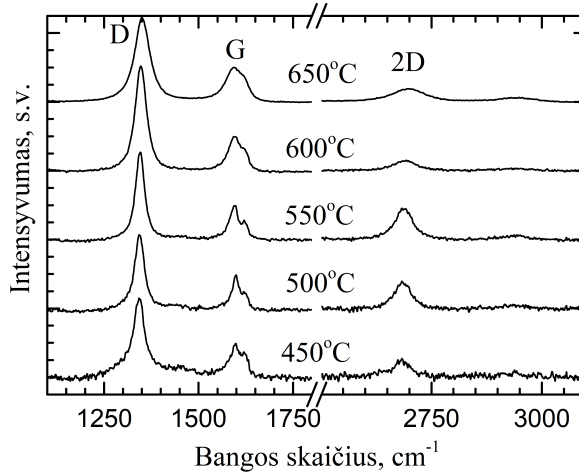


25 pav. Sluoksnių užaugintų skirtingose auginimo temperatūrose AFM topografijos nuotraukų statistinė analizė. a) aukščių pasiskirstymas, b) Minkovskio junginiai. Skirtingos kreivės žymi skirtingas auginimo temperatūras: 1 – 400°C; 2 – 450°C; 3 – 500°C; 4 – 550°C; 5 – 600°C; 6 – 650°C [P2].

25 paveiksle (b) pateikti šių sluoksnių Minkovskio junginiai. Esant mažiausioms auginimo temperatūroms 400°C ir 450°C, kreivės simetriškai kinta tarp neigiamos ir teigiamos verčių. Neigiamos Minkovskio junginio vertės rodo, jog žemiau pasirinkto slenkstinio aukščio (žymimo z raide 25 pav. grafike) dominuojančius junginius sudaro duobės (slėniai), kurių skaičius yra didesnis, negu iškilusių junginių. Kai topografijoje dominuoja virš slenkščio iškilusios salos, Minkovskio junginys įgyja teigiamas vertes. Padidinus auginimo temperatūrą iki 500°C - 550°C, kreivėse atsiranda horizontali, išilgai abscisų ašies einanti dalis, kuri rodo, jog virš nelygaus paviršiaus yra iškilusi santykinai didelį plotą užimanti salų grupė (klasteriai). Salos krašto aukštis randamas iš Minkovskio junginio horizontalios dalies z skalėje. Krašto aukštis abiem auginimo temperatūroms panašus, apie 0.7 nm. Aukščiausioms auginimo temperatūroms 600°C ir 650°C kreivės yra stipriai išplitusios.



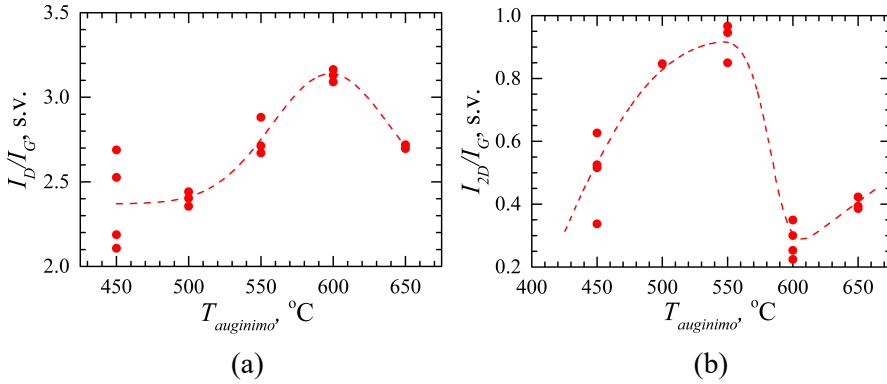
Sudėties ir sandaros, įskaitant defektus, kitimas priklausomai nuo auginimo temperatūros, buvo charakterizuotas, analizuojant Ramano spektrus. Skirtingose temperatūrose užaugintų grafeno sluoksnių Ramano spektrai pateikti 26 paveiksle. Bandinių, užaugintų žemiausioje auginimo temperatūroje, Ramano signalas per silpnas ir smalių detektuoti nepavyko.



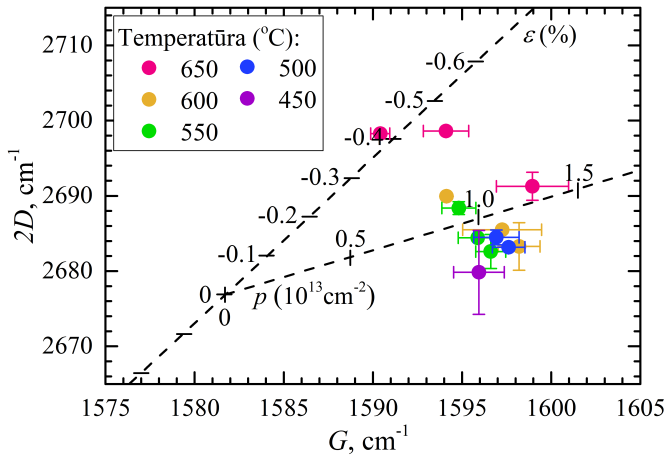
26 pav. Nanokristalinio grafeno sluoksnių, užaugintų skirtingose temperatūrose ir išlaikant tą pačią auginimo trukmę, Ramano spektrai [P2].

Spektruose 26 pav. matomos tipinės grafeno smailės: G ties  $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$  ir 2D ties  $\sim 2692 \text{ cm}^{-1}$ . Taip pat ryškiai matoma D linija ties  $\sim 1346 \text{ cm}^{-1}$ , kuri yra aktyvuojama defektų grafeno sluoksnyje. Grafenui būdingų smalių pozicijos pateiktos atsižvelgiant į lazerio žadinimą, kaip aprašyta metodikos skyriuje. Darbe užaugintų sluoksnių smailės skiriasi iki  $10 \text{ cm}^{-1}$  nuo pateiktų literatūroje ir perskaičiuotų pagal lazerio energiją. Toks skirtumas gali būti dėl sluoksnių legiravimo, įtempimo, taip pat defektų (kurie bus nagrinėjami tolimesniame tekste) [100][103][109]. Spektrai sunormuoti į G smailės intensyvumą. Sluoksniuose intensyviausia D smailė, kuri yra aktyvuojama defektų ir parodo, jog sluoksniai yra stipriai defektuoti. Detalesnei defektų analizei 27 pav. buvo atidėti  $I_D/I_G$  ir  $I_{2D}/I_G$  smalių intensyvumų santykiai nuo auginimo temperatūros. Pastebėta, jog  $I_D/I_G$  santykis (27 pav. (a)) silpniau priklauso nuo auginimo temperatūros nei  $I_{2D}/I_G$  (27 pav. (b)), tačiau abi priklausomybės turi maksimumą.  $I_{2D}/I_G$  santykis didėja didinant auginimo temperatūrą, kol pasiekia maksimumą ties  $550^\circ\text{C}$ , tada stipriai sumažėja.  $I_{2D}/I_G$  santykis parodo sluoksnio struktūros kokybę, tačiau šis santykis priklauso ir nuo kitų faktorių tokių kaip sluoksnių skaičius ar legiravimas. Staigus, didesnis nei 2.5 karto  $I_{2D}/I_G$  santykio sumažėjimas didinant auginimo temperatūrą galėtų būti aiškinamas sluoksnio storio padidėjimu, tačiau toliau keliant auginimo temperatūrą  $I_{2D}/I_G$  santykis vėl pradeda didėti.  $I_D/I_G$  santykis turi maksimumą

ties 600°C, šis santykis priklauso nuo defektų tankio sluoksnyje (skylių, kristalo kraštų) ir rodo defektų tankio padidėjimą. Šie rezultatai rodo galimą auginimo mechanizmo pasikeitimą priklausomai nuo auginimo temperatūros ties 550°C – 600°C.



27 pav. Ramano parametrų priklausomybė nuo auginimo temperatūros. a) D ir G smailių santykis, b) 2D ir G smailių santykis. [P2].



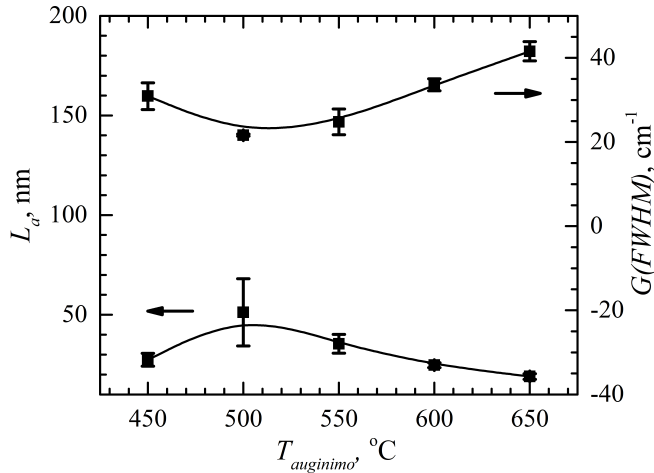
28 pav. 2D smailės padėties priklausomybė nuo G smailės padėties [P3].

Bandinių Ramano charakteristikas atidėjus grafike, kuris rodo 2D smailės ir G smailės pozicijų sąryšį, galima atskirti sluoksnių įtempimo ir legiravimo indėlius spektruose (28 pav.) [109]. Punktyrinėmis linijomis 28 pav. grafike žymimas įtempimo ( $\epsilon$ ) ir legiravimo kitimas ( $p$ ). Grafike sudėti visi rezultatai, neišskiriant skirtingų atstumų nuo plazmos zonos. Skirtingomis spalvomis atvaizduoti skirtingose temperatūrose užaugintų bandinių rezultatai. Matyti, jog tik sluoksnių užaugintų 650°C temperatūroje įtempimas yra reikšmingai didesnis nei sluoksniuose, užaugintuose žemesnėse temperatūrose. Tačiau beveik visi sluoksniai yra legiruoti p tipu. p-tipo legiravimo tankis apie  $10^{13}$   $\text{cm}^{-2}$ , legiravimo vertės labai panašios visiems augintiems sluoksniams.

Detalesnei defektų analizei buvo panaudota teorija aprašyta 3.5.1.2 skyriuje [108]. Kristalitų dydis buvo įvertintas pagal G smailės pusplotį. Ši G smailės priklausomybė nuo auginimo temperatūros atidėta 29 paveiksle. Defektai grafeno sluoksnyje apriboja fononus. Didėjant defektų skaičiui fononų lokalizacijos ilgis  $\xi$  trumpėja, kuris įtakoja G smailės pusplotį. Ši priklausomybė aprašoma formule:

$$\Gamma_G(L_a, L_D) = \Gamma_G(\infty) + C_\Gamma e^{-\xi/l_{ph}} \quad (11)$$

$\Gamma_G$  – G smailės pusplotis;  $\Gamma_G(\infty) = 15 \text{ cm}^{-1}$ ;  $C_\Gamma = 87 \text{ cm}^{-1}$ ;  $l_{ph} = 16 \text{ nm}$ ;  $\xi$  – fonono lokalizacijos ilgis.



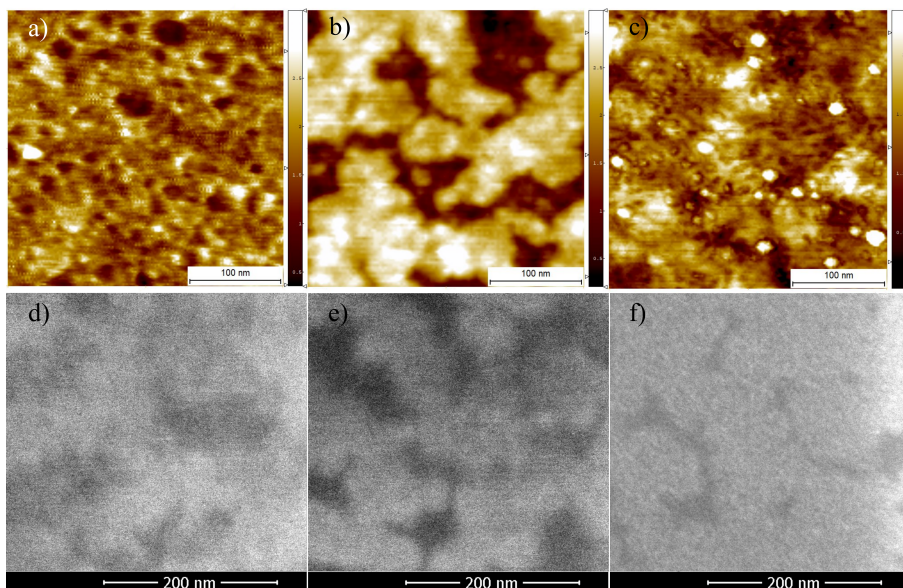
29 pav. Defektų analizė iš Ramano matavimų. Dešinė ordinačių ašis – G smailės puspločio priklausomybė nuo auginimo temperatūros. Kairė ordinačių ašis – iš Ramano matavimų paskaičiuoto kristalitų dydžio  $L_a$  priklausomybė nuo auginimo temperatūros [P2].

Apskaičiuoti kristalitų matmenys pateikti 29 paveiksle. Vidutinis kristalitų dydis, kai auginimo temperatūra yra  $500^\circ\text{C}$  yra apie  $\sim 50 \text{ nm}$ , šis rezultatas sutampa su AFM topografijos matavimais. Sluoksnius auginant žemesnėje temperatūroje kristalitų dydis mažėja. Didinant auginimo temperatūrą kristalitų dydis taip pat mažėja. Didžiausi kristalitai gaunami  $500^\circ\text{C} - 550^\circ\text{C}$  intervale. Šis efektas rodo, jog sluoksnių formavimasis gali būti nulemtas paviršinės atomų migracijos. Esant žemai temperatūrai anglies atomų paviršinės migracijos nuotolis yra nedidelis ir atomai nepasiekia kristalo krašto, todėl formuojasi tik nedideli kristalitai. Didinant temperatūrą didėja migracijos nuotolis, todėl didėja kristalitų matmenys, viršijus  $550^\circ\text{C}$  matmenys pradeda mažėti. Esant didesnei auginimo temperatūrai dalelių ant padėklo nusėda daugiau, todėl susidaro daug nukleacijos taškų ir nusėdusios dalelės jungiasi beveik nemigruodamos ir formuodamos mažesnius kristalitus. Sluoksniams augintiems  $500^\circ\text{C}$  temperatūroje paklaidų intervalas labai

didelis, tai rodytų, jog šioje temperatūroje augo tiek labai dideli kristalitai, tiek labai maži, už 500 - 550°C intervalo paklaidos sumažėja.

#### 4.2 Auginimo trukmės įtaka sluoksnių formavimuisi

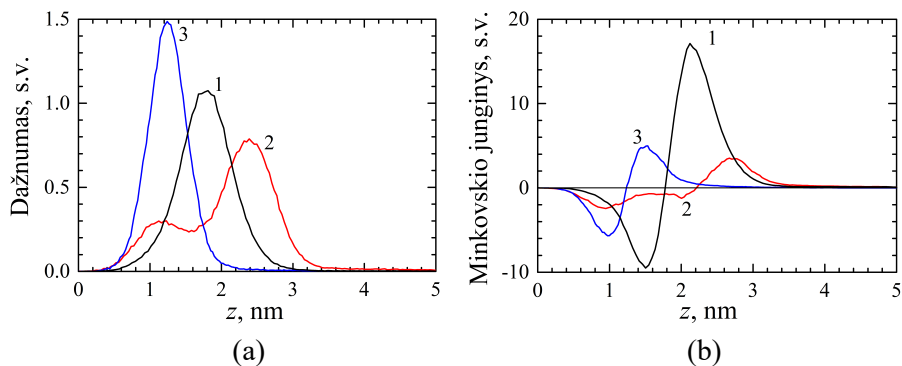
Klasterių/salų formavimosi procesas (aprašytas ankstesniame skyriuje), pastebėtas 500°C - 550°C temperatūros intervale, buvo detaliau ištirtas naudojant skirtingas auginimo trukmes. Kadangi buvo pastebėta, jog sluoksniai skirtingai formuojasi šiame ir 600°C - 650°C temperatūrų intervale, augimo rezultatai buvo palyginti tarp šių dviejų temperatūrų. 550°C temperatūroje buvo užauginta serija bandinių, kurių auginimo trukmės buvo 2 val., 3 val. ir 4.5 val.. 650°C temperatūroje buvo užauginta serija bandinių, kurių auginimo trukmės buvo 0.5 val., 1 val., 2 val. ir 3 val. Tokios auginimo trukmės buvo pasirinktos norint gauti panašius sluoksnių storius tarp bandinių serijų užaugintų 550°C ir 650°C temperatūrose .



30 pav. AFM (a, b, c) ir SEM (d, e, f) topografinės nuotraukos nanokristalinio grafeno užauginto 550°C temperatūroje keičiant auginimo trukmę: (a, d) 2, (b, e) 3, (c, f) 4.5 valandos [P2].

Sluoksnių struktūros pokyčiams įvertinti keičiant auginimo trukmę, bandinių paviršius buvo nuskenuotas atominių jėgų mikroskopu ir skenuojančiu elektronų mikroskopu. Topografijos nuotraukos bandiniams užaugintiems 550°C temperatūroje keičiant auginimo trukmę nuo 2 val. iki 4.5 val. pateiktos 30 paveiksle. Tiek AFM tiek SEM nuotraukos rodo panašią paviršiaus struktūrą. Pagal šias nuotraukas augimą galima suskirstyti į tris

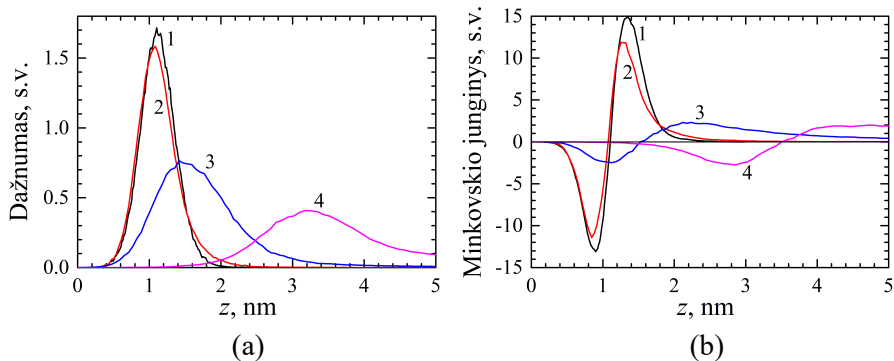
etapus: kai susiformuoja pradinis tarpinis sluoksnis, klasterių formavimasis, viršutinio lygaus sluoksnio formavimasis. Pradinis tarpinis sluoksnis susiformuoja po dviejų valandų auginimo 550°C temperatūroje. Antrasis etapas po trijų valandų auginimo, o paskutinis po 4.5 valandų auginimo.



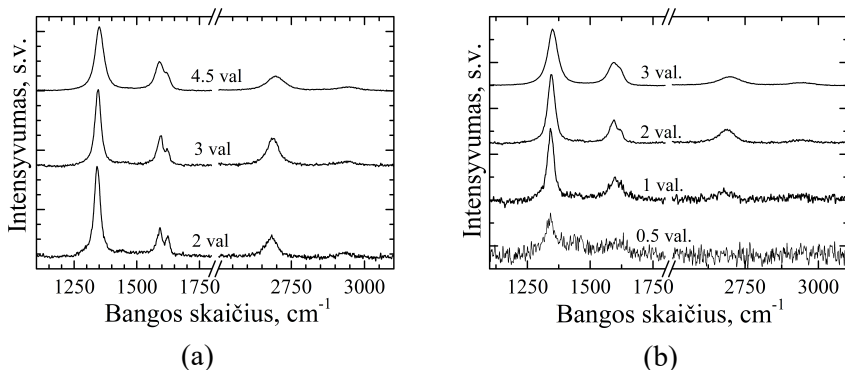
31 pav. Sluoksnių užaugintų 550°C temperatūroje keičiant auginimo trukmę AFM topografijos nuotraukų statistinė analizė. a) aukščių pasiskirstymas, b) Minkovskio junginiai. Skirtingos kreivės žymi skirtingą auginimo trukmę: 1 – 2 val; 2 – 3 val; 3 – 4.5 val. [P2].

Statistinė analizė iš AFM topografijos nuotraukų, t.y. aukščių pasiskirstymas ir Minkovskio junginiai pateikti 31 paveiksle. Iš 31 pav. (a) matyti, jog pradinio tarpinio sluoksnio ir viršutinio lygaus sluoksnio aukščių pasiskirstymo priklausomybių formos panašios. Abi turi po vieną maksimumą, kuris savo forma panašus į Gausinį pasiskirstymą. Pradinio tarpinio sluoksnio pasiskirstymas yra kiek platesnis, kuris rodo didesnį sluoksnio šiurkštumą. Aukštis ties pasiskirstymo maksimumo verte yra 1.8 nm, o viršutinio lygaus sluoksnio ties 1.2 nm verte. Paviršiaus pasiskirstymo maksimalios aukščio vertės sumažėjimas ilginant auginimo trukmę rodo, jog sluoksnis pilnai padengia padėklą ir aukštis neatitinka sluoksnio storio. Tarpiniame klasterių formavimosi etape aukščių pasiskirstyme matomi du maksimumai, ties 1.2 nm ir 2.4 nm. Palyginus šias histogramas galime manyti, jog pradinis tarpinis sluoksnis pilnai uždengiamas pasiekus trečią augimo etapą. Jis matomas antrajame augimo etape ties mažesniu maksimumu, tačiau pailginus auginimo trukmę yra pilnai uždengiamas besiformuojančio sluoksnio, kuris matomas ties didesniu maksimumu antrojo etapo aukščių pasiskirstyme. Iš 31 pav. (b) pateiktų Minkovskio junginių pasiskirstymo matyti, jog funkcijų formos pirmam ir trečiam augimo etapams yra panašios ir kinta tarp neigiamos ir teigiamos verčių. Antrojo etapo funkcija turi horizontalią dalį, išilgai abscisių ašies, kurios ilgis yra apie 0.7 nm. Ši dalis parodo, jog klasterių (ištisinių junginių) formavimosi etape sluoksnyje susiformuoja 0.7 nm aukščio laiptas,

atitinkantis klasterių aukštį (kaip buvo aptarta ankstesniame skyriuje). 650°C temperatūroje, per skirtingą trukmę užaugintų bandinių AFM topografijos aukščių pasiskirstymas ir Minkovskio junginiai pateikti 32 paveiksle. Palyginus 550°C ir 650°C temperatūrose užaugintų bandinių statistinės analizės rezultatus matyti, jog aukštesnėje temperatūroje augimo dinamika nėra tokia pati. Aukščių pasiskirstymo funkcija visoms auginimo trukmėms turi tik vieną maksimumą, o Minkovskio funkcija neturi horizontalios dalies, kuri atitinka laiptą sluoksnio paviršiuje. Ilginant auginimo trukmę, matomas tik aukščių pasiskirstymo funkcijos plėtėjimas ir maksimumo pozicijos kitimas link didesnių aukščio verčių. Taigi nestebimas klasterių formavimosi etapas (kuris buvo stebimas bandinius auginant 550°C temperatūroje) ir iš šių pokyčių galima manyti, jog augimo mechanizmai yra skirtingi 550°C ir 650°C auginimo temperatūrose. 550°C temperatūroje sluoksnis formuojasi klasteriais/salomis, o 650°C formuojasi iš smulkių dalelių, kurios nesijungia į klasterius/salas.

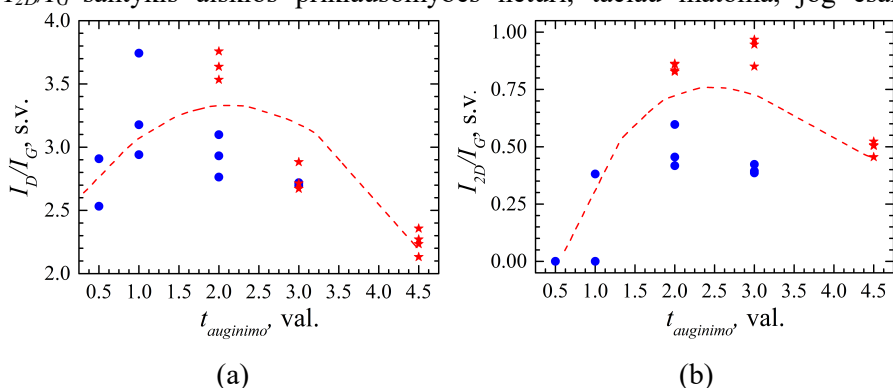


32 pav. Sluoksnų užaugintų 650°C temperatūroje keičiant auginimo trukmę AFM topografijos nuotraukų statistinė analizė. a) aukščių pasiskirstymas, b) Minkovskio junginiai. Skirtingos kreivės žymi skirtingą auginimo trukmę: 1 – 0.5 val; 2 – 1 val; 3 – 2 val; 4 – 3 val. [P2].



33 pav. Nanokristalinio grafeno sluoksnų užaugintų keičiant auginimo trukmę Ramano spektrai: a) 550°C temperatūroje, b) 650 °C temperatūroje.

Pokyčiai sluoksniuose taip pat buvo analizuojami pasitelkiant Ramano spektroskopiją. Bandinių užaugintų 550°C ir 650°C temperatūrose keičiant auginimo trukmę spektrai pateikti 33 paveiksle. Spektuose matomos tipinės grafeno smailės, kurios buvo aptartos ankstesniame skyriuje. G – 1580 cm<sup>-1</sup>, D – 1346 cm<sup>-1</sup>, 2D – 2692 cm<sup>-1</sup>, smailių pozicijos pateiktos pagal literatūrą, atsižvelgiant į lazerio bangos ilgį, realios pozicijos skiriasi iki 10 cm<sup>-1</sup>. Grafike pateikti spektrai sunormuoti į G smailę. Iš spektrų 33 pav. (a) matyti, jog bandinių, užaugintų 550°C temperatūroje, defektų smailė intensyviausia esant trumpiausiai auginimo trukmei (2 val.), o ilginant auginimo trukmę defektų smailė silpnėja. 2D smailė intensyviausia esant vidutinei auginimo trukmei. Detalesnė sluoksnių Ramano analizė pateikta 34 paveiksle. Rezultatai pateikti abiem auginimo temperatūromis. Grafikuose pavaizduotas Ramano D ir G smailių intensyvumų santykio, bei 2D ir G smailių intensyvumų santykio priklausomybės nuo auginimo trukmės. Sluoksnių, užaugintų 550°C temperatūroje,  $I_D/I_G$  santykis mažėja ilginant auginimo trukmę. Kadangi D smailė yra aktyvuojama defektų sluoksnyje, šio santykio mažėjimas rodo mažesnę defektų skaičių ir aukštesnę kokybę. Atsižvelgiant į  $I_{2D}/I_G$  santykį iš 34 pav. (b) matyti, jog  $I_{2D}/I_G$  santykis ženkliai sumažėja esant maksimaliai auginimo trukmei. Tai galėtų būti sąlygota sluoksnių storio padidėjimo, nes didėjant sluoksnių skaičiui 2D smailės intensyvumas mažėja. 650°C temperatūroje užaugintų bandinių Ramano parametrų pokytis ilginant auginimo trukmę nėra aiškus. Neatsižvelgiant į trumpiausią auginimo trukmę,  $I_D/I_G$  santykis mažėja ilginant auginimo trukmę, kaip jau buvo minėta prieš tai, tai rodytų defektų mažėjimą sluoksnyje. Ramano spektras esant trumpiausiai auginimo trukmei yra silpno intensyvumo ir per daug iškraipytas.  $I_{2D}/I_G$  santykis aiškios priklausomybės neturi, tačiau matoma, jog esant

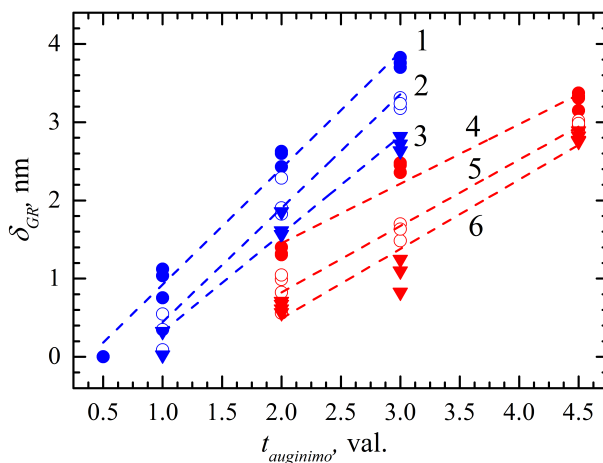


34 pav. Ramano parametrų priklausomybė nuo auginimo trukmės. a) D ir G smailių santykis, b) 2D ir G smailių santykis. Raudonos žvaigždutės žymi sluoksnius užaugintus 550°C temperatūroje, o mėlyni apskritimai – 650°C temperatūroje [P2].



ilgiausiai auginimo trukmei matavimų išsibarstymas sumažėja. Bandinių, kurių auginimo trukmė buvo trumpa (0.5 val. ir 1 val.) Ramano spektro signalas yra per silpnas įvertinti 2D linijos intensyvumą.

