

# Karakterizacija grafena za primjenu u elektromagnetskim metapovršinama

---

Ereš, Zoran

Doctoral thesis / Disertacija

2019

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Electrical Engineering and Computing / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet elektrotehnike i računarstva**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:168:353649>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-08-24**



*Repository / Repozitorij:*

[FER Repository - University of Zagreb Faculty of Electrical Engineering and Computing repository](#)





Sveučilište u Zagrebu  
FAKULTET ELEKTROTEHNIKE I RAČUNARSTVA

Zoran Ereš

KARAKTERIZACIJA GRAFENA ZA PRIMJENU U  
ELEKTROMAGNETSKIM METAPOVRŠINAMA

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2019.



Sveučilište u Zagrebu  
FAKULTET ELEKTROTEHNIKE I RAČUNARSTVA

Zoran Ereš

# **KARAKTERIZACIJA GRAFENA ZA PRIMJENU U ELEKTROMAGNETSKIM METAPOVRŠINAMA**

DOKTORSKI RAD

Mentor:  
Prof. dr. sc. Silvio Hrabar

Zagreb, 2019.



University of Zagreb  
FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMPUTING

Zoran Ereš

**GRAPHENE CHARACTERISATION FOR  
APPLICATION IN ELECTROMAGNETIC  
METASURFACES**

DOCTORAL THESIS

Supervisor:  
Professor Silvio Hrabar, PhD

Zagreb, 2019.

Ova doktorska dizertacija je izrađena na Sveučilištu u Zagrebu, Fakultet elektrotehnike i računarstva, Zavod za radiokomunikacije.

Mentor: Prof. dr. sc. Silvio Hrabar

Broj stranica: 208

Broj doktorske dizertacije: \_\_\_\_\_

O mentoru:

Silvio Hrabar rođen je u Trogiru, R. Hrvatska 1962. Godine. Diplomirao je i magistrirao na Elektrotehničkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, a doktorirao na Brunel University of West London, Velika Britanija, sve u polju elektrotehnike, 1986., 1991., odnosno 1999. godine.

Do 1988. radio je u Institutu Radio Industrije Zagreb, Hrvatska, kao inženjer za istraživanje i razvoj i sudjelovao u razvoju UHF primopredajnika i antenskih sustava. Od 1988. do 1995. bio je zaposlen na Fakultetu elektrotehnike i računarstva (FER) Sveučilišta u Zagrebu, sudjelujući u nastavi i istraživanjima u primijenjenom elektromagnetizmu, mikrovalnoj elektronici i mikrovalnim mjerenjima. Godine 1995. otišao je na Brunel University of West London, Electronic Systems Research Group, gdje je bio uključen u projekte vezane uz elektromagnetsku kompatibilnost, numerički elektromagnetizam i elektrostatiku. Istodobno je radio kao konzultant za nekoliko mikrovalnih tvrtki u Ujedinjenom Kraljevstvu. Od 1999. godine ponovno je zaposlen na FERu, gdje je trenutno redoviti profesor iz primijenjenog elektromagnetizma.

Autor je i koautor mnogih radova u znanstvenim časopisima, poglavlja u knjigama, konferencijskih priopćenja i tehničkih studija i recenzent je desetak znanstvenih časopisa. U 2012. godini prof. Hrabar je dobio nagradu Sveučilišta u Zagrebu, FER, za "Iznimna postignuća u istraživačkom radu i inovacijama".

About the supervisor:

Silvio Hrabar was born in Trogir, Croatia in 1962. He received Dipl. Ing. and M.S. degrees from University of Zagreb, Croatia and a Ph.D degree from Brunel University of West London, United Kingdom, in 1986, 1991 and 1999, respectively, all in electrical engineering. Until 1988, he worked at Institute of Radio Industry Zagreb, Croatia, as R&D Engineer, involved in the development of UHF transceivers and antenna systems. From 1988 to 1995 he was at Faculty of Electrical Engineering and Computing (FER), University of Zagreb, working in applied electromagnetics, microwave electronics and microwave measurements. In 1995, he joined Electronic Systems Research Group at Brunel University of West London, where he was involved in various projects concerning electromagnetic compatibility, computational electromagnetics and electrostatics. At the same time, he was working as a consultant for several microwave companies in United Kingdom. From 1999, he has been affiliated again with FER, where now he holds a position as Full Professor of Applied Electromagnetics.

His research interests include applied electromagnetics, nanoelectromagnetics, microwave electronics, radiofrequency and microwave measurements, antenna technology, and metamaterials. He was leading several international scientific projects that involved different partners from universities and governmental and industrial labs in Europe, Asia, and United States. He made a couple of important contributions in the field of metamaterials: theoretical explanation and experimental verification of subwavelength propagation in metamaterial waveguide as well as the first experimental demonstrations of a subwavelength resonator and broadband non-Foster active metamaterial in the world.

He is author and co-author of many journal papers, book chapters, conference contributions and studies and serves as a reviewer for dozen of scientific journals. In 2012, prof. Hrabar received an award from University of Zagreb, FER for 'Outstanding achievement in research and innovations'.

"NANOTEHNOLOGIJA = MEGAPROBLEMI"

Prof.dr.sc. Tihomir Marjanac

(motivacijski razgovor uz zajednički ručak, u restoranu Instituta Ruđer Bošković, rujan 2016.)



Posveta:

Ovu dizertaciju posvećujem svim ljudima dobre volje koji izgrađuju svijet te ga čine boljim mjestom za život - kako za ljude i životinje tako i za biljke i korisnu mikrofloru. U ovoj skupini se ističe moj mentor Prof. dr. sc. Silvio Hrabar koji me je i uvukao u fascinantni svijet grafena i bez kojeg bi sigurno izabrao lakšu temu za doktorat. Njegove vizionarske ideje su uglavnom bile izrazito teške za realizaciju ali to bi i trebao biti sastavni dio svakog doktorata. Također je tu i moj bivši voditelj laboratorija dr.sc. Tarzan Legović, osoba nevjerojatne energije koja uvijek zna motivirati čovjeka u teškim trenucima. Svesrdno bih se zahvalio svojim roditeljima koji su me podržali u mojoj inicijativi da upišem poslijediplomski studij. Specijalne zahvale idu i gospođi Mirjani Grubiši, Smiljanki Turkalj te Đurđici Tomić-Peruško na njihovoj nesebičnoj pomoći i savjetima od strane studentske referade.

Ovim putem bih se zahvalio i svim suradnicima koji su mi pomogli svojom podrškom u vidu savjeta i/ili zbog korištenja njihove opreme koja je najčešće bila funkcionalna i nakon mog korištenja. Iako ih ima puno volio bih navesti barem neke od njih: Vesna Janicki, Marin Roje, Jadranka Pečar Ilić, Zvonimir Šipuš, Tonica Bončina, Davor Čapeta, Marko Kralj, Eva Kovačević, Ivana Capan, Vanja Komljenović Lončar, Mile Ivanda, Hrvoje Gebavi, Stevče Arsoski, Boris Okorn te Ivana Fabijanić.

Mikroskopiranje i obrada grafena na nano-skali provedeni su fokusiranim ionskim snopom (eng. focused ion beam) na Fakultetu za strojarstvo Univerziteta u Mariboru u okviru bilateralnog projekta Hrvatska-Slovenija kojeg su vodili dr.sc. Jordi Sancho Parramon i Prof.dr.sc. Franc Zupanič kojima se najljepše zahvaljujem što su mi omogućili rad na ovom fantastičnom uređaju koji je ubrzao moja istraživanja i time znatno unaprijedio ovu dizertaciju. Prof. Zupanič je kao domaćin bio vrhunski stručnjak i pravi gentleman!

Na kraju bih se od srca htio zahvaliti i mojoj supruzi, ljubljenoj Maji Pižeti Ereš, na strpljenju i razumijevanju jer na balkonu mojeg stana, nažalost, ne raste cvijeće koje bi priličilo takvoj dami. Naime, na balkonu se nalazi oprema i laboratorij za proizvodnju grafena koji je korišten za izradu metapovršine u ovoj dizertaciji.

## **Kratki sažetak:**

Predmet istraživanja ove dizertacije su elektromagnetska svojstva grafena. U tu svrhu, korišten je numerički model električne vodljivosti grafena temeljen na Kubovoj jednadžbi koja uzima u obzir frekvenciju signala, kemijski potencijal, gubitke zbog raspršenja naboja, i temperaturu. Pokazano je da je vodljivost grafena moguće utvrditi analitički pomoću Kubove jednadžbe samo ako je frekvencija signala znatno niža od frekvencije raspršenja naboja. Usporedba analitički utvrđenog rješenja i numeričkih vrijednosti dobivenih rješavanjem Kubo jednadžbe pokazala je dobro slaganje. Analiza je pokazala da vodljivost grafena u radiofrekvencijskom području ima izraženu realnu komponentu vodljivosti dok je imaginarna komponenta vodljivosti manja od realne komponente za četiri reda veličine. Zbog ovoga svojstva se impedancija grafena u radiofrekvencijskom području može aproksimirati realnim otporom. Nadalje je pokazano da je u optičkom području frekvencija realna komponenta električne vodljivosti grafena veća od imaginarne komponente za jedan red veličine. Stoga se i u optičkom području frekvencija impedancija grafena može aproksimirati realnim otporom. U THz području impedancija grafena ima kompleksnu vrijednost u skladu s Lorentz-Drudeovim disperzijskim modelom. Najzanimljivije svojstvo grafena, s aspekta primjene, je efekt polja: U nekim slučajevima vanjsko električno polje može promijeniti realni i imaginarni dio kompleksne impedancije grafena. Opisano svojstvo koristi se za postizanje negativne permitivnosti u upravljivim metamaterijalima i metapovršinama. Eksperimentalno istraživanje utjecaja vanjskog električnog polja na električnu vodljivost grafena pokazalo je kako se vodljivost materijala može povećati nekoliko puta. U okviru ovog rada razvijen je reaktor za sintezu uzoraka jednoslojnog i višeslojnog grafena. Postupak sinteze je kemijska depozicija iz parne faze. Reaktor je izrađen upotrebom lako dobavljivih komponenti niske cijene što ga čini dostupnim većini istraživačkih grupa. Sintezirani grafen je visoke kvalitete što je potvrđeno karakterizacijom uz pomoć Ramanove spektroskopije i elektronske mikroskopije. Dizajnirana je i praktično realizirana upravljiva grafenska metapovršina koja je u osnovi mikrovalni apsorber baziran na Salisburyjevom zastoru. Punovalne numeričke simulacije i mjerenja u području frekvencija od 10 GHz pokazuju efikasnu apsorpciju mikrovalne energije iako njegova debljina iznosi samo jedan atom. Posebnost razvijenog apsorbera je mogućnost jednostavnog podešavanja njegovih parametara promjenom upravljačkog visokonaponskog signala.

Ključne riječi: Grafen, impedancija, metamaterijal, metapovršina, depozicija, CVD, THz, apsorber.

## **Extended abstract:**

Graphene is material composed entirely of carbon atoms arranged in the two-dimensional hexagonal lattice structure. Due to its one-atom thickness it is the thinnest material available. In addition, the strong bonds between carbon atoms result in thermodynamic stability of graphene sheets even when suspended in air. Graphene has exceptional mechanical and thermal properties. From an electrical engineering point of view, graphene is actually a zero-gap semiconductor material that supports ballistic transport accompanied with very high charge mobility. Particularly interesting is the fact that graphene can be viewed as a plasmonic material with the plasma frequency in the THz band. In principle, electric conductivity and plasma frequency can be tuned electrically, by changing electrochemical potential. This interesting property was used in recent proposals of various THz and optical metamaterial-inspired structures such as absorbers, antennas, single-atom thick waveguides, reflectors, lenses and metasurfaces. In addition, there have been several attempts to use non-linear electromagnetic properties of the graphene, in order to construct high-speed THz modulators.

Although commercial samples of graphene are available, manufacturers do not offer quality control data so not many research groups use it. Graphene samples used in the most of published papers were usually synthesized in-house just before the actual experiment, for which the graphene sample is required. The aim is to reduce contamination from water vapor and other impurities in air ambient which minimizes uncertainty and enhances repeatability in the experiments. High-quality single-layer and multi-layer graphene is synthesized by chemical vapor deposition (CVD) process on metal catalysts exposed to hydrocarbon gas at high temperature. The ease of CVD processing is overshadowed by the high price of CVD equipment that can easily reach tens of thousands US dollars which makes this technology inaccessible to many research groups with modest budget. Availability of low-cost CVD reactor would result in more intensive graphene research and rapid development of THz devices.

Focus of this thesis is the analysis of electromagnetic properties of graphene for use in electromagnetic metasurfaces at room temperature. Analysis of intrinsic graphene electric conductivity model based on Kubo formula in wide frequency range shows that real and imaginary part of complex electric conductivity change significantly with signal frequency and bias voltage. Below the THz, a real part of conductivity dominates over imaginary part by more than two orders of magnitude. Therefore, the lumped element model of the graphene can

be approximated as a simple resistor with typical value of 1 k $\Omega$ . In the visible part of electromagnetic spectrum, a real part of graphene conductivity is more than an order of magnitude higher than imaginary part. Thus, a lumped element model can again be simplified to a simple resistor of 10 k $\Omega$ . In the infrared region, however, graphene has a complex impedance in accordance with Lorentz-Drude model and, therefore, complete RLC lumped model has to be used. In addition, an external bias voltage can be applied to graphene to vary both the real and imaginary part of its complex impedance. This phenomenon is called "field effect" and it is used to realize a negative permittivity in reconfigurable metamaterials and metasurfaces.

The low-cost CVD reactor for graphene synthesis was designed and manufactured. Synthesized graphene samples were characterised by Raman spectroscopy and scanning electron microscopy. Measurement results revealed high quality of single-layer and multi-layer samples adequate for use in graphene-based metasurface devices.

A simple contactless method for measuring a surface resistance of single-layer and multi-layer graphene samples was designed and tested. This method is preferable over existing contact methods due to lack of variable contact resistance. In this method a graphene sample is supported by thin dielectric substrate and such composite material is placed within a rectangular waveguide. The scattering parameters were measured with calibrated network analyzer and the surface resistance was determined using simple mathematical postprocessing. This method is similar to other published methods for measuring surface conductivity of thin conductive films although the mathematical postprocessing has a different form. Measurement results of various graphene samples were found to be in a good agreement with numerical simulation based on Kubo equation.

The metasurface based on Salisbury screen was designed, constructed and measured. A conductive film needed for absorption was composed of single graphene layer whereas the section of WR-90 waveguide was used as a quarter-wave transformer. Measurements and numerical simulations showed that the surface resistance of graphene should be optimised for the efficient absorption. If optimised, graphene-based absorber has a high-efficiency (>99% absorption) although the thickness of a conductive layer is only one-atom.

Reconfigurable microwave absorber based on a single-layer graphene was designed, constructed and measured. It has a form of parallel-plate capacitor with the dimensions of WR-90 flange. A single-layer graphene of high-quality was used as first electrode (an active

layer), a poor-quality graphene was used as a second electrode (bias layer) and the PET (polyethylene terephthalate) was used as a dielectric. The control of absorption is performed by modifying active layer impedance with polarity and magnitude of applied high voltage at bias layer. To produce graphene-on-dielectric-based devices, a novel method for graphene transfer is developed using laminating pouches. This method, to the best of authors knowledge, has not been published in the literature so far. A transfer process using laminating pouches is faster, simpler and of lower cost than currently popular methods found in literature.

This thesis proceeds as follows. Chapter 1 includes a brief introduction to metamaterials and graphene along with the scientific contributions of this work. Chapter 2 includes the review of metamaterials and metasurfaces. Chapter 3 discusses the graphene properties, synthesis methods, characterisation methods and graphene transfer methods. Chapter 4 includes analysis of graphene's complex electric conductivity. Results of the graphene electrical conductivity analysis from this work show good agreement with published measurements in microwave and visible electromagnetic regime. A brief comparison of different methods for increasing the electrical conductivity of graphene samples is given. This is followed by a detailed overview of the influence on complex electrical conductivity by external electric field which was proven to be the most convenient method for use in future graphene metasurfaces. Chapter 5 contains a detailed description of the development of a simple and inexpensive CVD reactor. This reactor was used for synthesis of single and multi-layer graphene samples in this thesis. The characterization of the produced graphene samples showed a high-quality needed for use in microwave metasurfaces. Chapter 6 introduces a simple RLC lumped-element model of a graphene, which is valid in microwave and visible regime. The analysis results obtained using this simple model were compared with those from Kubo equation and a good agreement was found. The equivalent surface impedance graphene parameters were determined by measurements. In turn, these parameters were used for design of a simple metasurface absorber. The measurements of the prototyped metasurface were found to be in a good agreement with numerical simulations. Chapter 7 presents the most important conclusions with the outline of the future research.

**Keywords:** Graphene, impedance, metamaterial, metasurface, deposition, CVD, THz, absorber.

## Sadržaj:

1. Uvod.....	1
2. Metamaterijali i metapovršine.....	8
2.1. Permitivnost i permeabilnost praznog prostora.....	8
2.2. Permitivnost i permeabilnost prirodnih materijala.....	8
2.3. Metamaterijali.....	16
2.3.1. Podjela kontinuiranih materijala i metamaterijala na osnovu permitivnosti i permeabilnosti.....	16
2.3.2. Metamaterijali s negativnom permitivnosti (ENG).....	18
2.3.3. Metamaterijali s negativnom permeabilnosti (MNG).....	20
2.3.4. Metamaterijali s negativnom permitivnosti i permeabilnosti (DNG)	24
2.4. Metapovršine.....	36
2.5. Sažetak poglavlja.....	54
3. Grafen.....	57
3.1. Što je grafen?.....	57
3.2. Proizvodnja grafena.....	60
3.3. Karakterizacija grafena.....	65
3.4. Prijenos grafena na dielektrične supstrate.....	68
3.5. Sažetak poglavlja.....	71
4. Grafen – pregled elektromagnetskih svojstava i mogućih primjena u metamaterijalima/metapovršinama.....	75
4.1. Vodljivost grafena.....	75
4.2. Prijelaz s elektromagnetskog modela na model s koncentriranim parametrima i prijenosnim linijama.....	83
4.3. Ekvivalentna permitivnost grafena.....	95

4.4. Sažetak poglavlja.....	97
5. Istraživanje CVD sinteze grafena i fizikalna karakterizacija uzoraka.....	100
5.1. Proces CVD sinteze jednoslojnog grafena na metalnim folijama od bakra.....	100
5.2. Proces CVD sinteze višeslojnog grafena na metalnim folijama od nikla.....	102
5.3. Pregled različitih vrsta CVD reaktora s naznačenim prednostima i nedostacima.....	104
5.4. Izrada cijevnog CVD reaktora.....	106
5.4.1. Osnovni dizajn.....	106
5.4.2. Reaktorska cijev.....	107
5.4.3. Grijač reaktorske cijevi.....	108
5.4.4. Toplinska izolacija reaktora.....	112
5.4.5. Prirubnice na reaktorskoj cijevi.....	114
5.4.6. Ventili i cijevi za doziranje plinova.....	117
5.4.7. Generator alkoholnih para kao izvor atoma ugljika.....	120
5.4.8. Instalacija za razvod plina vodika.....	120
5.4.9. Vakuumski sistem.....	123
5.4.10. Mjerenje protoka plina kroz reaktor.....	125
5.5. Sinteza grafena i fizikalna karakterizacija napravljenih uzoraka.....	126
5.5.1. Izrada metalnih supstrata.....	126
5.5.2. Čišćenje supstrata.....	126
5.5.3. Umetanje supstrata u reaktor i njegovo vađenje nakon sinteze.....	128
5.5.4. Otpuštanje bakrenog supstrata.....	129
5.5.5. Optimalni parametri sinteze.....	130
5.5.6. Skidanje grafena s metalnog supstrata.....	131

5.5.7. Karakterizacija jednoslojnog grafena.....	134
5.5.8. Karakterizacija višeslojnog grafena.....	138
5.6. Razvoj metode prijenosa velikih površina grafena na dielektrične folije.....	140
5.7. Sažetak poglavlja.....	144
6. Elektromagnetska karakterizacija uzoraka grafena .....	151
6.1. Numeričko modeliranje grafena u valovodnom okruženju.....	151
6.2. Beskontaktna metoda određivanja površinskog otpora grafena u mikrovalnom području frekvencija.....	154
6.3. Kontaktna metoda određivanja impedancije grafena.....	168
6.4. Nadomjesna shema grafena s koncentriranim parametrima i prijenosnim linijama.....	171
6.5. Numerička punovalna analiza jednostavne metapovršine na bazi grafena – mikrovalnog apsorbera.....	172
6.6. Jednostavna metapovršina na bazi grafena.....	175
6.6.1. Mikrovalni apsorber s vodljivim slojem debljine jednog atoma.....	175
6.6.2. Upravljivi mikrovalni apsorber na bazi jednoslojnog grafena.....	177
6.7. Mjerenje nelinearnosti grafena.....	182
7. Zaključak i preporuke za buduće istraživanje.....	186
8. Literatura.....	188
Životopis.....	206
Popis objavljenih radova.....	207
Biography.....	208



## 1. Uvod

Metamaterijali su umjetne elektromagnetske strukture dizajnirane tako da posjeduju neobična elektromagnetska svojstva koja se ne mogu pronaći u prirodnim materijalima [1]. Te strukture koriste prostorni niz malih elektromagnetskih raspršivača, postavljenih na međusobnom razmaku mnogo manjem od valne duljine. Kada se ovakva struktura obasja ravnim valom, pojaviti će se inducirane struje u raspršivačima koje će uzrokovati dodatno zračenje prema natrag (dobro poznati fenomen elektromagnetske reakcije). Kako je razmak između raspršivača mnogo manji od valne duljine, fazni pomak između struja induciranih u susjednim elementima može se zanemariti. Stoga se sva reakcijska polja međusobno zbrajaju na način koji je vrlo sličan efektu polarizacije/magnetizacije kod prirodnih kontinuiranih materijala. Međutim, bitna razlika je u činjenici da se reakcijsko polje može gotovo proizvoljno oblikovati dizajnom pojedinih raspršivača i tako postići nova elektromagnetska svojstva. Jedno od tih zanimljivih svojstava je negativna refrakcija (lom): Bikonkavna leća napravljena od metamaterijala negativnog indeksa loma će fokusirati elektromagnetsku energiju incidentnog ravnog vala [2] dok bi leća istog geometrijskog oblika napravljena od prirodnog materijala pozitivnog indeksa loma bila divergentna, to jest, raspršila bi incidentni val. Naravno, da bi se postigla negativna refrakcija potrebno je da realni dijelovi konstitucijskih parametra (primitivnosti ( $\epsilon$ ) i permeabilnosti ( $\mu$ )) budu negativni (uz korištenje vremenske ovisnosti  $\exp(j\omega t)$ ).

Iako se fenomen negativne refrakcije naoko čini trivijalnim i samo od akademskog značaja, njegove posljedice su dalekosežne jer otvaraju put za nove inženjerske primjene. Npr. ravna ploča („slab“) s indeksom loma  $n = -1$  može fokusirati zračenje točkastog izvora smještenog u njejoj neposrednoj blizini. Nadalje, ovakva ploča rekonstruira i kompletno evanescetno polje čime se postiže savršeno fokusiranje [3]. Ovakva "superleća" zaobilazi difrakcijsko ograničenje klasične leće (nemogućnost registriranja objekata manjih od polovice valne duljine) i omogućuje savršenu rekonstrukciju slike što bi se moglo upotrijebiti u procesu optičke litografije za izradu struktura izrazito malih dimenzija.

Nakon što je profesor Veselago 1968. godine objavio prvi teorijski rad o materijalima s negativnom permeabilnosti i permitivnosti koji posjeduju negativni indeks loma trebalo je proći više od 30 godina do prve eksperimentalne potvrde ovog fenomena (2001, [4]). Eksperimentalni proboj u ovom području je napravljen ubrzo nakon otkrića umjetnih struktura koje imaju relativnu efektivnu permitivnost i relativnu efektivnu permeabilnost

manju od nule ([5], odnosno [6]). Efektivnu permitivnost manju od nule posjeduje prostorni niz paralelnih tankih žica (mnogo tanjih od valne duljine). Efekt negativne permitivnosti javlja se ispod karakteristične frekvencije sustava (takozvane „frekvencije plazme“), uz uvjet da je vektor električnog polja upadnog vala paralelan s žicama.

S druge strane, fenomen negativne permeabilnosti javlja se u vrlo uskom rezonantnom pojasu prostornog niza takozvanog rezonatora s dvostrukim razrezanim prstenom („Split-ring resonator“, [49]). Problem uskopojasnosti je posljedica disperzijsko-energetskih jednadžbi (Lorentzov i Drudeov model metala) a ne tehnologije proizvodnje kako se često misli. Zbog toga je vrlo teško konstruirati metamaterijal koji će biti funkcionalan u širokom području frekvencija. Kombiniranjem niza tankih žica i niza rezonatora s dvostruko razrezanim prstenom, dobivena je nova umjetna struktura (metamaterijal) s negativnom efektivnom permitivnosti i permeabilnosti [7]. Mjerenja prvog metamaterijala su potvrdila negativni indeks loma u mikrovanom području frekvencija [4]. Zanimljivo je napomenuti kako se oba materijala mogu napraviti u tehnologiji tiskanih pločica koja je jednostavna, pristupačna i ne zahtjeva visoku tehnološku razinu za izradu i rukovanje. Navedene prednosti potaknule su veliki broj istraživačkih grupa na fokusiranje njihovog interesa u smjeru daljnjeg razvoja metamaterijala s negativnim indeksom loma koji se ponekad nazivaju i lijevo orijentiranim materijalima („left-handed materials“). Ovaj termin dolazi od činjenice da vektor električnog polja, vektor magnetskog polja i valni vektor čine lijevi trijad (za razliku od klasičnih materijala u kojima ovi vektori formiraju desni trijad). Osim opisanog volumetrijskog pristupa s inkluzijama pojavila se i alternativna metoda za izradu lijevo orijentiranih materijala koja koristi prijenosne linije [8]. Ideja je prilično jednostavna - umjesto klasične linije sa serijski distribuiranim induktivitetom i paralelno distribuiranim kapacitetom (LC linije) koristi se linija u kojoj su lokacije induktiviteta i kapaciteta zamijenjene. Ovakva CL linija ima efektivnu negativnu permeabilnost i efektivnu negativnu permitivnost. Posebna je prednost da se CL linija može jednostavno načiniti u planarnoj tehnologiji.

Teorijskim istraživanjem utvrdilo se kako je upotrebom metamaterijala moguće elektromagnetsku energiju incidentnog vala voditi oko objekta od interesa nakon čega iza objekta ponovo dolazi dolazi do potpune rekonstrukcije originalne valne fronte koja bi postojala bez prisustva objekta [9]. Drugim riječima: u principu je moguće napraviti „plašt nevidljivosti“. Ovaj se fenomen može realizirati uz pomoć sfere načinjene od specijalnog anizotropnog materijala. Objekt koji se želi načiniti nevidljivim za elektromagnetsko zračenje smješten je unutar sfere. Paralelne zrake koje dolaze do sfere ulaze u metamaterijal te se zbog

njegove anizotropije i postupne refrakcije, koja se mijenja od točke do točke, zakrivljuju unutar sfere. Zrake napuštaju sferu s razdiobom kakva bi bila prisutna u slobodnom prostoru bez objekta (dakle, uz identičnu prostornu raspodjela amplitude i faze elektromagnetskog vala). Valja napomenuti da elektromagnetska energija potpuno zaobilazi unutarnji dio sfere i u tom prostoru se može nalaziti proizvoljni objekt. Pravilnim izborom svojstava metamaterijala može se (teorijski) potpuno potisnuti raspršenje incidentnog vala i omogućiti rekonstrukcija valne fronte iza metamaterijala. Ovaj efekt je (zbog tehnoloških pojednostavljenja u gradnji metamaterijala) približno verificiran mjerenjem [10]. Osnovna ideja je kasnije proširena i na „nevidljivost“ za istosmjerna magnetska polja [11].

Mnogo istraživačkog napora posvećeno je mogućem proširenju principa metamaterijala u optičko područje. Prvi su pokušaji bili temeljeni na skaliranju dimenzija osnovnih inkluzija (tankih žica i rezonatora s dvostruko razrezanim prstenima). Dimenzije inkluzija su morale biti smanjene za 5-6 redova veličine kako bi bile znatno manje od valne duljine incidentnog vala. Prvi eksperiment u bliskom infracrvenom području [12] pokazao je kako navedene strukture skalirane na optičko područje posjeduju velike gubitke jer metali na optičkim frekvencijama gube svojstva te im permitivnost postaje imaginarna. Stoga se metamaterijali se na optičkim frekvencijama najčešće služe plazmoničkom rezonancijom plemenitih metala kao što su srebro i zlato za postizanje negativne permitivnosti i bez upotrebe LC krugova jer ispod frekvencije plazme plemeniti metali imaju negativnu efektivnu permitivnost [13]. Treba naglasiti kako su metamaterijali trodimenzionalne strukture: uz veliku površinu koja je potrebna u realnom eksperimentu radi sprječavanja neželjenog ogiba i lakšeg poravnavanja upadne zrake sa strukturom oni imaju i konačnu visinu. Ova visina za optičke metamaterijale iznosi tipično 10-30 nm jer su uzduž vertikalne osi naizmjenično naslagani mnogobrojni slojevi dielektrika i plemenitih metala [12]. Za geometrijsko strukturiranje optičkih metamaterijala potrebna je vrlo skupa tehnologija kao što je npr. uređaj s fokusiranim ionskim snopom ili epitaksijom molekularnim snopom. Svi navedeni problemi potaknuli su istraživače na potragu za drugačijim pristupom prilikom dizajniranja i izrade optičkih metamaterijala, pristupom koji bi bio jeftiniji u realizaciji i jednostavniji pri numeričkoj analizi.

Problemu tehnološke složenosti i velikih gubitaka u metamaterijalima posljednjih se godina pokušava doskočiti razvojem metapovršina. Metapovršina ili metafilm je dvodimenzionalni ekvivalent metamaterijala [14], [15], [16]. Iako stvarna metapovršina ima konačnu debljinu smatra se dvodimenzionalnom jer se obično sastoji od samo od jednog sloja struktura-

raspršivača. Ove strukture su fiksirane na površini podloge koji osigurava mehaničku stabilnost. Na mikrovalnim frekvencijama za podlogu se uglavnom koristi dielektrični supstrat male relativne permitivnosti i malih gubitaka. Slično kao i kod volumetrijskih metamaterijala, dimenzije svakog pojedinog raspršivača u metapovršini moraju biti mnogo manje od valne duljine na kojoj struktura ima željena svojstva. Princip rada metapovršine se temelji na dobro poznatom teoremu ekvivalencije [34]: strukture-raspršivači osvjetljene elektromagnetskim valom stvaraju ekvivalentne površinske električne i magnetske struje. Površinske struje su izvor zračenja koje generira željenu raspodjelu polja iza ili na metapovršini. Odnosi faza i amplitude struja ovise uglavnom o geometriji struktura-raspršivača. Za razliku od volumetrijskih metamaterijala, pretežno se koriste nerezonantne inkluzije načinjene od metala dobre vodljivosti. Ovakav pristup rezultira malim gubicima metapovršina, ne samo na radiofrekvencijskom već i na optičkom području frekvencija. Druga prednost metapovršina pred metamaterijalima je jednostavnija izrada budući da je dovoljan samo jedan sloj struktura-raspršivača.

Metapovršine imaju mnoga zanimljiva svojstva s mnoštvom potencijalnih primjena: metapovršina za konverziju polarizacije (iz incidentnog vala linearne polarizacije generira val kružne polarizacije) [17]; ultratanke strukture za generiranje beselove zrake [18]; širokopojasna metapovršina visoke efikasnosti za prikaz numeričkih holograma [19] i metapovršina za optičku nevidljivost koja je demonstrirana 2015. godine [20].

Godine 2004., u vrijeme intenzivnog razvoja metamaterijala i metapovršina objavljeno je i otkriće grafena [21] koje je izazvalo vrlo veliki interes znanstvene zajednice. Osnovni članak [21] je 2018. godine imao preko 32000 citata. Grafen je dvodimenzionalni materijal - makromolekula proizvoljne površine (danas je tehnološki moguće postići površine veće od  $1\text{m}^2$ ) a debljine od samo jednog atoma. Načinjen je isključivo od atoma ugljika smještenih u heksagonalnu strukturu nalik pčelinjim saćima pa se stoga može zvati i dvodimenzionalni grafit. Neka od njegovih zanimljivih svojstava su: optička prozirnost, izvrsna vodljivost električne struje i topline te visoka mehanička čvrstoća. Kemijski je inertan, postojan je na zraku i ne biva mehanički oštećen čak i kad je slobodno ovješeno u zraku. Istraživanja koja su uslijedila odmah po otkriću uglavnom su istraživala kvantna svojstva (kvantni Hallov efekt) [22], mehaničku čvrstoću (kompozitni materijali) [23], toplinsku [24] i električnu vodljivost [25] te Ramanovu spektroskopiju ovog materijala [26]. Prva metoda sinteze grafena koristila je skidanje slojeva s bloka prirodnog grafita upotrebom samoljepljive trake za kućanstvo [101]. Usprkos svoj jednostavnosti ova metoda nije bila ponovljiva jer su priređeni uzorci bili

nepravilnog oblika i neujednačene kvalitete. U razdoblju između 2004. i 2009. godine na svjetskom tržištu nije postojala mogućnost nabavke komercijalnih uzoraka iako je potražnja bila u porastu. Ovo je rezultiralo preusmjerenjem fokusa istraživanja na nove metode sinteze grafena od kojih su najznačajnije bile metoda kemijske redukcije eksfoliranog grafit-oksida (2007) [27] i metoda kemijske depozicije iz parne faze (2009) [28]. Iako su metode proizvodnje objavljene u slobodnoj literaturi otprilike deset godina prije ove dizertacije, na svijetu trenutno (2018) postoji samo nekoliko kompanija koje prodaju ovaj materijal. Samo dvije od njih nude grafen visoke kvalitete: Graphenea (Španjolska) [112] i Graphene Supermarket (SAD) [113]. Uz visoku cijenu proizvoda od  $\sim 10$  USD/cm<sup>2</sup> mora se naglasiti kako proizvođači ne nude kontrolu kvalitete jer kvaliteta uzoraka iz različitih proizvodnih grupa uzoraka jako varira. Iz tog razloga istraživačke grupe s izdašnim financiranjem kupuju vlastitu opremu za sintezu grafena kojeg proizvode za svoje potrebe pod kontroliranim uvjetima. Tipična cijena malog jednostavnog uređaja za sintezu grafena maksimalnih dimenzija 2 x 4 cm je  $\sim 50.000,00$  USD [29] dok je za sintezu grafena veće površine potrebna složenija oprema znatno više cijene [30]. Veliki broj istraživačkih grupa ipak nemaju mogućnost izrade vlastitih uzoraka čime su ograničeni samo na nabavu komercijalnih uzoraka upitne kvalitete. Za otkriće grafena Geim i Novoselov dobivaju 2010. godine Nobelovu nagradu iz fizike što je posljedično potaknulo i istraživače u drugim područjima na istraživanje i upotrebu ovog perspektivnog materijala kako bi mu se pronašle nove primjene. U slijedećim godinama objavljen je veliki broj radova na temu grafena no izrazito mali broj radova razmatra njegovu upotrebu u elektromagnetizmu.

Polu godine nakon najave laureata za Nobelovu nagradu zbog otkrića grafena [31] profesor Engheta objavljuje članak o potencijalnoj upotrebi grafena u transformacijskoj optici [32]. U ovom članku teorijski je razmatrana upotreba grafena kao platforme za gradnju planarnih struktura (dakle, u današnjem „žargonu“, metapovršina) koje bi bile u stanju proizvoljno voditi valove elektrona (plazmoničke valove). Metoda se temelji na promjeni kompleksne vodljivosti grafena (koja približno slijedi Drudeov disperzijski model) uslijed polarizacije statičkim električnim poljem [125]. Može se pokazati da izlaganje nedopiranog grafena vertikalnom električnom polju povećava njegovu električnu vodljivost. Do ovog zanimljivog fenomena dolazi zbog efektivne promjene Fermijeve energije [127]. U prije spomenutoj primjeni u transformacijskoj optici, dijelovi grafena po kojem bi vodili površinski val oblika plazmon-polariton bili bi polarizirani višim električnim poljem. Nasuprot tome, dijelovi grafena gdje se želi izbjeći propagacija bili bi polarizirani nižim električnim poljem.

Vodljivost grafena može se opisati Kubovom formulom [33] ali je njena veza s frekvencijom plazme prilično komplicirana. Treba naglasiti kako je Kubova formula rezultat statističke analize slobodnih elektrona u grafenu (koji se može promatrati kao poluvodič bez zabranjenog pojasa). Ova formula je približna jer je tijekom izvođenja bilo potrebno napraviti niz pretpostavki, pojednostavljenja i zanemarivanja efekata koja se u realnim slučajevima ne daju izbjeći. Nadalje, grafen samo približno slijedi Drude-Lorentzov disperzijski model.

Za upotrebu grafena u metapovršinama potrebno je naći jednostavnu i jasnu vezu između površinske impedancije i admitancije metapovršina i kompleksne vodljivosti grafena. U području fizike ima jako puno teorijskih radova o grafenu. Usprkos tome, u eksperimentalnim radovima koji se bave elektromagnetskim parametrima često se pojavljuje diskrepancija između mjernih rezultata dobivenih različitim metodama [130], [131], [132].

U ovoj dizertaciji pokušano je riješiti slijedeće probleme:

1. Primjećeno je da većina istraživačkih grupa nema pristup grafenu visoke kvalitete. Stoga je razvijen i testiran jednostavan i vrlo jeftin reaktor za proizvodnju grafena. Ovakav reaktor većina istraživačkih grupa može samostalno konstruirati i koristiti.
2. Podaci o ekvivalentnim elektromagnetskim parametrima grafena su u literaturi rijetki i načinjeni su uglavnom za višeslojni grafen upitne kvalitete. Stoga je u disertaciji načinjena elektromagnetska karakterizacija izrađenih uzoraka jednoslojnog i višeslojnog grafena sa svrhom određivanja kompleksne površinske impedancije grafena tj. dobivanja ekvivalentnih parametara grafena.
3. Predložena je jednostavna nadomjesna shema grafena koja se može koristiti u radiofrekvencijskom i/ili infracrvenom području, a temeljena je na koncentriranim parametrima i prijenosnim linijama.
4. Dizajnirana je, izrađena i izmjerena jednostavna elektromagnetska metapovršina na bazi grafena. Usporedba elektromagnetskih parametara dobivenih mjerenjem i matematičkim modelom pokazala je dobro slaganje.

Put do navedenih doprinosa opisan je kroz dizertaciju na slijedeći način: U prvom poglavlju dat je kratki pregled razvoja metamaterijala, metapovršina i grafena. Drugo poglavlje detaljno analizira elektromagnetska svojstva metamaterijala i metapovršina. Treće poglavlje opisuje svojstva grafena, načine proizvodnje te metode koje se upotrebljavaju za karakterizaciju i obradu načinjenih uzoraka. Četvrto poglavlje teorijski analizira kompleksnu

električnu vodljivost koja je uspoređena s eksperimentalno dobivenim mjerenjima u mikrovalnom, THz i optičkom području frekvencija. Opisane su najčešće korištene metode pomoću kojih je moguće mijenjanjati vodljivosti grafena (kemijsko dopiranje i efekt električnog polja). Peto poglavlje sadrži detaljan opis razvoja jednostavnog i jeftinog CVD reaktora u kojem su načinjeni uzorci jednoslojnog i višeslojnog grafena. Karakterizacija načinjenih uzoraka pokazuje visoku kvalitetu materijala koja je zadovoljavajuća za upotrebu na mikrovalnom području frekvencija. U šestom poglavlju predložena je pojednostavljena nadomjesna shema grafena u radiofrekvencijskom i optičkom području te je dana usporedba analitičkog i numeričkog pristupa. Ekvivalentni parametri grafena određeni su mjerenjima u valovodu te je na temelju njih dizajnirana i načinjena jednostavna metapovršina. Rezultati numeričke simulacije metapovršine na bazi grafena uspoređeni su s mjerenjima. U sedmom poglavlju dani su najvažniji zaključci sa prijedlogom nastavka istraživanja.

## 2. Metamaterijali i metapovršine

### 2.1. Permitivnost i permeabilnost slobodnog prostora

Konstitucijske jednadžbe daju vezu između električnog i magnetskog polja ( $\vec{E}, \vec{H}$ ) i gustoće njihovog toka ( $\vec{D}, \vec{B}$ ). Konstitucijske jednadžbe za slobodni prostor (vakuum) su [34]:

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \vec{E}(\vec{r}, t), \quad (2-1)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \mu_0 \vec{H}(\vec{r}, t), \quad (2-2)$$

gdje je  $\varepsilon_0$  permitivnost slobodnog prostora definirana kao:

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{\mu_0 c_0^2} \text{ (točno) }, \quad (2-3)$$

$$\varepsilon_0 = 8.854187817 \dots \times 10^{-12} \left[ \frac{As}{Vm} \right] = 8.854187817 \dots \times 10^{-12} \left[ \frac{F}{m} \right], \quad (2-4)$$

dok je  $\mu_0$  permeabilnost slobodnog prostora dana [35] kao:

$$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \left[ \frac{H}{m} \right] \text{ (točno) }, \quad (2-5)$$

$$\mu_0 = 1.2566370614 \dots \times 10^{-6} \left[ \frac{H}{m} \right]. \quad (2-6)$$

U navedenim jednadžbama [36] nalazi se i brzina svjetlosti u vakuumu koja iznosi [35]:

$$c_0 = 299792458 \left[ \frac{m}{s} \right] \text{ (točno) }. \quad (2-5)$$

Intrinsična impedancija slobodnog prostora definira se kao kvocijent iznosa poprečnih komponenti E i H polja za ravni val koji putuje u jednom smjeru i ona se može odrediti kao:

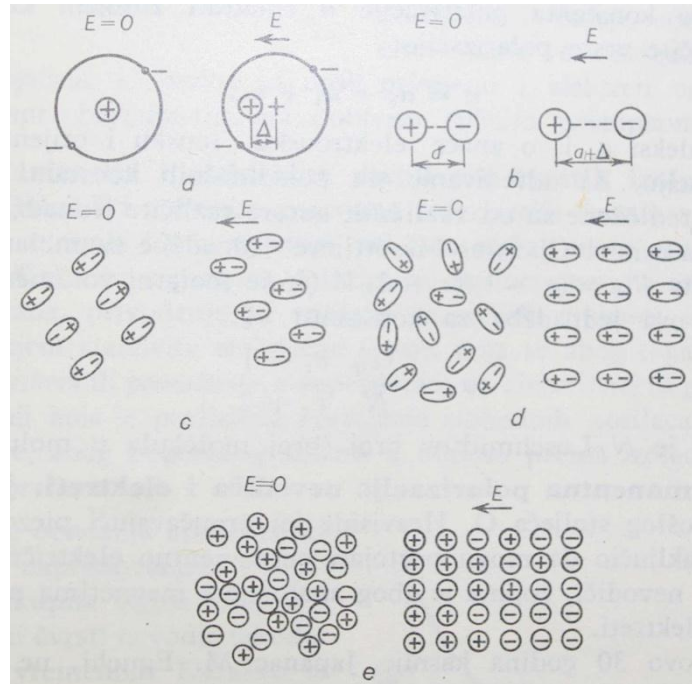
$$Z_0 = \mu_0 c_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} = \frac{1}{c_0 \varepsilon_0} \cong 376,73 [\Omega]. \quad (2-6)$$

### 2.2. Permitivnost i permeabilnost prirodnih materijala

Materija je građena od atoma, a atomi se (naravno, u pojednostavljenom prikazu) sastoje od pozitivno nabijene jezgre i negativno nabijenog elektronskog omotača u kojem orbitiraju elektroni. U nevodljivim materijalima, zvanim još i dielektrici, elektroni su čvrsto vezani za jezgre. Ukoliko takav materijal izložimo djelovanju vanjskog električnog polja doći će do električne polarizacije dielektrika: To je razmicanje težišta naboja koje nastaje jer



električno polje privlači negativno nabijene elektrone a odbija pozitivno nabijenu jezgru (slika 2.1a) [37]. Svaki atom postaje nosilac dva jednaka naboja suprotnih predznaka koji su razmaknuti od svojih ravnotežnih položaja i tvore električni dipol  $\vec{P}$  (definiran kao umnožak naboja i međusobne udaljenosti). Atom u svojoj unutrašnjosti postaje elastički napregnut a gledajući iz neposredne blizine prestaje biti električki neutralan [38]. Ovaj proces koji smanjuje vrijednost električnog polja u materijalu zbog pojave dipolnog momenta naziva se elektronska polarizacija.



Slika 2.1. Polarizacija dielektrika: a) elektronska; b) ionska; c) ionsko-relaksacijska; d) dipolno relaksacijska; e) elektronsko-relaksacijska. Preuzeto iz [37].

Ukupnu pomačnu struju čini zbroj pomačne struje u slobodnom prostoru  $\partial \epsilon_0 \vec{E} / \partial t$  i polarizacijske struje  $\partial \vec{P}_e / \partial t$ . Radi pojednostavljenja umjesto eksplicitnog računanja polarizacijske struje definira se vektor dielektričnog pomaka  $\vec{D}$  :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}_e \left[ \frac{As}{m^2} \right]. \quad (2-7)$$

Ukupna pomačna struja je sada definirana sa  $\partial \vec{D} / \partial t$ .

Veličine  $\vec{D}$  i  $\vec{P}_e$  imaju dimenziju površinske gustoće naboja (Kulon po kvadratnom metru). U slučaju elektronske polarizacije napregnuti atom možemo na jednostavan način analitički promatrati i kao mehanički oscilator s utegom i oprugom: elastična električna sila teži

postaviti središta pozitivnog i negativnog naboja u istu točku slično kao što elastična sila u mehaničkoj opruzi želi postaviti uteg u ravnotežni položaj. Uz pomoć ovog pojednostavljenog modela možemo naći vezu između vektora polarizacije  $\vec{P}_e$  i vektora električnog polja. Ukoliko gubici ne postoje model opruge glasi:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -Kx, \quad (2-8)$$

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + Kx = 0, \quad (2-9)$$

gdje je  $m$  masa utega,  $x$  je elongacija opruge a  $K$  je konstanta opruge. Budući da promatramo idealni slučaj bez sila otpora i trenja općenito rješenje jednadžbe (2-9) je dano u (2-10):

$$x(t) = c_1 \cos(\omega_0 t) + c_2 \sin(\omega_0 t) = A \cos(\omega_0 t + \delta). \quad (2-10)$$

Ovdje su  $c_1$  i  $c_2$  konstante a  $\delta$  je fazni kut. U rješenju (2-10) konstanta opruge i masa utega povezane su u prirodnu frekvenciju titranja takvog sistema (2-11).

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{K}{m}}. \quad (2-11)$$

U (2-11) vidimo kako će mehanički oscilator bez gubitaka titrati u nedogled svojom prirodnom frekvencijom  $\omega$ . U realnom slučaju ipak moramo uključiti i gubitke koji su prisutni u vidu trenja utega s podlogom ili prigušenja s okolnim fluidom koje ćemo sabrati u konstantu prigušenja  $c$ . Pretpostavit ćemo da je sila prigušenja  $F_d$  proporcionalna brzini utega i da ima suprotan smjer od smjera gibanja utega:

$$F_d = -c \frac{dx}{dt}. \quad (2-12)$$

Ako mehaničkom oscilatoru pribrojimo ove gubitke dobivamo diferencijalnu jednadžbu drugog reda prikazanu u (2-13).

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + c \frac{dx}{dt} + Kx = 0. \quad (2-13)$$

Ukoliko se ovaj model primjeni na električki napregnuti atom dobivamo jednadžbu (2-14).

$$\frac{d^2x}{dt^2} + g \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = -\frac{q}{m} E. \quad (2-14)$$

U ovom modelu prvi član opisuje akceleraciju naboja, drugi član opisuje prigušenje sistema s koeficijentom prigušenja  $g$ , treći član uzima u obzir povratne sile ovisne o karakterističnoj kružnoj frekvenciji  $\omega_0$ ,  $m$  je efektivna masa elektronskog oblaka,  $\omega_0$  je rezonantna frekvencija

polarnog atoma, pozitivna konstanta  $g$  je količina sudara u jedinici vremena i jednaka je recipročnoj vrijednosti vremena među sudarima (2-15).

$$\tau = \frac{1}{g} \text{ [s]}. \quad (2-15)$$

Ukoliko proizvoljnu vremensku ovisnost električnog polja  $E$  u jednadžbi (2-14) zamjenimo periodičnom funkcijom  $E(t) = \text{Re}\{E_x e^{j\omega t}\} = E_x \cos(\omega t)$  koja djeluje u smjeru  $x$ , tada jednadžbu (2-14) svodimo na fazorsku jednadžbu (2-16).

$$-\omega^2 X + j\omega g X + \omega_0^2 X = -\frac{q}{m} E_x. \quad (2-16)$$

Radi jednostavnosti su ispuštene oznake fazora a  $d/dt$  je zamijenjen s  $j\omega$ . Rješenje jednadžbe (2-16) je fazor geometrijskog pomaka (2-17).

$$X = \frac{-\frac{q}{m}}{\omega_0^2 - \omega^2 + j\omega g} E_x. \quad (2-17)$$

Ako se momenti pojedinačnih električnih dipola ( $qX$  u 2-18) pomnože s brojem molekula  $N$  po jedinici volumena (2-19) dobiva se makroskopska električna polarizacija dielektričnog materijala  $\vec{P}_e$  po jedinici volumena (2-20):

$$\vec{p} = -q\vec{X} = -\hat{x}qX, \quad (2-18)$$

$$\vec{P}_e = N\vec{p} = -Np\hat{x}, \quad (2-19)$$

$$\vec{P}_e = \frac{-N\frac{q^2}{m}}{\omega_0^2 - \omega^2 + j\omega g} \vec{E} = \varepsilon_0 \xi_e(\omega) \vec{E}, \quad (2-20)$$

gdje je  $\xi_e$  električna susceptibilnost koja nema dimenziju. Električna susceptibilnost slobodnog prostora je nula jer ne sadrži molekule koje mogu biti električki polarizirane. Ako izraz (2-20) uvrstimo u izraz (2-7) dobivamo konstitucijsku jednadžbu dielektričnih materijala (2-21).

$$\vec{D} = \varepsilon_0(1 + \xi_e(\omega))\vec{E} = \varepsilon(\omega)\vec{E}, \quad (2-21)$$

gdje je  $\varepsilon(\omega)$  permitivnost materijala i u ovoj veličini su sadržana sva dielektrična svojstva materijala. Permitivnost materijala možemo preformulirati u:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_0(1 + \xi_e(\omega)) = \varepsilon_0 + \frac{N\frac{q^2}{m}}{\omega_0^2 - \omega^2 + j\omega g} = \varepsilon_0 + \frac{\varepsilon_0 \omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + j\omega g}. \quad (2-22)$$

Ovdje je  $\omega_p$  takozvana frekvencija plazme materijala, definirana sa:

$$\omega_p^2 = \frac{Nq^2}{\epsilon_0 m}. \quad (2-23)$$

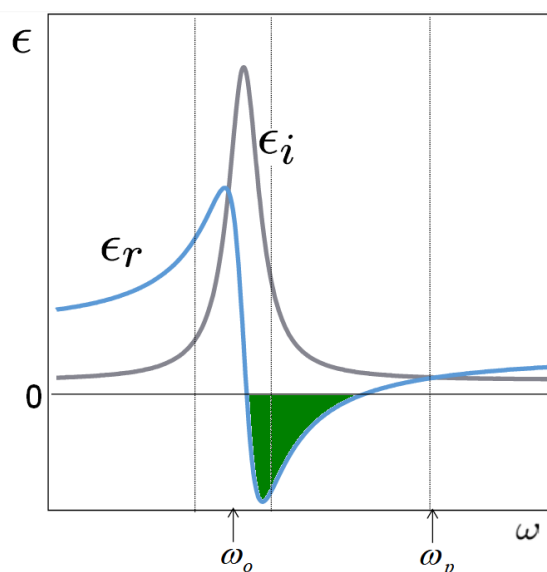
Gubici u materijalu su posljedica prigušenja. Ako su prisutni gubici, permitivnost materijala postaje kompleksna veličina koja se može rastaviti na realni i imaginarni dio:

$$\epsilon_r = \epsilon_0 + \frac{\epsilon_0 \omega_p^2 (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + g^2 \omega^2}, \quad (2-24)$$

$$\epsilon_i = \frac{\epsilon_0 \omega_p^2 \omega g}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + g^2 \omega^2}, \quad (2-25)$$

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_r(\omega) - j\epsilon_i(\omega). \quad (2-26)$$

Realni dio permitivnosti na beskonačnoj frekvenciji postaje jednak permitivnosti slobodnog prostora zato jer zbog beskonačne tromosti nije moguće nikakvo pomicanje težišta naboja (polarizacija). Imaginarni dio permitivnosti odgovara gubicima u materijalu i on ovisi i o realnom dijelu (realni i imaginarni dio čine analitičku funkciju).



Slika 2.2. Realni i imaginarni dio permitivnosti hipotetskog materijala prikazanih u ovisnosti o kružnoj frekvenciji. Prikazan je učinak elektronske polarizacije. Ukoliko se želi napraviti materijal koji ima permitivnost manju od nule (u nastavku) to je moguće iznad kružne frekvencije  $\omega_0$  a ispod kružne frekvencije plazme navedenog materijala. Ovaj fenomen se koristi u optičkim metamaterijalima s plemenitim metalima čije se frekvencije plazme nalaze u vidljivom području spektra. Veliki gubici koje optički metamaterijali posjeduju na radnim frekvencijama nastaju zbog prigušnih učinaka u procesu polarizacije a ne zbog ograničenja tehnologije izrade takvih materijala. Također treba istaknuti kako optički metamaterijali koji imaju permitivnost manju od nule rade u uskom području frekvencija (zeleno područje). Preuzeto iz [39].

Konstitucijske jednadžbe za materijale koji se mogu magnetizirati imaju sličan oblik onima za dielektrične materijale (2-27).

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{P}_m), \quad (2-27)$$

$$\vec{B} = \mu_0(1 + \xi_m)\vec{H} = \mu\vec{H}, \quad (2-28)$$

$$\mu = \mu_0(1 + \xi_m) = \mu_r - j\mu_i. \quad (2-29)$$

Ovdje je veličina  $\vec{P}_m$  magnetska polarizacija. U uobičajenim materijalima, za male vrijednosti polja, magnetska polarizacija ovisi linearno o magnetskom polju. Veličina  $\xi_m$  je magnetska susceptibilnost koja najčešće ima kompleksnu vrijednost (2-29).

Dosadašnje promatranje procesa polarizacije dielektričnih materijala rađeno je na izotropnim materijalima koji u svim geometrijskim osima imaju ista svojstva. Ako kristalna struktura dielektrika ima sfernu simetriju ili je amorfni materijal tada je takav materijal izotropan. Drugim riječima, vrijednost permitivnosti takvog materijala je skalar  $\epsilon(\omega)$  a pobudna polja i inducirana (reakcijska) polja su kolinearna [40]. Ako kristalna struktura dielektrika ima kristalnu strukturu koja je npr. kubična tada vrijednost permitivnosti makroskopski može varirati ovisno o kutu između vektora električnog polja i geometrijskih ravnina kristalne rešetke. Tada vektor  $\vec{E}$  nije poravnan s vektorom  $\vec{D}$  te vektor  $\vec{B}$  nije poravnan s vektorom  $\vec{H}$ . Ukoliko permitivnost i permeabilnost materijala ovise o smjeru utisnutog polja tada takve materijale zovemo anizotropni a njihovu permitivnost i permeabilnost opisujemo tenzorskim veličinama:

$$\vec{D} = \bar{\epsilon}\vec{E}, \quad (2-30)$$

$$\vec{B} = \bar{\mu}\vec{H}. \quad (2-31)$$

Tenzori permitivnosti i permeabilnosti su kvadratne matrice trećeg reda (2-32) i (2-33).

$$\bar{\epsilon} = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{bmatrix}, \quad (2-32)$$

$$\bar{\mu} = \begin{bmatrix} \mu_{xx} & \mu_{xy} & \mu_{xz} \\ \mu_{yx} & \mu_{yy} & \mu_{yz} \\ \mu_{zx} & \mu_{zy} & \mu_{zz} \end{bmatrix}. \quad (2-33)$$

U općenitom slučaju materijala s izrazitom anizotropijom svi elementi matrice su različiti i njihovim uvrštavanjem u izraze (2-30) i (2-31) dobivaju se izrazi (2-34) i (2-35):

$$\begin{bmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}, \quad (2-34)$$

$$\begin{bmatrix} B_x \\ B_y \\ B_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mu_{xx} & \mu_{xy} & \mu_{xz} \\ \mu_{yx} & \mu_{yy} & \mu_{yz} \\ \mu_{zx} & \mu_{zy} & \mu_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} H_x \\ H_y \\ H_z \end{bmatrix}. \quad (2-35)$$

Postoje specijalni slučajevi anizotropije. Na primjer, otopina D-glukoze zakreće ravninu polarizacije upadne zrake u desno (kiralnost). Nadalje, plazma u magnetskom polju pokazuje giroelektrična svojstva. Na kraju, tu su i feritni materijali koji posjeduju izrazito anizotropna svojstva ako su magnetizirani. Svaki od navedenih fenomena se može opisati tenzorom permitivnosti/permeabilnosti.

Posebni slučaj anizotropije je bianizotropija. U bianizotropnom mediju  $\vec{D}$  je anizotropno spregnut s  $\vec{E}$  i s  $\vec{B}$  dok je  $\vec{H}$  anizotropno spregnut s  $\vec{E}$  i  $\vec{B}$  (2-36).

$$\begin{bmatrix} \vec{D} \\ \vec{B} \end{bmatrix} = \overline{\overline{K}}_{bi} \cdot \begin{bmatrix} \vec{E} \\ \vec{H} \end{bmatrix}, \quad (2-36)$$

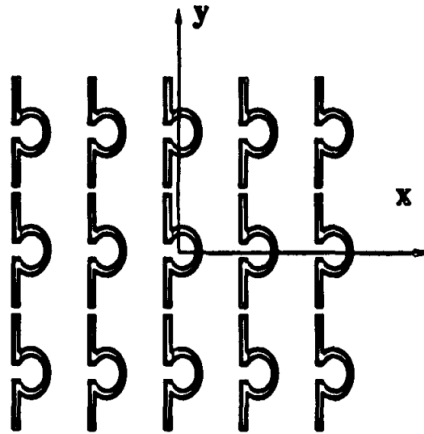
$$\overline{\overline{K}}_{bi} = \begin{bmatrix} \overline{\overline{\varepsilon}}_{bi} & \overline{\overline{\xi}}_{bi} \\ \overline{\overline{\zeta}}_{bi} & \overline{\overline{\mu}}_{bi} \end{bmatrix}. \quad (2-37)$$

Općenito se linearni bianizotropni medij može opisati s četiri 3x3 konstitutivna tenzora (2-38) koji je detaljnije prikazan u izrazu (2-39).

$$\overline{\overline{K}}_{bi} = \begin{bmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_x & \varepsilon_\alpha & \varepsilon_\beta \\ \varepsilon_\alpha & \varepsilon_y & \varepsilon_\gamma \\ \varepsilon_\beta & \varepsilon_\gamma & \varepsilon_z \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \xi_x & \xi_\alpha & \xi_\beta \\ \xi_\alpha & \xi_y & \xi_\gamma \\ \xi_\beta & \xi_\gamma & \xi_z \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} \zeta_x & \zeta_\alpha & \zeta_\beta \\ \zeta_\alpha & \zeta_y & \zeta_\gamma \\ \zeta_\beta & \zeta_\gamma & \zeta_z \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \mu_x & \mu_\alpha & \mu_\beta \\ \mu_\alpha & \mu_y & \mu_\gamma \\ \mu_\beta & \mu_\gamma & \mu_z \end{pmatrix} \end{bmatrix}. \quad (2-39)$$

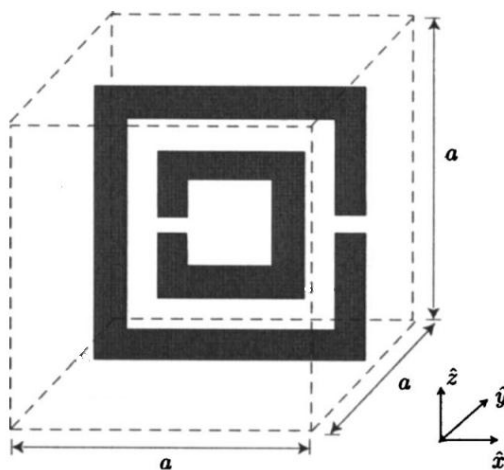
Za primjer možemo navesti konstitutivni tenzor metamaterijala sastavljenog od niza incidentno orijentiranih „Omega“ inkluzija [41] (slika 2.3) smještenih u izotropni medij.

$$\overline{\overline{K}}_{\Omega} = \begin{bmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_z \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\xi & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \xi \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \mu_x & 0 & 0 \\ 0 & \mu_y & 0 \\ 0 & 0 & \mu_z \end{pmatrix} \end{bmatrix}. \quad (2-40)$$



Slika 2.3. Pseudokiralni kompozitni medij napravljen od omega-inkluzija. Preuzeto iz [41].

Konstitutivne relacije u ovakvoj formi mogu opisivati i pojedine metamaterijale s negativnom permeabilnosti koji se sastoje od niza električki malih rezonatora (slika 2.4) s dvostrukim razrezanim prstenovima (2-41).



Slika 2.4. Rezonator s kvadratnim dvostrukim razrezanim prstenima ima negativnu permeabilnost u području frekvencija iznad rezonantne frekvencije rezonatora. Preuzeto iz [42].

$$\overline{\overline{K_{srr}}} = \begin{bmatrix} \varepsilon_0 \begin{pmatrix} \varepsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_z \end{pmatrix} & \frac{1}{c} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & -i\xi & 0 \end{pmatrix} \\ \frac{1}{c} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & i\xi \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \mu_0 \begin{pmatrix} \mu_x & 0 & 0 \\ 0 & \mu_y & 0 \\ 0 & 0 & \mu_z \end{pmatrix} \end{bmatrix}. \quad (2-41)$$

U izrazu (2-41)  $c$  je brzina svjetlosti u slobodnom prostoru,  $\varepsilon_0$  je permitivnost slobodnog prostora a  $\mu_0$  je permeabilnost slobodnog prostora. Svi ostali parametri su bezdimenzionalne veličine.

Jednostavni slučaj anizotropije je bi-izotropni materijal čije konstitutivne relacije su dane u izrazima (2-42), (2-43) i (2-44).

$$\begin{bmatrix} \vec{D} \\ \vec{B} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon & \xi \\ \zeta & \mu \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \vec{E} \\ \vec{H} \end{bmatrix}, \quad (2-42)$$

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} + \xi \vec{H}, \quad (2-43)$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H} + \zeta \vec{E}. \quad (2-44)$$

Otprije spomenuti  $\vec{D}$ ,  $\varepsilon$ ,  $\vec{E}$ ,  $\vec{B}$ ,  $\mu$  i  $\vec{H}$  su uobičajene veličine u elektromagnetizmu s time da su kod bi-izotropnih materijala permitivnost i permeabilnost skalarne veličine.  $\xi$  i  $\zeta$  su konstante sprege koje opisuju kiralnost i recipročnost - to su skalari koji u, slučaju dielektrika s gubicima, mogu biti kompleksne veličine [43].

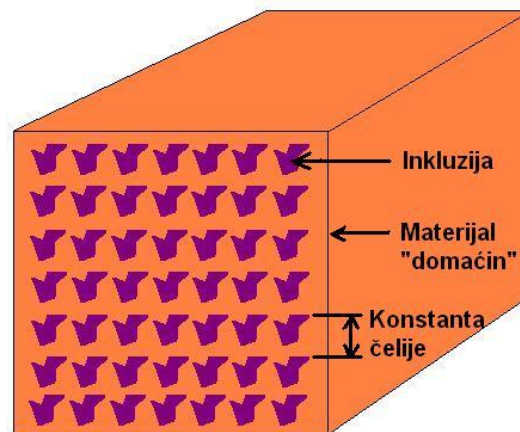
## 2.3. Metamaterijali

### 2.3.1. Podjela kontinuiranih materijala i metamaterijala na osnovu permitivnosti i permeabilnosti

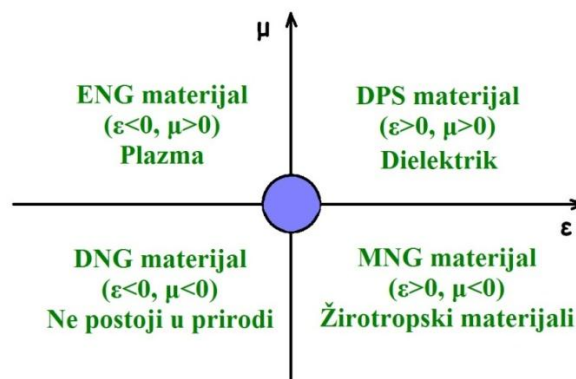
Svaki prirodni materijal je kompozitni materijal sastavljen od praznog prostora i čestica (atoma ili molekula) koje su u manjoj ili većoj mjeri polarizabilne. Ukoliko su čestice puno manje od valne duljine incidentnog vala navedeni proces električne i magnetske polarizacije, makroskopski gledano, manifestira se kao permitivnost i permeabilnost materijala. Ukoliko želimo napraviti umjetnu strukturu koja se ponaša kao ekvivalentni kontinuirani materijal proizvoljne permitivnosti i permeabilnosti moramo imati na raspolaganju čestice čiju polarizaciju možemo proizvoljno definirati. Takve čestice moraju također biti puno manje od valne duljine incidentnog vala. Čestice ravnomjerno razmještamo



u omeđeni trodimenzionalni prazan prostor ili u medij po izboru (slika 2.5) te ih nazivamo još i inkluzijama. Ukoliko su inkluzije i razmaci među njima puno manji od valne duljine incidentnog vala tada val „vidi“ homogeni materijal. Makroskopski gledano, svojstva takve strukture ovise o osobinama inkluzija i razmacima među njima. Ovakva umjetna struktura može imati negativnu permitivnost, negativnu permeabilnost ili istovremeno negativnu permitivnost i permeabilnost (slika 2.6) i tada se naziva metamaterijal ("μετά" grčki znači "iznad" ili "iza" [44]). U prirodi postoje materijali koji imaju neka od nabrojanih svojstava. Npr. plazma ispod karakteristične frekvencije posjeduje negativnu permitivnost.



Slika 2.5. Sintetizirani kompozitni metamaterijal je struktura koja oponaša prirodne materijale tako što atome i molekule prirodnih materijala zamjenjujemo česticama zvanim još i *inkluzije* čiju polarizabilnost možemo kontrolirati geometrijom inkluzije i izborom materijala. Preuzeto iz [45].



Slika 2.6. Podjela materijala po realnim dijelovima njihovih konstitutivnih parametara (permitivnosti i permeabilnosti) [46]. Skraćenice dolaze od engleske terminologije koja označava: DPS (Double Positive) znači materijal s pozitivnom permitivnosti i permeabilnosti; ENG (Epsilon Negative) znači materijali s negativnom permitivnosti; DNG (Double Negative) znači materijali s negativnom permitivnosti i negativnom permeabilnosti; MNG (Mue Negative) znači materijali s negativnom permeabilnosti. Modrom bojom je označeno područje materijala čija je permitivnost i permeabilnost bliska nuli (ENZ, Epsilon Near Zero, materijali s permitivnosti bliskoj nuli).

Neki feromagnetski materijali u jakom vanjskom magnetskom polju posjeduju negativnu permeabilnost. Svojstva ovih prirodnih materijala su korisna i zanimljiva za istraživanje ali ih je teško kontrolirati i „krojiti“ po želji. Za izradu metamaterijala proizvoljnih elektromagnetskih svojstava potrebno je imati na raspolaganju inkluzije kojima možemo utjecati na permitivnost i permeabilnost na proizvoljan način). Na početku razvoja metamaterijala razdvojila se problematika dizajniranja ENG inkluzija od one koja se bavila dizajnom MNG inkluzija.

### 2.3.2. Metamaterijali s negativnom permitivnosti (ENG)

Razvoj ENG materijala bazira se na Pendryjevom prijedlogu iz 1996 [5] i 1998 godine [47] u kojem za ovu namjenu predlaže pravilan niz tankih vodiča načinjenih od metala (slika 2.7). Metali na optičkim frekvencijama imaju permitivnost manju od nule zbog površinskih plazmona koji nastaju kad se kolektivne oscilacije vodljivih elektrona po površini metala spregnu s incidentnim elektromagnetskim valom. Većina metala ima frekvenciju plazme u ultraljubičastom području (npr. oko 15 eV za aluminij). Iznad ove frekvencije metali gube svojstva vodiča i ponašaju se kao dielektrici s gubicima. Ispod frekvencije plazme (sve do bliskog infracrvenog područja) metali imaju permitivnost manju od nule. Na frekvencijama nižim od bliskog infracrvenog područja dielektrična funkcija metala je približno imaginarna. Kako bi se dobio ENG materijal koji je funkcionalan u mikrovalnom području potrebno je spustiti frekvenciju plazme metala za šest redova veličine. Permitivnost po Drudeovom modelu je određena izrazom (2-45) a frekvencija plazme metala je određena izrazom (2-46):

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}, \quad (2-45)$$

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m_{eff}}, \quad (2-46)$$

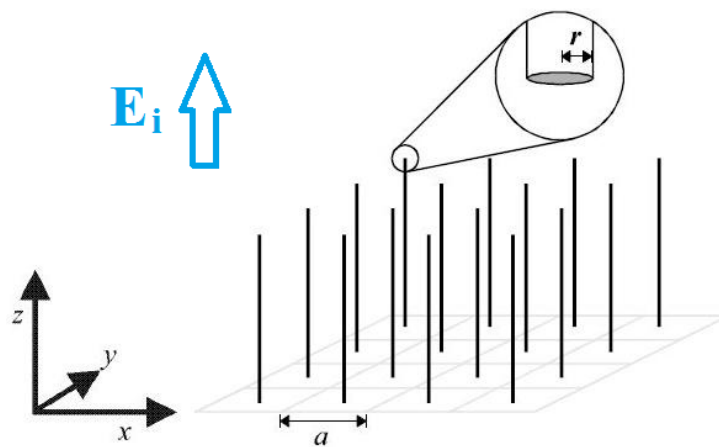
gdje je  $\gamma$  prigušenje zbog discipacije energije plazmona u okolinu,  $n$  je gustoća elektrona,  $e$  je naboj elektrona,  $\varepsilon_0$  je permitivnost slobodnog prostora a  $m_{eff}$  je efektivna masa elektrona. Za aluminij vrijedi  $\omega_p=15$  eV i  $\gamma=0.1$  eV te je permitivnost negativna ispod frekvencije plazme, pa sve do frekvencija usporedivih s  $\gamma$ . Pendry u svojim radovima [5] i [47] predlaže smanjivanje gustoće elektrona u smjeru paralelnim s vektorom incidentnog električnog polja (na slici 7 u z-osi) eliminiranjem skoro cjelokupnog volumena metala pri čemu je ostavljen samo mali dio originalnog volumena metala u vidu tankih žica gdje se elektroni mogu

slobodno kretati. Efektivna gustoća elektrona će se na taj način smanjiti za odnos volumena žica i originalnog volumena (2-47).

$$n_{eff} = n \frac{\pi r^2}{a^2}. \quad (2-47)$$

Drugi mehanizam koji se javlja kao posljedica stanjivanja materijala i formiranja tankih žica je povećanje efektivne mase elektrona zbog povratnih sila koje u tankim žicama djeluju na elektrone budući da se tanka žica ponaša kao induktivitet (2-48):

$$m_{eff} = \frac{\mu_0 e^2 \pi r^2 n}{2\pi} \ln\left(\frac{a}{r}\right) \quad (2-48)$$



Slika 2.7. Prikaz ENG strukture s tankim žicama. Preuzeto iz [47].

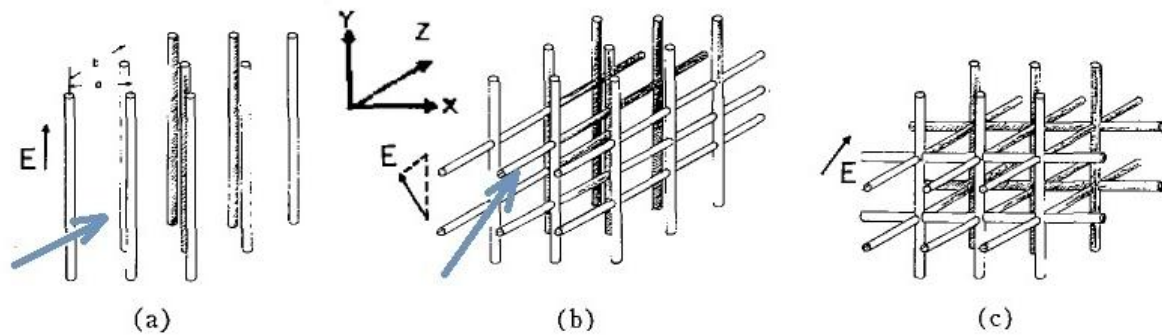
Ovdje je  $a$  razmak između žica (konstanta rešetke) a  $r$  je polumjer žice. Uvrštavanjem izraza (2-47) i (2-48) u (2-46) dobivamo izraz za frekvenciju plazme strukture na slici 2.7 (2-49):

$$\omega_p^2 = \frac{n_{eff} e^2}{\epsilon_0 m_{eff}} = \frac{2\pi c_0^2}{a^2 \ln\left(\frac{a}{r}\right)}. \quad (2-49)$$

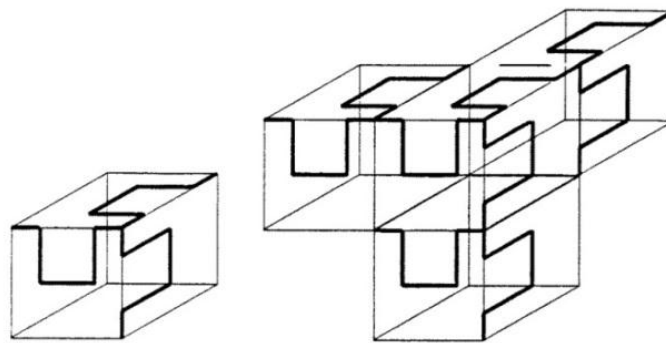
Na primjer, ukoliko je ENG struktura izrađena od bakrene žice promjera 1 mm smještene u rešetku duljine stranice 10 mm iz izraza (2-49) se dobiva frekvencija plazme 6.92 GHz.

U suvremenoj literaturi zasluge za otkriće ENG materijala sa žicama se pripisuje Pendryju no ove strukture je predložio Rotman još davne 1962. godine [48] za istraživanje interakcije plazme i elektromagnetskog vala s primjenom u aeronautici (npr. za istraživanje interakcije plazme iz mlaznice rakete i antena za telemetriju na tijelu rakete, radarske refleksije od ioniziranih tragova, itd.). U svom radu Rotman predlaže dvodimenzionalni ili trodimenzionalni medij s vodljivim šipkama smještenim u pravokutnu rešetku (slika 8). Takav medij ima električne karakteristike plazme koja nije izložena djelovanju vanjskog magnetskog

polja jer je kod oboje odnos između karakteristične impedancije i konstante propagacije očuvan. Pendry predlaže iste ili slične strukture kao Rotman s jednim poboljšanjem - njegova trodimenzionalna struktura koja funkcionira s proizvoljnom orijentacijom električnog polja sastoji se od isprepletenog niza žica koje imaju dodatnu petlju (slika 2.8) a pojedinačne ćelije su spojene u jednoj točki. Ovakvom konfiguracijom postiže se dodatno sniženje frekvencije plazme zbog dodatnog induktiviteta dužih žica.