Užaugintų sluoksnių storio priklausomybė nuo auginimo trukmės pateikta 35 paveiksle. Grafike atidėti sluoksnių, užaugintų 550°C ir 650°C temperatūrose ir skirtinguose atstumuose nuo plazmos elektrodų, eksperimentiniai taškai. Atstumas nuo elektrodų keistas nuo 3.5 cm iki 4.5 cm ir grafike pavaizduotas skirtingos formos simboliais. Šiame tyrime itin plonų sluoksnių storis, kurių matavimo AFM metodu paklaidos buvo santykinai didelės, buvo perskaičiuoti iš Ramano matavimų išreiškiant silicio ir G smailių intensyvumų santykį. Didėjant sluoksnio storiui proporcingai silpnėja silicio smailės intensyvumas ir stiprėja sluoksnio G smailės intensyvumas, todėl jų santykį galima laikyti, proporcingu sluoksnio storiui  $\delta_{GR} \sim \ln(I_G/I_{Si})$  [121]. Sluoksnio storio skaitinė vertė iš intensyvumų santykio gauta, sulyginus storiausio sluoksnio intensyvumų santykį su AFM matavimų rezultatais išmatuotais suformuojant laiptą sluoksnyje. Iš rezultatų matyti, jog esant aukštesnei auginimo temperatūrai augimo greitis didėja. Užaugintas sluoksnio storis per 3 valandas 650°C temperatūroje yra beveik identiškas sluoksniui užaugintam per 4.5 valandas 550°C temperatūroje.

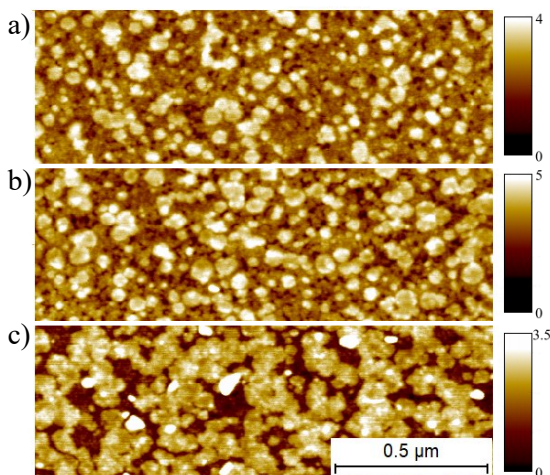


35 pav. Užaugintų sluoksnių storio priklausomybė nuo auginimo trukmės. Sluoksniai užauginti 650°C temperatūroje - mėlynos kreivės 1; 2; 3, sluoksniai užauginti 550°C temperatūroje – raudonos kreivės 4; 5; 6. Atstumas nuo plazmos elektrodų: 1; 4 – 3.5 cm, 2, 5 – 4.0 cm, 3, 6 – 4.5 cm. Storis perskaičiuotas iš Ramano intensyvumų santykio sulyginant su storiausio sluoksnio AFM matavimu (AFM matavimo tikslumas  $\pm 0.5$  nm). [P2].



### 4.3 Atstumo nuo plazmos elektrodų įtaka sluoksnių formavimuisi

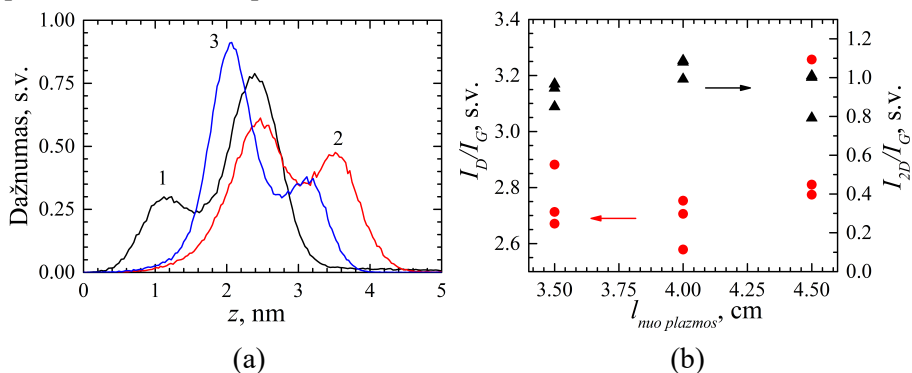
Lyginant užaugintų sluoksnių rezultatus gautus keičiant atstumą nuo plazmos elektrodų, iš 35 pav. matyti, jog sluoksniai nusodinami arčiau plazmos elektrodų yra storesni negu toliau nuo jų. Ši tendencija išlieka naudojant kitas auginimo temperatūras, bei auginimo trukmes. Tolstant nuo plazmos elektrodų mažėja radikalų sukurtų plazmoje koncentracija, iš kurių auga sluoksnis, taigi mažėja ir sluoksnio auginimo greitis. Aproximuotoms tiesinėms kreivėms 35 paveiksle trūksta eksperimentinių duomenų, jog būtų galima tiksliai įvertinti sluoksnių augimo greičių skirtumą tarp skirtingų auginimo atstumų nuo plazmos elektrodų.



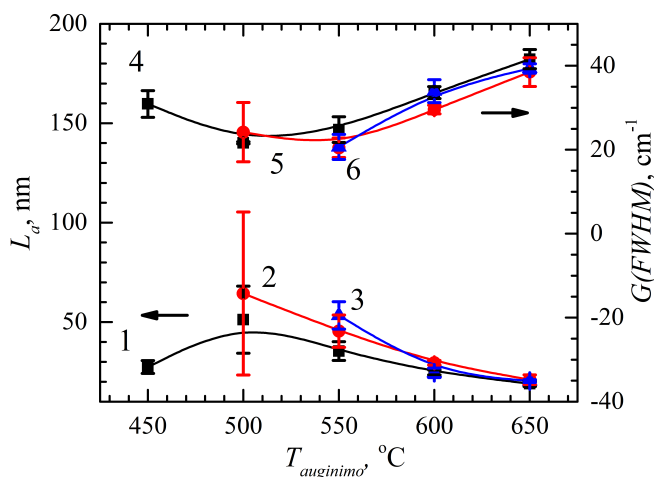
36 pav. AFM topografinės nuotraukos nanokristalinio grafeno užauginto 550°C temperatūroje 3 valandas keičiant atstumą nuo plazmos: a) 4.5 cm b) 4.0 cm, c) 3.5 cm [P2].

36 paveiksle pateiktos AFM topografijos nuotraukos sluoksniams užaugintiems 550°C temperatūroje per 3 val. keičiant atstumą nuo plazmos elektrodų. Iš šių paveikslukų matyti, jog sluoksniai užauginti arčiau plazmos pasižymi didesnėmis salomis paviršiuje, kurios persidengia viena su kita. Statistinė šių duomenų analizė pateikta 37 paveiksle. Iš aukščių pasiskirstymo 37 pav. (a) matyti, jog nepriklausomai nuo bandinio atstumo nuo plazmos elektrodų auginimo metu, aukščių pasiskirstymo funkcijoje yra stebimos dvi smailės. Skirtumas tarp šių smailių pozicijų yra apie 1 nm visiems bandiniams, todėl galima manyti, kad toks struktūros formavimasis nepriklauso nuo bandinio atstumo nuo plazmos elektrodų. 37 pav. (b) grafike pavaizduoti Ramano analizės rezultatai:  $I_D/I_G$  ir  $I_{2D}/I_G$  santykių priklausomybės nuo atstumo nuo plazmos elektrodų, kai bandinys buvo

užauginas 550°C temperatūroje per 3 val.. Iš rezultatų matyti, jog šie Ramano parametrai beveik nepriklauso nuo atstumo nuo elektrodų.



37 pav. a) Sluoksnių užaugintų 550°C temperatūroje aukščių pasiskirstymas keičiant atstumą nuo plazmos. Skirtingos kreivės žymi skirtingą atstumą nuo plazmos: 1 – 3.5 cm; 2 – 4.0 cm; 3 – 4.5 cm [P2]. b) Ramano parametrų priklausomybė nuo atstumo nuo plazmos sluoksniams užaugintiems 550 °C temperatūroje. Kairė ordinačių ašis -  $I_D/I_G$ , dešinė ordinačių ašis -  $I_{2D}/I_G$  [P2].



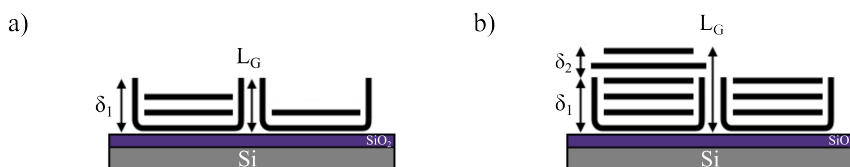
38 pav. Defektų analizė iš Ramano matavimų. Dešinė ordinačių ašis – G smailės pločio ties puse smailės aukščio priklausomybė nuo auginimo temperatūros (angl. *FWHM*). Kairė ordinačių ašis - iš Ramano matavimų paskaičiuoto kristalitų dydžio  $L_a$  priklausomybė nuo auginimo temperatūros. Skirtingos kreivė žymi skirtingus auginimo atstumą nuo plazmos: 1; 4 – 3.5 cm; 2; 5 – 4.0 cm; 3; 6 – 4.5 cm [P2].

Detalesnei Ramano analizei, kaip ankstesniame skyriuje (4.1), buvo atliktas kristalitų dydžio įvertinimas, atsižvelgiant tiek į auginimo temperatūrą, tiek į atstumą nuo plazmos elektrodų. 38 paveiksle atidėta kristalitų matmenų priklausomybė nuo auginimo temperatūros ir atstumo nuo plazmos elektrodų. Iš rezultatų matyti, jog 500°C - 550°C auginimo temperatūrų intervale kristalitų dydis didėja didinat atstumą nuo plazmos

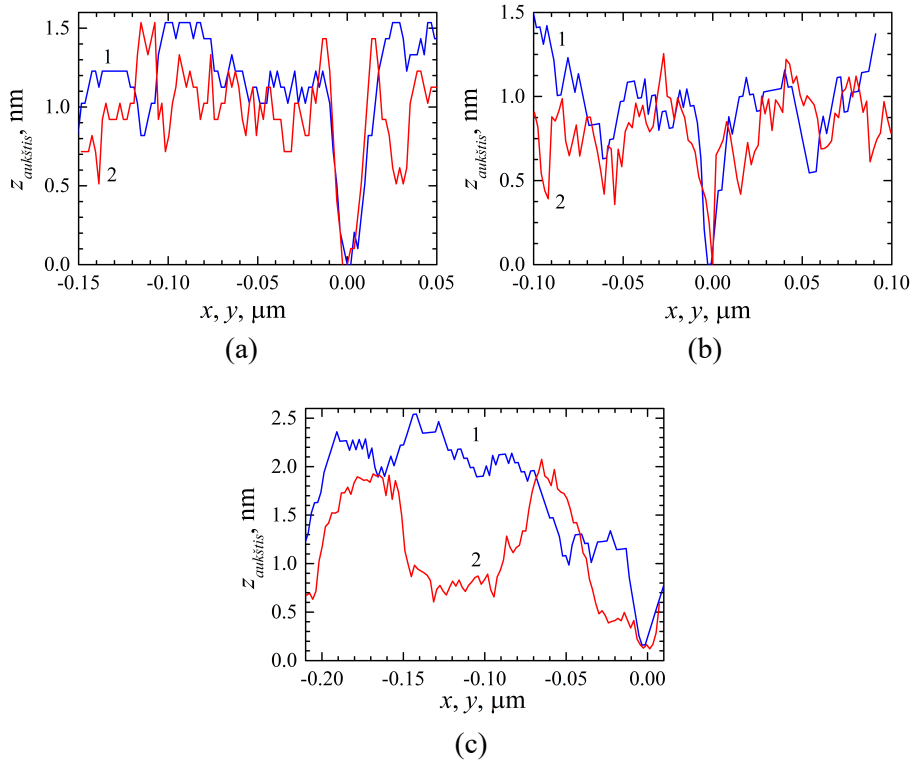
elektrodų Aukštesnėse auginimo temperatūrose atstumas nuo plazmos elektrodų neturi pastebimos reikšmės kristalitų matmenims. Didinant atstumą nuo elektrodų turėtų mažėti dalelių srautas į padėklą, todėl turėtų sumažėti ir nukleacijos centrų tankis [66], kuris lemia sumažėjusį sluoksnio augimo greitį ir didesnių kristalitų formavimąsi. Šis mechanizmas paaiškina rezultatus gautus sluoksniams užaugintiems 500°C ir 550°C temperatūrose ir keičiant atstumą nuo plazmos elektrodo.

#### 4.4 Sluoksnių formavimosi modelis

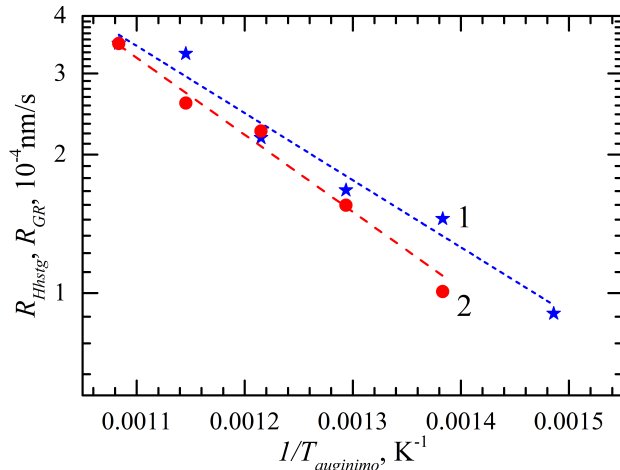
Remiantis topografijos analize buvo pasiūlytas sluoksnio sandaros ir jos kitimo auginimo metu modelis. 39 (a) paveiksliuke vizualizuotas besiformuojantis pradinis tarpinis sluoksnis. Šią vizualizaciją pagrindžia AFM topografijos reljefo linijos, išmatuotos ant bandinių užaugintų 550°C temperatūroje per 2 val. (40 pav. (a)) ir 400°C temperatūroje per 3 val. (40 pav. (b)). Šiame paveiksliuke pateiktas  $\delta_1$  gylio plyšys besiformuojančiame pradiniam tarpiniame sluoksnyje, tarp dviejų augančių salų. 39 (b) vizualizuotas klasterių formavimosi etapas, klasteriai formuojasi ant pradinio tarpinio sluoksnio viršaus ir sudaro  $\delta_2$  aukščio laiptus sluoksnio paviršiuje, kurie matomi aukščių pasiskirstymo funkcijose ir Minkovskio funkcionaluose aptartuose anksčiau. 39 pav. (b) vizualizacija pagrindžia AFM topografijos reljefo linijos 40 pav. (c), išmatuotos ant bandinių užaugintų 500°C temperatūroje per 3 val., kuriose matyti klasterių formavimasis. Susiformavusių klasterių plotis apie 50 nm. Šis modelis, kartu su AFM topografijos linijomis vizualizuoja Zeno efektą. Susiformavus pirmojo sluoksnio saloms, jos nespėja susijungti į ištisinį sluoksnį (40 pav. (a) ir (b) ), kai ant jo viršaus pradeda formotis antrojo sluoksnio salos (40 pav. (c)). Toks formavimasis sukuria gilius plyšius tose vietose, kur pirmojo sluoksnio salos dar nėra susijungusios į ištisą sluoksnį. Tokie plyšiai užsipildo labai lėtai, nes auginimo dalelės į juos beveik nepatenka [122][123].



39 pav. Sluoksnių formavimosi modelis. a) pradinis tarpinis sluoksnis, pirmasis sluoksnio formavimosi etapas, b) klasterių formavimasis, antras sluoksnių formavimosi etapas [P2].



40 pav. (a), (b) ir (c) AFM topografijos linijos bandiniams užaugintiems (a) 550°C temperatūroje 2 val. (b) 400°C ir (c) 500°C temperatūrose 3 val. 1 ir 2 grafikuose žymi kreivės skanuotas x ir y kryptimis [P2].



41 pav. Augimo greičio priklausomybė nuo auginimo temperatūros (angl. *Arrhenius plot*). 1 – augimo greitis paskaičiuotas iš AFM topografijos nuotraukų; 2 – augimo greitis apskaičiuotas iš Ramano matavimų [P2].

Augimo aktyvacijos energijai nustatyti 41 paveiksle atidėta augimo greičio priklausomybė nuo temperatūros (angl. *Arrhenius plot*). Kai procesas yra

termiškai aktyvuojamas toks duomenų pavaizdavimas, ordinačių ašyje atvaizdavo logaritminį reakcijos greitį, o absčių ašyje dydį atvirkščiai proporcingai temperatūrai leidžia nustatyti proceso aktyvacijos energiją. Atvaizdavo duomenis gaunama tiesinė priklausomybė, kurios polinkis yra tiesiogiai proporcingas aktyvacijos energijai.

41 paveiksle pavaizduotos dvi priklausomybės nuo temperatūros, kadangi sluoksniai yra nehomogeniniai ir jų storio įvertinimas nėra tikslus. Viena priklausomybė atidėta pagal AFM matavimų duomenis, kita - pagal Ramano matavimų duomenis. Iš Ramano matavimų perskaičiuotas storis yra tam tikro ploto vidurkis, panašusis į efektyvųjį storį.

Auginamo sluoksnio formavimosi greitis proporcingas aktyvacijos energijai pagal formulę:

$$R_{layer} \sim \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (12)$$

$k$  - Bolcmano konstanta,  $E_a$  - aktyvacijos energija,  $T$  - sluoksnių auginimo temperatūra.

Sluoksnio augimo aktyvacijos energija apskaičiuota iš AFM matavimų yra  $E_a = 0.29$  eV, o iš Ramano matavimų  $E_a = 0.33$  eV.

#### 4.5 Skyriaus apibendrinimas ir išvados

1. Ištirti originaliu metodu užauginti anglies sluoksniai, kurių Ramano spektrai įrodė nanokristalinio grafeno sluoksnio prigimtį. Sluoksniai Ramano spektruose identifikuojami grafenui būdingomis smailėmis: D, G ir 2D.

2. Sluoksnius auginant 500°C – 550°C temperatūrose augimo dinamikoje pastebėtas klasterių formavimosi etapas, kurio nėra sluoksnius auginant aukštesnėje temperatūroje.

3. Iš Ramano parametrų  $I_{2D}/I_G$  ir  $I_D/I_G$  priklausomybės nuo auginimo temperatūros pastebėta, jog kreivės turi maksimumus ties 550°C ir 600°C atitinkamai, kas rodytų auginimo mechanizmo pasikeitimą šioje temperatūroje.

4. Didžiausių matmenų kristalitai, kurių vidutinis dydis apie 50 nm, gaunami sluoksnius auginant 500°C – 550°C temperatūrų intervale. Aukštesnėje ir žemesnėje auginimo temperatūrose užauginto sluoksnio kristalitų matmenys mažėja.

5. Remiantis kirstalitų dydžio priklausomybe nuo auginimo temperatūros, manoma, jog sluoksnių formavimąsi gali lemti paviršinė atomų migracija. Padidinus augimo temperatūrą kristalų matmenys sumažėja dėl išaugusio nukleacijos tankio.

6. Aktyvacijos energija suskaičiuota iš sluoksnių augimo greičio priklausomybės nuo atvirkštinės temperatūros yra lygi  $E_a = 0.31$  eV. Panašios vertės gautos naudojant ir Ramano, ir AFM matavimų rezultatus.

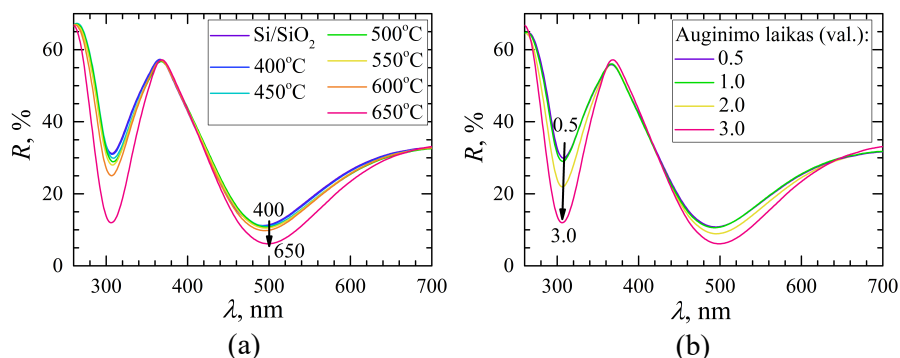
Remiantis šiomis išvadomis suformuluoti pirmasis ir antrasis doktorantūros mokslinio tiriamojo darbo ginamieji teiginiai:

1. Grafeno lakštų formavimasi ant izoliuojančio  $\text{SiO}_2$  paviršiaus lemia anglies atomų paviršinė migracija iki artimiausio kondensacijos taško, kai naudojamas plazma inicijuotas cheminių garų nusodinimas, sukuriantis iš metano dujų elektriniu lauku nepagreitintų jonų srautą į paviršių, ženkliai žemesnėse, už metano disociacijai reikalingas temperatūras intervale  $450^\circ\text{C} - 550^\circ\text{C}$ .

2. Nanokristalinio grafeno sluoksniuose, kurių storis pakankamas pilnai padengti izoliuojančio  $\text{SiO}_2$  padėklo paviršių, didžiausią lakštelių skersmenį (40 – 60 nm) lemia dominuojančio augimo mechanizmo pasikeitimas: paviršinės atomų migracijos lemiamas lakštelių skersmens augimas pasikeičia į šiluminės energijos aktyvuotą defektų formavimasi bei su tuo susijusį lakštelių irimą, kai auginimo temperatūra viršija maždaug  $550^\circ\text{C}$ .

## 5 UŽAUGINTŲ SLUOKSNIŲ OPTINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAS

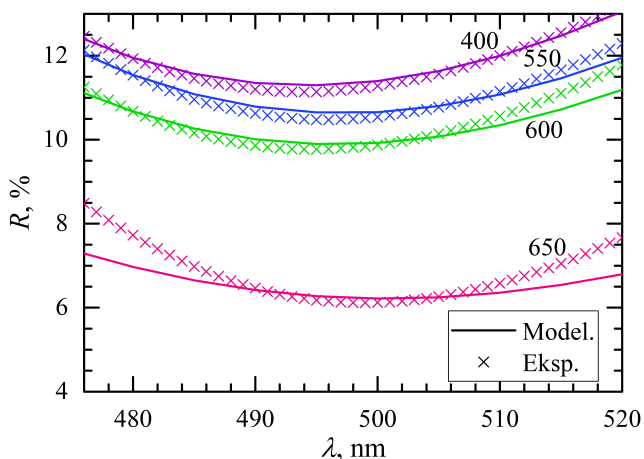
Užaugintų nanokristalinio grafeno sluoksnių charakterizavimui ir savybių įvertinimui buvo išmatuoti atspindžio spektrai. Šių matavimų tikslas palyginti išmatuotas vertes su literatūroje pateiktomis grafeno monosluoksniui būdingomis vertėmis [124]. 42 (a) paveiksle pateikti sluoksnių, užaugintų skirtingose temperatūrose per 3 val., atspindžio spektrai. Tame pačiame grafike palyginimui atidėtas ir atspindžio spektras nuo Si/SiO<sub>2</sub> padėklo. Visi spektrai pasižymi interferenciniais minimumais ties ~300 nm ir ~500 nm bangos ilgiais. Šis spektrinis ypatumas gaunamas dėl padėklo sukeltos interferencijos. Padėklui naudotas silicis su 250 nm storio terminio silicio oksido sluoksniu, dėl šio plono silicio oksido sluoksniu gaunami interferencijos minimumai (pagal interferencijos minimumo sąlygą:  $2dn = m\lambda$ ,  $d$  – sluoksniu storis,  $n$  – lūžio rodiklis,  $m$  – nelyginis skaičius). Dėl daugkartinio atspindžio tokioje Si/SiO<sub>2</sub> struktūroje yra sustiprinama nanokristalinio sluoksniu sąveika su šviesa ir yra lengviau užfiksuojami pokyčiai medžiagoje (tobulo grafeno monosluoksniu pralaidumas 97,7% [125][126]). 42 paveiksle (a) pateikti užaugintų sluoksniu spektrai atkartoja padėklo spektro formą, o skirtumai matomi tik ties interferenciniais minimumais. Didinant auginimo temperatūrą atspindys ties interferenciniu minimumu mažėja. Keliant auginimo temperatūrą nuo 400°C iki 650°C, ties 300 nm minimumu atspindys sumažėja nuo 31 % iki 12 %. Panašūs rezultatai gaunami ir naudojant fiksuotą auginimo temperatūrą, bet skirtingas auginimo trukmes. Bandinių, užaugintų 650°C temperatūroje per skirtingą trukmę, atspindžio spektrai atidėti 42 paveiksle (b). Spektriniai ypatumai yra identiški gautiems keičiant auginimo temperatūrą, pagrindiniai pokyčiai taip pat matomi ties interferenciniais minimumais. Ilginant auginimo trukmę šiose minimumuose atspindys mažėja. Ties 300 nm minimumu atspindys sumažėja



42 pav. Užaugintų sluoksnių atspindžio spektrai: a) priklausomybė nuo auginimo temperatūroms, b) priklausomybė nuo auginimo trukmės [P3].

nuo 30 % iki 12 % atitinkamai. Pagal pokyčius spektruose (42 pav (a) ir 42 pav. (b)) galima manyti, jog šie pokyčiai atsiranda dėl auginamo sluoksnio storio pokyčio, kadangi tiek ilginant auginimo trukmę tiek didinant auginimo temperatūrą didinamas nusėdančių dalelių kiekis ant padėklo.

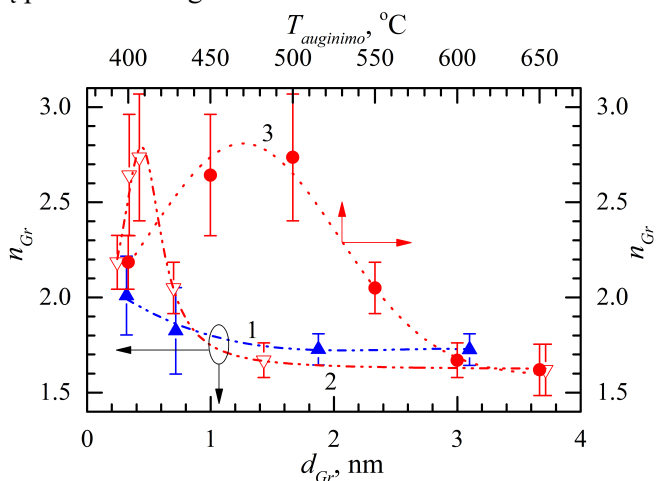
Sluoksnio storio įtaka optinėms savybėms, buvo detaliau analizuojama modeliuojant atspindžio spektrus. Modelis buvo aprašytas kaip sluoksnuota struktūra: oras; nanokristalinis grafenas; silicio oksidas; silicis. Tam, jog skaičiavimuose būtų galima neatsižvelgti į lūžio rodiklio priklausomybę nuo bangos ilgio, buvo pasirinktas vienas minimumas ties 500 nm bangos ilgiu. Šio minimumo aplinkoje tiek  $\text{SiO}_2$ , tiek anglies/grafeno lūžio rodiklį galima laikyti pastoviu. Taip pat skaičiavimuose neatsižvelgta į sugertį nanokristalinio grafeno sluoksnyje. Pradinis sluoksnio storis skaičiavimuose buvo naudojamas iš AFM matavimų, o tam kad skaičiavimai atitiktų išmatuotus spektrus sluoksnio storis buvo koreguojamas. Ploniausiems sluoksniams, kurių storį yra sunku įvertinti, pradiniam skaičiavimams buvo panaudotas amorfinės anglies lūžio rodiklis. Skaičiavimo rezultatai pateikti 43 paveiksle. Čia pateikiamos ir eksperimentiškai išmatuotos ir suskaičiuotos atspindžio koeficiento priklausomybės nuo bangos ilgio. Iš šių skaičiavimų buvo rastas lūžio rodiklis ties 500 nm bangos ilgiu. Lūžio rodiklio priklausomybės nuo auginimo temperatūros ir sluoksnio storio pateiktos 44 pav. Paveiksle pateiktos trys lūžio rodiklio priklausomybių kreivės. Viena yra lūžio rodiklio priklausomybė nuo auginimo temperatūros (viršutinė abscisių ašis ir dešinė ordinačių ašis), kitos dvi yra priklausomybės nuo sluoksnio storio. Skirtingas sluoksnio storis gaunamas arba keičiant auginimo trukmę arba auginimo temperatūrą.



43 pav. Palyginimas eksperimentiškai išmatuoto ir suskaičiuoto optinio spektro ties 500 nm bangos ilgiu [P3].



Kai sluoksnio storis didėja dėl ilgėjančios auginimo trukmės, lūžio rodiklis nežymiai mažėja nuo 2.0 iki 1.75. Pasiekus šią lūžio rodiklio vertę, sluoksnio storis yra apie 1.5 nm, toliau didinant auginimo trukmę lūžio rodiklis nesikeičia. Lūžio rodiklio priklausomybė nuo auginimo temperatūros yra visiškai kitokia negu keičiant auginimo trukmę. Ši priklausomybė turi maksimumą tarp 450°C ir 500°C temperatūros kai lūžio rodiklis yra apie 2.7. Didinant auginimo temperatūrą nuo 400°C iki 500°C lūžio rodiklis stipriai didėja nuo ~2.2 iki ~2.7. Toliau keliant auginimo temperatūrą lūžio rodiklio vertė mažėja, kol pasiekia 1.7 vertę esant 600°C auginimo temperatūrai. Pasiekus šia vertę toliau didinant auginimo temperatūrą lūžio rodiklis kinta nežymiai. Sluoksnio storio didėjimą keliant auginimo temperatūrą galima paašškinti augimo greičio didėjimu, kaip tai buvo aptarta 4.2 skyriuje. Tačiau šie pokyčiai negali paašškinti lūžio rodiklio padidėjimo ties 500°C. Storio pokytis šiame temperatūrų intervale yra labai nedidelis tarp 0.3 nm ir 0.7 nm. Taip pat lūžio rodiklių vertės esant mažiausiai ir didžiausioms auginimo temperatūroms artėja prie verčių gautų priklausomybėje nuo sluoksnio storio, kai buvo keičiama auginimo trukmė esant fiksuotai auginimo temperatūrai. Tokius lūžio rodiklio pokyčius būtų galima paašškinti skirtingos struktūros sluoksnio augimu skirtingose auginimo temperatūrose. Tiek auginimo temperatūra, tiek auginimo trukmė daro įtaką nusodinamų dalelių kiekiui ant padėklo, tačiau šie procesai turi skirtingą poveikį auginimo sluoksnio struktūrai, ką parodo skirtingos lūžio rodiklio vertės.



44 pav. Lūžio rodiklio priklausomybė nuo auginimo parametrų [P3].

Iš literatūros žinoma, jog grafeno monosluoksnio lūžio rodiklis yra apie 2.69. Jis yra beveik identiškas sluoksniams, užaugintiems 500°C temperatūroje per 3 valandas. Didėjant sluoksnių skaičiui lūžio rodiklis mažėja (trislauksnis – 2.27), amorfinė anglis taip pat pasižymi mažesniu 1.77

lūžio rodikliu [124][127][128]. Abu šie efektai gali paaiškinti mažesnes lūžio rodiklio vertes esant kraštinėms auginimo temperatūroms. Esant didesnei auginimo temperatūrai užauginami storesni sluoksniai, kurie gali būti sudaryti iš kelių lakštų (grafeno monosluoksnio storis apie 0.3 – 0.9 nm [129]), esant didesniam defektų tankiui, mažesniems kirstalitam sluoksniams panašėja į amorfinę anglį.

## 5.1 Skyriaus apibendrinimas ir išvados

1. Keičiant sluoksnių technologinius auginimo parametrus, temperatūrą ir auginimo trukmę, galima keisti struktūros: nanokristalinis grafenas/SiO<sub>2</sub>/Si atspindžio vertes ties 300 ir 500 nm bangos ilgiu.

2. Didinant auginimo temperatūrą ir auginimo trukmę ne tik didėja ant padėklo nusėdęs medžiagos kiekis. Lūžio rodiklio priklausomybės nuo auginimo temperatūros ir trukmės skirtumai rodo, jog keičiant auginimo temperatūrą keičiasi ir pati sluoksnio struktūra.

3. Lūžio rodiklio priklausomybė nuo auginimo temperatūros, parodė, jog nanokristalinio grafeno sluoksniai užauginti intervale tarp 450 - 500°C turi panašų lūžio rodiklį kaip ir grafeno monosluoksnis. Sluoksnius auginant aukštesnėse temperatūrose lūžio rodiklis artėja prie dvisluoksnio grafeno.

4. Keičiant nanokristalinio grafeno sluoksnių auginimo temperatūrą, galima keisti lūžio rodiklį tarp 1.7 – 2.7.

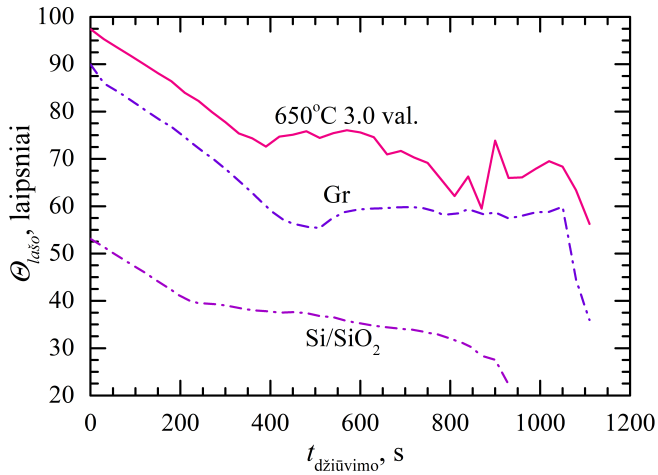
Remiantis šiomis išvadomis suformuluotas trečiasis doktorantūros mokslinio tiriamojo darbo ginamasis teiginys:

3. Nanokristalinio grafeno sluoksnio, užauginto PECVD būdu 500°C temperatūroje ir sudaryto iš 40 - 60 nm skersmens lakštelių, optinis lūžio rodiklis bangų ilgių 500 ± 20 nm intervale praktiškai sutampa su grafeno vieno monosluoksnio lūžio rodikliu. Keičiant nanokristalinio sluoksnio lakštelių matmenis ir defektų tankį galima nuosekliai keisti lūžio rodiklį nuo monosluoksniui iki grafitui ir amorfinės anglies sluoksniui būdingų verčių.

## 6 SLUOKSNIO SAVYBIŲ RYŠYS SU PAVIRŠIAUS SĄVEIKA SU VANDENIU

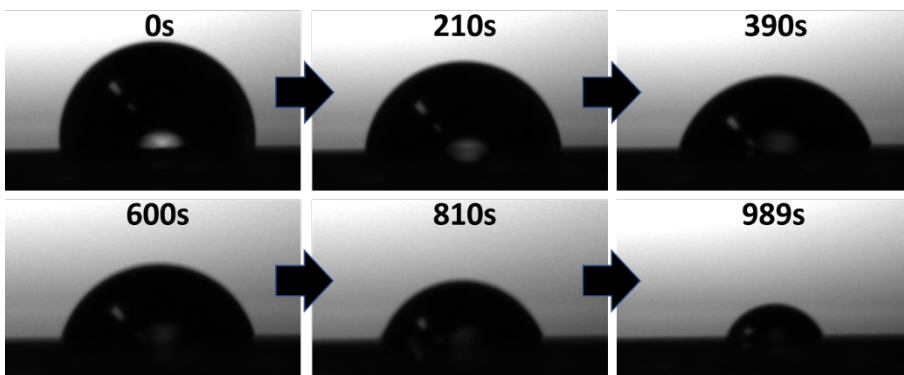
### 6.1 Savybių charakterizavimas tiriant paviršiaus sąveiką su vandeniu

Šiame darbe vandens lašo džiūvimo ant užaugintų sluoksnių kinetikos buvo išmatuotos siekiant charakterizuoti sluoksnius, bei palyginti juos su aukštos kokybės komerciniu grafenu iš „Graphenea“ (Ispanija). Grafeno sluoksnių drėkinimo kampas priklauso nuo aplinkos poveikio. Šis poveikis turi didžiausią įtaką pirmosiomis dienomis po sluoksnių auginimo [130]. Bandinių drėkinimo kampai buvo išmatuoti praėjus pakankamam laiko tarpui po auginimo, taigi skirtumus tarp bandinių lemia ne aplinkos poveikio variacija, bet sluoksnių savybės. Grafeno legiravimas taip pat daro įtaką drėkinimo kampo vertėms [131]. Ramano matavimai parodė (28 pav.), kad bandiniai užauginti skirtingose temperatūrose yra legiruoti p tipu, o legiravimo tankis nepriklauso nuo auginimo temperatūros, todėl legiravimo įtaką bandinių drėkinimo kampams galima atmesti.



45 pav. Lašelių džiūvimo kinetika, drėkinimo kampo priklausomybė nuo džiūvimo laiko [P3].

Užaugintų sluoksnių charakterizavimui buvo išmatuotos lašelių džiūvimo dinamikos ir palygintos su švaraus padėklo (Si/SiO<sub>2</sub>) ir komercinio grafeno (gamintojas „Graphenea“) ant silicio padėklo su terminiu silicio oksidu dinamikomis. Vandens lašeliai buvo uždėti ant užaugintų sluoksnių paviršiaus ir matuojamas drėkinimo kampo kitimas lašeliui džiūstant. Rezultatai pateikti 45 ir 47 paveiksluose. 45 paveiksle pateiktos padėklo, komercinio grafeno ir nanokristalinio grafeno sluoksnio, užauginto 650°C temperatūroje per 3 valandas, džiūvimo dinamikos. Grafike matomi du lašelio džiūvimui būdingi

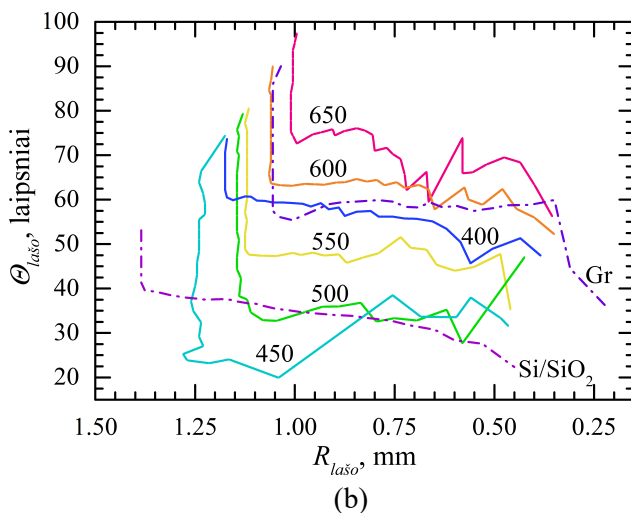
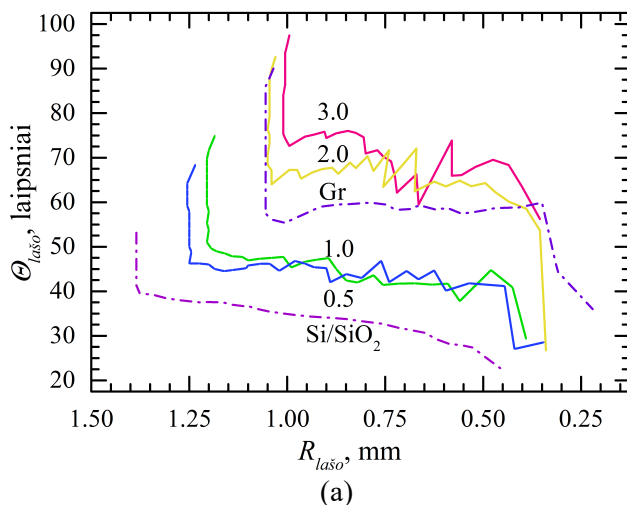


46 pav. Kampų matavimas lašeliui džiūstant ant paviršiaus, sluoksnis užaugintas 650°C temperatūroje 3 val.

režimai, pastovaus spindulio (angl. *Constant Contact Radius CCR*) ir pastovaus kampo (angl. *Constant Contact Angle CCA*). Pastovaus spindulio režimas matomas kreivių pirmojoje dalyje iki lūžio ties 500 s, kai džiūstant vandens lašeliui ant paviršiaus mažėja jo drėkinimo kampas, bet lašelio spindulys nesikeičia. Pastovaus kampo režimas matomas antroje kreivių dalyje už lūžio tarp 500 s – 900 s, kai lašeliui džiūstant išlaikomas pastovus drėkinimo kampas, bet jo spindulys bandinio paviršiuje traukiasi. Džiūstančių lašelių ant sluoksnio, užauginto 650°C temperatūroje per 3 val, nuotraukos pateiktos 46 paveiksle geresniam aukščiau aprašytų režimų vizualiniam paaškinimui. Režimų pasikeitimas įvyksta ties 390 s riba. Iš nuotraukų matyti, jog nuo 0 s iki 390 s lašelio spindulys beveik nesikeičia, o nuo 390 s lašelio spindulys pradeda stipriai mažėti. Šie režimai aiškiau matomi grafiškai atvaizduojant drėkinimo kampo priklausomybę nuo lašo spindulio. Tokiame atvaizdavime 47 pav. (a) ir (b) pastovaus spindulio režimas matomas, kaip vertikalus kitimas, o pastovaus kampo režimas, kaip horizontalus kitimas.

Iš džiūvimo dinamikos priklausomybių nuo sluoksnių auginimo trukmės esant tai pačiai auginimo temperatūrai (650°C) pateiktų 47 pav (a), matyti, jog skirtingi sluoksniai pasižymi individualiomis džiūvimo charakteristikomis. Pradinis drėkinimo kampas priklauso nuo nanokristalinio grafeno sluoksnio auginimo trukmės. Bandiniai auginti 0.5 val. pasižymi mažiausiu pradiniu drėkinimo kampu, kuris lygus 68°. Ši vertė yra didesnė negu švaraus Si/SiO<sub>2</sub> padėklo, kurio pradinis drėkinimo kampas yra 52°. 3 val. auginto bandinio pradinis drėkinimo kampas buvo didžiausias ir lygus 98°. Ši vertė yra didesnė negu komercinio grafeno monosluoksnio (90°). Pagal pradinį drėkinimo kampą artimiausias komerciniam grafenui yra sluoksnis augintas 2 val., šio sluoksnio pradinio drėkinimo kampo vertė 93°. Iš pateiktų rezultatų matyti, kad ilginat auginimo trukmę, užauginto sluoksnio drėkinimo kampo vertė

didėja ir pasiekia komercinio grafeno vertę esant 2 val. auginimo trukmei, o toliau didinant auginimo trukmę, drėkinimo kampas padidėja tik apie 5 %. Esant ilgiausioms auginimo trukmėms  $\geq 2$  val. bandinių drėkinimo kampai skiriasi tik iki 9 % nuo komercinio grafeno.



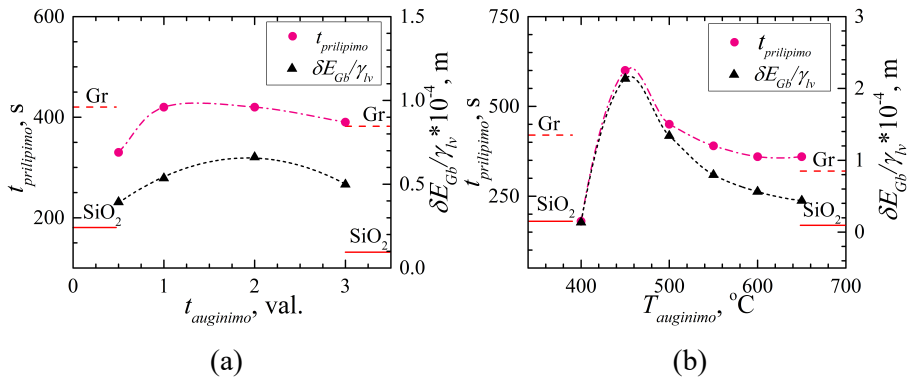
47 pav. Lašelių džiūvimo kinetika, drėkinimo kampo priklausomybė nuo lašelio spindulio. a) sluoksniams užaugintiems 650°C keičiant auginimo trukmę, b) sluoksniams užaugintiems skirtingose temperatūrose [P3].

47 pav. (b) pateiktos džiūvimo kinetikos sluoksniams augintiems skirtingose temperatūrose. Esant mažiausioms bandinių auginimo temperatūroms 400°C - 450°C, užauginti sluoksniai turėjo 75° pradinį drėkinimo kampą. Ši drėkinimo kampo vertė yra mažiausia lyginant su bandiniais augintais aukštesnėse auginimo temperatūrose. Kaip jau buvo

minėta, palyginimui išmatuotas padėklo pradinis drėkinimo kampas yra apie  $52^\circ$ , o komercinio grafeno apie  $90^\circ$ . Šiai vertei artimiausi išmatuoti pradiniai drėkinimo kampai buvo  $90^\circ$  ir  $80^\circ$  išmatuoti ant sluoksnių užaugintų  $600^\circ\text{C}$  ir  $550^\circ\text{C}$  auginimo temperatūrose, atitinkamai. Sluoksnis užaugintas  $500^\circ\text{C}$  temperatūroje turi keliais laipsniais mažesnę drėkinimo kampą negu užaugintas  $550^\circ\text{C}$  temperatūroje. Didžiausias pradinis drėkinimo kampas,  $98^\circ$ , gautas ant sluoksnio, užauginto  $650^\circ\text{C}$  temperatūroje.

Lašelių pradiniai drėkinimo kampai ant užaugintų sluoksnių visai atvejais yra didesni už pradinio drėkinimo kampo ant padėklo Si/SiO<sub>2</sub> vertę. Lyginant pradinio drėkinimo kampo vertes su verte, išmatuota ant vienasluoksnio komercinio grafeno matyti, kad sluoksniai užauginti per 2 val. esant  $650^\circ\text{C}$  temperatūrai ir per 3 val. esant  $550^\circ\text{C}$  ir  $600^\circ\text{C}$  temperatūroms, turi panašiausias į komercinio grafeno vertes.

Siekiant palyginti užaugintus sluoksnius su komerciniu grafenu buvo suskaičiuotas laišuko ir paviršiaus sąveikos laisvosios Gibso energijos pokytis, bei palygintos pastovaus spindulio režimo džiūvimo trukmės (kitai dar literatūroje vadinamos prilipimo laikais angl. sticking time), kurie suskaičiuoti iš 46 ir 47 pav. pateiktų eksperimentinių duomenų. Šių parametru priklausomybės nuo auginimo trukmės ir temperatūros pateiktos 48 paveiksle. Grafikuose juoda spalva atidėtas laisvosios Gibso energijos pokytis, suskaičiuotas pagal 3.7.2 skyrelyje ir [114] aprašytą metodiką, bei sunormuotas į skysto-dujinio paviršių ribos įtempimą. Rožine spalva atidėtos pastovaus spindulio režimo trukmės priklausomybės.



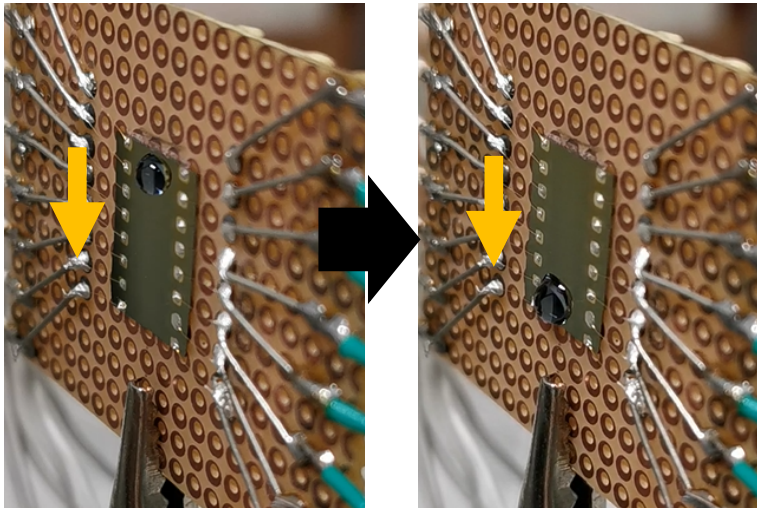
48 pav. Prilipimo laikai ir laisvosios Gibso energijos pokytis [P3].

Iš 48 pav a) pateiktos prilipimo trukmės priklausomybės nuo auginimo trukmės esant  $650^\circ\text{C}$  auginimo temperatūrai matyti, jog padidinus auginimo trukmę nuo 0.5 val. iki 1 val. pastovaus spindulio džiūvimo trukmės padidėjo ir susilygino su komercinio grafeno vertėmis (48 pav. (a) šios vertės pažymėtos ant ordinačių ašių raudonomis punktyrinėmis linijomis). Toliau

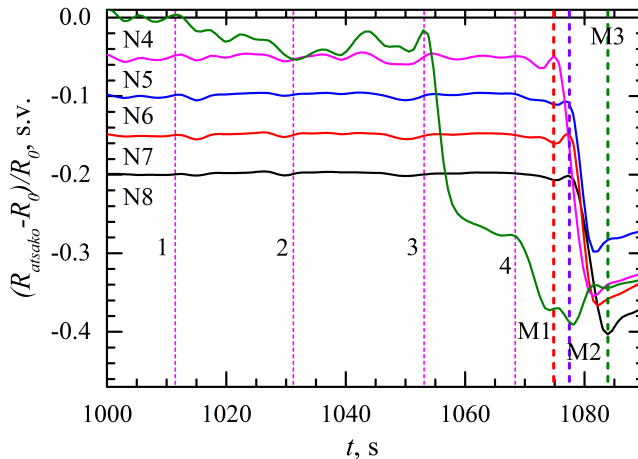
ilginant augimo trukmę vertės kito nedaug, t.y. pasiekus 3 val. auginimo trukmę, sumažėjo 7 %. Laisvosios Gibso energijos pokytis, keičiant auginimo trukmę, pasižymėjo maksimumu ties 2 valandų auginimo trukme. Tačiau komerciniam grafenui būdingos laisvosios Gibso energijos pokyčio vertės nepasiekia. Pagal abi šias charakteristikas matomas skirtumas tarp užaugintų sluoksnių ir Si/SiO<sub>2</sub> padėklo (48 pav. (a) Si/SiO<sub>2</sub> padėklo prilipimo trukmė ir laisvoji Gibso energija ant ordinačių ašių pažymėtos raudonomis ištisinėmis linijomis). Rezultatai sluoksniams užaugintiems skirtingose auginimo temperatūrose pavaizduoti 48 pav. b). Iš šių rezultatų matyti, jog nanokristalinis sluoksnis užaugintas žemiausioje temperatūroje (400°C) tiek pagal pastovaus spindulio džiūvimo trukmę, tiek pagal laisvosios Gibso energijos pokyčio vertę yra artimas padėklo vertėms. Padidinus auginimo temperatūrą abu šie dydžiai didėja ir pasiekia maksimalias vertes ties 450°C auginimo temperatūra. Keliant auginimo temperatūrą dydžiai tolygiai mažėja. Lyginant užaugintų nanokristalinio grafeno sluoksnių, pastovaus spindulio džiūvimo trukmės ir laisvosios Gibso energijos pokyčio vertes su komercinio „Graphenea“ grafeno monosluoksnio vertėmis matyti, kad jos tampa artimos sluoksnius auginant 500°C - 550°C temperatūrose. Tai papildoma ankstesnius 4 skyriaus rezultatus, kuriuose pagal Ramano matavimų rezultatus didžiausias sluoksnių kristališkumas buvo gautas bandiniuose, užaugintuose šiose temperatūrose. Taip pat 4 skyriuje buvo pastebėta, jog didinant temperatūrą, keičiasi augimo mechanizmas ir sluoksnių struktūra, tai galėtų nulemti ir mažesnes laisvosios Gibso energijos pokyčio vertes.

## 6.2 Vandens lašelio detekcija sluoksnio paviršiuje

Sluoksnių paviršiaus savybės buvo tiriamos panaudojant vandens ir nanokristalinio grafeno paviršiaus sąveikos sukeltus elektrinių savybių pokyčius. Tam tikslui buvo suformuoti metaliniai kontaktai ant bandinio kraštų ir matuojamas varžos pokytis sluoksniui sąveikaujant su vandeniu. Kontaktų formavimas ir bandinio paruošimas detaliau aprašytas 3.4 metodikos skyriuje. Buvo suformuotos aštuonios kontaktų poros. Sluoksnis papildomai nebuvo apdorotas. Šiems matavimams buvo pasirinktas bandinys užaugintas 550°C temperatūroje per 4.5 val. Šio bandinio Ramano spektras pateiktas 33 pav. Šis bandinys buvo pasirinktas dėl 4 ir 6.1 skyriuose aptartų savybių: t.y. gaunamų didesnių kristalinių ir artimų komercinio grafeno monosluoksniui pastovaus spindulio džiūvimo trukmės ir laisvosios Gibso energijos pokyčio verčių. Auginimo trukmė buvo pasirinkta pagal 4.2 skyriaus analizę, kuri rodo, jog šiame auginimo etape susiformavę klasteriai (salos) susijungia į vientisą sluoksnį.



49 pav. Slystančio paviršiumi lašelio eksperimentas.



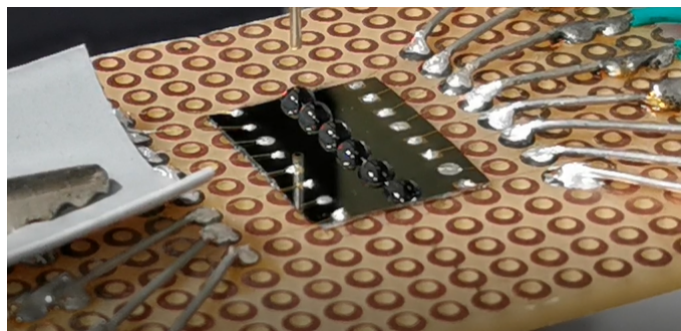
50 pav. Bandinio varžos pokytis lašeliui slystant bandinio paviršiumi [P1].

Paviršiaus sąveikos su vandeniu įtaka elektrinėms savybėms buvo tirta dinaminiame eksperimente, suformuojant vandens lašelį ant vertikalai įtvirtinto bandinio su nanokrostraliniu grafeno sluoksniu. Bėgant laikui vandens lašelis buvo papildomas vandens kiekiu, kol pasiekė kritinį dydį ir pradėjo slysti bandinio paviršiumi. Eksperimentas vizualizuotas 49 paveiksle. Pradinis lašo padėjimas dengė kanalus (kontaktų poras) nuo 1 iki 4, tačiau pačio ketvirto kanalo nelietė. 50 pav. pateiktos santykinės varžos priklausomybės nuo laiko tarp penkių metalinių kontaktų porų. Vertikaliomis linijomis pažymėti lašelio papildymai vandeniu. Kaip matyti iš grafiko ketvirto kanalo varža sumažėjo atlikus trečią lašelio papildymą vandeniu, nepaisant to, jog lašelis šio kanalo dar nekirto. Vertikali linija M1 žymi laiko

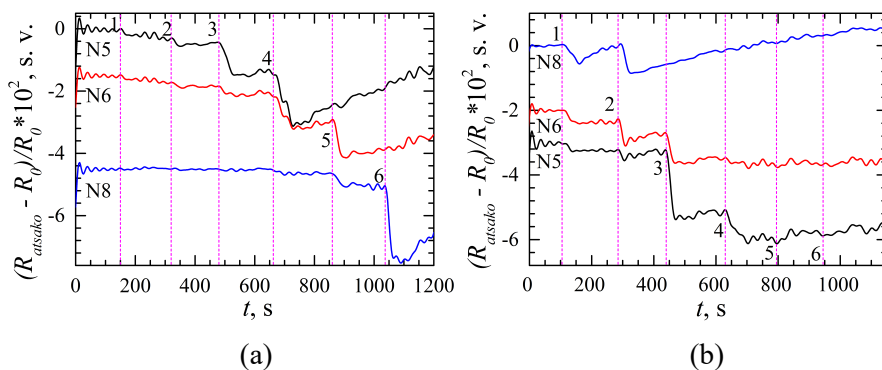


momentą kai lašelis pradėjo slysti paviršiumi. Matyti, jog tai atsitiko po ketvirto papildymo vandeniu. Šis lašelio pajudėjimas iš karto buvo užregistruotas 5 kanale. Silpnas atsakas matomas ir 4 kanale, kuris registravo trečią ir ketvirtą lašelio papildymus. Momentas, kai lašelis pasiekė apatinį bandinio kraštą žymimas linija M3. Atstumas, kurį lašelis nuslydo bandinio paviršiumi, yra apie 8 mm. Detaliau pasižiūrėjus į duomenis matyti, jog 8 kanalas registravo lašelį anksčiau negu jis pasiekė bandinio kraštą, tai pažymėta grafike vertikalia linija M2.

Šios sluoksnio savybės, identifikuoti vandens lašą sluoksnio paviršiuje, buvo detaliau nagrinėjamos statiniame eksperimente. Toks eksperimentas leidžia analizuoti lašiuکو identifikavimą, tiek kai lašiuکas uždedamas tiesiai ant sluoksnio tarp kontaktų, tiek kai jis yra toliau nuo kontaktų poros. Tam sluoksnio paviršiuje buvo dėlioti stacionarūs vandens lašeliai. Eksperimento vizualizacija pateikta 51 pav.



51 pav. Stacionarių lašelių eksperimentas (lašelių eilė).



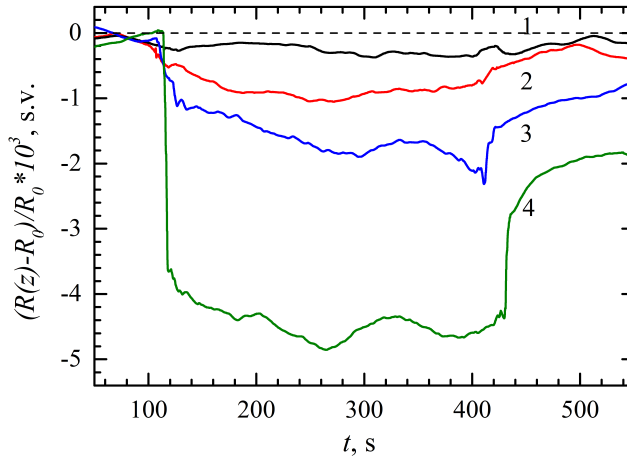
52 pav. Varžos pokyčiai dėliojant lašelių eilę. a) lašeliai dėliojami nuo 5 iki 8 kanalo, b) lašeliai dėliojami atvirkštine tvarka nuo 8 iki 5 [P1].