Slika 2.7. Medij s vodljivim šipkama kao umjetni dielektrik za eksperimentalno simuliranje plazme po Rotmanu. Plava strelica je smjer propagacije elektromagnetskog vala. a) Dvodimenzionalna rešetka, električno polje je u y-osi; b) Trodimenzionalna rešetka, električno polje je u y-z ravnini; c) Trodimenzionalna rešetka, električno polje je proizvoljne orijentacije. Preuzeto iz [48].

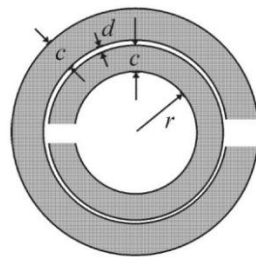


Slika 2.8. Lijevo - jedinična struktura ENG materijala po Pendryju. Desno - spajanjem jediničnih struktura dobivamo ENG materijal koji se ponaša kao plazma ali mu je frekvencija plazme dodatno snižena. Zbog simetrije permitivnost ovakvog materijala nije ovisna o smjeru vektora incidentnog električnog polja. Preuzeto iz [47].

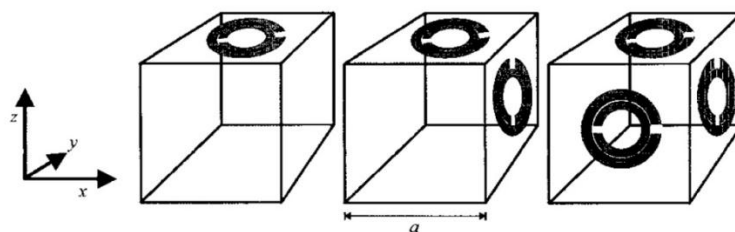
### 2.3.3. Metamaterijali s negativnom permeabilnosti (MNG)

Razvoj MNG materijala također je pokrenuo Pendry objavom rada 1999. godine u kojem je analitički istražio rezonantne strukture napravljene od nemagnetičnih vodljivih

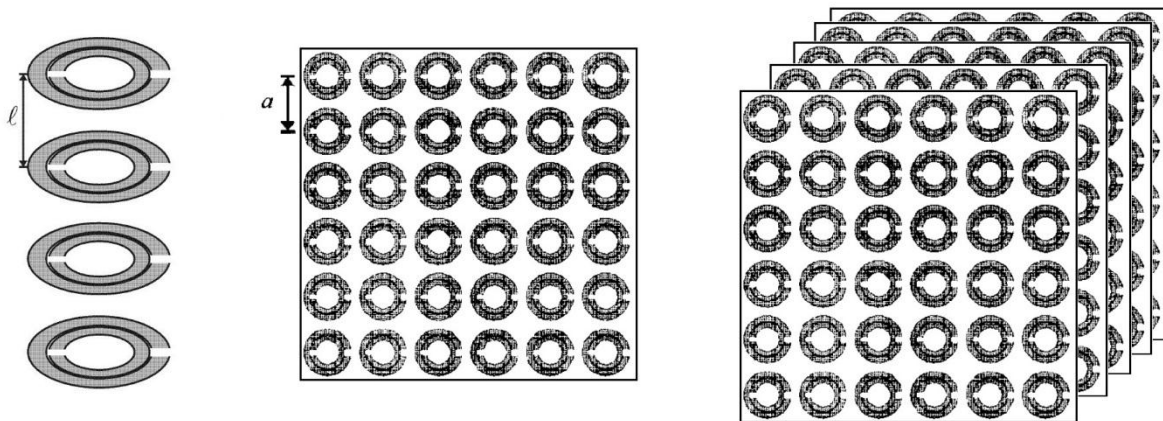
listova smotanih u cilindrične oblike te je pokazao kako se permeabilnost takvih struktura može podešavati na vrijednosti koje u prirodi ne postoje [49]. Spiralno namotane vodljive listove je zahtjevno izrađivati na nano-skali te su oni funkcionalni samo kad je električno polje orijentirano poprečno na uzdužnu os cilindra. Za slučaj kad je incidentno polje u smjeru uzdužne osi vodljivih cilindara struktura se ponaša kao niz žica te struktura gubi svojstva negativne permeabilnosti. Ovakva struktura je izrazito anizotropna što za neke namjene nije poželjno te je bilo potrebno modificirati i pojednostaviti geometriju kako bi se napravio izotropni magnetski materijal čija je realizacija moguća i na nano-skali. U istom radu uvidjelo se kako rezonatori s razrezanim prstenovima (slika 2.9) imaju svojstva koja nadmašuju predhodno razmatrane cilindrične strukture jer ih je lakše izraditi a moguće ih je koristiti za izradu jednodimenzionalnog, dvodimenzionalnog i trodimenzionalnog MNG materijala (slika 10-11).



Slika 2.9. Nacrt rezonatora s razrezanim prstenovima koji se sastoji od dva tanka razrezana prstena od vodljivog materijala spregnuta kapacitetom zbog raspora "d". Označene su bitne dimenzije rezonatora koje određuju njegovu rezonantnu frekvenciju. Preuzeto iz [49].



Slika 2.10. Jednodimenzionalni, dvodimenzionalni ili trodimenzionalni MNG materijal moguće je izraditi smještanjem rezonatora s razrezanim prstenovima na stranice jedinične ćelije. Preuzeto iz [49].



Slika 2.10. Lijevo - jednodimenzionalna MNG struktura nastala slaganjem rezonatora s razrezanim prstenima jedan povrh drugog u pravilnim razmacima "l" koji odgovaraju duljini stranice jedinične ćelije. Sredina - dvodimenzionalni MNG materijal nastao pravilnim slaganjem rezonatora po jednoj površini s konstantom ćelije "a". Desno - trodimenzionalni MNG materijal nastao slaganjem dvodimenzionalnog MNG materijala jedan iza drugog. Preuzeto iz [49].

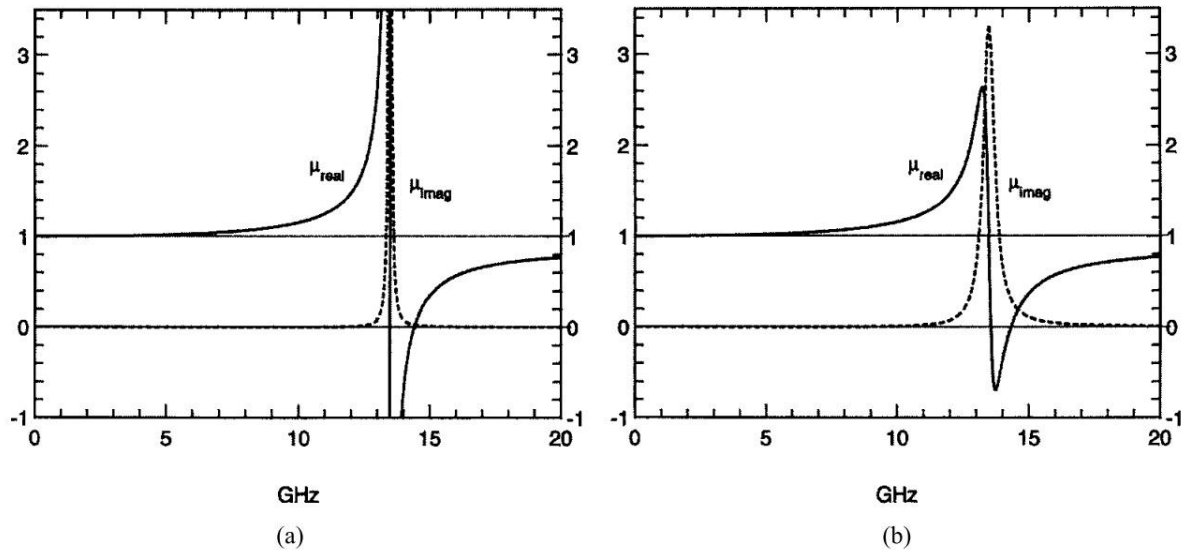
Ukoliko su rezonatori smješteni jedan blizu drugoga ( $r \cong a$ ) tada se može izračunati efektivna permeabilnost MNG materijala koja je dana izrazom (2-50). Rezonantna frekvencija na kojoj se javlja divergencija izraza permitivnosti je dana izrazom (2-51).

$$\mu_{eff} = 1 - \frac{\frac{\pi r^2}{a^2}}{1 + \frac{2l\sigma}{\omega r \mu_0} - i \frac{3lc_0^2}{\pi \omega_0 \ln \frac{2c}{a} r^3}}, \quad (2-50)$$

$$\omega_0^2 = \frac{3lc_0^2}{\pi \ln \frac{2c}{a} r^3}, \quad (2-51)$$

gdje je  $c_0$  brzina svjetlosti u slobodnom prostoru a  $\sigma$  je otpor po jedinici duljine metalnih listova mjeren po opsegu rezonatora. Uzmimo za primjer rezonator slijedećih dimenzija:  $a=10$  mm,  $c=1$  mm,  $d=0.1$  mm,  $l=2$  mm,  $r=2$  mm. Rezonantna frekvencija uz navedene dimenzije iznosi 13.5 GHz (slika 2.11). Neposredno iznad rezonantne frekvencije nalazi se područje gdje je efektivna permeabilnost manja od nule no zbog jakih struja koje teku u rezonanciji povećani su i gubici. Ovdje se mora istaknuti kako su gubici neizbježni za postizanje negativne permeabilnosti te njihov uzrok nije u samoj tehnologiji proizvodnje MNG materijala već u činjenici da su relani i imaginarni dio svakog konstitucijskog parametra uvijek povezani kao analitička funkcija. Rezonator se može promatrati i kao loop-antena (antena petlja) koja je kapacitivno opterećena [50], [51]. Iznad rezonantne frekvencije antene lokalno magnetsko polje je približno u protufazi s incidentnim poljem i uzrokuje lokalno smanjivanje ukupnog magnetskog polja. U blizini rezonancije ovaj fenomen je jako izražen. Ukoliko su u

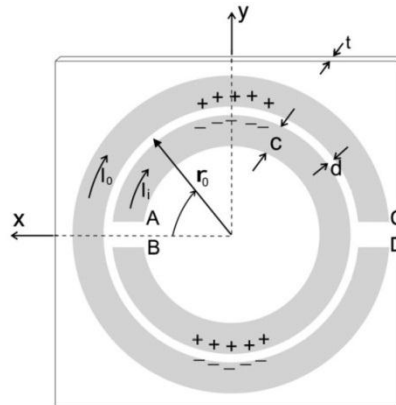
blizini rezonancije gubici materijala mali, lokalno magnetsko polje je u profazi s incidentnim poljem. Ono može biti jačeg intenziteta nego magnetsko polje incidentnog vala, što se može interpretirati kao efektivna permeabilnost manja od nule. Kao nužna posljedica opisanog procesa MNG metamaterijali su uskopojasni te u području u kojem posjeduju negativnu permeabilnost imaju izražene gubitke.



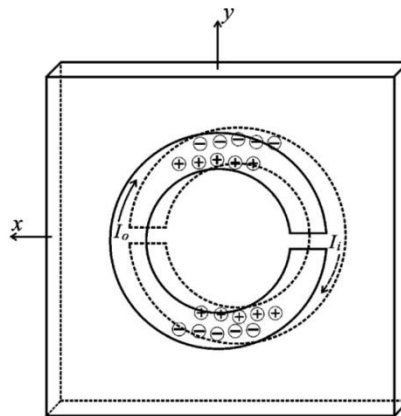
Slika 2.10. Efektivna permeabilnost MNG strukture uz odabranu geometriju rezonatora s rezonantnom frekvencijom 13.5 GHz. Oblik funkcije efektivne permeabilnosti ovisi o otporu materijala od kojeg je rezonator napravljen: a) Rezonator je izrađen od bakra  $\sigma_1 \cong 200 \Omega$ ; b) Rezonator je izrađen od materijala većeg otpora  $\sigma_2 \cong 2000 \Omega$ . Preuzeto iz [49].

Analizom magnetske i električne polarizabilnosti rezonatora s razrezanim prstenima [52] utvrdilo se kako je takva struktura bianizotropna (slika 2.11) zbog postojanja križne polarizacije. Preciznije, vanjsko električno polje u y-osi inducira struju po prstenu a to će stvoriti električnu polarizaciju koja se ne može zanemariti u blizini rezonantne frekvencije. Numerička analiza pokazuje kako će ispod rezonantne frekvencije (u njenoj blizini) ova struktura imati pozitivnu permitivnost velikog iznosa. Ovo je izrazito nepoželjna osobina ako se rezonator upotrebljava za realizaciju DNG metamaterijala (vidi odjeljak 2.3.4.). Zaista, navedeni efekt može biti intenzivniji od negativne permitivnosti ENG metamaterijala zbog čega će se DNG metamaterijalu dodatno smanjiti širina pojasa u kojem je funkcionalan. Kako bi se izbjegla bianizotropija u istom radu se predlaže modifikacija rezonatora na način da se jedan prsten pomakne na drugu stranu dielektričnog supstrata pri čemu njegov prorez i dalje ostaje na suprotnoj strani od proreza na prstenu koji je ostao na svom mjestu (slika 2.12).

Elektromagnetsko ponašanje modificiranog rezonatora s razrezanim prstenovima (MSRR, modified split ring resonator) je u mnogim aspektima slično kao i kod Pendryjeve strukture što je dokazano mjerenjima [53]. Komparativnom analizom [54] utvrđena je dvojak prednost MSRRa ispred SRRa: prva prednost je izotropnost u ravnini rezonatora (za normalno incidentno magnetsko polje) dok je druga prednost znatno manja električna veličina rezonatora jer on posjeduje znatno veći kapacitet između dva prstena što smanjuje njegovu rezonantnu frekvenciju.



Slika 2.11. Pojava bianizotropije u rezonatoru s razrezanim prstenima. Preuzeto iz [52].



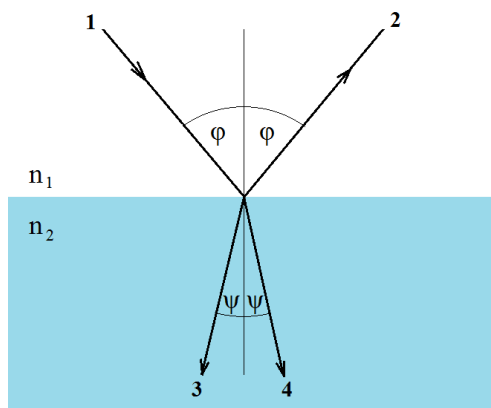
Slika 2.12. Modificirani rezonator s razrezanim prstenima (MSRR) bez bianizotropije. Preuzeto iz [52].

#### 2.3.4. Metamaterijali s negativnom permitivnosti i permeabilnosti (DNG)

DNG materijali istovremeno posjeduju negativnu permitivnost i permeabilnost. Mogu se napraviti kombiniranjem ENG (obrađenim u poglavlju 2.3.2) i MNG materijala (obrađenim u poglavlju 2.3.3), čime se dobiva kompozitni materijal željenih svojstava. Najzanimljivije



svojtvo, sudeći po količini objavljenih radova, je negativni indeks loma DNG metamaterijala koji rezultira obrnutim Snellovim zakonom loma (slika 2.13).



Slika 2.13. Upad zrake na granicu dva materijala različitog indeksa loma. Incidentna zraka dolazi iz pozicije 1 te se dio zrake reflektira prema poziciji 2 a drugi dio se lomi i ulazi u sredstvo. Ukoliko su indeksi loma  $n_1$  i  $n_2$  pozitivni dolazi do normalne refrakcije opisane klasičnim Snellovim zakonom loma u izrazu (2-54) te zraka putuje prema poziciji 4. Ukoliko se koristi metamaterijal negativnog indeksa loma (npr.  $n_2 = -2$ ) tada se javlja anomalna refrakcija zrake prema poziciji 3 te je potrebno koristiti preciznije definiran izraz (2-55).

Ovisnost kuta upadne i refraktirane zrake je dana izrazom (2-52) dok je indeks loma pojedinog materijala dan izrazom (2-53):

$$n_1 \sin \varphi = n_2 \sin \psi , \quad (2-52)$$

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\epsilon\mu} , \quad (2-53)$$

gdje je  $c$  brzina elektromagnetske energije u slobodnom prostoru a  $v$  je fazna brzina elektromagnetske energije u sredstvu. Uvrštavanjem izraza (2-53) u (2-52) dobiva se uobičajeni oblik Snellovog zakona loma (2-54).

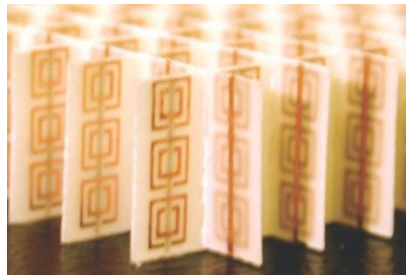
$$\frac{\sin \varphi}{\sin \psi} = \frac{n_2}{n_1} = \sqrt{\frac{\epsilon_2 \mu_2}{\epsilon_1 \mu_1}} . \quad (2-54).$$

U slučaju metamaterijala s negativnim indeksom loma nastat će negativna refrakcija te se Snellovom zakonu loma mora dati preciznija forma (2-55) koja uzima u obzir orijentaciju (desnorukost ili ljevorukost) materijala.

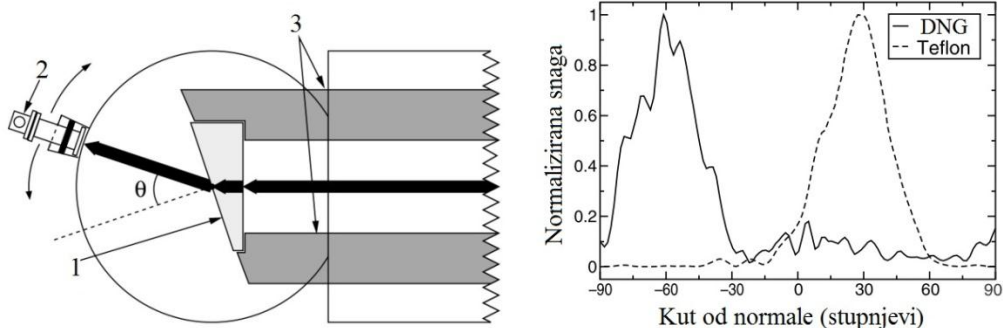
$$\frac{\sin \varphi}{\sin \psi} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{p_2}{p_1} \sqrt{\frac{\epsilon_2 \mu_2}{\epsilon_1 \mu_1}} , \quad (2-55)$$

gdje su  $p_1$  i  $p_2$  desnorukost prvog i drugog materijala. Indeks refrakcije ljevorukog materijala u odnosu na slobodni prostor je negativan [55].

Prvi dokaz negativne refrakcije objavljen u [4] napravljen je s DNG metamaterijalom izrađenim u tehnologiji tiskanih pločica (slika 2.14). DNG metaterijal je funkcionirao kao prizma. Mjerni postav ovog eksperimenta je dobro zamišljen a dobiveni rezultati izgledaju impresivno ali kako biti siguran u ovakvu interpretaciju rezultata mjerenja? To se može vidjeti iz rada [7] koji je objavljen nepunih godinu dana prije eksperimenta [55].



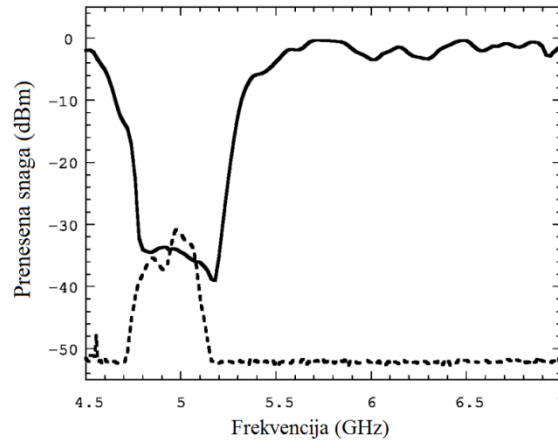
Slika 2.14. DNG metamaterijal napravljen je na tankom supstratu od fibreglasa s pravokutnim rezonatorima od razrezanih prstenova na jednoj strani i s metalnim žicama na drugoj strani. Upotrebljeni metal je bakar. Preuzeto iz [4].



Slika 2.15 - Lijevo: mjerni postav eksperimenta sastojao se od prizme (1) s kutom 18.4 stupnja prema incidentnoj zraci načinjene od teflona ili DNG metamaterija smještene između dva diska od aluminija, detektora mikrovalne energije (2) koji je smješten na goniometru s rezolucijom mjerenja od 1.5 stupnja te od mikrovalnog apsorbera (3). Crne strelice označavaju smjer kretanja mikrovalne energije prilikom mjerenja prizme od teflona. Desno: Prenesena snaga na 10.5 GHz kao funkcija kuta refrakcije za teflon (puna linija) i za DNG metamaterijal (isprekidana linija). Izračunati indeks loma za DNG materijal iznosi -2.7. Preuzeto iz [4].

U [7] dolazi do transmisije elektromagnetske energije u području gdje mu je permitivnost i permeabilnost negativna. Ovaj metamaterijal je također izrađen kao kompozitni materijal sastavljen od međusobno umreženih ENG i MNG struktura napravljenih tehnologijom

tiskanih pločica. Ukoliko se koristio samo ENG ili MNG nije dolazilo do propagacije. Najznačajniji argument koji ide u prilog propagaciji kroz metamaterijal negativnog indeksa loma proizašao je iz činjenice što do propagacije nije dolazilo čak i kroz kompozitni DNG metamaterijal ako vektor magnetskog polja nije bio normalan na ravninu u kojoj se nalazio rezonator MNG metamaterijala.



Slika 2.16. Transmisija mikrovalne energije kroz metamaterijal s negativnom permitivnosti i permeabilnosti (isprekidana linija). MNG struktura načinjena od rezonatora s dvostrukim razrezanim prstenovima u području rezonancije oko 5 GHz ne dopušta propagaciju mikrovalne energije (puna linija) zbog negativne permitivnosti koju posjeduje u tom pojasu. Ukoliko se MNGu pridruži ENG struktura sastavljena od tankih paralelnih žica s frekvencijom plazme od 12 GHz dolazi do propagacije (isprekidana linija u području 4.7-5.1 GHz) u području gdje su permitivnost i permeabilnost negativni. Preuzeto iz [4].

Eksperiment s transmisijom elektromagnetske energije kroz DNG metamaterijal je napravljen i s modificiranim rezonatorom s razrezanim prstenima koji ne posjeduju bianizotropiju te su dobiveni nešto poboljšani rezultati [53]. U ovom radu nije korištena ENG struktura već je zamjenjena sa valovodom ispod granične frekvencije koji u tom području posjeduje negativnu permitivnost. Promotrimo za trenutak prazni planparalelni valovod čije su stranice razmaknute za dužinu  $a$ . Ukoliko su propagacija vala i vektor električnog polja paralelni sa stranicama valovoda tada valovod podržava TE<sub>01</sub> mod čija je fazna konstanta dana izrazom (2-56):

$$k = \omega \sqrt{\mu_0 \varepsilon_{eff}(\omega)}, \quad (2-56)$$

gdje je  $\varepsilon_{eff}$  efektivna permitivnost koja se može izraziti izrazom (2-57):

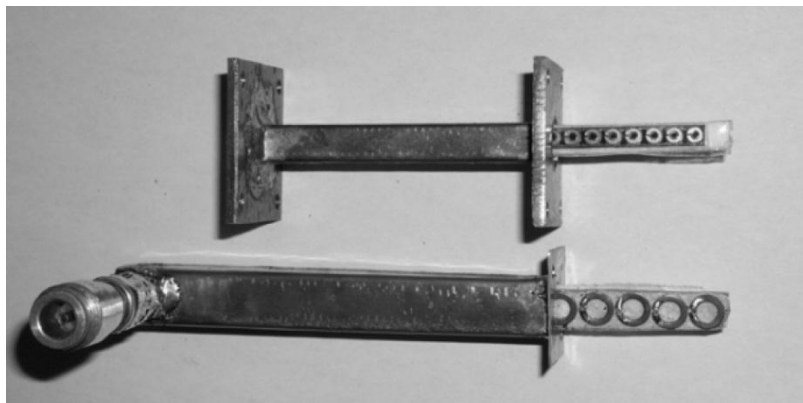
$$\varepsilon_{eff}(\omega) = \varepsilon_0 \left( 1 - \frac{\omega_c^2}{\omega^2} \right), \quad (2-57)$$

gdje je  $\omega_c$  granična kružna frekvencija dana izrazom (2-58):

$$\omega_c = \frac{\pi}{a\sqrt{\mu_0\epsilon_0}}. \quad (2-58)$$

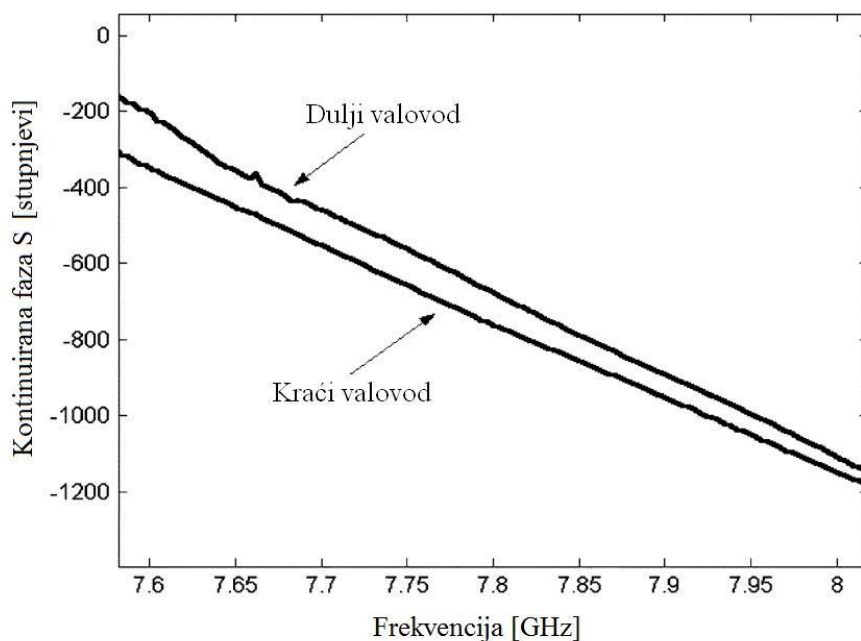
Efektivna permitivnost planparalelnog valovoda je negativna ispod granične frekvencije  $\omega_c$  i pokazuje istu frekvencijsku ovisnost kao i hipotetska plazma s frekvencijom plazme  $\omega_c$ . Ova se odlika koristi umjesto fizičke ENG strukture s tankim paralelnim žicama. Za postizanje propagacije kroz valovod ispunjen ovakvim anizotropnim MNG granična frekvencija TE01 valovoda mora biti viša od rezonantne frekvencije rezonatora s razrezanim prstenima.

Ukoliko bi transmisija energije kroz valovod ispod granične frekvencije imala male gubitke, opisani efekt bi se mogao iskoristiti za minijaturizaciju valovoda. Minijaturizacija valovoda umetanjem rezonatora s prorezanim prstenima ili kapacitivno opterećenim jednostrukim prstenima (slika 2.17) je predložena u [56]. U [56] je također eksperimentalno potvrđen fenomen negativne fazne brzine (slika 2.18). U prirodnim materijalima su smjerovi fazne i grupne brzine paralelni. Nadalje, (na jednoj fiksnoj frekvenciji) faza signala incidentnog vala (argument koeficijenta transmisije  $S_{21}$ ) uzduž transmisijske linije opada (dolazi do faznog kašnjenja). Uspoređujući dvije linije različitih duljina možemo utvrditi kako dulju transmisijsku liniju odlikuje manji argument koeficijenta transmisije  $S_{21}$  (u usporedbi s kraćom transmisijskom linijom koju odlikuje veći argument parametra  $S_{21}$ ). U metamaterijalima s negativnom permitivnosti i permeabilnosti, vektori fazne i grupne brzine su antiparalelni tj. orjentirani su u suprotnim smjerovima. Ovaj fenomen nazvan *backward wave* (eng.) na hrvatskom je preveden kao *povratni val* [57]. Uzduž prijenosne linije napravljene od metamaterijala s negativnom permitivnosti i permeabilnosti faza signala



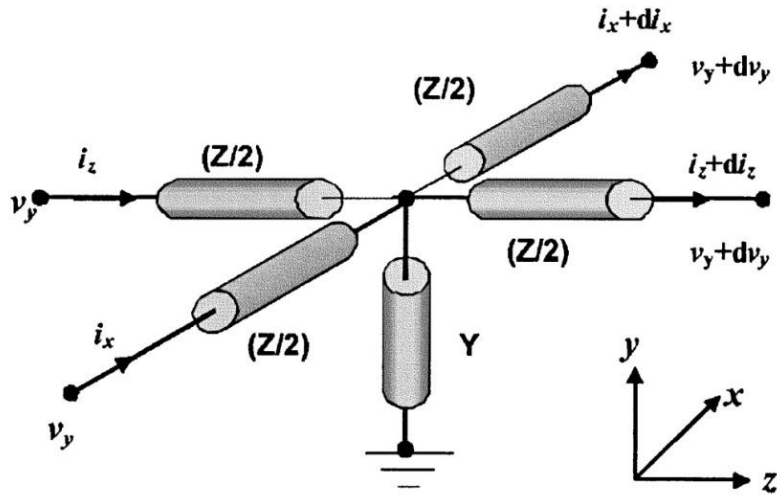
Slika 2.17. Valovod s MSRR inkluzijama može prenositi mikrovalnu energiju niže frekvencije od klasičnog valovoda istih dimenzija ali bez ispune. Kraći valovod je ispunjen MNG strukturom s dvostrukim razrezanim prstenima dok je dulji valovod ispunjen jednostrukim prstenima koji su opterećeni kapacitivno. Preuzeto iz [56].

incidentnog vala raste. Fizički dulja linija (načinjena od navedenog metamaterijala) ispoljava veći argument parametra  $S_{21}$ . Moguća je interpretacija kako fizički dulja linija s povratnim valom ima kraću električnu duljinu.



Slika 2.18. Mjerenje faze parametra  $S_{21}$  za dva valovoda istog presjeka a različite dužine. Mjerenje je rađeno u prijenosnom pojasu gdje dolazi do pojave povratnog vala u oba valovoda zbog negativne permitivnosti valovoda ispod njegove granične frekvencije te negativne permeabilnosti MNG struktura. Dulji valovod je dug 66 milimetara i ima 10 rezonatora s dvostrukim razrezanim prstenima. Kraći valovod ima duljinu 60 milimetara i ima 9 rezonatora s dvostrukim razrezanim prstenima. Preuzeto iz [56].

Dosadašnja razmatranja metamaterijala odnosila su se na volumetrijski pristup gdje se u trodimenzionalni prostor razmještaju raspršivači elektromagnetske energije. Drugi pristup izradi metamaterijala je korištenje periodički LC-opterećenih prijenosnih linija [58]. Permitivnost i permeabilnost se mogu modelirati uz pomoć linija (slika 2.19). Ovaj pristup se često koristi za opisivanje slobodnog prostora mrežom čija je karakteristična impedancija jednaka valnoj impedanciji slobodnog prostora ( $377 \Omega$ ). U tom slučaju se kapacitivnost i induktivnost po jedinici duljine mogu direktno povezati s permitivnosti i permeabilnosti slobodnog prostora. Za demonstraciju kako se parametri materijala mogu izvesti iz mreže generički distribuiranih serijskih impedancija i poprečnih admitancija razmotrimo jediničnu ćeliju prikazanu na slici 2.19.



Slika 2.19. Jedinična struktura 2-D distribuirane LC mreže. Preuzeto iz [58].

2D telegrafске једнадбје које представљају структуру са слике 2.19 могу се исказати као изрази (2-59) и (2-60):

$$\frac{\partial v_y}{\partial z} = -i_z Z ; \quad \frac{\partial v_y}{\partial x} = -i_x Z , \quad (2-59)$$

$$\frac{\partial i_z}{\partial z} + \frac{\partial i_x}{\partial x} = -v_y Y . \quad (2-60)$$

Ovdje su  $Z$  i  $Y$  rapsodjeljena impedancija i admitancija. Kombiniranjem izraza (2-59) i (2-60) dobivamo izraz (2-61):

$$\frac{\partial^2 v_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial z^2} + \beta^2 v_y = 0 , \quad (2-61)$$

gdje je  $\beta$  konstanta propagacije dana izrazom (2-62):

$$\beta = \mp \sqrt{-ZY} . \quad (2-62)$$

Kako bi povezali komponente polja sa strujama i naponima u mediju pretpostavit ćemo da je medij vrlo tanak, homogen i izotropan. Ukoliko je varijacija u  $y$ -osi zanemariva kvazi-statično transverzalno magnetsko ( $TM_y$ ) rješenje povezuje  $v_y$  s  $E_y$  zbog definicije razlike potencijala,  $i_x$  s  $H_z$  kao i  $i_z$  s  $-H_x$  zbog Amperovog zakona čime se dobivaju izrazi (2-63) i (2-64):

$$\frac{\partial E_y}{\partial x} = -j\omega\mu_s H_z ; \quad \frac{\partial E_y}{\partial z} = +j\omega\mu_s H_x , \quad (2-63)$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} = +j\omega\epsilon_s E_y . \quad (2-64)$$

Ovime se dobiva efektivna permitivnost (2-65) i efektivna permeabilnost materijala (2-66):

$$j\omega\mu_s = Z \rightarrow \mu_s = \frac{Z}{j\omega}, \quad (2-65)$$

$$j\omega\varepsilon_s = Y \rightarrow \varepsilon_s = \frac{Y}{j\omega}. \quad (2-66)$$

U slučaju slobodnog prostora vrijedi  $\mu_s = \mu_0$ ,  $\varepsilon_s = \varepsilon_0$  iz čega možemo dobiti  $Z = j\omega\mu_0$  i  $Y = j\omega\varepsilon_0$ . Opisani postupak podrazumijeva medij u niskopropusnoj topologiji gdje su  $L = \mu_0$  [H/m] i  $C = \varepsilon_0$  [F/m] pozitivne veličine. Konstanta propagacije se u ovom slučaju svodi na izraz (2-67):

$$\beta = \sqrt{-ZY} = \omega\sqrt{LC} = \omega\sqrt{\mu_0\varepsilon_0}. \quad (2-67)$$

Fazna brzina je zadana izrazom (2-68) a grupna brzina je zadana izrazom (2-69):

$$v_p = \frac{\omega}{\beta} = \frac{1}{\sqrt{LC}} = \frac{1}{\sqrt{\mu_0\varepsilon_0}}, \quad (2-68)$$

$$v_g = \left(\frac{\partial\beta}{\partial\omega}\right)^{-1} = \frac{1}{\sqrt{\mu_0\varepsilon_0}}. \quad (2-69)$$

Možemo primjetiti da je vektor fazne brzine orjentiran u istom smjeru kao i grupna brzina. Ovo proizlazi iz proizvoljnog izbora predznaka korjena u izrazu (2-67). Pozitivni korjen je izabran zbog definicije indeksa loma materijala koja je za prirodne materijale pozitivna veličina zadana izrazom (2-70):

$$n = \frac{c}{v_p}. \quad (2-70)$$

Dosadašnje promatranje nije ograničeno samo na slobodni prostor već se može proširiti na bilo koji homogeni izotropni dielektrik s obzirom da se  $L$  i  $C$  mogu odabrati po volji. Za prirodne materijale ova mreža podsjeća na topologiju niskopropusnog filtera. Postavlja se pitanje kako proširiti ovaj pristup na metamaterijale.

Metamaterijal negativne permitivnosti može se napraviti s frekvencijski ovisnim negativnim kapacitetom a materijal negativne permeabilnosti može se napraviti s frekvencijski ovisnim negativnim induktivitetom. Promatrajući iz perspektive impedancija, negativni kapacitet i induktivitet zamjenjuju svoje uloge: serijski negativni induktivitet postaje serijski pozitivni kapacitet a poprečni negativni kapacitet postaje poprečni pozitivni induktivitet. Ova mreža podsjeća na topologiju visokopropusnog filtera s distribuiranim serijskim kapacitetom  $C'$  i poprečnim induktivitetom  $L'$  te se može opisati izrazima (2-71) i (2-72):

$$j\omega\mu_s = Z = \frac{1}{j\omega C'} \rightarrow \mu_s = -\frac{1}{\omega^2 C'}, \quad (2-71)$$

$$j\omega\varepsilon_s = Y = \frac{1}{j\omega L'} \rightarrow \varepsilon_s = -\frac{1}{\omega^2 L'}. \quad (2-72)$$

U izrazima efektivne permeabilnosti i permitivnosti dobiven je negativni predznak što znači da su one negativne veličine. Ključno je primjetiti da su ekvivalentna permitivnost i permeabilnost disperzivne. Konstanta propagacije je dana izrazom (2-73) budući da trebamo izabrati negativnu vrijednost korijena:

$$\beta = -\sqrt{-ZY} = -\frac{1}{\omega\sqrt{L'C'}}. \quad (2-73)$$

Fazna i grupna brzina su dane izrazima (2-74) i (2-75):

$$v_p = \frac{\omega}{\beta} = -\omega^2\sqrt{L'C'}, \quad (2-74)$$

$$v_g = \left(\frac{\partial\beta}{\partial\omega}\right)^{-1} = +\omega^2\sqrt{L'C'}. \quad (2-75)$$

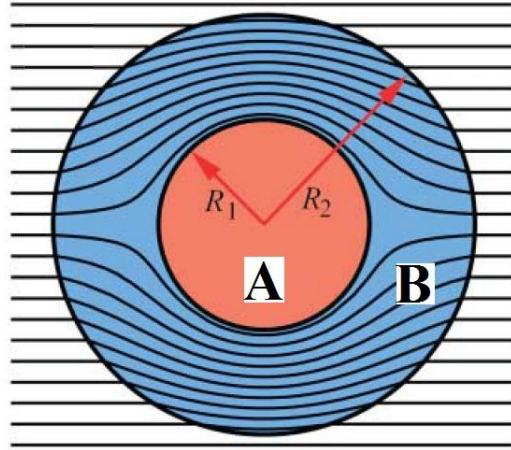
Možemo reći kako su fazna i grupna brzina antiparalelne u metamaterijalu s negativnom permitivnosti i permeabilnosti. Indeks loma ovakvog materijala je također negativan (2-76):

$$n = \frac{c}{v_p} = -\frac{1}{\omega^2\sqrt{L'C'}}\frac{1}{\sqrt{\mu_0\varepsilon_0}}. \quad (2-76)$$

Mana klasičnih volumnih metamaterijala je što koriste rezonantne strukture koje imaju velike gubitke zbog čega prijenos signala ima nisku efikasnost. Zbog uskog područja rezonancije prijenos moduliranog signala kroz ovakve medije također nije efikasan. Metamaterijali s prijenosnim linijama imaju prednosti ispred volumnih metamaterijala zbog veće širine pojasa u kojem su funkcionalni te manjih gubitaka.

Kako je već navedno u uvodu, metamaterijali se mogu koristiti za izradu plašta nevidljivosti [59]. Ukoliko se određeni volumen želi učiniti nevidljivim za okolno elektromagnetsko zračenje tada se oblaže metamaterijalom čija permitivnost i permeabilnost ovisi o geometriji izoliranog volumena. Najjednostavniji je primjer sfera A radijusa  $R_1$  koju obložimo ljuskom B od metamaterijala unutarnjeg radijusa  $R_1$  a vanjskog radijusa  $R_2$  (slika 2.20).





Slika 2.20. Presjek plašta nevidljivosti. Incidentne zrake elektromagnetske energije zaobilaze sferu A te nakon napuštanja plašta B nastavljaju propagaciju u smjeru kojeg su imale prije nailaženja na plašt nevidljivosti. Gledano iz perspektive vanjskog promatrača kombinacija sfere A i plašta nevidljivosti B se za elektromagnetsku energiju ponaša kao prazan prostor jer ne postoji raspršenje od objekta B a iza njega ne postoji sjena. Preuzeto iz [59].

Ukoliko želimo incidentnu elektromagnetsku energiju provesti oko sfere A na način da je kompletna incidentna energija samo u ljusci B potrebno je napraviti transformaciju [60] koja sva polja unutar kugle B radijusa  $R_2$  sabija u prostor  $R_1 < r < R_2$ . Permitivnost i permeabilnost metamaterijala B (2-77) je ovisna o radijusu  $R_1 < r < R_2$  (2-76) dok je permitivnost i permeabilnost sfere A potpuno proizvoljna i ne utječe na raspršenje incidentne elektromagnetske energije. Pravila za jednostavnu transformaciju kojom se postiže opisano sabijanje polja su slijedeća:

$$r' = R_1 + \frac{r(R_2 - R_1)}{R_2} ; \quad \theta' = \theta ; \quad \phi' = \phi , \quad (2-76)$$

gdje je  $R_1$  radijus unutarnje kugle,  $R_2$  je radijus vanjske kugle,  $r$  je udaljenost na kojoj se određuju relativna permitivnost i permeabilnost ljuske B. Primjenom transformacijskih pravila opisanih u [60] dobivaju se, u ovisnosti o željenom radijusu  $r$ , potrebne vrijednosti relativne permitivnosti i permeabilnosti ljuske B koje će proizvesti opisano sabijanje polja:

$$\varepsilon'_{r'} = \mu'_{r'} = \frac{R_2}{R_2 - R_1} \frac{(r' - R_1)^2}{r'} ; \quad \varepsilon'_{\theta'} = \mu'_{\theta'} = \frac{R_2}{R_2 - R_1} ; \quad \varepsilon'_{\phi'} = \mu'_{\phi'} = \frac{R_2}{R_2 - R_1} . \quad (2-77)$$

Ovdje su  $\mu'_{r'}$ ,  $\mu'_{\theta'}$ ,  $\mu'_{\phi'}$ ,  $\varepsilon'_{r'}$ ,  $\varepsilon'_{\theta'}$  i  $\varepsilon'_{\phi'}$  komponente tenzora permitivnosti, odnosno permeabilnosti u sfernom koordinatnom sustavu, u radialnom, azimutalnom i elevacijskom smjeru. Za  $r > R_2$  (izvan ljuske B) vrijedi izraz (2-78) i (2-79):

$$\varepsilon'_{r'} = \varepsilon'_{\theta'} = \varepsilon'_{\phi'} = 1. \quad (2-78)$$

$$\mu'_{r'} = \mu'_{\theta'} = \mu'_{\phi'} = 1 \quad (2-79)$$

Nakon eksperimentalne potvrde plašta nevidljivosti na mikrovalnom području [61] raste interes za metamaterijale na optičkom području.

Najveća prepreka u realizaciji optičkog metamaterijala je što metali gube svojstva vodiča na optičkim frekvencijama te iznad frekvencije plazme postaju dielektrici s izraženim gubicima. Kako bi opisali funkciju permitivnosti metala izraz (2-22) možemo detaljnije napisati kao (2-80):

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_0 \left( 1 + \xi_{e,Lorentz}(\omega) \right) ; \quad \xi_{e,Lorentz}(\omega) = \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + j\omega g}, \quad (2-80)$$

gdje je  $\varepsilon(\omega)$  permitivnost materijala na odabranoj frekvenciji,  $\varepsilon_0$  je permitivnost vakuuma,  $\xi_e$  je električna susceptibilnost,  $\omega_p$  je frekvencija plazme materijala,  $\omega_0$  je rezonantna frekvencija elektrona u promatranom materijalu nastala uslijed privlačenja elektrona od strane pozitivne atomske jezgre,  $\omega$  je frekvencija na kojoj treba utvrditi permitivnost a  $g$  opisuje gubitke. U slučaju da je povratna sila zanemariva dobiva se Drudeov model koji je dan izrazom (2-81):

$$\xi_{e,Drude}(\omega) = \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 + j\omega g}. \quad (2-81)$$

Povećavanjem radne frekvencije permitivnost materijala se smanjuje na vrijednost permitivnosti slobodnog prostora jer izraz (2-81) teži k nuli. Materijal negativne permitivnosti je moguć jedino u slučaju Lorentzovog i Drudeovog modela. U slučaju Drudeovog modela materijal ima negativnu permitivnost u širokom području frekvencija gdje vrijedi izraz (2-82):

$$\omega < \sqrt{\omega_p^2 - g_d^2}. \quad (2-82)$$

Ako je prigušenje zanemarivo ( $\omega_p \gg g_d$ ) tada metal ima negativnu permitivnost ispod frekvencije plazme tog metala (2-83):

$$\varepsilon_{metal} = \varepsilon_0 \left( 1 - \left( \frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \right). \quad (2-83)$$

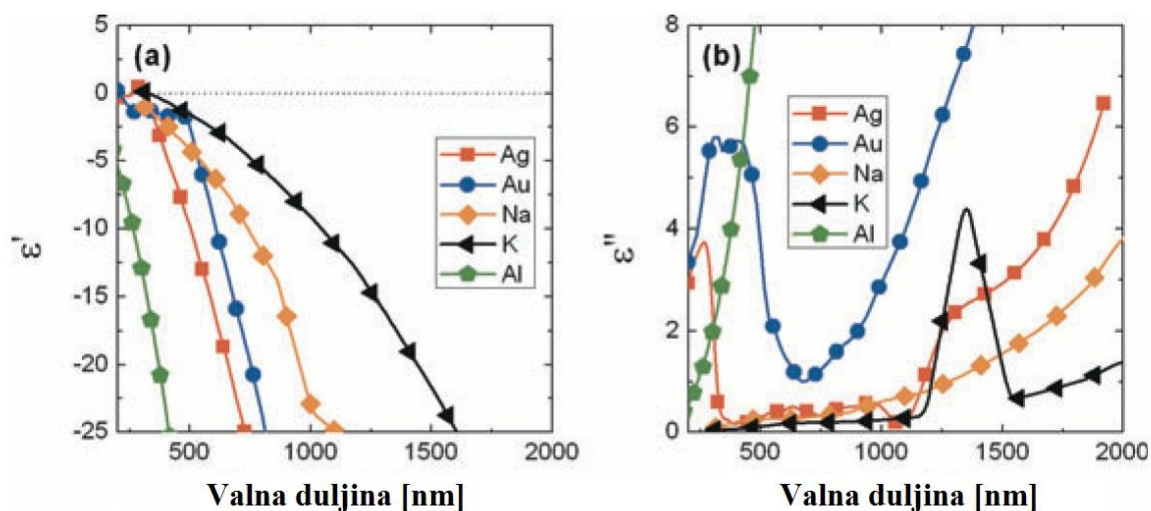
Za frekvenciju plazme metala vrijedi izraz (2-23) gdje je  $N$  gustoća elektrona,  $q$  je naboj elektrona,  $\varepsilon_0$  je permitivnost vakuuma a  $m$  je efektivna masa elektrona. Efektivna masa elektrona na sobnoj temperaturi odgovara masi elektrona u mirovanju. Ukoliko uvrstimo

poznate vrijednosti u izraz (2-23) dobivamo frekvenciju plazme  $f_p = \omega_p / (2\pi)$  danu izrazom (2-84):

$$f_p = 9 \times 10^3 \sqrt{N} \text{ [Hz]}, \quad (2-84)$$

gdje je  $N$  gustoća elektrona u  $\text{cm}^{-3}$ . Ukoliko postoje dodatni kvantni efekti frekvencija plazme izračunata Drudeovim modelom za određeni materijal ne mora odgovarati mjerenjima tog materijala [62]. Kao primjer možemo uzeti srebro koje bi trebalo imati frekvenciju plazme oko 9 eV (138nm) no zbog prijelaza elektrona iz D-vrpce u prazna stanja iznad fermijeve energije dolazi do "povlačenja" frekvencije plazme prema nižim frekvencijama oko 4 eV. Frekvencija plazme bakra koja bi trebala biti oko 8 eV nalazi se oko 2 eV te pada u vidljivo područje (620 nm) zbog čega se ovaj metal ne može koristiti u optičkim metamaterijalima. Ovaj fenomen bakru daje crvenu boju jer ispod frekvencije plazme bakar ima negativnu permitivnost te dobro reflektira elektromagnetsku energiju u području frekvencija od crvenog prema infracrvenom dok se za kraće valne duljine (plavo i UV) ponaša kao dielektrik s gubicima.

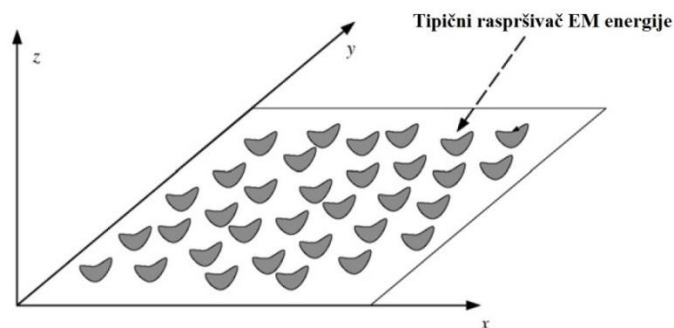
Za realizaciju metamaterijala na optičkom području može se koristiti plazmonička rezonancija na granici metal-dielektrik. Takvi materijali se nazivaju plazmoničkim materijalima. Plazmonički materijali su metali, legure metala ili jako dopirani poluvodiči [63]. Plazmon je kvant oscilacije plazme elektronskog plina, tj. kvazičestica nastala kvantiziranjem oscilacije plazme gustoće slobodnih elektrona u odnosu na pozitivne ione u metalu koji su fiksirani. Sa stanovišta klasičnog makroskopskog elektromagnetizma, plazmoni su modovi s površinskim elektromagnetskim valovima koji se javljaju na granici materijala s pozitivnom permitivnosti (npr. zrak ili slobodni prostor) i materijala s negativnom permitivnosti (npr. metal). Oscilacije plina slobodnih elektrona uz površinu metala uzrokuju površinske elektromagnetske modove koji su slični modovima u ENG metamaterijalu ili plazmi. Plazmonički materijali također imaju značajne gubitke (slika 2.21).



Slika 2.21. Realni (a) i imaginarni (b) dijelovi permitivnosti za srebro, zlato, natrij, kalij i aluminij. Preuzeto iz [63].

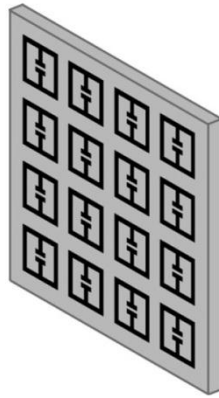
## 2.4. Metapovršine

Metapovršina je dvodimenzionalni ekvivalent metamaterijala [64]. Sastoji se od niza raspršivača elektromagnetske energije smještenih na dvodimenzionalnu površinu (slika 2.22). U literaturi se često nazivaju i metafilm ili jednoslojni metamaterijal.



Slika 2.22. Ilustracija metapovršine sastavljene od proizvoljno oblikovanih raspršivača elektromagnetske energije raspoređenih proizvoljno u xy-ravnini. Preuzeto iz [65].

Treba naglasiti kako su raspršivači proizvoljnog oblika ali nisu infitezimalno tanki već posjeduju mjerljivu dimenziju u z-osi koja je puno manja od valne duljine incidentnog elektromagnetskog vala. Mnoga svojstva trodimenzionalnih metamaterijala mogu se realizirati dvodimenzionalnim metapovršinama koje posjeduju manje gubitke te zauzimaju znatno manji volumen. Zbog manjih gubitaka i jednostavnije tehnologije proizvodnje u zadnje vrijeme se često koriste u mikrovalnom i optičkom području (slika 2.23).



Slika 2.23. Ilustracija metapovršine koja je električki ekvivalentna klasičnom volumnom metamaterijalu s razrezanim prstenima. Električki raspršivači su načinjeni od tankog vodljivog filma (označeni crnom bojom) na dielektričnom supstratu (označen sivom bojom). Mikrovalne metapovršine najčešće se izrađuju u tehnologiji tiskanih pločica. Preuzeto iz [64].

Kao i u slučaju metamaterijala, ponašanje metapovršine se može karakterizirati električnom i magnetskom polarizabilnosti raspršivača od koje je sastavljena. Najprikladnija metoda modeliranja (volumnih) metamaterijala je upotrebom teorema efektivnog medija koji opisuje makroskopska svojstva kompozitnih materijala putem usrednjavanja električnih i magnetskih polja osnovnih metamaterijala. Upotrebom navedenog usrednjavanja može se odrediti efektivna permitivnost i permeabilnost metamaterijala a time i njegov indeks loma. Ovaj proces se zove homogenizacija i valjan je samo ako su fizičke dimenzije osnovne ćelije metamaterijala puno manje od valne duljine incidentnog vala. Homogenizacija je u biti matematički proces čija točnost jako ovisi o odabiru prikladne metode usrednjavanja. Stoga većina istraživača u praksi koristi ekstrakciju efektivnih parametara iz mjerenja koeficijenta refleksije i transmisije uzorka metamaterijala. Dobiveni rezultati se zatim obrađuju Nicolson-Ross-Weir (NRW) metodom [66], [67] čime se dobivaju efektivna svojstva mjenenog materijala koji je u ovom slučaju metamaterijal. Opisani postupak nije jednostavan jer strukturni elementi metamaterijala na površini i duboko u njegovom volumenu mogu imati različiti odziv jer su u različitom okruženju. Nadalje, problem nastaje zbog nelokalnih svojstava nekih inkluzija (na primjer, pojava prostorne disperzije u nizu paralelnih žica). Za dobivanje pozdanih rezultata ekstrakcije preporuča se koristiti volumni metamaterijal s barem 3-4 sloja [68] no takav materijal ima veliku debljinu. Situacija je još složenija u slučaju rezonantnih struktura jer u rezonanciji osnovna struktura može imati efektivnu električnu duljinu reda valne duljine. Ovo uzrokuje nelokalni odziv, tj, prostornu disperziju.

Metapovršine imaju samo jedan sloj inkluzija. Stoga se postavlja pitanje da li jedan sloj meta-atoma ima smisla karakterizirati s parametrima kao što su efektivna permitivnost i permeabilnost (treba imati na umu da su ovi parametri proizašli iz makroskopskog prisupa materiji). Metapovršinu je poželjnije opisati njezinom efektivnom površinskom impedancijom koja se definira kao omjer tangencijalnog električnog i magnetskog polja na njezinoj površini [69],[70],[71]. Ova veličina može biti skalar ili tenzor. Pretpostavimo da je metapovršina orijentirana kao na slici 2.22, neka se s jedne strane nalazi slobodni prostor (medij 1) a s druge strane dielektrik (medij 2) te neka je metapovršina definirana parametrima  $Y$  (električna površinska admitancija),  $\chi$  (magnetsko-električni faktor sprege),  $\gamma$  (elektro-magnetski faktor sprege) i  $Z$  (magnetska površinska impedancija). Rubni uvjeti koje metapovršina mora zadovoljiti su dani izrazom (2-85):

$$\begin{bmatrix} \vec{J}^S \\ \vec{M}^S \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{Y} & \bar{\chi} \\ \bar{\gamma} & \bar{Z} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \vec{E}_{av} \\ \vec{H}_{av} \end{bmatrix}, \quad (2-85)$$

gdje je  $\vec{J}^S$  gustoća električne struje po površini strukture,  $\vec{M}^S$  je magnetska gustoća struje po površini strukture,  $\vec{E}_{av}$  je usrednjeno tangencijalno električno polje s obje strane strukture a  $\vec{H}_{av}$  je usrednjeno tangencijalno magnetsko polje s obje strane strukture. Ukoliko se slobodni prostor nalazi s obje strane strukture, iznos usrednjenog tangencijalnog polja je jednak iznosu incidentnog tangencijalnog polja. Međutim, ukoliko je s jedne strane metapovršine slobodni prostor a s druge strane dielektrik tada se uzima aritmetička sredina tangencijalnog polja u slobodnom prostoru i tangencijalnog polja u dielektriku. Gustoća električne struje po površini strukture može se izračunati primjenom teorema ekvivalencije [74] te se dobiva izraz (2-86):

$$\vec{J}^S = \hat{n} \times (\vec{H}_2 - \vec{H}_1), \quad (2-86)$$

gdje je  $\hat{n} = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$  jedinični vektor orijentiran normalno na površinu strukture i usmjeren prema mediju 2,  $\vec{H}_1$  je vektor incidentnog tangencijalnog magnetskog polja u mediju 1 a  $\vec{H}_2$  je vektor tangencijalnog magnetskog polja u mediju 2. Gustoća magnetske struje po površini strukture se također može izračunati primjenom teorema ekvivalencije [74] te se dobiva izraz (2-86):

$$\vec{M}^S = -\hat{n} \times (\vec{E}_2 - \vec{E}_1), \quad (2-87)$$

gdje je  $\vec{E}_1$  vektor incidentnog tangencijalnog električnog polja u mediju 1 a  $\vec{E}_2$  je vektor tangencijalnog električnog polja u mediju 2. Uvrštavanjem izraza (2-86) i (2-87) u (2-85) dobivamo izraze (2-88) i (2-89):

$$\vec{j}^S = \bar{Y} \cdot \vec{E} + \bar{\chi} \cdot \vec{H} = \hat{n} \times (\vec{H}_2 - \vec{H}_1), \quad (2-88)$$

$$\vec{M}^S = \bar{\gamma} \cdot \vec{E} + \bar{Z} \cdot \vec{H} = -\hat{n} \times (\vec{E}_2 - \vec{E}_1). \quad (2-89)$$

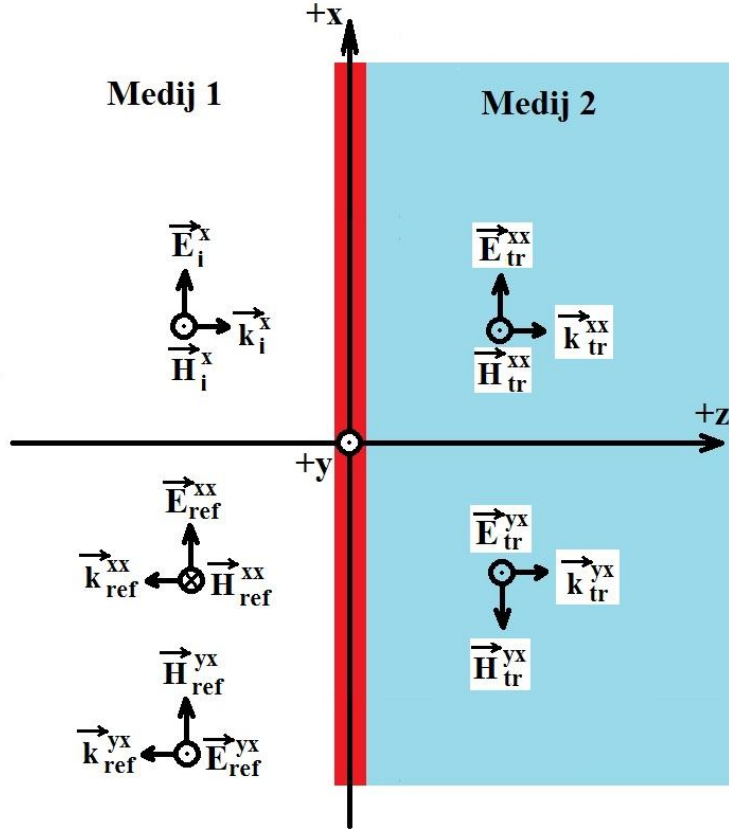
Tenzori  $Y$ ,  $\chi$ ,  $\gamma$  i  $Z$  su kvadratne matrice drugog reda jer je metapovršina dvodimenzionalna struktura:

$$\bar{Y} = \begin{bmatrix} Y_{xx} & Y_{xy} \\ Y_{yx} & Y_{yy} \end{bmatrix}; \quad \bar{\chi} = \begin{bmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} \end{bmatrix}; \quad \bar{\gamma} = \begin{bmatrix} \gamma_{xx} & \gamma_{xy} \\ \gamma_{yx} & \gamma_{yy} \end{bmatrix}; \quad \bar{Z} = \begin{bmatrix} Z_{xx} & Z_{xy} \\ Z_{yx} & Z_{yy} \end{bmatrix}. \quad (2-90)$$

Iz toga slijedi izraz (2-91):

$$\begin{bmatrix} \bar{Y} & \bar{\chi} \\ \bar{\gamma} & \bar{Z} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \frac{\vec{E}_1^+ + \vec{E}_2^+}{2} & \frac{\vec{E}_1^- + \vec{E}_2^-}{2} \\ \frac{\vec{H}_1^+ + \vec{H}_2^+}{2} & \frac{\vec{H}_1^- + \vec{H}_2^-}{2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \hat{n} \times (\vec{H}_2^+ - \vec{H}_1^+) & \hat{n} \times (\vec{H}_2^- - \vec{H}_1^-) \\ -\hat{n} \times (\vec{E}_2^+ - \vec{E}_1^+) & -\hat{n} \times (\vec{E}_2^- - \vec{E}_1^-) \end{bmatrix}, \quad (2-91)$$

gdje indeks  $l$  i  $2$  označavaju ukupnu vrijednost polja u mediju 1 i 2 a gornji indeksi  $+$  i  $-$  označavaju propagaciju vala u  $+z$ -osi i  $-z$ -osi. Slika 2.24 prikazuje situaciju ukoliko je incidentno električno polje vertikalno polarizirano i upada na metapovršinu smještenu u  $xy$ -ravnini. Vidljiva je i komponenta sa zakrenutom polarizacijom prilikom transmisije i refleksije jer je pretpostavljen općeniti oblik metapovršine.



Slika 2.24. Propagacija elektromagnetskog vala kroz metapovršinu (označenu crvenom bojom) smještenu na granici medija 1 i medija 2. Vektor incidentnog električnog polja je u x-osi. Preuzeto iz [71].

U slučaju situacije sa slike 2.24 komponente polja možemo izračunati iz izraza (2-92)-(2-96):

$$\vec{E}_i^x = \hat{a}_x E_0 e^{-jk_z z} \quad ; \quad \vec{H}_i^x = \hat{a}_y \frac{E_0}{\eta_1} e^{-jk_z z} \quad , \quad (2-92)$$

$$\vec{E}_{tr}^{xx} = \hat{a}_x S_{21}^{xx} E_0 e^{-jk_z z} \quad ; \quad \vec{H}_{tr}^{xx} = \hat{a}_y S_{21}^{xx} \frac{E_0}{\eta_2} e^{-jk_z z} \quad , \quad (2-93)$$

$$\vec{E}_{tr}^{yx} = \hat{a}_y S_{21}^{yx} E_0 e^{-jk_z z} \quad ; \quad \vec{H}_{tr}^{yx} = -\hat{a}_x S_{21}^{yx} \frac{E_0}{\eta_2} e^{-jk_z z} \quad , \quad (2-94)$$

$$\vec{E}_{ref}^{xx} = \hat{a}_x S_{11}^{xx} E_0 e^{+jk_z z} \quad ; \quad \vec{H}_{ref}^{xx} = -\hat{a}_y S_{11}^{xx} \frac{E_0}{\eta_1} e^{+jk_z z} \quad , \quad (2-95)$$

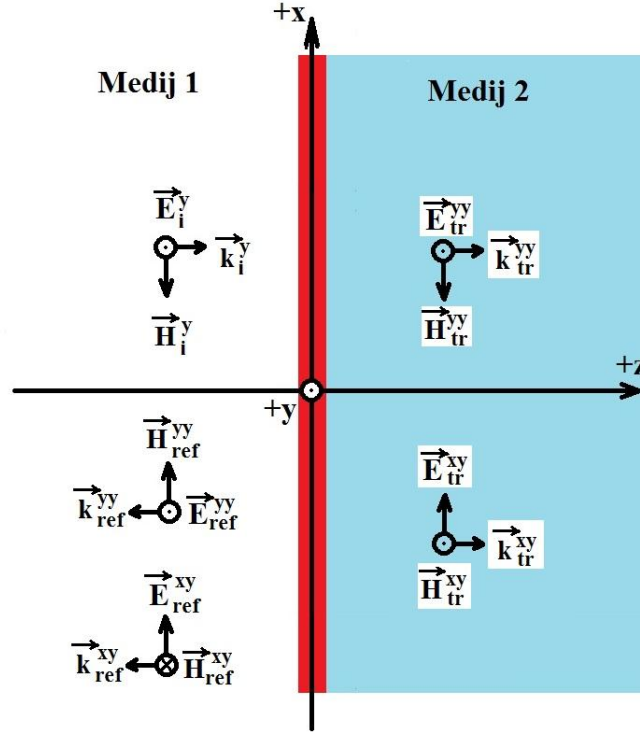
$$\vec{E}_{ref}^{yx} = \hat{a}_y S_{11}^{yx} E_0 e^{+jk_z z} \quad ; \quad \vec{H}_{ref}^{yx} = \hat{a}_x S_{11}^{yx} \frac{E_0}{\eta_1} e^{+jk_z z} \quad . \quad (2-96)$$

Ovdje su  $S_{i,j}$  komponente raspršne matrice, dok eksponenti  $X, Y$  označavaju polarizaciju odgovarajućeg incidentnog (a) i prenesenog/ reflektiranog (b) putujućeg vala snage. Indeks "i", "ref" i "tr" označava incidentne, reflektirane i transmitirane (prenešene) komponente električnog i magnetskog polja. Raspršne matrice  $S_{11}$  i  $S_{21}$  koje sadrže raspršne parametre u



izrazima (2-92) do (2-96) koriste se također u izrazima (2-106) i (2-112) gdje im je struktura uočljivija.  $\eta_1$  je intrinzična impedancija medija 1 a  $\eta_2$  je intrinzična impedancija medija 2.  $E_0$  i  $H_0$  su incidentno električno i magnetsko polje a  $k$  je valni vektor.

Ako je vektor incidentnog električnog polja orijentiran u y-osi tada je situacija prikazana slikom 2.25.



Slika 2.25. Propagacija elektromagnetskog vala kroz metapovršinu (označena crvenom bojom) smještenu na granici medija 1 i medija 2. Vektor incidentnog električnog polja je u y-osi.

U slučaju situacije sa slike 2.24 komponente polja možemo izračunati iz izraza (2-97)-(2-101):

$$\vec{E}_i^y = \hat{a}_y E_0 e^{-jk_z z} ; \vec{H}_i^y = \hat{a}_x \frac{E_0}{\eta_1} e^{-jk_z z} , \quad (2-97)$$

$$\vec{E}_{tr}^{yy} = \hat{a}_y S_{21}^{yy} E_0 e^{-jk_z z} ; \vec{H}_{tr}^{yy} = -\hat{a}_x S_{21}^{yy} \frac{E_0}{\eta_2} e^{-jk_z z} , \quad (2-98)$$

$$\vec{E}_{tr}^{xy} = \hat{a}_x S_{21}^{xy} E_0 e^{-jk_z z} ; \vec{H}_{tr}^{yx} = \hat{a}_y S_{21}^{xy} \frac{E_0}{\eta_2} e^{-jk_z z} , \quad (2-99)$$

$$\vec{E}_{ref}^{yy} = \hat{a}_x S_{11}^{yy} E_0 e^{+jk_z z} ; \vec{H}_{ref}^{yy} = \hat{a}_x S_{11}^{yy} \frac{E_0}{\eta_1} e^{+jk_z z} , \quad (2-100)$$

$$\vec{E}_{ref}^{xy} = \hat{a}_x S_{11}^{xy} E_0 e^{+jk_z z} ; \vec{H}_{ref}^{xy} = -\hat{a}_y S_{11}^{xy} \frac{E_0}{\eta_1} e^{+jk_z z} . \quad (2-101)$$

Kombiniranjem izraza (2-92)-(2-101) iz oba slučaja možemo odrediti koliko iznosi ukupno električno i magnetsko polje u mediju 1 i 2. U mediju 1 za ukupno električno polje vrijede vrijede izrazi (2-102)-(2-107):

$$\vec{E}_1^+ = \vec{E}_i^x + \vec{E}_{ref}^{xx} + \vec{E}_{ref}^{yx} + \vec{E}_i^y + \vec{E}_{ref}^{yy} + \vec{E}_{ref}^{xy}, \quad (2-102)$$

$$\begin{aligned} \vec{E}_1^+ = & \hat{a}_x E_0 e^{-jk_z z} + \hat{a}_x S_{11}^{xx} E_0 e^{+jk_z z} + \hat{a}_y S_{11}^{yx} E_0 e^{+jk_z z} + \hat{a}_y E_0 e^{-jk_z z} + \hat{a}_x S_{11}^{yy} E_0 e^{+jk_z z} + \\ & + \hat{a}_x S_{11}^{xy} E_0 e^{+jk_z z}, \end{aligned} \quad (2-103)$$

$$\vec{E}_1^+ = \hat{a}_x E_0 (1 + S_{11}^{xx} + S_{11}^{yx}) + \hat{a}_y E_0 (1 + S_{11}^{yy} + S_{11}^{xy}), \quad (2-104)$$

$$\vec{E}_1^+ = E_0 (I + S_{11}), \quad (2-105)$$

$$\vec{E}_1^+ = E_0 \left( \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} S_{11}^{xx} & S_{11}^{xy} \\ S_{11}^{yx} & S_{11}^{yy} \end{bmatrix} \right), \quad (2-106)$$

$$\vec{E}_1^+ = E_0 \begin{bmatrix} 1 + S_{11}^{xx} & S_{11}^{xy} \\ S_{11}^{yx} & 1 + S_{11}^{yy} \end{bmatrix}. \quad (2-107)$$

U mediju 2 za ukupno električno polje vrijede izrazi (2-108)-(2-112):

$$\vec{E}_2^+ = \vec{E}_t^{xx} + \vec{E}_t^{yx} + \vec{E}_t^{yy} + \vec{E}_t^{xy}, \quad (2-108)$$

$$\vec{E}_2^+ = \hat{a}_x S_{21}^{xx} E_0 e^{-jk_z z} + \hat{a}_y S_{21}^{yx} E_0 e^{-jk_z z} + \hat{a}_y S_{21}^{yy} E_0 e^{-jk_z z} + \hat{a}_x S_{21}^{xy} E_0 e^{-jk_z z}, \quad (2-109)$$

$$\vec{E}_2^+ = \hat{a}_x E_0 (S_{21}^{xx} + S_{21}^{xy}) + \hat{a}_y E_0 (S_{21}^{yy} + S_{21}^{yx}), \quad (2-110)$$

$$\vec{E}_2^+ = E_0 S_{21}, \quad (2-111)$$

$$\vec{E}_2^+ = E_0 \begin{bmatrix} S_{21}^{xx} & S_{21}^{xy} \\ S_{21}^{yx} & S_{21}^{yy} \end{bmatrix}. \quad (2-112)$$

Analogni postupak se može primjeniti za izračun magnetskog polja. U mediju 1 za ukupno magnetsko polje vrijede izrazi (2-113)-(2-119):

$$\vec{H}_1^+ = \vec{H}_i^x + \vec{H}_{ref}^{xx} + \vec{H}_{ref}^{yx} + \vec{H}_i^y + \vec{H}_{ref}^{yy} + \vec{H}_{ref}^{xy}, \quad (2-113)$$

$$\begin{aligned} \vec{H}_1^+ = & \hat{a}_y \frac{E_0}{\eta_1} e^{-jk_z z} - \hat{a}_y S_{11}^{xx} \frac{E_0}{\eta_1} e^{+jk_z z} + \hat{a}_x S_{11}^{yx} \frac{E_0}{\eta_1} e^{+jk_z z} - \hat{a}_x \frac{E_0}{\eta_1} e^{-jk_z z} + \hat{a}_x S_{11}^{yy} \frac{E_0}{\eta_1} e^{+jk_z z} - \\ & - \hat{a}_y S_{11}^{xy} \frac{E_0}{\eta_1} e^{+jk_z z}, \end{aligned} \quad (2-114)$$

$$\vec{H}_1^+ = \hat{a}_x \frac{E_0}{\eta_1} (-1 + S_{11}^{yy} + S_{11}^{yx}) + \hat{a}_y \frac{E_0}{\eta_1} (1 - S_{11}^{xx} - S_{11}^{xy}), \quad (2-115)$$

$$\vec{H}_1^+ = \frac{E_0}{\eta_1} \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} (I - S_{11}), \quad (2-116)$$

$$\vec{H}_1^+ = \frac{E_0}{\eta_1} \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \left( \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} S_{11}^{xx} & S_{11}^{xy} \\ S_{11}^{yx} & S_{11}^{yy} \end{bmatrix} \right), \quad (2-117)$$

$$\vec{H}_1^+ = \frac{E_0}{\eta_1} \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 - S_{11}^{xx} & -S_{11}^{xy} \\ -S_{11}^{yx} & 1 - S_{11}^{yy} \end{bmatrix}, \quad (2-118)$$

$$\vec{H}_1^+ = \frac{E_0}{\eta_1} \begin{bmatrix} S_{11}^{yx} & -1 + S_{11}^{yy} \\ 1 - S_{11}^{xx} & -S_{11}^{xy} \end{bmatrix}. \quad (2-119)$$

U mediju 2 za ukupno magnetsko polje vrijede izrazi (2-120)-(2-124):

$$\vec{H}_2^+ = \vec{H}_t^{xx} + \vec{H}_t^{yx} + \vec{H}_t^{yy} + \vec{H}_t^{xy}, \quad (2-120)$$

$$\vec{H}_2^+ = \hat{a}_y S_{21}^{xx} \frac{E_0}{\eta_2} e^{-jk_z z} - \hat{a}_x S_{21}^{yx} \frac{E_0}{\eta_2} e^{-jk_z z} - \hat{a}_x S_{21}^{yy} \frac{E_0}{\eta_2} e^{-jk_z z} + \hat{a}_y S_{21}^{xy} \frac{E_0}{\eta_2} e^{-jk_z z}, \quad (2-121)$$

$$\vec{H}_2^+ = \hat{a}_x \frac{E_0}{\eta_2} (-S_{21}^{yx} - S_{21}^{yy}) + \hat{a}_y \frac{E_0}{\eta_2} (S_{21}^{xx} + S_{21}^{xy}), \quad (2-122)$$

$$\vec{H}_2^+ = \frac{E_0}{\eta_2} \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_{21}^{xx} & S_{21}^{xy} \\ S_{21}^{yx} & S_{21}^{yy} \end{bmatrix}, \quad (2-123)$$

$$\vec{H}_2^+ = \frac{E_0}{\eta_2} \begin{bmatrix} -S_{21}^{yx} & -S_{21}^{yy} \\ S_{21}^{xx} & S_{21}^{xy} \end{bmatrix}. \quad (2-124)$$

Sada je moguće odrediti i izraz za gustoću električne struje koja teče po površini koristeći izraze (2-125)-(2-126):

$$\hat{n} \times (H_2^+ - H_1^+) = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \times \left( \frac{E_0}{\eta_2} \begin{bmatrix} -S_{21}^{yx} & -S_{21}^{yy} \\ S_{21}^{xx} & S_{21}^{xy} \end{bmatrix} - \frac{E_0}{\eta_1} \begin{bmatrix} S_{11}^{yx} & -1 + S_{11}^{yy} \\ 1 - S_{11}^{xx} & -S_{11}^{xy} \end{bmatrix} \right), \quad (2-125)$$

$$\hat{n} \times (H_2^+ - H_1^+) = E_0 \begin{bmatrix} \frac{1}{\eta_1} - \frac{S_{11}^{xx}}{\eta_1} - \frac{S_{21}^{xx}}{\eta_2} & -\frac{S_{21}^{xy}}{\eta_2} - \frac{S_{11}^{xy}}{\eta_1} \\ -\frac{S_{21}^{yx}}{\eta_2} - \frac{S_{11}^{yx}}{\eta_1} & -\frac{S_{21}^{yy}}{\eta_2} + \frac{1}{\eta_1} - \frac{S_{11}^{yy}}{\eta_1} \end{bmatrix}. \quad (2-126)$$

Može se odrediti i izraz za gustoću magnetske struje koja teče po površini koristeći izraze (2-127)-(2-129):

$$-\hat{n} \times (E_2^+ - E_1^+) = - \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \times \left( E_0 \begin{bmatrix} S_{21}^{xx} & S_{21}^{xy} \\ S_{21}^{yx} & S_{21}^{yy} \end{bmatrix} - E_0 \begin{bmatrix} 1 + S_{11}^{xx} & S_{11}^{xy} \\ S_{11}^{yx} & 1 + S_{11}^{yy} \end{bmatrix} \right), \quad (2-127)$$

$$-\hat{n} \times (E_2^+ - E_1^+) = -E_0 \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} S_{21}^{xx} - 1 - S_{11}^{xx} & S_{21}^{xy} - S_{11}^{xy} \\ S_{21}^{yx} - S_{11}^{yx} & S_{21}^{yy} - 1 - S_{11}^{yy} \end{bmatrix}, \quad (2-128)$$

$$-\hat{n} \times (E_2^+ - E_1^+) = E_0 \begin{bmatrix} S_{21}^{yx} - S_{11}^{yx} & S_{21}^{yy} - 1 - S_{11}^{yy} \\ -S_{21}^{xx} + 1 + S_{11}^{xx} & -S_{21}^{xy} + S_{11}^{xy} \end{bmatrix}. \quad (2-129)$$

Ovime je u potpunosti opisan slučaj kada val upada na granicu iz medija 1 u medij 2 tj. kada se incidentno električno polje nalazi u mediju 1. Analognim promatranjem za slučaj kad je propagacija vala u smjeru -z-osi, tj. iz medija 2 u medij 1 vrijede izrazi (2-130)-(2-133):

$$\vec{E}_1^- = E_0 \begin{bmatrix} S_{12}^{xx} & S_{12}^{xy} \\ S_{12}^{yx} & S_{12}^{yy} \end{bmatrix}, \quad (2-130)$$

$$\vec{E}_2^- = E_0 \begin{bmatrix} 1 + S_{22}^{xx} & S_{22}^{xy} \\ S_{22}^{yx} & 1 + S_{22}^{yy} \end{bmatrix}, \quad (2-131)$$

$$\vec{H}_1^- = \frac{E_0}{\eta_1} \begin{bmatrix} S_{12}^{yx} & S_{12}^{yy} \\ -S_{12}^{xx} & -S_{12}^{xy} \end{bmatrix}, \quad (2-132)$$

$$\vec{H}_2^- = \frac{E_0}{\eta_2} \begin{bmatrix} -S_{22}^{yx} & 1 - S_{22}^{yy} \\ -1 + S_{22}^{xx} & S_{22}^{xy} \end{bmatrix}. \quad (2-133)$$

Sada je moguće odrediti i ukupno prosječno tangencijalo električno i magnetsko polje u mediju 1 i 2 koje je dano izrazima (2-134)-(2-137):

$$\begin{aligned} \frac{\vec{E}_1^+ + \vec{E}_2^+}{2} &= \frac{E_0}{2} \begin{bmatrix} 1 + S_{11}^{xx} & S_{11}^{xy} \\ S_{11}^{yx} & 1 + S_{11}^{yy} \end{bmatrix} + \frac{E_0}{2} \begin{bmatrix} S_{21}^{xx} & S_{21}^{xy} \\ S_{21}^{yx} & S_{21}^{yy} \end{bmatrix} = \\ &= \frac{E_0}{2} \begin{bmatrix} 1 + S_{11}^{xx} + S_{21}^{xx} & S_{11}^{xy} + S_{21}^{xy} \\ S_{11}^{yx} + S_{21}^{yx} & 1 + S_{11}^{yy} + S_{21}^{yy} \end{bmatrix}, \end{aligned} \quad (2-134)$$

$$\frac{\vec{H}_1^+ + \vec{H}_2^+}{2} = \frac{E_0}{2\eta_1} \begin{bmatrix} S_{11}^{yx} & -1 + S_{11}^{yy} \\ 1 - S_{11}^{xx} & -S_{11}^{xy} \end{bmatrix} + \frac{E_0}{2\eta_2} \begin{bmatrix} -S_{21}^{yx} & -S_{21}^{yy} \\ S_{21}^{xx} & S_{21}^{xy} \end{bmatrix} =$$

$$= \frac{E_0}{2} \begin{bmatrix} \frac{S_{11}^{yx}}{\eta_1} - \frac{S_{21}^{yx}}{\eta_2} & -\frac{1}{\eta_1} + \frac{S_{11}^{yy}}{\eta_1} - \frac{S_{21}^{yy}}{\eta_2} \\ \frac{1}{\eta_1} - \frac{S_{11}^{xx}}{\eta_1} + \frac{S_{21}^{xx}}{\eta_2} & -\frac{S_{11}^{xy}}{\eta_1} + \frac{S_{21}^{xy}}{\eta_2} \end{bmatrix}, \quad (2-135)$$

$$\begin{aligned} \frac{\vec{E}_1^- + \vec{E}_2^-}{2} &= \frac{E_0}{2} \begin{bmatrix} S_{12}^{xx} & S_{12}^{xy} \\ S_{12}^{yx} & S_{12}^{yy} \end{bmatrix} + \frac{E_0}{2} \begin{bmatrix} 1 + S_{22}^{xx} & S_{22}^{xy} \\ S_{22}^{yx} & 1 + S_{22}^{yy} \end{bmatrix} = \\ &= \frac{E_0}{2} \begin{bmatrix} S_{12}^{xx} + 1 + S_{22}^{xx} & S_{12}^{xy} + S_{22}^{xy} \\ S_{12}^{yx} + S_{22}^{yx} & S_{12}^{yy} + 1 + S_{22}^{yy} \end{bmatrix}, \end{aligned} \quad (2-136)$$

$$\begin{aligned} \frac{\vec{H}_1^- + \vec{H}_2^-}{2} &= \frac{E_0}{2\eta_1} \begin{bmatrix} S_{12}^{yx} & S_{12}^{yy} \\ -S_{12}^{xx} & -S_{12}^{xy} \end{bmatrix} + \frac{E_0}{2\eta_2} \begin{bmatrix} -S_{22}^{yx} & 1 - S_{22}^{yy} \\ -1 + S_{22}^{xx} & S_{22}^{xy} \end{bmatrix} = \\ &= \frac{E_0}{2} \begin{bmatrix} \frac{S_{12}^{yx}}{\eta_1} - \frac{S_{22}^{yx}}{\eta_2} & \frac{S_{12}^{yy}}{\eta_1} + \frac{1}{\eta_2} - \frac{S_{22}^{yy}}{\eta_2} \\ -\frac{S_{12}^{xx}}{\eta_1} - \frac{1}{\eta_2} + \frac{S_{22}^{xx}}{\eta_2} & -\frac{S_{12}^{xy}}{\eta_1} + \frac{S_{22}^{xy}}{\eta_2} \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (2-137)$$

Nadalje, moguće je odrediti i izraz za gustoću električne struje koja teče po površini koristeći izraze (2-132)-(2-133) čime se dobiva izraz (2-138):

$$\begin{aligned} \hat{n} \times (H_2^- - H_1^-) &= \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \left( \frac{E_0}{\eta_2} \begin{bmatrix} -S_{22}^{yx} & 1 - S_{22}^{yy} \\ -1 + S_{22}^{xx} & S_{22}^{xy} \end{bmatrix} - \frac{E_0}{\eta_1} \begin{bmatrix} S_{12}^{yx} & S_{12}^{yy} \\ -S_{12}^{xx} & -S_{12}^{xy} \end{bmatrix} \right) = \\ &= E_0 \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\frac{S_{22}^{yx}}{\eta_2} - \frac{S_{12}^{yx}}{\eta_1} & \frac{1}{\eta_2} - \frac{S_{22}^{yy}}{\eta_2} - \frac{S_{12}^{yy}}{\eta_1} \\ -\frac{1}{\eta_2} + \frac{S_{22}^{xx}}{\eta_2} + \frac{S_{12}^{xx}}{\eta_1} & \frac{S_{22}^{xy}}{\eta_2} + \frac{S_{12}^{xy}}{\eta_1} \end{bmatrix} = \\ &= E_0 \begin{bmatrix} \frac{1}{\eta_2} - \frac{S_{22}^{xx}}{\eta_2} - \frac{S_{12}^{xx}}{\eta_1} & -\frac{S_{22}^{xy}}{\eta_2} - \frac{S_{12}^{xy}}{\eta_1} \\ -\frac{S_{22}^{yx}}{\eta_2} - \frac{S_{12}^{yx}}{\eta_1} & \frac{1}{\eta_2} - \frac{S_{22}^{yy}}{\eta_2} - \frac{S_{12}^{yy}}{\eta_1} \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (2-138)$$

Nadalje, moguće je odrediti i izraz za gustoću magnetske struje koja teče po površini koristeći izraze (2-132)-(2-133) čime se dobiva izraz (2-130) i (2-131):

$$\begin{aligned} -\hat{n} \times (E_2^- - E_1^-) &= -\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \times \left( E_0 \begin{bmatrix} 1 + S_{22}^{xx} & S_{22}^{xy} \\ S_{22}^{yx} & 1 + S_{22}^{yy} \end{bmatrix} - E_0 \begin{bmatrix} S_{12}^{xx} & S_{12}^{xy} \\ S_{12}^{yx} & S_{12}^{yy} \end{bmatrix} \right) = \\ &= E_0 \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 + S_{22}^{xx} - S_{12}^{xx} & S_{22}^{xy} - S_{12}^{xy} \\ S_{22}^{yx} - S_{12}^{yx} & 1 + S_{22}^{yy} - S_{12}^{yy} \end{bmatrix} = \\ &= E_0 \begin{bmatrix} S_{22}^{yx} - S_{12}^{yx} & 1 + S_{22}^{yy} - S_{12}^{yy} \\ -1 - S_{22}^{xx} + S_{12}^{xx} & -S_{22}^{xy} + S_{12}^{xy} \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (2-139)$$

Sada imamo sve parametre potrebne za izračun konstitutivnih parametara metapovršine koji su definirani u izrazu (2-91). Navedimo ponovo izraz (2-91) kako bi zatim uveli supstitucije u vidu izraza (2-141)-(2-143) radi preglednosti i jednostavnosti postupka računanja:

$$\begin{bmatrix} \bar{Y} & \bar{X} \\ \bar{\gamma} & \bar{Z} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \frac{\vec{E}_1^+ + \vec{E}_2^+}{2} & \frac{\vec{E}_1^- + \vec{E}_2^-}{2} \\ \frac{\vec{H}_1^+ + \vec{H}_2^+}{2} & \frac{\vec{H}_1^- + \vec{H}_2^-}{2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \hat{n} \times (\vec{H}_2^+ - \vec{H}_1^+) & \hat{n} \times (\vec{H}_2^- - \vec{H}_1^-) \\ -\hat{n} \times (\vec{E}_2^+ - \vec{E}_1^+) & -\hat{n} \times (\vec{E}_2^- - \vec{E}_1^-) \end{bmatrix}, \quad (2-140)$$

$$K = \begin{bmatrix} \bar{Y} & \bar{X} \\ \bar{\gamma} & \bar{Z} \end{bmatrix}, \quad (2-141)$$

$$A = \begin{bmatrix} \frac{\vec{E}_1^+ + \vec{E}_2^+}{2} & \frac{\vec{E}_1^- + \vec{E}_2^-}{2} \\ \frac{\vec{H}_1^+ + \vec{H}_2^+}{2} & \frac{\vec{H}_1^- + \vec{H}_2^-}{2} \end{bmatrix}, \quad (2-142)$$

$$B = \begin{bmatrix} \hat{n} \times (\vec{H}_2^+ - \vec{H}_1^+) & \hat{n} \times (\vec{H}_2^- - \vec{H}_1^-) \\ -\hat{n} \times (\vec{E}_2^+ - \vec{E}_1^+) & -\hat{n} \times (\vec{E}_2^- - \vec{E}_1^-) \end{bmatrix}. \quad (2-143)$$

S uvođenjem navedenih supstitucija dobivamo izraz (2-144):

$$K \cdot A = B, \quad (2-144)$$

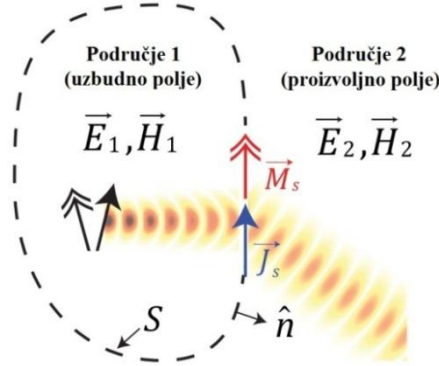
gdje je  $K$  je nepoznata matrica koja sadrži konstitutivne parametre metapovršine dok su sve ostale vrijednosti poznate zbog čega možemo izračunati nepoznate konstitutivne parametre metapovršine. Ovo rješenje je univerzalno jer vrijedi za bilo kakav oblik metapovršine.

Ako su raspršivači uniformnog oblika razmješteni periodički tada su mogućnosti takve strukture prilično ograničene. Ovakve strukture se često upotrebljavaju za filtere [72] i apsorbere [73]. Neperiodičku metapovršinu s raspršivačima različitog oblika čiji dizajn se temelji na strogoj formulaciji Huygensovog principa zovemo Huygensova površina [74]. Huygensov princip kvalitativno navodi kako se svaka točka na primarnoj valnoj fronti može smatrati izvorom sekundarnog kuglastog vala a sekundarna valna fronta može se konstruirati kao ovojnica tih sekundarnih kuglastih valova [75].

Uz pomoć principa ekvivalencije [76] može se izračunati električki tanka (Huygensova) površina koja će za definiranu incidentnu zraku stvoriti proizvoljnu raspodjelu polja. U principu ekvivalencije, neovisne distribucije polja su utvrđene u dva zatvorena područja nazvana *Područje 1* i *Područje 2* (slika 2.26). Polja na površini  $S$  su općenito nekontinuirana zbog čega je potrebno uvesti fiktivne električne (2-145) i magnetske (2-146) struje koje teku po površini  $S$  kako bi se zadovoljili rubni uvjeti:

$$\vec{J}_s = \hat{n} \times (\vec{H}_2 - \vec{H}_1), \quad (2-145)$$

$$\vec{M}_s = -\hat{n} \times (\vec{E}_2 - \vec{E}_1). \quad (2-146)$$



Slika 2.26. Proizvoljna polja u dva područja razdvojena zatvorenom površinom  $S$  po kojoj teče električna i magnetska površinska struja. Okomica  $\hat{n}$  na površinu  $S$  je usmjerena u područje 2. Preuzeto iz [74].

Fiktivne plošne struje  $\vec{J}_s$  i  $\vec{M}_s$  mogu se smatrati nadomjesnim izvorima koji (kad ugasimo izvore unutar zatvorene površine  $S$ ) zračenjem stvaraju polje  $\vec{E}_1$  i  $\vec{H}_1$  u području 1 i  $\vec{E}_2$  i  $\vec{H}_2$  u području 2. U tom slučaju polja  $\vec{E}_2$  i  $\vec{H}_2$  mogu se definirati neovisno o  $\vec{E}_1$  i  $\vec{H}_1$ . Najčešći slučaj je ukoliko područje 1 i 2 imaju istu permitivnost i permeabilnost i tada se izrazi (2-145) i (2-146) pojednostavljuju u izraze (2-147) i (2-148):

$$\vec{J}_s = \hat{n} \times \vec{H}_2, \quad (2-147)$$

$$\vec{M}_s = -\hat{n} \times \vec{E}_2. \quad (2-148)$$

U metapovršinama se fiktivne struje zamjenju stvarnim polarizacijskim strujama koje se stvaraju pobuđivanjem dvodimenzionalnog niza polarizabilnih čestica-raspršivača incidentnim elektromagnetskim poljem. Svaka polarizabilna čestica može se karakterizirati njezinom kvazistatičkom električnom ( $\alpha_e$ ) i magnetskom ( $\alpha_m$ ) polarizabilnosti definiranim kao odnos dipolnog momenta naspram lokalnog polja. Ukoliko su ove čestice blisko razmještene dolazi do međudjelovanja među njima. Međusobnu spregu između elemenata možemo definirati kao površinsku električnu i magnetsku polarizabilnost ( $\alpha_{e,m}^{eff}$ ). Usrednjavanjem polja električnih i magnetskih dipolnih momenata po  $S$  moguće je površinsku polarizabilnost možemo povezati s ekvivalentnim električnim i magnetskim površinskim strujama (2-149) i (2-150):

$$\vec{J}_s = j\omega\bar{\alpha}_e^{eff} \cdot \vec{E}_{t,av}|_S, \quad (2-149)$$

$$\vec{M}_s = j\omega\bar{\alpha}_m^{eff} \cdot \vec{H}_{t,av}|_S. \quad (2-150)$$

Izraz  $\vec{E}_{t,av}|_S$  predstavlja prosječno električno polje tangencijalno na površinu  $S$  a izraz  $\vec{H}_{t,av}|_S$  predstavlja prosječno magnetsko polje tangencijalno na površinu  $S$ .

Princip ekvivalencije je formuliran općenito s pojmovima fiktivnih površinskih struja i polja. Prilikom dizajna metapovršine jednostavnije je definirati impedancijski rubni uvjet [74]. Ovo se može napraviti definiranjem električne površinske admitancije ( $\bar{Y}_{es} = j\omega\bar{\alpha}_e^{eff}$ ) i magnetske površinske impedancije ( $\bar{Z}_{ms} = j\omega\bar{\alpha}_m^{eff}$ ) u smislu površinske polarizabilnosti. Ako je promatrani materijal izotropan, tenzori  $\bar{Y}_{es}$  i  $\bar{Z}_{ms}$  se pojednostavljaju jer za metapovršinu u xy-ravnini (slika 2.24 i 2.25) vrijedi  $Y_{es} = Y_{es}^{xx} = Y_{es}^{yy}$  i  $Z_{ms} = Z_{ms}^{xx} = Z_{ms}^{yy}$ . Kada su vrijednosti  $Y_{es}$  i  $Z_{ms}$  poznate, metapovršina se diskretizira u jedinične ćelije. Površinska impedancija svake ćelije „kroji“ se geometrijskim oblikovanjem metalizacije na dielektričnom supstratu. Ukoliko incidentna zraka upada okomito na metapovršinu površinska admitancija i impedancija se direktno izvode iz koeficijenata refleksije ( $R$ ) i transmisije ( $T$ ) koji su kompleksne vrijednosti (2-151), (2-152):

$$Y_{es} = \frac{2(1-T-R)}{\eta(1+T+R)}, \quad (2-151)$$

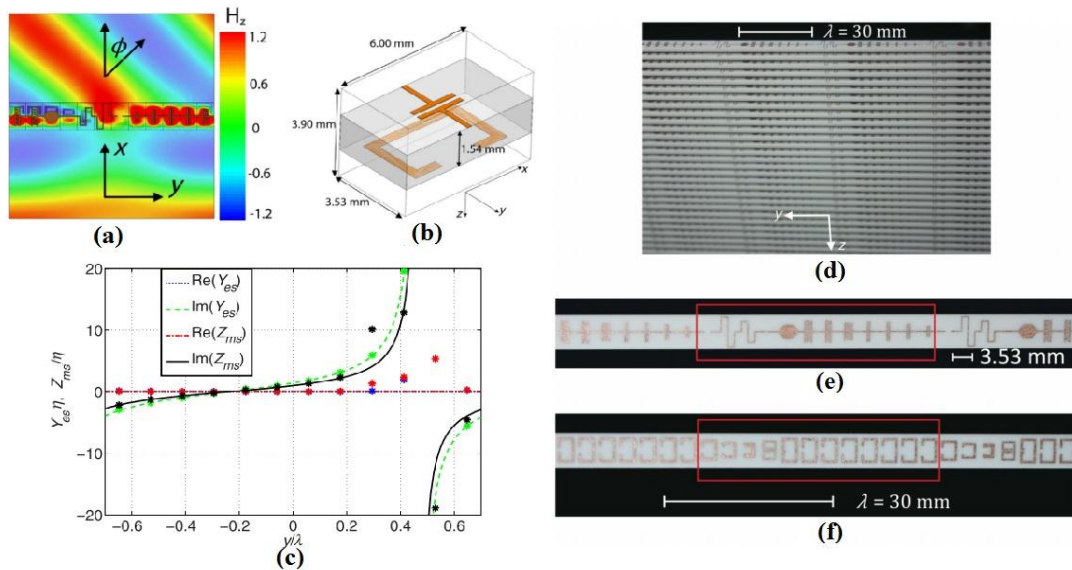
$$Z_{ms} = \frac{2\eta(1-T+R)}{1+T-R}, \quad (2-152)$$

gdje je  $\eta$  valna impedancija slobodnog prostora. Ukoliko je ispunjen uvjet  $Y_{es}\eta = Z_{ms}/\eta$  tada amplituda koeficijenta transmisije iznosi 1 dok faza može varirati od -180 do +180 stupnjeva. Ovdje treba istaknuti kako Huygensove metapovršine mogu zakrenuti incidentnu zraku u refraktiranu sa 100% efikasnosti pri čemu su u prednosti ispred volumnih metamaterijala koji imaju izražene gubitke.

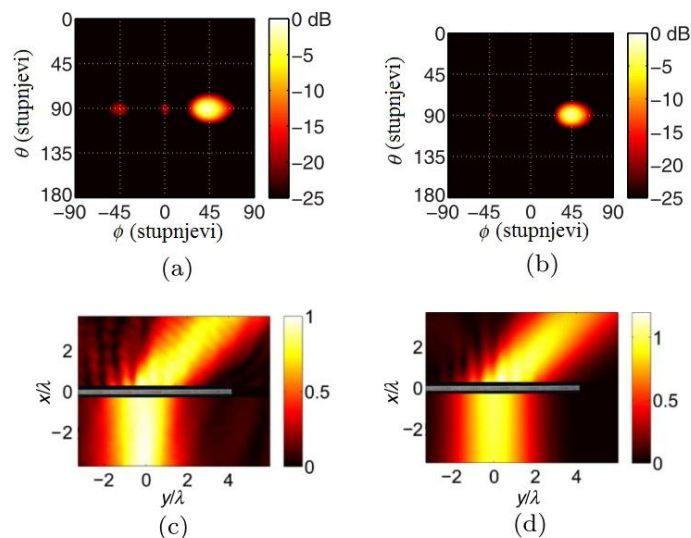
Primjer mikrovalne Huygensove metapovršine koja incidentni planarni val zakreće za kut od 45 stupnjeva vidimo na slici 2.27 [74]. U frekvencijskom rasponu 10.2-10.7 GHz, za kojeg je struktura dizajnirana, mjerena efikasnost je veća od 80% dok je efikasnost u numeričkoj simulaciji oko 90% što predstavlja jako dobro slaganje. U simulaciji je 4.7% energije apsorbirano od strane Huygensove površine dok je 3.9% raspršeno u neželjenim smjerovima. Geometrija dvostranih jediničnih ćelija je promjenjiva uzduž y-osi s obje strane dielektričnog supstrata - jedna strana sastavljena je od kapacitivno i induktivno opterećenih



bakrenih vodova čime se dobiva željena pozitivna i negativna električna površinska reaktancija dok je druga strana sastavljena od kapacitivno opterećenih bakrenih petlji čime se



Slika 2.27. a) Numerička simulacija (Ansoft HFSS) magnetskog polja u z-osi. Ravni val upada normalno na Huygensovu metapovršinu. Zakretanje refraktiranog vala iznosi 45 stupnjeva. (b) Struktura se sastoji od niza osnovnih ćelija koje su promjenjive geometrije, prikazana ćelija ima  $Y_{es}=(0.02+3.14j)/\eta$  i  $Z_{ms}=(0.07+2.3j)\eta$ . c) Realna i imaginarna površinska vodljivost prikazane osnovne ćelije - pune crte su izračunate vrijednosti a zvjezdice su simulirane vrijednosti. d) Izgled kompletne Huygensove metapovršine nakon njezinog sastavljanja. e) Izgled bakrenih vodova s gornje strane mikrovalnog supstrata. f) Izgled bakarnih vodova s donje strane mikrovalnog supstrata. Preuzeto iz [74].

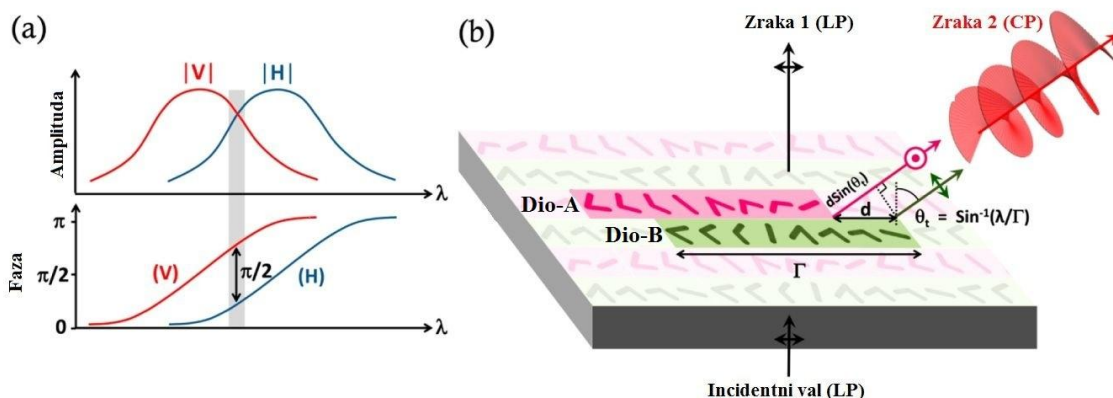


Slika 2.28. Mjerenje i numeričke simulacije polja oko Huygensove metapovršine. a) Mjereno daleko polje. b) Simulirano daleko polje. c) Mjerenje magnitude magnetskog polja u xy-ravnini. d) Simulacija magnetskog polja u xy-ravnini. Preuzeto iz [74].

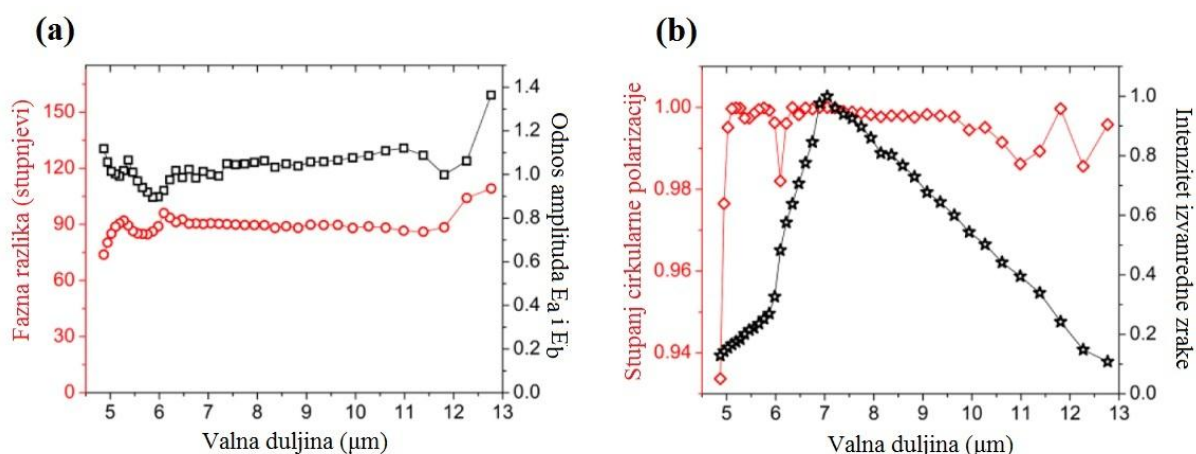
postiže željena magnetska površinska reaktancija. Incidentni i refraktirani val su planarni valovi zbog čega su površinske impedancije promjenjive uzduž y-osi s periodom  $\lambda/\sin(\Phi)$ . Svaki period je podijeljen u 12 osnovnih ćelija izrađenih od geometrijski strukturiranih bakrenih vodiča na mikrovalnom supstratu.

Mijenjanje polarizacije incidentnog vala u proizvoljnu polarizaciju je ključna metoda prilikom dizajniranja mikrovalnih i optičkih sistema. U optici se često koristi  $\lambda/4$ -ploča [77] koja mijenja polarizaciju incidentnog vala, npr. iz linearne u kružnu, upotrebom materijala koji ispoljavaju dvolom kao npr. kalcit i kvarc. Princip funkcioniranja je jednostavan - nakon ulaska u materijal zraka se zbog dvoloma razdvaja na dva dijela te jednu zraku vodimo duljim putem kroz materijal u usporedbi s drugom zrakom. Prva zraka će zbog duljeg puta imati određeno kašnjenje u fazi u usporedbi s drugom zrakom zbog čega je promjenjena i polarizacija odlazne zrake nakon napuštanja materijala. Ovu metodu možemo koristiti za mijenjanje polarizacije incidentne zrake u proizvoljnu polarizaciju odlazne zrake. Kalcit [78] i kvarc [79] imaju dobra svojstva u vidljivom području no u infracrvenom području imaju nisku transmisivnost što onemogućava njihovu upotrebu za to područje frekvencija. Za proizvoljnu frekvenciju mogu se koristiti plazmoničke metapovršine [80] iako one imaju malu širinu pojasa u kojem rade s obzirom da se temelje na rezonantnom ponašanju nanoštapova i komplementarnih nanoproreza.

Za mijenjanje polarizacije incidentnog vala mogu se koristiti metapovršine s antenskim faznim nizom (slika 2.29b) [81]. Glavni elementi metapovršine su zlatne V-antene različitih oblika. Svaka antena podržava simetrične i nesimetrične karakteristične modove koji su pobuđeni komponentama incidentnog električnog polja polariziranim paralelno i okomito na os simetrije V-strukture. Za proizvoljnu polarizaciju incidentne zrake pobuđena su oba moda i oni doprinose raspršenom polju antene. Raspršeni valovi od osam antena u svakom dijelu A i B imaju međusobni fazni pomak od  $\pi/2$ . Budući da su A i B razmaknuti puno manje od valne duljine, emitirani valovi koherentno interferiraju u smjeru  $\Theta_i = \arcsin(\lambda/\Gamma)$  gdje je  $\lambda$  valna duljina u slobodnom prostoru a  $\Gamma$  je dužina dijela A odnosno B. V-antene imaju široku efektivnu rezonanciju pri kojoj je raspršenje značajno, dok je fazni odziv prilično linearan. Iz tog razloga ovakve strukture su širokopojasne. Ova širokopojasnost je rezultat kombiniranog odziva dva karakteristična moda V-antene. Izvan optimalne frekvencije fazni i amplitudni odziv niza antena će odstupati od dizajniranih vrijednosti ali će raspršeni valovi od dijela A i B podjednako doprinosti izvanrednoj zraci (slika 2.30a). Stoga će polarizacija izvanredne zrake ostati potpuno kružna iako će zraka imati slabiji intenzitet (slika 2.30b).



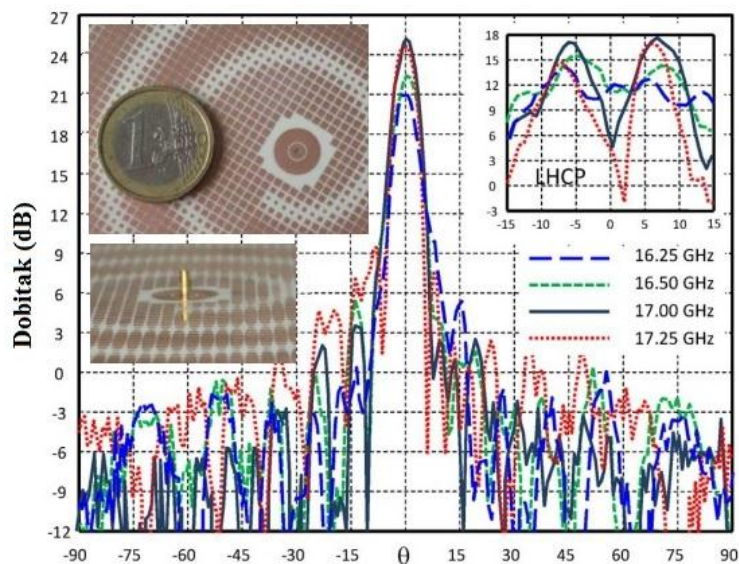
Slika 2.29. a) Klasične plazmoničke  $\lambda/4$ -ploče temelje se na nizu identičnih anizotropnih plazmoničkih struktura koje podržavaju dva ortogonalna plazmonička Eigenmoda  $V$  i  $H$  koji imaju amplitudni i fazni odziv karakterističan za svaku rezonanciju (crvene i plave linije). Ova struktura funkcionira kao  $\lambda/4$ -ploča samo u vrlo uskom području frekvencija (označeno sivom bojom) gdje oba Eigenmoda imaju podjednake amplitude i razliku u fazi od  $\pi/2$ . b) Metapovršina s optičkim antenama koja mijenja linearnu polarizaciju incidentnog vala u kružnu polarizaciju. Jedinična ćelija sastoji se od dijela A (označen rozom bojom) i dijela B (označen zelenom bojom). Svaki dio se sastoji od osam zlatnih V-antena. Nakon pobude linearno polariziranom zrakom, dio  $A$  i  $B$  generiraju dva vala jednakih amplituda fazno pomaknutih za  $\lambda/4$  što stvara izvanrednu zraku koja je kružno polarizirana (zraka 2 označena crvenom bojom) i izračena je pod kutom u odnosu na normalu na metapovršinu. Ortogonalnost polarizacije se postiže različitom orijentacijom optičkih antena A i B s razmakom  $d$ . Uz izvanrednu zraku kružne polarizacije emitirana je i redovna zraka linearne polarizacije koja je normalna na površinu. Preuzeto iz [81].



Slika 2.30. a) Izračunata razlika faza i amplituda između dva vala  $E_a$  i  $E_b$ . b) Stupanj cirkularne polarizacije i intenzitet izvanredne zrake kao funkcija valne duljine. Preuzeto iz [81].

Ovakav niz optičkih antena može imati fazni pomak odlaznog elektromagnetskog vala od 0-360 stupnjeva u koracima od 45 stupnjeva te je izvanredna zraka dobro definirana u širokom području valnih duljina.

U dosadašnjem razmatranju opisani su neki od zanimljivih svojstava metapovršina koji se javljaju prilikom transmisije incidentne elektromagnetske energije kroz njih kao što je npr. mijenjanje polarizacije, proizvoljna refrakcija i sl. Interesantne efekte je također moguće postići i vođenjem površinskog vala po metapovršini nehomogene površinske reaktancije. Ova površinska reaktancija dozvoljava lokalnu modifikaciju disperzijske jednadžbe i, na konstantnoj frekvenciji, lokalnog valnog vektora čime se postiže željena konfiguracija polja [82]. Moduliranjem reaktancije metapovršine mogu se postići slični efekti kao u volumnim metamaterijalima (kao npr. mijenjanje smjera propagacije incidentnog vala) ali uz znatno jednostavniju tehnologiju izrade. Ovaj pristup je nazvan „*metasurfanje*“ [82]. Mikrovalna metapovršina za „*metasurfanje*“ je najčešće izrađena od gustih periodičkih ili neperiodičkih struktura dimenzija puno manjih od valne duljine čiji se elementi nalaze s jedne strane mikrovalnog supstrata dok je druga strana uzemljena (slika 2.31), korištenje kratkospojnika kroz dielektrični supstrat (via) je opcionalno. Ako metalni elementi nisu uzemljeni tada se metapovršina može karakterizirati u terminima anizotropne površinske impedancije. Gubici ovakvih metapovršina su mali jer mikrovalna

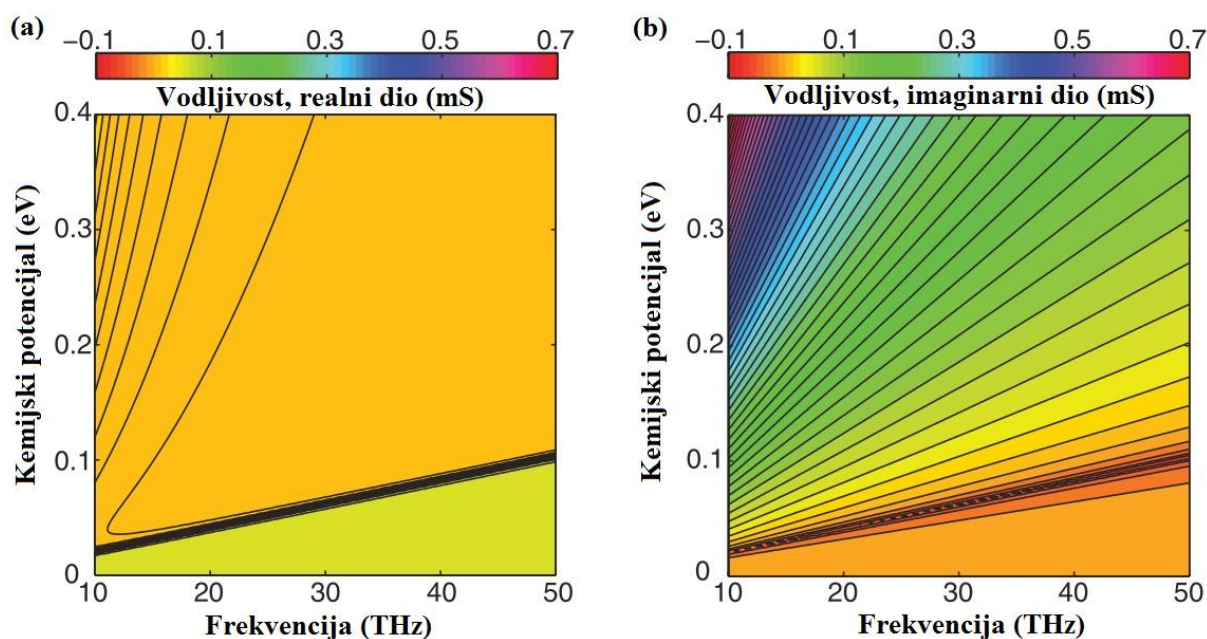


Slika 2.31. Mjerenje dobitka metasurfajuće spiralne antene pobuđene dipolom smještenim na sredini. Antena je konstruirana kao gusta struktura načinjena od kvadrata puno manjih od valne duljine i promjenjive geometrije koji imaju sinusoidnu spiralnu promjenu površinske reaktancije. Radijus spirale je 9.7 cm. Preuzeto iz [82].

energija ne prolazi kroz strukturu a dielektrik supstrata i bakreni vodovi na mikrovalnim frekvencijama imaju male gubitke. Mijenjanje fazne brzine i/ili smjera propagacije postiže se neperiodičkim mijenjanjem geometrije susjednih ćelija.

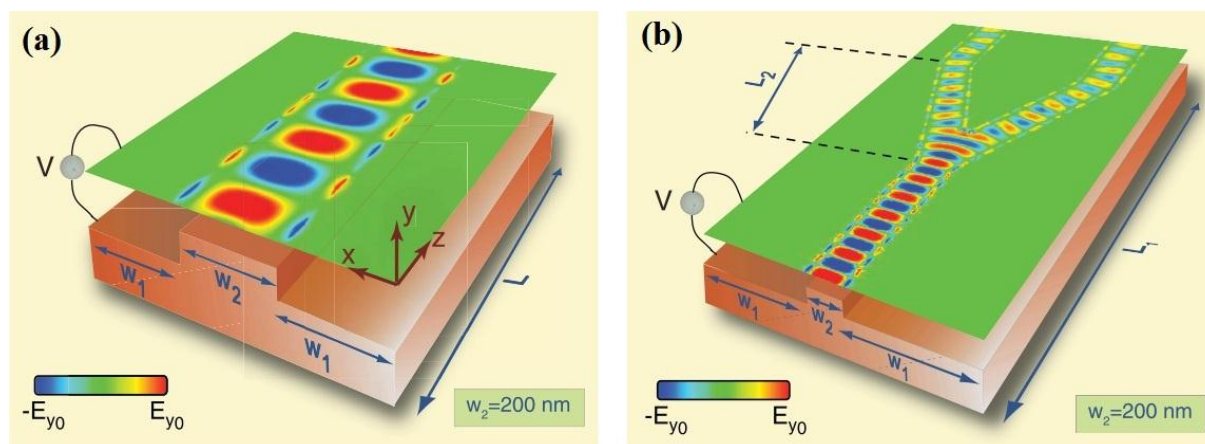
Svi do sada navedeni metamaterijali i metapovršine imaju zajedničko svojstvo - karakteristike su im nepromjenjive. Strukture se dizajniraju za određenu aplikaciju i za definirani raspon frekvencija te se, jednom konstruirane, više ne mogu mijenjati. Sa stanovišta primjenjivosti, metapovršina kojoj bi bilo moguće, makar i u manjoj mjeri, mijenjati svojstva bila bi u znatnoj prednosti ispred klasične metapovršine.

Engheta predlaže metapovršinu temeljenu na grafenu (opisan u slijedećem poglavlju), dvodimenzionalnom materijalu kojem se u manjoj mjeri može mijenjati realni i imaginarni dio vodljivosti ( $\sigma_g = \sigma_{g,r} + i \sigma_{g,i}$ ) [83]. Mijenjanje kompleksne vodljivosti najčešće se postiže mijenjanjem prednapona između grafena i vodljive podloge. Promjenom prednapona mijenja se kemijski potencijal što za posljedicu ima mijenjanje kompleksne vodljivosti ovog materijala (slika 2.32). Imaginarni dio vodljivosti ( $\sigma_{g,i}$ , slika 2.32b) može poprimiti pozitivne ili negativne vrijednosti. Ukoliko je  $\sigma_{g,i} > 0$  tada se grafen ponaša kao tanki sloj metala koji dozvoljava propagaciju površinskog plazmona polaritona (TM elektromagnetski val koji je spregnut s površinskim plazmonom). Ukoliko je  $\sigma_{g,i} < 0$  tada propagacija TM površinskog plazmona nije moguća. Između plazmona i grafena je vrlo jaka sprega pa je valna duljina vođenog vala puno manja



Slika 2.32. a) Realni i (b) imaginarni dio kompleksne vodljivosti grafena [83] u ovisnosti o kemijskom potencijalu i frekvenciji po Kubo formuli ( $T=3K$ ,  $\Gamma=0.43$  meV). Preuzeto iz [83].

od valne duljine u slobodnom prostoru. Metalni filmovi također mogu voditi površinske plazmone [85] ali prednost grafena je u tome što mu se dinamički može mijenjati kompleksna vodljivost mijenjanjem prednapona. Teorijske studije sugeriraju da grafen može biti platforma s niskim gubicima debljine samo jednog atoma za metamaterijale u infracrvenom području frekvencija.



Slika 2.33. a) Simulacija električnog polja u y-osi (snimka u jednom fiksnom trenutku) za infracrveni vođeni val na 30 THz uzduž grafena s kemijskim potencijalom  $\mu_{c1}=0.15$  eV i  $\mu_{c2}=0.065$  eV dobivenima različitim udaljenostima grafena od elektrode s narinutim prednaponom. Vodljivost grafena za oba kemijska potencijala iznosi  $\sigma_{g1}=0.0009+i0.0765$  mS i  $\sigma_{g2}=0.0039-i0.0324$  mS. Površinski plazmon polariton je vidno ograničen s dvije granične linije uzduž zona s različitim vodljivostima.  $L=560$  nm,  $w=w_1+w_2+w_1=200+200+200$  nm. b) Splitter (djelilo) u infracrvenom području realiziran nejednakom geometrijom elektrode s narinutim prednaponom koja mijenja vodljivost grafena opisanom u prijašnjem (a) slučaju. Preuzeto iz [83].

## 2.5 Sažetak poglavlja

Metamaterijali su umjetne elektromagnetske strukture čija je permitivnost i/ili permeabilnost manja od 1. Iako u prirodi postoje materijali sličnog ponašanja (feriti u vanjskom magnetskom polju, plazma) njihova svojstva je teško kontrolirati i funkcioniraju u vrlo ograničenom području frekvencija. Metamaterijal s negativnom permitivnosti je moguće napraviti pravilnim razmještanjem tankih metalnih vodiča u prostoru te se takva struktura ponaša kao plazma ispod granične frekvencije. Metamaterijal s negativnom permeabilnosti je moguće napraviti pravilnim razmještanjem rezonatora s razrezanim prstenima. U oba slučaja, dimenzija jedinične ćelije mora biti puno manja od valne duljine kako bi se kompozit ponašao kao homogeni materijal. Kombiniranjem ove dvije strukture u jednu volumnu strukturu sastavljenu od velikog broja slojeva dobiva se metamaterijal s negativnom permitivnosti i permeabilnosti koji ispoljava vrlo zanimljiva svojstva kao što je negativni indeks loma (zbog

čega se javlja anomalna refrakcija), negativna fazna brzina, savršena leća bez difrakcijskog ograničenja i dr. Mijenjanjem geometrije vodiča i rezonatora moguće je postići proizvoljan (negativan) indeks loma što bi se moglo primjeniti za izradu plašta nevidljivosti. Obnavljanje valne fronte ravnog vala iza objekta obavijenog plaštem nevidljivosti je demonstrirano u mikrovalnom području no interes istraživačkih grupa se prebacio na izradu plašta nevidljivosti u vidljivom području frekvencija. Ovo se pokazalo problematično jer metali na optičkim frekvencijama gube svoja svojstva vodiča te se počinju ponašati kao dielektrik s gubicima. Dodatni problem su izraženi gubici takvih volumnih materijala sastavljenih od velikog broja slojeva s rezonantnim elementima. Gubici nisu uzrokovani tehnologijom izrade već nastaju zbog prigušnih učinaka u procesu polarizacije i ne daju se izbjeći. Uski pojas frekvencija na kojem metamaterijali posjeduju željena svojstva i zahtjevna tehnologija njihove izrade potaknuli su razvoj metapovršine - dvodimenzionalnog ekvivalenta metamaterijala.

Metapovršine se sastoje od niza raspršivača elektromagnetske energije čije su dimenzije puno manje od valne duljine, raspoređenih po dvodimenzionalnoj površini. Mnoga svojstva trodimenzionalnih metamaterijala mogu se realizirati dvodimenzionalnim metapovršinama koje posjeduju manje gubitke te znatno manji volumen. Zbog manjih gubitaka i jednostavnije tehnologije proizvodnje metapovršine se često koriste u mikrovalnom i optičkom području za mijenjanje polarizacije incidentne zrake i proizvoljnu refrakciju. Karakterizacija metapovršina sa klasičnim konstitucijskim parametrima kao što su efektivna permitivnost i permeabilnost je vrlo neprikladna. Uzrok je činjenica da su klasični konstitucijski parametri proizašli iz makroskopskog prisupa materiji a metapovršine imaju samo jedan sloj meta-atoma. Stoga je poželjnije metapovršine opisati efektivnom površinskom impedancijom koja se odnosi na omjer tangencijalnog električnog i magnetskog polja na njezinoj površini.

Mijenjanje polarizacije incidentnog vala također se može postići vođenjem površinskog vala po metapovršini nehomogene površinske impedancije što je u literaturi nazvano „metasurfing“ [82]. Površine za „metasurfanje“ na mikrovalnom području se izrađuju tehnologijom tiskanih pločica na mikrovalnim supstratima. Jednom kada je metapovršina izrađena više joj se ne mogu mijenjati svojstva jer su ona određena geometrijom subvalnih elemenata. Sa stanovišta primjene poželjnije bi bile rekonfigurabilne metapovršine koje mogu dinamički mijenjati svoja svojstva. Ovo je moguće postići ukoliko se val vodi po grafenu - dvodimenzionalnom materijalu čija kompleksna površinska vodljivost prvenstveno ovisi o njegovom kemijskom potencijalu. Ukoliko između grafena i udaljene metalne podloge

narinemo prednapon stvoriti će se električno polje koje će grafenu promijeniti kemijski potencijal a s time i njegovu kompleksnu vodljivost. Teorijska analiza vodljivosti grafena na infracrvenom području frekvencija ukazuje na mogućnost utjecaja na promjenu predznaka imaginarnoj komponenti vodljivosti što se može iskoristiti za upravljanje smjerom propagacije površinskog plazmona. Opisani mehanizam može se upotrijebiti za izradu djelatelja snage na infracrvenom području spektra.

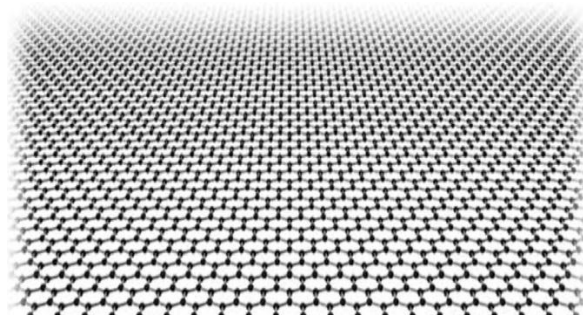
Nameće se zaključak kako je potrebno pobliže ispitati svojstva grafena i njegovu eventualnu upotrebljivosti u metapovršinama.



### 3. Grafen

#### 3.1. Što je grafen?

Grafen je ime dano ravnom monoatomarnom sloju ugljikovih atoma raspoređenim u dvodimenzionalnoj rešetci s heksagonalnom strukturom (slika 3.1) [86]. Trenutno je najtanji dostupan materijal jer je debljine samo jednog atoma. Jake kovalentne veze između atoma ugljika čine ga glatkim [87] i termostabilnim čak i kad je slobodno suspendiran u zraku [88]. Posjeduje izvanredna mehanička i toplinska svojstva: Youngov modul elastičnosti mu je oko 1 TPa [89] a toplinska vodljivost mu je oko 5000 W/mK [88]. Sa stanovišta električne vodljivosti grafen je poluvodič bez zabranjenog pojasa. U ovome poluvodiču moguć je balistički transport na udaljenostima reda mikrometra čak i na sobnoj temperaturi [90]. Izmjerena mobilnost nosioca naboja na sobnoj temperaturi je oko 140000 cm<sup>2</sup>/Vs [91] dok je na kriogeničkim temperaturama od 1.8 K izmjerena mobilnost nosioca veća od 3\*10<sup>6</sup> cm<sup>2</sup>/Vs [92]. Interesantna je činjenica da grafen možemo promatrati kao plazmonički materijal s frekvencijom plazme u THz području [83], [93]. Nadalje, frekvencija plazme se može podešavati pomjenom elektrokemijskog potencijala. To se najčešće izvodi stvaranjem jakog istosmjernog električnog polja između grafena i nosive podloge uz pomoć vanjskog izvora DC napona (objašnjeno u nastavku). Ovo interesantno svojstvo korišteno je u prijedlozima različitih struktura u THz i optičkom području frekvencija kao što su apsorberi [94], rekonfigurabilne antene [95], modulatori [96], frekvencijski selektivni reflektori [97] i usmjereni spreznici [98].

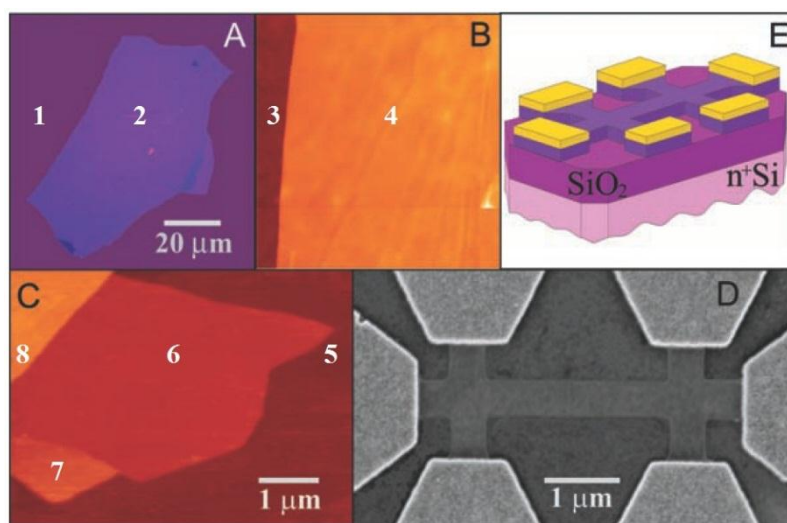


Slika 3.1. Simbolički izgled molekule grafena gdje su ugljikovi atomi prikazani crnom bojom a veze među njima su prikazane sivom bojom. Preuzeto iz [86].

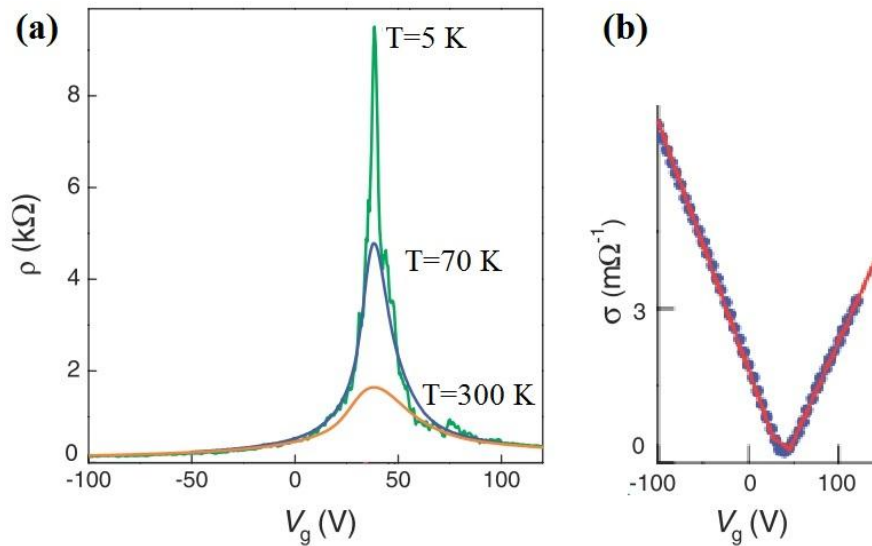
Tipični otpor materijala ovisi o parametrima sinteze te može varirati u granicama 500-5000  $\Omega/\square$  [99] gdje manji otpor najčešće znači i bolju kvalitetu materijala. Otpor dvodimenzionalnih materijala se označava  $R_s$  ili  $R_{\square}$  (ovisno o literaturi), naziva se površinski

otpor i izražava se u jedinicama ohmi po kvadratu ( $\Omega/\square$ ) jer materijal nema klasičnu dimenziju debljine. Ukoliko je površinski otpor nekog dvodimenzionalnog materijala  $R_{\square}$  i ako su mu dimenzije  $\check{S} \times D$  (širina x duljina) tada njegov otpor, mjereno po duljini, iznosi  $R = R_{\square} \cdot (D/\check{S})$  [ $\Omega$ ].

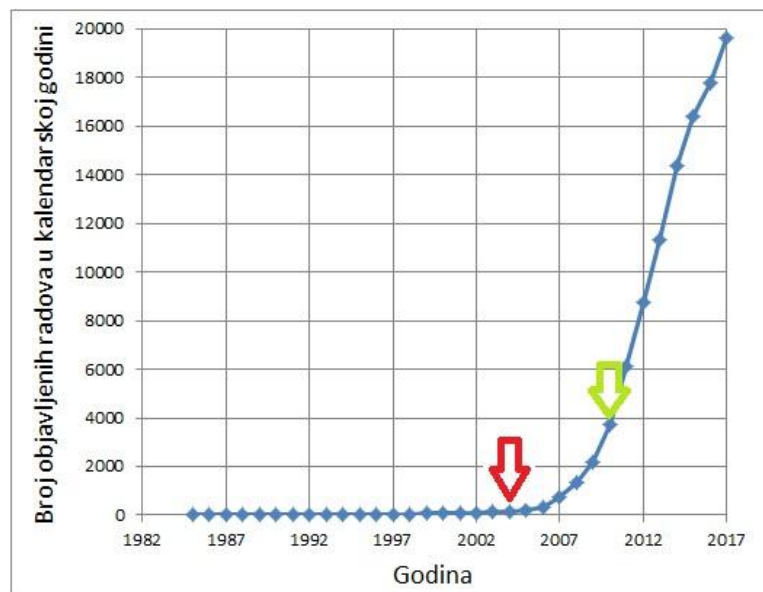
Vjerojatno najvažniji rad, koji je u znanstvenoj zajednici pokrenuo istraživanje grafena (slika 3.4.) objavljen je 2004. [21]. Geim i Novoselov su sa suradnicima istraživali električna svojstva tankih komadića grafita koje su dobili ljuštenjem pirolitičkog grafita uz pomoć ljepljive trake („selotejp“). Mjerenje mikroskopom atomskih sila (AFM, Atomic Force Microscope) je pokazalo različite debljine uzoraka od kojih su neki bili debljine samo jednog atoma. Najtanji uzorci su premješteni na oksidiranu silicijsku pločicu (debljina oksida od 300 nm) s mnogobrojnim elektrodama za mjerenje otpora (slika 3.2.) te je mjeran otpor uzorka u ovisnosti o polarizacijskom naponu narinutom na silicijsku pločicu. Maksimalni otpor uzorka od nekoliko kiloohma je izmjeren s naponom polarizacije od  $\sim 40$  V a s povećavanjem ili smanjivanjem napona polarizacije otpor uzorka je naglo padao sve do  $\sim 100$  ohma pri  $|V_{g}|_{\max} = 100$  V (slika 3.3.). Minimum vodljivosti uzorka nije odgovarao očekivanom



Slika 3.2. **a)** Fotografija uzorka grafena visine 3 nm (područje 2) na silicijskoj oksidiranoj pločici (područje 1). **b)** AFM slika (površine  $2 \times 2 \mu\text{m}$ ) ruba uzorka. Površina  $\text{SiO}_2$  je tamno-smeđe boje (područje 3), uzorak visine 3 nm je narančaste boje (područje 4). **c)** AFM slika jednoslojnog grafena.  $\text{SiO}_2$  podloga je tamno-smeđe boje (područje 5), visina uzorka 0.8 nm je tamno-crvene boje (područje 6), visina uzorka 1.2 nm je žuto-smeđe boje (područje 7), visina uzorka 2.5 nm je narančaste boje (područje 8). Diferencijalna razlika visine između područja 6 i 7 iznosi  $\sim 0.4$  nm što je okvirno visina jednog sloja grafena. **d)** Slika jednog od izrađenih eksperimentalnih uređaja s višeslojnim grafenom dobivena skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM, Scanning electron microscopy). **e)** Shema uređaja pod d). Preuzeto iz [21].



Slika 3.3. Efekt polja u uzorcima s nekoliko slojeva grafena. a) Tipična ovisnost otpora uzorka  $\rho$  o naponu polarizacije  $V_g$  za nekoliko različitih temperatura (zelena krivulja  $T=5$  K, plava krivulja  $T=70$  K, narančasta krivulja  $T=300$  K). b) Vodljivost uzorka  $\sigma$  u ovisnosti o naponu polarizacije dobivena invertiranjem krivulje otpora mjerenog na  $T=70$  K. Preuzeto iz [21].



Slika 3.4. Broj objavljenih radova u naznačenoj kalendarskoj godini koji sadržavaju riječ "graphene". Pretraga je napravljena u bazi Scopus za sve dostupne članke objavljene između (uključivo) 1985. i 2017. godine. Crvena strelica označava godinu objavljivanja rada od autora Geima i Novoselova sa suradnicima (2004.) a zelena strelica označava godinu kad su osvojili Nobelovu nagradu za svoje otkriće (2010). Od objavljivanja rada do dodjeljivanja Nobelove nagrade prošlo je samo šest godina što naglašava važnost ovog otkrića.

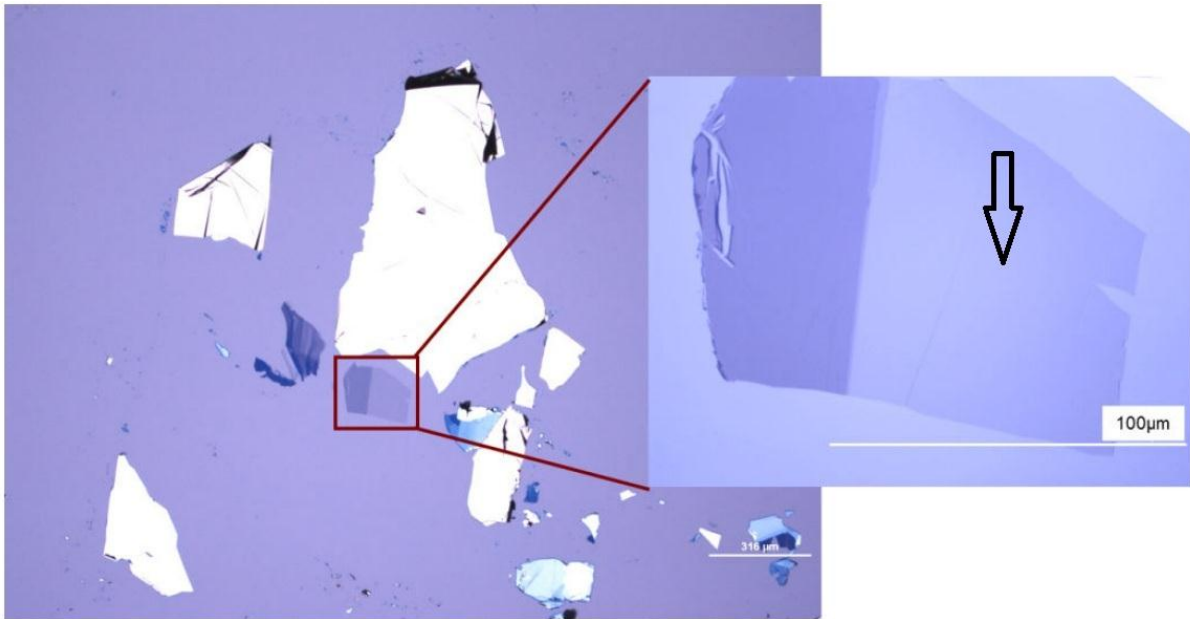
uvjetu  $V_g = 0$  V već je pomaknut prema pozitivnom naponu polarizacije što znači da su uzorci p-dopirani. Ovo se najčešće događa ukoliko su uzorci apsorbirali vodu. Grijanjem uzoraka u vakuumu dolazi do otpuštanja dopanada što pomiče minimum vodljivosti blizu vrijednosti  $V_g = 0$  V. Ukoliko se uzorak izloži amonijaku ( $\text{NH}_3$ ) dolazi do dopiranja grafena dušikom zbog čega se minimum vodljivosti pomiče prema području negativnog napona polarizacije.

Uzorci dobiveni opisanom metodom uz pomoć samoljepljive trake su nepravilnog oblika stoga su površine jednoslojnog grafena morale biti locirane manualno koristeći optičku mikroskopiju i mikroskopiju atomskih sila što je vremenski zahtjevan proces. Opisani proces izrade uzoraka nije ponovljiv jer su izrađeni uzorci različitih dimenzija (opisano u nastavku) stoga se javila potreba za pouzdanijim metodama proizvodnje.

### **3.2. Proizvodnja grafena**

Za proizvodnju grafena razvijeni su različiti postupci s rasponom od vrlo jednostavnih do vrlo zahtjevnih metoda od kojih svaka ima prednosti i nedostatke. Metoda proizvodnje uglavnom ovisi o potrebnoj razini kvalitete izrađenih uzoraka te o raspoloživim financijskim sredstvima.

Najstariji način dobivanja grafena je jednostavno ljuštenje visoko orjentiranog pirolitičkog grafita uz pomoć ljepljive trake [101]. Ovaj proces je nazvan mehanička eksfolijacija grafita. Prirodni grafit je volumni materijal koji se sastoji od puno slojeva grafena smještenih jedan povrhu drugog. U jednom sloju grafena atomi ugljika su povezani vrlo jakim kovalentnim vezama dok se slojevi međusobno drže slabim Van der Waalsovima silama. U procesu mehaničke eksfolijacije samoljepljiva traka se ljepljivom površinom pritisne na komad prirodnog grafita. Pritisak se uniformno raspoređuje prstima po cijeloj dodirnoj površini čime se postiže dobar mehanički kontakt. Prilikom odljepljivanja trake neki dijelovi grafita se oljušte od komada grafita zbog jakog kontakta s adhezivnim slojem samoljepljive trake zbog čega ostanu fiksirani na površini trake. Oljušteni dijelovi sadrže jednoslojni grafen vrlo visoke kvalitete zajedno s (neželjenim) dijelovima višeslojnog grafena (slika 3.5.). Identifikacija oljuštenih slojeva i njihove debljine vrši se optičkim mikroskopiranjem, Ramanovom spektroskopijom i mikroskopijom atomskih sila. Ovom metodom se osim grafena mogu pripremiti i tanki uzorci drugih materijala koji imaju dvodimenzionalnu rešetku kao što su heksagonalan bor-nitrid (hBN) i molibden-disulfid ( $\text{MoS}_2$ ). Iako je vrlo jednostavna,

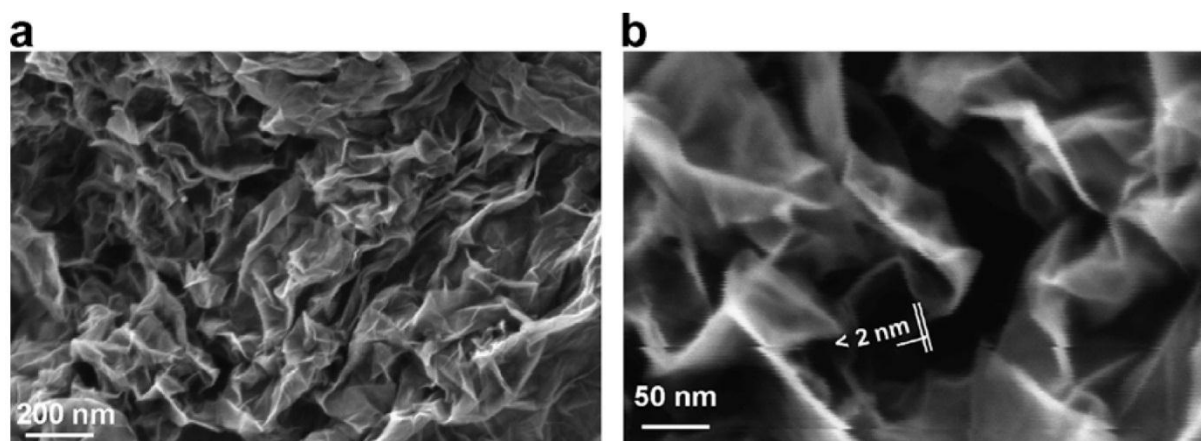


Slika 3.5. Optička mikrografija različitih listića eksfoliranog grafena na oksidiranoj (debljina oksida iznosi 290 nm) silicijskoj pločici pokazuje nepravilne oblike uzoraka različitih debljina. Interferencijom svjetla u zoni SiO<sub>2</sub> između grafena i silicijske pločice nastaju specifične boje i različit kontrast zbog kojeg je moguće na jednostavan način vizualno identificirati grafen debljine jednog sloja atoma koje je u uvećanom dijelu slike (desno) označen crnom strelicom. Preuzeto iz [101].

eksfolacija grafita nije popularna zbog malog kapaciteta proizvodnje i loše ponovljivosti jer veličinu i oblik uzoraka nije moguće kontrolirati.

Bolja reproducibilnost se postiže kemijskom redukcijom eksfoliranog grafen-oksida [102]. U ovoj metodi komad grafita se kemijski delaminira u zagrijanoj otopini jakog oksidirajućeg sredstva kao što je sumporna kiselina (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Tijekom procesa delaminacije grafita, listići grafena se oksidiraju s OH, COOH, epoksidnim i ostalim različitim funkcionalnim kemijskim skupinama koje grafen-oksid (GO) čine topivim u vodi i čine vodenu suspenziju GO stabilnom. Mala količina grafita može rezultirati izrazito velikim volumenom suspenzije. Suspenzija se nanosi kistom ili u obliku aerosola na površinu koju treba obložiti grafenom nakon čega slijedi faza sušenja nanešenog sloja. Prilikom sušenja listići GO se međusobno sabijaju zbog jake kapilarne sile isparavajuće vode ali se kemijske veze među njima ne ostvaruju - ponovni kontakt s vodom bi raspršio sušenjem formirani GO sloj. Ostvarivanje kemijske veze među listićima GO i uklanjanje funkcionalnih kemijskih grupa postiže se kemijskom redukcijom u otopini hidrazina ili askorbinske kiseline. Dobiveni sloj grafena je kompaktan agregat s velikom površinom (slika 3.6.). Ova metoda ima dobru ponovljivost uz umjeren trošak proizvodnje. Prednost pred drugim metodama je što se relativno jednostavno mogu sintetizirati vrlo velike površine grafena. Proizvedeni grafen je

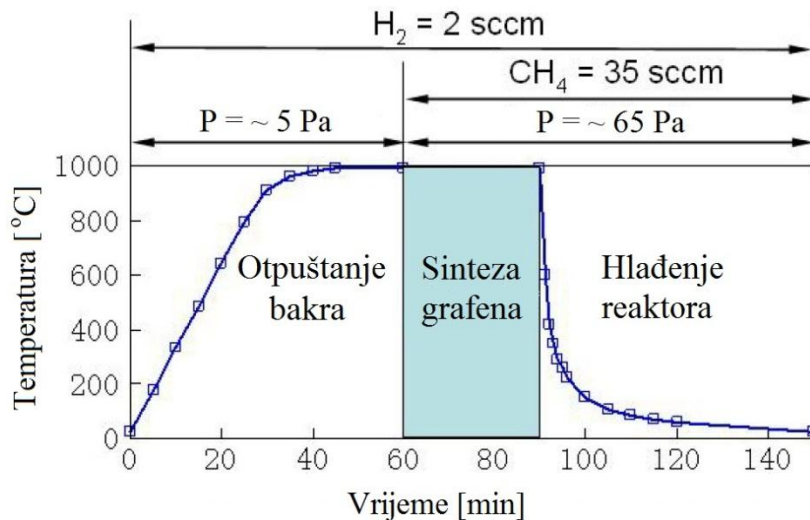
loše kvalitete jer ima brojne defekte i vakancije zbog čega nije primjenjiv u zahtjevnim aplikacijama kao što su brzi elektronički sklopovi zbog male brzine nosioca naboja koja iznosi  $2\text{-}200\text{ cm}^2/\text{Vs}$  [103]. Grafen dobiven redukcijom GO najčešće se koristi u proizvodima niže tehnološke razine kao što su prozirne vodljive elektrode za zaslone osjetljive na dodir [104], kompozitne materijale na bazi grafena [105] i vodljive elektrode za litij-ionske baterije [106].



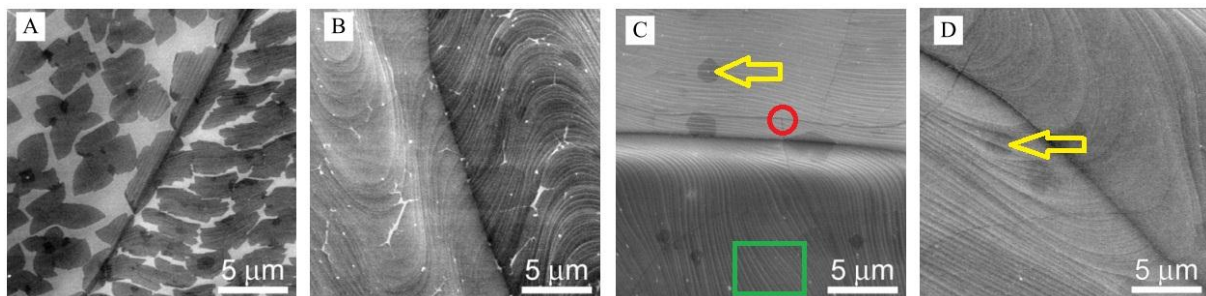
Slika 3.6. a) SEM slika grafena dobivenog reduciranjem listića grafen-oksida. b) Mjerenje debljine ruba na kojem su listići vezani daje tipične vrijednost  $2 \pm 1$  nm. Preuzeto iz [102].

Danas najzastupljenija metoda za proizvodnju grafena visoke kvalitete je CVD (chemical vapor deposition, kemijska depozicija iz parne faze) [107]. Ovo je vrlo dobro razvijena metoda ali, istovremeno, i vrlo skupa jer upotrebljava visoke temperature i niske pritiske. Početni materijal (prekursor) su molekule u plinovitoj fazi koje se raspadaju pri kontaktu sa zagrijanim katalizatorom. Produkti raspada mogu biti plinoviti ili kruti. Plinoviti produkti difundiraju van reakcijske zone zbog gradijenta tlaka stvorenog vakuum-pumpom a kruti produkti ostaju na površini katalizatora. Povećani radni tlak unutar reaktora ili duže vrijeme procesa depozicije povećava broj molekula prekursora koje se raspadaju u kontaktu s katalizatorom a kruti produkti se na njegovoj površini akumuliraju i formiraju novi materijal. Katalizator se u literaturi ponekad naziva i supstrat.

U CVD sintezi grafena [28] tipična radna temperatura je  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , prekursor je plin lakših frakcija ugljikovodika (najčešće metan -  $\text{CH}_4$ ) ili pare alkohola (metanol -  $\text{CH}_3\text{OH}$  i etanol -  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) a pritisak je reda 100 paskala (slika 3.7). Katalizator je folija od bakra



Slika 3.7. Tipični parametri prilikom sinteze jednoslojnog grafena na bakrenoj foliji. Proces započinje otpuštanjem bakrene folije u struji vodika na visokoj temperaturi kako bi se reducirali površinski oksidi i povećala kristalna zrna bakra nakon čega slijedi faza rasta grafena na površini bakra. Tipično vrijeme potrebno za kontinuirano pokrivanje cjelokupne površine bakra grafenom je 30 minuta. Analiza kvalitete pokazuje SLG na >95% površine te BLG i FLG na <5% površine. Brzina hlađenja reaktora ne utječe na kvalitetu proizvedenih uzoraka na bakrenim folijama. Preuzeto iz [28].



Slika 3.8. SEM slike grafena na granici kristalnih domena bakra u različitim vremenima rasta: a) 1 min, b) 2.5 min, c) 10 min, d) 60 min. Slike su dobivene s različitih pozicija na bakrenoj foliji. Žute strelice ukazuju na površine s dva sloja grafena koji tipično zauzimaju <5% površine (označene su samo dvije lokacije zbog bolje preglednosti). Svjetle valovite linije (označene zelenim pravokutnikom) su bakrene terase a tamne nepravilne linije (označene crvenim krugom) su nabori grafena nastali u procesu hlađenja zbog različitog koeficijenta toplinske ekspanzije grafena i bakra. Preuzeto iz [28].

(Cu), nikla (Ni), iridija (Ir) ili rutenija (Ru). Upotrebom različitih katalizatora i uvjeta sinteze moguće je napraviti različite vrste grafena koje imaju različit broj slojeva: jednoslojni grafen SLG (Single-Layer Graphene, jednoslojni grafen) ima samo jedan sloj i formira se na bakru pri visokoj temperaturi i niskom tlaku, dvoslojni grafen BLG (Bi-Layer Graphene, dvoslojni

grafena) sastoji se od dva sloja grafena jedan povrh drugog koji se formiraju na bakru pri visokoj temperaturi i povećanom tlaku, grafen s nekoliko slojeva FLG (Few-Layer Graphene) sastoji se od 3-9 slojeva grafena i formira se na niklu na nižoj temperaturi, višeslojni grafen MLG (Multi-Layer Graphene) se sastoji od 10 ili više slojeva i formira se na niklu pri višoj temperaturi.

Prednosti i nedostaci opisanih metoda sumirane su u tablici 3.1. Brzim pregledom njezinog sadržaja može se zaključiti kako CVD metoda nudi visoku kvalitetu uzoraka grafena koji se zbog velike mobilnosti nosioca naboja mogu koristiti u zahtjevnim aplikacijama no

Tablica 3.1. Usporedba različitih metoda za proizvodnju grafena [108].