Vandens lašeliai buvo dedami paeiliui per bandinio ilgį. Iš 51 pav. matyti, kad lašeliai buvo dėliojami taip, kad tarpusavyje nesiliestų, tačiau kiekvienas lašelis buvo didesnis, nei vienos kontaktinės poros kanalo plotis ir per visą

bandinio ilgį tilpo 6 lašeliai. Toks būdas leido pašalinti triukšmus, atsirandančius dėl lašelio šalinimo nuo sluoksnio paviršiaus. 52 (a) paveiksle pateiktos trijų kanalų, 5, 6 ir 8, santykinių varžų priklausomybės nuo laiko dėlįojant lašelius ant bandinio paviršiaus. Vertikalios linijos žymi padėto individualaus lašelio numerį. Lašeliai buvo pradėti dėlioti nuo bandinio krašto, kuriame yra 1 kanalas. Kadangi lašeliai buvo didesni negu kontaktų kanalai, lašelis perdengia kelis kanalus. 4 lašelis persidengia su 5 kanalu, 5 lašelis uždedamas ant 6 kanalo, o 6 ant 8 kanalo. Iš gautų rezultatų matyti, kad kanalo varža sumažėja ne tik tada, kai padėtas lašelis ant individualaus kanalo, bet ir tada, kai padėtas dar tik gretimame kanale. Penkto kanalo varža sumažėja padėjus 3 lašelį, kuris yra šalia, bet nepersikloja su šiuo kanalu, o vėliau sumažėja dar kartą padėjus 4 lašelį, kuris dalinai persikloja su šiuo kanalu. Taip pat grafike galima įžvelgti silpną atsaką (0.5 % varžos sumažėjimas) į 2 lašelį, kuris pakankamai toli nuo kanalo ir visiškai nepersidengia su juo. Tokį patį efektą galime įžvelgti 6 kanale, matuojant varžos pokytį į 3 ir 4 lašelius, nors atsakas į 3 lašelį ir yra labai silpnas (0.3 % varžos sumažėjimas). Panašūs efektai pastebėti ir lašelius pradedant dėlioti nuo kito bandinio krašto 52 pav. (b). Žinant, kad atstumas tarp 1 ir 8 kontaktų porų yra apie 12.5 mm, nustatytas nanokristalinio grafeno atsako į vandens lašelį spindulys apie 3 mm.

### 6.3 Lokalaus drėgmės pokyčio detekcija

Pastebėjus, jog lašiukas sukuria varžos pokytį sluoksnyje, kuris išmatuojamas tiek lašiuką suformuojant tarp kontaktų poros, tiek per kelis milimetrus nuo kontaktų poros, buvo tiriamas sluoksnio atsakas į lokalų drėgmės padidėjimą. Eksperimente lašelis buvo laikomas virš bandinio paviršiaus ir stebimas sluoksnio atsakas į jį, keičiant lašiuko atstumą iki bandinio. Rezultatai pateikti 53 paveiksle. Lašelis buvo suformuojamas adatos pagalba, laikomas stacionariai virš bandinio tam tikrą laiką ir tada pašalinamas. Grafike pateikti nanokristalinio grafeno sluoksnio atsakai į vandens lašiuką keturiems skirtingiems atstumams iki bandinio: 1.6 mm, 5 mm, 8.3 mm ir 11.7 mm. Iš rezultatų matyti, jog varžos pokytis stipriai priklauso nuo atstumo iki bandinio. Didžiausias pokytis išmatuotas, kai atstumas tarp lašelio ir bandinio yra tik 1.6 mm. Padidinus atstumą iki 5 mm, varžos pokytis sumažėja ~ 60 %. Esant didžiausiam testuotam atstumui (11.7 mm) varžos pokytis yra triukšmo lygio. Silpnas atsakas ir į 8.3 mm atstumu esantį lašiuką, apie 80 % mažesnis negu 1.6 mm atstumu. Pašalinus lašelį varža pradeda didėti, tačiau per eksperimento trukmę negrįžta į pradinę padėtį. Atsako į drėgmę ir atsistatymo laikai, kai atsako signalas sumažėja e kartų,



53 pav. Varžos pokytis lašiuką priartinant prie sluoksnio paviršiaus (atstumas nuo lašo iki bandinio paviršiaus: 1 – 11.7 mm, 2 – 8.3 mm, 3 – 5mm, 4 – 1.6 mm) [P1].

įvertinti kai lašelis buvo suformuotas 1.6 mm atstumu nuo bandinio. Gautas detektoriaus atsako laikas 6.3 s, o atsistatymo 14.5 s. 6 lentelėje pateikta drėgmės detektorių apžvalga iš literatūros, gautos trukmės panašios į komercinio detektoriaus HHH-4000 matavimų trukmes [87].

6 lentelė. Drėgmės sensorių palyginimas. Adaptuota pagal [87].

	Medžiaga	Tipas	Atsakas (s)	Atsistatymas (s)
[87]	Grafenas CVD	Varžinis	0.6	0.4
[132]	GO	Pjezo	19	10
[133]	GO	Talpinis	10.5	41
[134]	GO	Varžinis	0.03	0.03
[135]	HOPG	Varžinis	180	180
[136]	MWCNT	Varžinis	470	500
[137]	SnO <sub>2</sub>	Varžinis	120-170	20-60
[138]	PANI	PAB	1	2
[139]	PVA ir PVP	PAB	1.5	2.5
HHH-4000	Polimerinis	Talpinis	6	20

Detalesnei sluoksnio sąveikos su vandeniu analizei, buvo suformuotas drėgmės kitimo modelis, kai lašiukas palaipsniui artėja prie sluoksnio paviršiaus, bet ant jo nepadedamas. Pagrindinė modelio idėja yra ta, jog arti lašelio paviršiaus, dėl garavimo, susiformuoja vandens garų debesėlis. Dujų koncentracija šiame debesėlyje tolstant nuo lašelio paviršiaus mažėja [140]. Išsprendus lygtis ir gavus matematinį modelio aprašymą, buvo suskaičiuotas šiam modeliui atitinkantis drėgmės kitimas tolstant nuo lašelio paviršiaus,

kuris pateiktas 54 paveiksle. Skaičiavimai paremti prielaidomis, jog ties lašelio riba su oru vandens santykinė drėgmė  $RH_S$  lygi 100%, o santykinė drėgmė toli nuo lašelio lygi kambario drėgmei  $RH_{toli} = RH_{aplinkos}$ . Tariama, jog lašelio tūris nekinta. Santykinės drėgmės pasiskirstymas aplink lašelį gali būti aprašomas tokia formule:

$$RH(d) = RH_{aplinkos} + (RH_S - RH_{aplinkos}) \cdot \frac{L}{2(r^2 + d^2)^{1/2}} \quad (13)$$

$d$  – atstumas nuo lašelio paviršiaus,  $L$  – lašelio diametras,  $r$  – atstumas nuo lašelio centro horizontale ašimi, padalinantis lašelį pusiau.

$H_{S-G}$  atstumas, kuriuo lašelis yra nuleidžiamas žemyn eksperimento metu, pradedant nuo didžiausio atstumo  $H_0$ . Atstumą iki bandinio galima pakeisti formule:

$$d = H_0 - H_{S-G}(t) \quad (14)$$

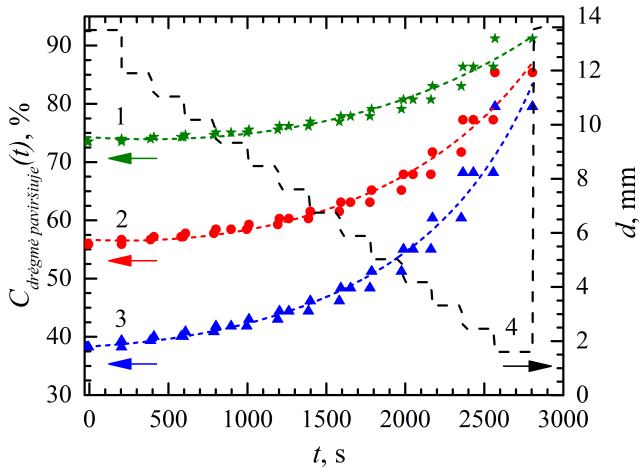
Tada santykinę drėgmę ties bandinio paviršiumi galima išreikšti taip:

$$RH_{paviršiaus}(t) = RH(d) = RH(H_0 - H_{S-G}) \quad (15)$$

Kadangi atstumas iki bandinio keičiamas laikui bėgant, lašelio nueitą atstumą iki bandinio galima išreikšti taip:

$$H_{S-G}(t) = a \cdot t \quad (16)$$

$a$  – yra artėjimo prie bandinio greitis.



54 pav. Teoriniai drėgmės pokyčio skaičiavimai (1 – 70%, 2 – 50%, 3 – 30%) [P1].

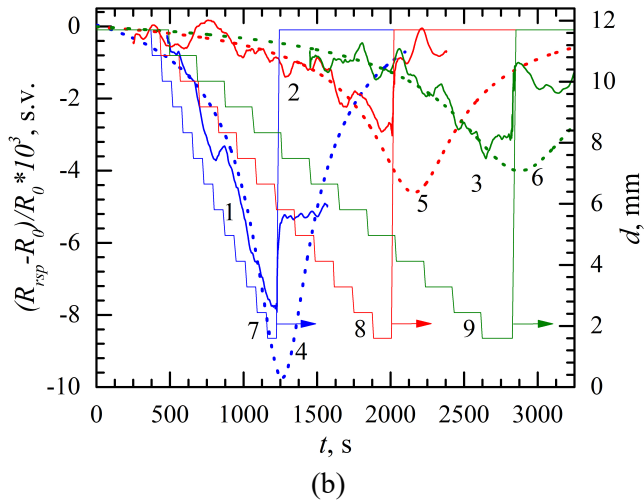
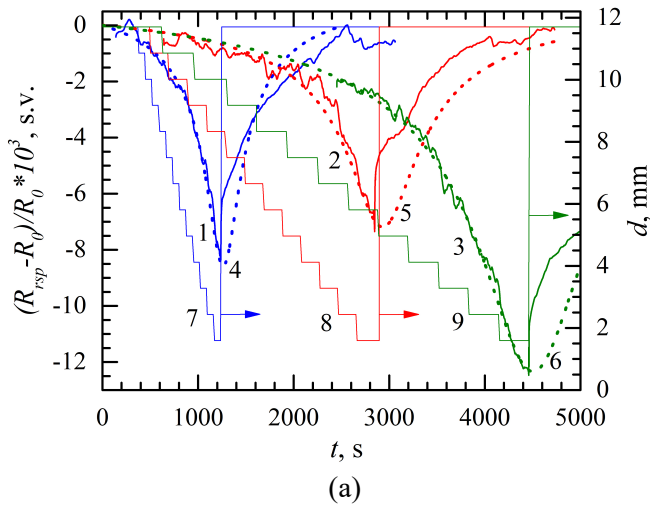
Šie drėgmės kitimo modelio skaičiavimai pateikti 54 paveiksle. Grafike pavaizduotas santykinės drėgmės kitimas paviršiuje, kai lašelis artinamas 4.2  $\mu\text{m/s}$  greičiu. Artėjimo prie paviršiaus greitis grafike pavaizduotas aukščio kitimo kreive (juoda punktyrinė linija), simuliuojant lašiuo artėjimą ~

0,8 mm žingsneliais su užlaikymu tarp žingsnelių (kaip tai buvo daroma realiame eksperimente 55 pav. (a ir b)). Rezultatai atidėti skirtingoms santykinėms aplinkos drėgmėms: 30 %, 50 % ir 70 %. Iš rezultatų 54 paveiksle matyti, jog lašeliui artėjant prie bandinio paviršiaus santykinė drėgmė bandinio paviršiuje didėja, ryškiausias santykinės drėgmės pokytis gaunamas esant mažiausiai aplinkos drėgmei. Dėl lašo artėjimo prie bandinio paviršiaus, keičiasi su nanokristaliniu grafenu sąveikaujančių vandens garų koncentracija ore. Įvedus tiesinį koeficientą tarp santykinės drėgmės kitimo ir varžos pokyčio (formulės 17 ir 18) skaičiavimai pritaikyti sluoksnio atsakui į lašiuko artėjimą. Suskaičiuotos kitimo vertės buvo sulyginotos su eksperimentiniais rezultatais.

$$R_{resp} = R_0 - \frac{R_{L-resp}}{\sqrt{r_0^2 + (H_0 - a * t)^2}} \quad (17)$$

$$R_{L-resp} \equiv \eta \cdot (RH_S - RH_{air}) \cdot L \quad (18)$$

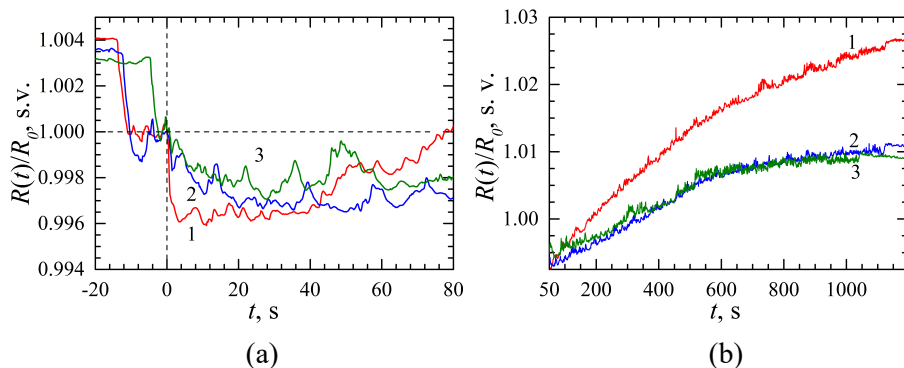
Bandinio santykinės varžos priklausomybės nuo atstumo iki lašiuko eksperimentiniai rezultatai pateikti 55 pav. (a ir b). 55 (a) grafike pateikti rezultatai, kai santykinė aplinkos drėgmė buvo 32 %, o (b) grafike - 52 %. Eksperimente buvo naudoti trys skirtingo greičio priartėjimai prie bandinio paviršiaus. Pirmieji du priartėjimai vienodi abiem grafikam, t.y. laukimo tarpas po priartėjimo žingsnio yra 1 ir 2 min., o trečiasis priartėjimas: (c) – 5 min., o (d) grafikas 3 min.. Iš rezultatų matyti, jog atsakas į drėgmę yra didesnis, kai aplinkos drėgmė mažesnė. Šis efektas ryškesnis, kai priartėjimas prie bandinio yra ilgas, laukimo laikas po priartėjimo žingsnelio ilgesnis negu 2 min. (2, 3 kreivė eksperimente). Greito priartėjimo eksperimentuose atsakas nepriklausė nuo aplinkos drėgmės. Kai aplinkos santykinė drėgmė buvo 32 %, varžos pokytis didėjo ilginant priartėjimo laiką, esant 52 % drėgmei pastebėtas priešingas efektas, ilginant lašelio nuleidimo laiką, atsakas silpnėjo. Taip pat reiktų paminėti, jog esant 52 % santykinei drėgmei matavimams, kai priartėjimo žingsnis buvo ilgesnis negu 3 min, priklausomybių nebepavyko išmatuoti. Pagal šiuo eksperimentus ir pateiktą drėgmės kitimo modelį galime teigti, jog sluoksnio elektrinės savybės priklauso nuo aplinkos drėgmės. Greitas nanokristalinio grafeno sluoksnio varžos pasikeitimas, kai vandens lašelis artinamas prie arba pašalinamas nuo šio sluoksnio paviršiaus, gali būti paaiškintas sluoksnio legiravimo pokyčiais, susijusiais su jo paviršiaus sąveika su vandens garais. Mokslinėje literatūroje yra parodyta, jog vanduo sąveikaudamas su grafenu sukelia p-tipo legiravimą [141][142]. Grafeno sluoksnyje Fermi lygmuo nusileidžia prie žemesnių energijos verčių, todėl padidėja laisvų būsėnų kiekis ir padidėja sluoksnio laidumas.



55 pav. Lašelio eksperimentai, kai lašelis neturi tiesioginio kontakto su bandiniu ir yra artinimas prie bandinio paviršiaus. a) santykinė oro drėgmė 32%, b) 52% (Ištisinė linija eksperimentas, punktyrinė linija skaičiavimai) [P1].

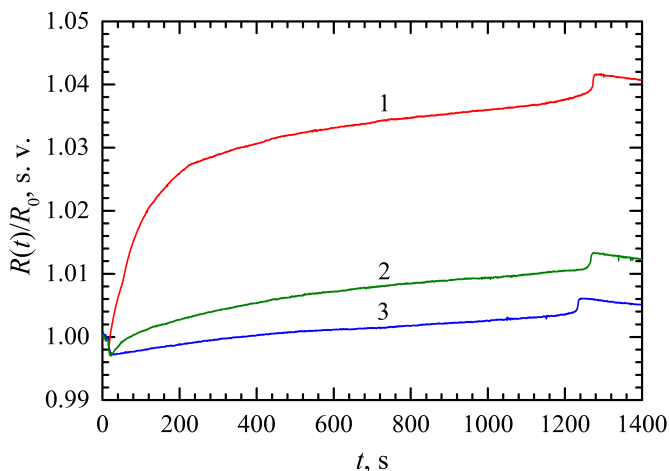
Siekiant palyginti vandens garų ir vandens lašo sukeltus varžos pokyčius užaugintame sluoksnyje, buvo atliktas eksperimentas, kuriame vandens lašas buvo suformuotas ant bandinio paviršiaus ir paliktas iki jo išdžiūvimo momento. Viso eksperimento metu buvo fiksuojami sluoksnio varžos pokyčiai. 56 paveiksle pateikti džiūstančio lašelio dinamikos ant nanokristalinio grafeno paviršiaus rezultatai. Pirmame etape 56 pav. (a) (abscisių ašyje neigiamas atskaitos laikas) lašelis yra suformuojamas virš užauginto sluoksnio paviršiaus (apie 1.6 mm nuo sluoksnio) ir kaba laisvai virš jo keletą sekundžių, prieš lašelį nuleidžiant ant sluoksnio. Laiko atskaita nustatyta nuo momento, kai lašelis paliečia bandinio paviršių. Lašo

išdžiūvimo momentas, pateiktas 56 pav. (b). Eksperimente buvo suformuoti trys lašiukai vienas po kito su tam tikru laiko tarpu, po pirmojo lašiuko išdžiūvimo praėjus tam tikram laiko tarpui buvo suformuotas antras lašiukas, tai pat buvo padaryta su trečiu lašiuku.



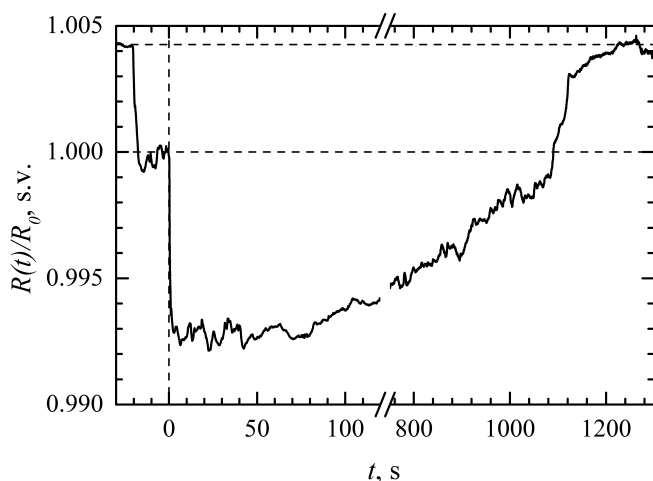
56 pav. Varžos pokytis lašui džiūstant ant bandinio paviršiaus. (a) lašiuko padėjimo momentas, (b) džiūvimas [P1].

Varžos sumažėjimas dėl lašo suformavimo virš sluoksnio yra beveik lygus sumažėjimui, kai lašas padedamas ant sluoksnio. Pagal tai galima manyti, jog abiejų šių varžos pokyčių mechanizmas yra vienodas, sluoksnio legiravimo pasikeitimas, kuris buvo aptartas praėjoje pastraipoje. Išdžiūvimo momentas nesukelia tokio didelio varžos pokyčio, kaip kad lašo suformavimas, tačiau jis yra matomas 56 pav. Išdžiūvimo momentai šiek tiek kinta tarp bandymų, tačiau nesutapimas yra labai nedidelis ir gali būti atsiradęs dėl lašo dydžio pokyčių ar aplinkos sąlygų. Antrame, lašelio džiūvimo etape 56 pav. matyti, jog ilgesnė lašo sąveika su užauginto sluoksnio paviršiumi (daugiau nei 50 - 70 s.), sukelia sluoksnio varžos padidėjimą, viršijantį pradinę vertę. Ši varžos padidėjimą lašeliui džiūstant galima būtų paaiškinti vandens įsiskverbimu į sluoksnį. Iš ant paviršiaus padėto vandens lašelio, vandens dalelės skverbiasi į sluoksnio vidų. Tarp grafeno nanokristalų įsiskverbęs vanduo atskiria pavienius nanokristalus ir mažinę perkoliacinę laidumą. Šiai įdėjai patvirtinti buvo atliktas identiškas eksperimentas su sluoksniu pasižymintiu mažesniais nanokristalų matmenimis 58 pav. pateikti varžos pokyčio lašeliui džiūstant ant sluoksnio, užauginto 650°C temperatūroje per 3 val., rezultatai. Matyti, jog varžos padidėjimas lašeliui džiūstant ant šio sluoksnio yra didesnis, negu ant sluoksnio su didesniais nanokristalais. Sluoksnio, užauginto 550°C temperatūroje per 4.5 val., džiūstant varža padidėja 2.7 %, o užauginto 650°C temperatūroje per 3val. – 4.2 %. Esant mažesniems kristalitams vanduo įskverbęs į sluoksnį gali sudaryti daugiau trūkių, atskirdamas kristalitus vieną nuo kito, taip sumažindamas perkoliaciją.



58 pav. Varžos pokytis lašeliui džiūstant ant nanokristalinio grafeno užauginto 650°C temperatūroje 3 val. [P1].

Siekiant pašalinti į sluoksnį įsiskverbusį vandenį, bandinys, naudotas eksperimentuose 56 pav. (a) ir (b), buvo išdžiovintas vakuume vieną valandą. Po bandinio džiūvinimo pakartotas lašelio džiūvimo eksperimentas, kurio rezultatai pateikti 57 paveiksle. Lyginant su rezultatai 56 pav. (a) antra ir trečia kreivėmis (antru ir trečiu lašiu), varžos pokytis dėl lašiu suformavimo ir padėjimo ant sluoksnio paviršiaus atsistatė. Lyginant su pirmu lašiu 56 pav. (a), po išdžiovinimo varžos pokytis yra beveik dvigubai didesnis (0,996 ir 0,993 atitinkamai). Varžos didėjimas lašiu ilgiau sąveikaujant su sluoksniu taip pat pastebėtas, tačiau po išdžiovinimo vakuume, varžos vertė nebeviršija pradinės varžos vertės.

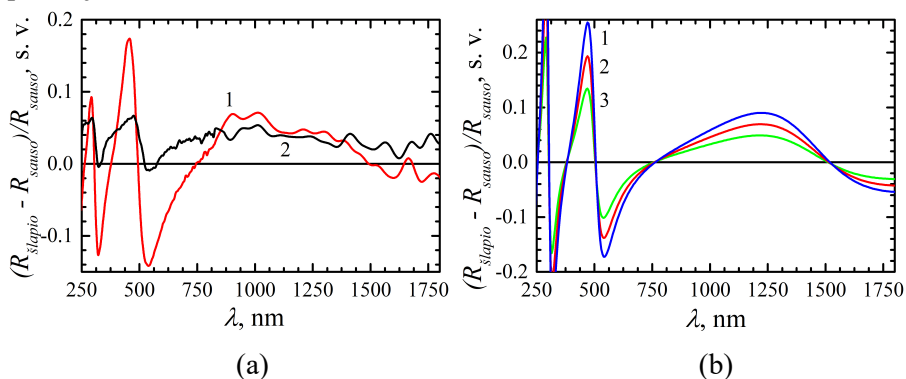


57 pav. Varžos pokytis lašeliui džiūstant ant nanokristalinio grafeno užauginto 550°C temperatūroje 4.5 val. po išdžiovinimo vakuume [P1].



Paviršinio molekulinio vandens įtakai įvertinti buvo atlikti optiniai atspindžio matavimai. Matavimai buvo atlikti ant nanokristalinio grafeno sluoksnio užauginto 550°C temperatūroje per 4.5 val. Palyginimui atlikti matavimai ant Si/SiO<sub>2</sub> padėklo. Rezultatai pateikti 59 (a) paveiksle. Grafike pateikti skirtuminiai atspindžio spektrai prieš ir po bandinio sudrėkinimo. Siekiant pamatyti plono vandens sluoksnio pasišalinimą nuo paviršiaus, matavimai atlikti tiek iškart po sluoksnio sąveikos su vandeniu, tiek praėjus valandai, tačiau skirtumas nebuvo pastebėtas.

Iš atspindžio matavimų ant Si/SiO<sub>2</sub> padėklo kartu su interferencijos skaičiavimais, kurie pateikti 59 pav. (b), buvo įvertintas paviršinio molekulinio vandens storis. Vandens lūžio rodiklis buvo paimtas iš optinių konstantų duomenų bazės,  $n = 1.33$  [143]. Grafike 59 pav. (b) pateiktos priklausomybės trims vandens sluoksniams 5 nm, 7 nm ir 9 nm storio. Remiantis šiais skaičiavimais ir atspindžio matavimais galima manyti, jog po Si/SiO<sub>2</sub> paviršiaus sudrėkinimo, ant paviršiaus lieka apie 7 nm storio vandens sluoksnis. Šie rezultatai galėtų paaiškinti, kodėl varža neatsistato į pradinę vertę po sluoksnio atsako į vandens lašelį. Nanokristalinio grafeno sluoksnių spektrų pokyčiai nėra aiškūs. Užauginto sluoksnio atspindys po sudrėkinimo padidėjo iki 5 %.



59 pav. a) Optiniai matavimai: 1 – Si/SiO<sub>2</sub>, 2 – nanokristalinio grafeno užauginto 550°C temperatūroje per 4.5 val. b) Optinių matavimų teoriniai skaičiavimai Si/SiO<sub>2</sub> su vandens sluoksniu: 1 – 9 nm, 2 – 7 nm, 3 – 5 nm,  $n_{H_2O} = 1.33$  [P1].

#### 6.4 Skyriaus apibendrinimas ir išvados

1. Vandens lašo džiūvimo charakteristikos (pradinis drėkinimo kampas, pastovaus spindulio trukmė) yra lengvai išmatuojamos ir tinkamos nanokristalinio grafeno sluoksnių charakterizavimui. Tyrimo rezultatai parodo, jog pasitelkiant šias charakteristikas galima lyginti užaugintus sluoksnius tarpusavyje ir su grafeno monosluoksniu.

2. Išanalizavus pastovaus spindulio džiūvimo trukmę ir laisvosios Gibso energijos pokytį, parodyta, jog nanokristalinio grafeno sluoksniai užauginti temperatūrų intervale tarp 500°C ir 550°C pasižymi artimomis grafeno monosluoksniui vertėmis.

3. Nanokristalinio grafeno sluoksniai, užauginti aukštesnėse temperatūrose negu 550°C, pasižymi mažesnėmis pastovaus spindulio džiūvimo trukmėmis ir laisvosios Gibso energijos pokyčio vertėmis lyginant su grafeno monosluoksniu vertėmis.

4. Nanokristalinio grafeno drėkinimo kampas priklauso nuo auginimo temperatūros ir trukmės ir kinta nuo padėklui iki grafeno monosluoksniui būdingų verčių priklausomai nuo auginimo sąlygų.

5. Nanokristalinio grafeno sluoksniai užauginti plazma inicijuotu cheminio garų nusodinimo būdu yra tinkami drėgmės ir sąveikos su vandeniu detektorių formavimui.

6. Sluoksniu sąveika su vandeniu lemia elektrinės varžos pakitimus sluoksnyje, kurie atsiranda dėl p tipo legiravimo, kai sąveikos laikas yra trumpas, arba perkoliacinio laidumo pakitimų, esant ilgiems sąveikos laikams.

7. Detektoriaus modelis geba fiksuoti drėgmės šaltinį iki 10 mm atstumu. Teoriniai skaičiavimai parodė, jog ši detekcija vyksta dėl lokalaus santykinės drėgmės padidėjimo.

8. Optinio atspindžio matavimai kartu su skaičiavimais parodė, jog po paviršiaus sudrėkinimo lieka apie 7 nm storio vandens sluoksnis. Šis sluoksnis paaiškina, kodėl sluoksniu varža neatsistato į pradinę vertę, po vandens detekcijos.

Remiantis šiomis išvadomis suformuluotas ketvirtasis ir penktasis doktorantūros mokslinio tiriamojo darbo ginamieji teiginiai:

4. Nanokristalinio grafeno sluoksniu homogeniškumą, padėklo padengimo vientisumą ir padėklo įtaką grafeno charakteringiesiems parametrams galima kiekybiškai įvertinti, naudojant paprastą ir greitą testavimo metodą, paremtą vandens lašo drėkinimo kampo ir lašo džiūvimo ant grafeno paviršiaus charakteringųjų trukmių matavimais.

5. Ištisinį nanokristalinio grafeno sluoksniu galima panaudoti vandens ir kito kambario temperatūroje garuojančio skysčio lašelio detektavimui pagal sluoksniu elektrinės varžos pokytį, kai lašelis yra padėtas ant užauginto sluoksniu arba kai lašelis yra nutolęs nuo grafeno paviršiaus ne toliau už skysčio garų pasklidimo nuotolį.

## 7 PAGRINDINIAI REZULTATAI IR IŠVADOS

1. Ištirti originaliu metodu užauginti anglies sluoksniai, kurių Ramano spektrai įrodė nanokristalinio grafeno sluoksnio prigimtį. Sluoksniai Ramano spektruose identifikuojami grafenui būdingomis smailėmis: D, G ir 2D.

2. Sluoksnius auginant 500°C – 550°C temperatūrose augimo dinamikoje pastebėtas klasterių formavimosi etapas, kurio nėra sluoksnius auginant aukštesnėje temperatūroje.

3. Iš Ramano parametrų  $I_{2D}/I_G$  ir  $I_D/I_G$  priklausomybės nuo auginimo temperatūros pastebėta, jog kreivės turi maksimumus ties 550°C ir 600°C atitinkamai, kas rodytų auginimo mechanizmo pasikeitimą šioje temperatūroje.

4. Didžiausių matmenų kristalitai, kurių vidutinis dydis apie 50 nm, gaunami sluoksnius auginant 500°C – 550°C temperatūrų intervale. Aukštesnėje ir žemesnėje auginimo temperatūrose užauginto sluoksnio kristalitų matmenys mažėja.

5. Remiantis kirstalitų dydžio priklausomybe nuo auginimo temperatūros, manoma, jog sluoksnių formavimąsi gali lemti paviršinė atomų migracija. Padidinus augimo temperatūrą kristalų matmenys sumažėja dėl išaugusio nukleacijos tankio.

6. Aktyvacijos energija suskaičiuota iš sluoksnių augimo greičio priklausomybės nuo atvirkštinės temperatūros yra lygi  $E_a = 0.31$  eV. Panašios vertės gautos naudojant ir Ramano, ir AFM matavimų rezultatus.

7. Keičiant sluoksnių technologinius auginimo parametrus, temperatūrą ir auginimo trukmę, galima keisti struktūros: nanokristalinis grafenas/SiO<sub>2</sub>/Si atspindžio vertes ties 300 ir 500 nm bangos ilgiu.

8. Didinant auginimo temperatūrą ir auginimo trukmę ne tik didėja ant padėklo nusėdęs medžiagos kiekis. Lūžio rodiklio priklausomybės nuo auginimo temperatūros ir trukmės skirtumai rodo, jog keičiant auginimo temperatūrą keičiasi ir pati sluoksnio struktūra.

9. Lūžio rodiklio priklausomybė nuo augimo temperatūros, parodė, jog nanokristalinio grafeno sluoksniai užauginti intervale tarp 450 - 500°C turi panašų lūžio rodiklį kaip ir grafeno monosluoksnis. Sluoksnius auginant aukštesnėse temperatūrose lūžio rodiklis artėja prie dvisluoksnio grafeno.

10. Keičiant nanokristalinio grafeno sluoksnių auginimo temperatūrą, galima keisti lūžio rodiklį tarp 1.7 – 2.7.

11. Vandens lašo džiūvimo charakteristikos (pradinis drėkinimo kampas, pastovaus spindulio trukmė) yra lengvai išmatuojamos ir tinkamos nanokristalinio grafeno sluoksnių charakterizavimui. Tyrimo rezultatai

parodo, jog pasitelkiant šias charakteristikas galima lyginti užaugintus sluoksnius tarpusavyje ir su grafeno monosluoksniu.

12. Išanalizavus pastovaus spindulio džiūvimo trukmę ir laisvosios Gibso energijos pokytį, parodyta, jog nanokristalinio grafeno sluoksniai užauginti temperatūrų intervale tarp 500°C ir 550°C pasižymi artimomis grafeno monosluoksniui vertėmis.

13. Nanokristalinio grafeno sluoksniai, užauginti aukštesnėse temperatūrose negu 550°C, pasižymi mažesnėmis pastovaus spindulio džiūvimo trukmėmis ir laisvosios Gibso energijos pokyčio vertėmis lyginant su grafeno monosluoksniu vertėmis.

14. Nanokristalinio grafeno drėkinimo kampas priklauso nuo auginimo temperatūros ir trukmės ir kinta nuo padėklui iki grafeno monosluoksniui būdingų verčių priklausomai nuo auginimo sąlygų.

15. Nanokristalinio grafeno sluoksniai užauginti plazma inicijuotu cheminio garų nusodinimo būdu yra tinkami drėgmės ir sąveikos su vandeniu detektorių formavimui.

16. Sluoksniu sąveika su vandeniu lemia elektrinės varžos pakitimus sluoksnyje, kurie atsiranda dėl p tipo legiravimo, kai sąveikos laikas yra trumpas, arba perkoliacinio laidumo pakitimų, esant ilgiems sąveikos laikams.

17. Detektoriaus modelis geba fiksuoti drėgmės šaltinį iki 10 mm atstumu. Teoriniai skaičiavimai parodė, jog ši detekcija vyksta dėl lokalaus santykinės drėgmės padidėjimo.

18. Optinio atspindžio matavimai kartu su skaičiavimais parodė, jog po paviršiaus sudrėkinimo lieka apie 7 nm storio vandens sluoksnis. Šis sluoksnis paaiškina, kodėl sluoksniu varža neatsistato į pradinę vertę, po vandens detekcijos.

## 8 SUMMARY

### 8.1 INTRODUCTION

Two-dimensional (2D) materials have been the subject of intense research over the last two decades due to their very specific properties and applications. The discovery of graphene, for which K. Novoselov was awarded the Nobel Prize in 2010 [1], triggered this interest. Graphene was the first two-dimensional material to be discovered and continues to be popular due to its unique optical, electrical and mechanical properties. It is particularly interesting in the field of sensors due to its high surface-to-volume ratio and the sensitivity of its electronic state to absorbed molecules on its surface [2][3]. This is also reflected in scientific research demonstrating its applications in chemical [4], biological [5] and gas sensors such as NO<sub>2</sub> [7], NH<sub>3</sub> [8] and CO<sub>2</sub> [9]. This is a growing field, as the use of sensors in our daily life is increasing with new technologies. Wearable devices, cars and other items in our households are full of them. As the graphene layer is well suited for the formation of different types of sensors, it is an excellent material for the development of combined sensors on a single chip [10].

Graphene exfoliated from highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) is commonly used in scientific articles. This fabrication method has gained popularity due to its simplicity and the resulting high-quality, defect-free, single crystal layers that are suitable for fundamental research. However, this method has its drawbacks. The layers are micrometre size and randomly arranged on the substrate, making exfoliated graphene unattractive for practical applications. Methods that allow the growth of layers with a large surface area are needed to meet the requirements of practical applications. This has led to the development of technologies for the growth of large area graphene layers [11]. One of the most common is chemical vapour deposition (CVD) on metallic or metal-coated substrates. This graphene growth technology has been demonstrated using different types of metals such as: Ni [12][13], Fe [14], Au [15], Ru [16], Ir [17], Pt [18], Pd [19].

Copper, as a substrate for graphene growth, has the unique property that the growth process stops itself after the formation of the graphene monolayer, due to growth being activated by surface reaction. However, the growth method on copper substrate requires a transfer technology to integrate the layers, which has a number of drawbacks [20][21]. This technology also forms graphene at high temperatures above 1000°C, which is not suitable for direct integration. A number of approaches have been proposed in the literature to address these problems, using thin catalytic metal layers [22][23], specific

polymers [24], metal vapours [25] or laser ablation [27]. One of the methods is plasma-enhanced chemical vapour deposition, which is also investigated in this work. Plasma-enhanced chemical vapour deposition (PECVD) has been used for deposition of layers as early as 1962 in the electronics laboratory of the General Electric Company. The laboratory used DC plasma to grow thin films [28]. This method allows to reduce the growth temperature since plasma energy is used to split the growth precursor, which should help integration due to the lower requirements for the growth substrate.

All technological studies aim to grow graphene layers with the desired properties at the lowest possible cost. Therefore, the study of the physical properties of the grown layers and the search for characterisation parameters are an important part of applied physical research. This work analyses in detail some of the relationships between the parameters describing the properties of the layer and the technological conditions.

#### 8.1.1 Aim of the research

The aim of this work is to use plasma - enhanced chemical vapour deposition method to grow graphene - like layers at lowered growth temperatures without the use of catalytic substrates. Investigate the properties of the grown layers and compare them with graphene monolayer. Demonstrate the application of the grown layers for water droplet detection.

#### 8.1.2 Tasks for this work

1. To find parameters suitable for quantitatively identifying changes in the technological conditions that determine the physical characteristics of the graphene layer. To grow nanocrystalline graphene layers using a plasma-enhanced chemical vapour deposition technique. To investigate how the structure of these layers depends from the technological conditions such as growth temperature, distance from the plasma source, and growth time.

2. To study how changing the technological (growth) parameters changes the optical properties of the grown nanocrystalline graphene layers. Compare the optical properties of these layers with those of single layer graphene.

3. Use water droplet evaporation characteristics for the characterisation of the grown nanocrystalline graphene layers. Compare the measured characteristics with those of commercial graphene.

4. Develop a resistivity-based laboratory sensor model capable of detecting water droplets on and above a surface using nanocrystalline graphene layers grown by PECVD method.

### 8.1.3 Scientific novelty

In this thesis, nanocrystalline graphene layers were grown using a plasma-enhanced chemical vapour deposition method. The layers were grown at a lower temperature than in the standard process, directly on a dielectric substrate without the use of additional layers to act as catalysts.

The work demonstrates the possibility to distinguish growth effects between the influence of ionised gas particles accelerated by an electric field in a plasma and particles whose adsorption and desorption equilibrium with the substrate surface is determined solely by the thermal energy.

The study shows that by varying the growth parameters it is possible to modify the optical properties of the layers, getting characteristic closer to graphene monolayer, graphite or amorphous carbon.

It has been shown that by using water droplet wetting angle and evaporation parameters it is possible to characterise the grown layers and compare them with commercial monolayer graphene.

The applicability of a PECVD grown nanocrystal layer was demonstrated by formation of a detector model and showing the sensitivity of the layer to environmental effects using water droplet detection.

### 8.1.4 Statements to defend

1. The formation of graphene sheets on the insulating  $\text{SiO}_2$  surface is due to the surface migration of carbon atoms to the nearest condensation point using plasma-enhanced chemical vapour deposition, which generates a flow of ions, not accelerated by an electric field, from the methane gas to the surface at temperatures well below those required for methane dissociation in the range of  $450^\circ\text{C}$  to  $550^\circ\text{C}$ .

2. In nanocrystalline graphene layers of sufficient thickness to continuously cover the surface of an insulating  $\text{SiO}_2$  substrate, the maximum diameter of the crystallite (40 - 60 nm) is determined by a change in the dominant growth mechanism: the growth of the crystallite diameter, driven by the migration of the surface atoms, changes to thermal energy - activated defect formation and the associated decay of the crystallite when the growth temperature exceeds about  $550^\circ\text{C}$ .

3. The optical refractive index of a nanocrystalline graphene layer grown by PECVD method at the temperature of  $500^\circ\text{C}$  and consisting of crystallites with a diameter of 40 - 60 nm is practically identical to that of a graphene monolayer in the wavelength range of  $500 \pm 20$  nm. By varying the dimensions of the nanocrystalline layer crystals and the density of defects, the

refractive index values can be changed from the monolayer to graphite or amorphous carbon.

4. The homogeneity of the nanocrystalline graphene layer, the uniformity of the substrate coverage and the influence of the substrate on the characteristic parameters of the graphene can be quantitatively assessed using a simple and rapid test method based on measurements of the water contact angle and droplet drying characteristics on the graphene surface.

5. A continuous layer of nanocrystalline graphene can be used to detect a droplet of water and other liquids that evaporates at room temperature, based on the change in electrical resistance of the layer, either when the droplet is placed on the grown layer or when the droplet is placed at a distance from the surface of the graphene within the vapour diffusion range of the liquid.

## 8.2 EXPERIMENTAL

### 8.2.1 Sample preparation

Nanocrystalline graphene layers were grown on a p-type silicon wafer with a 250 nm silicon oxide layer (SIEGERT WAFER GmbH, Germany). The substrates were cleaned in an ultrasonic bath, 10 min in acetone, 10 min in isopropanol and 10 min in water (18.2 M $\Omega$  deionised water) and then dried with a nitrogen gas stream.

### 8.2.2 Equipment for layer deposition

The layers were grown using the PECVD method. An industrial PECVD furnace manufactured by SVCS company (SVCS Process Innovation s.r.o., Czech Republic) was used. The furnace is tubular type, i.e. the vacuum chamber consists of a quartz tube 1.5 m long and 0.2 m in diameter. Three heaters are installed on the outside of the tube to maintain the temperature both inside and outside the growth zone. The heaters are controlled by three thermocouples, which are positioned respectively in the heaters' zones and regulate them separately from each other, thus ensuring a stable temperature. The gases used in the process are argon with hydrogen and methane. Methane gas was used as a carbon precursor (5N purity) and argon with 5% hydrogen was used as carrier gas (5N). The plasma generator used in this work has a frequency of 400 kHz and operates in pulse mode, with a pulse duration of 4 ms on and 40 ms off.



### 8.2.3 Growth of the layers

For the growth of nanocrystalline graphene layers, the samples are placed in the furnace in three positions: 35 mm, 40 mm and 45 mm behind the plasma. The samples are placed behind the plasma in an attempt to reduce the argon ion bombardment of the sample surface. All the process parameters are listed in Table 7. The table divides the process into five steps: increase temperature of the chamber, preparation for the deposition step, deposition step, chamber cooling and purging. The temperature during each stage is shown in Figure 60. After the samples have been placed in the chamber, the chamber is evacuated to a pressure of 130 mTorr. After evacuation, the chamber is filled with an argon/hydrogen gas mixture (Ar/H<sub>2</sub> 95/5 %) to a pressure of 1,8 Torr. At this step the furnace temperature starts to rise, step A in Table 7. The growth temperature is reached in approximately 30 minutes (depending on the growth temperature chosen). After reaching the growth temperature, the surface of the samples are cleaned with argon/hydrogen plasma for 5 minutes at 250 W, step B in Table 7. After cleaning, the layer growth step is started, the pressure is reduced to 1 Torr, methane flow of 5 sccm is introduced into the chamber, the argon/hydrogen flow is increased to 900 sccm and the plasma is ignited at a power of 775 W, step C in Table 7. At the end of the growth step, 300 sccm of argon/hydrogen flow is left until the chamber has cooled down to 150°C, step D in Table 7. Once this temperature has been reached, the chamber is further cooled with a 3 l/min nitrogen flow for 8 minutes, step E in Table 7. At the end of the process, the samples are removed from the chamber.

Table 7 Nanocrystalline graphene growth parameters at different growth stages.

	A	B	C	D	E
T (°C)	50 – T <sub>growth</sub>	T <sub>growth</sub>	T <sub>growth</sub>	T <sub>growth</sub> – 150	150>
Ar(5%H <sub>2</sub> ) (sccm)	300	300	900	300	0
CH <sub>4</sub> (sccm)	0	0	5	0	0
N <sub>2</sub> (sccm)	0	0	0	0	3000
P (Torr)	1.8	1.8	1	1,8-750	750
Plasma (W)	off	250	775	off	off
T (min)		5	180		8

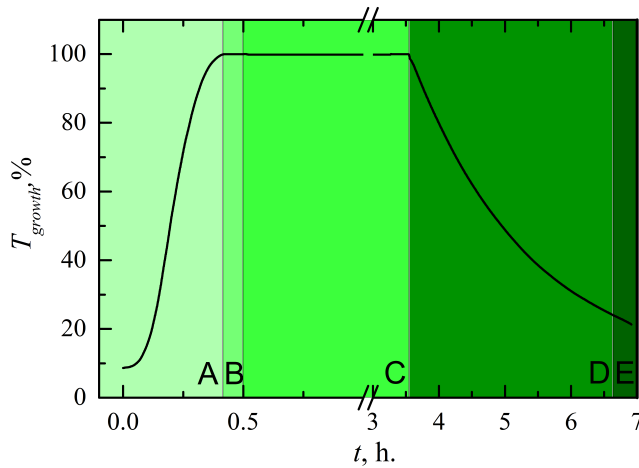


Fig. 60 Growth temperature curve for a growth time of 3 hours.

For the thesis, groups of samples were grown by varying the temperature and duration of the process. The process temperature was changed from 400°C to 650°C in 50°C steps. The study of growth duration was performed at two temperatures of 550°C and 650°C. 550°C - 2 hours; 3 hours; 4.5 hours. 650°C - 0.5 h, 1 h, 2 h, 3 h.

#### 8.2.4 Sensor formation

For laboratory sensor model formation two layer grown at 550°C and 650°C for 4.5 and 3 hours respectively where used. For this purpose, the contacts were deposited on the as-grown layer. The contacts consisted of a 15 nm thick titanium layer and a 100 nm thick gold layer, which were successively deposited through a mask by magnetron sputtering. The mask was chosen so that neighbouring contacts were not in contact with each other and the contacts were located at the edges of the sample, so that the droplets deposited in the centre did not touch the contact pairs. After contact formation, the samples were bonded with double-sided adhesive tape to a mounting plate. On which the contact leads were formed. The contacts of the sample were connected to the contacts on the prototype board by a 60 µm thick gold wire which was glued with silver paste. The layer between neighbouring contacts was mechanically removed.

### 8.3 STUDY OF THE PROPERTIES OF GRAPHENE GROWN BY THE PECVD METHOD

To avoid bombarding of the grown layers with ions accelerated by the plasma's electric field and to form layers only from the plasma generated radicals, the substrates were placed in the gas downstream from the plasma region and perpendicular to the electrodes. The strength of the electric field decreased about  $1/x^2$  outside the plasma electrodes [101]. For these reasons, the growth of the layers is expected not to be affected by accelerated ions. Another reason for this geometry is to change the flux of particles to the surface of the substrate. Varying the distance from the plasma changes the flux of plasma generated radicals to the substrate surface under identical growth conditions. In the thesis distance from the plasma source was changed from 3.5 to 4.5 cm. This work also analyses the effects of growth temperature and growth duration. For this purpose, a series of samples were grown with the growth temperature varied from 400°C to 650°C, and two series were grown by varying the growth time at 550°C and 650°C.

#### 8.3.1 Effect of growth temperature on physical properties of graphene layers

Changes in the morphology of the layers due to changes in growth temperature were studied by atomic force microscope (AFM). Statistical analysis, height distributions and Minkowski connectivity were calculated from the AFM topography images. The surface height distribution curves for the different growth temperatures are shown in Figure 61 (a). It can be seen

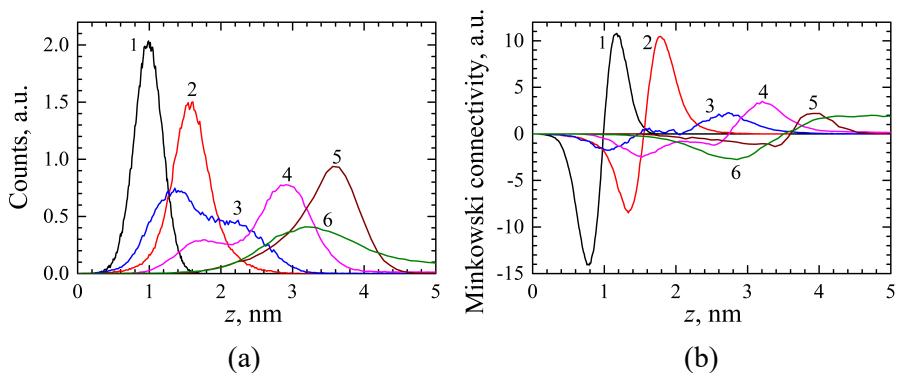


Fig. 61 Statistical analysis of AFM topography images of layers grown at different growth temperatures. a) Height distribution, b) Minkowski connectivity. Different curves indicate different growth temperatures: 1 - 400°C; 2 - 450°C; 3 - 500°C; 4 - 550°C; 5 - 600°C; 6 - 650°C [P2].

from this graph that the layers grown at 500 °C and 550 °C have different distributions. The layers grown at these temperatures show two peaks in the height distribution function. Two peaks in the height distribution curve indicate that the layer has two surfaces that are at different heights. For both layers, the difference between the first and the second peak is about 1 nm. Layers grown at other temperatures show only one peak. For the layers grown at the highest temperatures (600°C - 650°C), the height distributions are very wide, which can be explained by the high surface roughness.

Figure 61 (b) shows the Minkowski connectivities of these layers. At the lowest growth temperatures of 400°C and 450°C, the curves change symmetrically between negative and positive values. The negative values of the Minkowski connectivity show that below the selected threshold, the number of pits (valleys) is higher than the number for clusters. When the topography is dominated by islands (clusters) above the threshold, the Minkowski connectivity changes to positive values. Increasing the growth temperature to 500°C - 550°C results in a horizontal part along the x-axis in the graph. This horizontal part of the curve represents the edge of the cluster. The height of the edge is obtained from the length of the horizontal part of the Minkowski connectivity. The height is similar for both growth temperatures, about 0.7 nm. For the highest temperatures 600°C and 650°C Minkowski connectivities are broad.

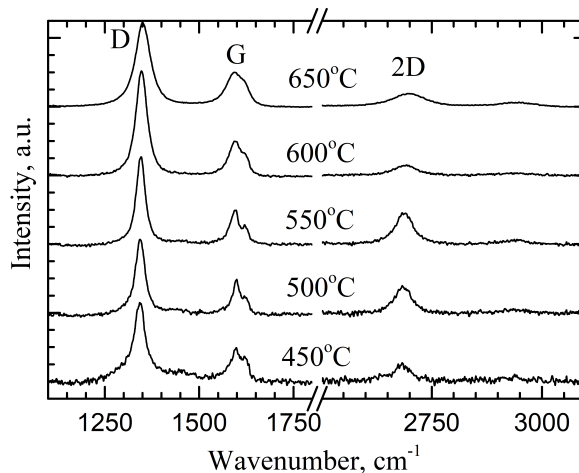


Fig. 62 Raman spectra of nanocrystalline graphene layers grown at different temperatures for the 3-hour growth time [P2].

The spectra in Figure 62 show typical graphene peaks: G  $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$  and 2D  $\sim 2692\text{ cm}^{-1}$ . The D line at  $\sim 1346\text{ cm}^{-1}$  is activated by defects in the graphene layer. The spectra are normalised to the intensity of the G peak. For a more detailed analysis of the defects, the ratios of  $I_D/I_G$  and  $I_{2D}/I_G$  intensities

versus growth temperature have been plotted in Figure 63. It can be seen that the  $I_D/I_G$  ratio is less dependent on growth temperature than  $I_{2D}/I_G$ , but both curves have maxima. The  $I_{2D}/I_G$  ratio reaches a maximum at 550°C growth temperature. The  $I_{2D}/I_G$  ratio depends on the quality of the layer structure, but this ratio also depends on other factors such as the number of layers or doping. The sudden decrease of the  $I_{2D}/I_G$  ratio by more than 2.5 as the growth temperature is increased could be explained by an increase in the layer thickness, but as the growth temperature is further increased the  $I_{2D}/I_G$  ratio starts to rise again. The  $I_D/I_G$  ratio has a maximum at 600 °C, this ratio depends on the defects in the layer (holes, crystal edges) and indicates an increase in defects. These results suggest a possible change in the growth mechanism at 550°C - 600 °C growth temperature.

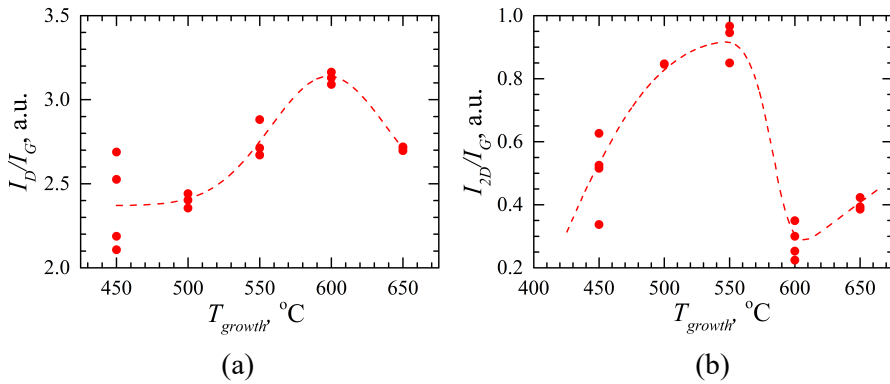


Fig. 63 Raman parameters as a function of growth temperature. a) Ratio of D and G peaks, b) Ratio of 2D and G peaks. [P2].

The size of the crystals forming the layer was calculated from the Raman spectra using the theory presented in [108]. Results are presented in Figure 64. The average crystallite size at a growth temperature of about 500°C is about ~50 nm, this result agrees with AFM topography measurements. For both lower and higher temperatures, the crystallite size decreases with the largest crystallites being obtained in the range 500°C - 550°C. This effect suggests that layer formation may be due to surface atom migration. At low temperatures the surface migration distance of the carbon atoms is small, and the atoms do not reach the edge of the crystal. As the temperature increases, the migration distance also increases, leading to an increase in the dimensions of the crystals. Above 550 °C the dimensions start to decrease. At higher growth temperatures, more particles are deposited on the substrate, resulting in a large number of nucleation points, which causes the deposited particles to bond together and form a layer at almost the same location as if they had been deposited without migration. This results in the formation of smaller crystals.

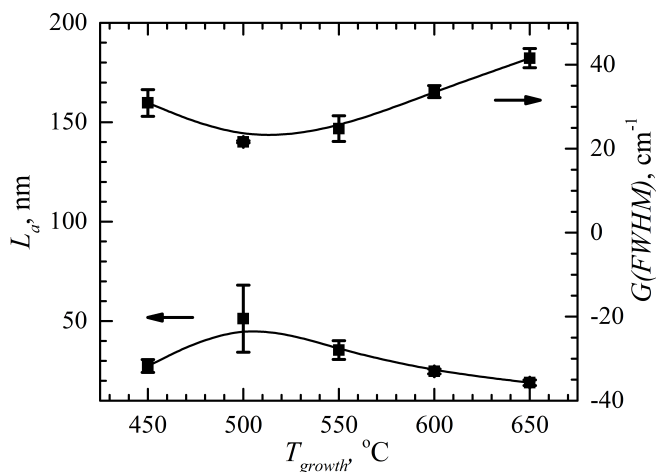


Fig. 64 Defect analysis from Raman measurements. The right axis is the dependence of the width of the G-peak at half-peak height on the growth temperature (FWHM). The left axis is the dependence of the crystallite size  $L_a$  calculated from Raman measurements on the growth temperature [P2].

### 8.3.2 Influence of growth duration on the formation of layers

The process of cluster formation (shown in the previous section), observed in the temperature range of 500°C - 550°C, was investigated through growth experiments over time. Since it was observed that layers form differently in this temperature range and the 600°C - 650°C temperature range, the growth results were compared between these two temperature ranges. For this purpose, series of samples were grown at 550°C for 2 hours, 3 hours, and 4.5 hours, and at 650°C for 0.5 hours, 1 hour, 2 hours, and 3 hours. Such growth times were chosen due to similar layer thicknesses (see Figure 67).

In order to evaluate the changes in the layer structures by varying the growth time, the surfaces of the samples were scanned using an atomic force microscope (AFM). According to the AFM results, the growth was divided into three stages: the formation of the basic interface layer, the formation of clusters and the formation of the smooth top layer. The basic interface layer forms after two hours of growth at 550°C. The second stage occurs after three hours and the final stage after 4.5 hours of growth.

Height distributions from AFM topography images are shown in Figure 65. In Figure 65 it can be seen that the height distribution of the basic interface layer and the smooth top layer have one maximum. Comparing these two layers, increasing the growth time shifts the value of the maximum to lower values. This indicates that the layer completely covers the substrate, and the height does not reflect the thickness of the layer. During the cluster formation

stage, two peaks are observed in the height distribution (as discussed in the previous section). By comparing these results, we can assume that the basic interface layer is completely covered when the third growth stage is reached. It can be identified in the second growth stage near the smaller peak, but by increasing the growth time it is completely covered by the top layer, whose formation can be seen at the larger peak in the height distribution of the second stage. Compare these results with those in Figure 66 for layers grown at 650°C at different growth times. It can be seen that increased growth temperature doesn't show the cluster formation stage. The height distribution function for all samples has only one maximum and the Minkowski function lacks a horizontal part in the curve which would represent a step in the layer surface. These changes suggest that the growth mechanisms are different for different growth temperatures. At 550°C the film forms in clusters, whereas at 650°C it forms from fine particles.

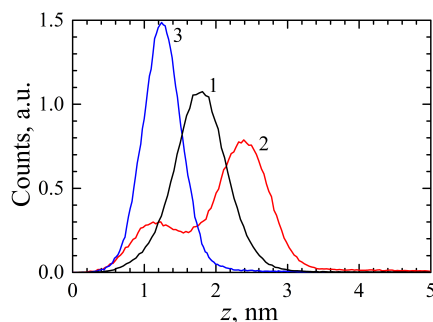


Fig. 65 Statistical analysis of AFM topography images, height distribution of layers grown at 550°C by changing the growth time. Different curves indicate different growth times: 1 - 2 h; 2 - 3 h; 3 - 4.5 h. [P2].