	<b>Mehanička eksfolacija</b>	<b>Kemijska delaminacija grafita i naknadna redukcija GO</b>	<b>Kemijska depozicija iz parne faze (CVD)</b>
<b>Kvaliteta proizvedenog grafena</b>	Vrlo visoka	Niska	Visoka
<b>Maksimalna mobilnost nosioca naboja (cm<sup>2</sup>/Vs)</b>	200000 [109]	10 [103]	350000 [110]
<b>Mogućnost proizvodnje SLG</b>	Da, uz poteškoće	Ne	Da
<b>Skalabilnost procesa</b>	Nije skalabilan	Potpuno skalabilan	Potpuno skalabilan
<b>Maksimalna veličina uzorka</b>	~ 100 x 100 μm	Proizvoljna	7.5 m <sup>2</sup> [111]
<b>Cijena proizvodnje po 1 cm<sup>2</sup></b>	-	< 0.1 USD	<1 USD
<b>Složenost proizvodnje</b>	Jednostavna	Umjereno složena	Vrlo složena

nedostatak ove metode je visoka složenost što rezultira visokom cijenom proizvodne opreme. Tipičan CVD reaktor ima vrlo složenu strukturu zbog različitih tehnologija potrebnih u



proizvodnom procesu kao što su: elektroničko sklopovlje za automatizaciju procesa, visokotemperaturni materijali (reaktorska cijev od kemijski inertnog vatroostalnog materijala, grijači, držači uzorka, toplinska izolacija), vakuumska tehnika, specijalni ventili za precizno upuštanje plinova i mjerači protoka plina. Stolni CVD reaktor za sintezu uzoraka male površine (2 x 4 cm) može imati cijenu od nekoliko desetaka tisuća američkih dolara [29] što je nedostupno mnogim istraživačkim grupama. Postoji i mogućnost kupnje uzoraka grafena od specijaliziranih proizvođača u Europskoj Uniji [112] i Sjedinjenim Američkim Državama [113] s proječnom cijenom 10 USD/cm<sup>2</sup> i dostavom putem pošte. Zanimljiva je činjenica kako istraživačke grupe ne kupuju uzorke od navedenih proizvođača već uglavnom sami sintetiziraju grafen za svoje potrebe. Najvjerojatniji razlog za takvu situaciju je što proizvođači ne nude kontrolu kvalitete proizvoda. Također, problem je što uzorak grafena može lako apsorbirati vodenu paru i ostale nečistoće ukoliko je izložen atmosferskom zraku (u vremenu između sinteze i eksperimentalne upotrebe).

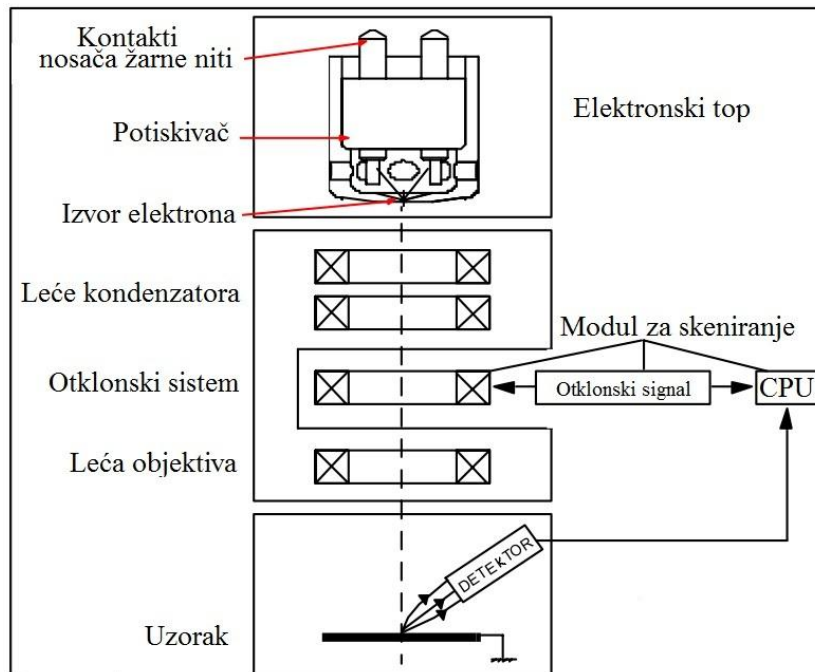
U eksperimentalnom radu uvijek je cilj smanjiti broj mogućih nepoznatih utjecaja okoline kako bi se postigla ponovljivost. Stoga je, zbog gore navedenih problema, postala učestala praksa samostalnog sintetiziranja grafena unutar laboratorija. Ovo se radi neposredno prije planiranog eksperimentalnog rada za kojeg je grafen potreban. Istraživačkim grupama bez izdašnog financiranja je ovakav sistematičan pristup uskraćen te im je jedini izbor nabava uzoraka upitne kvalitete. Pouzdan i jednostavan način sinteze grafena visoke kvalitete bez upotrebe skupe opreme omogućio bi većem broju istraživačkih grupa intenzivniji rad u ovom prosperitetnom području te veći broj kvalitetnijih publikacija.

### **3.3. Karakterizacija grafena**

Nakon sinteze potrebno je napraviti karakterizaciju uzoraka grafena kako bi se utvrdila kvaliteta materijala te eventualna kontaminacija nečistoćama. Ovo se najčešće izvodi kombinacijom nekoliko metoda budući da svaka pojedina metoda ima prednosti i nedostatke.

Kontrola morfologije površine i detekcija kontaminanata najčešće se vrši skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), nedestruktivnom metodom u kojoj se fokusiranom zrakom elektrona umjerene energije (1-30 keV) rasterski skenira površina objekta od interesa [114]. Prilikom sudara snopa elektrona s materijalom uzorka emitiraju se sekundarni elektroni male energije koji se detektiraju prikladnim detektorom. Naponski signal iz detektora ovisi o geometriji površine na mjestu gdje se nalazi fokusirana zraka elektrona

kao i o kemijskom elementu od čijih atoma se uzorak sastoji. Vrijednost intenziteta analognog naponskog signala za svaku xy-poziciju dobiva se mapiranjem željene površine. Slaganjem svih mjerenih vrijednosti u mozaik dobiva se grafička slika koja reprezentira morfologiju površine na promatranom mjestu (slika 3.9).

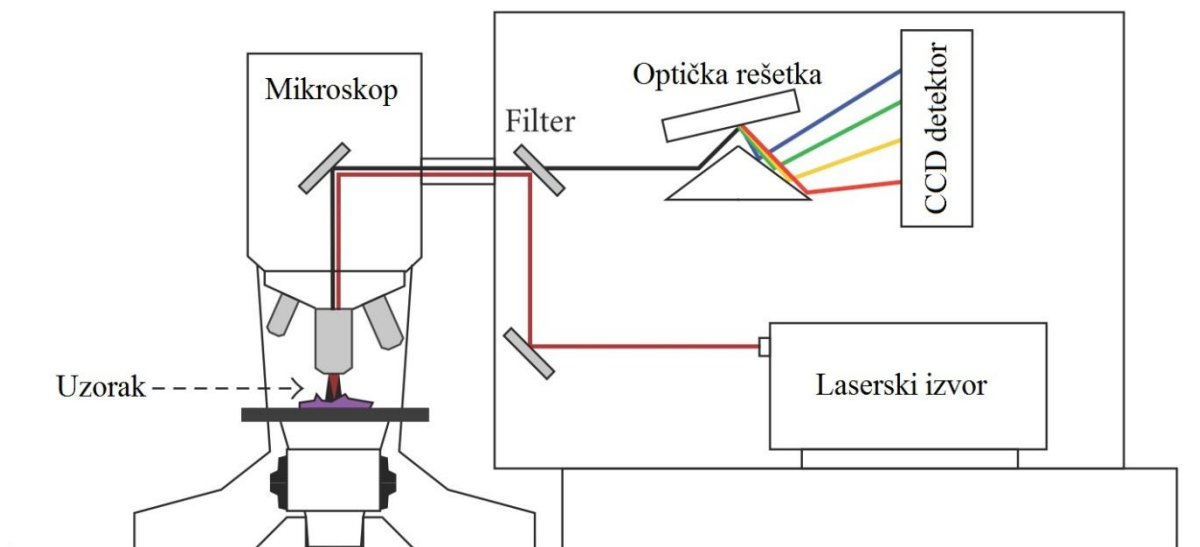


Slika 3.9. Shematski prikaz skenirajućeg elektronskog mikroskopa. Elektroni se emitiraju iz užarene niti termionskom emisijom te se kolimiraju, otklanjaju i fokusiraju elektrostatskim lećama. Sekundarni elektroni emitirani iz uzorka pobuđuju detektor te se detektirani mjerni signal obrađuje centralnom procesorskom jedinicom (CPU) nakon čega je dostupan kao grafička slika. Preuzeto iz [115].

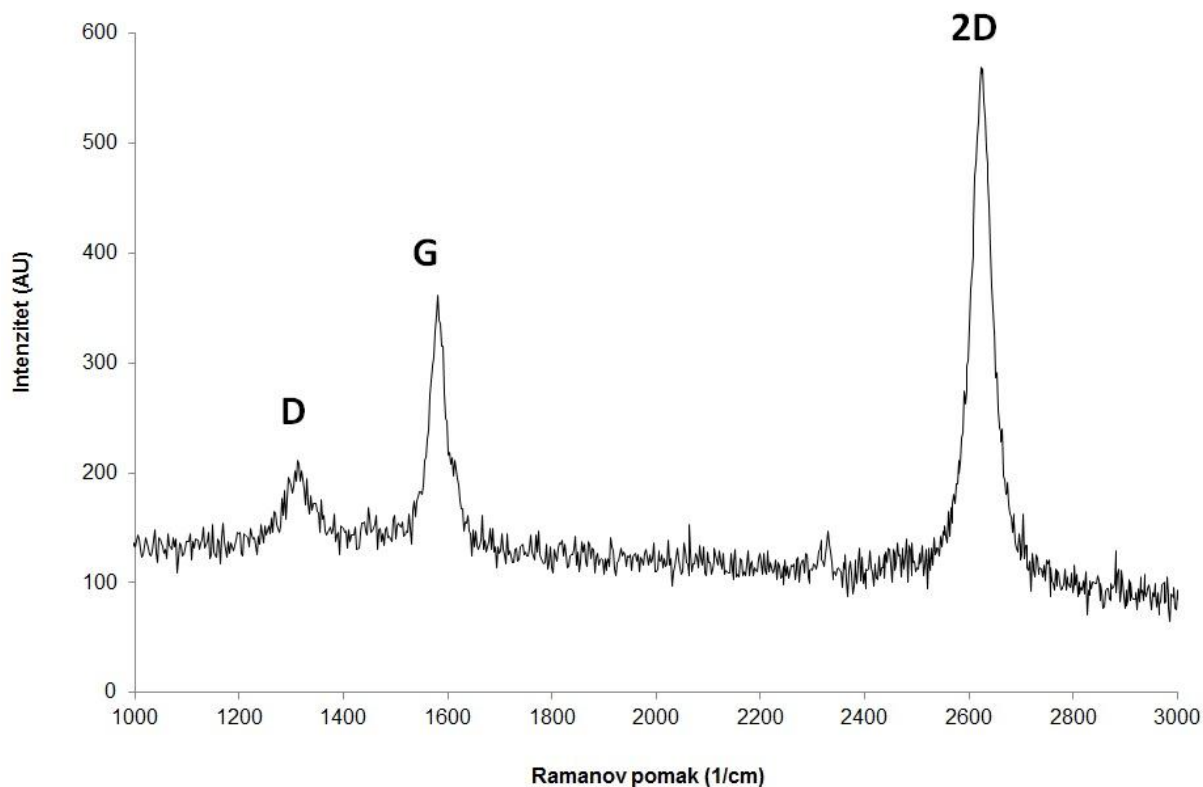
Jednoslojni grafen je teško uočljiv SEMom ukoliko ne postoje nečistoće jer je površina uniformno pokrivena jednim slojem atoma ugljika. Kako je ugljik dobar vodič naboja, nema ni različitog kontrasta na mjerenoj površini (slika 3.8). SEM je ipak moguće koristiti za karakterizaciju grafena jer su nabori i viši slojevi grafena (koji nastaju zbog nečistoća) lako vidljivi. Katalizator se prije sinteze grafena temeljito čisti organskim otapalima te deioniziranom vodom u ultrazvučnoj kadi kako bi se smanjio broj nečistoća na površini čime se dobiva bolja kvaliteta uzoraka. U realnom slučaju dio nečistoća ipak zaostaje na površini koji u tijeku sinteze postaju centri nukleacije viših slojeva grafena (drugog, trećeg, itd.). Višeslojni grafen tipično zauzima manji dio površine (<5%) i lako je uočljiv zbog različitog kontrasta (slika 3.8c i 3.8d). Viši slojevi imaju tipični izgled heksagona (označeno žutom strelicom na slici 3.8c) različitog promjera sa zajedničkim centrom na mjestu nečistoće koja je

izazvala rast. Prilikom upotrebe ove metode moguće je lokalizirano termičko uništavanje promatranog materijala ako fokusirana zraka elektrona ima veliku energiju. Ukoliko je energija elektrona niska slika će biti slabog kontrasta i loše kvalitete. Zbog toga je potrebno pronaći optimalne parametre za svaki uzorak neposredno prije promatranja. Ovo je vremenski zahtjevan proces koji se reflektira u visokoj cijeni korištenja ove metode jer je cijena korištenja elektronskog mikroskopa reda 100 €/sat.

Ramanova spektroskopija je nedestruktivna metoda kojom je kvalitativno moguće identificirati kemijske veze među atomima zbog čega je prikladna za odrađivanje kvalitete sintetiziranih uzoraka grafena. Temelji se na Ramanovom raspršenju incidentnog fotona na promatranim molekulama pri čemu raspršeni foton ima različitu energiju od incidentnog fotona. Razlika energije apsorbirana od strane molekule daje informaciju o kemijskim vezama [116]. Rezultati mjerenja predočuju se dvodimenzionalnim grafom: na x-osi se nalazi vrijednost relativne promjene valne duljine u inverznim centimetrima ( $\text{cm}^{-1}$ ) dok je na y-osi amplituda analognog detektiranog signala za naznačenu valnu duljinu izražena u proizvoljnim



Slika 3.10. Shema Ramanovog spektrometra. Laserski izvor je najčešće temperaturno stabilizirana poluvodička dioda koja ima vrlo stabilnu valnu duljinu i čisti spektar. Laserska zraka se uz pomoć objektiva optičkog mikroskopa fokusira na površinu uzorka. Povratna zraka se propušta kroz filter koji eliminira fotone originalne zrake pri čemu propušta samo fotone nastale Ramanovim raspršenjem. Zraka se zatim propušta kroz pukotinu i optičku rešetku kako bi se razdvojili fotoni različite valne duljine nakon čega se projektiraju na osjetljivi poluvodički detektor. Preuzeto iz [117].



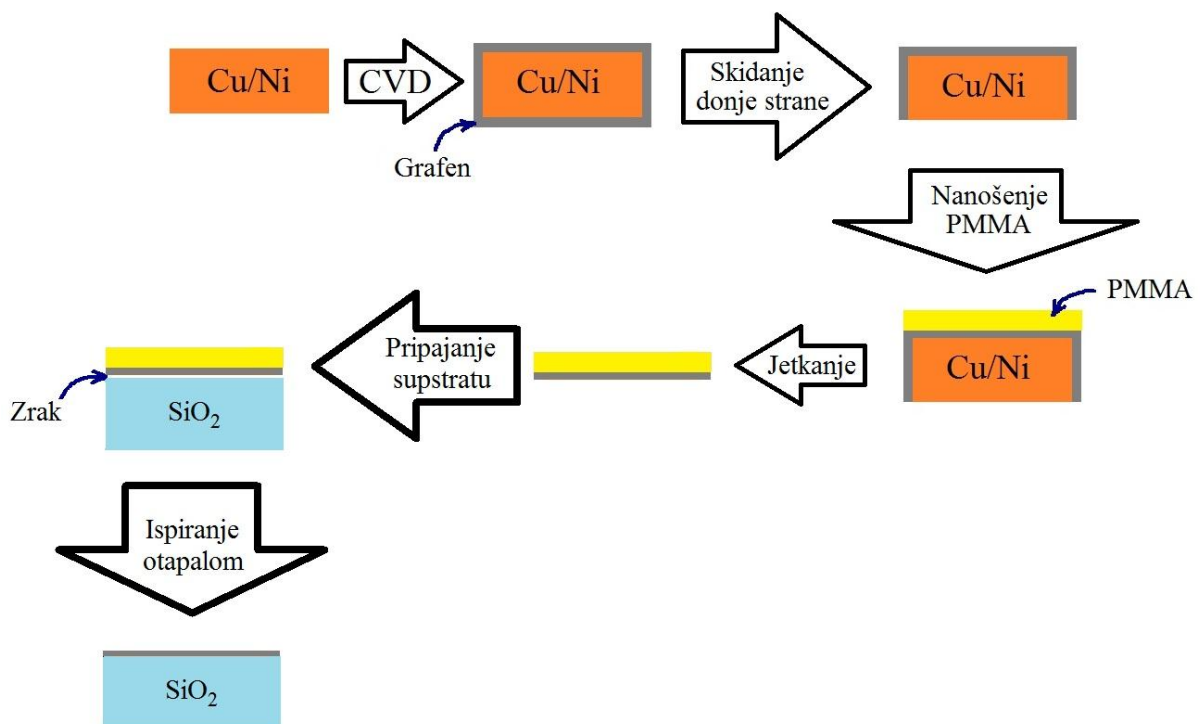
Slika 3.11. Ramanov spektar jednoslojnog grafena s velikom koncentracijom defekata. Vidljive su tri vrpce: D vrpca nalazi se oko  $1350\text{ cm}^{-1}$  i njezin maksimum je proporcionalan koncentraciji defekata u grafenu, G vrpca nalazi se oko  $1580\text{ cm}^{-1}$  i karakteristična je za grafen i grafit, 2D vrpca nalazi se oko  $2700\text{ cm}^{-1}$  i karakteristična je za grafen i grafit (iz ovog reda).

jedinicama (AU, arbitrary units, proizvoljne jedinice). Tipični ramanov spektar grafena (slika 3.11) sastoji se od tri vrpce označene *D*, *G* i *2D* [118]. Omjer maksimuma intenziteta 2D i G vrpce daje okvirnu informaciju o broju slojeva od kojih se materijal sastoji: jednoslojni grafen ima  $2D/G = \sim 1.8$ , dvoslojni grafen ima  $2D/G \sim 1$ , grafen s 3 ili više sloja ima  $2D/G < 1$  [119], [120]. Ova metoda se intenzivno koristi u određivanju kvalitete grafena jer, osim što je jednostavna i brza, ima visoku razlučivost (promjer laserske zrake u fokusu je tipično 1-10  $\mu\text{m}$ ) zbog čega je moguće raditi dvodimenzionalno mapiranje kvalitete površine nakon čega se eksperimentalni rad vrši na području s najboljom kvalitetom.

### 3.4. Prijenos grafena na dielektrične supstrate

Nakon sinteze grafena na metalnim folijama radi se kontrola kvalitete kako bi se utvrdila količina kontaminanata i morfologija površine. Ukoliko je uzorak zadovoljavajuće kvalitete potrebno ga je skinuti s metalnih folija na kojima je sintetiziran nakon čega je

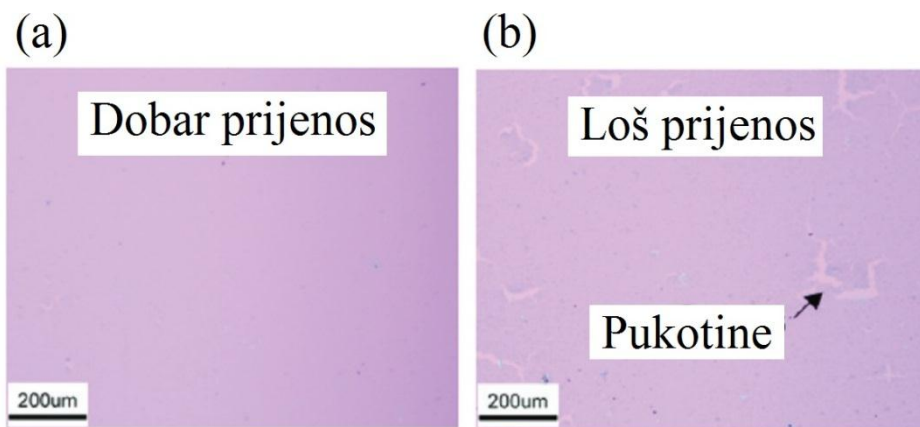
potrebno izvršiti prijenos uzorka na supstrat od interesa. Najčešći supstrati su oksidirane silicijske pločice s nanešenim kontaktima od zlata kako bi se ostvario što bolji električki kontakt između metala i grafena. Ispod oksidnog sloja nalazi se izrazito dopirani silicij malog otpora koji se koristi kao kontrolna elektroda preko koje se dovodi prednapon iz vanjskog naponskog izvora. U ovakvoj konfiguraciji sloj silicij oksida, između grafena s metaliziranim kontaktima i dopiranog silicija, služi kao izolacijski sloj gata. Stoga je potrebno paziti da se ne prekorači iznos maksimalnog narinutog prednapona jer u suprotnom dolazi do proboja nakon kojeg je



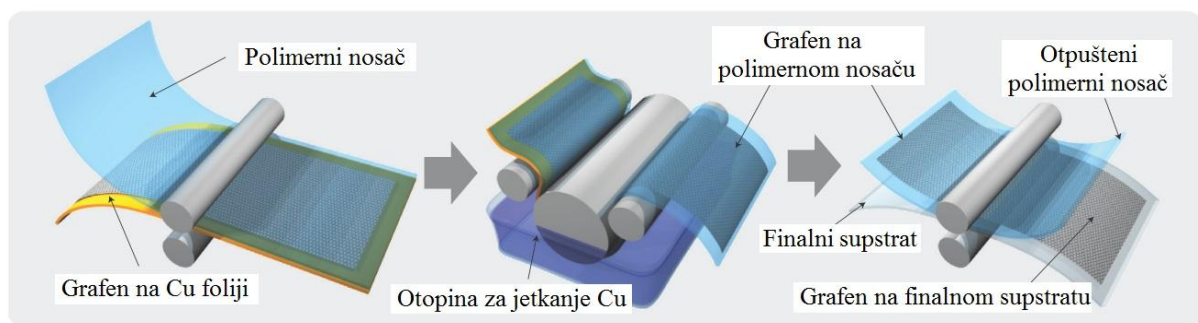
Slika 3.12. Sinteza i prijenos grafena na proizvoljne supstrate uz pomoć poli-metil-metakrilata (*PMMA*) [121],[122]. Nakon CVD sinteze metalna folija katalizatora je pokrivena grafenom po svim površinama. Grafen s donje strane katalizatora mora se eliminirati mehaničkom abrazijom ili jetkanjem u plazmi kisika čime se ubrzava kemijsko jetkanje katalizatora u slijedećim koracima. Nakon skidanja grafena s donje strane katalizatora slijedi ispiranje i nanošenje otopine *PMMA* po gornjoj strani katalizatora. *PMMA* očvršćuje isparavanjem otapala i zbog dobrog prijaja uz grafen koristi se kao mehanička zaštita prilikom kemijskog jetkanja metalne folije. Jetkanje katalizatora se vrši u otopini feroklorida ( $FeCl_3$ ) ili amonij-persulfata ( $(NH_4)_2S_2O_8$ ). Tanki film *PMMA* s grafenom se pažljivo vadi iz otopine i ispire. Pripajanjem supstratu, u ovom slučaju kvarcnom staklu, ne ostvaruje se čvrsti kontakt jer između supstrata i grafena postoji zračni raspor. Finalni korak je ispiranje s otapalom (npr. acetonom) koje eliminira *PMMA* te ostvaruje jak kontakt grafena s podlogom.

prototipni uređaj uništen. Od razvijenih postupaka za prijenos grafena najčešće se koriste prijenos uz pomoć PMMA [121], [122] i prijenos termootpuštajućom folijom [123].

Prijenos grafena na proizvoljne supstrate (slika 3.12) izvodi se uz pomoć otopine polimera metilnog-metakrilata *PMMA* (poly-methylene-methacrylate) u otapalu (aceton, diklormetan, toluen, anisol) [121]. Postupak ima mnogo koraka i, iako u osnovi jednostavan, može lako oštetiti uzorke grafena (slika 3.13.) ukoliko svaki korak nije izveden s velikom pažnjom.



Slika 3.13. a) Dobar i b) loš prijenos grafena na oksidiranu silicijsku pločicu upotrebom PMMA. Preuzeto iz [122].



Slika 3.14. Prijenos grafena na proizvoljne supstrate uz pomoć nosača od polimera koji je u osnovi termootpuštajuća folija. Katalizator s grafenom se prenosi na polimerni nosač laganim pritiskom ( $\sim 0.2$  MPa) između dva valjka nakon čega se metalna folija uklanja kemijskim jetkanjem. Grafen na polimernom nosaču i finalni supstrat (npr. polietilentereftalat - PET) se provlače istovremeno između dva zagrijana valjka ( $\sim 90-120$  °C) čime se grafen otpušta s termootpuštajuće folije i prenosi na finalni supstrat. Preuzeto iz [123].

Za prijenos velikih površina jednoslojnog grafena razvijena je metoda koja koristi termootpuštajuću foliju (Jinsung Chemical Co. i Nitto Denko Co.) [123]. Ovom metodom

moguće je velikom brzinom (150-200 mm/min) prenjeti grafen vrlo velikih dimenzija (u objavljenom članku dijagonala kvadrata prenešenog grafena je 76.2 cm). Prednost metode je što je grafen moguće prenositi nekoliko puta gdje se jedan sloj slaže povrhu drugog. Uzastopnim prijenosom smanjuje se otpor nastalog višeslojnog grafena na finalnom supstratu što je poželjno svojstvo u zaslonima osjetljivim na dodir.

### 3.5. Sažetak poglavlja

Grafen je dvodimenzionalni materijal sastavljen isključivo od atoma ugljika smještenih u heksagonalnu rešetku što ga trenutno čini najtanjim materijalom na svijetu [86]. Posjeduje zanimljiva svojstva: izrazito je dobar vodič topline [88] i elektriciteta [21], termodinamički je stabilan na zraku [88] te posjeduje izuzetno visoku vrijednost mobilnosti nosioca naboja [110]. Sa stanovišta električne vodljivosti grafen je poluvodič bez zabranjenog pojasa u kojem je moguć balistički transport [92]. Moguće ga je promatrati kao plazmionički materijal kojem se može mijenjati kompleksna vodljivost u THz području [32]. Ovo interesantno svojstvo je korišteno u prijedlozima različitih struktura u THz i optičkom području frekvencija kao što su apsorberi [94], rekonfigurabilne antene [95], modulatori [96], frekvencijski selektivni reflektori [97] i usmjereni sprežnici [98]. Za objavljeno otkriće grafena [21] glavnim autorima K. Novoselovu i A. Geimu dodijeljena je Nobelova nagrada za fiziku 2010. godine [31].

Metode proizvodnje ovise o potrebnoj kvaliteti uzorka i raspoloživosti tehnologije. Najstariji način dobivanja grafena je mehanička eksfolijacija grafita pri čemu se visoko orijentirani pirolitički grafit ljušti uz pomoć ljepljive trake koja se pritisne uz stijenu grafita nakon čega se odljepi [101]. Prilikom odljepljivanja odvajaju se komadići grafita koji sadrže višeslojni i jednoslojni grafen. Dobiveni uzorci su vrlo visoke kvalitete ali su nepravilni, imaju malu površinu i treba ih pretraživati optičkim mikroskopom što iziskuje veliki broj čovjek-sati. Metoda je izrazito jednostavna i niskog troška a uzorci su prikladni za znanstvena istraživanja no proces nije skalabilan zbog čega nije primjenjiv u industriji.

Kemijska redukcija eksfoliranog grafen-oksida [102] temelji se na kemijskoj delaminaciji grafita upotrebom jakog oksidirajućeg sredstva pri čemu dolazi do raslojavanja i oksidiranja slojeva grafena. Uslijed funkcionaliziranja grafena različitim kemijskim skupinama grafen-oxid postaje topiv u vodi. Takva suspenzija se nanosi na supstrat nakon čega slijedi proces sušenja. Nakon sušenja vrši se kemijska redukcija pri kojoj se uklanjaju

funkcionalne kemijske skupine i ostvaruje se kemijska veza između listića grafena. Dobiveni grafen je kompaktan agregat s velikom površinom. Ova metoda ima dobru ponovljivost uz umjeren trošak proizvodnje. Proizvedeni grafen je loše kvalitete jer ima brojne defekte i vakancije zbog čega nije primjenjiv u zahtjevnim aplikacijama [103] već se koristi u proizvodima niže tehnološke razine kao što su prozirne vodljive elektrode za zaslone osjetljive na dodir [104], kompozitne materijale na bazi grafena [105] i vodljive elektrode za litij-ionske baterije [106]

Grafen se može sintetizirati kemijskom depozicijom iz parne faze (CVD) [107] na površini katalizatora izloženog visokim temperaturama i niskom tlaku plina [28]. Kao katalizator se najčešće upotrebljavaju metalne folije od bakra (Cu) ili nikla (Ni) a kao izvor atoma ugljika se koristi metan. Ovisno o vrsti katalizatora i uvjetima sinteze moguće je dobiti jednoslojni ili višeslojni grafen. CVD metoda nudi visoku kvalitetu uzoraka grafena koji se mogu koristiti u zahtjevnim aplikacijama [92] no nedostatak ove metode je visoka složenost što rezultira visokom cijenom proizvodne opreme. Stolni CVD reaktor za sintezu uzoraka male površine (2 x 4 cm) može imati cijenu nekoliko desetaka tisuća američkih dolara [29] što je nedostupno mnogim istraživačkim grupama. Istraživačke grupe s izdašnim financiranjem sintetiziraju vlastite uzorke grafena jer komercijalne kompanije koje prodaju grafen ne nude kontrolu kvalitete. Grupe skromnijeg izvora financiranja kupuju komercijalni grafen ([112], [113]) na čiju kvalitetu ne mogu utjecati te su im, shodno tome, i eksperimenti ograničenog raspona. Pouzdan i jednostavan način sinteze grafena visoke kvalitete bez upotrebe skupe opreme omogućio bi većem broju istraživačkih grupa intenzivniji rad u ovom prosperitetnom području te veći broj kvalitetnijih publikacija.

Nakon sinteze potrebno je napraviti karakterizacija uzoraka kako bi se utvrdila razina kvalitete uzoraka prije njihovog korištenja u eksperimentu. Najčešće upotrebljavane nedestruktivne metode su skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), Ramanova spektroskopija i optička mikroskopija.

SEMom [114] je moguće identificirati kontaminaciju jednoslojnog grafena koja se manifestira kao različit kontrast na dobivenoj slici. Nečistoće (npr. čestice  $SiO_2$ ) ili viši slojevi i et algrafena su nepoželjni kontaminanti koji mogu utjecati na električna svojstva grafena. Nakon tipične sinteze jednoslojnog grafena na bakru pokrivenost jednim slojem je >95% dok je <5% površine pokriveno višim slojevima grafena [28]. Ukoliko se pojavila neželjena kontaminacija višeslojni grafen zauzima površinu >5% ukupne površine. Glavni uzroci



kontaminacije su nedovoljno očišćen katalizator prije sinteze i kontaminirane stjenke CVD reaktora materijalom iz predhodnih sinteza.

Ramanovom spektroskopijom [116] moguće je identificirati grafen (tj. razlikovati ga od amorfnog ugljika) te odrediti koncentraciju defekata u sloju grafena na mjestu promatranja analizom vrpce karakterističnih za grafen [120] nastalih Ramanovim raspršenjem incidentnog fotona. Zanimljiva je metoda odrađivanja broja slojeva grafena, ukoliko je broj slojeva manji od 4, jednostavnim omjerom maksimuma  $2D$  vrpce ( $2700\text{ cm}^{-1}$ ) i  $G$  vrpce ( $\sim 1570\text{ cm}^{-1}$ ) [119].  $D$  vrpca ( $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ ) daje podatak o koncentraciji defekata koji nastaju zbog deformirane strukture materijala (pukotine ili vakancije). Laserska zraka fokusirana na površinu uzorka ima tipičan promjer od nekoliko mikrometara a dobiveni Ramanov spektar odnosi se samo na površinu materijala osvijetljenu laserom zbog čega je ovom metodom moguće precizno mapiranje kvalitete materijala u  $xy$ -osi.

Optičkom mikroskopijom vrši se kontrola kvalitete jednoslojnog grafena nakon što se uzorak prenese na željeni dielektrični supstrat koji je najčešće oksidirana silicijska pločica. Interferencijom svjetla u transparentnom sloju oksida silicija ( $SiO_2$ ), koji se nalazi između dopiranog silicija i grafena, javljaju se različite boje i kontrasti koji ovise o broju slojeva grafena [21]. Veliki dio površine grafena niske kvalitete čini višeslojni grafen a loše preneseni uzorak ima brojne pukotine [122]. U oba slučaja upotrebom optičke mikroskopije moguće je kvalitativno razlučiti pukotine od kontaminiranih dijelova uzoraka.

Nakon postupka sinteze grafen se nalazi na površini metalnog katalizatora. Za upotrebu u radiofrekvencijskom i optičkom području uzorke grafena je potrebno prenesti na dielektrični supstrat. Najčešći supstrati su oksidirane silicijske pločice i kvareno staklo. Prijenos se vrši upotrebom otopine polimetilmetakrilata (PMMA) u organskom otapalu koje se nanosi na površinu grafena [121]. Nakon isparavanja otapala formira se tvrdi film PMMA koji dobro prijanja na grafen i služi mu kao mehanički oslonac tijekom prijenosa. Nakon što je metalni katalizator uklonjen kemijskim jetkanjem grafen s filmom PMMA se pažljivo vadi iz kupke. Kompozit PMMA-grafen se ispire i suši nakon čega se dovodi u fizički kontakt s dielektričnim supstratom i ispire organskim otapalom koje otapa zaštitni sloj PMMA. Nakon što otapalo ispari uzorak grafena je prenešen na dielektrični supstrat.

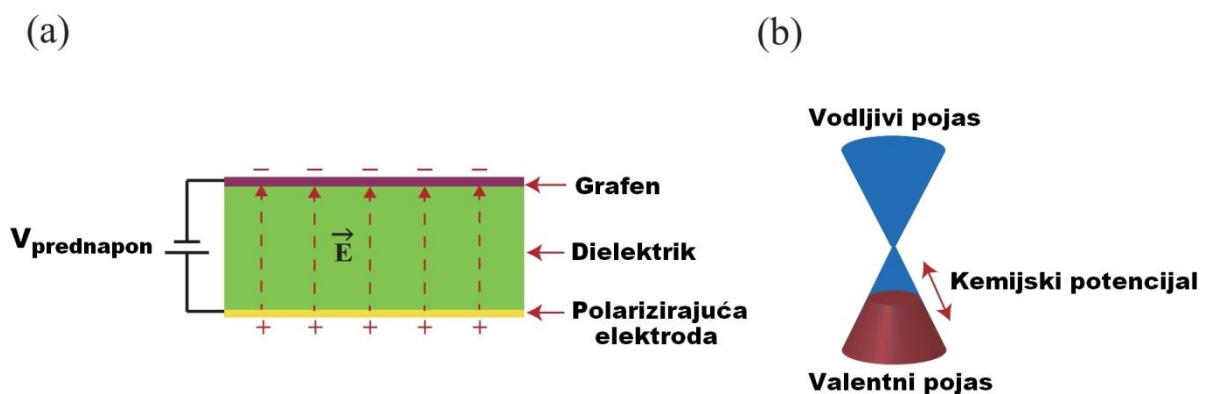
Drugi način prijenosa koristi termootpuštajuću foliju [123]. Metalna folija katalizatora (s grafenom po svojoj površini) se mehanički pritisne uz termootpuštajuću foliju te se zbog jake adhezije folije na sobnoj temperaturi ostvaruje jak mehanički spoj među ta dva

materijala. Ovakva sendvič struktura se provlači kroz kadu u kojoj su kemikalije za jetkanje metalne folije. Nakon uklanjanja katalizatora kompozit grafen-folija se pritisne uz površinu supstrata na kojeg želimo nanesti grafen i cijela površina se kratkotrajno zagrije (~90-120 °C) pri čemu termootpuštajuća folija gubi svojstvo adhezije i otpušta grafen koji zbog pritiska prelazi na supstrat od interesa. Ovim postupkom moguće je prenjeti vrlo velike površine grafena.

## 4. Grafen – pregled elektromagnetskih svojstava i mogućih primjena u metamaterijalima/metapovršinama

### 4.1. Vodljivost grafena

Atom ugljika ima šest elektrona koji okružju jezgru, dva su smještena u unutarnjoj ljusci a četiri u vanjskoj elektronskoj ljusci. Jednoslojni grafen je dvodimenzionalna molekula s heksagonalnom kristalnom strukturom zbog čega je svaki atom okružen s tri susjedna atoma. Tri elektrona u vanjskoj ljusci svakog atoma su vezana s elektronima tri susjedna atoma vrlo čvrstim kemijskim vezama koje grafen čine jednim od najčvršćih poznatih materijala dok je četvrti elektron delokaliziran po cijeloj površini grafena i odgovoran je za vodljivost materijala [124]. Vodljivost grafena je određena strukturom energetskih vrpca delokaliziranog elektrona. Analiza električnih svojstava grafena vrši se teorijom bliskog sprezanja [100] u okviru koje se razmatraju dvije vrste događaja koji doprinose ukupnoj vodljivosti: skok delokaliziranog elektrona do najbližeg atoma i skok delokaliziranog elektrona do atoma koji se nalazi iza najbližeg atoma. Ova analiza pokazuje kako jednoslojni grafen nema zabranjenog pojasa jer vodljivi pojas dodiruje valentni pojas u Diracovoj točki zbog čega se grafen naziva i poluvodič bez zabranjenog pojasa. U nedopiranom jednoslojnom grafenu Diracova točka se nalazi na Fermijevoj energetskoj razini. Položaj Fermijeve energetske razine moguće je mijenjati kemijskim dopiranjem ili efektom električnog polja [21]. Prilikom korištenja efekta električnog polja potrebno je između grafena i polarizirajuće elektrode postaviti dielektrik koji ima probojni napon veći od narinutog prednapona (slika 4.1).



Slika 4.1. a) Model paralelnog kondenzatora za mijenjanje kemijskog potencijala grafena vanjskim električnim poljem. b) Struktura vrpca grafena se mijenja s promjenom kemijskog potencijala. Na slici je energetska struktura p-dopiranog grafena u kojem su dominantni nosioci naboja šupljine. Vertikalna os predstavlja energiju, a horizontalne osi predstavljaju komponente valnog vektora. Preuzeto iz [125].

Ukoliko se između grafena i polarizirajuće elektrode narine napon određenog polariteta tada električno polje mijenja količinu nosioca naboja a samim time i vodljivost grafena. Uz određen polaritet prednapona stvara se istosmjerno električno polje takvog smjera da puni vodljivi pojas što znači da se elektroni dodaju u sistem. Za suprotni polaritet prednapona broj elektrona u valentnom pojasu se smanjuje što znači da se u sistem dodaju šupljine [126].

Površinska električna vodljivost jednoslojnog grafena dana je Kubovom formulom [127] u vidu izraza (4-1):

$$\sigma_s(\omega, \mu_c, \Gamma, T) = \frac{je^2(\omega - j2\gamma)}{\pi\hbar^2} \left[ \frac{1}{(\omega - j2\gamma)^2} \int_0^\infty \epsilon \left( \frac{\partial f_d(\epsilon)}{\partial \epsilon} - \frac{\partial f_d(-\epsilon)}{\partial \epsilon} \right) d\epsilon - \int_0^\infty \frac{f_d(-\epsilon) - f_d(\epsilon)}{(\omega - j2\gamma)^2 - 4(\epsilon/\hbar)^2} d\epsilon \right], \quad (4-1)$$

gdje je  $\omega$  kutna frekvencija,  $\mu_c$  je kemijski potencijal (ili Fermijeva razina),  $\gamma$  je fenomenološki broj raspršenja elektrona za koju je pretpostavljen neovisnost o energiji,  $T$  je apsolutna temperatura,  $e$  je naboj elektrona,  $\hbar$  je reducirana Planckova konstanta, a  $f_d(\epsilon)$  je Fermi-Diracova distribucija dana izrazom (4-2):

$$f_d(\epsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu_c}{k_B T}} + 1}. \quad (4-2)$$

Ovdje je  $k_B$  Boltzmannova konstanta koja iznosi  $1.38 \times 10^{-23}$  J/K. Vrijeme relaksacije  $\tau = 1/\gamma$  tipično iznosi 0.1-10 ps te ovisi o kvaliteti grafena [128]. Izraz unutar zagrade u (4-1) se sastoji od dva člana - prvi član se odnosi na prijelaz nosioca naboja unutar jednog pojasa (eng. intraband transition) a drugi izraz se odnosi na prijelaz nosioca naboja između dva pojasa (eng. interband transition). Integral koji se javlja u članu koji doprinosi površinskoj vodljivosti zbog prijelaza nosioca naboja unutar jednog (valentnog ili vodljivog) pojasa moguće je riješiti analitički (4-3) [127]:

$$\sigma_{intra} = j \frac{e^2 k_B T}{\pi\hbar^2(\omega + j2\gamma)} \left( \frac{\mu_c}{k_B T} + 2 \ln \left( e^{-\frac{\mu_c}{k_B T}} + 1 \right) \right). \quad (4-3)$$

Integral koji opisuje doprinos površinskoj vodljivosti zbog prijelaza nosioca naboja između valentnog i vodljivog pojasa (desni član unutar zagrade u (4-1)) ne može se riješiti analitički već ga je potrebno izračunati numerički. Za  $k_B T \ll |\mu_c|, \hbar\omega$  navedeni doprinos se može aproksimirati izrazom (4-4) [127]:

$$\sigma_{inter} \cong \frac{-je^2}{4\pi\hbar} \ln \left( \frac{2|\mu_c| - (\omega - j2\gamma)\hbar}{2|\mu_c| + (\omega - j2\gamma)\hbar} \right). \quad (4-4)$$

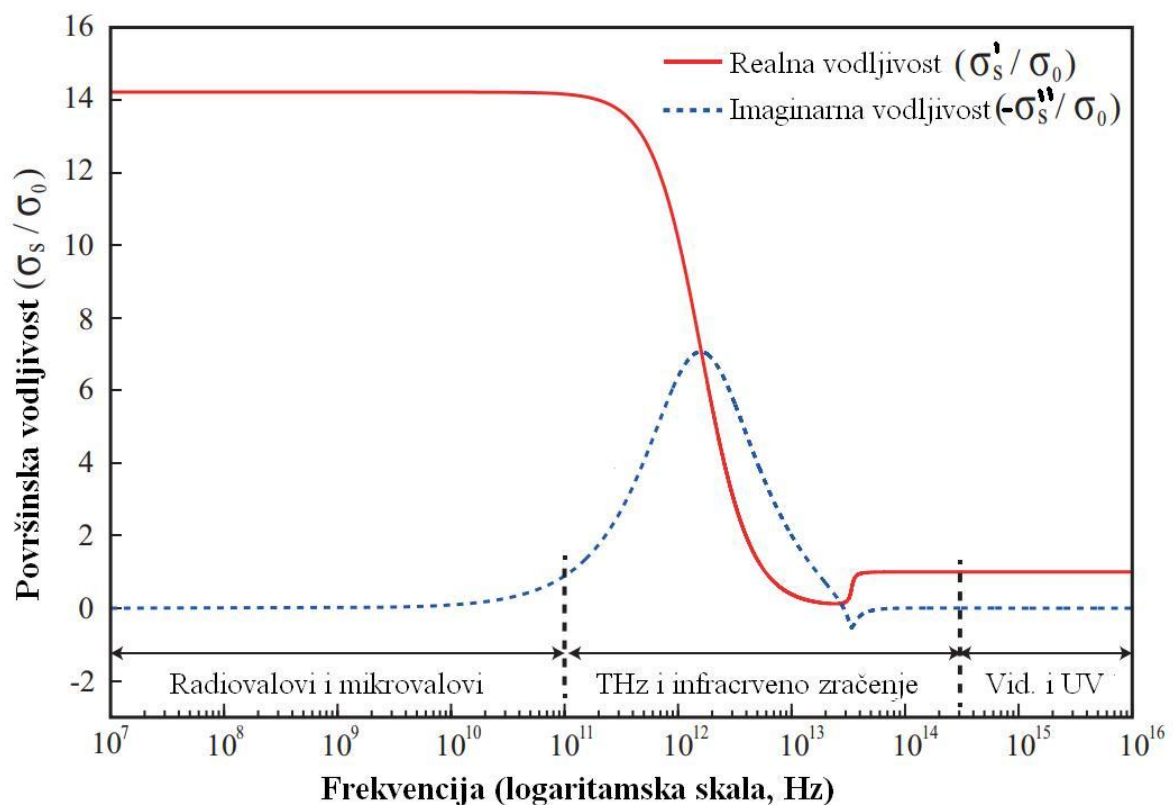
Izraz (4-4) je reda veličine  $e^2/\hbar$  zbog čega je njegov doprinos vodljivosti na sobnoj temperaturi i na frekvencijama ispod THz puno manji od doprinosa izraza (4-3) te se uz navedene uvjete obično može zanemariti. Ukupna površinska vodljivost grafena (4-5) dobiva se zbrajanjem doprinosa (4-3) i (4-4):

$$\sigma_s = \sigma_{intra} + \sigma_{inter} . \quad (4-5)$$

Treba napomenuti kako je ukupna površinska električna vodljivost grafena kompleksna veličina [127] koja se sastoji od realnog dijela  $\sigma'_s \geq 0$  i imaginarnog dijela  $\sigma''_s$  (4-6):

$$\hat{\sigma}_s = \sigma'_s + j\sigma''_s . \quad (4-6)$$

Ukupna površinska vodljivost grafena u ovisnosti o frekvenciji signala vidljiva je na slici 4.2.

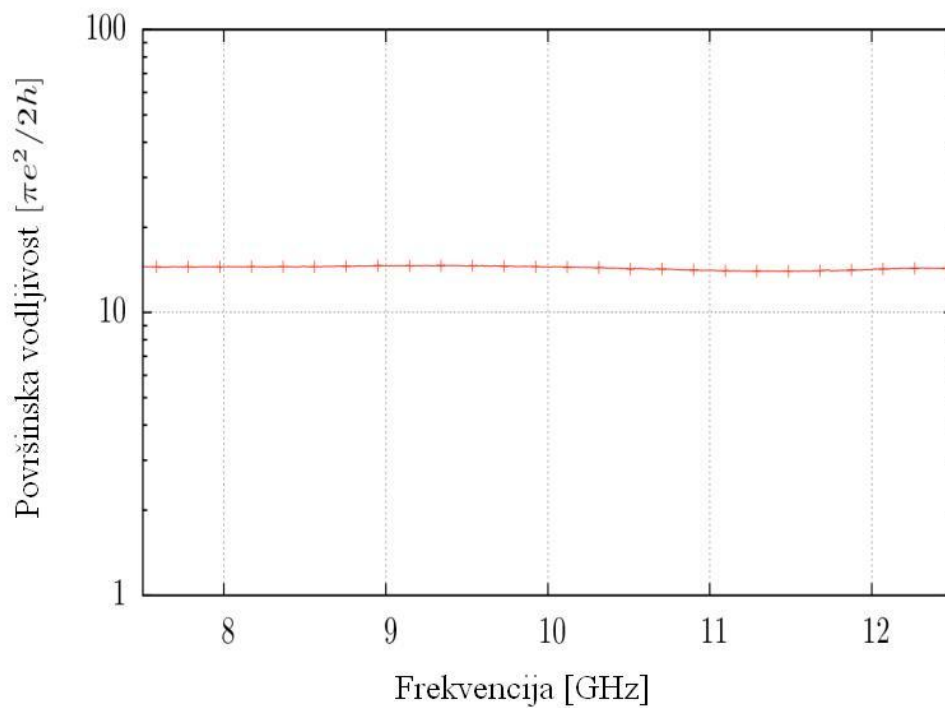


Slika 4.2. Površinska vodljivost  $\sigma_s$  jednoslojnog grafena u ovisnosti o frekvenciji. Vodljivost je normalizirana na  $\sigma_0 = \frac{\pi e^2}{2h} = 6.085 \cdot 10^{-5}$  [S] uz  $\tau=1/\Gamma=0.1$  ps,  $\mu_c=70$  meV i  $T=300$  K. Preuzeto iz [125].

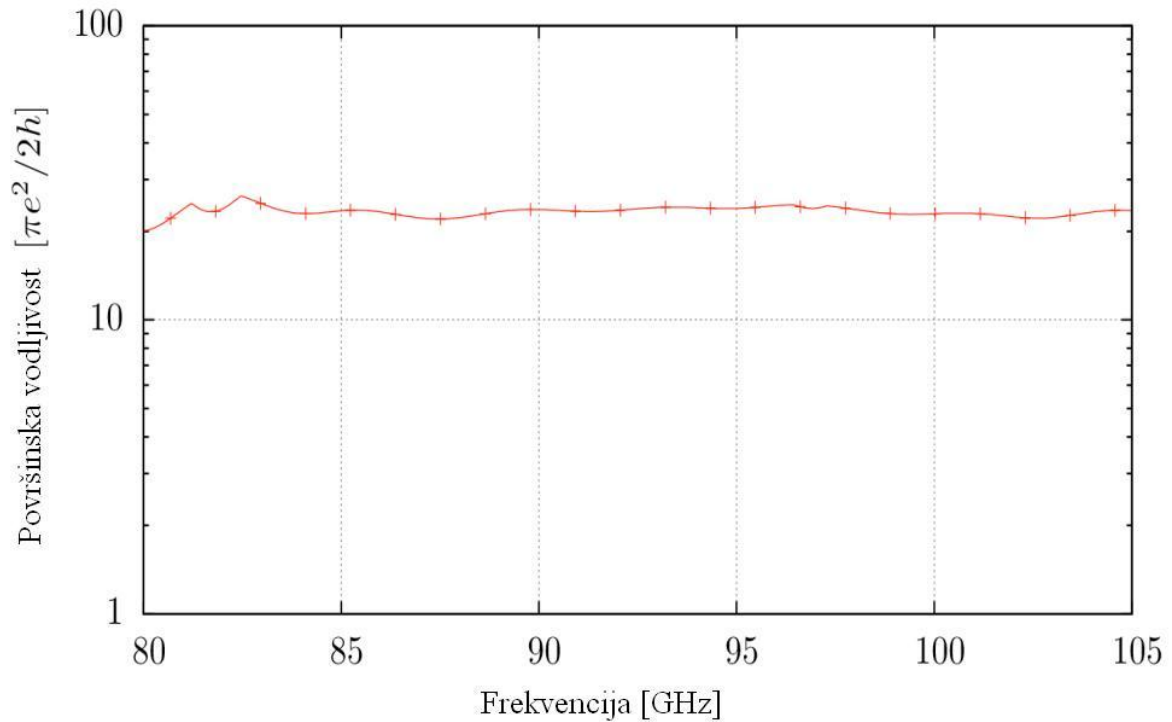
Na radiovalnim i mikrovalnim frekvencijama površinska vodljivost jednoslojnog nedopiranog grafena ima nepromjenjivu realnu komponentu dok joj je imaginarni dio zanemariv. U THz i infracrvenom području realna komponenta vodljivosti se smanjuje. Na vidljivom i ultraljubičastom području realna komponenta površinske vodljivosti ima vrijednost  $\sigma_0=\pi e^2/(2h)$  dok je imaginarna komponenta zanemariva. Imaginarna komponenta

ima negativnu vrijednost u većini frekvencijskog područja i najizraženija je na frekvenciji plazme grafena. U uskom frekvencijskom opsegu iznad frekvencije plazme i u specifičnim uvjetima (temperatura 4 K) imaginarna komponenta vodljivosti ima pozitivne vrijednosti. U tom području može se utjecati na promjenu predznaka (i iznosa) imaginarnog dijela vodljivosti jednostavnom polarizacijom grafena uz pomoć vanjskog električnog polja. Ovaj fenomen je iskorišten u prijedlogu upravljive grafenske metapovršine u [83].

Mjerenja u mikrovalnom pojasu frekvencija 8-12 GHz (X-pojas), 75-100 GHz (W-pojas) potvrđuju zanemarivu promjenu vodljivosti FLG grafena o frekvenciji [132]. Mjerenja u X-pojasu i W-pojasu rađena su u valovodu uz upotrebu TRL metode kalibracije pri čemu je uzorak FLG grafena na kvarcnom staklu bio smješten unutar valovoda.



Slika 4.3. Vodljivost grafena u X-pojasu normalizirana na  $\sigma_0 = \frac{\pi e^2}{2h} = 6.085 \cdot 10^{-5}$  [S]. Preuzeto iz [132].



Slika 4.4. Vodljivost grafena u W-pojasu normalizirana na  $\sigma_0 = \frac{\pi e^2}{2h} = 6.085 \cdot 10^{-5}$  [S]. Preuzeto iz [132].

Na optičkim frekvencijama nedopirani jednoslojni grafen koji nije izložen vanjskom električnom i magnetskom polju ima minimalnu (realnu) vodljivost danu izrazom (4-7) [127]:

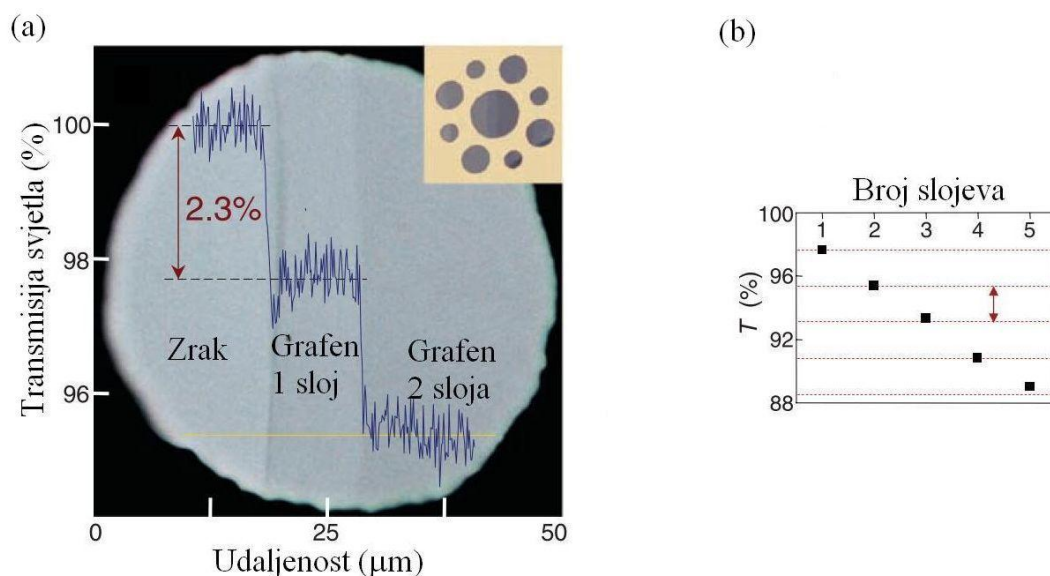
$$\sigma_{min} = \sigma_0 = \frac{\pi e^2}{2h} = 6.085 \cdot 10^{-5} \text{ [S]}. \quad (4-7)$$

Vrijednost (4-7) je konstantna (nedisperzivna) u cijelom optičkom području frekvencija zbog čega su transmisivnost i reflektivnost također konstante i dane su izrazima (4-8) i (4-9) [136]:

$$T = \left(1 + \frac{1}{2}\pi\alpha\right)^{-1}, \quad (4-8)$$

$$R = \frac{1}{4}\pi^2\alpha^2T, \quad (4-9)$$

gdje je  $\alpha=1/137$  konstanta fine građe. Neprozirnost jednoslojnog grafena, posljedično, ima vrijednost  $(1 - T) \cong \pi\alpha \cong 2,3 \pm 0.1\%$  koja je neovisna o valnoj dužini uz zanemarivu (0.1%) refleksiju (slika 4.5).



Slika 4.5. a) Fotografija aperture promjera 50 μm djelimično prekrivene jednoslojnim (sredina) i dvoslojnim (desna strana) grafenom. Lijeva strana aperture ne sadrži prepreke i koristi se za određivanje referentne vrijednosti maksimalne transmisije svjetla ( $T=1$ ). Mjerenje je napravljeno u području valnih duljina 400-750 nm. Umetnuta slika (gore desno): maska za mjerenje s različitim promjerima apertura (20, 30 i 50 μm) prekrivena kristalima grafena različitih debljina. b) Transmisija bijelog svijetla kao funkcija broja slojeva grafena (crni kvadrati). Iscrtkane linije odgovaraju smanjivanju intenziteta svjetla za  $\pi\alpha$  sa svakim dodatnim slojem grafena. Eksperimentalni rezultati se dobro slažu s teorijskim vrijednostima. Preuzeto iz [136].

Grafen je vrlo zanimljiv materijal za upotrebu u metapovršinama jer se njegovom površinskom vodljivosti može upravljati u širokom rasponu frekvencija. Ovo se postiže mijenjanjem kemijskog potencijala čime se mijenjaju vrijednosti izraza (4-3) i (4-4). Kemijski potencijal može se mijenjati različitim metodama od čega su najzastupljenije kemijsko dopiranje grafena i primjena efekta električnog polja. Kemijsko dopiranje je moguće različitim kemijskim spojevima: izlaganjem vodenoj pari ( $H_2O$ ) i dušikovom dioksidu ( $NO_2$ ) dobiva se p-tip grafena, dok se izlaganjem amonijaku ( $NH_3$ ) ili etanolu ( $CH_3CH_2OH$ ) dobiva n-tip grafena [133]. Iako se zagrijavanjem grafena u vakuumu dopandi uglavnom eliminiraju (čime se grafen vraća u intrinzično stanje) vrijeme potrebno za dopiranje/otpuštanje je u rasponu od minute do sat vremena što nije prikladno za primjenu u rekonfigurabilnim metapovršinama jer je metoda promjene površinskog otpora prespora ali je odgovarajuća za metapovršine koje imaju stalna svojstva. Druga metoda promjene kemijskog potencijala se temelji na već navedenom efektu električnog polja koje utječe se na količinu slobodnih nosioca naboja po površini grafena. Ovisnost količine slobodnih nosioca naboja po površini grafena o kemijskom potencijalu dana je izrazom (4-10) [134]:

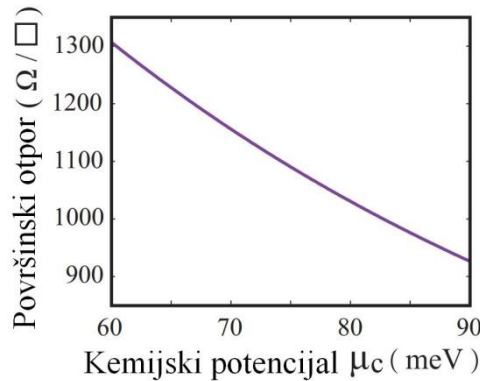


$$n_0 = \left( \frac{\mu_c}{\hbar v_f} \right)^2 \frac{1}{\pi}, \quad (4-10)$$

gdje je  $n_0$  količina nosioca naboja po površini koja tipično iznosi  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  a  $v_f$  je fermijeva brzina nosioca naboja koja je konstantna s tipičnim iznosom  $10^6 \text{ m/s}$  [135]. Upotrebom aproksimacije pločastog kondenzatora dobiva se izraz (4-11) koji opisuje ovisnost kemijskog potencijala o naponu polarizacije i geometriji pločastog kondenzatora [125]:

$$\mu_c = \hbar v_f \sqrt{\frac{\pi \epsilon_0 \epsilon_r |V_{prednapon}|}{ed}}, \quad (4-11)$$

gdje je  $\epsilon_r$  relativna permitivnost dielektrika a  $d$  je debljina dielektrika pločastog kondenzatora (slika 4.1.a). Kao demonstraciju navedimo primjer iz [125] gdje uzorak grafena ( $v=2,9 \cdot 10^6 \text{ m/s}$ ) na vodljivom silicijskom substratu sa slojem oksida ( $\epsilon_r=3.7$ ) debelim  $500 \mu\text{m}$  i s intrinzičnim kemijskim potencijalom  $\mu_c=60 \text{ meV}$  bez polarizacijskog napona ima površinski otpor  $1305 \Omega/\square$ . Mijenjanjem polarizacijskog napona u iznosu od  $200 \text{ V}$  kemijski potencijal se povećao za  $\sim 30 \text{ meV}$  te se površinski otpor grafena smanjio na  $925 \Omega/\square$  (slika 4.6).

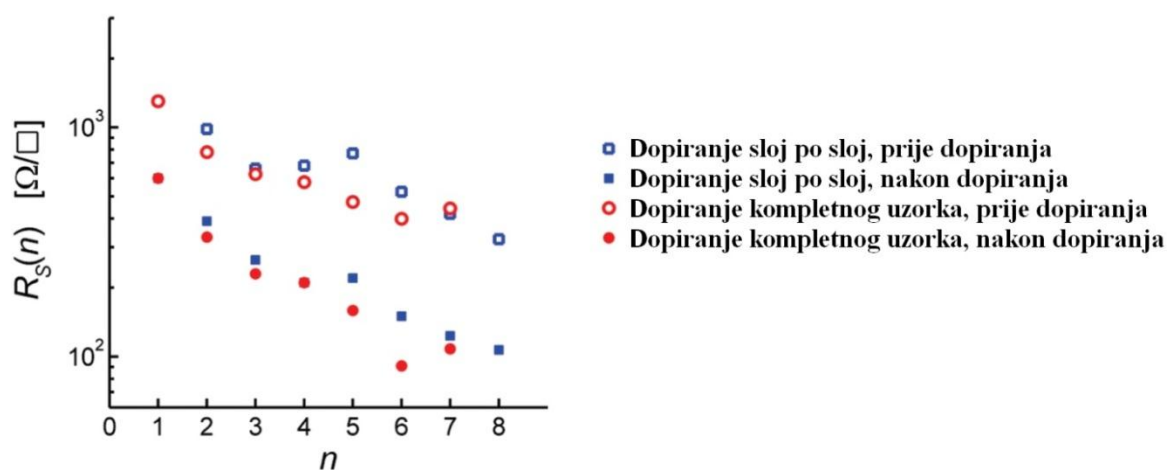


Slika 4.6. Utjecaj kemijskog potencijala na površinski otpor grafena suspendiranog na silicijskom supstratu s debelim ( $d=500\mu\text{m}$ ) slojem oksida. Preuzeto iz [125].

Površinski otpor nedopiranog grafena ( $\sim 1300 \Omega/\square$ ) je najčešće previsok za praktičnu primjenu u većini uređaja koji funkcioniraju u radiofrekvencijskom području. Sa stanovišta primjene bilo bi poželjno imati materijal kojem se površinski otpor nalazi između vrijednosti otpora reda ohma (rezonantne strukture) do nekoliko stotina ohma (apsorberi). Za smanjivanje površinskog otpora, osim već spomenutog kemijskog dopiranja, može se koristiti i slaganje slojeva grafena jedan povrhu drugog čime se otpor višeslojne strukture  $R_{sn} \cong R_{sl}/n$  [ $\Omega/\square$ ] smanjuje ( $R_{sn}$  je površinski otpor višeslojnog grafena,  $R_{sl}$  je površinski otpor jednog sloja grafena,  $n$  je broj slojeva) [123]. Za dva ili tri sloja grafena navedeni numerički model za otpor višeslojnog grafena dobiven iz [123] nema visoku točnost jer se u tom slučaju mijenja

struktura energetskih pojaseva materijala koju je teško predvidjeti zbog mehaničkih tolerancija prilikom slaganja slojeva grafena jedan povrh drugog. Višeslojni grafen površinskog otpora  $10^3$ - $10^2$  ohma sastoji se od 2-10 slojeva te se proizvodi višestrukim prijenosom jednoslojnog grafena na isti supstrat. Ukoliko je potreban otpor niži od navedenog moguće je izbjeći mukotrpno ponavljanje procesa prijenosa tako da se koristi kemijsko dopiranje dušičnom kiselinom ( $\text{HNO}_3$ ). Ovom metodom se otpor materijala može smanjiti za faktor 3 (slika 4.7) [137].

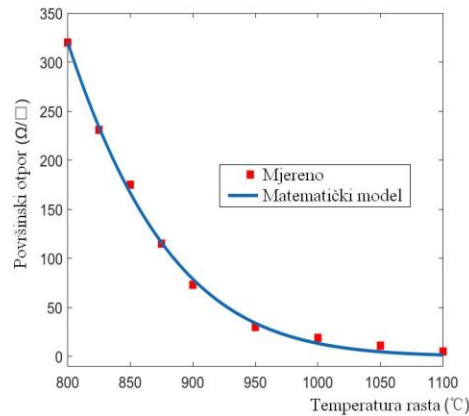
Višeslojni grafen otpora reda  $10^1$ - $10^2$  ohma sastoji se od više desetaka ili stotina slojeva što metodu višestrukog prijenosa i naknadnog dopiranja čini nepraktičnom. Materijal ovako niskog površinskog otpora, ili čak i manjeg, moguće je na jednostavan način napraviti CVD sintezom na supstratima od nikla. Broj slojeva grafena na niklu je proporcionalan temperaturi sinteze jer na višoj temperaturi nikl može otopiti više ugljika. Nakon sinteze uzorak se hladi od radne temperature, na kojoj je topljivost ugljika u niklu visoka, do sobne temperature, na kojoj je topljivost ugljika u niklu vrlo niska. Ukoliko prilikom hlađenja gradijent temperature uzorka iznosi  $-20$  °C/s tada otopljeni ugljik ostaje zarobljen u kristalnoj strukturi nikla. Ukoliko je hlađenje reda  $\sim 1$ - $10$  °C/s tada otopljeni ugljik uspjeva segregirati



Slika 4.7. Površinski otpor  $R_s$  kao funkcija broja slojeva grafena i načina dopiranja. Dopiranje je vršeno potapanjem uzorka u dušičnu kiselinu ( $\text{HNO}_3$ , koncentracije 65%) u trajanju od 5 minuta nakon čega je uzorak sušen u struji dušika. Istraživana su dva slučaja: nakon svakog pojedinog transfera uzorak je dopiran te se nakon sušenja vršio slijedeći transfer i dopiranje (dopiranje sloj po sloj, plavi kvadrati); uzorak višeslojnog grafena se izradio višestrukim prijenosom nakon čega je gotov uzorak dopiran (dopiranje kompletnog uzorka, crveni krugovi). U oba slučaja mjeren je otpor uzorka prije i poslije dopiranja. Utvrđeno je kako je nakon dopiranja dušičnom kiselinom površinska vodljivost reducirana za faktor 3. Preuzeto iz [137].

van nikla te se taloži na površini metala u vidu kompaktnog višeslojnog grafena [138]. Ukoliko je gradijent temperature prilikom hlađenja fiksiran na optimalnu vrijednost tada broj slojeva grafena, a time i površinski otpor sintetiziranog uzorka, ovisi o maksimalnoj temperaturi CVD sinteze što se numerički može aproksimirati izrazom (4-12) (slika 4.8) [139]:

$$R_s = 2179 e^{\left[-\left(\frac{T}{228.9}-2.11\right)^2\right]}. \quad (4-12)$$

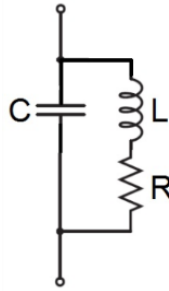


Slika 4.8. Ovisnost površinskog otpora uzorka višeslojnog grafena o temperaturi CVD sinteze. Grafen je sintetiziran na foliji od nikla debljine 25  $\mu\text{m}$  na atmosferskom tlaku uz protok plinova vodika (99 sccm), metana (42 sccm) i argona (71 sccm) u trajanju od 10 minuta. Na temelju mjerenih vrijednosti (crveni kvadrati) napravljen je matematički model (plava linija) u vidu izraza (4-12) koji ima dobro slaganje s mjerenjima. Preuzeto iz [139].

#### 4.2. Prijelaz s elektromagnetskog modela na model s koncentriranim parametrima i prijenosnim linijama

Upotrebom izraza (4-3) moguće je napraviti numerički model vodljivosti grafena na radiofrekvencijskim i mikrovalnim frekvencijama. Uz pomoć ovog modela možemo izračunati kompleksnu vodljivost grafena na radiofrekvencijskom i mikrovalnom frekvencijskom području koje se koristi u radiokomunikacijskoj tehnologiji (radio-prijemnici, radio-predajnici, valovodi, antene). Upotrebom izraza (4-4) moguće je izraditi numerički model vodljivosti grafena u optičkom području frekvencija ali samo pri vrlo niskim temperaturama ( $k_B T \ll |\mu_c|, \hbar\omega$ ) [127]. Na sobnoj temperaturi izraz (4-4) nije moguće koristiti pa je u tom slučaju za određivanje ukupne električne vodljivosti grafena potrebno koristiti izraz (4-1) i numeričko integriranje s velikim brojem intervala ( $>1000$ ). Nadomjesna shema grafena temeljena na koncentriranim parametrima prikazana je na slici 4.9. Ovakva

nadomjesna shema odgovara modelu električne vodljivosti navedenim u (4-1) a prikazanim na slici 4.2. Na niskim frekvencijama kapacitet možemo nadomjestiti otvorenim krajem dok induktivitet možemo nadomjestiti kratkim spojem zbog čega grafen posjeduje samo omski otpor. Na frekvenciji plazme materijal se ponaša kao titrajni krug s velikim gubicima što odgovara realnom slučaju. Titrajni krug je električki ekvivalent rezonancijskih procesa u Lorentz-Drudeovom disperzijskom modelu. Iznad frekvencije plazme materijal gubi svojstva vodiča zbog čega mu se vodljivost značajno smanjuje.



Slika 4.9. Model grafena s koncentriranim parametrima.

Kako bi se omogućio što bolji i zorniji uvid u kompleksnu vodljivost grafena, u okviru ove dizertacije napravljena je tablica u aplikaciji Excell (slika 4.10) koja sadrži numerički model vodljivosti grafena temeljen na izrazu (4-3) i (4-4). Tablica je konstruirana parametarski zbog čega pruža veliku fleksibilnost u radu dok u isto vrijeme omogućuje jasnu preglednost svih parametara navedenog modela. Također je uključen i model pločastog kondenzatora u vidu izraza (4-11) uz pomoć kojeg je moguće analizirati promjenu vodljivosti grafena mijenjanjem kemijskog potencijala grafena. Kemijski potencijal grafena se najčešće mijenja varijabilnim prednaponom narinutim na elektrodu pločastog kondenzatora dok je druga elektroda sam grafen. Između grafena i elektrode s narinutim prednaponom nalazi se dielektrik koji je izložen električnom polju. Veća magnituda napona polarizacije rezultira jačim električnim poljem na površini grafena zbog čega je i vodljivost grafena veća. Također, veća magnituda napona polarizacije rezultira jačim električnim poljem kojem je izložen dielektrik pločastog kondenzatora. Ovdje se mora posebno naglasiti kako su u nekim radovima [127] autori koristili nerealno velik iznos električnog polja ( $>5\text{GV/m}$ ) kako bi postigli velik iznos magnituda kemijskog potencijala što rezultira vrlo velikom vodljivošću grafena. Ovo je u teorijskom razmatranju sasvim korektno. Međutim, s najboljom tehnologijom koja je danas na raspolaganju (2018.) neizvedivo je spriječiti proboj u

dielektriku ukoliko je polje jače od 2 GV/m:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ima probojni napon oko 1 GV/m [140], aromatska poliurea oko 1.5 GV/m [141] a CVD dijament oko 2 GV/m [142]. Kako bi se razmotrio samo realan slučaj polarizacije grafena, onaj koji se može konkretno eksperimentalno verificirati, u Excell tablicu je uključen i model koji mjeri naprezanje dielektrika pri čemu se za zadane dimenzije

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	Copyright Zoran Ereš 2018.										
2											
3	Graphene chemical potential (polarisation) calculator:										
4	Reduced Planck constant	$h_{\text{r}}$	1,05456E-34								
5	Fermi velocity in Dirac point	$v$	2900000								
6	Permittivity of vacuum	$\epsilon_0$	8,8542E-12								
7	Pi constant	$\pi$	3,14159								
8	Electron charge	$e$	1,60E-19								
9	Permittivity of dielectric	$\epsilon_r$	3	<->	PET=3.0; Kapton=3; SiO2=3,7						
10	Bias voltage	$V$	1,50E+03								
11	Dielectric thickness	$d$	1,00E-04	<->	Material dielectric strength [MV/m]:	80	PET=17; Kapton=200; Quartz=250				
12											
13	Maximum Vbias with used thickness [V]:		8,00E+03								
14	Chemical potential in J	$\mu$ [J]	2,70E-20								
15	Chemical potential in eV	$\mu$ [eV]	1,69E-01								
16	Chemical potential in meV	$\mu$ [meV]	168,75								
17											
18	Graphene conductivity (Kubo formalism) by Hanson (IEEE, 2008):										
19	Boltzmann constant [J/K]:		1,38E-23								positive complex unit number i Negative complex unit number -i
20	Chemical potential [J]:		2,70E-20								
21	Gamma (scattering frequency) [Hz]:		1,00E+13								$k(b) T = 4,14E-21$
22	AC signal frequency [Hz]:		1,00E+10		Radial freq. 1,59E+09						chem.pot.= 2,70E-20
23	Temperature [K]:		300								$(h_{\text{r}}) \omega = 1,68E-25$
24											
25	Intraband conductivity= 0,00198664350560162+3,16184401147446E-07i										
26	Interband conductivity* (total)= 0,000310444147187455i										
27	* - Valid only if $k(b)T << \text{cabs}(\text{chemical potential})$ or $k(b)T << \text{omega} \cdot h/2\pi$										
28	Total conductivity= 0,00198664350560162+3,16184401147446E-07i										
29	Total real conductivity=	0,001986644		Total real resistance=	503,36157						
30	Total imaginary conductivity=	3,16184E-07		Total imaginary resistance=	3162711,4						
31											

Slika 4.10. Excell tablica koja sadrži numerički model kompleksne vodljivosti grafena na različitim frekvencijama napravljena u okviru ove dizertacije. Posebno se računaju vrijednosti kompleksne električne vodljivosti unutar pojasa i vrijednosti kompleksne električne vodljivosti između pojaseva. Vrijednosti električne vodljivosti između pojaseva je izračunata uz uvjet da je  $k_B T \ll |\mu_c|, \hbar\omega$  što je aproksimacija korištena pri dobivanju izraza (4-4) [127]. Ukupna vodljivost se dobiva zbrajanjem dvije navedene vrijednosti pri čemu treba pripaziti na valjanost navedenog uvjeta – ukoliko uvjet nije ispunjen tada treba zanemariti vrijednost vodljivosti između pojasa.

pločastog kondenzatora i parametre dielektrika izračunava maksimalno dozvoljen napon polarizacije. Za primjer navedene su vrijednosti kompleksne električne vodljivosti grafena za dvije vrste materijala na različitim frekvencijama i uz različite napone polarizacije (tablica 4.1. i 4.2.). Kvaliteta grafena ovisi o frekvenciji raspršenja nosioca naboja (THz područje).

Tablica 4.1. Vodljivost jednoslojnog grafena srednje kvalitete u ovisnosti o frekvenciji signala i naponu polarizacije, za izračun je korišten izraz (4-3). Frekvencija raspršenja je 10 THz, temperatura je 300K, dielektrik je poli-imidni (Kapton®) film ( $\epsilon_r=3$ ;  $v_f=1,8 \cdot 10^6 \text{ ms}^{-1}$ ) debljine 100  $\mu\text{m}$  maksimalnog probojnog napona 8,2 kV. Analiza je vršena na niskofrekventnom, radiofrekvencijskom i mikrovalnom pojasu frekvencija zbog čega je uzeta u obzir samo komponenta vodljivosti zbog prijelaza unutar pojasa (intraband). Realna komponenta impedancije grafena je označena s  $R_g$  a imaginarna komponenta imedancije je označena s  $X_g$ .