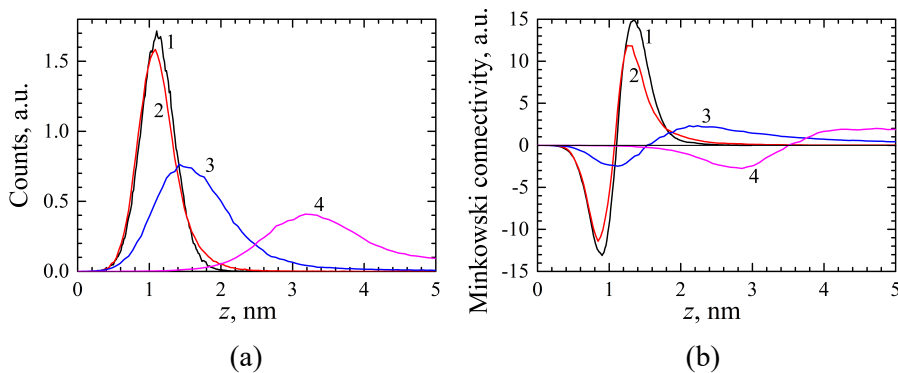


Fig. 66 Statistical analysis of AFM topography images of layers grown at 650°C by changing the growth time. a) Height distribution, b) Minkowski connectivity. Different curves indicate different growth times: 1 - 0.5 h; 2 - 1 h; 3 - 2 h; 4 - 3 h. [P2].

The dependence of the layer thickness on the growth time is shown in Figure 67. The graph shows curves for layers grown at 550°C and 650°C and at different distances from the edge of plasma zone. The distance from the plasma varies from 3.5 cm to 4.5 cm. These distances from the plasma are indicated by different symbols in the graph.

In this study, the thickness of extremely thin layers, for which AFM measurements are not accurate was recalculated from Raman measurements expressing the ratio of the intensities of the silicon and G peaks. As the thickness of the layer increases, the intensity of the silicon peak decreases proportionally and the intensity of the G peak increases, so their ratio can be considered proportional to the layer thickness  $\delta_{GR} \sim \ln(I_G/I_{Si})$  [121]. The ratio was calibrated with AFM measurements. The results show that the growth rate increases at higher growth temperatures. The thickness of the film grown for 3 hours at 650°C is almost identical to that grown for 4.5 hours at 550°C.

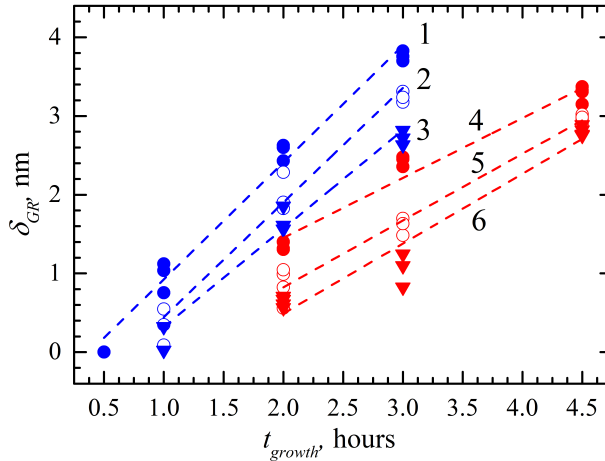


Fig. 67 Layers thickness as a function of growth time. Layers grown at 650°C - blue curves 1; 2; 3, layers grown at 550°C - red curves 4; 5; 6. Distance from plasma: 1; 4 - 3.5 cm, 2, 5 - 4.0 cm, 3, 6 - 4.5 cm [P2].

### 8.3.3 Influence of the distance from the plasma on the formation of the layer

From the results of the layers grown at different distances from the plasma edge (Figure 67). It can be seen that the layers grown closer to the plasma zone are thicker than those grown further away, and this tendency persists when the growth temperature and duration are varied. As the distance from the plasma increases, the concentration of plasma-generated radicals from which the layer grows decreases, thus reducing the growth rate of the layer. The approximated



linear curves in Figure 67 lack experimental data to accurately evaluate the difference in growth rates between different distances from the plasma edge.

For a more detailed analysis of the effects of different distances from the plasma, crystallite size analysis from Raman spectra was performed. The graph in Figure 68 shows the effects of growth temperature and distance from the plasma zone on crystallite size. The results show that in the range of 500°C to 550°C growth temperature, the crystallite size increases with increasing distance from the plasma, but the increase is within the error limits. Outside this range, the distance from the plasma does not have a significant effect on the crystallite dimensions. Increased distance from the plasma should result in a decrease particle flux to the substrate, which should lead to a decrease in nucleation sites and the rate of film growth [66], these two effects should lead to larger crystallite formation. This mechanism explains the results for the film grown at 500°C - 550°C by changing the distance from the plasma.

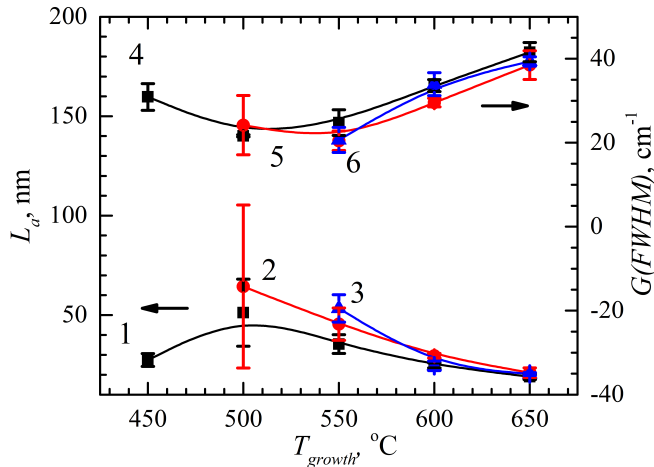


Fig 68 Defect analysis from Raman measurements. The right axis is the dependence of the width of the G-peak at half-peak height on the growth temperature (FWHM). The left axis is the dependence of the crystallite size  $L_a$  calculated from Raman measurements on the growth temperature. Different curves indicate different growth distances from the plasma: 1; 4 - 3.5 cm; 2; 5 - 4.0 cm; 3; 6 - 4.5 cm [P2].

### 8.3.4 Main results and conclusions

1. The studies used carbon layers grown by the original method, whose Raman spectra proved the nature of the nanocrystalline graphene layer. The layers are identified in the Raman spectra by graphene-specific peaks: D, G and 2D.

2. When the layers were grown at temperatures between 500°C and 550°C, a cluster formation phase was observed in the growth dynamics of the layers, which is absent when the layers are grown at higher temperatures.

3. The dependence of the Raman parameters  $I_D/I_G$  and  $I_{2D}/I_G$  on the growth temperature shows that the curves have maxima at 600°C and 550°C, indicating a change in the growth mechanism at these temperatures.

4. The crystallites with the largest dimensions are obtained when the layers are grown in the temperature range 500°C - 550°C with an average size of about 50 nm. Increasing or decreasing the growth temperature decreases the crystal size.

5. Based on the dependence of the size of the crystallite on the growth temperature, it is suggested that the formation of the layers may be due to surface atom migration. Increasing the growth temperature reduces the crystallite dimensions due to increased nucleation.

6. By plotting the dependence of layer growth rate on the inverse temperature, the activation energy  $E_a = 0.31$  eV was obtained. Similar values were obtained for both: the growth rate from Raman and AFM data.

Based on these findings, the first and second statements of defence were formulated:

1. The formation of graphene sheets on the insulating SiO<sub>2</sub> surface is due to the surface migration of carbon atoms to the nearest condensation point using plasma-activated chemical vapour deposition, which generates a flow of ions, not accelerated by an electric field, from the methane gas to the surface at temperatures well below those required for methane dissociation in the range of 450 °C to 550 °C.

2. In nanocrystalline graphene layers of sufficient thickness to continuously cover the surface of an insulating SiO<sub>2</sub> substrate, the maximum diameter of the crystals (40 - 60 nm) is determined by a change in the dominant growth mechanism: the growth of the crystal diameter, driven by the migration of the surface atoms, changes to thermal energy-activated defect formation and the associated decay of the crystals when the growth temperature exceeds about 550°C.

## 8.4 INVESTIGATION OF THE OPTICAL PROPERTIES OF THE GROWN LAYERS

Reflectance spectra were measured to characterise the properties of the grown nanocrystalline graphene layers. The aim of these measurements is to compare the measured properties with the values reported for graphene monolayers in the literature [124]. Figure 69 (a) shows the spectra for the layers grown at different temperatures for 3 hours. The spectra of the substrate, as well as the spectra of the samples, show interference minima at  $\sim 300$  nm and  $\sim 500$  nm. These spectral features are due to the interference caused by the substrate, as silicon with a 250 nm thick thermal silicon oxide layer was used for the substrate. The spectra of the grown layers in Figure 69 (a) reproduce the shape of the substrate spectrum, that is the interference minima at the same wavelengths (300 nm and 500 nm) are visible. The differences in the spectra of the samples are only visible for those interference minima. The reflection at the interference minima decreases with increasing growing temperature. At the 300 nm minimum, the reflectance decreases from 31 % to 12 % when the growth temperature is increased from 400°C to 650°C. Similar results are obtained by keeping the growth temperature fixed (650°C) and changing the duration. These results are shown in Figure 69 (b). The spectra are identical to those obtained by varying the growth temperature, the main changes are also seen at the interference minima, with the reflectance decreasing as the growth time increases. At a minimum of 300 nm, the reflectance decreases from 30% to 12% respectively. From the changes in the spectra (Figure 69 (a) and Figure 69 (b)) it can be assumed that these changes are due to a change in the thickness of the grown layer, as increasing growth time increases the thickness of the layer as well as growth temperature.

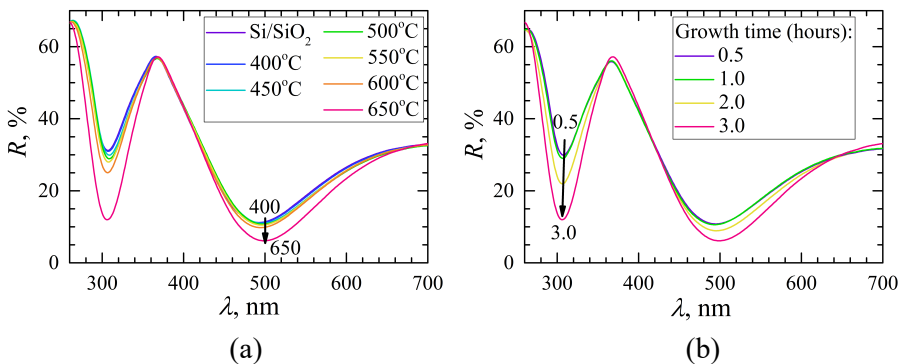


Fig. 69 Reflectance spectra of the grown layers: a) dependence on the growth temperature, b) dependence on the growth time [P3].

The influence of the layer thickness on the optical properties was analysed in more detail by modelling the reflectance spectra. The model was described as a layered structure: air/nanocrystalline graphene/silicon oxide/silicon. In order to ignore the wavelength dependence of the refractive index in the calculations, a single minimum at 500 nm was chosen. Within this minimum, the refractive index of both SiO<sub>2</sub> and carbon/graphene can be assumed to be constant. Also, the absorption of the layer was not taken into account in the calculations. For the calculations, the initial layer thickness was used from the AFM measurements. For calculations to match with the measured spectra the layer thickness was adjusted. For the thinnest layers, where the thickness is difficult to estimate, the refractive index of the amorphous carbon was used for the initial calculations. The results of the calculation are shown in Figure 70, which compares the calculated and experimentally measured curves. From these calculations, the refractive index at 500 nm was calculated and the results are shown in Figure 71. First and second curves are the dependence of the refractive index on the layer thickness, third curve is the dependence of the refractive index on the growth temperature. Different layer thicknesses are obtained either by varying the growth time or the growth temperature.

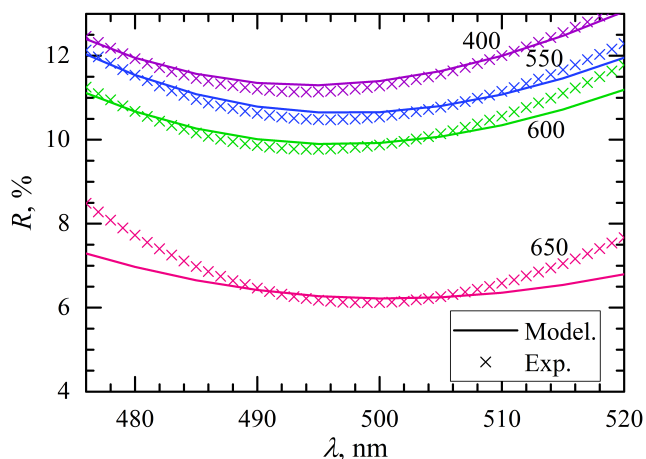


Fig. 70 Comparison of experimentally measured and calculated optical spectra at 500 nm [P3].

The refractive index decreases slightly from 2.0 to 1.75 as the layer thickness increases with increasing time of growth at a fixed temperature. The dependence of the refractive index on the growth temperature is completely different from that observed when changing the growth time. This dependence has a maximum between 450°C and 500°C when the refractive index is around 2.7. Increasing the growth temperature from 400°C to 500°C increases the refractive index from ~2.2 to ~2.7. At higher temperatures refractive index

decreases to 1.7. The increase in layer thickness with increasing growth temperature can be explained by an increase in growth rate, as discussed in chapter 8.3.2. However, these changes cannot explain the increase in the refractive index at 500°C. The change in thickness in this temperature range is very small between 0.3 nm and 0.7 nm. Also, the refractive index values at the lowest and highest growth temperatures are close to the values obtained by varying the growth time at a fixed temperature, where the refractive index is only weakly dependent on the growth time (layer thickness). Such changes in the refractive index could be explained by a change in the structure at different growth temperatures. Both the growth temperature and duration have an influence on the amount of particles deposited on the substrate, but these processes have different effects on the structure of the layer, as shown by the different values of the refractive index.

From the literature, the refractive index of a graphene monolayer is known to be around 2.69, almost identical to layers grown at 500°C for 3 hours. As the number of layers increases, the refractive index decreases (trilayer graphene: 2.27). Amorphous carbon also shows a lower refractive index of 1.77 [124][127][128]. Both of these effects may explain the lower refractive index values at the ends of the growth temperature curve. At higher growth temperatures thicker layers are grown, possibly of several sheets (graphene monolayer thickness of about 0.3 - 0.9 nm [129]), layers with higher defect densities and smaller crystals are more similar to amorphous carbon.

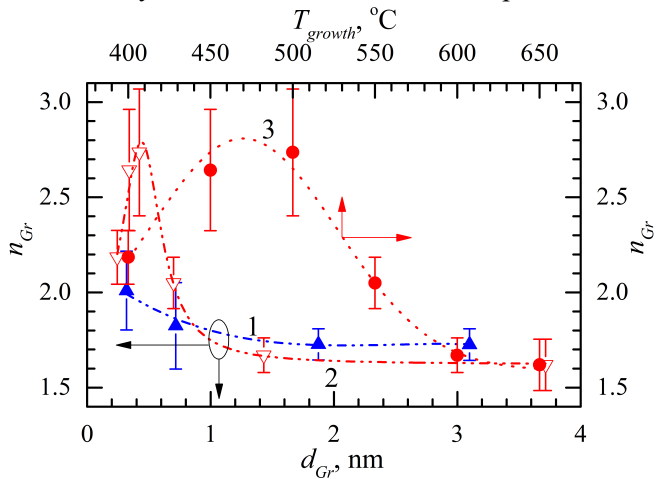


Fig. 71 Dependence of the refractive index on the growth parameters [P3].

#### 8.4.1 Main results and conclusions

1. By varying the technological growth parameters of the layers, the temperature and the growth time, it is possible to change the reflection values of the nanocrystalline graphene/SiO<sub>2</sub>/Si structure at 300 and 500 nm.

2. The influence of the growth temperature and the growth time have different effects on the structure of the layer, not only increasing the amount of material deposited on the substrate, but also changing the growth temperature changes the structure of the layer itself, as shown by the change in the refractive index.

3. The analysis of the refractive index versus the growth temperature shows that nanocrystalline graphene layers grown in the range of 450-500°C have a similar refractive index to that of graphene monolayers. The refractive index gets close to that of bilayer graphene when the layers are grown at higher temperatures.

4. By varying the growth temperature of nanocrystalline graphene layers, the refractive index can be varied between 1.7 and 2.0.

Based on these findings, the third statement of defence was formulated:

3. The optical refractive index of a nanocrystalline graphene layer grown by PECVD method at the temperature of 500°C and consisting of crystals with a diameter of 40 - 60 nm is practically identical to that of a graphene monolayer in the wavelength range of  $500 \pm 20$  nm. By varying the dimensions of the nanocrystalline layer crystals and the density of defects, the refractive index values can be changed from the monolayer to graphite or amorphous carbon.

## 8.5 RELATIONSHIP OF LAYER PROPERTIES TO SURFACE INTERACTION WITH WATER

### 8.5.1 Characterisation of properties by surface interaction with water

To characterise the layers grown in this work, the droplet evaporation dynamics were measured and compared with the dynamics of a clean substrate (Si/SiO<sub>2</sub>) and commercial graphene (manufacturer "graphenea", Spain) on a silicon substrate with thermal silicon oxide. Water droplets were placed on the surface of the grown layers and the change in contact angle was measured as

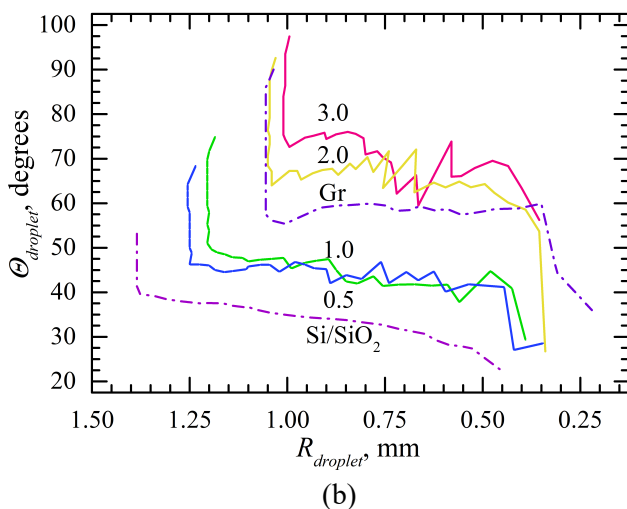
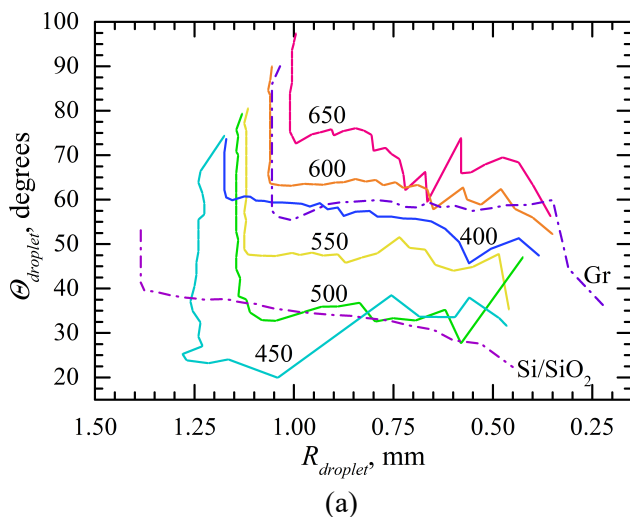


Fig. 72 Kinetics of droplet evaporation, dependence of the wetting angle on the droplet radius. a) For layers grown at 650°C by changing the growth time, b) for layers grown at different temperatures [P3].

the droplet evaporated over time. The drying behaviour consists of two phases, which are better visualised by the dependence of the contact angle on the droplet radius (as shown in the Figure 72). The graph shows two aspects of droplet drying: Constant Contact Radius (CCR) and Constant Contact Angle (CCA). The Constant Contact Radius is observed in the first part of the curves as a vertical part, while the Constant Contact Angle is observed in the second part as a horizontal trend.

From the dependencies on the growth time of the layers (at the growth temperature of 650°C) shown in Figure 72 (a), it can be seen that the initial contact angle depends on the growth time of the layer. Samples grown for 0.5 hours show the smallest initial contact angle, which is 68°. This value is higher than that of the clean Si/SiO<sub>2</sub> substrate, which has an initial contact angle of 52°. As the growth time increases, so does the initial contact angle. Comparing the contact angles with commercial graphene (commercial graphene - 90°), layers grown for more than two hours show similar contact angles, namely 93° and 98°.

Figure 72 (b) presents the drying dynamics for layers grown at different temperatures. Layers grown at the lowest growth temperatures of 400°C - 450°C show an initial contact angle of 75°. This value is the lowest compared to samples grown at higher growth temperatures. Samples grown at temperatures higher than 500°C show similar contact angle values as commercial graphene, namely 80°, 90°, and 98° respectively.

For better layer comparison with commercial graphene the change in Gibbs free energy between the water droplet and the surface was compared, as well as the evaporation times of the constant radius phase (referred to as the sticking time in the literature). The dependencies of these parameters on the growth time and temperature are shown in Figure 73. In the graphs, the change in Gibbs free energy is represented by the black curves, calculated according to the methodology described in chapter 3.7.2 and [114], and normalised to the liquid - gas surface tension, and the sticking time in the constant radius phase, represented by the magenta curves in the graphs.

From Figure 73 a), the dependencies on growth time at a growth temperature of 650°C show that increasing the growth duration from 0.5 hours to 1 hour resulted in an increase in the evaporation time in the constant radius phase and became equal to the values of commercial graphene. A further increase in the growth duration resulted in only slightly change in the value, a decrease of 7% after reaching a growth time of 3 hours. The change in Gibbs free energy with increasing growth time was characterised by a maximum at a growth time of 2 hours. However, this value was lower than that of commercial graphene. The results for layers grown at different growth



temperatures are shown in Figure 73 b). These results show that the layer grown at the lowest temperature (400°C) is close to the values of the substrate both in terms of evaporation time in the constant radius phase and the change in Gibbs free energy. Increasing the growth temperature leads to an increase in both of these parameters, reaching maximum values at a growth temperature of 450°C. As the growth temperature rises further, the parameters gradually decrease. Comparing evaporation times in the constant radius phase, and changes in Gibbs free energy of commercial graphene monolayer with grown layers, similar values are achieved when the layers are grown at temperatures between 500°C and 550°C. This is in addition to the previous results in chapter 8.3.1, where Raman measurements showed the highest crystallinity of the layers at these temperatures. It was also observed in chapter 8.3.1 that increasing the temperature changes the growth mechanism and the structure of the layers, which could lead to lower values of the change in Gibbs free energy at higher temperatures.

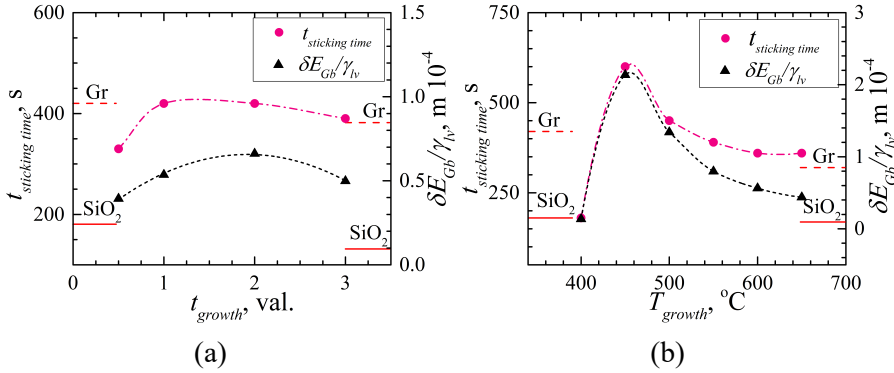


Fig. 73 Sticking times and change in Gibbs free energy [P3].

### 8.5.2 Detection of water droplets on the film surface

The surface properties of the layers were investigated using changes in electrical properties induced by the interaction between water and nanocrystalline graphene surfaces. For this purpose, eight pairs of contacts were formed on the sample, and the change in the resistivity was measured. For these measurements, the sample was grown at a temperature of 550°C for 4.5 hours. This growth temperature was chosen due to the properties discussed in chapters 8.3.1 and 8.5.1. That is, the larger crystals obtained according to Raman spectra and the values of evaporation time in the constant radius phase and change in Gibbs free energy are closest to commercial graphene monolayer. The growth duration was chosen based on the analysis in chapter

8.3.2, which shows that at this stage of growth, clusters formed during shorter growth times merge into a continuous layer.

The effect of surface interaction with water on the electrical properties was investigated by placing a series of stationary droplets on the surface of the sample. This experiment allows the identification of the droplet to be analysed both when the droplet is placed directly on the layer between the contacts and when further away from the contact pair. In Figure 74, the resistances of three channels are presented by placing droplets on the surface of the sample. Vertical lines indicate the position of individual droplets. The droplets were arranged from channel 1 to 8. (channel 1 is formed on the side of the sample with the higher resistance, further from the edge of the plasma zone). As the droplets are larger than the channels of the contacts, one droplet covers several channels. Droplet 4 overlaps with channel 5, droplet 5 is placed on channel 6, and droplet 6 is on channel 8. The resistance of channel 5 decreases when droplet 4 is placed, which partially overlaps with this channel. However, the resistance of this channel also decreases when droplet 3 is placed on the sample, which is nearby but does not overlap with this channel. Additionally, the graph shows a weak response (0.5% decrease in resistance) to droplet 2, which is quite far from the channel and does not overlap with it at all. The same effect can be seen in channel 6 when measuring the resistance change to droplets 3 and 4, although the response to droplet 3 is very weak (0.3% decrease in resistance). Considering the size of the sample, the distance between contact pairs 1 and 8 is about 12.5 mm, resulting in a detection radius of about 3 mm.

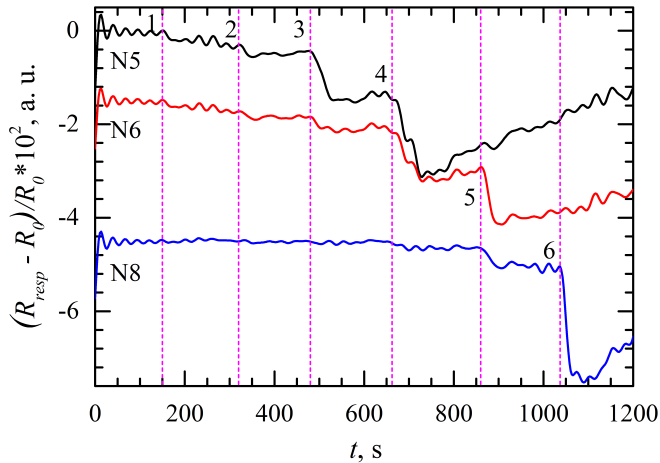


Fig. 74 Resistance changes when a series of droplets is placed. Droplets are placed from channel 5 to channel 8 [P1].

### 8.5.3 Detection of local changes in humidity

Having noticed that the droplet produces a change in resistance by being placed between the contact pair or a few millimetres away from the contact pairs, lead to investigation of the layers' response to a local change in humidity. In the experiment, the droplet was held above the surface of the sample and the response of the layer was measured by changing the distance to the sample. The results are shown in Figure 75. The droplet was held stationary above the sample for some time and then removed. The graph shows the responses at four distances from the sample: 1.6 mm, 5 mm, 8.3 mm, and 11.7 mm. The results show that the change in resistance is strongly dependent on the distance from the sample. The highest change is measured when the distance between the droplet and the sample is only 1.6 mm. Increasing the distance to 5 mm reduces the change in resistance by  $\sim 60\%$ . At the maximum distance tested (11.7 mm) the change in resistance is at noise level. When the droplet is removed, the resistance begins to increase, but does not return to the initial value within the duration of the experiment. From the experiment where the droplet was formed at a distance of 1.6 mm from the sample, the response and recovery times were evaluated for a decrease in signal by a factor of  $e$ . The resulting response time was 6.3 s and the recovery time was 14.5 s.

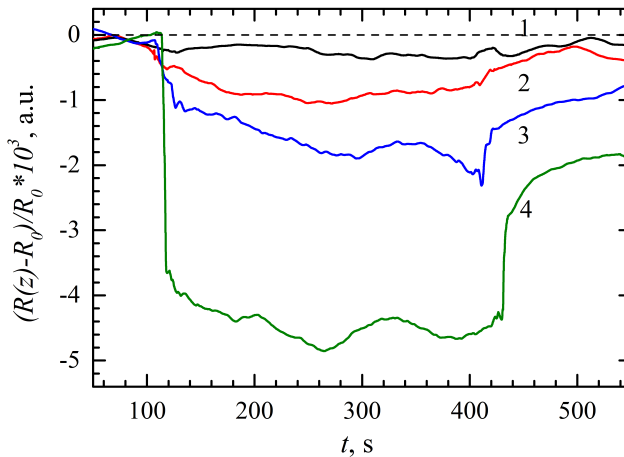


Fig. 75 Change in resistance as the droplet is held above the surface of the layer (distance from the droplet to the surface of the sample: 1 - 11.7 mm, 2 - 8.3 mm, 3 - 5 mm, 4 - 1.6 mm) [P1].