<b>Frekvencija signala</b> [Hz]	<b>Napon polarizacije</b> [V]	<b>Kemijski potencijal</b> [meV]	<b>Kompleksna vodljivost</b> [S]	<b><math>R_g</math></b> [ $\Omega/\square$ ]	<b><math>X_g</math></b> [ $\Omega/\square$ ]
<b>1 Hz</b>	0	0	2,1E-4 - j1,7E-18	4744,0	j3,8E-11
<b>1 kHz</b>	0	0	2,1E-4 - j1,7E-15	4744,0	j3,8E-8
<b>1 MHz</b>	0	0	2,1E-4 - j1,7E-12	4744,0	j3,8E-5
<b>1 GHz</b>	0	0	2,1E-4 - j1,7E-9	4744,0	j0,038
<b>10 GHz</b>	0	0	2,1E-4 - j1,7E-8	4744,0	j0,38
<b>10 GHz</b>	100	27,0	2,5E-4 - j2,0E-8	3989,6	j0,32
<b>10 GHz</b>	200	38,2	2,9E-4 - j2,3E-8	3479,4	j0,28
<b>10 GHz</b>	500	60,5	3,8E-4 - j3,1E-8	2605,7	j0,21
<b>10 GHz</b>	1000	85,5	5,1E-4 - j4,1E-8	1945,2	j0,15
<b>10 GHz</b>	4000	171,0	1,0E-3 - j8,0E-7	993,3	j0,08
<b>10 GHz</b>	8000	241,9	1,4E-3 - j1,1E-7	702,6	j0,06

Tablica 4.2. Vodljivost jednoslojnog grafena dobre kvalitete u ovisnosti o frekvenciji signala i naponu polarizacije. Frekvencija raspršenja je 3 THz dok su svi ostali parametri isti kao u tablici 4.1. Realna i imaginarna komponenta impedancije su opisane u tekstu u nastavku.

<b>Frekvencija signala</b> [Hz]	<b>Napon polarizacije</b> [V]	<b>Kemijski potencijal</b> [meV]	<b>Kompleksna vodljivost</b> [S]	<b>R<sub>g</sub></b> [Ω/□]	<b>X<sub>g</sub></b> [Ω/□]
<b>1 Hz</b>	0	0	7,0E-4 - j1,9E-17	1423,2	j3,8E-11
<b>1 kHz</b>	0	0	7,0E-4 - j1,9E-14	1423,2	j3,8E-8
<b>1 MHz</b>	0	0	7,0E-4 - j1,9E-11	1423,2	j3,8E-5
<b>1 GHz</b>	0	0	7,0E-4 - j1,9E-8	1423,2	j3,8E-2
<b>10 GHz</b>	0	0	7,0E-4 - j1,9E-7	1423,2	j0,38
<b>10 GHz</b>	100	27,0	8,3E-4 - j2,2E-7	1197,0	j0,32
<b>10 GHz</b>	200	38,2	9,6E-4 - j2,5E-7	1043,8	j0,28
<b>10 GHz</b>	500	60,5	1,3E-3 - j3,4E-7	781,7	j0,21
<b>10 GHz</b>	1000	85,5	1,7E-3 - j4,5E-7	583,5	j0,15
<b>10 GHz</b>	2000	120,9	2,4E-3 - j6,3E-7	419,9	j0,11
<b>10 GHz</b>	4000	171,0	3,3E-3 - j8,9E-7	298,0	j0,08
<b>10 GHz</b>	8000	241,9	4,7E-3 - j1,3E-6	210,8	j0,06

Iz tablica 4.1. i 4.2. vidljivo kako je kvaliteta grafena bolja ukoliko je frekvencija raspršenja nosioca naboja manja, jer to rezultira povećanjem vodljivosti materijala. U tablicama 4.1. i 4.2. fokus pažnje je stavljen na frekvenciju 10 GHz, tj. na mikrovalno područje koje se nalazi u području 8,0-12,0 GHz (X-band). Razlog za ovaj izbor je višestruk:

1. U trenutku izrade ove dizertacije za navedeno frekvencijsko područje bila je dostupna opsežna mjerna instrumentacija u vidu vektorskog analizatora mreža, kalibracijskih kitova, kalibriranih mjernih fleksibilnih prijenosnih linija, različitih vrsta valovoda,

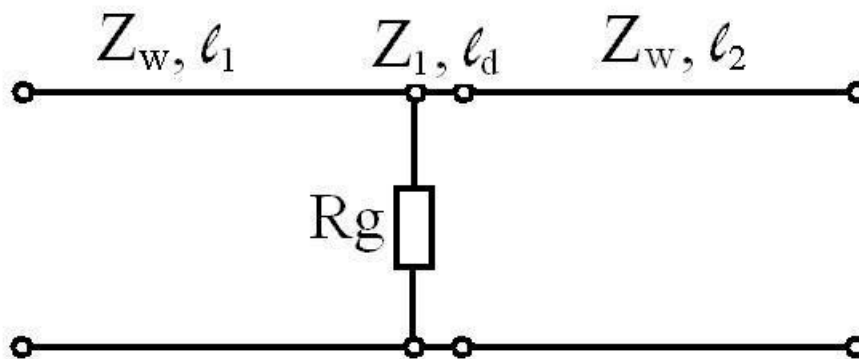
prilagođenog tereta i ostalih komponenti koje su bile iskorištene ili modificirane za potrebe brojnih eksperimenata;

2. Unutrašnje dimenzije pravokutnog valovoda na ovom frekvencijskom opsegu su 10x22 mm što približno odgovara raspoloživoj površini sintetiziranih uzoraka. Širina uzoraka ovisi o promjeru reaktorske cijevi i tipično iznosi oko 10 mm dok dužina uzoraka može biti puno veća s tipičnim vrijednostima i do 50mm. Na nižim frekvencijama valovodi imaju proporcionalno veće dimenzije zbog čega bi sintetizirani uzorci također trebali biti puno većih dimenzija što bi znatno poskupilo proces sinteze grafena.
3. S donje strane frekvencijskog područja ograničenje predstavlja površina grafena kojeg želimo mjeriti unutar valovoda. S gornje strane frekvencijskog područja ograničenje predstavlja promjena faze mjernog signala i gubitak elektromagnetske energije koji su uzrokovani razmicanjem valovoda zbog umetanja uzorka između prirubnica dva valovoda. Grafen se nakon sinteze najčešće prenosi na dielektrične supstrate koji mu daju mehaničku stabilnost. U mjerenjima se uglavnom koristi kompozit grafen-dielektrik pri čemu je poželjno da dielektrik ima male gubitke i poznate karakteristike (permitivnost) kako bi mjerenje bilo pouzdanije. Uobičajena debljina supstrata  $d$  je uglavnom u rasponu 0.1-2 mm. Ukoliko grafen na supstratu mjerimo u području 100 GHz ( $\lambda=3mm$ ) tada će raspor od  $d=2 mm$  (debljina dielektrika) između dva valovoda imati vrijednost reda valne duljine. Ukoliko isti uzorak mjerimo u području 1 GHz ( $\lambda=300mm$ ) tada će greška u mjerenju biti zanemariva ( $d \ll \lambda$ ) no potrebne dimenzije uzorka moraju odgovarati dimenzijama WR-1000 valovoda (0.75-1,1 GHz) koje iznose 245x127 mm što predstavlja vrlo veliki problem u postupku sinteze tako velikog uzorka. Područje od 8-12 GHz predstavlja optimalni izbor uzevši u obzir malu površinu uzorka i jednostavnost procedure mjerenja.

Vrijednosti kompleksne vodljivosti grafena ( $\sigma_g = \sigma_g' + j\sigma_g''$ ) dobivene uz pomoć izraza (4-3) na različitim frekvencijama signala i različitim naponima polarizacije pokazuju kako od vrlo niskih (1 Hz) do mikrovalnih frekvencija (10 GHz) grafen ima dominantnu realnu komponentu vodljivosti dok je imaginarna komponenta vodljivosti nekoliko redova veličine manja od realne komponente vodljivosti. Imaginarnu i realnu komponentu vodljivosti možemo izraziti kao admitanciju u vidu paralelnog spoja realne vodljivosti i imaginarne susceptancije,  $Y_g = G_g + B_g$ . Ovako prikazanu admitanciju grafena možemo izraziti i kao imedanciju  $Z_g = 1/Y_g$  koja se sastoji od serijskog spoja dvije impedancije od kojih prva ima



samo realnu komponentu a druga samo imaginarnu komponentu,  $Z_g=R_g+jX_g$ . Imaginarna komponenta impedancije grafena na radiofrekvencijskom i mikrovalnom području je induktivnog karaktera te je 2-4 reda veličine manja od realne komponente (tablica 4.4.). Zbog ovoga svojstva će se u budućem razmatranju na mikrovalnim frekvencijama zanemariti imaginarni dio impedancije a grafen će se promatrati kao materijal isključivo realne impedancije koja se može mijenjati promjenom polarizacijskog napona. Pretpostavimo da je grafen umetnut u valovod na način da je dielektrični supstrat s grafenom smješten unutar valovoda transversalno na smjer protoka energije i uz pretpostavku propagacije samo dominantnim TE modom (E vektor tangencijalan na grafen). U radiofrekvencijskom području, nadomjesnu shemu ovakvog sustava možemo aproksimirati krugom sa slike 4.11.



Slika 4.11. Pojednostavljena nadomjesna shema grafena u radiofrekvencijskom području, postavljenog u monomodalnu TE prijenosnu strukturu. Grafen se nalazi na tankom planarnom dielektričnom supstratu koji je smješten unutar valovoda jednakih dimenzija stranica pri čemu je površina supstrata orijentirana paralelno površini valovodne prirubnice zbog čega su silnice električnog polja orijentirane tangencijalno površini grafena. Ulazni dio valovoda (na slici lijevo) i izlazni dio valovoda (na slici desno) na mjernoj frekvenciji posjeduju valnu impedanciju  $Z_w$ , duljina ulaznog dijela valovoda je  $l_1$  a duljina izlaznog dijela valovoda je  $l_2$ . Dielektrični supstrat ima debljinu  $d$  te ga možemo promatrati kao prijenosnu liniju duljine  $l_d=d$  i impedancije  $Z_1$ . Grafen ima zanemarivu imaginarnu komponentu impedancije dok mu je realna komponenta impedancije izrazito izražena zbog čega ga možemo aproksimirati otpornikom  $R_g$  spojenim paralelno prijenosnoj liniji s time da vrijednost  $R_g$  odgovara realnoj komponenti impedancije grafena koja odgovara izrazu (4-3).

Vrijednosti kompleksne vodljivosti grafena prikazane u tablici 4.1. i 4.2. izračunate su upotrebom izraza (4-3). Ove vrijednosti također mogu se izračunati numeričkim integriranjem prvog dijela izraza (4.1.) koje, ukoliko je korišten veliki broj intervala ( $>1000$ ), mora dati rezultate bliske onima koje daje analitički izraz (4.3). Kako bi se navedena tvrdnja provjerila

numeričko integriranje je u okviru ove dizertacije izvedeno upotrebom Excell tablice a rezultati su prikazani u tablici 4.3. Također su prikazana i odstupanja numerički dobivenih rezultata od onih koji su dobiveni uz pomoć analitičkog izraza (4-3). Vidljivo je kako su u širokom rasponu frekvencija (1 Hz – 10 GHz) i polarizacijskih napona (0 – 8000 V) razlike analitičkog i numeričkog pristupa manje od 1,4%. Zbog malih odstupanja rezultata dobivenih numeričkim i analitičkim pristupom možemo pretpostaviti da slični uvjeti vrijede i prilikom numeričkog integriranja drugog dijela izraza (4-1).

Tablica 4.3. Usporedba rezultata kompleksne vodljivosti grafena dobivenih analitičkim izrazom (4-3) i numeričkim integriranjem u području energija 0-4 eV s korakom integracije 1 meV (4000 intervala). Materijal ima iste parametre kao materijal analiziran u tablici 4.2. U ovoj tablici decimalni dio vrijednosti vodljivosti je ograničen na jednu znamenku radi preglednosti podataka dok se u obradi podataka iza decimalnog zarez koristi više od deset znamenaka radi bolje preciznosti računa. Postotna razlika realne tj. imaginarne komponente vodljivosti je  $\Delta Re_{n/a} = 100\% * (Re\{\sigma_{\text{numerički}}\} / Re\{\sigma_{\text{analitički}}\} - 1)$ ;  $\Delta Im_{n/a} = 100\% * (Im\{\sigma_{\text{numerički}}\} / Im\{\sigma_{\text{analitički}}\} - 1)$ .

<b>f</b>	<b>V<sub>polarizacije</sub></b> <b>[V]</b>	<b>μ<sub>c</sub></b> <b>[meV]</b>	<b>σ<sub>g</sub> (analitički)</b> <b>[S]</b>	<b>σ<sub>g</sub> (numerički)</b> <b>[S]</b>	<b>ΔRe<sub>n/a</sub></b> <b>[%]</b>	<b>ΔIm<sub>n/a</sub></b> <b>[%]</b>
<b>1 Hz</b>	0	0	7,0E-4 - j1,9E-17	6,9E-4 - j1,8E-17	-1,39	-1,39
<b>1 kHz</b>	0	0	7,0E-4 - j1,9E-14	6,9E-4 - j1,8E-14	-1,39	-1,39
<b>1 MHz</b>	0	0	7,0E-4 - j1,9E-11	6,9E-4 - j1,8E-11	-1,39	-1,39
<b>1 GHz</b>	0	0	7,0E-4 - j1,9E-8	6,9E-4 - j1,8E-8	-1,39	-1,39
<b>10 GHz</b>	0	0	7,0E-4 - j1,9E-7	6,9E-4 - j1,8E-7	-1,39	-1,39
<b>10 GHz</b>	100	27,0	8,3E-4 - j2,2E-7	8,3E-4 - j2,2E-7	-1,17	-1,17
<b>10 GHz</b>	200	38,2	9,6E-4 - j2,5E-7	9,5E-4 - j2,5E-7	-1,02	-1,02
<b>10 GHz</b>	500	60,5	1,3E-3 - j3,4E-7	1,3E-3 - j3,4E-7	-0,77	-0,77
<b>10 GHz</b>	1000	85,5	1,7E-3 - j4,5E-7	1,7E-3 - j4,5E-7	-0,57	-0,57
<b>10 GHz</b>	2000	120,9	2,4E-3 - j6,3E-7	2,4E-3 - j6,3E-7	-0,41	-0,41
<b>10 GHz</b>	4000	171,0	3,3E-3 - j8,9E-7	3,3E-3 - j8,9E-7	-0,29	-0,29
<b>10 GHz</b>	8000	241,9	4,7E-3 - j1,3E-6	4,7E-3 - j1,3E-6	-0,21	-0,21

Prilikom analize vodljivosti grafena na radiofrekventnom i mikrovalnom području frekvencija korišten je samo prvi dio izraza (4-1) koji obuhvaća doprinose vodljivosti zbog prijelaza unutar pojasa. U literaturi [127] se često ističe kako je na frekvencijama manjim od 1 THz doprinos ukupnoj vodljivosti zbog prijelaza nosioca naboja između dva pojasa nekoliko

Tablica 4.4. Usporedba doprinosa vodljivosti grafena uslijed prijelaza unutar pojasa i prijelaza između pojasa za materijal identičan onome u tablici 4.2. Za oba doprinosa ukupnoj vodljivosti korištena je odvojena numerička metoda integracije. Raspon energija prilikom integriranja za izračun vodljivosti unutar pojasa je 0-4 eV dok je raspon energija za vodljivost između pojaseva 0-10 eV. Korak integracije je 1 meV u oba slučaja. Omjer oba izraza je izračunat posebno za realni dio a posebno za imaginarni dio vodljivosti te je izražen kao  $\Delta Re_{i-i} = \log_{10} |\text{Re}\{\sigma_{g, \text{intra}}\} / \text{Re}\{\sigma_{g, \text{inter}}\}|$ ;  $\Delta Im_{i-i} = \log_{10} |\text{Im}\{\sigma_{g, \text{intra}}\} / \text{Im}\{\sigma_{g, \text{inter}}\}|$ ;

<b>f</b> <b>[Hz]</b>	<b>V<sub>polarizacije</sub></b> <b>[V]</b>	<b>μ<sub>c</sub></b> <b>[meV</b> <b>]</b>	<b>σ<sub>g, intraband</sub></b> <b>[S]</b>	<b>σ<sub>g, interband</sub></b> <b>[S]</b>	<b>ΔRe<sub>i-i</sub></b>	<b>ΔIm<sub>i-i</sub></b>
<b>1 Hz</b>	0	0	6,9E-4 – j1,8E-17	6,0E-6 + j1,2E-19	2,07	2,18
<b>1 kHz</b>	0	0	6,9E-4 – j1,8E-14	6,0E-6 + j1,2E-16	2,07	2,18
<b>1 MHz</b>	0	0	6,9E-4 – j1,8E-11	6,0E-6 + j1,2E-13	2,07	2,18
<b>1 GHz</b>	0	0	6,9E-4 – j1,8E-8	6,0E-6 + j1,2E-10	2,07	2,18
<b>10 GHz</b>	0	0	6,9E-4 – j1,8E-7	6,0E-6 + j1,2E-9	2,07	2,18
<b>10 GHz</b>	100	27,0	8,3E-4 – j2,2E-7	5,0E-6 + j1,0E-9	2,22	2,33
<b>10 GHz</b>	200	38,2	9,5E-4 – j2,5E-7	4,2E-6 + j8,8E-10	2,35	2,45
<b>10 GHz</b>	500	60,5	1,3E-3 – j3,4E-7	2,8E-6 + j6,1E-10	2,66	2,74
<b>10 GHz</b>	1000	85,5	1,7E-3 – j4,5E-7	1,7E-6 + j3,9E-10	3,01	3,06
<b>10 GHz</b>	2000	120,9	2,4E-3 – j6,3E-7	9,0E-5 + j2,3E-10	3,42	3,45
<b>10 GHz</b>	4000	171,0	3,3E-3 – j8,9E-7	5,1E-7 + j1,3E-10	3,82	3,82
<b>10 GHz</b>	8000	241,9	4,7E-3 – j1,3E-6	3,24E-7 + j8,6E-11	4,16	4,16

redova veličine manji od doprinosa zbog prijelaza nosioca naboja unutar jednog pojasa zbog čega se na frekvencijama manjim od 1 THz prijelaz između pojaseva može zanemariti ali konkretne usporedbe sa odvojeno navedenim vrijednostima vodljivosti za svaki od navedena dva procesa se uglavnom ne spominju.

Doprinos ukupnoj vodljivosti grafena zbog prijelaza nosioca naboja između dva pojasa moguće je analitički riješiti u vidu već spomenutog izraza (4-4) ali uz nekoliko obavezno ispunjenih uvjeta:

1. Uzorak mora biti na niskoj ili sobnoj temperaturi,
2. Raspršenje naboja mora biti zanemarivo,
3. Kružna frekvencija signala mora biti vrlo visoka - tipično iznad 100 THz,
4. Mora postojati značajan kemijski potencijal.

Ukoliko bilo koji od četiri navedena uvjeta nije ispunjen tada se mora pristupiti numeričkom rješavanju drugog dijela izraza (4-1). U ovoj disertaciji eksperimenti će se provoditi na frekvencijama 8-12 GHz (razlozi su navedeni na stranicama 85-86) i sobnoj temperaturi zbog čega se ne može koristiti analitički izraz (4-4). Stoga je potrebno izračunati doprinos vodljivosti svakog od dva pojedina procesa ili barem poznavati red veličine njihovog odnosa kako bi se omogućila upotreba pojednostavljene nadomjesne sheme grafena (slika 4.9 i 4.11). Navedeno numeričko rješavanje je u okviru ove dizertacije realizirano upotrebom Excell tablice (slika 4.10) a rezultati su dani u tablici 4.4. Rješavanjem izraza (4-1) numeričkom metodom (tablica 4.4) i usporedbom dobivenih rezultata s egzaktno izvedenim analitičkim izrazom (4-3) potvrđeno je dobro slaganje rezultata u frekvencijskom području 1 Hz - 10 GHz. U frekvencijskom rasponu 1 Hz – 10 GHz s polarizacijskim naponom u rasponu 0-8000 V prijelaz unutar pojasa doprinosi ukupnoj vodljivosti dva do četiri reda veličine više nego što doprinosi prijelaz između pojaseva. Zbog ovoga se drugi doprinos može opravdano zanemariti što je u skladu sa preporukama iz literature [127].

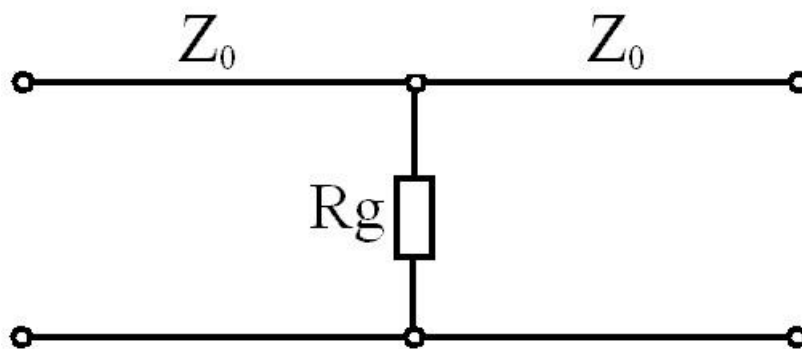
S porastom frekvencije doprinos vodljivosti zbog prijelaza između pojaseva postaje jače izražen (tablica 4.5.). Ukoliko se primjeni numeričko integriranje na optičkom području apsolutna vrijednost realnog dijela vodljivosti nedopiranog grafena ima veću vrijednost od apsolutne vrijednosti imaginarnog dijela vodljivosti za red veličine ili više. U procesu izrade matematičkog modela vodljivosti analitičkim pristupom često se koriste pojednostavljenja i aproksimacije jer pojedini problemi jedino na taj način mogu imati rješenja. U takvim slučajevima često se naglašava kako je imaginarni dio vodljivosti manji od realnog dijela

Tablica 4.5. Ukupna kompleksna vodljivost grafena na infracrvenom području [143], optičkim frekvencijama i ultraljubičastom području [144] nedopiranog grafena izračunata u ovom radu. Frekvencija raspršenja je 100 THz, temperatura je 300K, dielektrik je poli-imidni (Kapton®) film ( $\epsilon_r=3$ ;  $v_f=1,8*10^6 \text{ ms}^{-1}$ ) debljine 100  $\mu\text{m}$  maksimalnog probojnog napona 8,2 kV. Ukupna vrijednost kompleksne vodljivosti  $\sigma_{g, \text{ukupno}} = \sigma_{g, \text{intraband}} + \sigma_{g, \text{interband}}$  je izračunata kao zbroj vodljivosti zbog prijelaza unutar pojasa dobivenog iz izraza 4-3 i prijelaza između pojasa (numerička integracija s rasponom energije 10 eV i korakom 1 meV). Kompleksna impedancija grafena je izražena kao  $Z_g = (\sigma_{g, \text{ukupno}})^{-1}$ .

<b>f</b> [THz]	<b><math>\lambda</math></b> [nm]	<b>Boja</b> (područje)	<b><math>\mu_c</math></b> [meV 	<b><math>\sigma_{g, \text{ukupno}}</math></b> [S]	<b><math>Z_g = R_g + jX_g</math></b> [ $\Omega/\square$ ]
<b>30</b>	10000	(dugovalno infracrveno)	0	6,5E-05 - j2,1E-07	15490,5 + j50,8
<b>150</b>	2000	(kratkovalno infracrveno)	0	6,4E-05 - j1,0E-06	15526,9 + j249,5
<b>300</b>	1000	(blisko infracrveno)	0	6,4E-05 - j1,9E-06	15634,8 + j471,0
<b>441</b>	680	Crvena	0	6,3E-05 - j2,5E-06	15784,7 + j634,4
<b>496</b>	605	Narančasta	0	6,3E-05 - j2,7E-06	15851,2 + j683,3
<b>517</b>	580	Žuta	0	6,3E-05 - j2,8E-06	15878,1 + j700,1
<b>564</b>	532	Zelena	0	6,3E-05 - j2,9E-06	15937,8 + j732,3
<b>638</b>	470	Plava	0	6,2E-05 - j3,0E-06	16034,7 + j770,8
<b>723</b>	415	Ljubičasta	0	6,2E-05 - j3,0E-06	16144,3 + j796,3
<b>1200</b>	250	(blisko ultraljubičasto)	0	6,0E-05 - j2,4E-06	16622,7 + j676,7
<b>3000</b>	100	(duboko ultraljubičasto)	0	6,0E-05 - j5,6E-07	16649,6 + j155,2

vodljivosti za dva do tri reda veličine te se imaginarni dio vodljivosti najčešće zanemaruje [145], [146]. Ukoliko se takav pristup primjeni na izradu nadomjesne sheme grafena u

optičkom području frekvencija (slika 4.12.) tada vodljivost grafena možemo aproksimirati realnom veličinom danom izrazom (4-7). Ako realnu vodljivost izrazimo kao impedanciju tada je njena okvirna vrijednost  $16 \text{ k}\Omega/\square$ . Na optičkom području vodljivost grafena se najčešće mjeri bez dielektričnog supstrata jer je uzorke grafena moguće suspendirati na metalni nosač koji sadrži aperture kroz koje se vrši mjerenje (slika 4.5.) [136]. Na ovaj način se pojednostavljuje mjerna metoda jer je izbjegnuta utjecaj supstrata. Rezultati mjerenja iz [136] vrlo približno odgovaraju rezultatim izračunatima u ovom radu (tablica 4.5.) stoga se opravdano može zaključiti kako numerički pristup i na optičkim frekvencijama daje pouzdane rezultate.



Slika 4.12. Pojednostavljena nadomjesna shema nedopiranog grafena u optičkom području temeljena na koncentriranim parametrima i prijenosnim linijama. Grafen se nalazi slobodno suspendiran u zraku čime je izbjegnuta upotreba dielektričnog supstrata. Prijenosna linija na mjernoj frekvenciji je slobodni prostor impedancije  $Z_0 \cong 377 \Omega$  (intrinzična impedancija). Grafen ima slabo izaženu imaginarnu komponentu impedancije dok mu je realna komponenta impedancije jako izražena zbog čega ga možemo aproksimirati otpornikom  $R_g$  spojenim paralelno prijenosnoj liniji s time da vrijednost  $R_g$  odgovara realnoj komponenti impedancije grafena dobivene iz izraza (4-1).

Analiza vodljivosti nedopiranog grafena na optičkim frekvencijama (tablica 4.5.) pokazuje kako iznos ukupne vodljivosti na optičkim frekvencijama ima red veličine manju vrijednost nego na mikrovalnim frekvencijama. Kao i u slučaju analize vodljivosti na mikrovalnim frekvencijama (tablica 4.1.) povećanje vodljivosti na optičkim frekvencijama također je moguće postići primjenom polarizirajućeg prednapona (tablica 4.6.) promjenjivog iznosa. Iz podataka u tablici 4.6. vidljivo je kako narinuti prednapon povećava vodljivost grafena ali u manjoj mjeri nego što je to slučaj na mikrovalnim frekvencijama.

Tablica 4.6. Ukupna kompleksna vodljivost grafena na valnoj dužini 532 nm (zelena linija NdYAG lasera koja se okvirno nalazi na sredini vidljivog područja) za materijal identičan onome u tablici 4.5. Ukupna vrijednost kompleksne vodljivosti (za različite vrijednosti polarizacijskog napona)  $\sigma_{g, \text{ukupno}} = \sigma_{g, \text{intra}} + \sigma_{g, \text{inter}}$  izračunata je u ovom radu kao zbroj vodljivosti zbog prijelaza unutar pojasa dobivenog iz izraza (4-3) i prijelaza između pojasa (numerička integracija s rasponom energije 10 eV i korakom 1 meV). Kompleksna imedancija grafena je izražena kao  $Z_g = \sigma_{g, \text{ukupno}}^{-1}$ .

<b>V<sub>polarizacije</sub></b> <b>[V]</b>	<b>μ<sub>c</sub></b> <b>[meV]</b>	<b>σ<sub>g, ukupno</sub></b> <b>[S]</b>	<b>Z<sub>g</sub>=R<sub>g</sub>+jX<sub>g</sub></b> <b>[Ω/□]</b>
<b>0</b>	0	6,3E-05 - j2,9E-06	15937,8 + j732,3
<b>100</b>	27,0	6,3E-05 - j3,9E-06	15704,1 + j953,9
<b>200</b>	38,3	6,4E-05 - j4,8E-06	15464,2 + j1160,2
<b>500</b>	60,5	6,7E-05 - j7,7E-06	14730,1 + j1686,0
<b>1000</b>	85,5	7,2E-05 - j1,2E-05	13550,4 + j2287,1
<b>2000</b>	121,0	8,1E-05 - j2,0E-05	11602,9 + j2826,4
<b>3000</b>	148,1	9,1E-05 - j2,6E-05	10185,1 + j2952,7
<b>4000</b>	171,0	9,9E-05 - j3,2E-05	9139,5 + j2927,8
<b>5000</b>	191,2	1,1E-04 - j3,7E-05	8342,0 + j2848,8
<b>6000</b>	209,5	1,1E-04 - j4,1E-05	7713,2 + j2752,9
<b>7000</b>	226,3	1,2E-04 - j4,5E-05	7203,4 + j2655,0
<b>8000</b>	241,9	1,3E-04 - j4,9E-05	6780,4 + j2560,8

### 4.3. Ekvivalentna permitivnost grafena

Permitivnost materijala je statističko svojstvo makroskopskog materijala. Ona zajedno sa vodljivošću opisuje proces relaksacije materijala (fenomen sličan nabijanju kondenzatora). Ovo se vidi i iz usporedbe omjera mjernih jedinica za vodljivost i permitivnost [147] koja je

dana izrazom (4-13) koji daje inverznu vrijednost vremena relaksacije tj. vremensku konstantu:

$$\frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{S/m}{F/m} = \frac{S}{F} = \frac{m^{-2}kg^{-1}s^3A^2}{m^{-2}kg^{-1}s^4A^2} = \frac{1}{s} = s^{-1}. \quad (4-13)$$

Za određivanje efektivne permitivnosti grafena potrebno je znati njegovu električnu vodljivost i frekvenciju na kojoj je ta vodljivost izračunata (ili izmjerena). Ove vrijednosti su poznate iz izraza (4-1) i tablica 4.2., 4.5. i 4.6.

Za grafen smješten u ravninu  $x=0$  tenzor relativne efektivne permitivnosti dan je izrazom (4-14) [149], [151]:

$$\bar{\varepsilon}_{r,grafena} = \begin{bmatrix} \varepsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{yz} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{yz} \end{bmatrix}, \quad (4-14)$$

gdje je  $\varepsilon_x$  permitivnost medija u kojem se grafen nalazi a  $\varepsilon_{yz}$  je vrijednost efektivne permitivnosti grafena koja se u literaturi aproksimira homogenizacijskim modelom u vidu izraza (4-15) [148], [149], [150], [151]:

$$\varepsilon_{yz} = \varepsilon_n + \frac{i\sigma_{g\_ukupno}}{\omega\varepsilon_0\delta}, \quad (4-15)$$

gdje je  $\sigma_{g\_ukupno}$  ukupna vodljivost grafena dobivena iz izraza (4-1),  $\omega$  je kružna frekvencija,  $\varepsilon_0$  je permitivnost vakuuma a  $\delta$  je debljina grafena.

Grafen ima izuzetno visoku električnu vodljivost s obzirom na debljinu od samo jednog atoma. Posljedično, vrijednost relativne permitivnosti izračunate iz izraza (4-15) ima vrlo visoke vrijednosti: na mikrovalnom području tipična vrijednost relativne permitivnosti je reda  $10^4$  dok je na optičkom području reda  $10^1$ . Postoji diskrepancija između rezultata dobivenih navedenim modeliranjem relativne permitivnosti grafena i mjernih rezultata objavljenih u literaturi koji u rasponu mikrovalnih frekvencija relativnu permitivnost grafena smještaju u raspon  $1-10^7$  [152]. Također, postoji i jaka diskrepancija između radova s objavljenim rezultatima: u sličnom mikrovalnom frekvencijskom rasponu u [153] mjerena vrijednost relativne permitivnosti bila je u rasponu 2-16. Matematičkom analizom pločastog kondenzatora čije su elektrode načinjene od grafena izračunata vrijednost permitivnosti grafena je 6,9 [154] no ova analiza je uzela u obzir jedino stepenasti (eng. "armchair") oblik rubova grafenskih elektroda dok cik-cak (eng. "zigzag") oblik rubova nije razmatran.



U realnom slučaju grafen je polikristaličan materijal te će u njemu biti prisutne različite orijentacije kristalnih domena. Za izradu realističnog modela permitivnosti grafena potrebno je napraviti matematičku analizu svih mogućih orijentacija kristalnih domena. Također, potrebno je uzeti u obzir i raspršenja naboja na granici kristalnih domena. Izrazito veliki broj defekata koji su prisutni između dvije različito orijentirane domene komplicira analitički pristup. Rubni efekti se mogu smanjiti pasiviziranjem grafena u vodik [155] što bi djelimično pojednostavilo model.

#### 4.4. Sažetak poglavlja

Grafen je poluvodič čija struktura energetskih vrpca ima izgled dva konusa čiji se vrhovi dodiruju u Diracovoj točki [100]. Zbog dodirivanja valentnog i vodljivog pojasa grafen je poluvodič bez zabranjenog pojasa. U nedopiranom materijalu Diracova točka nalazi se na Fermijevoj razini energije no u dopiranom materijalu položaj Fermijeve energetske razine može se mijenjati kemijskim dopiranjem ili efektom električnog polja [21]. Kemijsko dopiranje može se izvesti kratkotrajnim izlaganjem grafena dušikovom-dioksidu ili vodenoj pari čime se dobiva p-tip dok se izlaganjem amonijaku ili etanolu dobiva n-tip grafena [133]. Električna vodljivost može se mijenjati u širokom rasponu efektom električnog polja. Najčešće se koristi konfiguracija pločastog kondenzatora kojem je jedna elektroda grafen a druga elektroda je silicijska vodljiva pločica dok dielektrik čini tanki sloj silicij-dioksida. Ukoliko se između grafena i vodljivog silicija narine polarizirajući napon tada električno polje između grafena i silicija mijenja količinu nosioca naboja u grafenu a samim time i njegovu električnu vodljivost [126].

Električna vodljivost nedopiranog i dopiranog grafena može se matematički modelirati Kubovom formulom [127]. U okviru ovog modela razmatraju se dva doprinosa ukupnoj električnoj vodljivosti: doprinos zbog prijelaza nosioca naboja unutar jednog energetskog pojasa (eng. intraband transition) i doprinos zbog prijelaza nosioca naboja između dva energetska pojasa (eng. interband transition). Doprinos zbog prijelaza unutar jednog pojasa je dominantan do frekvencija reda  $10^{12}$  Hz i moguće ga je formulirati analitički. Doprinos zbog prijelaza između dva pojasa je dominantan na optičkim frekvencijama i nije ga moguće riješiti analitički već se prilikom izvođenja analitičkog izraza koriste aproksimacije i zanemarenja koje u realnom slučaju najčešće nisu važeće. U području između  $10^{12}$ - $10^{16}$  Hz treba uzeti u obzir oba doprinosa jer imaju vrijednosti sličnog ili istog reda veličine.

U okviru ove disertacije napravljena je tablica u aplikaciji Microsoft Excell unutar koje se analitički i numerički računaju oba doprinosa vodljivosti kako bi se povećala točnost analize vodljivosti grafena na mikrovalnim i optičkim frekvencijama. Izračunata razlika između numeričkog i analitičkog pristupa za doprinos vodljivosti unutar pojasa je vrlo mala i kreće se oko 1,5%.

Vrijednosti kompleksne vodljivosti grafena ( $\sigma_g = \sigma_g' + j\sigma_g''$ ) dobivene analitički i numerički u ovom radu uz pomoć Kubove formule na različitim frekvencijama i različitim naponima polarizacije pokazuju kako od vrlo niskih (1 Hz) do mikrovalnih frekvencija (10 GHz) dominira realna komponenta vodljivosti koja je neovisna o frekvenciji dok imaginarna komponenta vodljivosti raste s frekvencijom i na 10 GHz je 2-4 reda veličine manja od realne komponente. Navedena analiza je u skladu s mjerenjima iz drugih radova [132] koji su napravljeni u širokom frekvencijskom rasponu. U praktičnom razmatranju elektromagnetskih problema na mikrovalnim frekvencijama imaginarna komponenta vodljivosti može se potpuno zanemariti zbog čega grafen možemo promatrati kao realni otpor kojem se vrijednost otpora može smanjivati ovisno o jačini narinutog prednapona. Vrijednost otpora nedopiranog jednoslojnog grafena na mikrovalnim frekvencijama je tipično oko 1,5 k $\Omega$ / $\square$ .

Numerička analiza kompleksne vodljivosti grafena napravljena u ovom radu uz pomoć Kubove formule na optičkim frekvencijama pokazuje kako je realna komponenta vodljivosti veća od imaginarne komponente vodljivosti za jedan red veličine te se u praktičnom razmatranju elektromagnetskih problema grafen može nadomjestiti realnim otporom tipične vrijednosti oko 16 k $\Omega$ / $\square$ . Navedena analiza u ovom radu je sukladna s mjerenjima napravljena u drugim radovima [136]. Analiza vodljivosti grafena na optičkom području napravljena u ovom radu pokazuje kako primjena polarizirajućeg prednapona također povećava vodljivost grafena, ali u manjoj mjeri nego je to bio slučaj na mikrovalnim frekvencijama.

Za pojedine namjene (npr. apsorberi) potrebno je imati grafen vrlo velike vodljivosti tj. malog otpora koji se ne može postići kemijskim dopiranjem jednoslojnog grafena ili efektom električnog polja. Slaganjem slojeva grafena jedan povrh drugog moguće je smanjiti otpor koji je u tom slučaju obrnuto proporcionalan broju slojeva. Za vrlo male iznose otpora reda 10<sup>1</sup>-10<sup>2</sup> ohma potrebno je više desetaka ili stotina slojeva što metodu višestrukog prijenosa čini nepraktičnom. Materijal ovako niskog površinskog otpora, ili čak i manjeg, moguće je na jednostavan način napraviti jednostrukom CVD sintezom na supstratima od nikla. Broj slojeva grafena na niklu je proporcionalan temperaturi sinteze jer na višoj temperaturi nikl može otopiti više ugljika. Nakon sinteze uzorak se hladi od radne

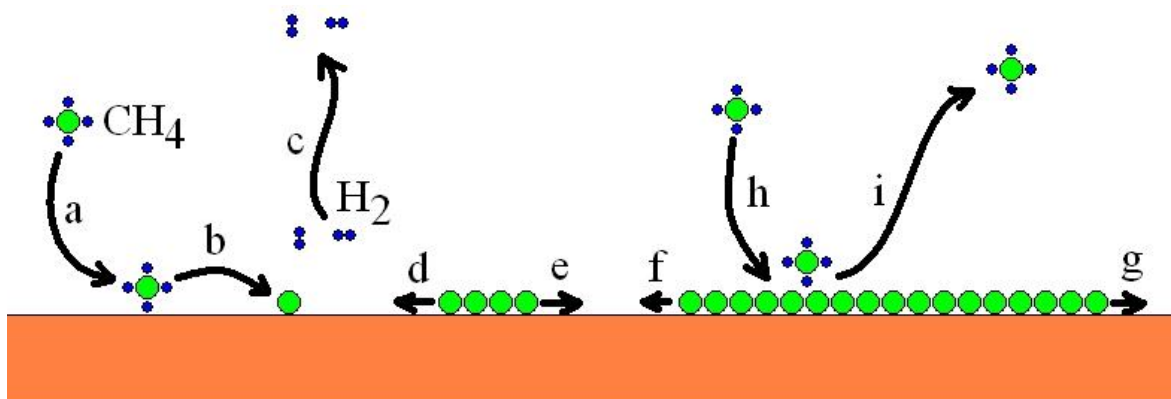
temperature, na kojoj je topljivost ugljika u niklu visoka, do sobne temperature, na kojoj je topljivost ugljika u niklu vrlo niska. Ukoliko prilikom hlađenja gradijent temperature uzorka ima optimalnu vrijednost u rasponu  $|dT/dt|=1-10\text{ }^{\circ}\text{C/s}$  tada otopljeni ugljik uspijeva segregirati van metalnog nikla i na površini tvori višeslojni polikristaličan grafen koji se može upotrijebiti u mikrovalnim i optičkim apsorberima.

Efektivna permitivnost grafena smještenog u ravninu  $z=0$  može se u  $xy$ -osi aproksimirati homogenizacijskim modelom po [148], [149], [150], [151] dok je u  $z$ -osi jednaka permitivnosti supstrata. S obzirom na debljinu od samo jednog atoma grafen ima vrlo visoku električnu vodljivost zbog čega navedeni homogenizacijski model daje vrlo visoke vrijednosti permitivnosti: na mikrovalnom području je reda veličine  $10^4$  dok je na optičkom području reda veličine  $10^1$ . Postoji diskrepancija između izračunate vrijednosti permitivnosti po homogenizacijskom modelu u ovom radu i mjerenja u drugim radovima koji relativnu permitivnost grafena u mikrovalnom području smještaju u raspon 1-107 [152]. Također postoji i diskrepancija između radova s objavljenim eksperimentalnim rezultatima jer je u [153] u sličnom frekvencijskom rasponu objavljena relativna permitivnost grafena u rasponu 2-16. Teorijskom analizom grafenskog pločastog kondenzatora u [154] izračunata permitivnost grafena je 6,9 no ova analiza je napravljena samo za stepenasti (eng. „armchair“) oblik rubova dok cik-cak (eng. zig-zag) oblik rubova nije razmatran.

## 5. Istraživanje CVD sinteze grafena i fizikalna karakterizacija uzoraka

### 5.1. Proces CVD sinteze jednoslojnog grafena na metalnim folijama od bakra

U suvremenom postupku sinteze jednoslojnog grafena najzastupljenija metoda danas (2018. godina) je kemijska depozicija iz parne faze na metalnim folijama od bakra [28]. Bakar je tranzicijski metal koji ima dobra katalitička svojstva bitna za kemijsku razgradnju molekule metana koja je najčešći izvor atoma ugljika i koji se u literaturi naziva prekursor dok se bakreni katalizator u literaturi često naziva supstratom. Ugljik je izrazito slabo topiv u metalnom bakru čak i na visokim temperaturama [156] stoga se na površini bakrenog katalizatora nalazi većina atoma ugljika preostalih nakon dezintegracije molekule prekursora. Najvjerojatniji mehanizam rasta grafena je dezintegracija molekule prekursora uslijed dodira sa zagrijanom površinom katalizatora (bakar). Pri tome vodik napušta mjesto dezintegracije procesom difuzije dok atom ugljika ostaje vezan za površinu katalizatora Van der Waalsovima silama. Atom ugljika se nasumično kreće površinom zbog jakih termičkih vibracija te sudara s drugim atomima ugljika s kojima formira čvrste kemijske veze (slika 5.1). Detaljni tok



Slika 5.1. CVD sinteza jednoslojnog grafena na površini bakra: a) Molekula metana ( $\text{CH}_4$ ) dolazi u kontakt s površinom bakra; b) molekula metana se raspada na atom ugljika (označen zelenom bojom) i vodik (označen plavom bojom); c) molekule vodika difundiraju van reakcijske zone zbog gradijenta tlaka koji se generira upuštanjem prekursora na ulaz reaktora i vakuum-pumpom na izlazu reaktora; d) i e) spajanjem nekoliko atoma ugljika nastaje prvi centar kristalizacije iz kojeg raste kristal grafena specifične orijentacije; f) i g) drugi centar kristalizacije koji ima drugačiju orijentaciju od prvog centra kristalizacije te raste usporedno s njim. Na spojištu dva kristala s različitim orijentacijama nastaje nepravilno spajanje koje rezultira defektima u materijalu; h) molekula metana dolazi u kontakt sa slojem grafena; i) molekula metana se odbija od sloja grafena te difundira van reakcijske zone.

procesa sinteze opisan je u [157]. Kad je površina katalizatora prekrivena jednim slojem atoma ugljika javlja se pasivizacija katalizatora. Nove molekule prekursora dolaze u kontakt sa zagrijanim slojem grafena koji potpuno prekriva katalizator. Atomi ugljika nemaju katalitičko djelovanje na molekule prekursora te se one odbijaju od površine i ostaju cjelovite. Može se konstatirati kako proces sinteze nije autokatalitički tj. rast grafena prestaje nakon što je formiran film od jednog sloja atoma ugljika.

Idealni grafen bio bi monokristal vrlo velike površine. U realnom slučaju površina monokristala je tipično  $10 \times 10 \mu\text{m}$  ili manje [158]. Površina katalizatora nakon sinteze je prekrivena višestrukim monokristalima grafena vrlo male površine koji imaju različite orijentacije. Zbog navedene konfiguracije materijala na granicama kristalnih domena prisutni su brojni defekti u materijalu koji rezultiraju povećanim električnim otporom grafenskog filma [159]. Kako bi se dobio materijal što bolje kvalitete (i nižeg električnog otpora) poželjno je smanjiti koncentraciju defekata tj. potrebno je smanjiti koncentraciju centara nukleacije. Ovo se najčešće postiže kombinacijom različitih metoda:

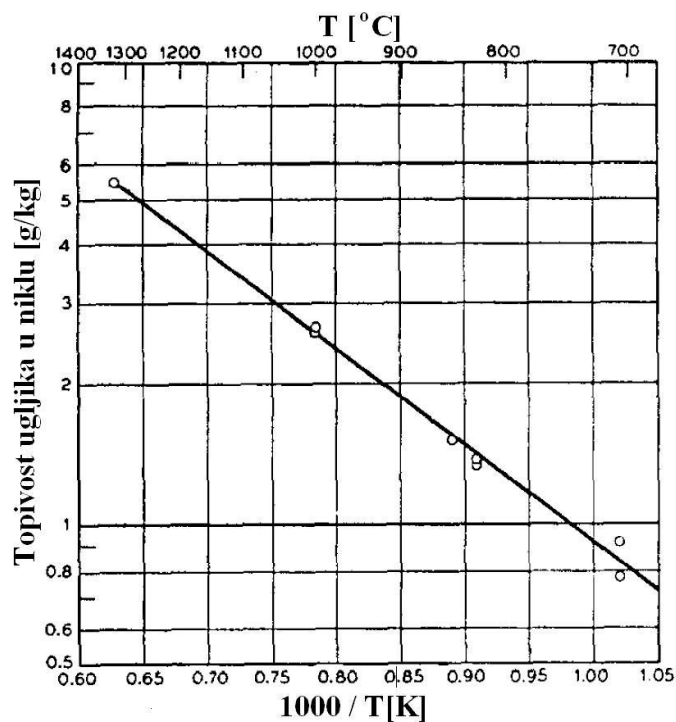
- a) Čišćenje supstrata organskim otapalima je prvi nužan korak svake sinteze. Bakarene folije su onečišćene organskim uljima koji se upotrebljavaju u procesu mehaničkog valjanja za smanjivanje trenja. Postupak čišćenja se vrši u nekoliko kupki s otapalima te na kraju slijedi ispiranje deioniziranom vodom u ultrazvučnoj kadi.
- b) Otpuštanje bakrenog supstrata na visokoj temperaturi u reducirajućoj atmosferi neposredno prije sinteze grafena je, uz čišćenje supstrata, u literaturi najčešće korištena metoda. Bakrena folija se neposredno prije postupka sinteze izlaže struji vodika na  $900\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$  u trajanju 30-60 minuta pri čemu dolazi do rasta kristalnih zrna bakra [160]. Kristalne domene grafena prilikom rasta uglavnom slijede orijentaciju bakrenog supstrata zbog čega se otpuštanjem bakra dobiva grafen veće kvalitete.
- c) Visokom temperaturom sinteze omogućuje se (zbog jakih termičkih vibracija) olakšano preslagivanje atoma ugljika koji u tom procesu nastoje zauzeti pozicije s najmanjom energijom što rezultira manjim brojem defekata u sintetiziranom materijalu [161].
- d) Smanjenjem parcijalnog tlaka prekursora usporava se brzina sinteze zbog čega se smanjuje koncentracija nukleacijskih centara po jediničnoj površini što rezultira manjim brojem defekata. Ovo se najčešće izvodi smanjivanjem ukupnog radnog tlaka reaktora ili korištenjem plinskih mješavina s inertnim plinovima [162]. Tipični tlak u vakuumom potpomognutoj CVD sintezi je 100 Paskala.

- e) Mehaničko ili elektrokemijsko poliranje bakrenog supstrata smanjuje neravnine koje se mogu ponašati kao centri nukleacije što rezultira manjim brojem defekata [163]. Ova metoda nije često korištena zbog moguće neželjene kemijske kontaminacije supstrata.

U realnom slučaju na površini se nalaze i čestice nečistoća (anorganske tvari, prašina) koje mogu služiti kao katalitički centri za rast viših slojeva grafena - u tipičnoj sintezi <5% površine katalizatora zauzima dvoslojni i višeslojni grafen dok >95% površine zauzima jednoslojni grafen [28].

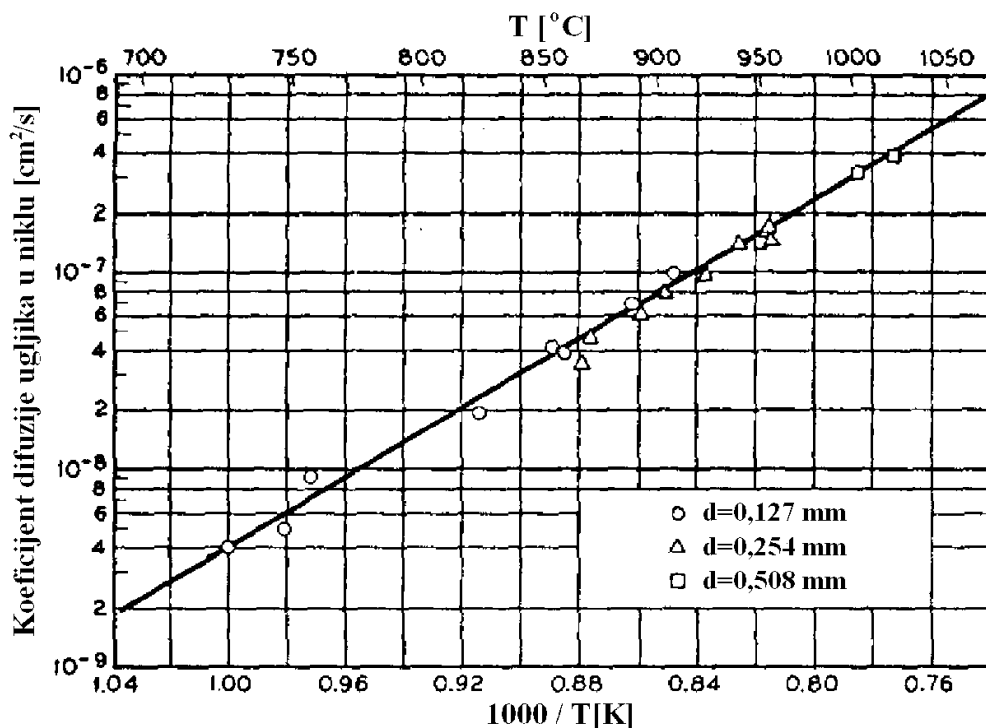
## 5.2. Proces CVD sinteze višeslojnog grafena na metalnim folijama od nikla

Kao što je već napomenuto, u suvremenom postupku sinteze višeslojnog grafena najzastupljenija metoda danas (2018. godina) je kemijska depozicija iz parne faze na metalnim folijama od nikla [164], [165]. Mehanizam rasta se temelji na otapanju ugljika u metalnom niklu pri visokim temperaturama te naknadnom kontroliranom hlađenju. Na visokim temperaturama ugljik je dobro topiv u niklu dok je na niskim temperaturama topljivost vrlo mala (slika 5.2) [166].



Slika 5.2.: Topljivost ugljika u tankim (debljine  $d=0.127$  mm) folijama od nikla na različitim temperaturama. Korištena je mješavina vodika i metana (75%  $H_2$ , 25%  $CH_4$ ) u trajanju 60 minuta. Preuzeto iz [166].

Prilikom hlađenja atomi ugljika koji su otopljeni unutar nikla kreću se prema površini metalne folije jer je topljivost ugljika u niklu na nižim temperaturama manja. Atomi ugljika koji u procesu hlađenja dosegnu površinu nikla ostaju u fizičkom kontaktu s površinom metalne folije jer je na nižim temperaturama ( $T < 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) tlak para ugljika izrazito nizak. Nakon hlađenja metala do sobne temperature određen broj atoma ugljika ne uspijeva doseći površinu metalne folije te ovi atomi ostaju zarobljeni unutar strukture metala. Nepotpuna segregacija ugljika iz nikla uzrokovana je različitim vrijednostima koeficijenta difuzije atoma ugljika koji prilikom otapanja ugljika ima puno veću vrijednost nego prilikom hlađenja sustava kada je njegova vrijednost manja za jedan do dva reda veličine (slika 5.3) [166]. Nakon CVD postupka uzorak nikla s otopljenim ugljikom se treba hladiti polako kako bi atomi ugljika imali vremena segregirati izvan volumena nikla. Tipične vrijednosti gradijenta temperature prilikom hlađenja su  $-(1-10)\text{ }^{\circ}\text{C/s}$  [165]. Ukoliko je gradijent temperature reda  $-100\text{ }^{\circ}\text{C/s}$  tada većina ugljika ostaje zarobljena unutar metala a na površini nikla se eventualno može naći 1-4 sloja grafena [165]. Na temperaturama manjim od  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  koeficijent difuzije je zanemarivo mali zbog čega se često koriste dvije temperaturne rampe u postupku hlađenja: prva rampa od  $-1\text{ }^{\circ}\text{C/s}$  se koristi u području  $900-700\text{ }^{\circ}\text{C}$  dok se druga rampa od  $-100\text{ }^{\circ}\text{C/s}$  koristi u području



Slika 5.3. Koeficijent difuzije ugljika u niklu u ovisnosti o temperaturi za tri različite debljine uzoraka. Preuzeto iz [166].

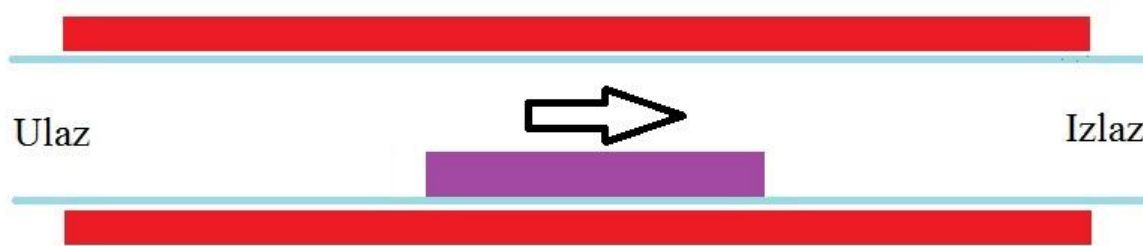
700-20 °C kako bi se ubrzao postupak sinteze [165]. Nikleni supstrat je polikristaličan materijal zbog čega segregirani atomi ugljika na površini nikla tvore kompaktni ali nehomogeni film varijabilne debljine koja može iznositi od jedan do nekoliko stotina slojeva grafena, ovisno o uvjetima sinteze. Debljina filma od nekoliko stotina slojeva atoma rezultira materijalom vrlo niskog otpora ( $\sim 1-10 \Omega/\square$ ) koji može biti korišten za izradu minijaturnih i ultra-tankih apsorbera koji moraju biti otporni na atmosferilije.

### 5.3. Pregled različitih vrsta CVD reaktora s naznačenim prednostima i

#### nedostacima

U suvremenoj poluvodičkoj industriji najzastupljeniji su cijevni reaktor s vrućom stijenkom i reaktor s hladnom stijenkom [167], [107].

Središnji dio reaktora s vrućom stijenkom je cijev od kemijski inertnog vatrostalnog materijala (kvarcno staklo, silicij karbid ili safir) oko koje se nalaze visokotemperaturni grijači (slika 5.4). Supstrat (uzorak) koji je potrebno obraditi CVD postupkom smješta se unutar reaktorske cijevi nakon čega se unutrašnji prostor cijevi evakuira vakuum-pumpom. Kada je postignuta zadovoljavajuća razina vakuuma uključuju se grijači te se postupak depozicije pokreće otvaranjem ventila za upuštanje reakcijskih plinova. Nakon završetka procesa grijači i ventili za kontroliranje protoka reakcijskih plinova se isključuju i reaktor se

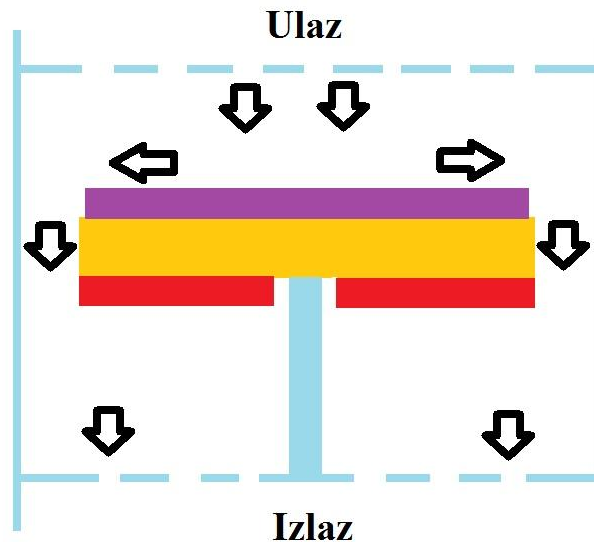


Slika 5.4. CVD reaktor s vrućom cijevi sastoji se od vatrostalne cijevi (označene plavom bojom) unutar koje je smješten uzorak (označen ljubičastom bojom). Na visokoj temperaturi koja se postiže grijačima (označeni crvenom bojom) reakcijski plinovi prelaze preko uzorka (označeno crnom strelicom) i kemijski reagiraju s njegovom površinom. Gradijentom tlaka koji je formiran upuštanjem plinova na ulazu reaktora i vakuum-pumpom spojenom na izlazu reaktora uklanjaju se produkti kemijskih reakcija nastalih u reaktorskoj zoni i osigurava se kontinuirani kontakt uzorka s novom količinom reakcijskih plinova.



hladi. Kad je reaktor ohlađen na dovoljno nisku temperaturu upušta se inertni plin kako bi se poklopac na reaktorskoj cijevi mogao lakše otvoriti. Tada se obrađeni supstrat vadi nakon čega se može pokrenuti nova serija uzoraka. Gradijent temperature u reakcijskoj zoni je vrlo mali jer je temperatura plinova jednaka temperaturi supstrata koja je opet jednaka temperaturi stijenke reaktora. Zbog ove posebnosti se cijevni reaktor s vrućom stijenkom naziva još i izotermalni reaktor [167]. Prednost izotermalnog reaktora je konstantna brzina kemijskih reakcija (koje ovise o temperaturi) u cjelokupnoj reakcijskoj zoni koja omogućuje homogenu nukleaciju i uniformnu debljinu deponiranog sloja. Ukoliko je strujanje prekursora optimalno projektirano (laminarni protok bez turbulencija uz niski pritisak) moguće je procesirati vrlo velik broj ( $>100$ ) supstrata u jednoj šarži reaktora [168] pri čemu je deponirani film na svim uzorcima skoro uniformne debljine. Ovo omogućuje veliki volumen proizvodnje i znatnu uštedu vremena. Nedostatak ove vrste reaktora je što se reakcije dešavaju ne samo na uzorcima već i na zagrijanoj stijenci reaktora gdje se kruti produkti talože. Ukoliko talozi imaju slabu adheziju na stijenk u reaktora u tijeku procesa može doći do njihovog odvajanja a odvojene čestice mogu kontaminirati uzorke. Prevencija kontaminacije postiže se periodičnim čišćenjem reaktorske cijevi kemikalijama koje otapaju taloge.

Reaktori s hladnom stijenkom griju nosač uzorka dok su ostali dijelovi konstrukcije



Slika 5.5. Reaktor s hladnom stijenkom. Dijelovi konstrukcije (označeni svijetlo-plavom bojom) su sobne temperature te na njima ne dolazi do depozicije krutih produkata. Prekursor ulazi u reaktor te dolazi u kontakt sa zagrijanim supstratom (označen ljubičasto) koji se nalazi na nosaču uzorka (označen narančasto) s otpornim grijačem (označen crveno). Protok prekursora u plinovitoj fazi od ulaza do izlaza iz reaktora je označen crnim strelicama.

sobne temperature (slika 5.5). Kemijske reakcije se odvijaju samo na zagrijanim dijelovima zbog čega ovi reaktori nemaju problema s taloženjem neželjenih produkata na dijelove kućišta zbog čega je kontaminacija minimalna. Nosač supstrata grije se otpornim grijačem ugrađenim u njegovo postolje ili induktivno uz pomoć visokofrekventne zavojnice smještene na određenoj udaljenosti od nosača uzorka. Prednost ovakvog dizajna je jeftinija i jednostavnija konstrukcija uređaja te minimalni problemi s kontaminacijom kao i znatno skraćivanje potrebnog vremena za sintezu jednoslojnog [169] i višeslojnog [170] grafena. Kao nedostatak može se istaći nemogućnost istovremene sinteze serije uzoraka zbog čega se znatno podiže cijena proizvoda u proizvodnji. Ukoliko se prekursor raspada na kemijske produkte koji imaju nisku temperaturu kondenzacije može nastupiti taloženje na stijenkama ovog reaktora. U tom slučaju je bolje koristiti cijevni reaktor s grijanom stijenkom.

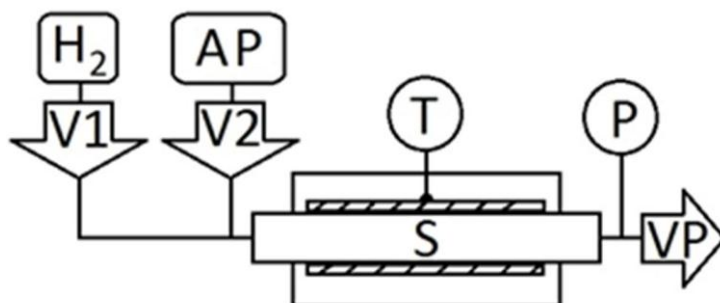
#### **5.4. Izrada cijevnog CVD reaktora**

Prilikom sinteze grafena poželjni su minimalni gradijenti temperature po volumenu supstrata i mali parcijalni tlak prekursora jer se na taj način dobivaju velike kristalne domene što u konačnosti rezultira materijalom s malim brojem defekata. U literaturi se najčešće koristi reaktor s vrućom stijenkom [28] zbog iznimno dobrih karakteristika unatoč njegovoj kompleksnosti i visokoj cijeni. Iako CVD reaktori postoje na tržištu, njihova je cijena vrlo visoka: cijena jednog uređaja malih dimenzija i male mase (predviđen za smještaj na radni stol) iznosi oko 50000 USD [29]. Zbog visoke cijene nabava ovog tipa reaktora je bila teško izvediva. Za eksperimentalni rad u okviru ove dizertacije potrebna je veća količina grafena kako bi se izradili funkcionalni uzorci. Eksperimentalni rad je pokrenut 2011. godine a u to vrijeme samo je kompanija „Graphene Supermarket“ [113] komercijalno nudila uzorke grafena koji su bili suviše male površine (10x10mm) za zahtjevnije eksperimente. Zbog navedenih razloga u okviru ove dizertacije napravljen je reaktor s vrućom stjenkom koji je korišten za istraživanje sinteze malih uzoraka grafena.

##### **5.4.1. Osnovni dizajn**

Prilikom konstrukcije reaktora primjenjeni su svi osnovni principi kemijske depozicije iz parne faze na niskom tlaku. Osnovni uvjet je laka dobavljaljivost i niska cijena svih konstrukcijskih dijelova reaktora. U osnovi, reaktor čine reaktorska cijev od kvarcnog stakla oko koje se nalazi grijač (slika 5.6) i toplinska izolacija. Plinoviti metan ( $\text{CH}_4$ ) je u literaturi najčešće korišten izvor ugljikovih atoma jer je jednostavne građe zbog čega njegova piroliza

kreće tek na visokim temperaturama [171]. Nedostaci su mu visoka cijena te široke granice eksplozivnosti u smjesi sa zrakom. Za sintezu grafena u ovom radu korištene su pare metilnog ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) i izopropilnog ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ) alkohola jer se pokazalo da kvaliteta grafena ne ovisi značajno o vrsti prekursora [172].



Slika 5.6. Blok-dijagram razvijenog CVD reaktora:  $\text{H}_2$  – izvor plinovitog vodika, V1 – ventil za vodik, AP – izvor alkoholnih para, V2 – ventil za alkoholne pare, S - supstrat se nalazi na sredini reaktorske cijevi, T – mjerac temperature s digitalnim kontrolerom, P – mjerac pritiska, VP – vakuumpumpa. Grijач je označen iscrtanom površinom [108].

#### 5.4.2. Reaktorska cijev

Kvarcno staklo koje se dobiva taljenjem kristala kvarca ili praškastog silicij-dioksida predstavlja pogodan materijal za izradu reaktorske cijevi jer je kemijski inertno, ima niski koeficijent toplinskog širenja [173] i omekšava na temperaturama iznad  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ . U procesu taljenja kvarcnog stakla potrebno je postići vrlo visoke temperature što, iako je cijena sirovina niska, znatno podiže cijenu pojedinačnog proizvoda specifične namjene. U proizvodima široke potrošnje situacija je drugačija jer je proizvodna cijena raspoređena na velike serije istovrsnih proizvoda zbog čega kvarcno staklo nalazi primjenu u halogenim lampama i grijačima.

Kao primjer proizvoda niske cijene koji sadrži kvarcnu cijev možemo navesti infracrvene grijalice za kućanstvo (slika 5.7): sastoje se od nekoliko kvarcnih cijevi unutar kojih se nalazi grijač od otporne žice dok je na poleđini grijalice smješten aluminijski reflektor koji usmjerava infracrvene zrake. Niska cijena ovog proizvoda postignuta je i jednostavnom konstrukcijom zbog koje je moguća jednostavna demontaža svih dijelova (slika 5.8). Unutarnji promjer je  $8\text{ mm}$  a debljina stjenke je  $1\text{ mm}$  što ju čini dovoljno robustnom za oprezno mehaničko rukovanje. Cijev se jednostavno odvajaju od ostalih dijelova grijalice.



Slika 5.7. Komercijalna infracrvena grijalica korištena u izradi reaktora .



Slika 5.8. Rastavljena infracrvena grijalica: a) grijalica sa slike 5.7. bez zaštitnog poklopca otkriva njenu jednostavnu modularnu konstrukciju; b) grijač od otporne žice ima oblik dugačke zavojnice koja na oba kraja svršava „Fast-on“ spojnicama s keramičkim držačem; c) cijev od kvarcnog stakla služi kao nosač grijača i kao električna izolacija prema okolini.

### 5.4.3. Grijač reaktorske cijevi

Najjednostavnija varijanta grijača je otporna žica koja je u direktnom kontaktu s reaktorskom cijevi. Prednost ovakvog rješenja je jednostavna i jeftina konstrukcija grijača jer je grijača žica rasprostranjen artikl koji je lako dobavljen po niskoj cijeni. Na mjestima gdje je grijača žica u fizičkom kontaktu s cijevi dolazi do lokalnog topljenja i oštećivanja kvarcnog stakla jer grijača žica može generirati vrlo veliki toplinski gradijent ( $>300\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ ) što je ozbiljni nedostatak. Iako je koeficijent toplinskog širenja kvarca ispod 1 ppm, koeficijent toplinske vodljivosti je vrlo malog iznosa ( $\sim 1\text{ W/mK}$ ) zbog čega se na površini reaktorske cijevi javljaju mehanička oštećenja. Nastale pukotine se ne šire ali uzrokuju smanjenje mehaničke

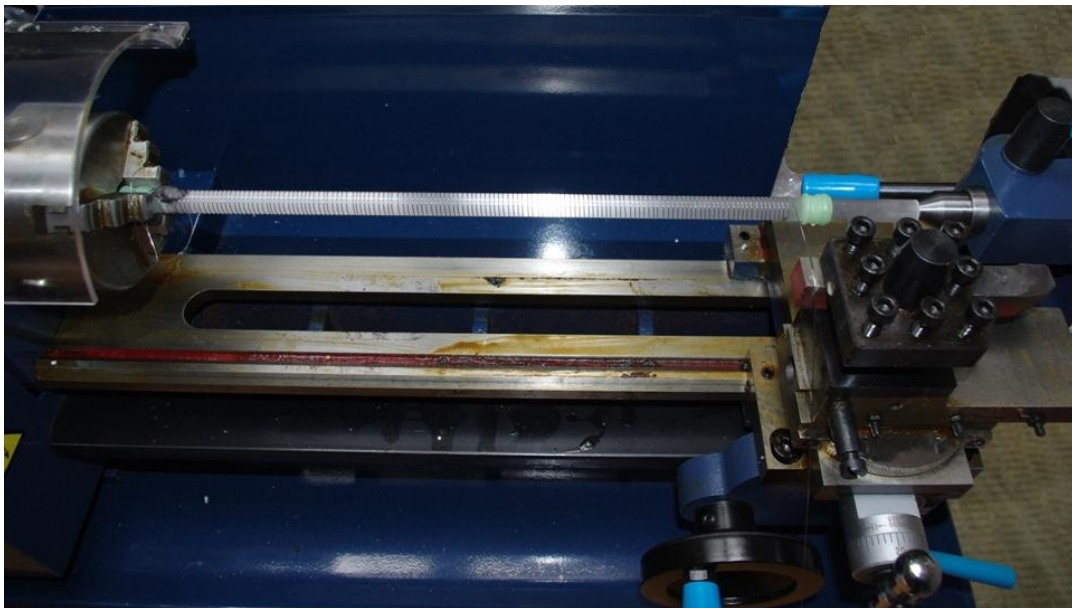
čvrstoće materijala zbog čega je poželjno ograničiti dotok električne snage u grijač. Empirijski je utvrđeno kako je 100 W optimalna električna snaga grijača pri kojoj neće nastupiti zamjetna oštećenja kvarcne cijevi.

Dugovječnost grijača je bitan čimbenik koji osigurava pouzdanost reaktora u radu. Ukoliko je grijač kratkog vijeka postoji velika vjerojatnost oštećenja grijača u toku rada zbog čega je tekuća serija uzoraka uzoraka neuporabljiva. Popravak podrazumijeva gašenje i rastavljanje reaktora što uzrokuje dugotrajne zastoje u radu. Životni vijek grijača određen je brzinom oksidacije legure na visokim temperaturama te njezinom mehaničkom žilavosti nakon većeg broja ciklusa grijanje/hlađenje. Kanthal<sup>®</sup> [174] (trgovačko ime za leguru sastavljenu od željeza, kroma i aluminijsa) je najčešće korišten materijal zbog niske cijene sirovina i visoke otpornosti prema oksidaciji uslijed formiranja zaštitnog površinskog sloja od aluminijs-oksida. Osnovni tehnički podaci ove legure prikazani su u tablici 5.1. Vidljiva je mala promjena električne otpornosti na radnoj temperaturi u odnosu na sobnu. Ovo je vrlo dobro svojstvo jer je u cijelom području navedenih temperatura maksimalna struja kroz grijač jednaka. U istraživanju dugovječnosti grijača pokazalo se kako veća debljina žice ima duži životni vijek od tanje žice (prednost) ali i manji otpor (nedostatak) te je kao optimalna vrijednost upotrebljena žica promjera 0,35 milimetara.

Tablica 5.1. Kanthal<sup>®</sup> A-1 grijača žica – osnovni tehnički podaci. Preuzeto iz [174].

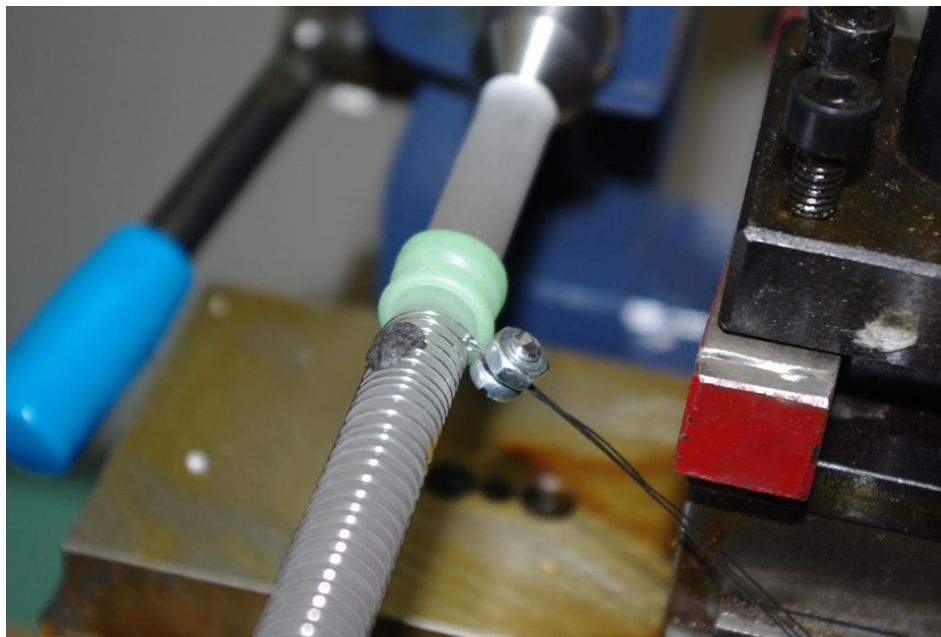
<b>Kemijski sastav</b>	Al = 5,8%; Cr = 20,5 – 23,5 %; C = 0 – 0,08; Si = 0 - 0,7; Mn = 0 - 0,4 %; Fe = ostalo
<b>Maksimalna kontinuirana radna temperatura u zraku</b>	1400 °C
<b>Temperatura topljenja</b>	1500 °C
<b>Električna otpornost (20 °C)</b>	1,45 Ω mm <sup>2</sup> /m
<b>Električna otpornost (1000 °C)</b>	1,51 Ω mm <sup>2</sup> /m
<b>Koeficijent toplinske ekspanzije (20-1000 °C)</b>	15 * 10 <sup>-6</sup> /K
<b>Prekidna čvrstoća (promjer žice 1 mm)</b>	760 MPa
<b>Koeficijent toplinske vodljivosti (1000 °C)</b>	26 W/mK

Grijaća žica je spiralno namatana na reaktorsku cijev uz pomoć tokarskog stroja (slika 5.9). Čeljusti stezne glave tokarilice obloženi su silikonskom gumom kako bi povećali trenje i uniformno raspodijelili silu po površini kvarcne cijevi što sprječava proklizavanje i oštećenje kvarcnog stakla. Vrijednost automatskog uzdužnog posmaka tokarilice podešena je na 2 milimetra po jednom okretu stezne glave što osigurava dovoljno veliku marginu za zaštitu od neželjenih kratkih spojeva među namotima prilikom namatanja grijača i kasnije tijekom njegovog rada (uslijed toplinske ekspanzije). Nakon što je grijač formiran potrebno je fiksirati ga za reaktorsku cijev. Ako se napetost žice popusti prije nego se žica fiksira za cijev dolazi do odmotavanja žice i do gubitka forme kompletnog grijača nakon čega se sva korištena žica mora ukloniti kako bi se ponovo pristupilo namatanju grijača. PMMA (poli-metil metakrilat) otopljen u diklormetanu se pokazao kao ljepilo pogodno za ovu namjenu jer na sobnoj temperaturi otapalo brzo isparava a rezidualni film PMMA ima dobru adheziju na reaktorsku cijev i žicu. Nakon što je grijač formiran prilikom njegovog prvog zagrijavanja PMMA potpuno sublimira pri čemu površina reaktorske cijevi i grijaće žice ostaje čista. Plinoviti produkti koji pri tom nastaju su toksični (formaldehid) te je potrebno osigurati dobro provjetranje oko reaktora prilikom prvog pokretanja. Dobri rezultati su postignuti i s visoko-temperaturnim ljepilom tipa „Ceresit-38“ kompanije Henkel koje je bazirano na silikatima ali njegovo sušenje na sobnoj temperaturi i uz nisku vlagu traje 48 sati.