For a more detailed analysis of the layer's interaction with water, a model of the change in humidity as the droplet gradually approaches the surface of the layer but is not placed on it was developed. The main idea of the model is

that a water vapour cloud is formed close to the surface of the droplet due to evaporation. The concentration of the water vapour in this cloud decreases as the droplet moves away from the surface [140]. The results of the calculations are shown in Figure 76. The graph shows the change in humidity at the surface as the droplet approaches at a speed of  $4.2 \mu\text{m/s}$ . The approach speed is shown by the height change curve on the graph, simulating the droplet's approach in 0.8 mm steps with a delay between steps. The results are presented for different relative ambient humidities: 30%, 50%, and 70%. The results in Figure 54 show that as the droplet approaches the surface of the sample, the relative humidity close to the sample surface increases, with the most significant change occurring at the lowest ambient humidity. Based on the experiments and the calculated model, it can be concluded that the electrical properties of the layer depend on ambient humidity. The rapid change in the resistance of the nanocrystalline graphene layer as the water droplet approaches or moves away from its surface can be explained by increased doping by water vapour. Scientific literature has shown that water interacting with graphene induces p-type doping which increases conductivity of the layer [141][142].

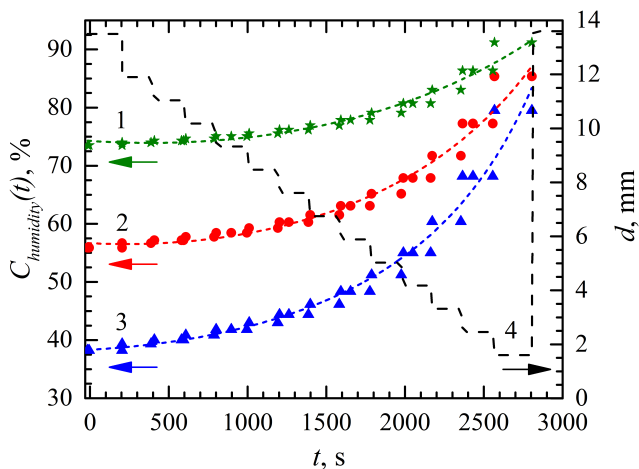


Fig. 76 Theoretical calculations of the change in humidity on the sample surface (1 - 70%, 2 - 50%, 3 - 30%) [P1].

To compare the resistance changes caused by water vapour and water droplets, an experiment was carried out in which a water droplet was formed on the surface of the sample and left until it dried out. Throughout the experiment, changes in the layer's resistance were measured. The results of the drying droplet dynamics on the surface of nanocrystalline graphene are presented in Figure 77. In the first stage of Figure 77 (a) (negative time on the horizontal axis), the droplet is formed above the surface of the grown layer

(about 1.6 mm from the layer) and hangs freely above it for several seconds before being lowered onto the layer. The time reference is established from the moment the droplet touches the surface of the sample. The drying moment of the droplet is shown in Figure 77 (b). During the experiment three droplets were formed with a certain time interval between them.

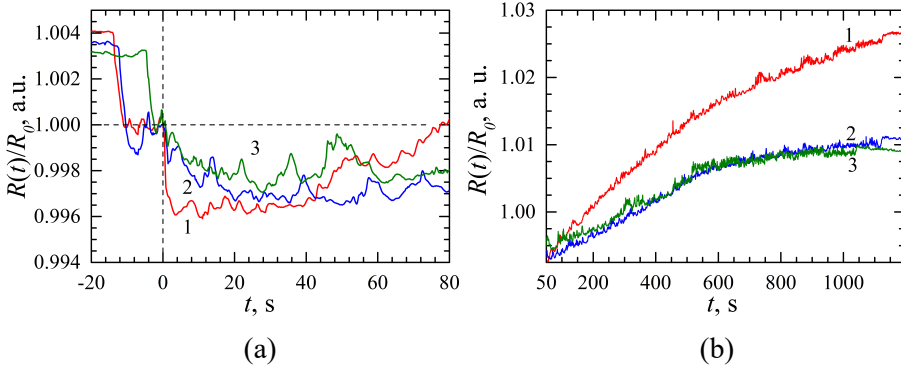


Fig. 77 Change in resistance as the droplet dries on the layer. (a) Moment of droplet placement, (b) drying [P1].

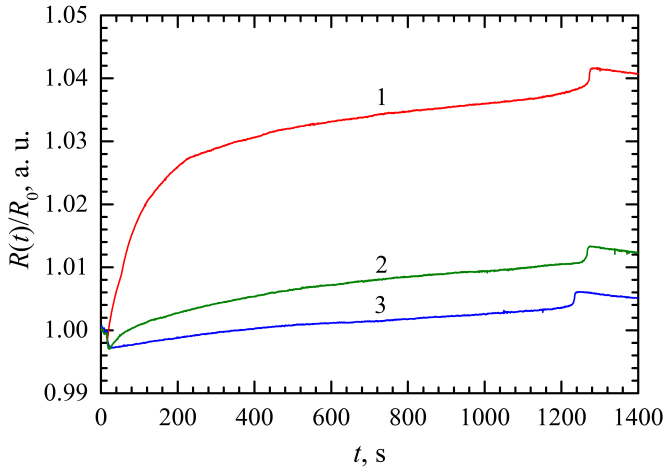


Fig. 78 Change in resistance as the droplet dries on nanocrystalline graphene grown at 650°C for 3 hours [P1].

The change in resistance due to droplet formation above the layer is almost equal to the change when the drop is placed on the layer. This suggests that the mechanism of resistance change is the same, increased doping, as discussed in the previous paragraph. In the second drying stage of the droplet, shown in Figure Fig. 77 (b), a long interaction of the droplet with the layer surface (more than 50-70 s) causes an increase in the layer resistance, exceeding the initial value. This increase in resistance during droplet drying could be explained by water penetration into the layer. Water penetrating

between graphene nanocrystals separates individual nanocrystals and reduces percolation conductivity. To test this idea, an identical experiment was conducted with a layer characterised by smaller nanocrystal dimensions, according to the Raman spectrum analysis of the first chapter. These results are presented in Figure 78 for a layer grown at 650°C for 3 hours. As can be seen from the graph, the increase in resistance during droplet drying is greater for the layer with larger nanocrystals. For the layer grown at 550°C for 4.5 hours, the resistance increases by 2.7%, and for 650°C for 3 hours, it increases by 4.2%, respectively, with the nanocrystals of the first layer being approximately 25% larger. With smaller crystals, water penetrating into the layer can create more gaps between the crystals, separating them from each other and reducing percolation.

Optical reflectance measurements were performed to evaluate the influence of surface molecular water. The measurements were carried out on a nanocrystalline graphene layer grown at 550°C for 4.5 hours and on a bare Si/SiO<sub>2</sub> substrate. The results are shown in Figure 79 (a). The graph shows the difference in spectra before and after wetting of the sample. To see the evaporation of the thin layer of water from the surface, measurements were taken both immediately after the interaction of water with layer and after one hour, but no difference was observed.

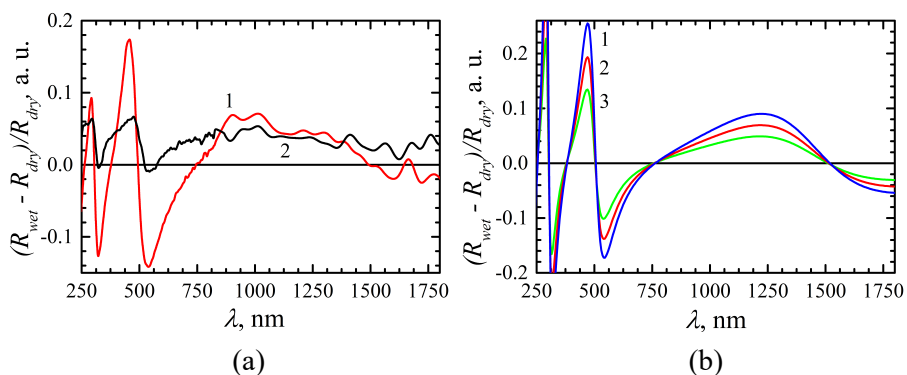


Fig. 79 a) Optical measurements: 1 – Si/SiO<sub>2</sub>, 2 - nanocrystalline graphene grown at 550°C for 4.5 h. b) Theoretical calculations of optical measurements on Si/SiO<sub>2</sub> with a water layer: 1 – 9 nm, 2 – 7 nm, 3 – 5 nm,  $n_{\text{H}_2\text{O}} = 1.33$  [P1].

To evaluate the thickness of the molecular water, reflectance spectra calculations were performed for water layer on top of Si/SiO<sub>2</sub> substrate. The refractive index of water was taken from the optical constants database,  $n = 1.33$  [143]. The graph in Figure 79 (b) shows curves for three water layers of 5 nm, 7 nm, and 9 nm. Based on these calculations and reflectance measurements, after wetting the Si/SiO<sub>2</sub> surface, a water layer of

approximately a 7 nm thickness remains on the surface of the samples. These results could explain why the resistance does not return to its initial value after the layer interacts with the droplet. Changes in the spectra of nanocrystalline graphene layers are not clear. The reflectance of the grown layer increased by up to 5% after wetting.

#### 8.5.4 Main results and conclusions

1. The drying characteristics of the water droplet (initial wetting angle, duration of constant radius phase) are easily measurable and suitable for the characterisation of nanocrystalline graphene layers. The results of the study show that these characteristics can be used to compare the grown layers.

2. The analysis of the constant radius drying time and the change in Gibbs free energy shows that nanocrystalline graphene layers grown in the temperature range between 500°C and 550°C have values close to those of graphene monolayers.

3. Nanocrystalline graphene layers grown at temperatures higher than 550°C have lower, constant radius drying times and lower values of the change in Gibbs free energy compared to the graphene monolayer.

4. Changing the growth conditions, i.e. the growth temperature and time, changes the wetting angle, which varies from the substrate value to the graphene monolayer value depending on the growth conditions.

5. Nanocrystalline graphene layers grown by plasma-enhanced chemical vapour deposition are suitable for the formation of water vapour and water interaction detectors.

6. The interaction of the layer with water leads to changes in the electrical resistivity of the layer, which are due to p-type doping at short interaction times with water, or percolation conductivity changes at long interaction times.

7. The model of detector is capable of sensing a water vapour source up to 10 mm. Theoretical calculations have shown that the mechanism of this detection is a local increase in relative humidity.

8. Optical reflectance measurements combined with calculations have shown that a water layer of about 7 nm thickness remains after wetting of the surface. This layer explains why nanocrystalline graphene layer resistance does not recover to its initial value after interaction with water.

Based on these findings, the fourth and the fifth statements of defence was formulated:

4. The homogeneity of the nanocrystalline graphene layer, the uniformity of the substrate coverage and the influence of the substrate on the characteristic parameters of the graphene can be quantitatively assessed using a simple and rapid test method based on measurements of the water contact angle and droplet drying characteristics on the graphene surface.

5. A continuous layer of nanocrystalline graphene can be used to detect a droplet of water and other liquids that evaporates at room temperature, based on the change in electrical resistance of the layer, either when the droplet is placed on the grown layer or when the droplet is placed at a distance from the surface of the graphene within the vapour diffusion range of the liquid.



## 8.6 MAIN RESULTS AND CONCLUSIONS

1. The studies used carbon layers grown by the original method, whose Raman spectra proved the nature of the nanocrystalline graphene layer. The layers are identified in the Raman spectra by graphene-specific peaks: D, G and 2D.

2. When the layers were grown at temperatures between 500 and 550 °C, a cluster formation phase was observed in the growth dynamics of the layers, which is absent when the layers are grown at higher temperatures.

3. The dependence of the Raman parameters  $I_D/I_G$  and  $I_{2D}/I_G$  on the growth temperature shows that the curves have maxima at 600 °C and 550 °C, indicating a change in the growth mechanism at these temperatures.

4. The crystallites with the largest dimensions are obtained when the layers are grown in the temperature range 500 - 550 °C with an average size of about 50 nm. Increasing or decreasing the growth temperature decreases the crystal size.

5. Based on the dependence of the size of the crystallite on the growth temperature, it is suggested that the formation of the layers may be due to surface atom migration. Increasing the growth temperature reduces the crystallite dimensions due to increased nucleation.

6. By plotting the dependence of layer growth rate on the inverse temperature, the activation energy  $E_a = 0.31$  eV was obtained. Similar values were obtained for both: the growth rate from Raman and AFM data.

7. By varying the technological growth parameters of the layers, the temperature and the growth time, it is possible to change the reflection values of the nanocrystalline graphene/SiO<sub>2</sub>/Si structure at 300 and 500 nm.

8. The influence of the growth temperature and the growth time have different effects on the structure of the layer, not only increasing the amount of material deposited on the substrate, but also changing the growth temperature changes the structure of the layer itself, as shown by the change in the refractive index.

9. The analysis of the refractive index versus the growth temperature shows that nanocrystalline graphene layers grown in the range of 450 - 500°C have a similar refractive index to that of graphene monolayers. The refractive index gets close to that of bilayer graphene when the layers are grown at higher temperatures.

10. By varying the growth temperature of nanocrystalline graphene layers, the refractive index can be varied between 1.7 and 2.0.

11. The drying characteristics of the water droplet (initial wetting angle, duration of constant radius phase) are easily measurable and suitable for the

characterisation of nanocrystalline graphene layers. The results of the study show that these characteristics can be used to compare the grown layers with a graphene monolayer.

12. The analysis of the constant radius drying time and the change in Gibbs free energy shows that nanocrystalline graphene layers grown in the temperature range between 500 °C and 550 °C have values close to those of graphene monolayers.

13. Nanocrystalline graphene layers grown at temperatures higher than 550 °C have lower, constant radius drying times and lower values of the change in Gibbs free energy compared to the graphene monolayer.

14. Changing the growth conditions, i.e. the growth temperature and time, changes the wetting angle, which varies from the substrate value to the graphene monolayer value depending on the growth conditions.

15. Nanocrystalline graphene layers grown by plasma-enhanced chemical vapour deposition are suitable for the formation of water vapour and water interaction detectors.

16. The interaction of the layer with water leads to changes in the electrical resistivity of the layer, which are due to p-type doping at short interaction times with water, or percolation conductivity changes at long interaction times.

17. The model of detector is capable of sensing a water vapour source up to 10 mm. Theoretical calculations have shown that the mechanism of this detection is a local increase in relative humidity.

18. Optical reflectance measurements combined with calculations have shown that a water layer of about 7 nm thickness remains after wetting of the surface. This layer explains why nanocrystalline graphene layer resistance does not recover to its initial value after interaction with water.

## 9 LITERATŪROS SĄRAŠAS

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,” *Science* (80-. ), vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004, doi: 10.1126/science.1102896.
- [2] E. W. Hill, A. Vijayaraghavan, and K. Novoselov, “Graphene Sensors,” *IEEE Sens. J.*, vol. 11, no. 12, pp. 3161–3170, 2011, doi: 10.1109/JSEN.2011.2167608.
- [3] C. N. R. Rao, K. Gopalakrishnan, and U. Maitra, “Comparative Study of Potential Applications of Graphene, MoS<sub>2</sub>, and Other Two-Dimensional Materials in Energy Devices, Sensors, and Related Areas,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 15, pp. 7809–7832, 2015, doi: 10.1021/am509096x.
- [4] P. Salvo, B. Melai, N. Calisi, C. Paoletti, F. Bellagambi, A. Kirchhain, M. G. Trivella, R. Fuoco, and F. Di Francesco, “Graphene-based devices for measuring pH,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 256, pp. 976–991, 2018, doi: 10.1016/j.snb.2017.10.037.
- [5] G. Seo, G. Lee, M. J. Kim, *et al.*, “Rapid Detection of COVID-19 Causative Virus (SARS-CoV-2) in Human Nasopharyngeal Swab Specimens Using Field-Effect Transistor-Based Biosensor,” *ACS Nano*, vol. 14, no. 4, pp. 5135–5142, 2020, doi: 10.1021/acsnano.0c02823.
- [6] Š. Meškiniš, R. Gudaitis, A. Vasiliauskas, *et al.*, “Biosensor Based on Graphene Directly Grown by MW-PECVD for Detection of COVID-19 Spike (S) Protein and Its Entry Receptor ACE2,” *Nanomaterials*, vol. 13, no. 16, p. 2373, 2023, doi: 10.3390/nano13162373.
- [7] X. Yan, Y. Wu, R. Li, C. Shi, R. Moro, Y. Ma, and L. Ma, “High-Performance UV-Assisted NO<sub>2</sub> Sensor Based on Chemical Vapor Deposition Graphene at Room Temperature,” *ACS Omega*, vol. 4, no. 10, pp. 14179–14187, 2019, doi: 10.1021/acsomega.9b00935.
- [8] A. Inaba, K. Yoo, Y. Takei, K. Matsumoto, and I. Shimoyama, “Ammonia gas sensing using a graphene field-effect transistor gated by ionic liquid,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 195, pp. 15–21, 2014, doi: 10.1016/j.snb.2013.12.118.
- [9] A. D. Smith, K. Elgammal, X. Fan, *et al.*, “Graphene-based CO<sub>2</sub> sensing and its cross-sensitivity with humidity,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 36, pp. 22329–22339, 2017, doi: 10.1039/C7RA02821K.
- [10] O. Moldovan, B. Iñiguez, M. J. Deen, and L. F. Marsal, “Graphene electronic sensors – review of recent developments and future challenges,” *IET Circuits, Devices Syst.*, vol. 9, no. 6, pp. 446–453, 2015, doi: 10.1049/iet-cds.2015.0259.
- [11] M. Bahri, S. H. Gebre, M. A. Elaguech, F. T. Dajan, M. G. Sendeku, C. Tlili, and D. Wang, “Recent advances in chemical vapour deposition techniques for graphene-based nanoarchitectures: From

- synthesis to contemporary applications,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 475, p. 214910, 2023, doi: 10.1016/j.ccr.2022.214910.
- [12] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, and J. Kong, “Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition,” *Nano Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 30–35, 2009, doi: 10.1021/nl801827v.
- [13] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, *et al.*, “Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes,” *Nature*, vol. 457, no. 7230, pp. 706–710, 2009, doi: 10.1038/nature07719.
- [14] D. Kondo, S. Sato, K. Yagi, N. Harada, M. Sato, M. Nihei, and N. Yokoyama, “Low-Temperature Synthesis of Graphene and Fabrication of Top-Gated Field Effect Transistors without Using Transfer Processes,” *Appl. Phys. Express*, vol. 3, no. 2, p. 025102, 2010, doi: 10.1143/APEX.3.025102.
- [15] T. Oznuluer, E. Pince, E. O. Polat, O. Balci, O. Salihoglu, and C. Kocabas, “Synthesis of graphene on gold,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 18, 2011, doi: 10.1063/1.3584006.
- [16] P. W. Sutter, J.-I. Flege, and E. A. Sutter, “Epitaxial graphene on ruthenium,” *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 5, pp. 406–411, 2008, doi: 10.1038/nmat2166.
- [17] R. van Gastel, A. T. N’Diaye, D. Wall, *et al.*, “Selecting a single orientation for millimeter sized graphene sheets,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 12, 2009, doi: 10.1063/1.3225554.
- [18] T. Fujita, W. Kobayashi, and C. Oshima, “Novel structures of carbon layers on a Pt(111) surface,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 37, no. 2, pp. 120–123, 2005, doi: 10.1002/sia.1945.
- [19] S.-Y. Kwon, C. V. Ciobanu, V. Petrova, V. B. Shenoy, J. Bareño, V. Gambin, I. Petrov, and S. Kodambaka, “Growth of Semiconducting Graphene on Palladium,” *Nano Lett.*, vol. 9, no. 12, pp. 3985–3990, 2009, doi: 10.1021/nl902140j.
- [20] J. Kang, D. Shin, S. Bae, and B. H. Hong, “Graphene transfer: key for applications,” *Nanoscale*, vol. 4, no. 18, p. 5527, 2012, doi: 10.1039/c2nr31317k.
- [21] J. D. Wood, G. P. Doidge, E. A. Carrion, *et al.*, “Annealing free, clean graphene transfer using alternative polymer scaffolds,” *Nanotechnology*, vol. 26, no. 5, p. 055302, 2015, doi: 10.1088/0957-4484/26/5/055302.
- [22] Y. Chen, K. Jiang, H. Zang, *et al.*, “Growth of high-quality wafer-scale graphene on dielectric substrate for high-response ultraviolet photodetector,” *Carbon N. Y.*, vol. 175, pp. 155–163, 2021, doi: 10.1016/j.carbon.2020.12.055.
- [23] Z. Yan, Z. Peng, Z. Sun, J. Yao, Y. Zhu, Z. Liu, P. M. Ajayan, and J. M. Tour, “Growth of Bilayer Graphene on Insulating Substrates,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 10, pp. 8187–8192, 2011, doi: 10.1021/nn202829y.
- [24] E. Lee, H. C. Lee, S. B. Jo, *et al.*, “Heterogeneous Solid Carbon

- Source-Assisted Growth of High-Quality Graphene via CVD at Low Temperatures,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, no. 4, pp. 562–568, 2016, doi: 10.1002/adfm.201504194.
- [25] P.-Y. Teng, C.-C. Lu, K. Akiyama-Hasegawa, Y.-C. Lin, C.-H. Yeh, K. Suenaga, and P.-W. Chiu, “Remote Catalyzation for Direct Formation of Graphene Layers on Oxides,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 3, pp. 1379–1384, 2012, doi: 10.1021/nl204024k.
- [26] V. Stankus, A. Vasiliauskas, A. Guobienė, M. Andrulevičius, and Š. Meškinius, “Direct synthesis of graphene on silicon by reactive magnetron sputtering deposition,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 437, p. 128361, 2022, doi: 10.1016/j.surfcoat.2022.128361.
- [27] S. Z. Mortazavi, P. Parvin, and A. Reyhani, “Fabrication of graphene based on Q-switched Nd:YAG laser ablation of graphite target in liquid nitrogen,” *Laser Phys. Lett.*, vol. 9, no. 7, pp. 547–552, 2012, doi: 10.7452/lapl.201210033.
- [28] Y. Hamedani, P. Macha, T. J. Bunning, R. R. Naik, and M. C. Vasudev, “Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition: Where we are and the Outlook for the Future,” in *Chemical Vapor Deposition - Recent Advances and Applications in Optical, Solar Cells and Solid State Devices*, InTech, 2016. doi: 10.5772/64654.
- [29] D. S. L. Abergel, V. Apalkov, J. Berashevich, K. Ziegler, and T. Chakraborty, “Properties of graphene: a theoretical perspective,” *Adv. Phys.*, vol. 59, no. 4, pp. 261–482, 2010, doi: 10.1080/00018732.2010.487978.
- [30] A. R. Urade, I. Lahiri, and K. S. Suresh, “Graphene Properties, Synthesis and Applications: A Review,” *JOM*, vol. 75, no. 3, pp. 614–630, 2023, doi: 10.1007/s11837-022-05505-8.
- [31] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. L. Stormer, “Ultrahigh electron mobility in suspended graphene,” *Solid State Commun.*, vol. 146, no. 9–10, pp. 351–355, 2008, doi: 10.1016/j.ssc.2008.02.024.
- [32] J. H. Gosling, S. V. Morozov, E. E. Vdovin, *et al.*, “Graphene FETs with high and low mobilities have universal temperature-dependent properties,” *Nanotechnology*, vol. 34, no. 12, p. 125702, 2023, doi: 10.1088/1361-6528/aca981.
- [33] F. Memarian, A. Fereidoon, and M. Darvish Ganji, “Graphene Young’s modulus: Molecular mechanics and DFT treatments,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 85, pp. 348–356, 2015, doi: 10.1016/j.spmi.2015.06.001.
- [34] Z. Zhen and H. Zhu, “Structure and Properties of Graphene,” in *Graphene*, Elsevier, 2018, pp. 1–12. doi: 10.1016/B978-0-12-812651-6.00001-X.
- [35] M. Yi and Z. Shen, “A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 22, pp. 11700–11715, 2015, doi: 10.1039/C5TA00252D.

- [36] A. Ahmed, A. Singh, S.-J. Young, V. Gupta, M. Singh, and S. Arya, "Synthesis techniques and advances in sensing applications of reduced graphene oxide (rGO) Composites: A review," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 165, p. 107373, 2023, doi: 10.1016/j.compositesa.2022.107373.
- [37] C. Kavitha, "A review on reduced Graphene oxide hybrid nano composites and their prominent applications," *Mater. Today Proc.*, vol. 49, pp. 811–816, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2021.05.343.
- [38] K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, and K. Kim, "A roadmap for graphene," *Nature*, vol. 490, no. 7419, pp. 192–200, 2012, doi: 10.1038/nature11458.
- [39] R. Muñoz and C. Gómez-Aleixandre, "Review of <sc>CVD</sc> Synthesis of Graphene," *Chem. Vap. Depos.*, vol. 19, no. 10-11-12, pp. 297–322, 2013, doi: 10.1002/cvde.201300051.
- [40] A. Dahal and M. Batzill, "Graphene–nickel interfaces: a review," *Nanoscale*, vol. 6, no. 5, p. 2548, 2014, doi: 10.1039/c3nr05279f.
- [41] X. Li, W. Cai, L. Colombo, and R. S. Ruoff, "Evolution of Graphene Growth on Ni and Cu by Carbon Isotope Labeling," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 12, pp. 4268–4272, 2009, doi: 10.1021/nl902515k.
- [42] G. Wang, J. Li, D. Chen, *et al.*, "Direct growth of single-layer graphene on Ni surface manipulated by Si barrier," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 21, 2014, doi: 10.1063/1.4879555.
- [43] I. H. Abidi, Y. Liu, J. Pan, *et al.*, "Regulating Top-Surface Multilayer/Single-Crystal Graphene Growth by 'Gettering' Carbon Diffusion at Backside of the Copper Foil," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 27, no. 23, 2017, doi: 10.1002/adfm.201700121.
- [44] X. Li, L. Colombo, and R. S. Ruoff, "Synthesis of Graphene Films on Copper Foils by Chemical Vapor Deposition," *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 29, pp. 6247–6252, 2016, doi: 10.1002/adma.201504760.
- [45] J.-H. Choi, Z. Li, P. Cui, X. Fan, H. Zhang, C. Zeng, and Z. Zhang, "Drastic reduction in the growth temperature of graphene on copper via enhanced London dispersion force," *Sci. Rep.*, vol. 3, no. 1, p. 1925, 2013, doi: 10.1038/srep01925.
- [46] W. Zhang, P. Wu, Z. Li, and J. Yang, "First-Principles Thermodynamics of Graphene Growth on Cu Surfaces," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 36, pp. 17782–17787, 2011, doi: 10.1021/jp2006827.
- [47] H. Kim, C. Mattevi, M. R. Calvo, J. C. Oberg, L. Artiglia, S. Agnoli, C. F. Hirjibehedin, M. Chhowalla, and E. Saiz, "Activation Energy Paths for Graphene Nucleation and Growth on Cu," *ACS Nano*, vol. 6, no. 4, pp. 3614–3623, 2012, doi: 10.1021/nn3008965.
- [48] M. R. Habib, T. Liang, X. Yu, X. Pi, Y. Liu, and M. Xu, "A review of theoretical study of graphene chemical vapor deposition synthesis on metals: nucleation, growth, and the role of hydrogen and oxygen," *Reports Prog. Phys.*, vol. 81, no. 3, p. 036501, 2018, doi:

- 10.1088/1361-6633/aa9bbf.
- [49] M. A. Fanton, J. A. Robinson, C. Puls, *et al.*, “Characterization of Graphene Films and Transistors Grown on Sapphire by Metal-Free Chemical Vapor Deposition,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 10, pp. 8062–8069, 2011, doi: 10.1021/nn202643t.
- [50] S. C. Xu, B. Y. Man, S. Z. Jiang, C. S. Chen, C. Yang, M. Liu, X. G. Gao, Z. C. Sun, and C. Zhang, “Direct synthesis of graphene on SiO<sub>2</sub> substrates by chemical vapor deposition,” *CrystEngComm*, vol. 15, no. 10, p. 1840, 2013, doi: 10.1039/c3ce27029g.
- [51] J. Chen, Y. Guo, Y. Wen, *et al.*, “Two-Stage Metal-Catalyst-Free Growth of High-Quality Polycrystalline Graphene Films on Silicon Nitride Substrates,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 7, pp. 992–997, 2013, doi: 10.1002/adma.201202973.
- [52] H. Kim, I. Song, C. Park, *et al.*, “Copper-Vapor-Assisted Chemical Vapor Deposition for High-Quality and Metal-Free Single-Layer Graphene on Amorphous SiO<sub>2</sub> Substrate,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 8, pp. 6575–6582, 2013, doi: 10.1021/nn402847w.
- [53] A. Bachmatiuk, F. Börrnert, M. Grobosch, *et al.*, “Investigating the Graphitization Mechanism of SiO<sub>2</sub> Nanoparticles in Chemical Vapor Deposition,” *ACS Nano*, vol. 3, no. 12, pp. 4098–4104, 2009, doi: 10.1021/nn9009278.
- [54] Z. Peng, Z. Yan, Z. Sun, and J. M. Tour, “Direct Growth of Bilayer Graphene on SiO<sub>2</sub> Substrates by Carbon Diffusion through Nickel,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 10, pp. 8241–8247, 2011, doi: 10.1021/nn202923y.
- [55] C.-Y. Su, A.-Y. Lu, C.-Y. Wu, *et al.*, “Direct Formation of Wafer Scale Graphene Thin Layers on Insulating Substrates by Chemical Vapor Deposition,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 9, pp. 3612–3616, 2011, doi: 10.1021/nl201362n.
- [56] A. Ambrosi and M. Pumera, “The CVD graphene transfer procedure introduces metallic impurities which alter the graphene electrochemical properties,” *Nanoscale*, vol. 6, no. 1, pp. 472–476, 2014, doi: 10.1039/C3NR05230C.
- [57] B. M. Lackner, M. Abanades Stephane, S. Al-Jabri Khalifa, Baykara Sema Z., Bendini Alessandra, *High Temperature Processes In Chemical Engineering*, 1 edition. ProcessEng Engineering GmbH, 2010.
- [58] Y. S. Kim, J. H. Lee, Y. D. Kim, *et al.*, “Methane as an effective hydrogen source for single-layer graphene synthesis on Cu foil by plasma enhanced chemical vapor deposition,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 3, p. 1221, 2013, doi: 10.1039/c2nr33034b.
- [59] K. Celebi, J. W. Choi, M. T. Cole, A. O. Altun, K. B. K. Teo, and H. G. Park, “Observation of early to full covering stages of ethylene-based CVD of graphene,” in *Technical Proceedings of the 2012 NSTI Nanotechnology Conference and Expo, NSTI-Nanotech 2012*, 2012.

- [60] Z. Ullah, S. Riaz, Q. Li, S. Atiq, M. Saleem, M. Azhar, S. Naseem, and L. Liu, "A comparative study of graphene growth by APCVD, LPCVD and PECVD," *Mater. Res. Express*, vol. 5, no. 3, p. 035606, 2018, doi: 10.1088/2053-1591/aab7b4.
- [61] J. Kim, H. Sakakita, and H. Itagaki, "Low-Temperature Graphene Growth by Forced Convection of Plasma-Excited Radicals," *Nano Lett.*, vol. 19, no. 2, pp. 739–746, 2019, doi: 10.1021/acs.nanolett.8b03769.
- [62] D. A. Boyd, W.-H. Lin, C.-C. Hsu, *et al.*, "Single-step deposition of high-mobility graphene at reduced temperatures," *Nat. Commun.*, vol. 6, no. 1, p. 6620, 2015, doi: 10.1038/ncomms7620.
- [63] T. Kato, "Catalyst-Free Growth of High-Quality Graphene by High-Temperature Plasma Reaction," *Nanosci. Technol. Open Access*, vol. 1, no. 1, 2013, doi: 10.15226/2374-8141/1/1/00101.
- [64] D. Liu, W. Yang, L. Zhang, J. Zhang, J. Meng, R. Yang, G. Zhang, and D. Shi, "Two-step growth of graphene with separate controlling nucleation and edge growth directly on SiO<sub>2</sub> substrates," *Carbon N. Y.*, vol. 72, pp. 387–392, 2014, doi: 10.1016/j.carbon.2014.02.030.
- [65] D. Wei, Y. Lu, C. Han, T. Niu, W. Chen, and A. T. S. Wee, "Critical Crystal Growth of Graphene on Dielectric Substrates at Low Temperature for Electronic Devices," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 52, no. 52, pp. 14121–14126, 2013, doi: 10.1002/anie.201306086.
- [66] R. Muñoz, L. Martínez, E. López-Elvira, C. Munuera, Y. Huttel, and M. García-Hernández, "Direct synthesis of graphene on silicon oxide by low temperature plasma enhanced chemical vapor deposition," *Nanoscale*, vol. 10, no. 26, pp. 12779–12787, 2018, doi: 10.1039/C8NR03210F.
- [67] Š. Meškiniš, R. Gudaitis, A. Vasiliauskas, S. Tamulevičius, and G. Niaura, "Multiwavelength Raman Scattering Spectroscopy Study of Graphene Synthesized on Si(100) and SiO<sub>2</sub> by Microwave Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition," *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.*, vol. 14, no. 2, 2020, doi: 10.1002/pssr.201900462.
- [68] Meškiniš, A. Vasiliauskas, A. Guobienė, M. Talaikis, G. Niaura, and R. Gudaitis, "The direct growth of planar and vertical graphene on Si(100) via microwave plasma chemical vapor deposition: synthesis conditions effects," *RSC Adv.*, vol. 12, no. 29, pp. 18759–18772, 2022, doi: 10.1039/d2ra02370a.
- [69] R. Gudaitis, A. Lazauskas, Š. Jankauskas, and Š. Meškiniš, "Catalyst-Less and Transfer-Less Synthesis of Graphene on Si(100) Using Direct Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition and Protective Enclosures," *Materials (Basel)*, vol. 13, no. 24, p. 5630, 2020, doi: 10.3390/ma13245630.
- [70] Š. Jankauskas, R. Gudaitis, A. Vasiliauskas, A. Guobienė, and Š. Meškiniš, "The Graphene Structure's Effects on the Current-Voltage and Photovoltaic Characteristics of Directly Synthesized Graphene/n-



- Si(100) Diodes,” *Nanomaterials*, vol. 12, no. 10, p. 1640, 2022, doi: 10.3390/nano12101640.
- [71] D. Hug, S. Zihlmann, M. K. Rehmann, Y. B. Kalyoncu, T. N. Camenzind, L. Marot, K. Watanabe, T. Taniguchi, and D. M. Zumbühl, “Anisotropic etching of graphite and graphene in a remote hydrogen plasma,” *npj 2D Mater. Appl.*, vol. 1, no. 1, p. 21, 2017, doi: 10.1038/s41699-017-0021-7.
- [72] R. Yang, L. Zhang, Y. Wang, Z. Shi, D. Shi, H. Gao, E. Wang, and G. Zhang, “An Anisotropic Etching Effect in the Graphene Basal Plane,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 36, pp. 4014–4019, 2010, doi: 10.1002/adma.201000618.
- [73] I. Vlassioux, M. Regmi, P. Fulvio, S. Dai, P. Datskos, G. Eres, and S. Smirnov, “Role of Hydrogen in Chemical Vapor Deposition Growth of Large Single-Crystal Graphene,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 7, pp. 6069–6076, 2011, doi: 10.1021/nn201978y.
- [74] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, *et al.*, “Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 8, pp. 574–578, 2010, doi: 10.1038/nnano.2010.132.
- [75] F. Xia, T. Mueller, Y. M. Lin, A. Valdes-Garcia, and P. Avouris, “Ultrafast graphene photodetector,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 12, 2009, doi: 10.1038/nnano.2009.292.
- [76] W.-C. Wang, “Optical Detectors.” Accessed: Nov. 03, 2023. [Online]. Available: <https://depts.washington.edu/mictech/optics/me557/detector.pdf>
- [77] T. Mueller, F. Xia, and P. Avouris, “Graphene photodetectors for high-speed optical communications,” *Nat. Photonics*, vol. 4, no. 5, pp. 297–301, 2010, doi: 10.1038/nphoton.2010.40.
- [78] N.-Z. Zhang, M.-K. He, P. Yu, and D.-H. Zhou, “Improvement of sensitivity of graphene photodetector by creating bandgap structure,” *Chinese Phys. B*, vol. 26, no. 11, p. 116803, 2017, doi: 10.1088/1674-1056/26/11/116803.
- [79] J. Zhao, G.-Y. Zhang, and D.-X. Shi, “Review of graphene-based strain sensors,” *Chinese Phys. B*, vol. 22, no. 5, p. 057701, 2013, doi: 10.1088/1674-1056/22/5/057701.
- [80] Y.-J. Kim, J. Y. Cha, H. Ham, H. Huh, D.-S. So, and I. Kang, “Preparation of piezoresistive nano smart hybrid material based on graphene,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 11, no. 1, pp. S350–S352, 2011, doi: 10.1016/j.cap.2010.11.022.
- [81] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, and K. S. Novoselov, “Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene,” *Nat. Mater.* 2007 69, vol. 6, no. 9, pp. 652–655, 2007, doi: 10.1038/nmat1967.
- [82] G. Lee, G. Yang, A. Cho, J. W. Han, and J. Kim, “Defect-engineered graphene chemical sensors with ultrahigh sensitivity,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 21, pp. 14198–14204, 2016, doi:

- 10.1039/C5CP04422G.
- [83] Z. Zhang, X. Zhang, W. Luo, H. Yang, Y. He, Y. Liu, X. Zhang, and G. Peng, "Study on adsorption and desorption of ammonia on graphene," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 10, no. 1, 2015, doi: 10.1186/s11671-015-1060-7.
- [84] Z. Wu, X. Chen, S. Zhu, Z. Zhou, Y. Yao, W. Quan, and B. Liu, "Room temperature methane sensor based on graphene nanosheets/polyaniline nanocomposite thin film," *IEEE Sens. J.*, vol. 13, no. 2, 2013, doi: 10.1109/JSEN.2012.2227597.
- [85] N. S. S. Capman, X. V. Zhen, J. T. Nelson, *et al.*, "Machine Learning-Based Rapid Detection of Volatile Organic Compounds in a Graphene Electronic Nose," *ACS Nano*, vol. 16, no. 11, 2022, doi: 10.1021/acsnano.2c10240.
- [86] N. Hu, Y. Wang, J. Chai, R. Gao, Z. Yang, E. S. W. Kong, and Y. Zhang, "Gas sensor based on p-phenylenediamine reduced graphene oxide," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 163, no. 1, 2012, doi: 10.1016/j.snb.2012.01.016.
- [87] A. D. Smith, K. Elgammal, F. Niklaus, *et al.*, "Resistive graphene humidity sensors with rapid and direct electrical readout," *Nanoscale*, vol. 7, no. 45, pp. 19099–19109, 2015, doi: 10.1039/C5NR06038A.
- [88] W. Yuan and G. Shi, "Graphene-based gas sensors," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 35, p. 10078, 2013, doi: 10.1039/c3ta11774j.
- [89] T. O. Wehling, M. I. Katsnelson, and A. I. Lichtenstein, "Adsorbates on graphene: Impurity states and electron scattering," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 476, no. 4–6, pp. 125–134, 2009, doi: 10.1016/j.cplett.2009.06.005.
- [90] J. He, P. Xiao, J. Shi, *et al.*, "High Performance Humidity Fluctuation Sensor for Wearable Devices via a Bioinspired Atomic-Precise Tunable Graphene-Polymer Heterogeneous Sensing Junction," *Chem. Mater.*, vol. 30, no. 13, 2018, doi: 10.1021/acs.chemmater.8b01587.
- [91] P. K. Ang, A. Li, M. Jaiswal, Y. Wang, H. W. Hou, J. T. L. Thong, C. T. Lim, and K. P. Loh, "Flow sensing of single cell by graphene transistor in a microfluidic channel," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 12, 2011, doi: 10.1021/nl202579k.
- [92] P. M. Martin, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*. 2010.
- [93] R. Lü and J. Lin, "A interpretation of stepwise bond dissociation energies of CH<sub>4</sub>," *Comput. Theor. Chem.*, vol. 1037, pp. 10–13, 2014, doi: 10.1016/j.comptc.2014.03.013.
- [94] M. Stano, S. Matejciak, J. D. Skalny, and T. D. M r k, "Electron impact ionization of CH<sub>4</sub>: ionization energies and temperature effects," *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 36, no. 2, pp. 261–271, 2003, doi: 10.1088/0953-4075/36/2/307.
- [95] D. L. Smith and D. W. Hoffman, "Thin-Film Deposition: Principles and Practice," *Phys. Today*, vol. 49, no. 4, pp. 60–62, 1996, doi:

- 10.1063/1.2807590.
- [96] F. Giubileo and A. Di Bartolomeo, “The role of contact resistance in graphene field-effect devices,” *Prog. Surf. Sci.*, vol. 92, no. 3, pp. 143–175, 2017, doi: 10.1016/j.progsurf.2017.05.002.
- [97] E. Smith and G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach*. Wiley, 2004. doi: 10.1002/0470011831.
- [98] A. C. Ferrari and D. M. Basko, “Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 4, pp. 235–246, 2013, doi: 10.1038/nnano.2013.46.
- [99] R. Beams, L. Gustavo Cançado, and L. Novotny, “Raman characterization of defects and dopants in graphene,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 27, no. 8, p. 083002, 2015, doi: 10.1088/0953-8984/27/8/083002.
- [100] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cançado, A. Jorio, and R. Saito, “Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 11, pp. 1276–1290, 2007, doi: 10.1039/B613962K.
- [101] I. Pócsik, M. Hundhausen, M. Koós, and L. Ley, “Origin of the D peak in the Raman spectrum of microcrystalline graphite,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 227–230, pp. 1083–1086, 1998, doi: 10.1016/S0022-3093(98)00349-4.
- [102] Z. Ni, Y. Wang, T. Yu, and Z. Shen, “Raman spectroscopy and imaging of graphene,” *Nano Res.*, vol. 1, no. 4, pp. 273–291, 2008, doi: 10.1007/s12274-008-8036-1.
- [103] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, *et al.*, “Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 4, pp. 210–215, 2008, doi: 10.1038/nnano.2008.67.
- [104] E. H. Martins Ferreira, M. V. O. Moutinho, F. Stavale, M. M. Lucchese, R. B. Capaz, C. A. Achete, and A. Jorio, “Evolution of the Raman spectra from single-, few-, and many-layer graphene with increasing disorder,” *Phys. Rev. B*, vol. 82, no. 12, p. 125429, 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.82.125429.
- [105] D. Yoon, H. Moon, Y.-W. Son, J. S. Choi, B. H. Park, Y. H. Cha, Y. D. Kim, and H. Cheong, “Interference effect on Raman spectrum of graphene on SiO<sub>2</sub>/Si,” *Phys. Rev. B*, vol. 80, no. 12, p. 125422, 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.80.125422.
- [106] C. Liu, Y. Ma, W. Li, and L. Dai, “The evolution of Raman spectrum of graphene with the thickness of SiO<sub>2</sub> capping layer on Si substrate,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 21, 2013, doi: 10.1063/1.4832063.
- [107] L. G. Cançado, A. Jorio, E. H. M. Ferreira, *et al.*, “Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 8, pp. 3190–3196, 2011, doi: 10.1021/nl201432g.
- [108] L. Gustavo Cançado, M. Gomes da Silva, E. H. Martins Ferreira, *et al.*,

- “Disentangling contributions of point and line defects in the Raman spectra of graphene-related materials,” *2D Mater.*, vol. 4, no. 2, p. 025039, 2017, doi: 10.1088/2053-1583/aa5e77.
- [109] J. E. Lee, G. Ahn, J. Shim, Y. S. Lee, and S. Ryu, “Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene,” *Nat. Commun.*, vol. 3, no. 1, p. 1024, 2012, doi: 10.1038/ncomms2022.
- [110] C. Lamberti and G. Agostini, *Characterization of semiconductor heterostructures and nanostructures*. 2013. doi: 10.1016/C2011-0-07690-1.
- [111] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*. Wiley, 2005. doi: 10.1002/0471749095.
- [112] “Integrating Spheres: SHIMADZU (Shimadzu Corporation).” Accessed: Sep. 01, 2023. [Online]. Available: <https://www.shimadzu.com/an/service-support/technical-support/analysis-basics/fundamentals-uv/integratingspheres.html#top>
- [113] K.-Y. Law and H. Zhao, *Surface Wetting*. Cham: Springer International Publishing, 2016. doi: 10.1007/978-3-319-25214-8.
- [114] E. Bormashenko, A. Musin, and M. Zinigrad, “Evaporation of droplets on strongly and weakly pinning surfaces and dynamics of the triple line,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 385, no. 1–3, pp. 235–240, 2011, doi: 10.1016/j.colsurfa.2011.06.016.
- [115] G. W. Parker, “Electric field outside a parallel plate capacitor,” *Am. J. Phys.*, vol. 70, no. 5, pp. 502–507, 2002, doi: 10.1119/1.1463738.
- [116] T.-T. Zhang, B.-H. Lv, C.-C. Fan, B.-Y. Shi, Q.-J. Cao, W. Wang, F.-F. Tao, and W.-D. Dou, “Controllable Fabrication of Vertical Graphene with Tunable Growth Nature by Remote Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition,” *ACS Omega*, vol. 8, no. 39, pp. 36245–36252, 2023, doi: 10.1021/acsomega.3c04784.
- [117] E. Rajackaitė, D. Peckus, R. Gudaitis, T. Tamulevičius, Š. Meškinis, and S. Tamulevičius, “The evolution of properties with deposition time of vertical graphene nanosheets produced by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 27, p. 101529, 2021, doi: 10.1016/j.surfin.2021.101529.
- [118] J. Sun, T. Rattanasawatesun, P. Tang, *et al.*, “Insights into the Mechanism for Vertical Graphene Growth by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 14, no. 5, pp. 7152–7160, 2022, doi: 10.1021/acsmi.1c21640.
- [119] D. Nečas and P. Klapetek, “Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis,” *Open Phys.*, vol. 10, no. 1, pp. 181–188, 2012, doi: 10.2478/s11534-011-0096-2.
- [120] A. Grayeli Korpi, Ş. Ṫalu, M. Bramowicz, *et al.*, “Minkowski functional characterization and fractal analysis of surfaces of titanium nitride films,” *Mater. Res. Express*, vol. 6, no. 8, p. 086463, 2019, doi: 10.1088/2053-1591/ab26be.
- [121] X.-L. Li, X.-F. Qiao, W.-P. Han, Y. Lu, Q.-H. Tan, X.-L. Liu, and P.-

- H. Tan, "Layer number identification of intrinsic and defective multilayered graphenes up to 100 layers by the Raman mode intensity from substrates," *Nanoscale*, vol. 7, no. 17, pp. 8135–8141, 2015, doi: 10.1039/C5NR01514F.
- [122] J. Krug, "Four lectures on the physics of crystal growth," *Phys. A Stat. Mech. its Appl.*, vol. 313, no. 1–2, pp. 47–82, 2002, doi: 10.1016/S0378-4371(02)01034-8.
- [123] I. Elkinani and J. Villain, "Growth roughness and instabilities due to the Schwoebel effect : a one-dimensional model," *J. Phys. I*, vol. 4, no. 6, pp. 947–973, 1994, doi: 10.1051/jp1:1994238.
- [124] B. G. Ghamsari, J. Tosado, M. Yamamoto, M. S. Fuhrer, and S. M. Anlage, "Measuring the Complex Optical Conductivity of Graphene by Fabry-Pérot Reflectance Spectroscopy," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 34166, 2016, doi: 10.1038/srep34166.
- [125] L. Barrutia, E. Ochoa-Martínez, M. Gabás, A. Centeno, A. Zurutuza, I. Rey-Stolle, and C. Algora, "Evidence of Decreased Optical Absorption of Chemical Vapor Deposition Graphene Multilayers Deposited on Semiconductor Structures," *ACS Photonics*, vol. 9, no. 3, pp. 868–872, 2022, doi: 10.1021/acsp Photonics.1c01551.
- [126] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim, "Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene," *Science (80-. )*, vol. 320, no. 5881, pp. 1308–1308, 2008, doi: 10.1126/science.1156965.
- [127] "Refractive index of Hydrogenated amorphous carbon - Smith-Ta350C." Accessed: Aug. 29, 2023. [Online]. Available: <https://refractiveindex.info/?shelf=other&book=HAC&page=Smith-Ta350C>
- [128] Z. Li, C. Cui, X. Zhou, S. Bian, O. Arteaga, and X. Xu, "Characterization of amorphous carbon films from 5 nm to 200 nm on single-side polished a-plane sapphire substrates by spectroscopic ellipsometry," *Front. Phys.*, vol. 10, 2022, doi: 10.3389/fphy.2022.968101.
- [129] C. J. Shearer, A. D. Slattery, A. J. Stapleton, J. G. Shapter, and C. T. Gibson, "Accurate thickness measurement of graphene," *Nanotechnology*, vol. 27, no. 12, p. 125704, 2016, doi: 10.1088/0957-4484/27/12/125704.
- [130] A. I. Aria, P. R. Kidambi, R. S. Weatherup, L. Xiao, J. A. Williams, and S. Hofmann, "Time Evolution of the Wettability of Supported Graphene under Ambient Air Exposure," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 4, pp. 2215–2224, 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b10492.
- [131] G. Hong, Y. Han, T. M. Schutzius, *et al.*, "On the Mechanism of Hydrophilicity of Graphene," *Nano Lett.*, vol. 16, no. 7, pp. 4447–4453, 2016, doi: 10.1021/acs.nanolett.6b01594.
- [132] Y. Yao, X. Chen, H. Guo, Z. Wu, and X. Li, "Humidity sensing behaviors of graphene oxide-silicon bi-layer flexible structure,"

- Sensors Actuators B Chem.*, vol. 161, no. 1, pp. 1053–1058, 2012, doi: 10.1016/j.snb.2011.12.007.
- [133] H. Bi, K. Yin, X. Xie, J. Ji, S. Wan, L. Sun, M. Terrones, and M. S. Dresselhaus, “Ultra-high humidity sensitivity of graphene oxide,” *Sci. Rep.*, vol. 3, no. 1, p. 2714, 2013, doi: 10.1038/srep02714.
- [134] S. Borini, R. White, D. Wei, M. Astley, S. Haque, E. Spigone, N. Harris, J. Kivioja, and T. Ryhänen, “Ultrafast Graphene Oxide Humidity Sensors,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 12, pp. 11166–11173, 2013, doi: 10.1021/nn404889b.
- [135] A. Ghosh, D. J. Late, L. S. Panchakarla, A. Govindaraj, and C. N. R. Rao, “NO<sub>2</sub> and humidity sensing characteristics of few-layer graphenes,” *J. Exp. Nanosci.*, vol. 4, no. 4, pp. 313–322, 2009, doi: 10.1080/17458080903115379.
- [136] H. Zhao, T. Zhang, R. Qi, J. Dai, S. Liu, and T. Fei, “Drawn on Paper: A Reproducible Humidity Sensitive Device by Handwriting,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 33, pp. 28002–28009, 2017, doi: 10.1021/acsami.7b05181.
- [137] Q. Kuang, C. Lao, Z. L. Wang, Z. Xie, and L. Zheng, “High-Sensitivity Humidity Sensor Based on a Single SnO<sub>2</sub> Nanowire,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 19, pp. 6070–6071, 2007, doi: 10.1021/ja070788m.
- [138] Q. Lin, Y. Li, and M. Yang, “Highly sensitive and ultrafast response surface acoustic wave humidity sensor based on electrospun polyaniline/poly(vinyl butyral) nanofibers,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 748, pp. 73–80, 2012, doi: 10.1016/j.aca.2012.08.041.
- [139] A. Buvailo, Y. Xing, J. Hines, and E. Borguet, “Thin polymer film based rapid surface acoustic wave humidity sensors,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 156, no. 1, pp. 444–449, 2011, doi: 10.1016/j.snb.2011.04.080.
- [140] H. Hu and R. G. Larson, “Evaporation of a Sessile Droplet on a Substrate,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 6, pp. 1334–1344, 2002, doi: 10.1021/jp0118322.
- [141] S. Rathi, I. Lee, M. Kang, *et al.*, “Observation of negative differential resistance in mesoscopic graphene oxide devices,” *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, p. 7144, 2018, doi: 10.1038/s41598-018-22355-0.
- [142] T. O. Wehling, A. I. Lichtenstein, and M. I. Katsnelson, “First-principles studies of water adsorption on graphene: The role of the substrate,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 20, 2008, doi: 10.1063/1.3033202.
- [143] “Refractive index of H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O (Water, heavy water, ice) - Daimon-20.0C.” Accessed: Feb. 04, 2024. [Online]. Available: <https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=H2O&page=Daimon-20.0C>

## 10 PADEKA

Dėkoju doktorantūros darbo vadovui dr. Arūnui Šetkui už pagalbą vykdant disertacijos tematiką, už patarimus, kantrybę aiškinant dalykus.

Už pagalbą su Ramano spektrų matavimais ir patarimus dr. Martynui Talaikiui.

Už pagalbą atliekant matavimus atominių jėgų mikroskopu ir elektrinius matavimus dr. Virginijai Bukauskui.

Už visokeriopą pagalbą, kantrybę ir palaikymą dr. Viktorijai Nargelienei.

Norėčiau taip pat padėkoti dr. Mindaugui Kamarauskui, Tomui Daugalui, Karinai Pokaliuk, dr. Mariui Treiderui, dr. Vytautui Jakštui kurie palaikė emociškai ir visada stengėsi patarti. Taip pat dėkoju visiems nepaminėtiems Fizikinių technologijų skyriaus darbuotojams už pagalbą ir palaikymą disertacijos metu.

## Gyvenimo aprašymas

Gimimo data ir vieta	1992 liepos 15 d., Vilnius, Lietuva
Kontaktinis paštas	algimantas.luksa@ftmc.lt
ORCID	0000-0002-2649-0605
Išsilavinimas:	
Grigiškių vidurinė mokykla	2011
Vilniaus universitetas	2015 Bakalauras, Fizika
Vilniaus universitetas	2017 Magistras, Fizika
Drabo patirtis:	
Technikas, FTMC	2014 - 2015
Inžinierius, FTMC	2016 - 2019
Jaunesnysis mokslo darbuotojas, FTMC	2019 - 2024

Publikacijos: 12 mokslinių darbų, cituojamų Clarivate Analytic' Web of Science (WoS) duomenų bazėje, bendraautorius.

Konferencijų pranešimai: asmeniškai pristatė (arba buvo bendraautorių sąraše) 8 nacionalinių bei tarptautinių konferencijų pranešimus.

Projektai: Dalyvavo vykdant 2 mokslinius projektus.

Stażuotės: Stažavosi Nacionaliniame Sun Yat-sen Universitete, Fotonikos laboratorijoje.



## Curriculum Vitae

Date and place of birth	1992 July 15d., Vilnius, Lithuania
E-mail	algimantas.luksa@ftmc.lt
ORCID	0000-0002-2649-0605
Education:	
Grigiškės middle school	2011
Vilnius University	2015 Bachelor's degree in Physics
Vilnius University	2017 Master's degree in Physics
Work experience:	
Technician, FTMC	2014 - 2015
Engineer, FTMC	2016 - 2019
Junior Researcher, FTMC	2019 - 2024

Scientific publications: coauthor of 12 publications indexed by Clarivate Analytics' Web of Science (WoS).

Conference publications: presented or was a coauthor of 8 thesis in national and international scientific conferences.

Projects: participated in 2 scientific projects.

Scientific visits: National Sun Yat-sen University, Department of photonics

## Publikacijų sąrašas (List of publications)

P1. A. Lukša, V. Astachov, S. Balakauskas, V. Bukauskas, M. Kamarauskas, A. Suchodolskis, M. Treideris, M. Talaikis, A. Šetkus, Changes in electrical conductance in the limited area of microcrystalline graphene due to the spatial proximity of water droplet, *Surfaces and Interfaces*. 36, 102508 (2023). <https://doi.org/10.1016/J.SURFIN.2022.102508>.

P2. A. Lukša, V. Nargelienė, M. Treideris, V. Bukauskas, M. Talaikis, A. Šetkus, Stages of self-arrangement in growth of nanostructured graphene films related to the flow of ionized species during plasma-enhanced chemical vapor deposition, *J. Vac. Sci. Technol. A*. 41, 53402 (2023). <https://doi.org/10.1116/6.0002694>.

P3. A. Lukša, V. Bukauskas, V. Nargelienė, M. Treideris, M. Talaikis, A. Selskis, A. Suchodolskis, A. Šetkus, Influence of Growth Time and Temperature on Optical Characteristics and Surface Wetting in Nano-Crystalline Graphene Deposited by PECVD Directly on Silicon Dioxide, *Crystals*. 13, 1243 (2023). <https://doi.org/10.3390/cryst13081243>.

1 publikacija / 1<sup>st</sup> publication

Changes in electrical conductance in the limited area of microcrystalline  
graphene due to the spatial proximity of water droplet  
A. Lukša, V. Astachov, S. Balakauskas, V. Bukauskas, M. Kamarauskas,  
A. Suchodolskis, M. Treideris, M. Talaikis, A. Šetkus  
Surfaces and Interfaces, 36 102508 (2023)  
DOI: <https://doi.org/10.1016/J.SURFIN.2022.102508>

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468023022007672>

2 publikacija / 2<sup>nd</sup> publication

Stages of self-arrangement in growth of nanostructured graphene films related to the flow of ionized species during plasma-enhanced chemical vapor deposition

A. Lukša, V. Nargelienė, M. Treideris, V. Bukauskas, M. Talaikis, A. Šetkus

Journal of Vacuum Science and Technology A, 41 53402 (2023)

DOI: <https://doi.org/10.1116/6.0002694>

<https://pubs.aip.org/avs/jva/article-abstract/41/5/053402/2901763/Stages-of-self-arrangement-in-growth-of?redirectedFrom=fulltext>

3 publikacija / 3<sup>rd</sup> publication

Influence of Growth Time and Temperature on Optical Characteristics and  
Surface Wetting in Nano-Crystalline Graphene Deposited by PECVD  
Directly on Silicon Dioxide

A. Lukša, V. Bukauskas, V. Nargelienė, M. Treideris, M. Talaikis, A.  
Selskis, A. Suchodolskis, A. Šetkus  
Crystals, 13 1243 (2023)

DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst13081243>

<https://www.mdpi.com/2073-4352/13/8/1243>

Vilniaus universiteto leidykla  
Saulėtekio al. 9, III rūmai, LT-10222 Vilnius  
El. p. [info@leidykla.vu.lt](mailto:info@leidykla.vu.lt), [www.leidykla.vu.lt](http://www.leidykla.vu.lt)  
[bookshop.vu.lt](http://bookshop.vu.lt), [journals.vu.lt](http://journals.vu.lt)  
Tiražas 25 egz.