Slika 5.9. Namatanje grijaće žice na reaktorsku cijev korištenjem automatskog posmaka tokarskog stroja. Žica je vođena kroz utor napravljen na tokarskom nožu koji je montiran u nosač alata. Napetost žice tijekom namatanja osiguran je trenjem između svitka s kojeg se odmata žica i njegovog nosača (nisu prikazani na slici).

Vodovi koji dovode električnu energiju grijaču su izloženi visokoj temperaturi ali i zagrijavanju zbog proticanja struje kroz njih (Jouleov efekt). Toplinska izolacija stvara dodatno opterećenje na dovodne vodove u vidu njihovog pojačanog zagrijavanja jer je smanjena difuzija topline. Kako bi se spriječilo topljenje dovodnih vodiča i smanjilo njihovo opterećenje električna energija se dobavlja grijaču preko tri paralelno spojene žice od Kanthal legure. Omski kontakt s grijačem ostvaren je stezaljkom od čelika (slika 5.10).



Slika 5.10. Spajanje dovodnih vodova s grijačem izvedeno uz pomoć čelične spojnice. S desne strane je vidljiv tokarski nož (crveno-srebrne boje) s uzdužnim utorom koji služi kao vodilica za namatanje žice grijača. Kako bi se ujednačilo opterećenje dovodnih vodova mehanički su upređeni uz pomoć uvijanja.

Mjerenje temperature vrši se K-tipom termopara (kromel-alumel) koji je upotrebljiv do 1100 °C. Vrh temperaturene sonde naslonjen je na površinu reaktorske cijevi na način da nema kontakt s grijačom žicom. U slučaju omskog kontakta sonde s grijačom žicom neće poteći struja između sonde i grijača jer je mjerna elektronika galvanski odvojena od mrežnog napona. Kontrola temperature izvedena je jeftinim digitalnim upravljačkim sklopom spojenim na gradsku mrežu preko autotransformatora. Kontroler upravlja poluvodičkim relejom spojenim između grijača i autotransformatora. Autotransformator je korišten radi kontroliranja napona na grijaču čime se ograničava maksimalni temperaturni gradijenat prilikom pokretanja šarže. Optimalni napon na izlazu iz autotransformatora utvrđen je mjerenjem a nalazi se u rasponu 120-140 V<sub>ac</sub>.

#### 5.4.4. Toplinska izolacija reaktora

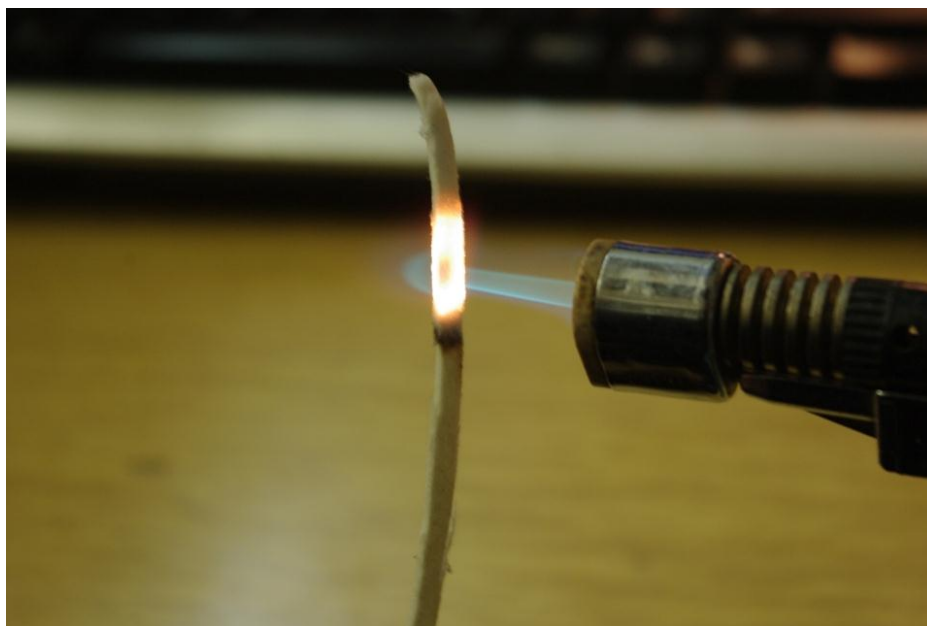
Korištenje toplinske izolacije smanjuje gubitak korisne topline stvorene u grijaču i uzrokuje izjednačavanje temperature reaktorske cijevi. Rezultat su manji gradijenti topline u reakcijskoj zoni i manja potrošnja električne energije u kontinuiranom radu. Izbor materijala koji su funkcionalni kao toplinska izolacija na visokim temperaturama je ograničen na mikroporozne keramičke izolacije [175] koje imaju visoku cijenu i teško su dobavljivi u malim količinama.

Rockwool<sup>®</sup> zaštićeno trgovačko ime za mineralnu vunu načinjenu od bazaltnih vlakana (staklasta silikatna vlakna slučajne orijentacije s udjelom alkalnih oksida većim od 18% [178]) koja se koristi kao građevinska toplinska izolacija. Mineralne vune općenito imaju dobru otpornost prema požaru [176]. Tehnički podaci proizvođača specificiraju maksimalnu temperaturu u trajnom radu 750 °C [177] ali ne specificiraju točku topljenja materijala već navode točku topljenja iznad 1000 °C [178]. Prednost ovog materijala je niska cijena a nedostatak mu je niska radna temperatura. Sukladno navedenim tehničkim podacima Rockwool<sup>®</sup> mineralna vuna nije pogodna za upotrebu kao toplinska izolacija u CVD reaktorima.

Keramički papir je materijal korišten za toplinsku izolaciju na vrlo visokim temperaturama. Dostupan je u formi ploča ili tkanina različitih debljina a sastoji se od alumina-silikatnih vlakana ( $Al_2O_3-SiO_2$ ) povezanih malom količinom organskog veziva. Prije prvog zagrijavanja keramički papir ima konzistenciju fleksibilnog materijala koji podsjeća na grubo platno zbog čega se može dobro prilagoditi objektu kojeg treba toplinski izolirati. Nakon prvog zagrijavanja materijal se više ne može obrađivati jer postaje vrlo krt i pri pokušaju mehaničkog savijanja puca i mrvlji se. Razlog je u organskom vezivu koje pri prvom zagrijavanju ispari i formira vrlo porozan sloj keramičkih vlakana. Specificirana maksimalna radna temperatura ovog materijala je 1260 °C a točka topljenja iznosi 1760 °C [179]. Prednost ovog materijala je visoka radna temperatura a nedostatak mu je visoka cijena.

Testiranje keramičkog papira izvedeno je otvorenim plamenom (slika 5.11). Utvrđeno je kako ovaj materijal može izdržati temperature iznad 1100 °C.





Slika 5.11. Testiranje stabilnosti keramičkog papira otvorenim plamenom. Materijal je prošao sve testove te se pokazao zadovoljavajućim za upotrebu na vrlo visokim temperaturama.



Slika 5.12. Hibridna izvedba toplinske izolacije s unutarnjim slojem od keramičkog papira i vanjskim slojem od mineralne vune.

Temperatura je najviša na grijaču tj, na unutarnjem dijelu toplinske izolacije dok su vanjski rubovi toplinske izolacije neznatno viši od sobne temperature. Iz tog razloga je ovom radu korišten hibridni pristup: keramički papir debljine 3 milimetra namotan je oko grijača te

čini visokotemperaturnu izolaciju debljine 12 milimetara nakon čega slijede dva sloja mineralne vune debljine 30 milimetara koja čini niskotemperaturnu izolaciju (slika 5.12). U mineralnoj vuni su napravljeni žlijebovi čija veličina odgovara dimenzijama reaktorske cijevi s keramičkim papirom čime su eliminirani zračni džepovi. Opisanom konstrukcijom postiže se najveći pad temperature na keramičkom papiru, dok je mineralna vuna izložena nižem rasponu temperatura.

Uslijed mehaničkog utjecaja okoline vanjski rubovi toplinske izolacije podložni su mrvljenju zbog oštećivanja nježnih bazaltnih vlakana koji se zatim rasipaju po radnom prostoru. Ojačavanje vanjske strane toplinske izolacije izvedeno je oblaganjem s aluminijskom folijom što se pokazalo kao funkcionalno rješenje jer smanjuje oštećenja izolacije, reducira kontaminaciju radnog prostora i olakšava transport reaktora.

#### **5.4.5. Prirubnice na reaktorskoj cijevi**

Prirubnice omogućuju spajanje crijeva koje dovodi prekursor u plinovitoj fazi na ulaz reaktorske cijevi i spajanje crijeva koje odvodi nastale plinovite produkte s izlaza reaktorske cijevi.

Prva verzija prirubnice izvedena je proširenim polietilenskim crijevom koje je nalijegalo direktno na vanjski rub reaktorske cijevi (slika 5.12). Mehaničko učvršćenje je izvedeno je sa tri poliamidne vezice koje su istovremeno osiguravale brtvljenje. Zbog radijacije topline iz središta reaktora prirubnica se zagrijava preko točke topljenja polietilena te dolazi do proboja crijeva čak i uz vanjsko prisilno hlađenje izvedeno ventilatorom. Iz tog razloga ovaj pristup je napušten i razvijena je druga verzija prirubnice.

Druga verzija prirubnice izvedena je aluminijskom cijevi istog promjera kao i reaktorska cijev. Prirubnica dodiruje reaktorsku cijev dok su s vanjske strane presvučeni samoljepivom aluminijskom trakom ojačanom s elastičnim polimerom i poliamidnim vezicama (slika 5.13). Aluminiij je metal niske cijene, jako dobre kemijske i mehaničke stabilnosti te izvrsne toplinske vodljivosti. Debele stjenke cijevi odvođe toplinu s mjesta spojišta čime osiguravaju mehaničku stabilnost i čvrstoću plastičnih vezica. Nedostatak ovog rješenja je nedovoljna razina brtvljenja koja onemogućava postizanje dovoljne razine vakuuma unutar reaktorske cijevi stoga je ova verzija prirubnice napuštena.



Slika 5.13. Prva verzija priрубnice izvedena proširenim polietilenskim crijevom spojenim direktno na reaktorsku cijev. Prednost je jednostavna konstrukcija a krucijalni nedostak je topljenje crijeva na spojištu uslijed prekomjerne radijacije topline iz reakcijske zone. Umetnuta slika: proboj crijeva (unutar crvenog kruga naznačen crnom strelicom) i otpuštanje poliamidnih vezica uslijed visoke temperature.

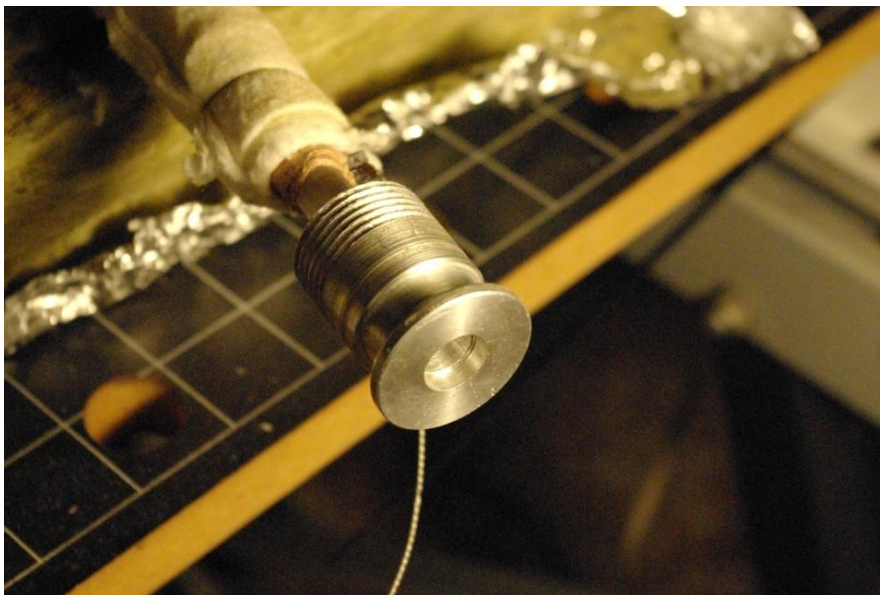


Slika 5.14. Druga verzija priрубnice izvedena aluminijskom cijevi istog promjera kao i reaktorska cijev.

Treća verzija prirubnice umjesto poliamidnih vezica koristi čeličnu objumnicu čime se postiže jači mehanički spoj između aluminijske i reaktorske cijevi. Prednost ovakog rješenja je jednostavna izvedba spoja čime je omogućeno brzo umetanje i vađenje uzorka iz reaktora uz zadovoljavajuću razinu brtvljenja. Nedostatak je vrlo mala margina sile zatezanja prirubnice. Ukoliko se ova sila prekorači dolazi do pucanja reaktorske cijevi (slika 5.15).



Slika 5.15. Puknuće reaktorske cijevi uslijed pretjeranog zatezanja stezaljke na trećoj verziji prirubnice.



Slika 5.16. Četvrta varijanta prirubnice napravljena od tokarenog aluminija pokazala se vrlo kvalitetnom te je osigurala visoku razinu brtvljenja.

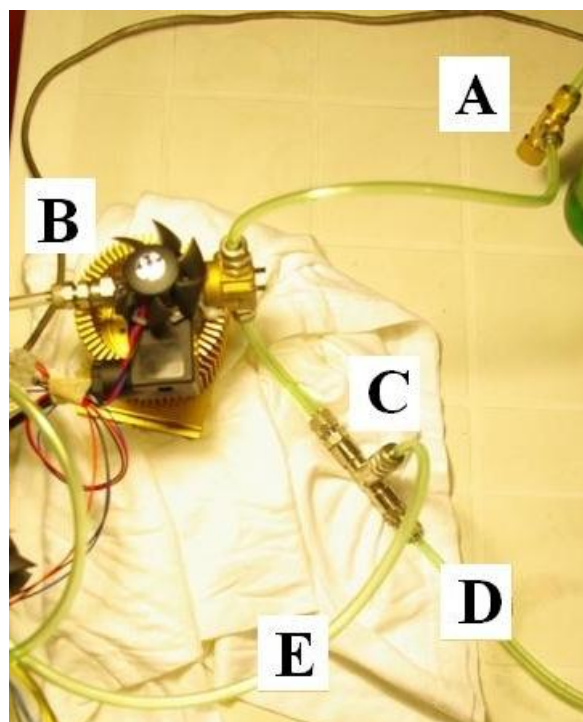
Četvrta verzija prirubnice izrađena je od tokarenog aluminija s vanjskim dimenzijama standardne vakuumske spojnice tipa KF-10. Dimenzije unutarnjeg provrta odgovaraju vanjskom promjeru reaktorske cijevi a brtvljenje je osigurano visokotemperaturnim ljepilom. Ovakvo rješenje se pokazalo vrlo kvalitetnim i dugotrajnim u svakodnevnom radu. Otvaranje i zatvaranje reaktora može se izvršiti u manje od jedne minute uz iznimno dobro brtvljenje (15 paskala apsolutnog tlaka unutar reaktorske cijevi nakon 5 minuta vakuumiranja).

#### **5.4.6. Ventili i cijevi za doziranje plinova**

Prilikom rada reaktora potrebno je potpuno omogućiti ili onemogućiti protok plinova kroz reaktorsku cijev, a često je potrebno i fino podešavanje protoka plina u toku rada. Digitalni upravljački sklopovi masenog protoka su sofisticirani digitalizirani ventili koji unutar sebe imaju mjerač protoka plina, igleni ventil za kontrolu doziranja i elektronički sklop koji uspoređivanjem vrijednosti mjerača protoka i zadanih (postavljenih) vrijednosti utječe na proporcionalni igleni ventil čime kontinuirano podešava protok i drži ga na konstantnoj razini. Zbog visoke tehnologije ugrađene u ventile takvi proizvodi su vrlo skupi s okvirnom jediničnom cijenom oko 3000 €.

Elektropneumatski ventili za doziranje plinova u akvarijskoj tehnici posjeduju sva dobra svojstva ventila koji u otvorenom (energiziranom) stanju propušta fluid uz zanemarivu razliku tlaka dok u zatvorenom stanju osigurava iznimno dobro brtvljenje. Ventil se jednostavno uključuje dovođenjem radnog napona na svitak magnetskog aktuatora a isključuje se uklanjanjem radnog napona putem sklopke. Problemi pojave protunapona nastalog samoindukcijom svitka pri gašenju ventila su interno riješeni u samom sklopovlju. Brtvljenje je osigurano metalnom kotvom koja naliježe na gumu otpornu na pare alkohola zbog čega se mogu koristiti s prekursorima za grafen.

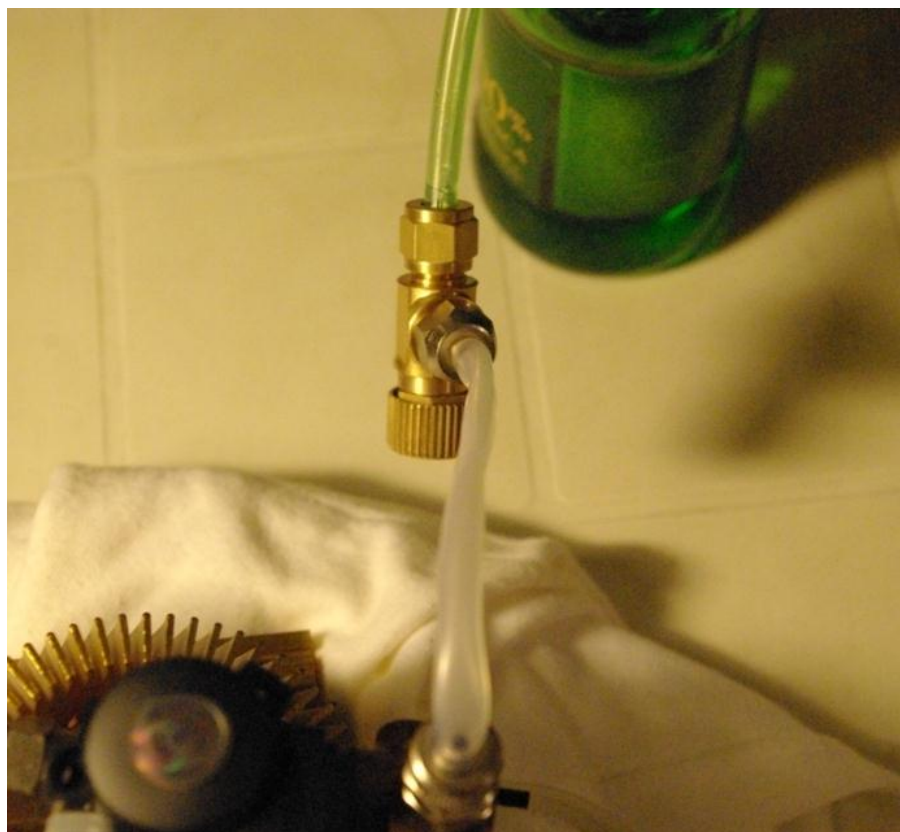
Fino doziranje plina moguće je postići iglenim ventilom koji se upotrebljava u akvarijskoj tehnici za kontrolu protoka plinova. U trajnom radu ovi ventili su se pokazali izuzetno pouzdanima jer se protok može podešavati u vrlo širokim granicama 0-6000 SCCM (SCCM = standardni kubični centimetar u minuti, kubični centimetar fluida je mjeren pri standardnom tlaku od 101325 paskala i temperaturi od 273,15 kelvina [180]). Maksimalni protok plina koji se koristi prilikom sinteze grafena je 100 SCCM zbog čega su igleni ventili za akvarijsku tehniku potpuno prikladni za ovu namjenu.



Slika 5.17. Detalj spojnog sistema: a) igleni ventil za doziranje prekursora; b) elektroventil za sprječavanje protoka prekursora tijekom prve faze otpuštanja supstrata. Struja koja protiče kroz svitak aktuatora razvija veliku količinu topline koju je potrebno kontrolirano odvoditi ventilatorom usmjerenim na tijelo svitka. Tijelo elektroventila mora biti zagrijano na temperaturu veću od okoline čime se sprječava kondenzacija para alkohola unutar ventila; c) T-spojnika; d) dotok vodika; e) odvod plinova na ulaz reaktorske cijevi. Brze kompresione spojnice korištene su na svim spojnim mjestima.

Na tržištu postoji više verzija spojnica za crijeva. Utisne spojnice (eng. „Push-in“) koriste mehaničku čvrstoću poliuretanskih crijeva. Nakon što se crijevo utisne u spojnicu neoprenska guma osigurava brtvljenje dok lepezasta spojka unutar spojnice onemogućuje samostalno oslobađanje crijeva čak i uz pritisak od jednog megapaskala. Ukoliko je potrebno ukloniti crijevo iz spojnice potrebno je pritisnuti polugu koja oslobađa plastičnu spojku pri čemu se crijevo lako uklanja iz spojnice. Ovakve spojnice koje su predviđene za tvrda poliuretanska crijeva nisu prikladne za mekane cijevi od polietilena koji na sobnoj temperaturi uslijed niske mehaničke čvrstoće može lako ispasti iz spojnice. Brzo-otpuštajuće pneumatske spojnice su vrlo kvalitetne ali, uz visoku cijenu, također imaju problem na spojištu s polietilenskim crijevom. Brze kompresione spojnice pokazale su se iznimno kvalitetne i pouzdane jer su lako dobavljive, omogućuju vrlo dobro brtvljenje te imaju nisku cijenu zbog čega se koriste na svim dijelovima reaktora za dovod/odvod plinova (slika 5.17).

Izbor crijeva je ograničen na materijale koji su kemijski stabilni s korištenim fluidima uz malu permeabilnost za plinovit vodik i pare alkohola. Od širokog izbora materijala izabrano je polietilensko crijevo vanjskog promjera 6 milimetara a unutarnjeg promjera 4 milimetra koje se koristi u akvarijskoj tehnici. Razlozi koji su prevagnuli u njegovom izboru su vrlo dobra mehanička fleksibilnost, izvrsna kemijska otpornost prema većini kemikalija, niska cijena i laka dobavlјivost. Na radnim temperaturama nižim od 20 °C polietilen ima dovoljno visoku mehaničku čvrstoću što spriječava njegove deformacije uslijed izloženosti vakuumu. Na višim temperaturama mogućnost deformacije se povećava dok je na temperaturama iznad 35 °C učestalost deformacije za neke vrste crijeva vrlo velika (slika 5.18). Ovaj nedostatak ograničava upotrebu nekih vrsta crijeva od polietilena tijekom vrućih ljetnih dana.



Slika 5.18. Deformiranje bezbojnog polietilenskog crijeva izloženog vakuumu uslijed povišene temperature okoline (sredina dolje). Polietilensko crijevo zelene boje od drugog proizvođača (sredina gore) i u istim uvjetima nema deformacija. Igljeni ventil je otvoren.

#### 5.4.7. Generator alkoholnih para kao izvor atoma ugljika

Pri 37,8 °C (okvirno najviša temperatura tijekom vrućeg ljetnog dana u Hrvatskoj) izopropilni alkohol je tekućina s tlakom para 1650 paskala dok je metilni alkohol tekućina s tlakom para 4270 paskala [181]. U procesu sinteze ne može se koristiti tekući prekursor već ga toga treba upariti nakon čega se u reaktor upuštaju pare prekursora.

Izvor para prekursora je staklena posuda malog volumena koja sadrži tekući alkohol do pola visine posude (slika 5.19). Prije zatvaranja posude metalnim poklopcem na rub staklene posude potrebno je nanjeti tanki sloj silikonske masti koja osigurava dobro brtvljenje. Na vanjskoj površini metalnog poklopca montirana je spojnica za polietilensko crijevo koja je zabrtvljena toplom plastikom. Nakon punjenja i zatvaranja posude potrebno je ukloniti rezidualni zrak unutar posude jer sadrži dušik i kisik koji mogu utjecati na tijek sinteze grafena. U praksi se pokazalo dostatno višestruko sekvencijalno vakuumiranje posude i njezino nadopunjavanje plinovitim vodikom koje se može jednostavno izvesti upotrebom elektromagnetskih ventila.



Slika 5.19. Staklena posuda volumena 30 mililitara kao izvor para alkohola.

#### 5.4.8. Instalacija za razvod plina vodika

Vodik je plin bez mirisa i okusa koji se čuva i prenosi u čeličnim cilindrima pod velikim pritiskom (150-200 bara). Njegove smjese sa zrakom eksplozivne su u širokom

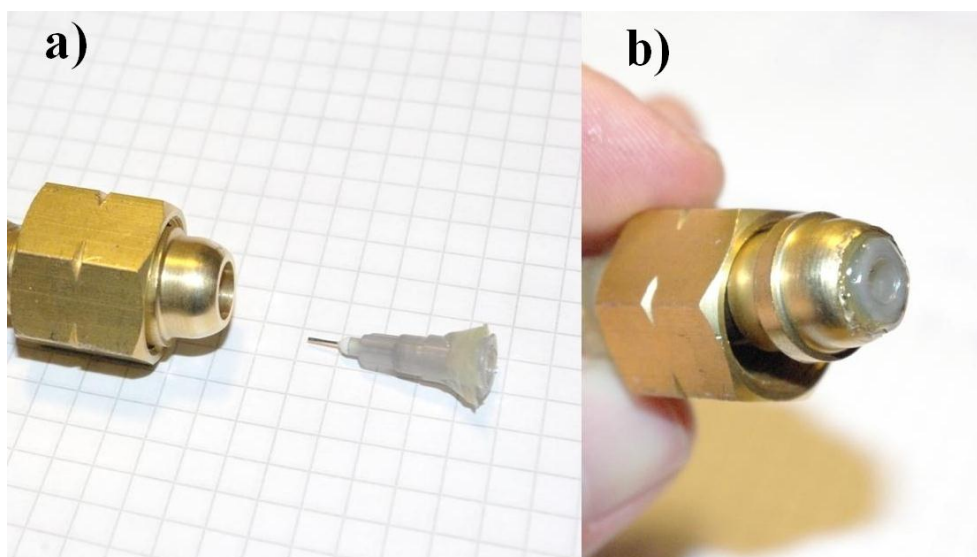


rasponu volumnih postotaka što ga čini vrlo opasnim za rukovanje. Instalacije za razvod vodika moraju biti osigurane od nekontroliranog istjecanja. Ovo se postiže pažljivom kontrolom brtvljenja svih spojnih mjesta. Cijev s vodikom pod pritiskom ne smije se nalaziti na podu prostorije ili blizu bilo kakvih oštih rubova jer postoji opasnost od slučajnog nagnječenja/oštećenja. Reducirajući ventil smanjuje visoki tlak plina iz komprimiranog cilindra na nisku razinu od 1 bar koja se koristi u razvodnom sistemu vodika. Prilikom montiranja reducirajućeg ventila potrebno je prekontrolirati brtvu i ukoliko ne zadovoljava vizualni pregled treba je nadomjestiti novom (slika 5.20). Prije otvaranja visokotlačnog ventila na čeličnom spremniku potrebno je uključiti provjetranje prostorije koje je pogonjeno kaveznim motorom (ne iskri jer ne sadrži klizne četkice). Ukoliko iz sistema nehотиčno isteknu male količine vodika struja zraka će ih brzo razrijediti do nezapaljive koncentracije. Dio vodika koji pobjegne iz zatvorenog sistema koncentrirat će se na plafonu prostorije jer je vodik manje gustoće od zraka. Najjače koncentracije plina nalaze se u kutevima plafona gdje je smanjen intenzitet strujanja zraka zbog čega su to idealna mjesta za smještaj senzora vodika koji pali zvučni ili vizualni alarm. Najrasprostranjeniji senzor vodika trgovačke oznake MQ-2 ima nisku cijenu (<2 USD) i funkcionira na principu promjene otpora tankog filma oksida kositra ( $\text{SnO}_2$ ) koji je osjetljiv na vodik i propan kad se zagrije [182] što ga čini pogodnim za nadzor instalacija vodika.

Nehотиčni proboj instalacije vodika uzrokuje opasno istjecanje velike količine vodika u vrlo kratkom vremenu jer se nalaze pod umjerenim nadtlakom. U tom slučaju prisilna ventilacija najčešće nije dovoljnog kapaciteta za efikasno uklanjanje opasnosti. Vodik se u sintezi grafena koristi u maloj količini za otpuštanje bakrene folije s tipičnim protokom od 20-60 SCCM. Kako bi se smanjila opasnost pri radu u okviru izrade instalacija vodika na reducirajućem ventila ugrađena je kapilara od skraćene medicinske igle koja je pozicionirana unutar mesinganog nastavka za spajanje crijeva (slika 5.21) na reducirajući ventil.



Slika 5.20. Instalacija vodika započinje pažljivim montiranjem reducirajućeg ventila s novom brtvom na čelični cilindar s komprimiranim plinom. Na slici desno vidljiva je rezervna brtva koja je uz pomoć metalne alke ovješena na reducirajući ventil.



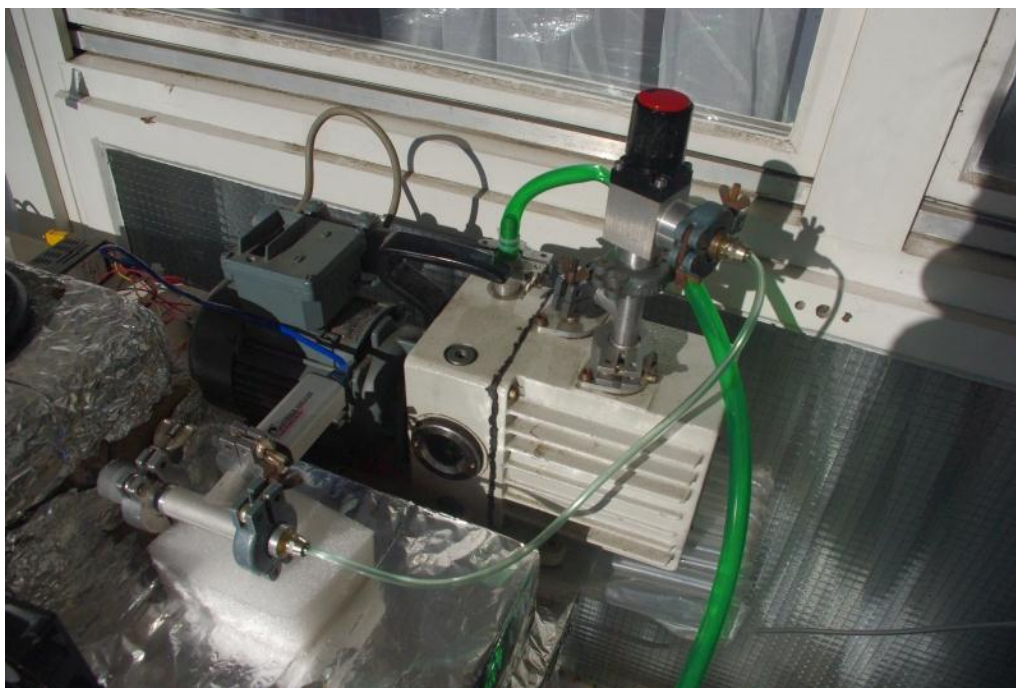
Slika 5.21. Smještanje kapilare u adapter za crijevo. Ovo rješenje u normalnim radnim uvjetima osigurava dovoljan pritisak (1 bar) u razvodnom sistemu vodika dok istovremeno ograničava maksimalni protok plina na 500 SCCM ili manje. Vršni protok može se dodatno smanjiti sužavanjem promjera igle uz pomoć kliješta ili povećati skraćivanjem kapilare. a) Kapilara je izrađena od medicinske igle vanjskog promjera 0,35 mm koja je skraćena. b) Pozicioniranje kapilare unutar adaptera za crijevo napravljenog od mesinga. Rub kapilare zabrtvljen je toplom plastikom.

#### 5.4.9. Vakuumski sistem

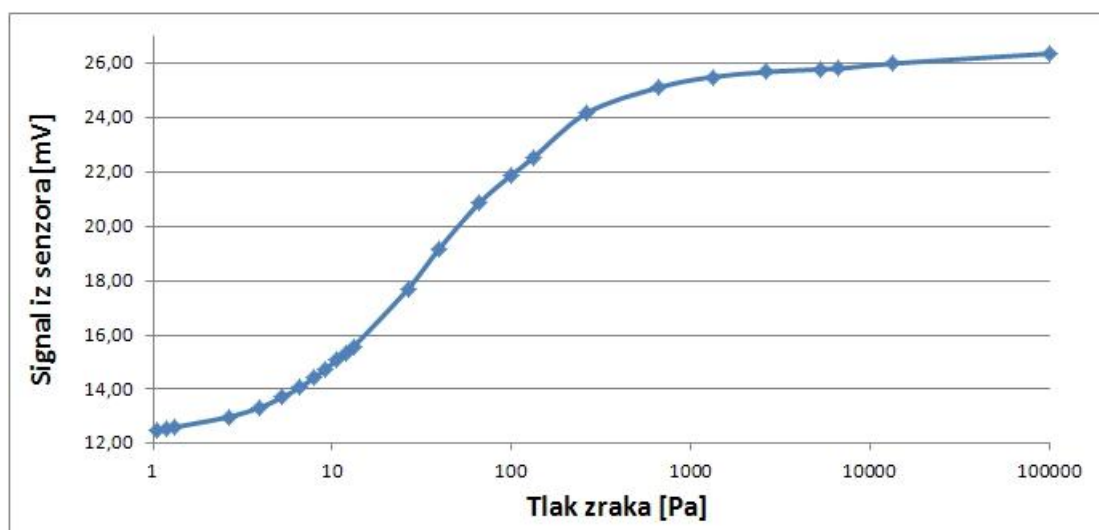
Smanjivanje radnog pritiska u reaktorskoj cijevi postiže se dvostepenom uljnom pumpom s rotacionim lamelama koje su standardna oprema svakog bolje opremljenog laboratorija za CVD sinteze. Proizvođač pumpe je kompanija Leybold a model je Trivac D4A s kapacitetom pumpanja 4 m<sup>3</sup>/h. Minimalni apsolutni tlak koji se može postići u reaktorskoj cijevi je 0,2 paskala.

Mjerenje pritiska uz pomoć Pirani senzora pokazalo se pouzdano u području 0,2-4000 paskala. Pirani senzor sastoji se od tanke metalne niti koja se grije protokom struje konstantnog iznosa. Promjenom tlaka plina oko metalne niti mijenja se i toplinska vodljivost plina što utječe na temperaturu zagrijane niti koja se može jednostavno izmjeriti. Pri vrlo niskom tlaku plina konvektivna i difuziona komponenta toplinske vodljivosti kroz plin imat će izrazito nisku vrijednost dok će na atmosferskom tlaku biti značajno veće. Ovu razliku moguće je izmjeriti navedenim senzorom (slika 5.23). Pojačani signal se uzorkuje analogno-digitalnim pretvaračem nakon čega se prikazuje na digitalnom displeju mjernog instrumenta. Vidljivo je kako je najveća osjetljivost ove vrste senzora u području 20-200 paskala dok je van ovog područja osjetljivost smanjena. U praksi je čest slučaj da je senzor kalibriran s jednom vrstom plina (npr. zrakom) a u laboratoriju se mjeri pritisak druge vrste plina (npr. vodika). Tada je potrebno dobivene vrijednosti množiti s korekcijskim koeficijentima za plin koji se trenutno mjeri. Tipične vrijednosti korekcijskih koeficijenata za različite plinove nalaze se u tablici 5.1.

Samogradnja Pirani senzora se pokazala izvediva ali izlazni signal ima nelinearnu ovisnost o tlaku (slika 5.23) zbog čega je točnu vrijednost kalibriranog pritiska teško pratiti u toku rada jer je radni pritisak promijenljiv. Zbog navedenog nedostatka izrađeni senzor se nije koristio u sintezi grafena već je korišten tvornički senzor kompanije Leybold koji ima linearni odziv, model senzora je TTR90. Tvornički senzor spojen je na digitalni pokazivač iste kompanije, model „Display One“, koji automatski obavlja analogno-digitalnu konverziju i prikaz na ekranu sa svijetlećim diodama.



Slika 5.22. Vakuumska pumpa s ventilima, adapterima i cijevima.



Slika 5.23. Odziv Pirani senzora na promjenu tlaka plina dobiven mjerenjima u ovom radu. Senzor je napravljen u okviru disertacije. Korišteni plin za kalibraciju je zrak. Za mjerenje tlaka drugih vrsta plinova potrebno je dobivene mjerne vrijednosti množiti s korekcijskim koeficijentom za plin koji se mjeri.

Tablica 5.1. Korekcijski koeficijenti za različite plinove. Referentni plin je dušik (N<sub>2</sub>). Preuzeto iz [183].

Vrsta plina	Korekcijski koeficijent
Vodik (H <sub>2</sub> )	0,5
Helij (He)	0,8
Zrak, kisik (O <sub>2</sub> ), dušik (N <sub>2</sub> )	1,0
Ugljični dioksid (CO <sub>2</sub> )	0,9
Vodena para (H <sub>2</sub> O)	0,5
Argon (Ar)	1,7

#### 5.4.10. Mjerenje protoka plina kroz reaktor

Protok plina kroz reakcijsku cijev doprinosi unosu nove količine prekursora u kemijske reakcije ali i pospješuje odnošenje plinovitih produkata izvan reakcijske zone. Eksperimentalno je utvrđeno kako veličina masenog protoka prekursora ima manji uticaj na kvalitetnu grafena nego radni tlak ili temperatura. Iako nije nužno, indikativno mjerenje protoka svakako pospješuje pouzdanost postupka sinteze jer daje okvirni podatak o intenzitetu proticanja plinova kroz reakcijsku cijev.

Mjerač protoka naravljen u okviru ovog rada sastoji se od staklene posude ispunjene vodom i metalnog poklopca s ulaznim i izlaznim crijevom (slika 5.24). Ulazno crijevo produženo je do dna posude. Prilikom protoka plina kroz ovakav priručni uređaj javljaju se mjehuri plina koje je lako vizualno uočiti. Volumen mjehura ovisi o unutarnjem promjeru ulaznog crijeva: manji promjer crijeva smanjuje volumen mjehurića. U toku rada može se pretpostaviti uniformni volumen mjehura zbog čega je frekvencija njihovog pojavljivanja proporcionalna protoku mase plina. Uređaj je moguće kalibrirati na način da se izlazno crijevo umetne u posudu kalibriranog volumena ispunjenu vodom. Plin koji utječe u kalibracijsku posudu istiskuje poznati volumen vode iz čega se može izračunati volumen pojedinog mjehura. Mjerenjem frekvencije pojavljivanja mjehura moguće je direktno izračunati protok mase.



Slika 5.24. Staklenka vode kao mjerac protoka. Mjerenje se osniva na mjerenju frekvencije pojavljivanja mjehura plina koje je direktno proporcionalno masenom protoku plina.

## **5.5. Sinteza grafena i fizikalna karakterizacija napravljenih uzoraka**

### **5.5.1. Izrada metalnih supstrata**

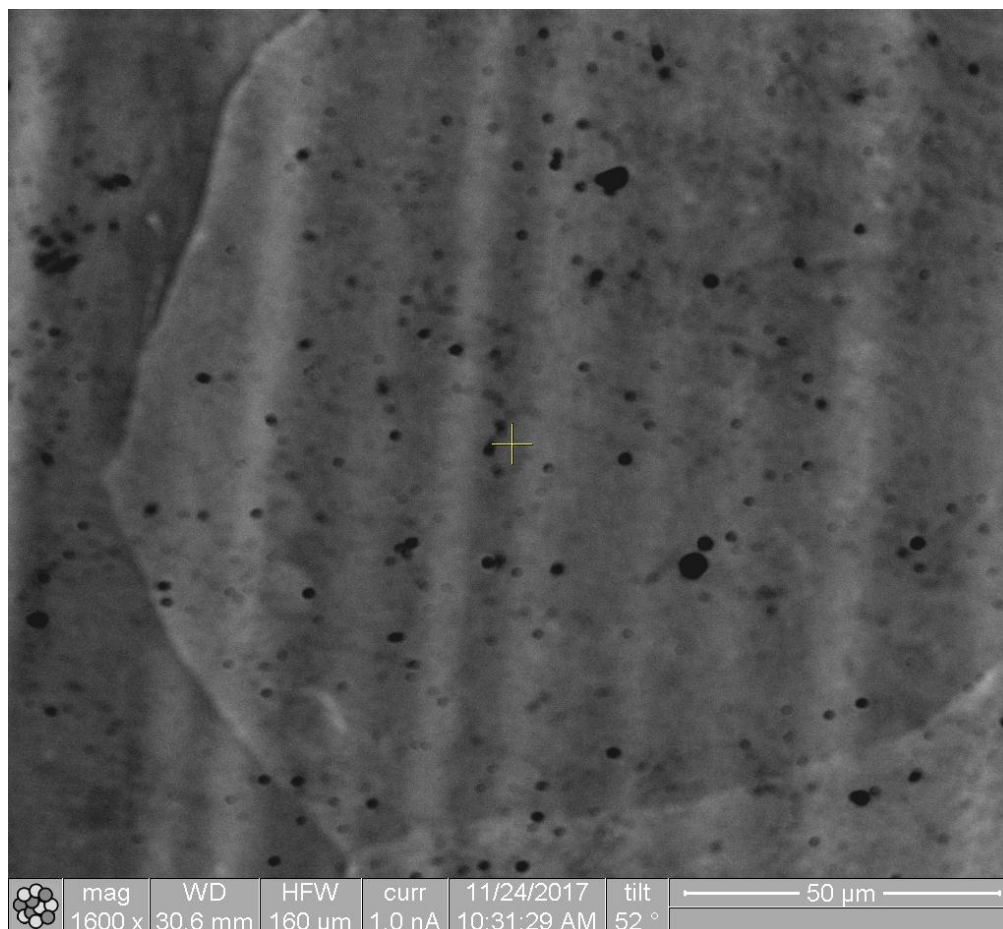
Sinteza grafena započinje izradom metalnog supstrata. Metalne folije od bakra ili nikla koje se koriste u postupku sinteze imaju malu debljinu koja se najčešće nalazi u rasponu 0,02-0,2 milimetra. Moguće je koristiti i supstrate veće debljine ali veći volumen metala znači i duže trajanje procesa kemijskog jetkanja i veći utrošak kemikalija u naknadnim procesima skidanja grafena s metalnog supstrata zbog čega se veća debljina metalne folije uglavnom ne koristi.

Tanke metalne folije prodaju se u različitim formatima od kojih je najdostupnija dimenzija 0,1x100x1000 milimetara. Veliki format folije reže se na manje komade potrebnih dimenzija upotrebom škara za kućanstvo koje su se pokazale sasvim dostatne za ovako malu debljinu metala.

### **5.5.2. Čišćenje supstrata**

Metalne folije izrađuju se toplim i hladnim valjanjem metala. U procesu valjanja često se za podmazivanje valjaka koriste ulja i masti na bazi ugljikovodika. Nakon što je folija izvaljana na njoj se mogu naći ostatci masnoća koji štite metalnu foliju od korozije prilikom skladištenja i transporta. Prilikom procesa sinteze na visokim temperaturama dolazi do

karboniziranja organskih nečistoća što na površini supstrata ostavlja mnoštvo čestica amorfno ugljika koje postaju novi centri kristalizacije. Posljedica je grafen loše kvalitete (slika 5.25).



Slika 5.25. Čestice amorfno ugljika nastale karbonizacijom površinskih organskih nečistoća u tijeku sinteze napravljene u okviru ovog rada. Uzrok je neadekvatno čišćenje površine bakrenog supstrata prije njegovog umetanja u reaktor. Slika je snimljena ionskim mikroskopom FEI Quanta 200D koji koristi fokusirani snop iona galija ( $\text{Ga}^+$ ) projiciran na površinu uzorka. Prilikom rasterskog skeniranja snopom iona [115] mjeri se količina nastalih sekundarnih elektrona koja se pretvara u signal svjetline slike.

Proces čišćenja napravljen je u nekoliko koraka. Prvi korak je višestruko ispiranje organskim otapalima od kojih se najboljim pokazao aceton ( $\text{CH}_3\text{COCH}$ ). U tijeku ispiranja potrebno je mehanički strugati obje površine folije kako bi se uklonile i anorganske čestice ukoliko su prisutne. Za ovu namjenu najbolje se pokazao čvrst celulozni papir. Slijedeći korak je ispiranje u deioniziranoj vodi ( $\text{H}_2\text{O}$ ) nakon čega se uzorak stavlja u ultrazvučnu kadu ispunjenu izopropanolom te se tretira ultrazvukom na sobnoj temperaturi u trajanju 5 minuta. Slijedeći korak je višestruko ispiranje uzorka deioniziranom vodom i sušenje.

### 5.5.3. Umetanje supstrata u reaktor i njegovo vađenje nakon sinteze

Prije stavljanja supstrata u reaktor potrebno je pokrenuti vakuumiranje reaktora i provjeriti da je sistem dobro zabrtvljen. Vakuumiranje može potrajati i više od 24 sata prije nego pritisak padne ispod apsolutnog tlaka od jednog paskala koji je bazni pritisak sistema napravljenog u ovom radu. Razlog za dugo vrijeme vakuumiranja je desorpcija vodene pare iz svih dijelova sistema a poglavito iz plastičnih cijevi.

Maksimalna dužina načinjenih uzorka grafena ograničena je dužinom zone uniformne temperature u reakcijskoj zoni koja u razvijenom reaktoru iznosi 100 milimetara. Maksimalna širina uzorka ograničena je promjerom reaktorske cijevi koja iznosi 8 milimetara. Za eksperimentalni rad u pravokutnom valovodu WR-90 minimalne dimenzije uzorka su ograničene unutarnjim dimenzijama valovoda koje iznose 10,16 x 22,86 milimetara. Kako bi povećali širinu izrađenih uzoraka grafena, bakrena folija je prije sinteze savinuta i umetnuta u reaktorsku cijev uzduž njezinog unutarnjeg opsega (slika 5.26).



Slika 5.26. Širina uzorka grafena može biti veća od unutarnjeg promjera reaktorske cijevi ukoliko bakrenu foliju savijemo prije umetanja u reaktorsku cijev. Ovim postupkom izrađeni su uzorci maksimalnih dimenzija 100 x 20 milimetara iako je unutarnji promjer cijevi bio 8 milimetara. Ograničenje metode je unutarnji opseg reaktorske cijevi od 25 milimetara. Površina bakrene folije ne smije dodirivati drugu površinu bakrene folije jer na mjestima dodirivanja dolazi do sinteriranja materijala.

Čisti supstrat se uz pomoć metalne pincete stavlja na ulaz reaktorske cijevi nakon čega se, uz pomoć polietilenskog crijeva kalibrirane duljine, pozicionira na pola dužine reaktorske

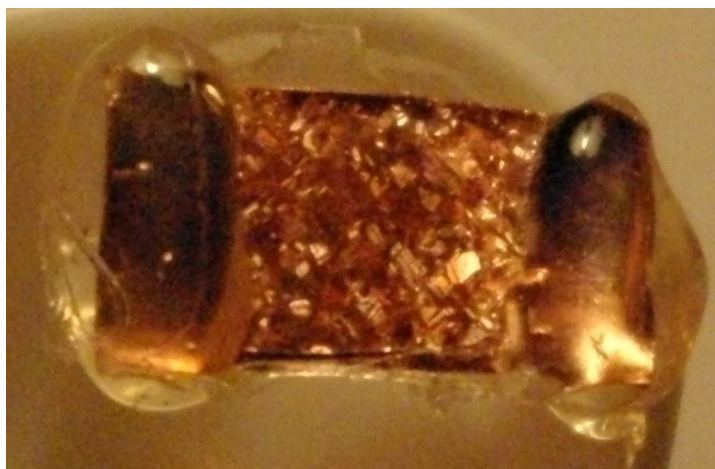


cijevi tj. u njezin geometrijski centar. Nakon zatvaranja reaktora ponovo se vrši vakuumiranje sustava kako bi se uklonio rezidualni zrak u sistemu koji može remetiti tijekom sinteze. Bazni tlak se postiže vrlo brzo, tipično nakon 5-10 minuta, jer je u prijašnjem dugotrajnom procesu vakuumiranja uklonjen veći dio vodene pare iz svih dijelova sistema.

Nakon procesa sinteze reaktorska cijev se otvara na oba kraja. Na ulazu reaktorske cijevi pozicionira se čista polietilenska čaša koja služi kao prihvat uzorka. Na izlazu reaktorske cijevi uvlači se čisto polietilensko crijevo kalibrirane duljine. Uvlačenje crijeva pomiče supstrat s grafenom prema ulazu reaktora sve dok ne iziđe iz reaktorske cijevi i upadne u čistu polietilensku čašu nakon čega se može proslijediti u daljnju obradu.

#### 5.5.4. Otpuštanje bakrenog supstrata

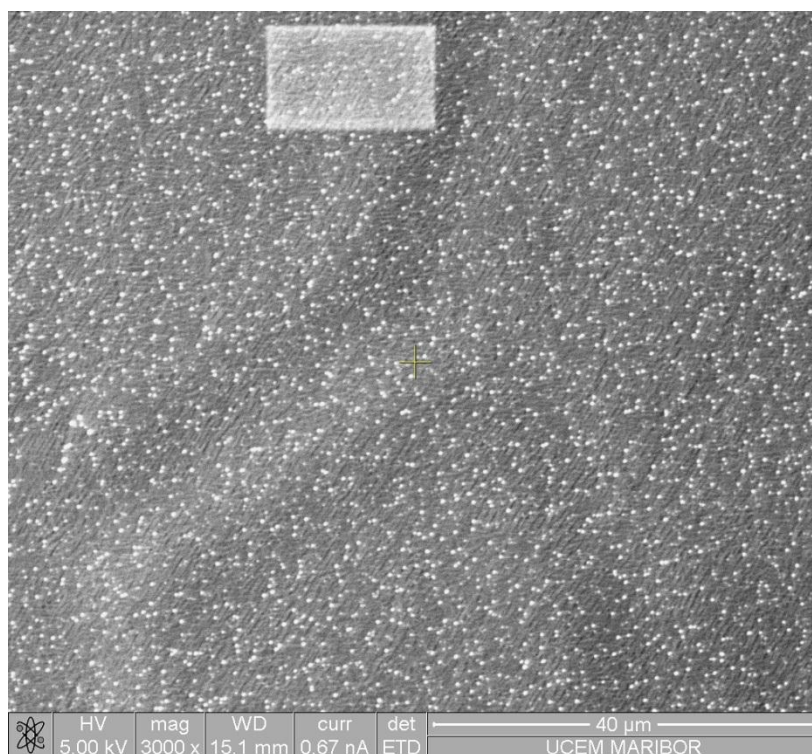
Hladno valjani bakar ima sitna kristalna zrna čiji je okvirni dijametar 5-50 mikrometara a koja su izdužena uslijed hladnog valjanja [184]. Izlaganjem bakra vrlo visokim temperaturama u dugom vremenskom intervalu uzrokuje rekristalizaciju domena pri čemu se dijametar pojedinih kristalnih zrna može povećati za jedan do dva reda veličine (slika 5.27).



Slika 5.27. Kristalne domene bakrenog supstrata vidljive su nakon djelimičnog jetkanja u otopini natrijevog persulfata ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ). Supstrat dimenzija 12 x 6 milimetara (širina x visina) otpuštan je 60 minuta u struji vodika nakon čega su poprečni rubovi (krajnje lijevo i krajnje desno) zaštićeni toplom plastikom dok je sredina supstrata izložena kupki za jetkanje. Nastale domene su vrlo velikih dimenzija zbog čega su vidljive i bez upotrebe mikroskopa ili optičkih pomagala.

Povećanje dimenzija kristalnih zrna bakrenog supstrata rezultira boljom kvalitetom grafena zbog čega je otpuštanje supstrata ključni korak sinteze. Točka topljenja bakra, koja se nalazi na  $1083\text{ }^\circ\text{C}$  [184], tijekom otpuštanja ne smije se doseći jer prilikom topljenja kristalne domene bivaju uništene. Otpuštanje bakra vrši se na temperaturama ispod  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  kako bi se

osigurala zaštitna margina. Oksidi bakra koji su prirodno prisutni na površini supstrata uklanjaju se zbog reducirajuće atmosfere. Plin za redukciju uglavnom je vodik. Oksid bakra reducira se u metalni bakar i vodenu paru. Metalni bakar ostaje vezan na površini supstrata a vodena para difundira van reakcijske zone. Prednosti postupka otpuštanja u struji plina vodika su povećanje kristalnih zrna i reduciranje površinskih oksida. Nedostatak ovog postupka je mogućnost sublimacije kvarcnog stakla i naknadno deponiranje čestica ili tankog filma silicij-dioksida (ovisno o uvjetima u reaktorskoj cijevi) na površinu supstrata (slika 5.28) koja se tek od nedavno istražuje u literaturi [185].



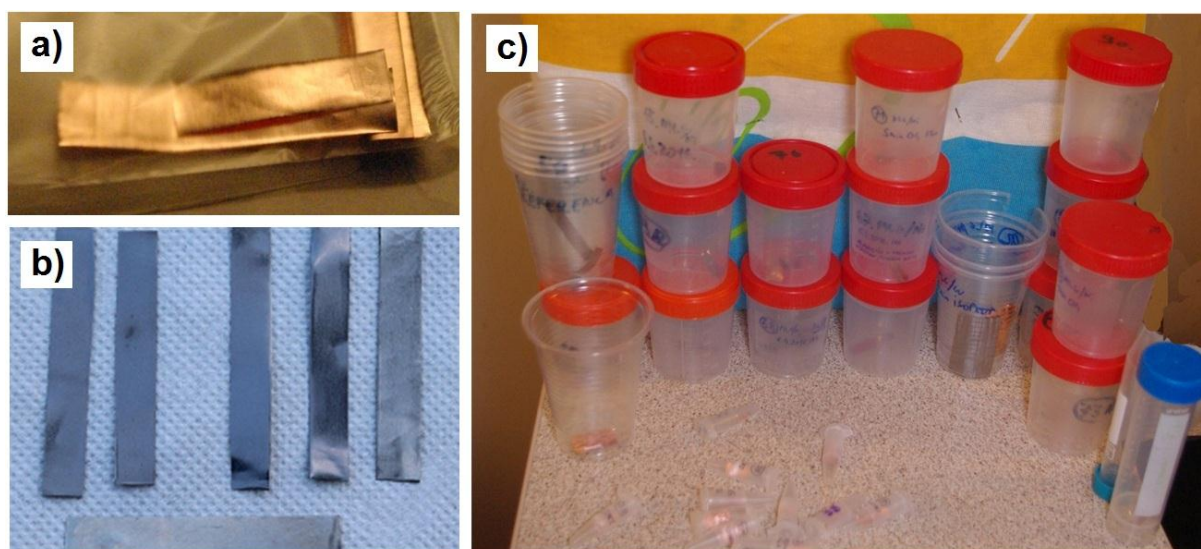
Slika 5.28. Slika deponiranih čestica silicij-dioksida ( $\text{SiO}_2$ ) na površini bakrenog supstrata dobivena fokusiranim ionskim snopom nakon otpuštanja bakrenog supstrata u struji plina vodika. Čestice su vidljive kao sjajne točke jer  $\text{SiO}_2$  generira vrlo velik broj sekundarnih elektrona [186]. Sjajna četvrtasta površina (sredina gore) je dio površine supstrata koji je uništen prilikom skeniranja fokusiranim ionskim snopom iona galija velike kinetičke energije (20 keV).

### 5.5.5. Optimalni parametri sinteze

Optimalni parametri za izrađeni reaktor utvrđeni su empirijskim putem i slažu se s parametrima koji se mogu pronaći u literaturi. Temperatura na kojoj se obavlja otpuštanje supstrata je jednaka temperaturi na kojoj se obavlja sinteza grafena i koja iznosi  $1000 \pm 5$  °C. Otpuštanje se obavlja u struji vodika tehničke čistoće (99.5%) pri atmosferskom tlaku ( $10^5$

Pa). Tipično trajanje otpuštanja je 30-60 minuta. Nakon procesa otpuštanja ventil vodika se zatvara nakon čega se otvara ventil za upuštanje para alkohola. Iglanim ventilom tlak u reaktoru se podešava na 100-300 Pa. Tipično vrijeme protoka alkoholnih para je 5-30 minuta nakon čega se grijač gasi i reaktor se prirodno hladi do sobne temperature.

U okviru ovog rada načinjeno je preko 100 sinteza grafena i izrađeno je preko 250 različitih uzoraka grafena (slika 5.29). Mjerenjem uzoraka jednoslojnog grafena utvrđeno je kako njihov DC površinski otpor znatno ovisi o parametrima sinteze te se najčešće nalazi u rasponu 1-3  $k\Omega/\square$  s najučestalijom vrijednosti oko 2  $k\Omega/\square$ .



Slika 5.29. Klasifikacija uzoraka po vrsti grafena i po broju šaržnog postupka: a) Dio izrađenih uzoraka jednoslojnog grafena na bakru; b) Dio izrađenih uzoraka višeslojnog grafena na niklu; c) Dio izrađenih uzoraka koji su sortirani po serijskom broju šaržnog postupka.

### 5.5.6. Skidanje grafena s metalnog supstrata

Postoji više metoda za skidanje grafena s metalnog supstrata.

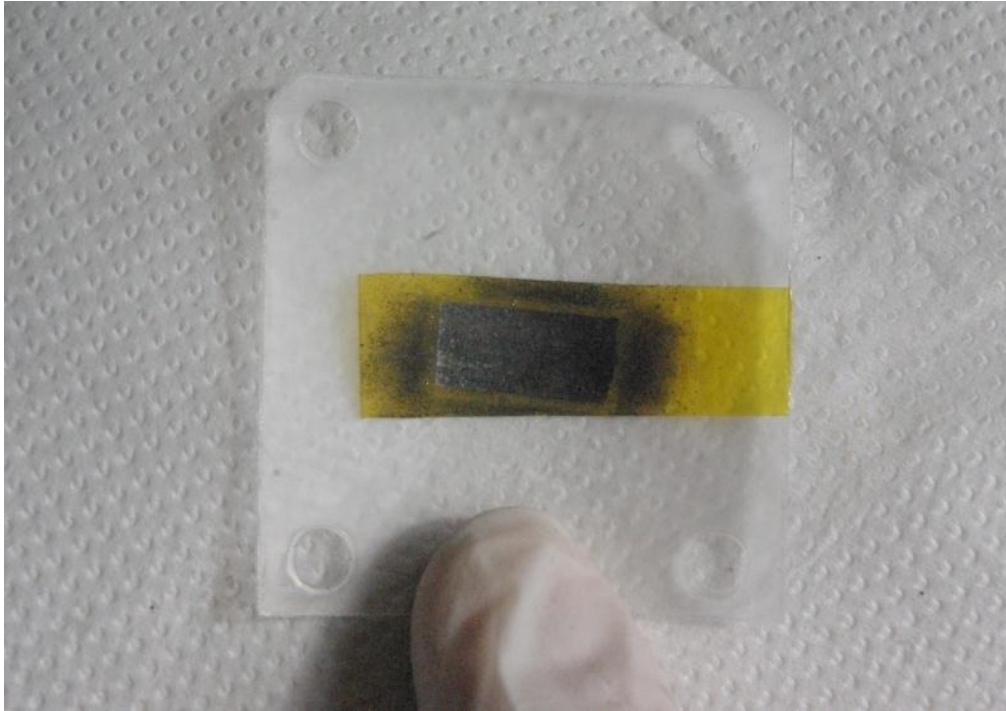
Prvi način zaštite grafena prije ukanjanja metalnog supstrata izvodi se upotrebom otopine poli-metilnog metakrilata (PMMA). Polimer se otopi u toluenu ( $C_6H_5CH_3$ ) ili diklormetanu ( $CH_2Cl_2$ ) na način da se dobije gusta sirupasta bezbojna tekućina. Ova otopina se nanosi na jednu stranu supstrata od bakra ili nikla s grafenom i pušta se da otapalo ispari

nakon čega ostaje tvrdi sloj polimera koji dobro prijanja uz grafen i štiti ga od mehaničkog oštećenja. Druga strana supstrata je također pokrivena grafenom koji se mora ukloniti jer pasivizira površinu i onemogućuje kemijsko jetkanje. Ovo se obično postiže mehaničkom abrazijom brusnim papirom koji sadrži čestice silicij-karbida (SiC) ili aluminij-oksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Empirijski je utvrđeno kako je najprikladniji abrazivni papir na bazi silicij-karbida gradacije 100-220.

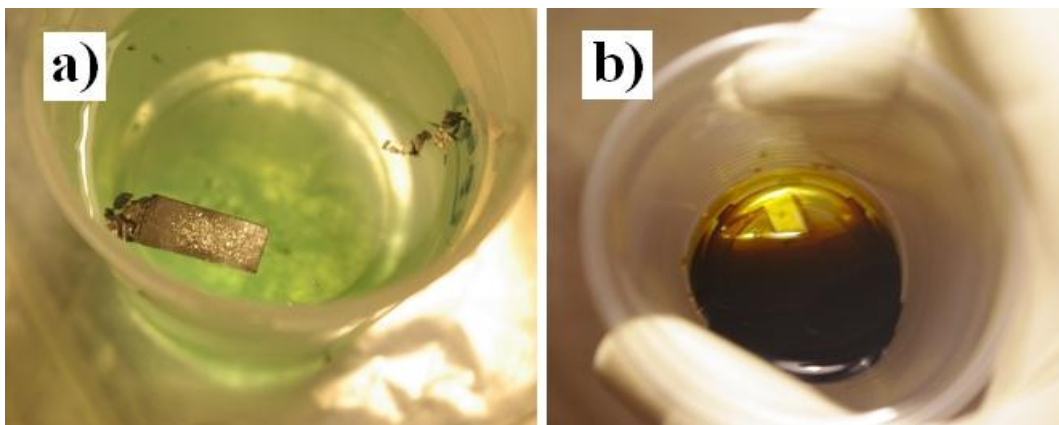
Drugi način zaštite grafena je upotrebom adhezivne prijanjajuće folije koja je osjetljiva na toplinu. Metalni supstrat se zajedno s folijom provlači kroz prešu pri čemu adhezivna masa folije prijanja na grafen. Nakon jetkanja metalnog supstrata foliju na kojoj se nalazi grafen potrebno je isprati i osušiti. Prijenos se obavlja ostvarivanjem jakog fizičkog kontakta između folije s grafenom i objekta na koji je potrebno prenesti grafen pri čemu je potrebno grijati foliju kako bi adhezivni sloj izgubio svojstvo adhezije zbog čega dolazi do otpuštanja grafena koji, posljedično, prijanja uz objekt od interesa.

Treći način zaštite grafena je korištenjem tople plastike koja se na supstrat nanosi grijanim aplikatorom u obliku pištolja. Na povišenoj temperaturi unutar aplikatora viskoznost polimera je vrlo niska zbog čega polimer lako teče dok je na sobnoj temperaturi viskoznost vrlo visoka zbog čega polimer ima konzistenciju krutine. Nakon snižavanja temperature polimer ima vrlo dobru adheziju na grafen i pruža dovoljnu razinu mehaničke zaštite.

Četvrti način prijenosa grafena koristi dvostrano ljepljiv poli-imidni film pod zaštićenim trgovačkim imenom Kapton<sup>®</sup> [187]. Kapton je dielektrik koji se često koristi kao električni izolator zbog visokog probojnog napona. Proboj dielektrika nastaje pri jakosti električnog polja u rasponu 87-165 kV/mm (ovisno o debljini materijala). Postupak prijenosa kreće skidanjem sloja grafena s jedne strane supstrata nakon čega se metalni supstrat (strana s grafenom) mehanički pritisne uz ljepljivu stranu polimernog filma kako bi se istisnuli eventualni mjehuri zraka. Kompozit polimer-grafen-supstrat se zatim uranja u kupku za jetkanje. Nakon jetkanja skida se zaštitna folija s druge strane polimernog filma i kompozit Kapton-grafen se lijepi na materijal po izboru (slika 5.30).



Slika 5.30. Kompozit grafen-Kapton-polietilen. Kapton je polimer karakteristične žute boje zbog čega je lako uočljiv na različitim materijalima. Polietilenska folija izrezana je na dimenzije prirubnice za valovod tipa WR-90 nakon čega je Kaptonski film s višeslojnim grafenom prenešen na njezin središnji dio koji se nalazi unutar valovoda. Grafen ima površinu oblika pravokutnika s dimenzijama 10x20 milimetara. Ljepljiva površina Kaptona oko trake grafena kontaminirana je sitnim komadićima grafena nastalim u procesu abrazije prije kemijskog jetkanja.

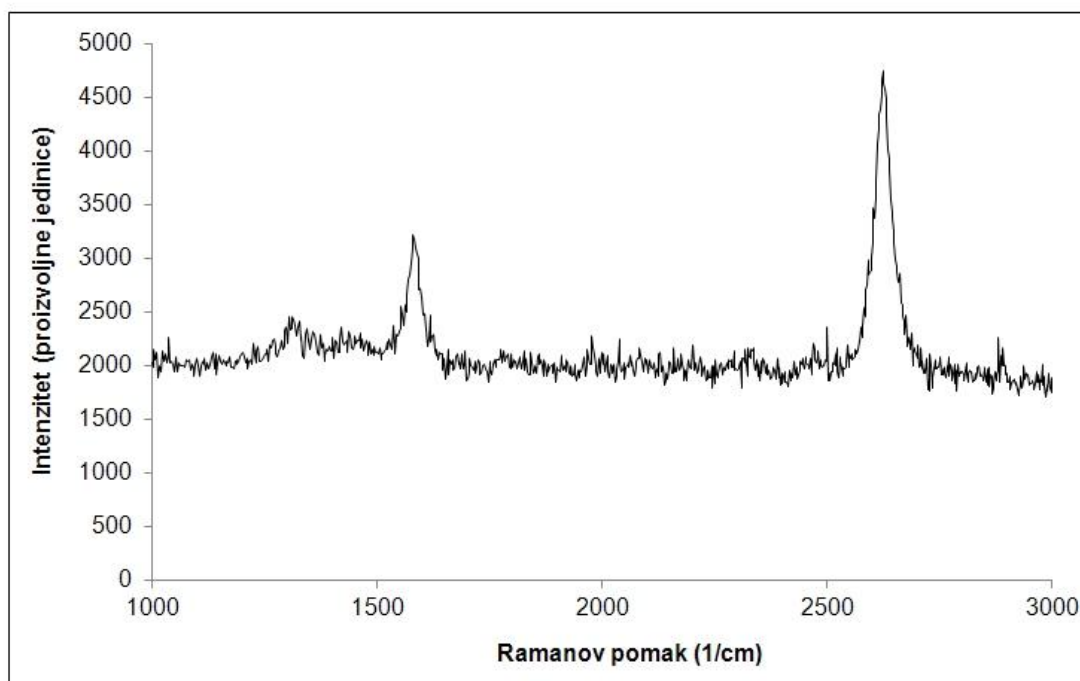


Slika 5.31. Jetkanje metalnog supstrata. a) Kupka na bazi solne kiseline (HCl) s dodatcima acetatne kiseline ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) koja sprječava pasivizaciju površine nikla prilikom jetkanja. b) Kupka na bazi željezo-klorida ( $\text{FeCl}_3$ ).

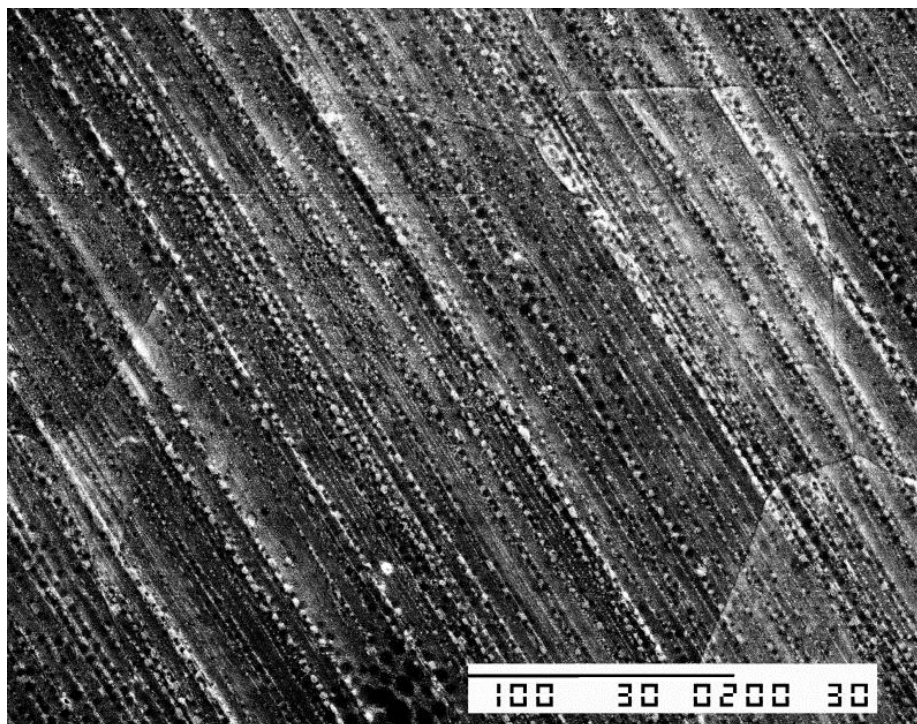
Nakon mehaničkog zaštićivanja grafena na jednoj strani supstrata i uklanjanja grafena s druge strane supstrata metalni dio uklanja se kemijskim putem (slika 5.31). Otopine za jetkanje mogu biti na bazi natrijevog-persulfata ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), željezo-klorida ( $\text{FeCl}_3$ ) ili solne kiseline ( $\text{HCl}$ ). Otopina natrijevog-persulfata ili solne kiseline su potpuno bistre zbog čega se postupak može nadgledati bez prekidanja procesa jetkanja što je prednost pred otopinom željezo-klorida koja je tamno-smeđa i gdje se uzorak mora periodično vaditi izvan otopine kako bi se kontrolirao tijek jetkanja. Nedostatak natrijevog-persulfata je vrlo dugo vrijeme nagrizanja koje može biti duže od 24 sata. Solna kiselina vrlo sporo nagriža nikal dok brzo nagriža bakar ali se u procesu jetkanja bakra mora dodati vodikov peroksid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) koji može oksidirati grafen. Željezo-klorid ne uzrokuje oksidaciju grafena a može jetkati bakreni supstrat i supstrat od nikla uz zadovoljavajuću brzinu jetkanja što je prednost pred natrijevim-persulfatom i solnom kiselinom.

### 5.5.7. Karakterizacija jednoslojnog grafena

Jednoslojni grafen karakteriziran je skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), fokusiranim ionskim snopom iona galija (FIB, eng. focused ion beam), Ramanovom spektroskopijom i elipsometrijom.



Slika 5.32. Ramanov spektar jednoslojnog grafena sintetiranom u eksperimentalnom reaktoru.

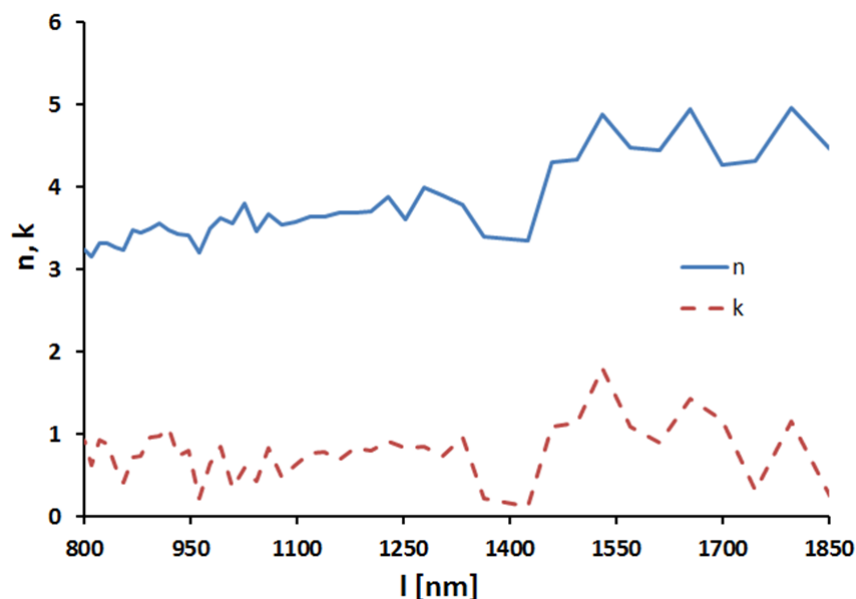


Slika 5.33. Slika dobivena skenirajućom elektronskom mikroskopijom jednoslojnog grafena na bakrenom supstratu. Vidljiva je domena grafena promjera 0,2 milimetra. Paralelne kose crte po cijeloj slici nastale su u procesu hladnog valjanja bakrene folije prije procesa sinteze. Duljina mjerila (crna crta dolje desno) predstavlja dužinu od 0,1 milimetar.

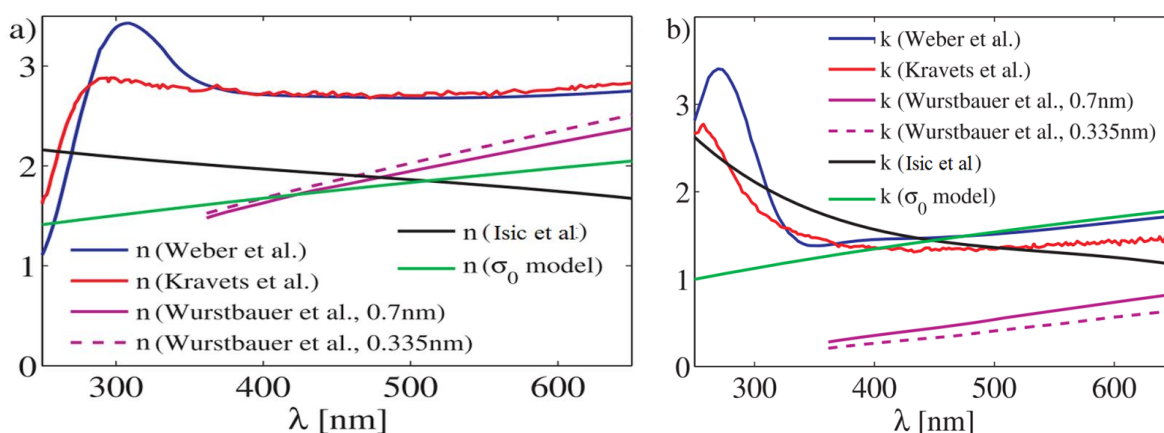
Ramanov spektar (slika 5.32) pokazuje materijal niske koncentracije defekata (D-linija na  $1350\text{ cm}^{-1}$  nije vidljiva). Odnos maksimuma 2D linije na  $2700\text{ cm}^{-1}$  i G linije na  $1580\text{ cm}^{-1}$  ima vrijednost  $2D/G \approx 1.8$  što se interpretira kao grafen debljine jednog sloja atoma [118], [119].

Skenirajućom elektronskom mikroskopijom (slika 5.33) utvrđeno je kako su prosječni promjeri kristalnih domena veći od 100 mikrometara što je poželjna osobina. Veličine domena mogu se povećati ako se uklone površinske mehaničke korugacije nastale procesom hladnog valjanja.

Elipsometrijom jednoslojnog grafena utvrđeno je kako u infra-crvenom dijelu spektra realni indeks loma jednoslojnog grafena se nalazi u rasponu 3-5 (slika 5.34) i smanjuje se sa skraćivanjem valne duljine. U literaturi ne postoji puno eksperimentalnih radova s podacima o indeksu loma grafena na infra-crvenim valnim duljinama. Usprkos tome se ekstrapolacijom izmjerenih podataka (slika 5.34) na vidljiv dio spektra može se utvrditi dobro slaganje s podacima objavljenim u literaturi (slika 5.35) za to područje.



Slika 5.34. Realni (plava puna linija) i imaginarni dio (crvena isprekidana linija) indeksa loma jednoslojnog grafena dobiven elipsometrom "Woollam V-VASE" s uzorkom jednoslojnog grafena prebačenog na predmetno staklo za mikroskopiranje.

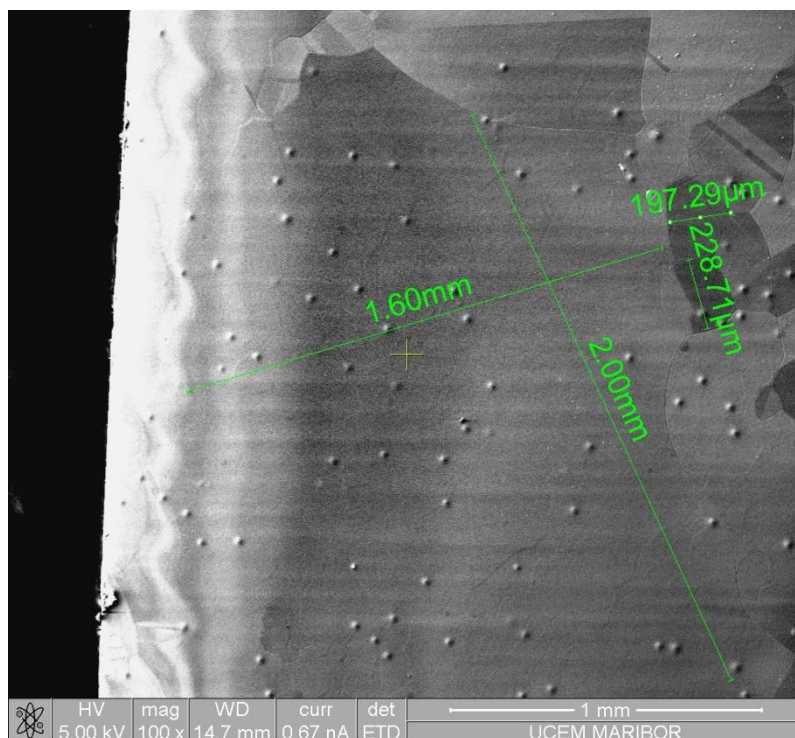


Slika 5.35. a) Realni i b) imaginarni dio indeksa loma grafena objavljen u literaturi. Preuzeto iz [188], [189], [190] i [191].

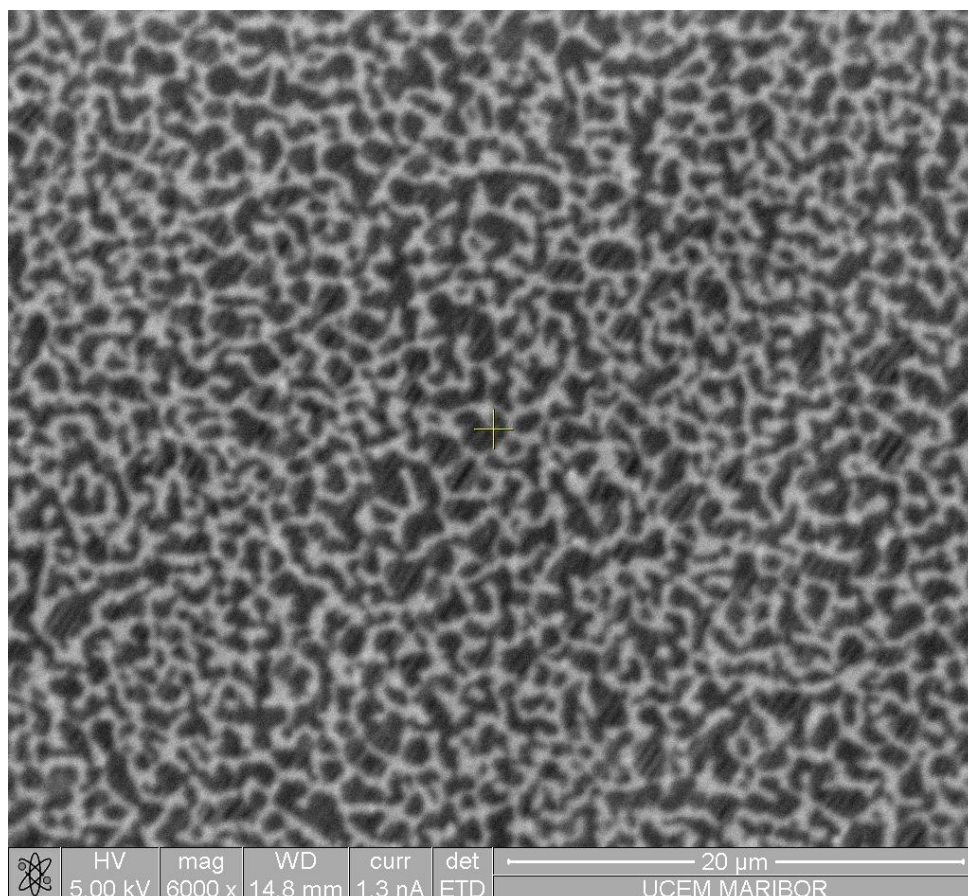
Elektropoliranje bakra napravljeno je u fosfatnoj kiselini ( $H_3PO_3$ ) kako bi se uklonile korgacije pri čemu bi domene bakra, a samim time i grafena, trebale postići znatno veće dimenzije. Uzorak bakrene folije dimenzija 0,2 x 7 x 36 milimetara (debljina x širina x dužina) izložen je 80% fosfatnoj kiselini na sobnoj temperaturi. Napon je na početku procesa podešen na 2,4 volta što rezultiralo pojavom mjehura plina zbog čega je napon smanjen na 2,0



volta a struja je podešena na 200 miliampera. Nakon 10 minuta tretiranja uzorak je ispiran u nekoliko kupki deionizirane vode, ultrazvučnoj kadi (5 minuta) s deioniziranom vodom te je na kraju obrisan tvrdim celuloznim papirom. Supstrat je otpuštan u struji vodika pri tlaku 10000 paskala na temperaturi 950 °C u trajanju 2 sata ali nije vršena depozicija grafena kako bi se prvo izvršila analiza morfologija površine supstrata. Nakon što je reaktor ohlađen na sobnu temperaturu uzorak je izvađen i isti dan je mjereno skenirajućim elektronskim mikroskopom kako bi se izbjeglo stvaranje bakrenog oksida. Mjerenja otkrivaju ravnu površinu bez paralelnih brazdi i velike površine bakrenih domena čiji je prosječni promjer veći od 0,1 milimetar a pronađene su pojedine domene čiji je promjer veći od jednog milimetra (slika 5.36). Također su vidljive i formacije jama koje su nastale na početku procesa elektropoliranja zbog prekoračenja radnog napona što je rezultiralo elektrolizom i razvojem plina. Ova pojava se u engleskoj literaturi naziva „pitting“ [192]. Pri većem povećanju vidljive su nepravilne strukture koje se manifestiraju kao valovita područja različitog kontrasta (slika 5.37) koja su karakterizirana kao kontaminacija iako detaljna analiza kemijskog sastava nije rađena. Iz ovog razloga postupak kemijskog poliranja bakrenih supstrata za sintezu grafena nije korišten.



Slika 5.36. Površina bakrenog supstrata dobvena skenirajućom elektronskom mikroskopijom. Supstrat je elektropoliran gustoćom struje od 80 mA/cm<sup>2</sup> nakon čega je otpuštan u struji vodika (opis u tekstu). Po cijeloj površini vidljive su jame nastale prekoračenjem radnog napona zbog čega je došlo do elektrolize vode i razvoja plina koji je poremetio proces poliranja.



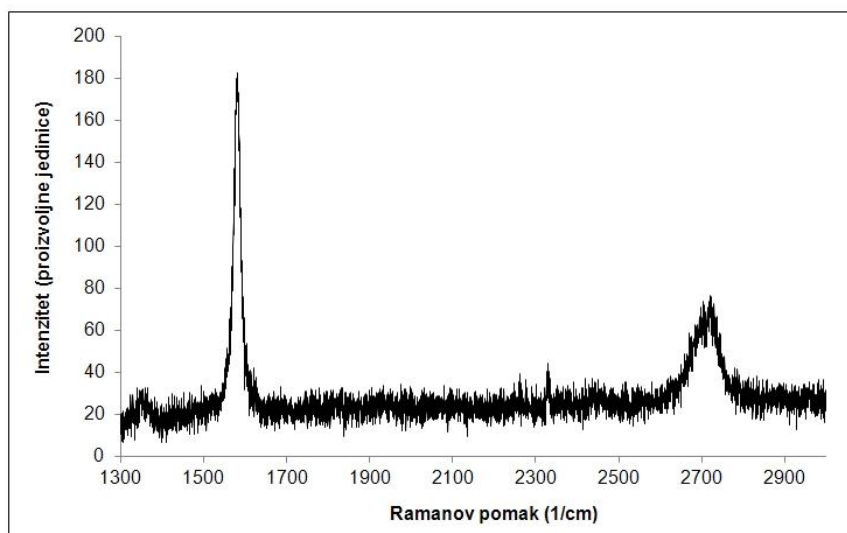
Slika 5.37. Kontaminacija površine bakra snimljena skenirajućom elektronskom mikroskopijom. Uzorak je elektropoliran nakon čega je očišćen višestrukim ispiranjem u deioniziranoj vodi i otpuštan u struji vodika na visokoj temperaturi. Detaljna kemijska analiza kontaminacije nije rađena.

### 5.5.8. Karakterizacija višeslojnog grafena

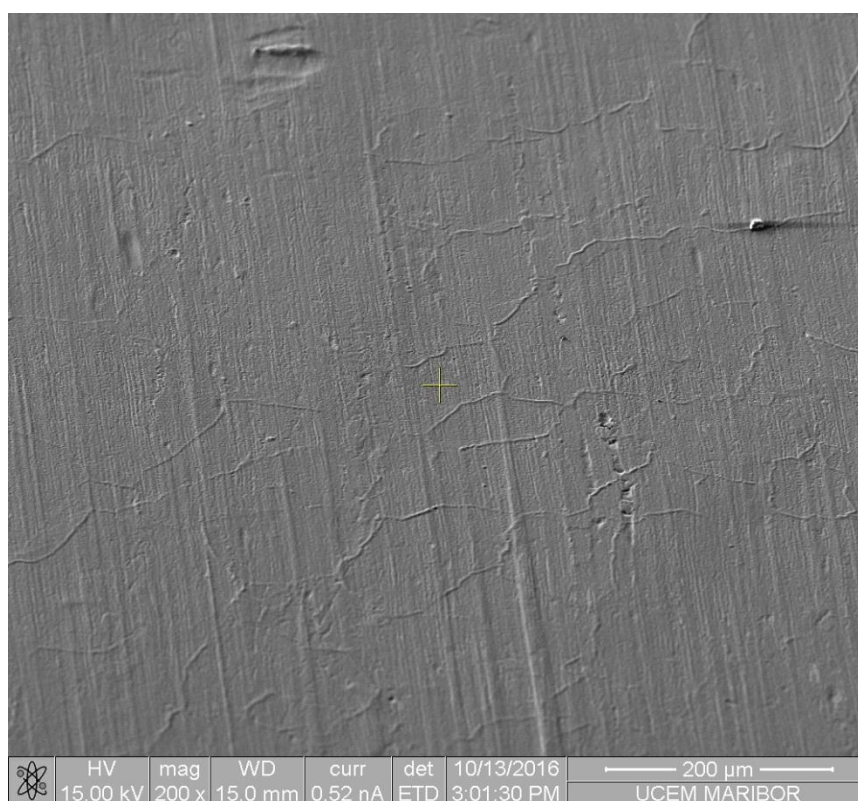
Višeslojni grafen karakteriziran je skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), fokusiranim ionskim snopom iona galija (FIB, eng. focused ion beam), i Ramanovom spektroskopijom.

Ramanov spektar višeslojnog grafena (slika 5.38) ima izgled Ramanovog spektra grafita [193] osim što mu je D-linija slabije izražena zbog čega ima manju koncentraciju defekata.

Skenirajućom elektronskom mikroskopijom višeslojnog grafena pri malom povećanju (slika 5.39) vide se paralelne linije i pruge (smjer gore-dolje) koje su najvjerojatnije uzrokovane valjcima tijekom valjnja niklene folije. Veličinu kristalnih zrna je teško sa sigurnošću utvrditi jer je metalni supstrat pokriven debelim slojem (>100 slojeva atoma)

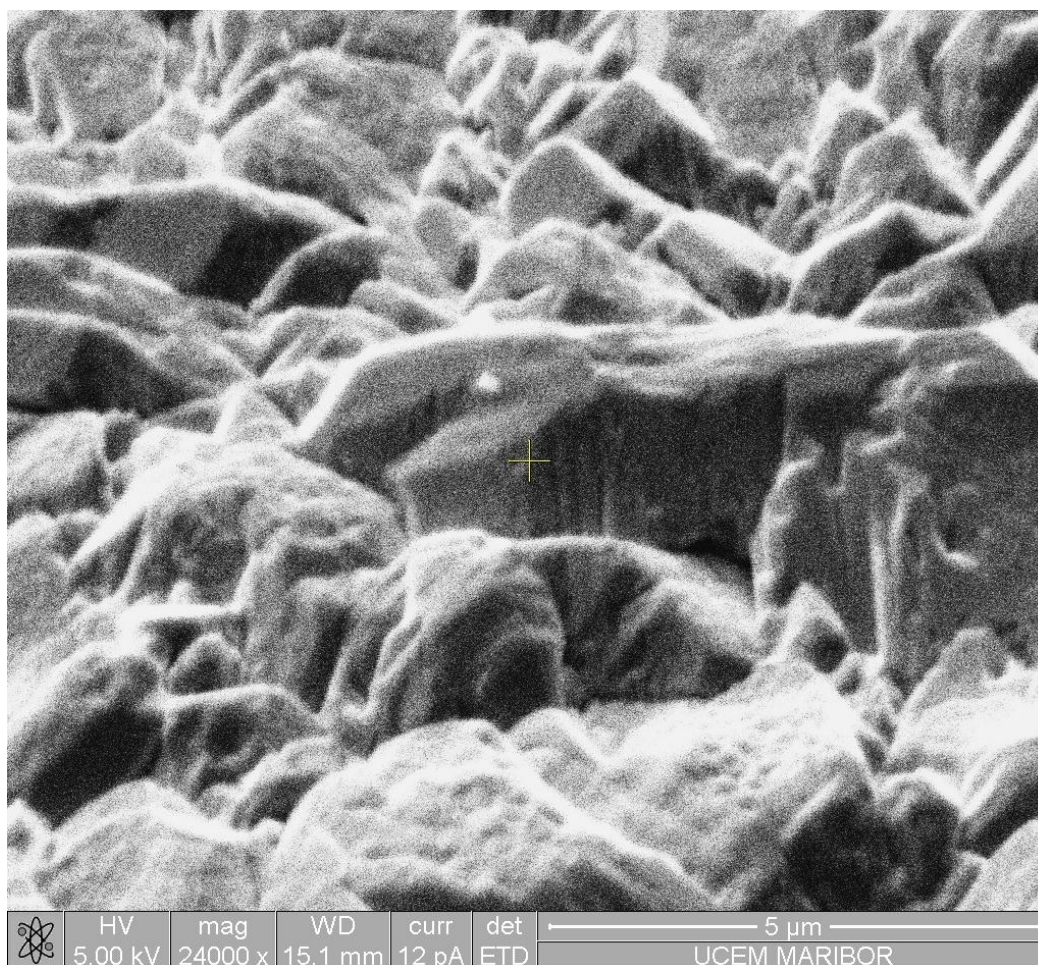


Slika 5.38. Ramanov spektar višeslojnog grafena sintetiranom u eksperimentalnom reaktoru..



Slika 5.39. Slika površine višeslojnog grafena dobivena skenirajućom elektronskom mikroskopijom pri povećanju 200x i uz napon ubrzavanja elektrona 15 kV.

grafena. Pri velikom povećanju (slika 5.40) vidljiva je gruba i nepravilna morfologija površine koja ograničava upotrebu ovakve vrste grafena na mikrovalne apsorbere i manje zahtjevne aplikacije.

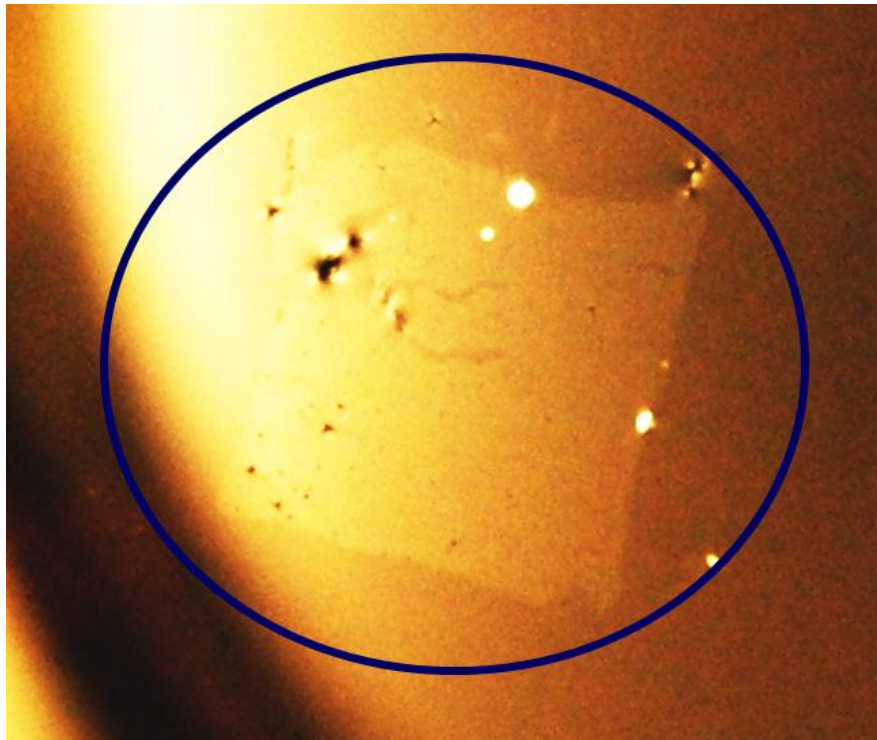


Slika 5.40. Skenirajuća elektronska mikroskopija pri velikom povećanju od 24000x otkriva izrazito nepravilnu površinu višeslojnog grafena.

### 5.6. Razvoj metode prijenosa velikih površina grafena na dielektrične folije

Grafen na metalnim folijama nije pogodan za izravnu upotrebu u mikrovalnim eksperimentima jer metalna podloga na kojoj se nalazi uzrokuje električki kratki spoj. Zbog ovoga je grafen potrebno prebaciti na dielektrični supstrat s malim gubicima koji je pogodan za mjerenja. Istraživanjem procesa prijenosa jednoslojnog grafena na dielektrične supstrate koji su opisani u literaturi utvrđeno je kako su navedeni postupci pogodni za male ( $< 1 \text{ cm}^2$ ) uzorke grafena. Mjerenja u mikrovalnom području X-pojasa (8.2-12.4 GHz) najčešće se izvode upotrebom pravokutnog valovoda WR-90 čija je unutarnja širina 22.86 mm a visina 10.16 mm. Tijekom mjerenja presjek valovoda mora biti potpuno pokriven grafenom. Naravno, zbog margine sigurnosti dimenzije jednoslojnog grafena na dielektričnom supstratu trebaju biti veće od dimenzija valovoda. Optimalna dimenzija uzoraka grafena za upotrebu u

WR-90 valovodu je 20 x 40 mm. U okviru ove disertacije isprobano je nekoliko metoda prijenosa jednoslojnog grafena iz literature. No, za ovako velike površine uzoraka navedene metode nisu dale dobar rezultat jer je pucanje grafena bilo učestalo (slika 5.41). Oštećenje uzorka se manifestiralo u vidu znatnog povećanja (red veličine ili više) površinskog otpora prenesenog grafena.

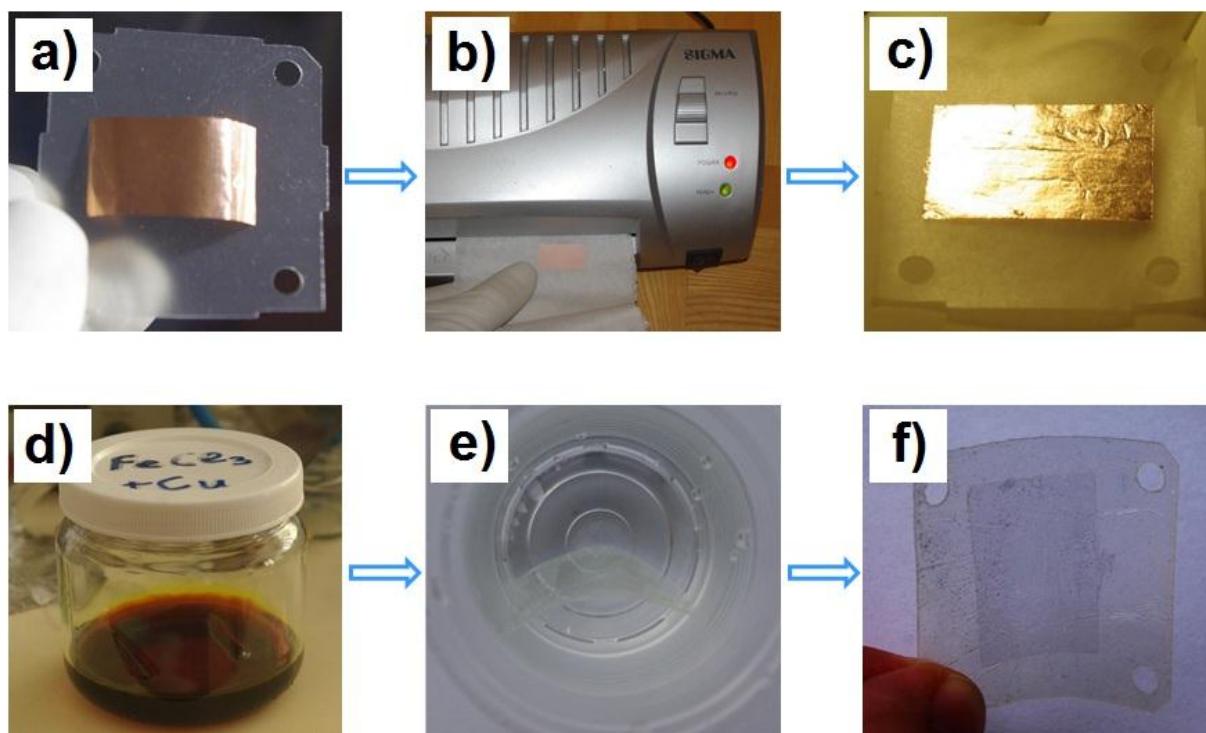


Slika 5.41. Jednoslojni grafen na površini otopine za jetkanje u tijeku procesa prijenosa nazvanog "pecanje" (eng. fishing). Kvadratni uzorak grafena veličine 7x7 milimetara (unutar plavog kruga) vidljiv je kao područje različitog kontrasta od okoline. Na sredini uzorka uočljivo je područje različitog kontrasta koji odgovara okolini uzorka iz čega se može zaključiti kako je prilikom pokušaja prijenosa nastalo mehaničko oštećenje uzorka. Proces pucanja grafena vizualno podsjeća na lomljenje leda na površini zaleđenog jezera. Nakon jetkanja bakra uzorak ima uniformni kontrast po površini dok u naknadnom koraku, pri nanošenju grafena na dielektrik, dolazi do znatnog oštećenja uzorka što je uočljivo i bez optičkih pomagala.

Prijenos na dielektrike je zahtjevan zadatak zbog čega je cijena komercijalnih uzoraka grafena na dielektriku tri puta veća od cijene grafena na bakru [112], [113]. Uz vrlo visoku cijenu, većina postojećih metoda je dodatno ograničena na male površine uzoraka. Izuzetak je

prijenos uz pomoć termootpuštajuće folije ali takva vrsta folije u vrijeme izrade uzoraka nije bila dobavljiva zbog čega u ovom radu nije korištena. Kao dodatni nedostatak termootpuštajuće folije treba istaknuti nekontinuiranost površine jer je nakon korištenja ove metode ukupna pokrivenost grafenom samo 70 % [113].

Kako bi se nadvladali opisani tehnološki problemi postojećih metoda prijenosa napravljena je i razvijena nova metoda prijenosa jednoslojnog grafena (slika 5.42) koja, uz najbolje znanje autora, nije pronađena u literaturi. Ova metoda koristi košuljice za termičko laminiranje papira kakve se upotrebljavaju u većini fotokopiraona i koje se po niskoj cijeni (~1 kuna za dimenziju A4 od 210 x 297 mm) mogu komercijalno nabaviti u svakoj bolje opremljenoj papirnici. Košuljica za laminiranje sastoji se od dvije međusobno spojene termofolije. Prije prijenosa potrebno je razdvojiti folije i izrezati ih na dimenzije definirane predviđenim eksperimentom, npr. na dimenzije WR-90 prirubnice. Svaka termofolija je kompozit sastavljen od dva sloja: prvi sloj je tvrda PET (polietilen-tereftalat) folija koja je otporna na povišene temperature i koja služi kao nosivi sloj, drugi sloj je polimer s niskom točkom topljenja koji služi kao termoprijanjajuće sredstvo. Dvije strane je lako razlikovati jer je PET folija sjajno-glatka dok je termoprijanjajući sloj mat-grub. Bakrena folija s grafenom pozicionira se na termoprijanjajući sloj (slika 5.42a) nakon čega ih je potrebno provući kroz laminator (slika 5.42b) koji je u osnovi termopreša. Laminator je uređaj koji se sastoji od dva zagrijana valjka koji čvrsto naliježu jedan uz drugi te se sporo okreću uz pomoć električnog motora s velikim stupnjem prijenosa. Pri prolazu kroz laminator termoprijanjajući sloj se topi i ostvaruje dobar kontakt s grafenom. Nakon napuštanja laminatora kompozit se hladi pri čemu termoprijanjajući sloj otvrdne i ostvaruje dobru adheziju s grafenom (slika 5.42c). Završni korak je jetkanje metalne folije (slika 5.42d) te ispiranje (slika 5.42e) i sušenje uzorka. Nakon sušenja uzorka moguće je, bez optičkih pomagala, na uniformno-svjetloj pozadini uočiti grafen kao područje neznatno tamnijeg kontrasta (slika 5.42f) što je fascinantno s obzirom da je taj sloj debljine od samo jednog atoma!



Slika 5.42. Koraci postupka prijenosa grafena metodom razvijenom u okviru ovog rada. a) Metalna folija od bakra na kojoj je jednoslojni grafen postavljena je na foliju za laminiranje predhodno izrezanu na potrebne dimenzije. b) Provlačenje kroz laminator u košuljici od silikoniziranog papira kako bi se očuvala podešena geometrija prijenosa i spriječila neželjena adhezija termofolije na košuljicu. c) Kompozit nastao nakon laminiranja pokazuje vrlo dobru adheziju termofolije i jednoslojnog grafena. d) Jetkanje kompozita u otopini željeznog (III) klorida. e) Čišćenje grafena potrebno je napraviti u nekoliko uzastopnih kupki: prva i druga kupka je deionizirana voda, treća kupka sadrži 5% HCl kako bi se uklonili tragovi željeza, četvrta, peta i šesta kupka je deionizirana voda. f) Nakon sušenja uzorka moguće je okom bez optičkih pomagala uočiti dio pokriven jednoslojnim grafenom kao područje tamnijeg kontrasta.

Razvijenom metodom uspješno je na dielektrik prebačen grafen dimenzija 10 x 2 cm što je maksimalna dimenzija uzorka koja je napravljena u eksperimentalnom reaktoru. Kao primjer možemo navesti kako je najveća površina jednoslojnog grafena koju nudi kompanija Graphene Supermarket 51 x 51 mm [112]. Ograničenje metode prijenosa koja je razvijena u okviru ovog rada su sitni mjehurići zraka koji su zarobljeni između bakrene folije s grafenom i plastične termofolije. U procesu jetkanja ovi mjehurići pucaju i rezultiraju gubitkom grafena koji se nalazi uz mjehur. Poboljšanje metode napravljeno je premazivanjem bakrene folije tankim slojem polimera prije laminiranja čime je grafen očuvan po cijeloj površini.

## 5.7. Sažetak poglavlja

Depozicija iz parne faze, u literaturi naznačena kao CVD (eng. chemical vapor deposition) je najzastupljenija metoda za sintezu jednoslojnog i višeslojnog grafena visoke kvalitete [28]. Metan ( $\text{CH}_4$ ) je najčešće korišten plin kao izvor atoma ugljika jer ima jednostavnu strukturu zbog koje njegova piroliza nastupa tek na vrlo visokim temperaturama [171].

Bakrena folija je supstrat od primarnog izbora u sintezi jednoslojnog grafena jer je ugljik izrazito slabo topljiv u bakru, čak i na vrlo visokim temperaturama [156] zbog čega se kompletan proces dešava na površini supstrata. Molekule metana se raspadaju u dodiru sa zagrijanom površinom bakrenog katalizatora pri čemu vodik difundira van reakcijske zone a atom ugljika ostaje vezan za površinu katalizatora [157]. Nakon pokrivanja kompletne površine katalizatora jednim slojem atoma ugljika dolazi do pasiviziranja katalizatora jer atomi ugljika nemaju katalitička svojstva zbog čega se molekule metana odbijaju od njih i pri tome ne dolazi do raspada molekule. Nakon što je sintetiziran jedan idealan sloj grafena proces se zaustavlja i rast drugog sloja je spriječen [28]. U realnom slučaju moguć je rast drugog sloja na nečistoćama koje se ponašaju kao centri nukleacije. Nakon tipične sinteze katalizator je pokriven jednoslojnim grafenom na više od 95 % površine dok je ostatak površine pokriven dvoslojnim, troslojnim i višeslojnim grafenom [28].

Kvaliteta jednoslojnog grafena ovisi o koncentraciji defekata koja se može mjeriti Ramanovom spektroskopijom (D-linija na  $1350\text{ cm}^{-1}$ ). Manja koncentracija defekata rezultira grafenom bolje kvalitete koji ima manji električni otpor [159]. Jedan od načina poboljšanja kvalitete materijala je smanjivanje koncentracije centara nukleacije [194]. Uobičajeni postupci za povećanje kvalitete grafena uključuju: čišćenje površine supstrata organskim otapalima, poliranje površine supstrata mehaničkim ili elektrokemijskim metodama, otpuštanje bakrenog supstrata na visokoj temperaturi u struji vodika, visoka temperatura sinteze te smanjivanje parcijalnog tlaka prekursora.

Višeslojni grafen sintetizira se na folijama od nikla [164], [165]. Parametri i tijek sinteze su isti kao i kod jednoslojnog grafena ali je mehanizam rasta drugačiji. Na visokim temperaturama ugljik ima dobru topljivost u niklu dok je pri nižim temperaturama topljivost smanjena [166]. Prilikom hlađenja supstrata atomi ugljika koji su otopljeni unutar nikla kreću se prema površini metalne folije. Dio otopljenih atoma u procesu hlađenja segregira na površinu supstrata i ti atomi tvore površinski film višeslojnog grafena. Atomi koji ne uspiju



segregirati na površinu supstrata ostaju zarobljeni unutar strukture nikla. U procesu sinteze višeslojnog grafena bitan parametar je brzina hlađenja. Empirijski je utvrđeno kako je optimalna brzina hlađenja 1-10 °C/s [165]. Nikleni supstrat je polikristaličan materijal zbog čega segregirani atomi ugljika na površini nikla tvore kompaktni ali nehomogeni film varijabilne debljine koja može iznositi od jedan do nekoliko stotina slojeva grafena, ovisno o uvjetima sinteze. Debljina filma od nekoliko stotina slojeva atoma rezultira materijalom vrlo niskog otpora ( $\sim 1-10 \Omega/\square$ ) koji može biti korišten za izradu minijaturnih i ultra-tankih apsorbera koji moraju biti otporni na atmosferilije.

Reakcije sinteze vrše se u CVD reaktorima, uređajima specifično razvijenim za tu namjenu. U suvremenoj poluvodičkoj industriji najzastupljeniji su cijevni reaktor s vrućom stijenkom i reaktor s hladnom stijenkom [165], [105].

Središnji dio reaktora s vrućom stijenkom je cijev od kemijski inertnog vatrostalnog materijala (kvarcno staklo, silicij karbid ili safir) oko koje se nalaze visokotemperaturni grijači. Supstrat (uzorak) koji je potrebno obraditi CVD postupkom smješta se unutar reaktorske cijevi nakon čega se pokreće sinteza. U reakcijskoj zoni gradijent temperature je vrlo mali (165) što omogućuje procesiranje velikog broja uzoraka u jednoj šarži (166). Ovo ubrzava proizvodnju i smanjuje troškove procesiranja pojedinačnog uzorka. Depozicija filma iz prekursora vrši se na svim zagrijanim površinama: na supstratima (koristan proces) i na zagrijanim dijelovima reaktora (nekoristan proces). Talozni na reaktorskoj cijevi i ostalim dijelovima uređaja mogu uzrokovati kontaminaciju uzoraka što je nedostatak ove vrste reaktora. Kako bi se spriječila kontaminacija potrebno je redovito čišćenje unutrašnjosti reaktorske cijevi i nosača uzoraka.

Reaktori s hladnom stijenkom griju nosač uzorka dok su ostali dijelovi konstrukcije sobne temperature. Kemijske reakcije se odvijaju samo na zagrijanim dijelovima zbog čega ovi reaktori nemaju problema s taloženjem neželjenih produkata na dijelove kućišta zbog čega je kontaminacija minimalna. Nosač supstrata grije se otpornim grijačem ugrađenim u njegovo postolje ili induktivno uz pomoć visokofrekventne zavojnice smještene na određenoj udaljenosti od nosača uzorka. Prednost ovakvog dizajna je jeftinija i jednostavnija konstrukcija uređaja te minimalni problemi s kontaminacijom kao i znatno skraćivanje potrebnog vremena za sintezu jednoslojnog [167] i višeslojnog [168] grafena. Kao nedostatak može se istaći nemogućnost šaržnog procesa zbog čega se znatno podiže cijena proizvoda u proizvodnji.

Minijturni istraživački CVD reaktori stolnog tipa vrlo su skupi s tipičnom cijenom 50000 USD [29]. U doba pokretanja eksperimentalnog dijela ove dizertacije (2011. godina) na tržištu je samo američka kompanija "Graphene supermarket" [113] nudila komercijalne uzorke grafena malih dimenzija. Iz tog razloga u okviru ovog rada samostalno je napravljen CVD reaktor s vrućom cijevi u kojem je istraživana sinteza grafena. Visoka nabavna cijena metana onemogućila je njegovu upotrebu kao prekursora zbog čega su kao prekursor korištene pare metilnog ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) i izopropilnog ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ) alkohola. Pokazalo se kako kvaliteta grafena ne ovisi značajno o vrsti prekursora što je u skladu s [172].

Kvarcno staklo je pogodan materijal za izradu reaktorske cijevi jer je kemijski inertno, omekšava na temperaturama iznad  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  te ima iznimno mali koeficijent toplinskog širenja [173] zbog čega je otporno na nagle promjene temperature. Zbog otežane dostupnosti industrijskih kvarcnih cijevi, kao reaktorska cijev korištena je kvarcna cijev iz infracrvene grijalice za kućanstvo koja se pokazala potpuno prikladna za ovu namjenu. Unutarnji promjer cijevi od 8 milimetara ograničava maksimalnu širinu planarnih metalnih traka supstrata. Maksimalna dužina supstrata koja se nalazi u zoni uniformne temperature je 50 milimetara.

Grijač je formiran namatanjem Kanthal [174] grijaće žice direktno na reaktorsku cijev uz pomoć automatskog posmaka tokarskog stroja. Prva testiranja otkrila su oštećenja kvarcne cijevi na kontaktnoj površini s grijaćom žicom zbog čega je maksimalna snaga grijača ograničena na 100 W. Utvrđena je optimalna vrijednost debljine grijaće žice koja iznosi 0,35 milimetara i posmak namatanja. Posmak namatanja (korak) od 2 milimetra po namotu osigurava dovoljnu marginu sigurnosti pri visokoj temperaturi jer povećanje elongacije žice uslijed toplinskog koeficijenta ekspanzije može, ukoliko je korak namatanja manji, izazvati kratki spoj između pojedinih namota. Vodovi koji dovode električnu energiju grijaču nalaze se dijelom dužine potpuno okruženi toplinskom izolacijom zbog čega postižu višu temperaturu od ostalih dijelova grijača koji su u kontaktu s reaktorskom cijevi hlađenom protokom plina prekursora. Kako bi se toplinski i električki rasteretili, dovodni vodovi su izvedeni paralelnim spojem tri vodiča koji su na svakom kraju omski spojeni čeličnim spojnicama kako bi im se produžio životni vijek. Mjerenje temperature izvedeno je K-termoparom (kromel-alumel) koji je upotrebljiv do maksimalne temperature od  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ . Temperatura grijača kontrolirana je jeftinim digitalnim kontrolerom koji upravlja poluvodičkim relejom spojenim između grijača i autotransformatora. Podešavanje napona na autotransformatoru utječe na gradijent porasta temperature prilikom pokretanja procesa.

Prevenција oštećenja reaktorske cijevi velikim gradijentom temperature grijača postiže se pri radnim naponima 120-140 V<sub>ac</sub>.

Toplinska izolacija smanjuje gubitak topline stvorene u grijaču i uzrokuje izjednačavanje temperature reaktorske cijevi. Rezultat su manji gradijenti topline u reakcijskoj zoni i manja potrošnja električne energije u kontinuiranom radu. Izbor materijala koji su funkcionalni kao toplinska izolacija na visokim temperaturama je ograničen na mikroporozne keramičke izolacije [175] koje imaju visoku cijenu i teško su dobavljivi u malim količinama.

Rockwool je trgovačko ime za mineralnu vunu napravljenu od bazaltnih vlakana slobodne orijentacije koja ima dobru otpornost prema požaru (174) zbog čega je često korištena u građevinarstvu. Tehnički podaci navode 750 °C kao maksimalnu radnu temperaturu u trajnom radu [177] dok je temperatura topljenja specificirana kao veća od 1000 °C [178] zbog čega, usprkos niskoj cijeni, ova mineralna vuna nije pogodna kao toplinska izolacija u CVD reaktorima. Keramički papir ima visoku cijenu ali mu je specificirana maksimalna radna temperatura 1260 °C a točka topljenja 1760 °C [179] što ga čini potpuno prikladnim za toplinsko izoliranje CVD reaktora. Sastoji se od alumina-silikatnih vlakana (AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) povezanih malom količinom organskog veziva. Testiranjem otvorenim plamenom utvrđeno je kako ovaj materijal može izdržati temperaturu preko 1100 °C. Kako bi se iskoristile najbolje strane mineralne vune (niska cijena, dobra izolacijska i mehanička svojstva) i keramičkog papira (toleriranje visokih radnih temperatura) korištena je hibridna izvedba toplinske izolacije: reaktorska cijev direktno je izolirana keramičkim papirom ukupne debljine 12 milimetara nakon čega se nalazi mineralna vuna ukupne debljine 60 milimetara. Vanjska strana toplinske izolacije obložena je aluminijskom folijom za kućanstvo čime je dodatno smanjen gubitak topline.

Prirubnice omogućuju spajanje crijeva koje dovodi prekursor u plinovitoj fazi na ulaz reaktorske cijevi i spajanje crijeva koje odvodi nastale plinovite produkte s izlaza reaktorske cijevi. Direktno spajanje polietilenskog crijeva na reaktorsku cijev, iako jednostavno za izvedbu, pokazalo je velike nedostatke u vidu topljenja polimera i rupture stijenke crijeva. Prisilno hlađenje strujom zraka nije uklonilo problem. Zamjena polimera aluminijskom cijevi rezultira nižom temperaturom spojišta zbog velikog koeficijenta toplinske vodljivosti aluminijske cijevi ali je brtvljenje otežano zbog rigidnosti stijenke aluminijske cijevi. Prirubnice izrađene od tokarenog aluminijskog pokazale su se potpuno prikladne za upotrebu. Masivni aluminijski mehanički je obrađen procesom tokarenja na dimenzije vakuumskih spojnica tipa

KF-10 dok je unutarnji provrt imao dimenzije vanjskog promjera reaktorske cijevi. Brtvljenje je osigurano visokotemperaturnim ljepljivom. Ovakvo rješenje je omogućilo vrlo brzo otvaranje/zatvaranje reaktora uz iznimno dobro brtvljenje.

U tijeku procesa potrebno je kontrolirati protok plinova što se u komercijalnim uređajima radi kompjuteriziranim ventilima visoke tehnologije čija jedinična cijena može doseći 3000 €. Zbog budžeta ograničenog osobnim sredstvima, u ovom radu doziranje plinova izvedeno je iglenim ventilima za akvarijsku tehniku koji su se pokazali potpuno prikladni za tu namjenu sa širokim rasponom manualne kontrole protoka od 0-6000 standardnih kubičnih centimetara u minuti (SCCM, [180]). Pojedinačna cijena takvog ventila na tržištu je ~15 USD. Za otvaranje/zatvaranje pojedinih plinova korišteni su elektropneumatski ventili za akvarijsku tehniku pojedinačne cijene ~20 USD. Svi plinovi su razvedeni crijevima za akvarijsku tehniku napravljenim od polietilena unutarnjeg promjera 4 milimetra i vanjskog promjera 6 milimetara. Spajanje crijeva s ventilima i adapterima izvedeno je brzim kompresionim spojnicama koje omogućuju izvrsno brtvljenje dok istovremeno omogućuju jednostavno i brzo sastavljanje/rastavljanje spoja.

Izvor atoma ugljika (prekursor) su pare metanola ili izopropanola. Generiranje para prekursora iz tekućeg alkohola vrši se u zatvorenoj staklenoj posudi koja je napunjena tekućim alkoholom do pola visine posude. Metalni poklopac sadrži spojnicu za crijevo koje odvodi pare prekursora prema reaktoru. Prije sinteze potrebno je višestruko vakuumiranje i punjenje plinovitim vodikom kako bi se uklonio rezidualni zrak unutar posude koji bi mogao ometati proces sinteze.

Instalacija vodika treba biti izvedena iznimno pažljivo jer su smjese vodika sa zrakom eksplozivne u širokom rasponu volumnih postotaka. Pažljivo brtvljenje i redovita kontrola svih spojnih mjesta je osnovni preliminarni korak svake sinteze. Najkorisniji uređaj za prevenciju opasne situaciju u slučaju proboja instalacije vodika je kapilara smještena na izlaz reducirajućeg ventila koja uzrokuje nagli pad radnog tlaka u slučaju prekoračenja protoka.

Osnova vakuumskeg sistema je dvostepena uljna pumpa s rotacionim lamelama. Radni tlak mjereno je uz pomoć tvorničkog Pirani senzora koji ima najveću osjetljivost upravo u području potrebnog tlaka prilikom sinteze. Pirani senzor napravljen u samogradnji ima nelinearan odziv zbog čega nije korišten za mjerenje pritiska tijekom sinteze.

Protok plina mjereno je staklenkom ispunjenom vodovodnom vodom u koju je uronjeno crijevo s izlaza vakuum-pumpe. Maseni protok proporcionalan je frekvenciji pojavljivanja mjehurića plina. Ovakvo jednostavno rješenje se pokazalo vrlo pouzdano.

Nakon što je sistem zabrtvljen i prekontroliran potrebno je izraditi metalne supstrate. Supstrati za sintezu izrezuju se škarama za kućanstvo iz metalnih folija velikih dimenzija nakon čega je uzorke potrebno očistiti organskim otapalima. Pozicioniranje uzorka na sredinu reaktorske cijevi izvedeno je upotrebom čistih polietilenskih crijeva kalibrirane dužine. Slijedi zatvaranje reaktora i vakuumiranje te kontrola brtvljenja. Otpuštanje bakra vrši se pri protoku vodika od 60-100 SCCM i temperaturi 1000 oC s tipičnim trajanjem 30-60 minuta. U tijeku otpuštanja veličina kristalnih domena raste što rezultira većom kvalitetom sintetiziranog grafena na kraju procesa. Nakon otpuštanja slijedi faza sinteze grafena na istoj temperaturi s tipičnim protokom alkoholnih para u rasponu 10-20 SCCM i vremenom sinteze 5-30 minuta. Nakon završetka procesa grijač se gasi i reaktor se hladi do sobne temperature. Izvađeni uzorci prebacuju se na druge materijale različitim postupcima od kojih je najučestaliji transfer termo-otpuštajućom folijom, upotrebom adhezivne trake i presvlačenjem otopinom polimera u organskom otapalu. Uklanjanje metalnog supstrata kemijskim jetkanjem je uobičajen postupak koji daje dobre rezultate.

Izrađeni uzorci karakterizirani su skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), uređajem s fokusiranim ionskim snopom (FIB, eng. focused ion beam), Ramanovom spektroskopijom i elipsometrijom.

Ramanovi spektri jednoslojnog grafena pokazuju nisku koncentraciju defekata dok odnos 2D i G linije ukazuje na jednoslojni grafen visoke kvalitete. Elektronskom mikroskopijom utvrđene su velike dimenzije ( $> 0,1$  mm) kristalnih domena grafena zbog čega su sintetizirani uzorci pogodni za upotrebu u aplikacijama gdje je bitna visoka kvaliteta materijala. Elipsometrijom je utvrđeno kako realni dio indeksa loma u infra-crvenom području spektra ima vrijednosti u rasponu 3-5 dok je imaginarni dio indeksa loma u istom području spektra u rasponu 0-2.

Ramanovi spektri višeslojnog grafena odgovaraju Ramanovim spektrima grafita ali imaju malu koncentraciju defekata. Elektronska mikroskopija potvrđuje kompaktan sloj grafena koji prekriva cijelu površinu supstrata. Pri većem povećanju vidljiva je nepravilna morfologija površine koja ograničava upotrebu ovog materijala na manje zahtjevne aplikacije.

Istraživanjem postupaka prijenosa jednoslojnog grafena na dielektrične supstrate utvrđeno je kako većina metoda opisanih u literaturi nije pogodna za uzorke površina većih od  $1 \text{ cm}^2$  jer nastaje mehaničko pucanje uzorka.

U okviru ovog rada razvijena je nova metoda prijenosa grafena koja koristi plastične košuljice za laminiranje papira. Razvijena metoda je jednostavna za primjenu i ne zahtjeva velike troškove. Metalne folije s grafenom i termofolija za plastificiranje papira provlače se istovremeno kroz laminator koji ih mehanički pritišće zajedno pri čemu ih i zagrijava. U procesu dolazi do topljenja jednog sloja polimera koji nakon hlađenja ostvaruje dobru adheziju s grafenom. Naknadno kemijsko jetkanje uklanja metalnu foliju. Nakon pranja i sušenja izrađenih uzorka jednoslojni grafen je na plastičnoj foliji vidljiv okom bez optičkih pomagala kao sloj tamnijeg kontrasta. Ograničenje ove metode su sitni mjehuri zraka vidljivi pod velikim optičkim povećanjem. Prilikom kemijskog jetkanja metalne folije ovi mjehuri pucaju što rezultira gubitkom grafena na mjestima gdje su mjehuri. Poboljšanje metode napravljeno je premazivanjem bakrene folije tankim slojem polimera prije laminiranja što je rezultiralo boljim mehaničkim učvršćenjem grafena.

## 6. Elektromagnetska karakterizacija uzoraka grafena

### 6.1. Numeričko modeliranje grafena u valovodnom okruženju

Istraživanja dvodimenzionalnih (2D) materijala se intenziviraju što je vidljivo po velikoj količini znanstvenih radova objavljenih u kratkom vremenu [196], [197]. Jedan od izrazito zanimljivih 2D materijala s velikim znanstvenim potencijalom je fosforen, makromolekula sastavljena isključivo od atoma fosfora, poluvodič koji ima zabranjen pojas i veliku mobilnost nosioca naboja [198].

Sa druge strane, ispitivanje elektromagnetskih svojstava različitih pasivnih struktura najčešće se obavlja punovalnim numeričkim simulacijama. U tijeku izrade ovog rada korišten je tranzijentni rješavač („solver“) temeljen na metodi konačne integracije, raspoloživ unutar punovalnog elektromagnetskog simulatora „CST Studio Suite“ [195]. Korisničko sučelje aplikacije ima vrlo velike mogućnosti dok je istovremeno pregledno i lako za korištenje.

Poput većine 2D materijala, velike lateralne dimenzije grafena (reda centimetra) i male debljine (reda nanometra) uzrokuju teškoće pri geometrijskom definiranju problema kojeg treba numerički riješiti. Nameće se pitanje: kako na jednostavan način ispitati elektromagnetska svojstva grafena unutar CST programskog paketa i može li se navedeni pristup iskoristiti za druge vodljive 2D materijale?

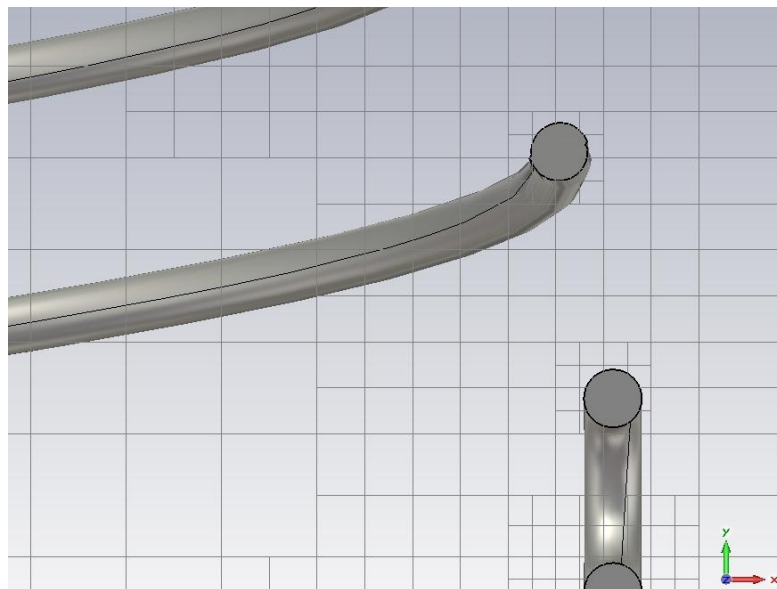
Problem definiranja dimenzija materijala riješiv je zamjenom 2D materijala dobre vodljivosti s ekvivalentnim filmom trodimenzionalnog (3D) materijala znatno veće debljine i znatno manje vodljivosti što je objavljeno u [199]. Vodljivost tankog sloja 3D materijala je u tom slučaju dana izrazom (6-1):

$$\sigma_{3D} = \frac{\sigma_g}{d_{3D}} [S/m], \quad (6-1)$$

gdje je  $\sigma_{3D}$  vodljivost 3D materijala,  $d_{3D}$  je debljina 3D materijala a  $\sigma_g$  je vodljivost grafena. U prijašnjem razmatranju (tablica 4.1 i tablica 4.2) detaljno je analizana vodljivost grafena na mikrovalnom području frekvencija te je pokazana njezina ovisnost o kemijskom potencijalu tj. o naponu polarizacije. Analiza pokazuje kako je realna komponenta vodljivosti puno veća od imaginarne zbog čega grafen možemo aproksimirati idealnim otpornikom čija vrijednost ovisi o kemijskom potencijalu i kvaliteti materijala. Grafen u numeričkim simulacijama možemo aproksimirati materijalom čija je debljina jednaka minimalnoj veličini jedinične ćelije prilikom izgradnje mreže (eng. meshing). Naravno, zbog svojstava same numeričke

metode koja koristi diskretizaciju, debljina nadomjesnog 3D materijala treba biti puno manja od valne duljine ( $d_{3D} \ll \lambda$ ).

Prilikom numeričke analize elektromagnetskih struktura u mikrovalnom području frekvencija debljinu nadomjesnog 3D materijala najčešće definiramo u području 0,1-0,2 milimetra i tada je njegova 3D vodljivost unutar područja 1-50 S/m. Bitno je naglasiti kako je ukupan broj ćelija obrnuto proporcionalan trećoj potenciji veličine jedinične ćelije. Ovo bi rezultiralo, za fiksnu veličinu stranice jedinične ćelije od 0,1 mm i malu geometrijsku veličinu strukture (10x10x10 cm), vrlo velikim ukupnim brojem ćelija ( $N=10^9$ ). Numeričko rješavanje takvog opsežnog zadatka zahtjevalo bi vrlo veliku količinu radne memorije i izrazito puno procesorskog vremena koje najčešće nije na raspolaganju. Osobna računala boljih performansi u razumnom vremenu mogu izračunati probleme kod kojih je ukupni broj  $N=10^6$ . Ukoliko su jedinične ćelije uniformne veličine s duljinom stranice 0,1 milimetar tada maksimalni volumen unutar kojeg možemo postaviti elektromagnetski problem iznosi 1 x 1 x 1 cm što je vrlo veliko ograničenje ovog pristupa. Prilikom izgradnje mreže moguće je definirati varijabilne veličine jediničnih, ova opcija se zove podmrežavanje (eng. subgridding). Podmrežavanje definira veličinu jediničnih ćelija s obzirom na geometriju strukture i generira finiju strukturu na mjestima gdje dolazi do velike promjene lokalnih uvjeta a grublju strukturu generira na mjestima gdje je ta promjena slabo izražena (slika 6.1). Nažalost, ovaj pristup je ograničen omjerom dimenzija najveće i najmanje ćelije koji obično ne može biti veći od 1:5.



Slika 6.1. Primjer rezultata generiranja mreže s uključenom opcijom podmrežavanja oko rubova žičane strukture nepravilnog oblika [36].



Tablica 6.1. Vodljivost 3D materijala proizvoljne debljine 0,2 milimetra kojim se supstituira grafen na dielektriku u različitim uvjetima polarizacije. Grafen na temperaturi od 300K je modeliran izrazom (4-3) s frekvencijom raspršenja nosioca 5 THz što je realističan slučaj. Dielektrik je poli-imidni (Kapton<sup>®</sup>) film ( $\epsilon_r=3$ ;  $v_f=1,8 \cdot 10^6 \text{ ms}^{-1}$ ) debljine 100  $\mu\text{m}$  maksimalnog probojnog napona 8,2 kV.

<b>Frekvencija signala [Hz]</b>	<b>Napon polarizacije [V]</b>	<b>Kemijski potencijal [meV]</b>	<b><math>R_g</math> [<math>\Omega/\square</math>]</b>	<b><math>\sigma_{3D}</math> [S/m]</b>	<b>Karakteristike grafena</b>
<b>1 Hz</b>	0	0	2372,0	2,11	Bez dopanada i polarizacijskog napona, intrinzičan materijal
<b>1 kHz</b>	0	0	2372,0	2,11	„
<b>1 MHz</b>	0	0	2372,0	2,11	„
<b>1 GHz</b>	0	0	2372,0	2,11	„
<b>10 GHz</b>	0	0	2372,0	2,11	„
<b>10 GHz</b>	100	27,0	1994,8	2,51	Neznatno kemijski dopiran
<b>10 GHz</b>	200	38,2	1739,7	2,87	Neznatno do umjereno kemijski dopiran
<b>10 GHz</b>	500	60,5	1302,9	3,84	Umjereno kemijski dopiran
<b>10 GHz</b>	1000	85,5	972,6	5,14	Jako kemijski dopiran
<b>10 GHz</b>	2000	120,9	699,9	7,14	Polariziran vanjskim električnim poljem slabog do umjerenog iznosa
<b>10 GHz</b>	4000	171,0	496,6	10,07	Polariziran vanjskim električnim poljem velikog iznosa
<b>10 GHz</b>	8000	241,9	351,3	14,23	Polariziran vanjskim električnim poljem vrlo velikog iznosa, na granici proboja dielektrika

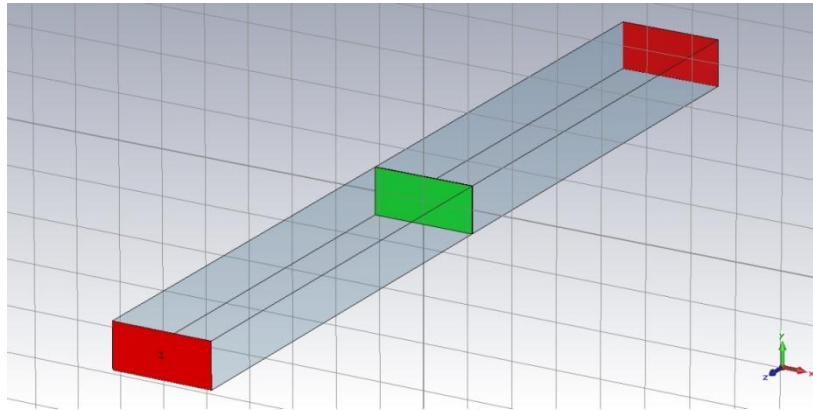
Izračunate vrijednosti vodljivosti 3D materijala dobivene izrazom (6-1) za grafen vrlo dobre kvalitete navedene su u tablici 6.1. Podaci iz tablice mogu biti direktno korišteni u aplikaciji CST za numeričke simulacije elektromagnetskih problema koji uključuju grafen na način da se definira novi materijal relativne permitivnosti i permeabilnosti jednake vakuumu dok je vrijednost električne vodljivost novog materijala jednaka tabličnoj vodljivosti 3D materijala koja odgovara grafenu u specifičnim uvjetima. Na primjer, novi materijal koji zamjenjuje intrinzični grafen imati će slijedeće parametre:  $d=0,2$  mm,  $\epsilon_r=1$ ,  $\mu_r=1$  i  $\sigma=3,51$  S/m. Ukoliko je debljina 3D materijala 0,1 milimetar tada treba uvrstiti dvostruko veću vrijednost vodljivosti od  $\sigma=7,02$  S/m. Navedeni pristup je jednostavan za korištenje i daje realistične rezultate simulacije zbog čega je korišten prilikom numeričkih simulacija grafena u ovom poglavlju.

## **6.2. Beskontaktna metoda određivanja površinskog otpora grafena u mikrovalnom području frekvencija**

Nakon sinteze grafena (poglavlje 3.2. i 5.1.) prvi slijedeći korak je bila karakterizacija uzorka (poglavlje 3.3.) elektronskom mikroskopijom (slika 3.9.) i Ramanovom spektroskopijom (slika 3.10). kako bi se utvrdio broj slojeva materijala i njihova kvaliteta. Slijedeći koraci ovise o namjeni za koju će materijal biti korišten. Najčešće korišteno svojstvo grafena u različitim aplikacijama je njegova električna vodljivost tj. promjena njegove električne vodljivosti uslijed specifičnog fizikalnog ili kemijskog procesa kojem je grafen izložen [200], [201].

Postoje različite metode za mjerenje električne vodljivosti. Najjednostavni pristup koristi metodu četiri šiljka [202] dok kompleksni pristup koristi Shubnikov-de-Haas efekt [21]. Na mikrovalnim frekvencijama uobičajeno je mjerenje otpora korištenjem koplanarnog valovoda koji je zaključen grafenskom „flekcom“ [203]. Ova metoda rezultira složenijim modelom koji uzima u obzir i kontakti otpor između grafena i metalnih elektroda [204]. Prilikom upotrebe kontaktne metode javljaju se dva karakteristična problema. Grafen na koplanarnom valovodu je, u pravilu, dopiran kemikalijama koje su upotrebljene u procesu prijenosa. Uklanjanje neželjenih ostataka kemikalija izvodi se zagrijavanjem grafena (na dielektričnoj podlozi) na umjereno visoku temperaturu (300-400 °C) u vakuumu. Ovaj postupak uglavnom nije moguće napraviti jer bi visoka temperatura oštetila strukturu koplanarnog valovoda (dielektrik od kompozitnog materijala) [204]. Drugi problem se javlja zbog nelinearnih efekata zbog kontakta grafena sa zlatom [205] koji se najčešće ne razmatra.

U okviru ovog rada napravljena je analiza mjerenja površinskog otpora grafena u valovodnom okruženju korištenjem raspršnih parametara. Grafen je nadomješten filmom 3D materijala mjerljive debljine i električne vodljivosti određene izrazom (6-1) smještenim unutar valovoda na način da su silnice električnog polja tangencijalne na površinu



Slika 6.2. Postav za određivanje površinskog otpora grafena punovalnom numeričkom simulacijom sastoji se od dva valovodna prolaza označena crvenim pravokutnicima, valovoda ispunjenog vakuumom koji je označen tamnoplavom bojom i 3D materijala označenog zelenom bojom. Debljina 3D materijala je 0,2 milimetra a električna vodljivost mu je promjenjiva kako bi simulirao grafen različite vodljivosti. Valovod okružuje idealan električni vodič. Ovo je pojednostavljen pristup jer ne uključuje dielektrični supstrat koji u realnom slučaju mora biti prisutan kako bi osigurao mehaničku stabilnost grafena.

! TOUCHSTONE file generated by CST MICROWAVE STUDIO

! Date and time: Tue Sep 15 15:40:47 2015

! Project name: 11.cst

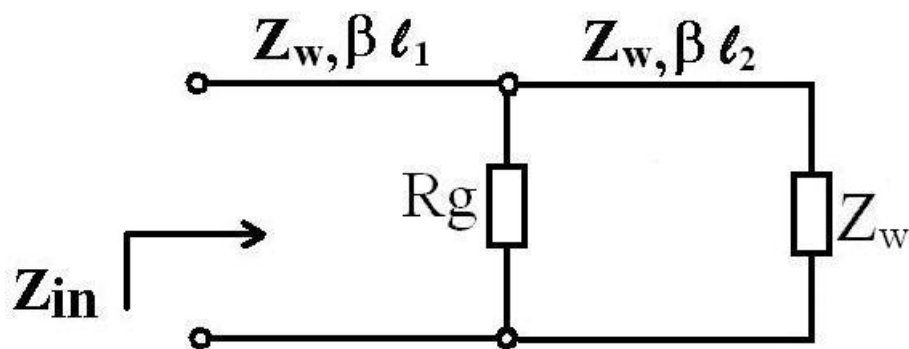
# GHZ S MA R 377

8	4.77055e-006	149.627	0.976403	69.2444	0	0	0	0
8.004	4.5845e-006	150.672	0.976257	67.4602	0	0	0	0
8.008	4.40535e-006	151.892	0.976117	65.6778	0	0	0	0
8.012	4.23397e-006	153.299	0.975982	63.8973	0	0	0	0
8.016	4.07136e-006	154.909	0.975853	62.1187	0	0	0	0
8.020	3.91858e-006	156.732	0.97573	60.3419	0	0	0	0

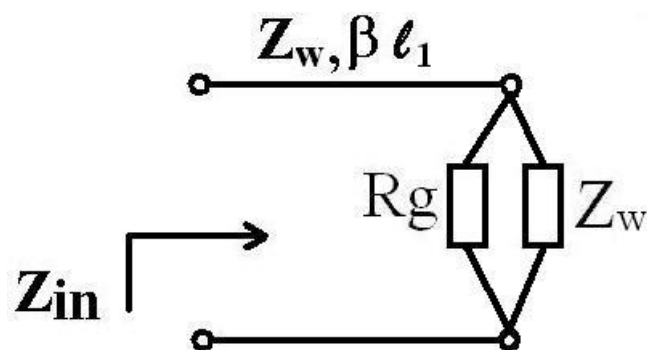
Slika 6.3. Primjer zaglavlja *Touchstone* datoteke dobiven nakon izvršenih simulacija u programskoj aplikaciji CST. Nakon tekstualnog zaglavlja nalazi se frekvencija (prva kolona) na kojoj je izračunata magnituda (druga kolona) i faza (treća kolona) od S11 te magnituda (četvrta kolona) i faza (peta kolona) od S21. Ostali parametri nisu izračunati (kolona 6-9).

3D materijala (slika 6.2). Rezultate punovalne numeričke simulacije potrebno je snimiti u „Touchstone“ datoteku (standardni format zapisa raspršnih parametara koji podržava većina elektromagnetskih simulatora kao i simulatora električnih krugova). Ovakav zapis olakšava postupak razmjene podataka prilikom njihove naknadne obrade u drugim aplikacijama. Datoteka sadrži raspršne parametre  $S_{11}$  i  $S_{21}$  izračunate u zadanom području frekvencija a njihova obrada dodatno zahtjeva upotrebu matematičkih alata kao što je Microsoft Excell ili Mathlab. *Touchstone* datoteka je tekstualnog formata a primjer njenog zaglavlja vidljiv je na slici 6.3.

Mjerni postav sa slike 6.2 možemo prikazati modelom s koncentriranim parametrima i prijenosnim linijama (slika 6.4). Mjerna linija je na svom kraju zaključena idealnim teretom  $Z_w$  koji neće prouzročiti dodatne refleksije zbog čega ovaj model možemo pojednostaviti tako da odsječak valovoda duljine  $l_2$  i idealni teret  $Z_w$  nadomjestimo otpornikom vrijednosti  $Z_w$  koji je spojen paralelno otporniku  $R_g$  što je prikazano na slici 6.5.



Slika 6.4. Prikaz modela mjerne linije s koncentriranim parametrima i prijenosnim linijama.  $Z_{in}$  je impedancija na ulazu u mjernu liniju koju čini  $TE_{1,0}$  pravokutni valovod valne impedancije  $Z_w$ , fazne konstante  $\beta=2\pi/\lambda$  i dužine  $l_1=100$  milimetara. Na kraju prvog mjernog valovoda pozicioniran je 3D materijal koji nadomješta grafen različitog površinskog otpora  $R_g$ . Linija je nastavljena drugim odsječkom valovoda duljine  $l_2$  istih karakteristika kao i prvi odsječak valovoda s time da je na svom kraju zaključen idealnim teretom.



Slika 6.5. Pojednostavljeni model mjerne linije.

Ulazna impedancija  $Z_{in}$  opisana je izrazom (6-2):

$$Z_{in} = Z_w \frac{R_g \parallel Z_w + Z_w j \tan \beta l_1}{Z_w + R_g \parallel Z_w j \tan \beta l_1}, \quad (6-2)$$

gdje je  $Z_w$  valna impedancija  $TE_{1,0}$  pravokutnog valovoda,  $\beta=2\pi/\lambda$  je fazna konstanta a  $l_1$  je duljina linije. Raspršni parametar  $S_{11}$  opisan je izrazom (6-3):

$$S_{11} = \frac{Z_{in} - Z_w}{Z_{in} + Z_w}. \quad (6-3)$$

Valna impedancija  $TE_{1,0}$  pravokutnog valovoda ispunjenog vakuumom s duljinom stranica  $a > b$  ovisi o radnoj frekvenciji i opisana je izrazom (6-4) [206].

$$Z_w = \eta \frac{\lambda_w}{\lambda} \quad [\Omega], \quad (6-4)$$

gdje je  $\eta$  impedancija slobodnog prostora koja približno iznosi 377 ohma,  $\lambda$  je valna duljina elektromagnetskog vala u slobodnom prostoru opisana izrazom (6-6) a  $\lambda_w$  je valna duljina elektromagnetskog vala u valovodu koja je opisana izrazom (6-5) [206] :

$$\lambda_w = \frac{\lambda}{\sqrt{1 - \left(\frac{\lambda}{\lambda_{co}}\right)^2}} \quad [m], \quad (6-5)$$

gdje je  $\lambda_{co}=2a$  granična valna duljina koja odgovara dvostrukoj duljini veće stranice pravokutnog valovoda [206]. Valna duljina elektromagnetskog vala u vakuumu određena je izrazom (6-6):

$$\lambda = \frac{c}{f} \quad [m], \quad (6-6)$$

gdje je  $c$  brzina svjetlosti u vakuumu a  $f$  je frekvencija signala.

Fazna konstanta valovoda je također funkcija frekvencije i opisana je izrazom (6-7) [206]:

$$\beta = \frac{2\pi f}{c} \sqrt{1 - \left(\frac{\lambda}{\lambda_{co}}\right)^2} \quad [rad/m]. \quad (6-7)$$

Uvrštavanjem izraza (6-2) u (6-3) možemo jednoznačno izlučiti  $R_g$  koji je u tom slučaju određen izrazom (6-8):

$$R_g = -\frac{Z_w}{2} \left( \frac{1}{S_{11}} + \frac{1+j \tan \beta l_1}{1-j \tan \beta l_1} \right) \quad [\Omega]. \quad (6-8)$$

Izraz (6-8) može imati kompleksnu vrijednost jer vrijedi za općeniti slučaj. U prijašnjem razmatranju (poglavlje 4.1. i 4.2.) pokazano je kako grafen na radiofrekvencijskom području

ima isključivo realnu komponentu vodljivosti zbog čega se može aproksimirati realnim otporom koji je u modelu s koncentriranim parametrima i prijenosnim linijama (slika 6.4. i 6.5.) označen s  $R_g$  zbog čega izraz (6-8) možemo nadomjestiti s izrazom (6-9):

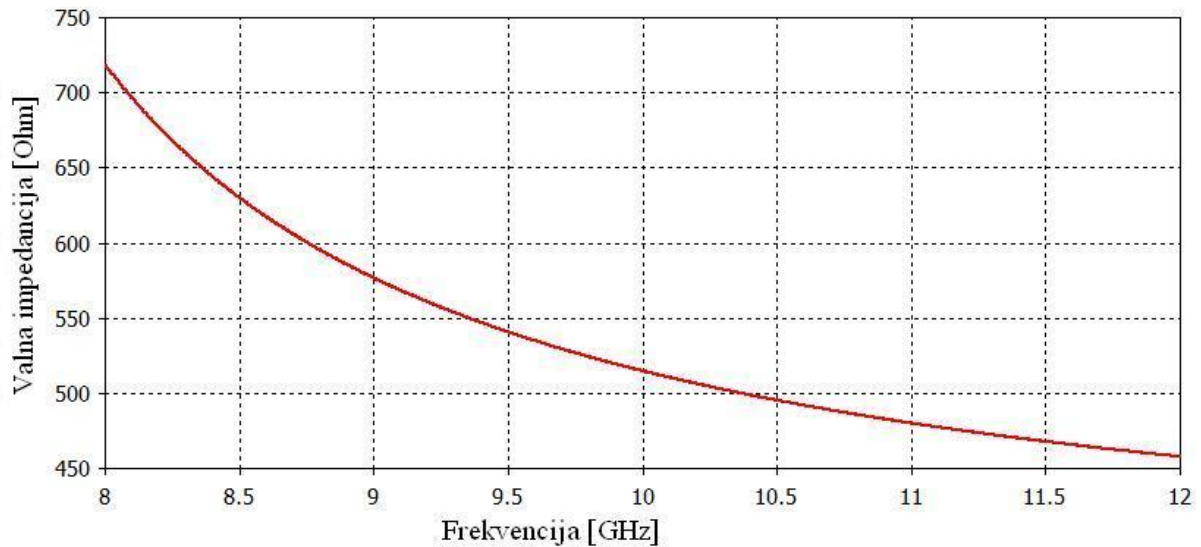
$$R_g = \left| \frac{Z_w}{2} \left( \frac{1}{S_{11}} + \frac{1+j \tan \beta l_1}{1-j \tan \beta l_1} \right) \right| \quad [\Omega] . \quad (6-9)$$

Uvrštavanje izraza (6-4), (6-5), (6-6) i (6-7) u izraz (6-9) jednostavnije je upotrebom aritmetičkih alata kao što je Excell ili Matlab. U okviru ovog rada napravljena je Excell tablica koja na osnovu definiranih fizičkih parametara valovoda (širina i dužina) i ulaznih kompleksnih raspršnih parametara (dobivenih numeričkom punovalnom simulacijom) izračunava vrijednost otpora  $R_g$  na zadanim frekvencijama.

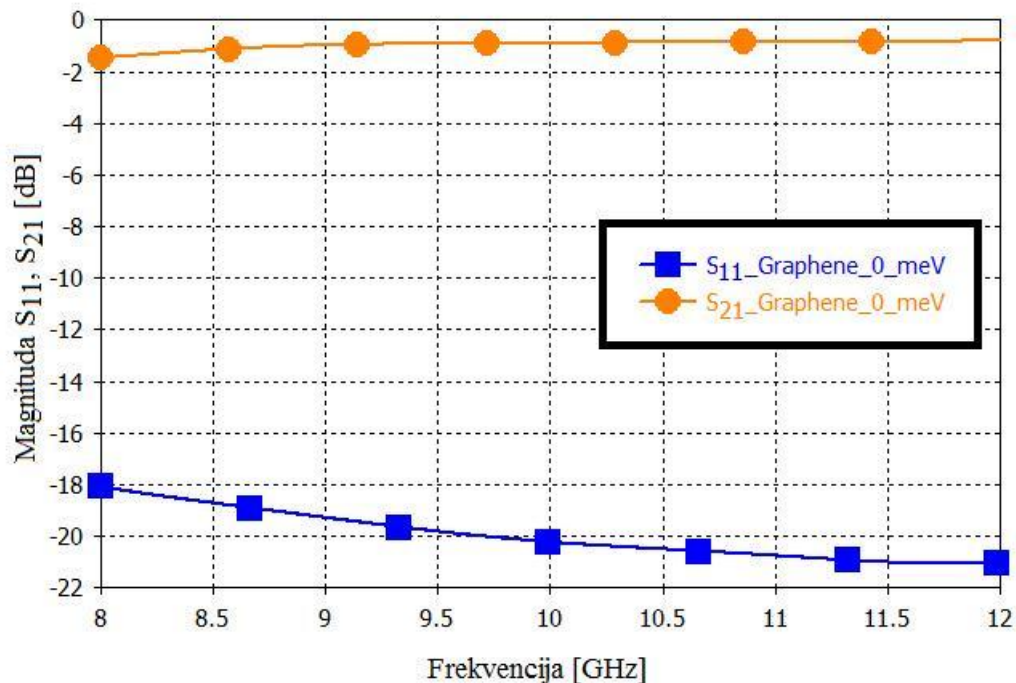
Prilikom numeričkih simulacija u ovom poglavlju pretpostavljen je grafen s parametrima navedenim u zaglavlju tablice 6.1. ( $T=300$  K,  $v_f=1,8 \cdot 10^6$  m/s,  $f=10$  GHz,  $\gamma=5 \cdot 10^{12}$  Hz). Nadomjesni 3D materijal je debljine 0,2 milimetra i vodljivosti ovisne o kemijskom potencijalu grafena. Korišten je rješavač u vremenskoj domeni (eng. time domain solver), frekvencijski raspon je 8-12 GHz, pozadinski materijal je savršeni električni vodič (PEC, eng. perfect electric conductor) u svim smjerovima, u X i Y osi granice su podešene da je tangencijalno električno polje jednako nuli dok su u Z osi otvorene granice zbog prisustva valovodnih prolaza. Dimenzije pravokutnog valovodnog profila korištenog u simulaciji su 22 x 10 milimetara što približno odgovara standardnim dimenzijama WR-90 valovoda za X-pojas koje iznose 22,86 x 10,16 milimetara [34]. Dužina valovoda je 99,9 milimetara.

Valna impedancija valovoda ovisi o radnoj frekvenciji (slika 6.6.) u skladu s izrazima (6-4)-(6-6).  $S_{11}$  praznog valovoda (bez 3D materijala) u cijelom području ima vrijednost oko -90 dB dok  $S_{21}$  u cijelom području ima vrijednost oko -0,2 dB. Simulirani raspršni parametri izračunati su korištenjem procesa optimiziranja mreže (podmrežavanje, slika 6.1.) kako bi simulacija bila izvršena u kraćem vremenskom periodu uz zadovoljavajuću preciznost. Preciznije određivanje raspršnih parametara nije rađeno jer je korištenjem manje računskog vremena postignuta dovoljna razina preciznosti. Upotreba podmrežavanja dodatno je reducirala potrebno vrijeme simulacije. Simulacije su napravljene za široki raspon površinskog otpora jednoslojnog grafena (slike 6.7 do 6.11) dobivenog upotrebom polarizirajućeg napona koji je u pojedinim slučajevima (slika 6.10 i 6.11) dosezao izrazito velike vrijednosti. Dielektrici koji bi mogli izdržati tako jako električno polje su na granici mogućnosti današnje tehnologije [207]. Jedan od ciljeva analize je i ispitivanje mogućnosti korištenja ove metode za mjerenje višeslojnog grafena čije površinski otpor može biti

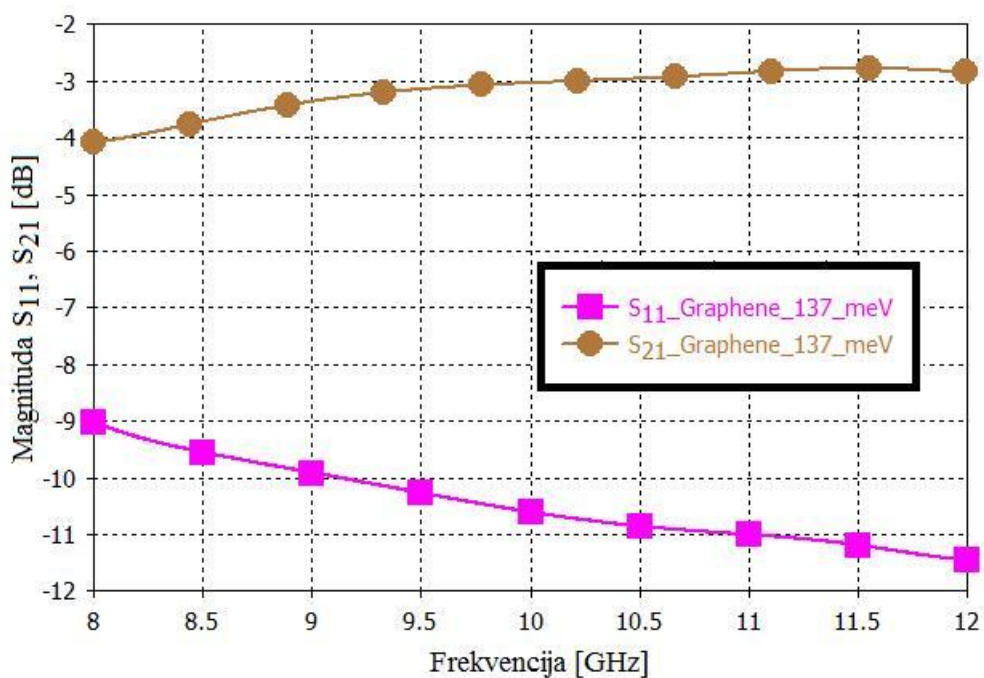
nekoliko stotina puta manji od površinskog otpora jednoslojnog grafena. Polarizacijski napon za slučaj materijala niskog površinskog otpora treba interpretirati kao onaj napon pri kojem bi višeslojni nepolarizirani grafen imao isti površinski otpor kao jednoslojni polarizirani grafen.



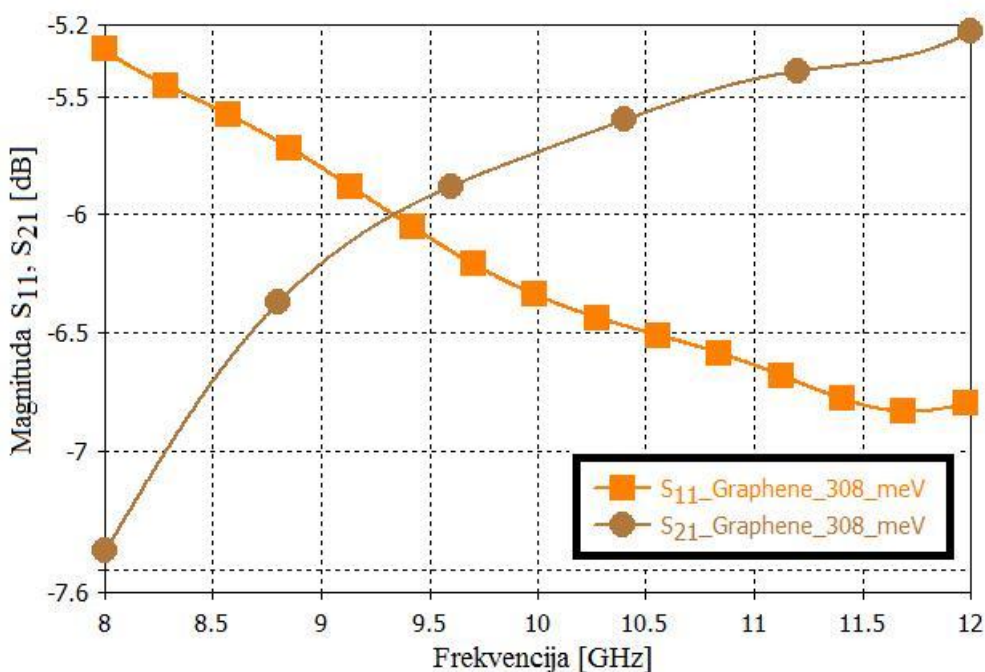
Slika 6.6. Valna impedancija valovoda u ovisnosti o frekvenciji izračunata u aplikaciji CST. Valovod je pravokutnog presjeka s unutarnjim dimenzijama 22 x 10 milimetara.



Slika 6.7. Moduli raspršnih parametara  $S_{11}$  i  $S_{21}$  dobiveni simulacijom nepolariziranog jednoslojnog grafena ( $\mu_c=0$  meV) površinskog otpora  $2372 \Omega/\square$ . Debljina 3D materijala je 0,2 mm a vodljivost mu je 2,11 S/m.

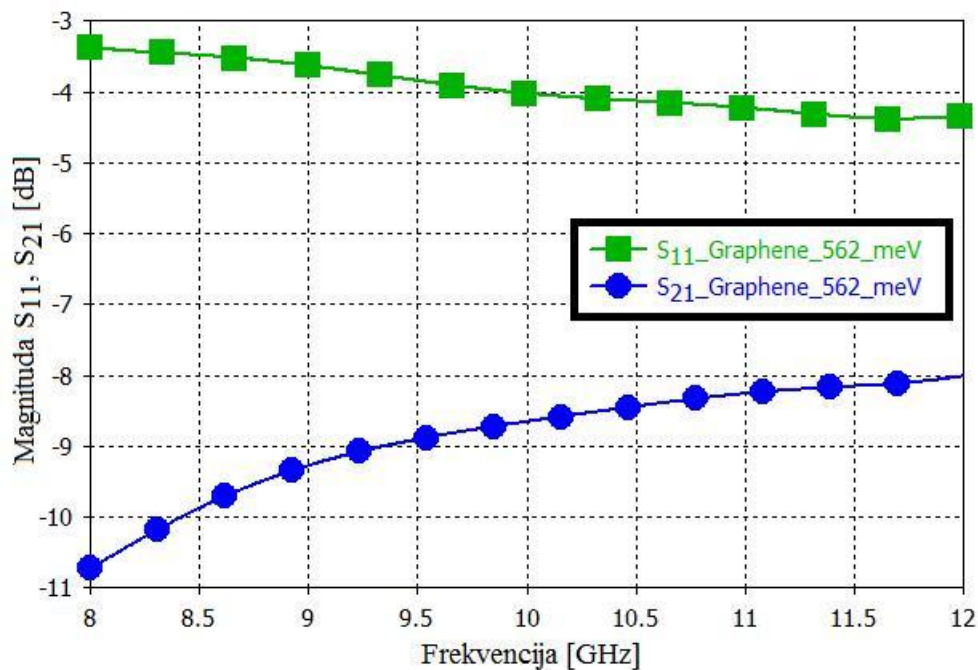


Slika 6.8. Moduli raspršnih parametara  $S_{11}$  i  $S_{21}$  dobiveni simulacijom jednoslojnog grafena polariziranog naponom 2,5 kV ( $\mu_c=137$  meV) ili dvoslojnog nepolariziranog grafena ukupnog površinskog otpora  $615 \Omega/\square$ . Debljina 3D materijala je 0,2 mm a vodljivost mu je 7,97 S/m.

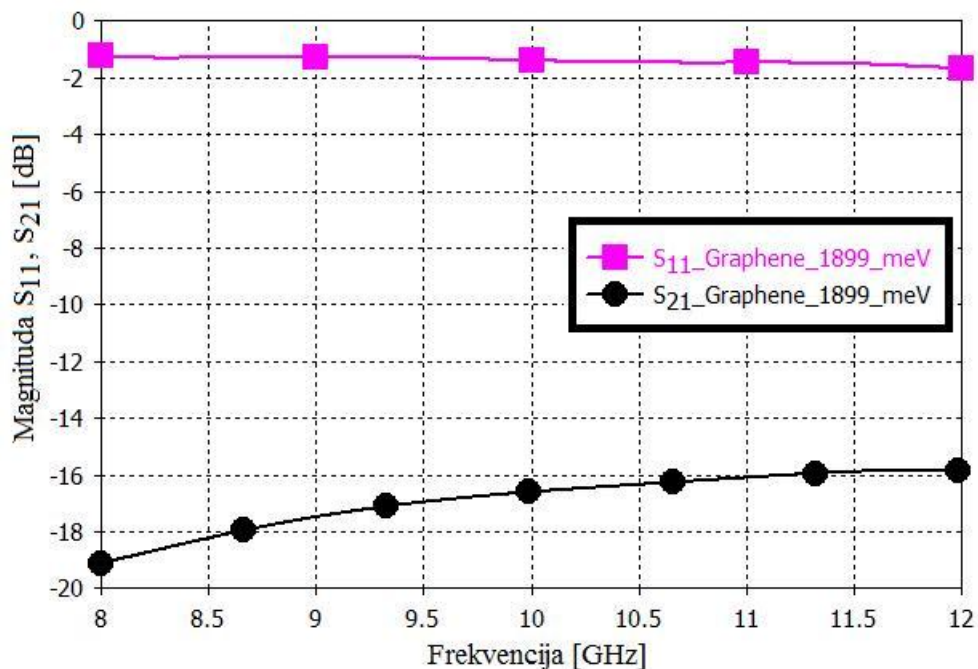


Slika 6.9. Moduli raspršnih parametara  $S_{11}$  i  $S_{21}$  dobiveni simulacijom jednoslojnog grafena polariziranog naponom 13 kV ( $\mu_c=308$  meV) ili višeslojnog nepolariziranog grafena površinskog otpora  $276 \Omega/\square$ . Debljina 3D materijala je 0,2 mm a vodljivost mu je 18,12 S/m.





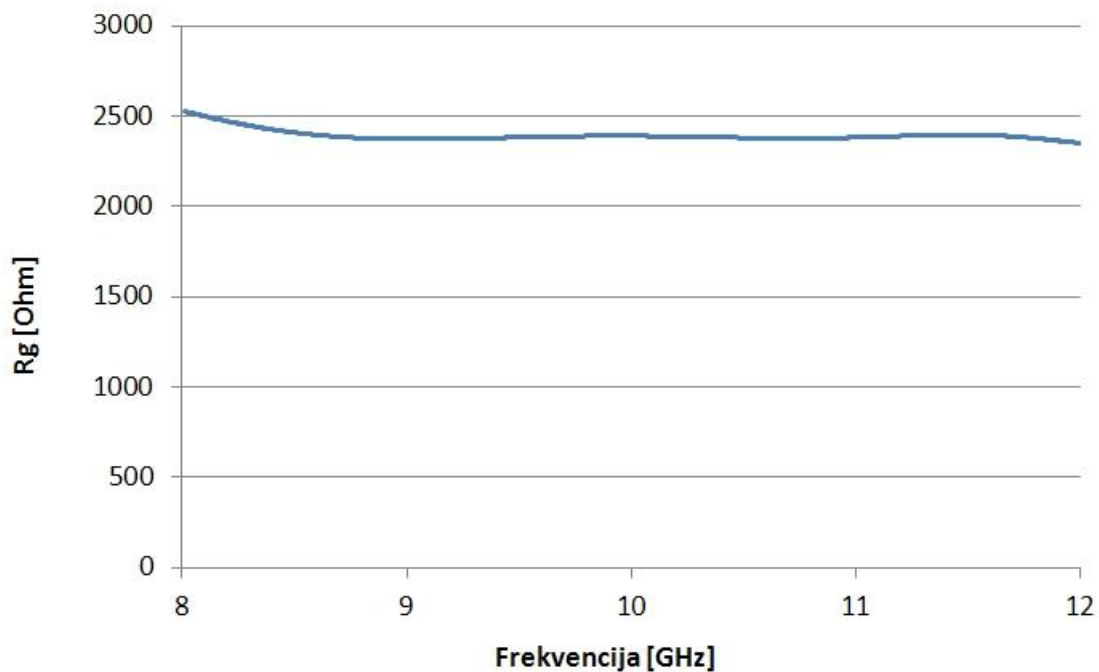
Slika 6.10. Moduli raspršnih parametara  $S_{11}$  i  $S_{21}$  dobiveni simulacijom jednoslojnog grafena polariziranog naponom 43,2 kV ( $\mu_c=562$  meV) ili višeslojnog nepolariziranog grafena površinskog otpora  $151 \Omega/\square$ . Debljina 3D materijala je 0,2 mm a vodljivost mu je 33,11 S/m.



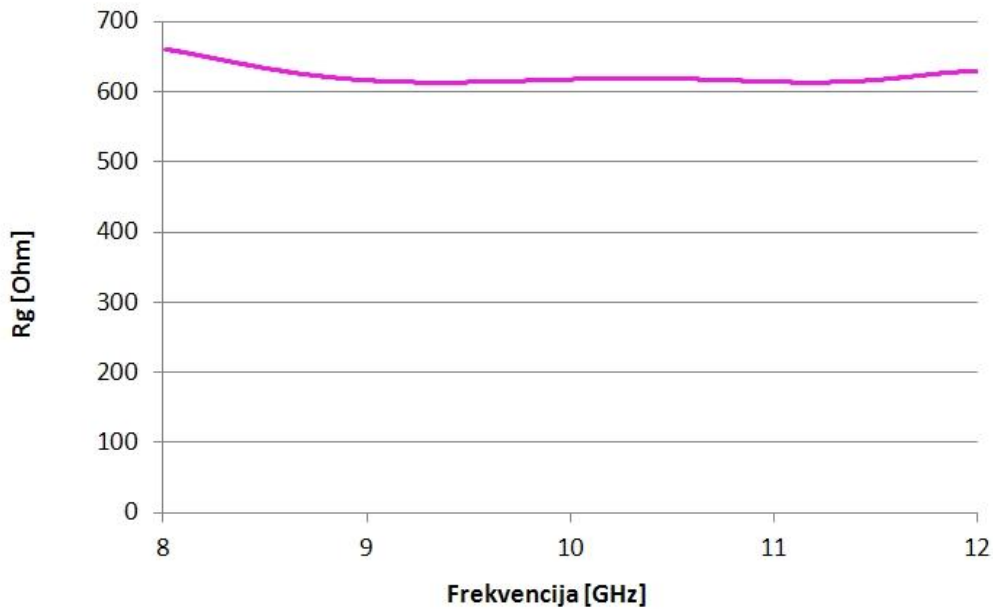
Slika 6.11. Moduli raspršnih parametara  $S_{11}$  i  $S_{21}$  dobiveni simulacijom jednoslojnog grafena polariziranog naponom 493 kV ( $\mu_c=1899$  meV) ili višeslojnog nepolariziranog grafena površinskog otpora  $45 \Omega/\square$ . Debljina 3D materijala je 0,2 mm a vodljivost mu je 111,11 S/m.

Rezultati simulacije pokazuju kako je pri mjerenju površinskog otpora intrinzičnog nepolariziranog jednoslojnog grafena bolje koristiti raspršni parametar  $S_{11}$  jer je njegova promjena jače izražena nego promjena parametra  $S_{21}$  u rasponu površinskog otpora grafena od vrlo velikih vrijednosti pa sve do  $\sim 300 \Omega/\square$ . Pri mjerenju otpora višeslojnog grafena čiji je površinski otpor manji od  $\sim 300 \Omega/\square$  bolje je koristiti parametar  $S_{21}$ . Navedeni rezultati simulacije u skladu su s preporukama suvremene literature [208].

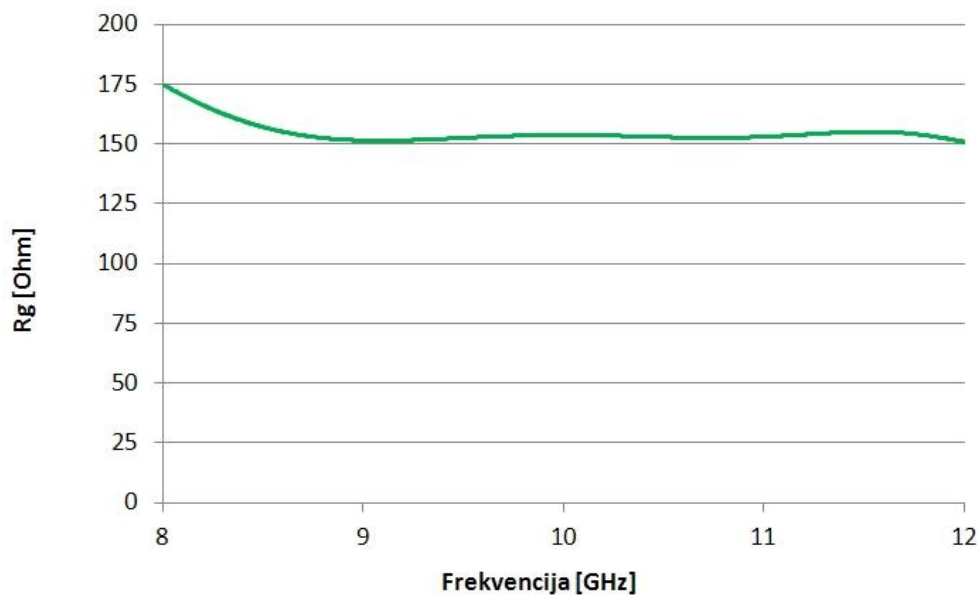
Analiza raspršnih parametara napravljena je korištenjem Excell tablice u kojoj su korišteni izrazi (6-4)-(6-8). Rezultati prikazani na slikama 6.12. do 6.16 pokazuju inherentnu točnost mjerne metode iz izraza (6-9) uz različite vrijednosti površinskog otpora grafena. Mjerna metoda ima dobro slaganje s rezultatima punovalne numeričke simulacije čak i za grafen vrlo malog površinskog otpora (slika 6.15).



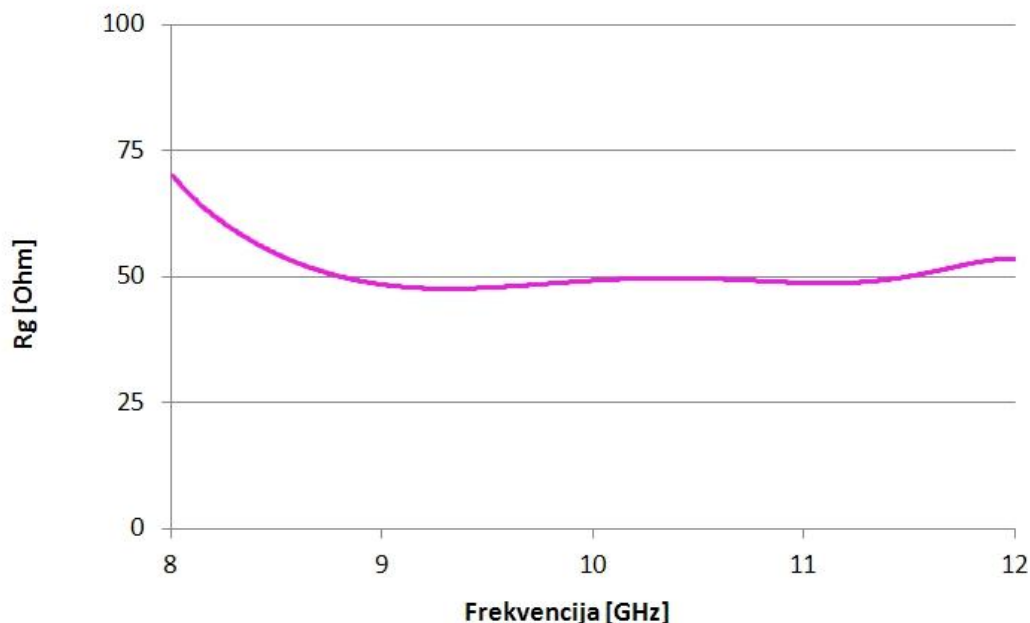
Slika 6.12. Vrijednost otpora  $R_g$  dobivena analizom modula raspršnog parametra  $S_{11}$  (prikazanog na slici 6.7 kao puna linija s kvadratima plave boje) i uz upotrebu izraza (6-4) – (6-8). Izračunata vrijednost pokazuje dobru korelaciju sa simuliranim grafenom površinskog otpora  $2372 \Omega/\square$ .



Slika 6.13. Vrijednost otpora  $R_g$  dobivena analizom modula raspršnog parametra  $S_{11}$  (prikazanog na slici 6.8 kao puna linija s kvadratima roze boje) i uz upotrebu izraza (6-4) – (6-8). Izračunata vrijednost pokazuje dobru korelaciju sa simuliranim grafenom površinskog otpora  $615 \Omega/\square$ .



Slika 6.14. Vrijednost otpora  $R_g$  dobivena analizom modula raspršnog parametra  $S_{11}$  (prikazanog na slici 6.10 kao puna linija s kvadratima zelene boje) i uz upotrebu izraza (6-4) – (6-8). Izračunata vrijednost pokazuje dobru korelaciju sa simuliranim grafenom površinskog otpora  $151 \Omega/\square$ .



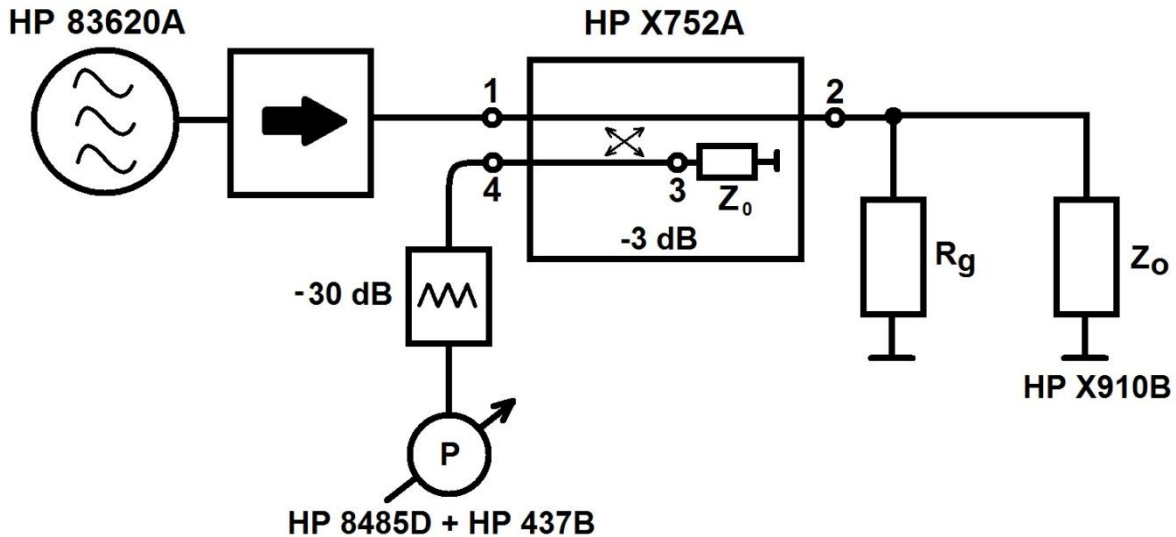
Slika 6.15. Vrijednost otpora  $R_g$  dobivena analizom modula raspršnog parametra  $S_{11}$  (prikazanog na slici 6.11 kao puna linija s kvadratima roze boje) i uz upotrebu izraza (6-4) – (6-8). Izračunata vrijednost pokazuje dobru korelaciju sa simuliranim grafenom površinskog otpora  $45 \Omega/\square$ .

Iz slika 6.12-6.15 vidljivo je vrlo dobro slaganje s parametrima grafena korištenim za definiranje filma 3D materijala konačne debljine koji uspješno supstituira atomski tanak grafen. U slučaju višeslojnog grafena situacija je složenija. Višeslojni grafen ima manji površinski otpor zbog čega je pogreška određivanja njegovog površinskog otpora veća ukoliko se koristi raspršni parametar  $S_{11}$  izračunat s nedovoljnom preciznosti.

Razmatranje rezultata numeričke punovalne simulacije potvrđuje uspješnost upotrebe 3D materijala konačne debljine umjesto grafena koji je atomski tanak zbog čega ovu metodu možemo primjeniti i na druge simulacije koje uključuju grafen.

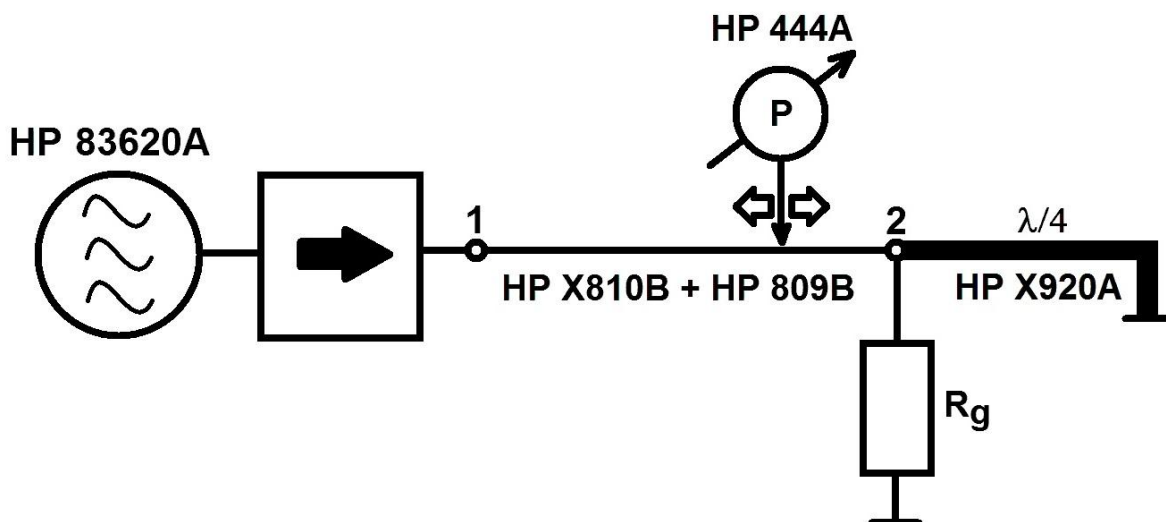
Tipični otpor grafena od  $2.4 \text{ k}\Omega/\square$  rezultira vrlo malim iznosom magnitude raspršnog parametra  $S_{11}$  koji u tom slučaju ima tipičnu vrijednost oko  $-20 \text{ dB}$  (slika 6.7). Za precizno beskontaktno mjerenje površinskog otpora grafena u valovodnom okruženju (slika 6.4) potrebno je valovodnu liniju zaključiti teretom čiji raspršni parametar  $S_{11}$  ima izrazito malu vrijednost, puno manju od  $S_{11}$  grafena, u cijelom mjernom opsegu frekvencija. Kao primjer navedimo standardni precizni teret oznake X910B tvrtke Hewlett Packard kojemu je u cijelom frekvencijskom opsegu 8.2-12.4 GHz modul raspršnog parametra  $S_{11}$  definiran tehničkim specifikacijama u iznosu  $-21.3 \text{ dB}$  zbog čega se u ovom slučaju (slika 6.7) taj teret ne može

koristiti jer je nedovoljno precizan. Precizniji tereti postoje ali oni su dobavljeni na tržištu kao dijelovi kalibracijskih kompleta koji su izrazito skupi. Korištenjem navedenog tereta (X910B) prilikom mjerenja uzorka grafena na dielektričnom supstratu utvrđen je površinski otpor grafena  $R_g(10\text{ GHz})=2153\ \Omega/\square$  dok je istosmjernom strujom za isti uzorak utvrđen površinski otpor  $R_g(\text{DC})=1784\ \Omega/\square$ . Mjerni postav prikazan je na slici 6.16. Mikrovalni generator HP

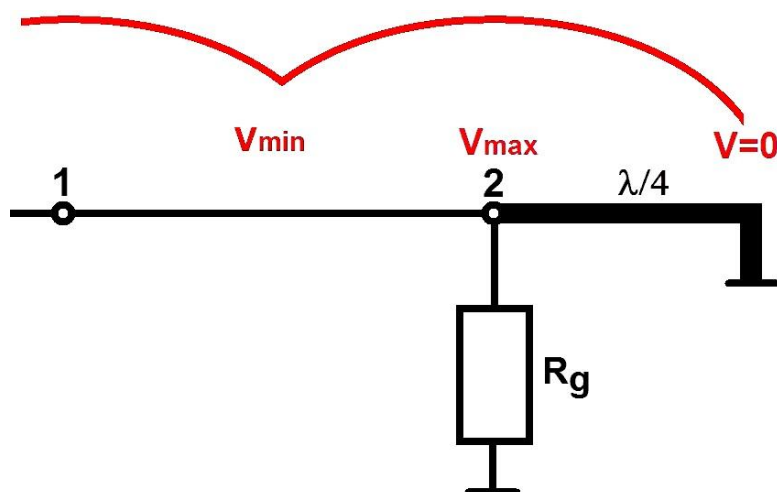


Slika 6.16. Mjerni postav za utvrđivanje površinskog otpora grafena beskontaktnom metodom sa slike 6.4.

83620A služi kao izvor mikrovalnog signala frekvencije 10 GHz i snage 8.3 dBm. Mikrovalni signal je preko feritnog izolatora napajao prvi prolaz valovodnog usmjernog spreznika HP X752A. Uzorak grafena na dielektričnom supstratu pozicioniran je na drugom prolazu usmjerenog spreznika koji je zatim zaključen navedenim teretom HP X910B. Mjerenje reflektirane snage izvedeno je spajanjem preciznog mjeraca snage HP 8485D i HP 437B preko koaksijalnog atenuatora (s gušenjem od 30 dB) na četvrti (izolirani) prolaz spreznika zbog zaštite mjernog senzora od preopterećenja/oštećenja. Kalibriranje mjernog postava izvedeno je zamjenom grafena s aluminijskom folijom (kratki spoj) i uklanjanjem grafena (idealno prilagođenje). Detektirana razina reflektiranog signala u slučaju kad je spojen dielektrični supstrat bez grafena je ista kao u slučaju kad je spojeno idealno prilagođenje jer je korišten vrlo tanak ( $80\ \mu\text{m}$ ) supstrat od polietilen-tereftalata (PET) koji ima malu permitivnost. U oba slučaja mjerena snaga je na donjoj granici osjetljivosti detektora HP8485D. Demonstrirana diskrepancija rezultata uslijed nedovoljno preciznog zaključenja mjerne linije predstavlja ograničenje ove mjerne metode.



Slika 6.17. Mjerni postav za precizno beskontaktno utvrđivanje površinskog otpora grafena.



Slika 6.18. Izgled stojnog vala na mjernoj liniji. Generator i feritni izolator, koji ovdje nisu prikazani radi preglednosti, priključeni su na prvi prolaz razrezane mjerne linije.

Bolja preciznost mjerenja postiže se uz pomoć  $\lambda/4$  linije koja je zaključena kratkim spojem i mjerenjem odnosa stojnih valova (OSV) uz pomoć prorezane linije i pomične mjerne sonde (slika 6.17). Uzorak grafena na dielektriku smješten je između drugog prolaza prorezane linije i  $\lambda/4$  linije s kratkim spojem. Kratki spoj na kraju mjerne linije transformira se uz pomoć  $\lambda/4$  linije u otvoreni kraj na mjestu gdje je smješten grafen (slika 6.17) čime je izbjegnuto korištenje preciznog tereta iz predhodnog slučaja (slika 6.16). Valovod WR-90 (slika 6.19) predviđen je za pojas frekvencija 8.2 - 12.4 GHz i u tom opsegu frekvencija njegova impedancija (izraz 6-4) je manja od površinskog otpora jednoslojnog grafena kojeg je u tom slučaju moguće izračunati iz izraza (6-10):

$$R_g = Z_0 \cdot OSV \quad (6-10)$$



Slika 6.19. Jednoslojni grafen na dielektričnom supstratu (slika 5.42f) smješten na drugi prolaz mjerne valovodne linije sa prorezom (HP X810B). Grafen je moguće identificirati kao područje tamnijeg kontrasta koji potpuno prekriva unutarnji otvor valovoda. Na valovodnoj pribudnici vidljiva su dva od četiri vijka za učvršćivanje pomičnog  $\lambda/4$  kratkog spoja koji se u naknadnom koraku spaja na kraj mjerne linije.

Korištenjem mjernog postava sa slike 6.17 utvrđen je površinski otpor grafena  $R_g(8 \text{ GHz})=1830 \Omega/\square$ ,  $R_g(10 \text{ GHz})=1780 \Omega/\square$ ,  $R_g(12 \text{ GHz})=1781 \Omega/\square$ , dok je istosmjernom strujom za isti uzorak utvrđen površinski otpor  $R_g(\text{DC})=1784 \Omega/\square$ . Vidi se da je slaganje vrlo dobro što je demonstracija preciznosti ove metode. Ukoliko impedancija ima kompleksnu vrijednost (realnu i imaginarnu) čvor stojnog vala pomiče se prema teretu ili prema generatoru u odnosu na slučaj bez grafena. Tijekom opisanog mjerenja pomak čvora stojnog vala bio je u granicama preciznosti mjerne metode koja je određena geometrijom mjerne skale: najmanjim podjeljkom od 0,05 milimetar i razlučivosti oka koja je u mjernim uvjetima bila 0,1 milimetar. Valna duljina u valovodu je u rasponu 60-30 milimetara zbog čega je pomak čvora stojnog vala imao vrijednost  $\Delta \leq 0,003 \lambda_w$ . Ovo mjerenje pokazuje kako je impedancija grafena na mikrovalnim frekvencijama zaista predominantno realna. Ovo je u skladu s predviđanjima numeričkog modela električne vodljivosti jednoslojnog grafena jer je frekvencija plazme ( $> \text{THz}$ ) grafena puno veća od frekvencije na kojoj je vršeno mjerenje (8, 10 i 12 GHz).

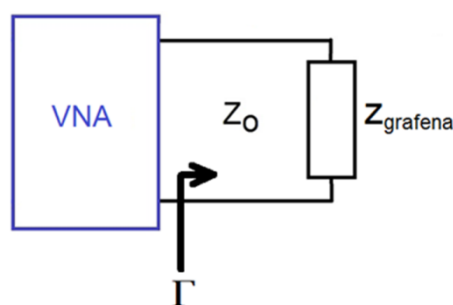
Tablica 6.2. Usporedba točnosti mjerenja uzorka na različitim frekvencijama korištenjem mjernog postava sa slike 6.17.

f [GHz]	0	8	10	12
R <sub>g</sub> [Ω/□]	1784	1830	1780	1781
$\frac{R_{g,RF} - R_{g,DC}}{R_{g,DC}} * 100\%$	-	2,57 %	0,22 %	0,17 %

### 6.3. Kontaktna metoda određivanja impedancije grafena

Mjerenja impedancije grafena beskontaktnim metodama opisanim u poglavlju 6.2. bazirana su na upotrebi valovoda kao prijenosne linije. Prilikom mjerenja na znatno nižim frekvencijama potrebno je upotrijebiti valovode znatno većih dimenzija što za sobom povlači i proizvodnju uzoraka vrlo velikih dimenzija koju nije jednostavno napraviti. Za mjerenja grafena u valovodu na frekvenciji 1 GHz potreban je pravokutni valovod WR-770 u kojeg treba umetnuti uzorak grafena dimenzija 196 x 98 milimetara što se na današnjoj razini tehnologije (2019.) smatra vrlo velikom površinom ovog materijala.

Za mjerenje impedancije grafena u RF opsegu (do 3 GHz) korištena je koaksijalna linija koja je zaključena s grafenskim teretom nepoznate impedancije. Iz osnovne teorije linija poznato ja da u slučaju impedancije grafena koja je različita od karakteristične impedancije koaksijalne linije dolazi do pojave refleksije (slika 6.20).



Slika 6.20. Mjerenje impedancije grafena kontaktnom metodom uz pomoć vektorskog analizatora mreža (VNA - Vector Network Analyzer) i koaksijalne linije karakteristične impedancije  $Z_0$ .

Koeficijent refleksije  $\Gamma$  ima kompleksnu vrijednost koju je moguće izmjeriti vektorskim analizatorom mreža spojenim na ulaz mjerne linije. Impedanciju nepoznatog tereta moguće je tada na jednostavan način izračunati iz koeficijenta refleksije  $\Gamma$  koji je opisan izrazom (6-11):

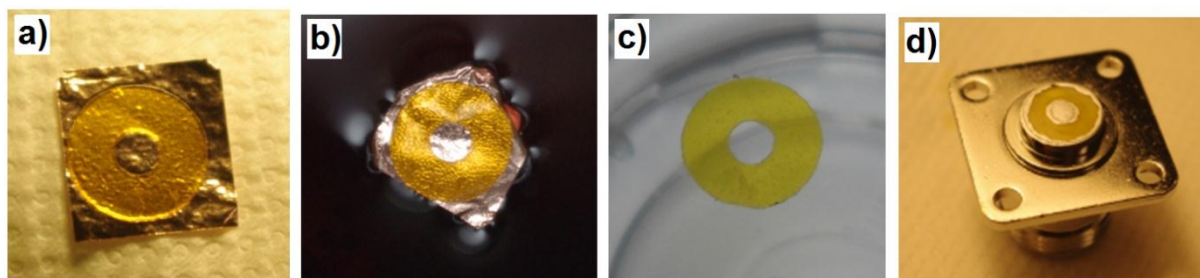


$$\Gamma = \frac{Z_{grafena} - Z_0}{Z_{grafena} + Z_0}, \quad (6-11)$$

gdje je  $Z_{grafena}$  impedancija grafena a  $Z_0$  je impedancija koaksijalne linije koja u ovom slučaju iznosi  $50 \Omega$ . Impedanciju grafena iz izraza (6-11) moguće je izlučiti u vidu izraza (6-12):

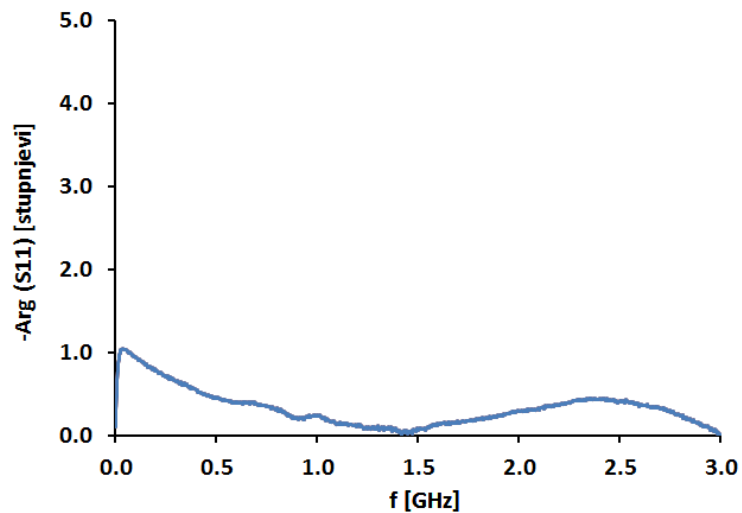
$$Z_{grafena} = Z_0 \frac{1+\Gamma}{1-\Gamma} \quad (6-12)$$

Priprema uzoraka grafena za kontaktna mjerenja (slika 6.21) opisana u ovom poglavlju drugačija je od pripreme uzoraka grafena za beskontaktna mjerenja (poglavlje 5.6).

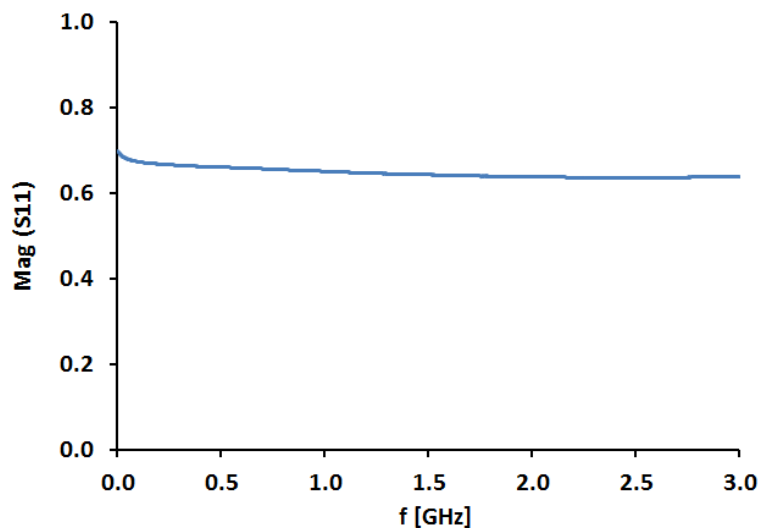


Slika 6.21. Izrada uzoraka za kontaktna mjerenja grafena na koaksijalnoj liniji. a) Dvostrano ljepljiva Kapton traka izrezana je na promjer vanjskog vodiča koaksijalnog N-konektora. Nakon uklanjanja zaštitne folije s jedne strane Kapton traka je zalijepljena na bakrenu foliju s jednoslonim grafenom. b) Jetkanje bakrene folije u otopini  $\text{FeCl}_3$  (željezni III klorid). c) Pranje uzorka kaptona s jednoslojnim grafenom u 5 %  $\text{HCl}$  i deioniziranoj vodi nakon čega slijedi sušenje. d) Nakon uklanjanja druge zaštitne folije uzorak grafena na Kapton-traci je pozicioniran na poleđinu koaksijalnog konektora a omski kontakt je formiran vodljivom bojom na bazi srebra.

Nakon izrade uzoraka izvršena je kalibracija vektorskog analizatora mreža i mjerenje uzoraka. Mjerenja pokazuju kako u cijelom opsegu  $100 \text{ kHz} - 3 \text{ GHz}$  impedancija grafena ima predominantno realnu komponentu (slika 6.22) čija vrijednost ima dobro slaganje s vrijednosti otpora grafena izmjenjenog metodom dva šiljka pomoću istosmjerne struje (slika 6.23). N-konektor (slika 6.21d) koji služi kao nosač uzoraka pokazalo se neadekvatnim za mjerenja na frekvencijama do  $18 \text{ GHz}$  jer grafen, koji je vodič, na tim frekvencijama ima dimenzije sumjerljive s valnom duljinom mjernog signala zbog čega može izračiti dio mikrovalne energije u okolni prostor što mjerenje čini manje pouzdanim. SMA konektor ima manje dimenzije i pogodan je za mjerenje u cijelom opsegu  $\text{DC}-18 \text{ GHz}$  ali je zbog malih dimenzija konektora prijenos uzorka teško izvediv što predstavlja ograničenje ove metode.



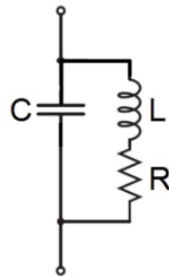
Slika 6.22. Argument izmjerenog koeficijenta refleksije u rasponu 100 kHz - 3 GHz. Vrijednost otpora uzorka mjenog pomoću metode sa istosmjernom strujom iznosi  $R_{DC}=271 \Omega$ .



Slika 6.23. Magnituda koeficijenta refleksije u rasponu 100 kHz - 3 GHz. Vrijednost otpora uzorka mjenog pomoću metode sa istosmjernom strujom iznosi  $R_{DC}=271 \Omega$ . Otpor proizvoljnog uzorka grafena je  $R= R_{\square} \cdot (D/\check{S}) [\Omega]$  (opisano u poglavlju 3.1). Uzorak na koaksijalnoj liniji (slika 6.21d) posjeduje znatno manji otpor nego uzorak sa slike 5.42f jer grafen na koaksijalnoj liniji ima malu udaljenost između elektroda dok je širina uzorka velika (kružni vijenac).

#### 6.4. Nadomjesna shema grafena s koncentriranim parametrima i prijenosnim linijama

Na temelju mjerenja napravljenih u ovom radu vidljivo je kako u cijelom području frekvencija od istosmjerne struje do mikrovalova impedancija grafena ima predominantno realnu komponentu što je razumljivo s obzirom da se nalazimo daleko ispod frekvencije plazme grafena koja se nalazi u THz području. Povećavanjem frekvencije od mikrovalova do frekvencije plazme grafena gubici rastu i dosižu vrlo visoke iznose na frekvenciji plazme. Daljnjim povećavanjem frekvencije prema optičkom području gubici se smanjuju. Na osnovu istraživanja numeričkog modela električne vodljivosti grafena objavljenog u literaturi, napravljenih mjerenja u pojasu frekvencija od DC do mikrovalnog područja i na temelju optičkih mjerenja napravljena je nadomjesna shema grafena (slika 6.24). Shema predložena u ovom radu (slika 6.24) razlikuje se od nadomjesne sheme grafena objavljene u [209]. Glavna razlika je što ovdje predložena nadomjesna shema sadrži kapacitet koji rezultira rezonancijom na

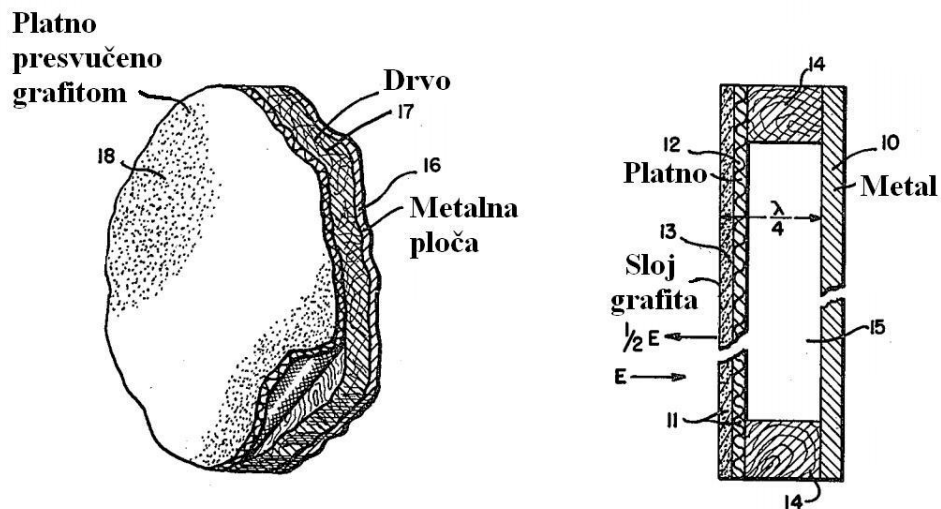


Slika 6.24. Nadomjesna shema grafena s koncentriranim parametrima. Na frekvencijama ispod frekvencije plazme ( $< \text{THz}$ ) kapacitet  $C$  može se zanemariti (nadomještamo ga otvorenim krajem) kao i induktivitet  $L$  (nadomještamo ga kratkim spojem) zbog čega impedancija grafena ima predominantno realni otpor vrijednosti  $R$ . Na frekvenciji plazme grafen se ponaša kao titajni krug s izraženim gubicima. Vrijednosti  $R$ ,  $L$  i  $C$  ovise o kvaliteti grafena kao i uvjetima u kojima se nalazi (kemijsko dopiranje, vrsta podloge, polarizacija električnim poljem).

frekvenciji plazme zbog čega ovakava nadomjesna shema realističnije prikazuje svojstva grafena nego model objavljen u [209]. Model predložen u [209] dodatno sadrži kontaktne otpore i kontaktne kapacitete koji nisu intrinzično prisutni u grafenu već su posljedica specifičnog mjernog postava s koplanarnim valovodom kojeg su autori koristili za mjerenje grafena zbog čega se njihov model ne može direktno primjeniti za eksperimente koji su bazirani na upotrebi ostalih vrsta prijenosnih linija kao što je npr. valovod.

## 6.5. Numerička punovalna analiza jednostavne metapovršine na bazi grafena – mikrovalnog apsorbera

Na osnovu rezultata iz predhodnih dijelova ovog rada dizajnirana je jednostavna metapovršina na bazi grafena - atomski tanak apsorber mikrovalnog zračenja. Bazirana je na osnovu Salisbury-zastora [210] koji je u osnovi  $\lambda/4$  rezonator (slika 6.25): prednja stranica (18) izložena incidentnom valu napravljena je od platna (12) koji je presvučen slojem grafita (13) čija je vodljivost podešena za najveću apsorpciju elektromagnetske energije dok je stražnja



Slika 6.25. Skica tijela koje apsorpira elektromagnetsku energiju poznatijeg kao Salisburyjev zastor. Preuzeto iz [210].

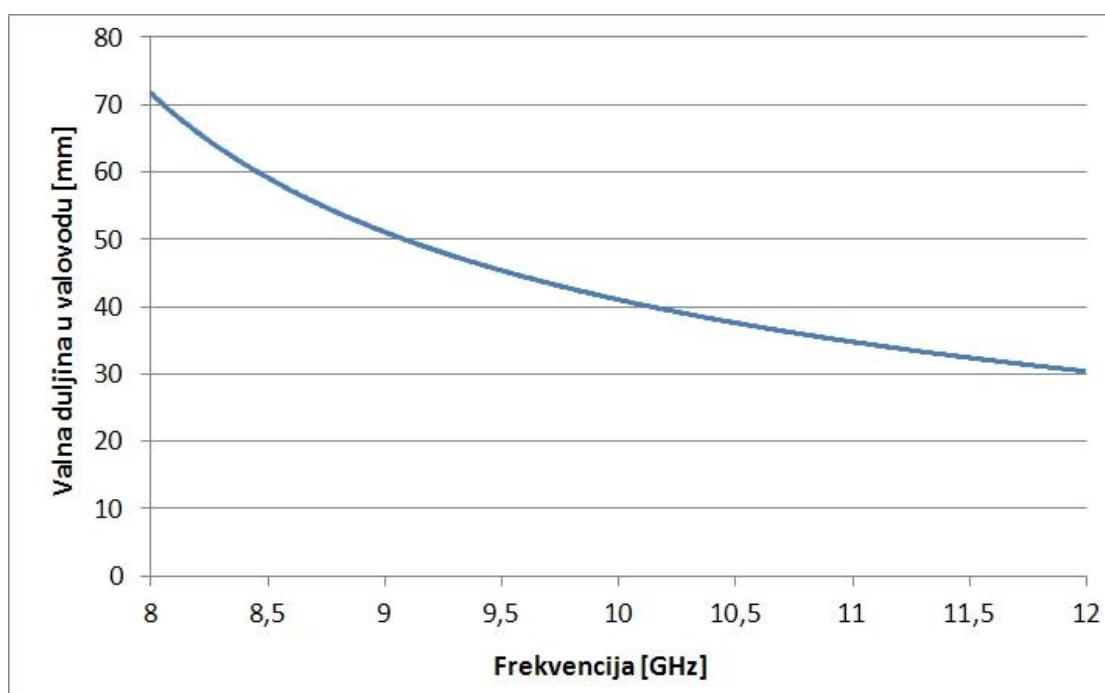
stranica (10) savršeni reflektor koji je odmaknut od prednje stranice (18) za  $\lambda/4$ . Ako je stražnja stranica savršeni reflektor tada je vodljivost i debljina vodljivog sloja određena izrazom (6-13) [210]:

$$\frac{1}{\sigma_{3D}d_{3D}} = \frac{\eta}{\sqrt{\epsilon_r}}, \quad (6-13)$$

gdje je  $\sigma_{3D}$  vodljivost filma 3D materijala,  $d_{3D}$  je debljina filma 3D materijala,  $\eta \approx 377 \Omega$  je impedancija slobodnog prostora a  $\epsilon_r$  je relativna permitivnost sredstva u kojem se apsorber nalazi. Za apsorber smješten u vakuum vrijedi  $\epsilon_r=1$  zbog čega izraz (6-13) poprima jednostavniji oblik u vidu izraza (6-14) [210]:

$$\frac{1}{\sigma_{3D}d_{3D}} = 377 [\Omega]. \quad (6-14)$$

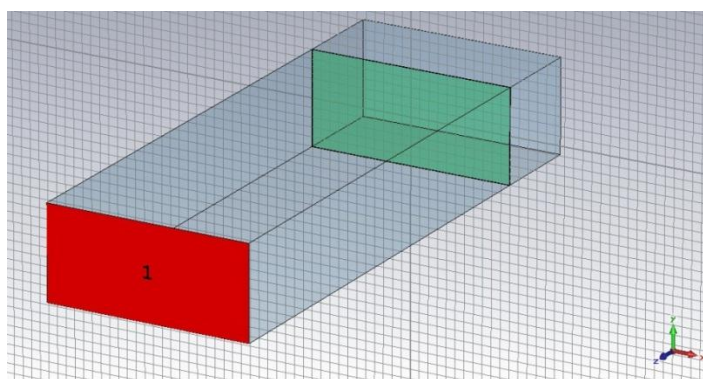
Salisburyjev zastor ima rezonantnu osnovu stoga je frekvencijski selektivan. Izbor rezonantne frekvencije postiže se mijenjanjem razmaka između prednje i stražnje stranice. Ukoliko se ovakav apsorber izradi od valovodnih komponenti tada je poželjno da se rezonantna frekvencija apsorbera nalazi na sredini radnog područja valovoda. Valovod WR-90 je projektiran za rad u području 8,2-12,4 GHz [34]. Analizom disperzije valne duljine unutar valovoda uz pomoć izraza (6-5) dobivamo ovisnost valne duljine o frekvenciji (slika 6.26). Sredina radnog opsega valovoda WR-90 nalazi se na 10,3 GHz gdje valna duljina ima vrijednost 38,86 milimetara. Četvrtina valne duljine u tom slučaju ima vrijednost 9,715 milimetara što nije jednostavno postići ručnom mehaničkom obradom. Alternativno rješenje je izbor valne duljine od 40 milimetara pri čemu je  $\lambda/4=10$  mm što odgovara standardnoj debljini metalnih i plastičnih profila. Prednost izbora standardne debljine od 10 milimetara pred debljinom od 9,715 milimetara ogleda se u uniformnoj debljini metalnih ili plastičnih profila što bi trebalo rezultirati uniformnim i predvidljivim mjernim rezultatima dok bi mehaničko stanjivanje takvog profila ručnim postupcima (turpijanjem ili brušenjem) moglo rezultirati nepravilnim trapezoidnim oblikom čiji bi mjerni rezultati bili teško ponovljivi drugim istraživačkim grupama.



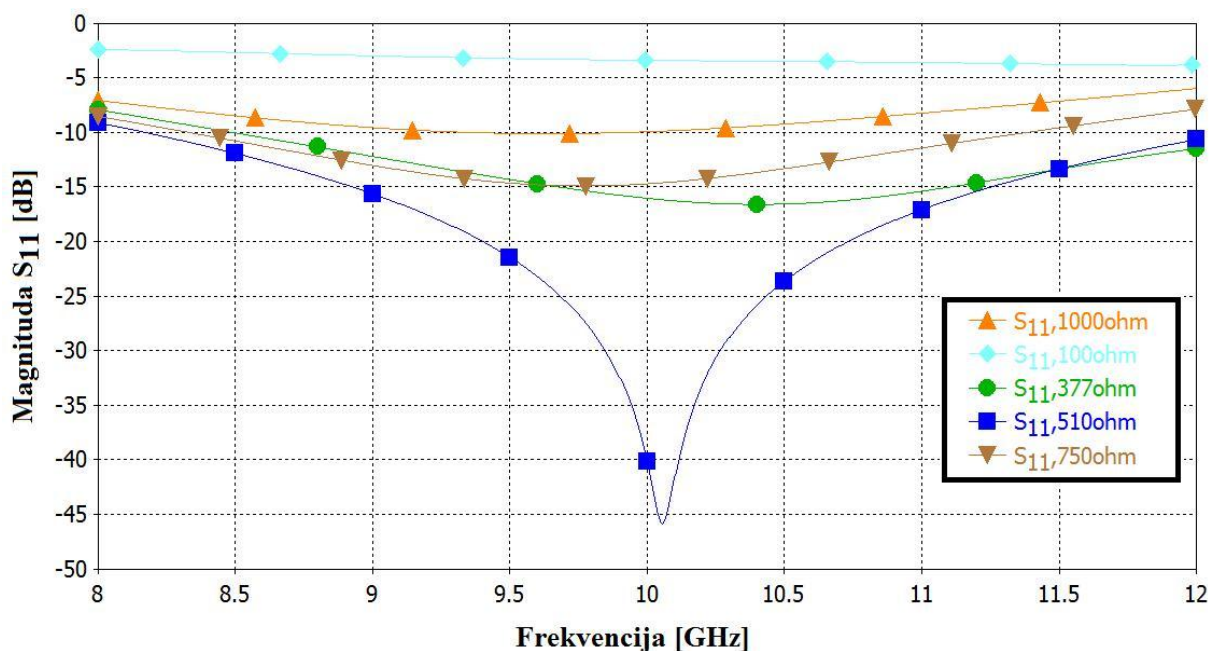
Slika 6.26. Valna duljina elektromagnetskog vala unutar valovoda u ovisnosti o frekvenciji signala dobivena izrazom (6-5).

Izborom valne duljine od 40 milimetara maksimum apsorpcije elektromagnetske energije nalazi se neznatno ispod sredine radnog pojasa WR-90 valovoda.

Postav za analizu grafenske metapovršine (slika 6.27) punovalnom numeričkom simulacijom sastoji se od jednog valovodnog prolaza označenog crvenim pravokutnikom, dva odsječka valovoda ispunjena vakuumom koji su označeni tamnoplavom bojom i vodljive površine označene zelenom bojom. Debljina vodljive površine je 0,1 milimetar a njezin površinski otpor je u rasponu 100-1000 ohma po kvadratu. Pozadina je savršeni električni vodič. Frekvencijski raspon je 8,0-12,0 GHz. Korišteno je pod mrežavanje i rješavač (eng. solver) u vremenskoj domeni.



Slika 6.27. Postav za analizu metapovršine.



Slika 6.28. Ovisnost magnitude  $S_{11}$  o frekvenciji i otporu vodljive površine. Apсорpcija elektromagnetske energije prisutna je u cijelom području frekvencija ali najizraženija je u području oko  $\lambda/4=10$  mm i uz upotrebu vodljive površine čiji je površinski otpor  $R=510 \Omega/\square$ .

Rezultati analize (slika 6.28) pokazuju kako optimalna vrijednost površinskog otpora odgovara karakterističnoj impedanciji valovoda na radnoj frekvenciji apsorbera što je očekivano. U realnom slučaju jedan sloj grafena ima tipični površinski otpor u rasponu 1-3  $\text{k}\Omega/\square$  dok impedancija valovoda u radnom opsegu frekvencija ima tipični raspon 400-700  $\Omega$ . Dodatno podešavanje impedancija koje je potrebno napraviti može se izvesti na nekoliko načina:

1. Slaganjem nekoliko (dva-tri) sloja grafena jedan povrh drugog dolazi do smanjivanja ukupnog površinskog otpora višeslojnog grafena. Ova metoda može rezultirati površinskim otporom drugačijim od planiranog jer u postupku prijenosa dolazi do kemijskog dopiranja grafena (slika 4.7).

2. Mijenjanjem površinskog otpora jednoslojnog grafena promjenom kemijskog potencijala uslijed vanjskog električnog polja što je opisano izrazom (4-11) i tablicom 4.2. U tom je slučaju potrebno koristiti dielektrik male permitivnosti i debljine puno manje od valne duljine ali dovoljne da izdrži polarizacijski napon. Površinski otpor elektrode za polarizaciju grafena mora biti vrlo visok kako ne bi uzrokovao refleksiju signala, preporuka je da je površinski otpor elektrode barem red veličine veći od površinskog otpora grafena. Ovo se, uz poteškoće, može postići postupkom napašivanja (eng. sputtering) vrlo tankih filmova (debljine manje od 100 nm) metala koji imaju slabu vodljivost poput kroma (Cr). Problem vrlo tankih metalnih filmova je perkolacija - stvaranje pojedinačnih otoka većeg volumena koji međusobno nisu spojeni zbog čega takav materijal nema omski kontakt [211].

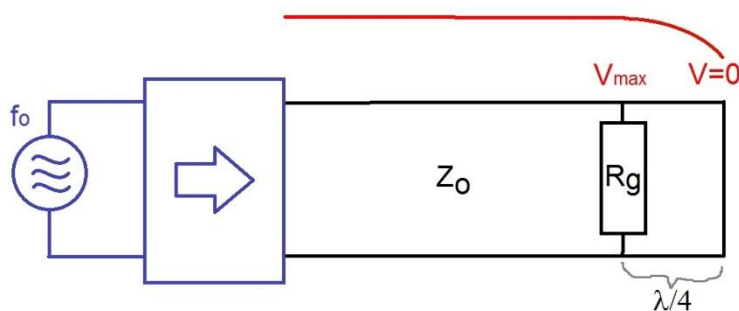
3. Smanjivanjem radne frekvencije ispod pojasa frekvencija u kojem je predviđen rad valovoda. U tom području impedancija valovoda ima vrlo veliki iznos (slika 6.6) zbog čega je moguće u blizini donje granične frekvencije valovoda postići prilagođenje impedancije čak i ukoliko jednoslojni grafen ima visok površinski otpor.

## **6.6. Jednostavna metapovršina na bazi grafena**

### **6.6.1. Mikrovalni apsorber s vodljivim slojem debljine jednog atoma**

Mjerenjem uzoraka jednoslojnog grafena na dielektričnim supstratima utvrđeno je kako DC površinski otpor izrađenih uzoraka znatno ovisi o parametrima sinteze no uglavnom se nalazi oko 1-3  $\text{k}\Omega/\square$  s najčešćom vrijednosti 2  $\text{k}\Omega/\square$ . Umjesto prilagođenja impedancije grafena na impedanciju valovoda korišten je obrnuti način: impedancija valovoda prilagođena

je impedanciji grafena spuštanjem radne frekvencije ispod frekvencijskog opsega u kojem je predviđen rad valovoda. Konfiguracija mjerne linije prilikom mjerenja apsorbera je prikazana na slici 6.17. Uz idealno prilagođenje očekivani odnos stojnih valova je 1:1 zbog čega minimumi i maksimumi (slika 6.18) isčezavaju a raspodjela mjenog napona uzduž mjerne linije poprima izgled sa slike 6.28. U realnom slučaju idealno prilagođenje je teško postići te će minimumi i maksimumi postojati iako će biti slabo izraženi.

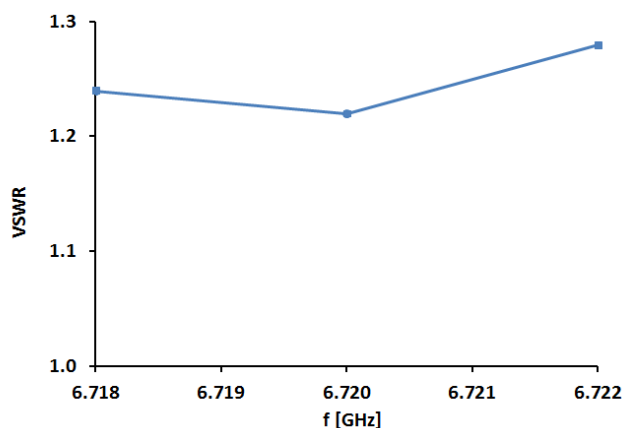


Slika 6.28. Izgled stojnog vala u slučaju idealnog prilagođenja impedancije valovoda na površinski otpora grafena.

Ukoliko je površinski otpor grafena 2-3  $\text{k}\Omega/\square$  za postizanje prilagođenja radnu frekvenciju generatora signala potrebno je podesiti vrlo blizu i neznatno iznad donje granične frekvencije valovoda. Ovo uzrokuje značajne poteškoće prilikom mjerenja. Najveći problem je prestanak funkcioniranja feritnog izolatora koji nije predviđen za rad na tako niskim frekvencijama zbog čega dolazi do pojave višestrukih refleksija na mjernoj liniji koje smanjuju preciznosti mjerenja ili ga, ukoliko su jako izražene, mogu čak i potpuno onemogućiti. Manje značajan, ali svejedno prisutan problem, je vrlo velika valna duljina mjernog signala koja može biti znatno veća od dužine razrezane linije zbog čega se minimum i maksimum stojnog vala mogu nalaziti izvan mjernog područja razrezane linije zbog čega se ne mogu izmjeriti. U tom slučaju problem je moguće riješiti umetanjem kraće valovodne linije između drugog prolaza razrezane linije i uzorka grafena jer se pri tome maksimumi i minimumi stojnog vala pomiču prema teretu.

Nakon uklanjanja navedenih problema mikrovalni apsorber baziran na jednoslojnom grafenu pokazao je vrlo dobra svojstva te je najniža vrijednost odnosa stojnih valova pri visokoj vlazi u zraku iznosila 1.22:1 (slika 6.29). Istraživanjem utjecaja vlage na grafen u okviru ovog rada utvrđeno je kako vlaga povećava površinski otpor grafena. Nakon sušenja uzorka u vakuumu postignut je bolji odnos stojnih valova koji je iznosio 1.19:1 zbog čega su povratni gubici bili 21,2 dB. U oba slučaja apsorber je apsorbirao više od 99% incidentne



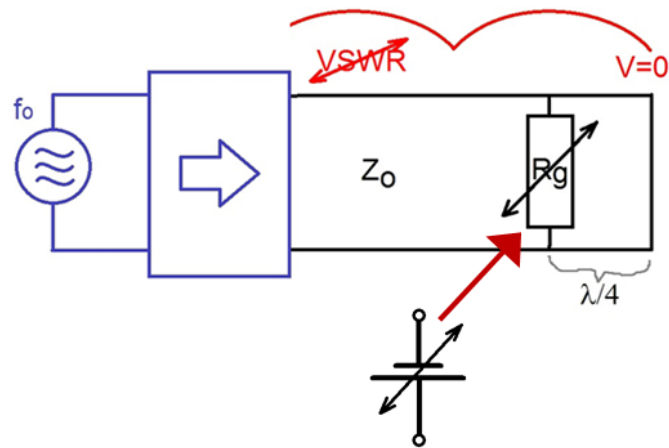


Slika 6.29. Odnos stojnih valova grafenskog apsorbera sa slike 6.19. u ovisnosti o frekvenciji incidentnog signala.

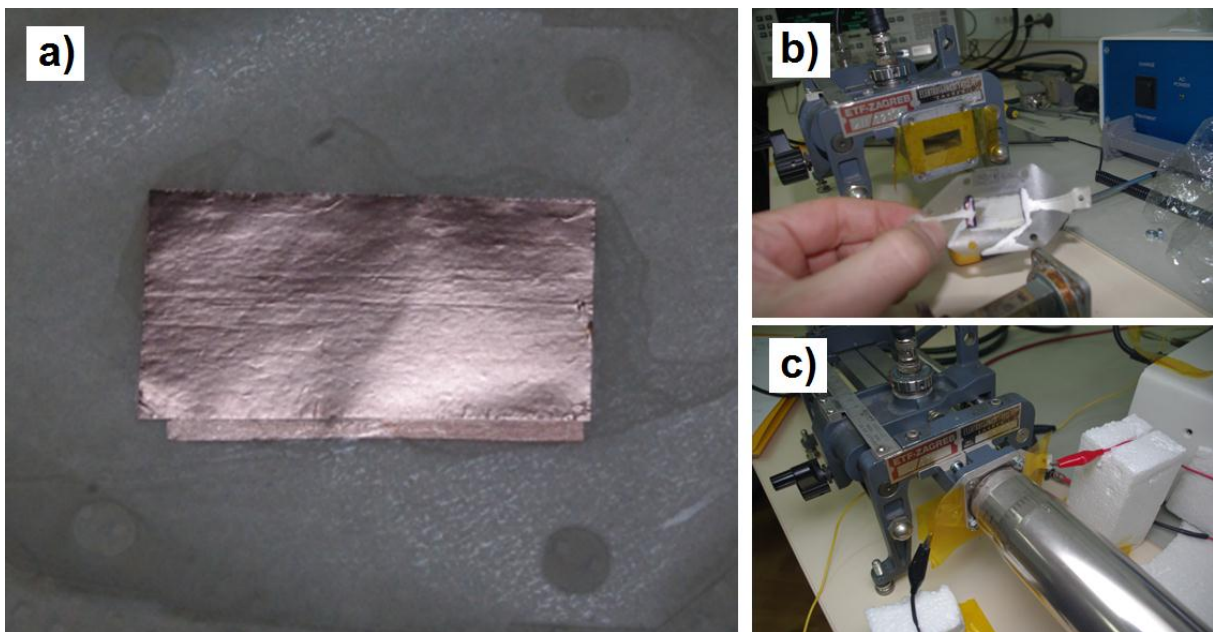
mikrovalne snage što je impresivan rezultat obzirom da je apsorbirajući sloj debljine samo jedan atom. Kako bi se istražila kemijska i mehanička stabilnost sloja grafena prilikom rada apsorbera korišten je mikrovalni signal snage 14 dBm (25 mW) što je maksimalna snaga koju upotrebljeni generator signala može isporučiti. U toku kontinuiranog mjerenja od nekoliko sati nije utvrđena promjena apsorpcije. Apsorpcija je bila iznimno stabilna zbog čega se ovakav apsorber može upotrijebiti kad je potrebna vrlo mala debljina apsorbirajućeg sloja.

### 6.6.2. Upravljivi mikrovalni apsorber na bazi jednoslojnog grafena

Prilagođenje površinskog otpora grafena na valnu impedanciju valovoda moguće je izvesti primjenom polarizirajućeg napona na grafen (slika 6.30). Upravljačka elektroda trebala bi imati vrlo veliki površinski otpor kako ne bi uzrokovala značajnu refleksiju signala. Jedna metoda za formiranje upravljačke elektrode je naprašivanje ili termalno napanje tankih metalnih filmova na suprotnu stranu dielektričnog supstrata ali ukoliko su metalni slojevi vrlo male debljine tada dolazi do perkolacije nastalih filmova zbog čega postaju neupotrebljivi. U ovom radu je kao upravljačka elektroda korišten jednoslojni grafen koji je fiksiran na drugu stranu dielektričnog supstrata korištenjem polikaprolaktona - polimera s niskom točkom topljenja. Polimer je otopljen u acetonu i nanešen na foliju za laminiranje procesom zvanim "spin-coating". Nakon isparavanja otapala formirani sloj polimera pokazao je vrlo dobru adheziju na foliju za laminiranje (polietilen tereftalat). Bakrene folije s jednoslojnim grafenom smještene su s obje strane dielektričnog supstrata i provlačenjem kroz laminator (termo-prešu) formiran je pločasti kondenzator čije su elektrode bakrene folije s jednoslojnim



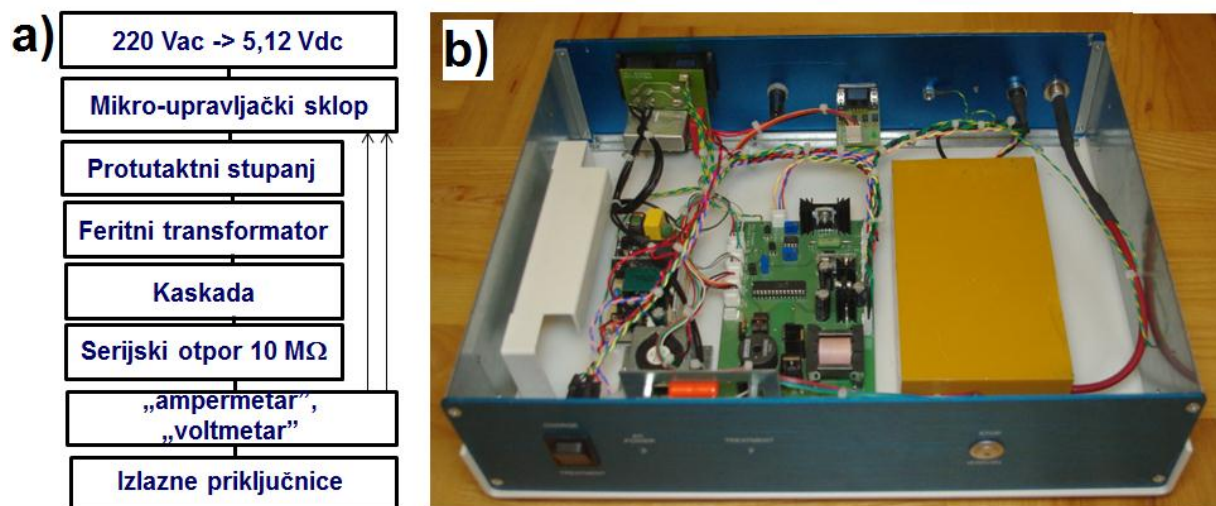
Slika 6.30. Mjerenje upravljivog apsorbera s jednoslojnim grafenom u valovodnoj liniji. Promjenom vanjskog polarizirajućeg napona utječe se na površinski otpor grafena zbog čega se mijenja i odnos stojnih valova na mjernoj liniji.



Slika 6.31. a) Pločasti kondenzator napravljen od plastične folije za laminiranje (dielektrik) i dvije bakrene folije s jednoslojnim grafenom (elektrode) smještenim na suprotnim stranama dielektričnog supstrata. Dielektrični supstrat je predviđen za prirubnicu pravokutnog valovoda WR-90. b) Upravljivi apsorber nakon jetkanja bakra i formiranja srebrnih elektroda za polariziranje. c) Upravljivi apsorber smješten je između dvije poliimidne folije koje su spriječavale proboj između elektroda za polariziranje i valovodne linije. Vidljive su vanjske elektrode (crna i crvena) koje su spojene na upravljivi izvor visokog napona.

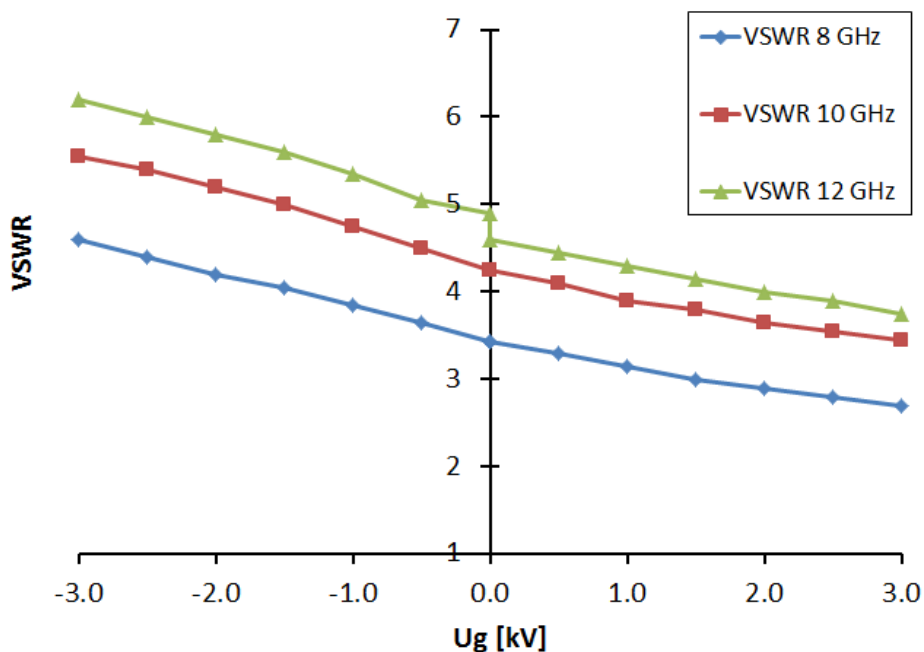
grafenom a dielektrični supstrat je služio kao dielektrik (slika 6.31a). Nakon jetkanja bakra apsorber je opran i osušen. Formiranje elektroda za polariziranje napravljeno je vodljivom bojom na bazi srebra (slika 6.31b) nakon čega je apsorber smješten u valovodnu liniju (slika 6.31c). Upravljačka elektroda za polariziranje je mehanički strugana vatenim štapićem pri čemu su mikronska celulozna vlakna iz štapića abrazijom oštetila grafen uslijed čega je površinski otpor polarizirajuće elektrode porastao za dva reda veličine ili više. Grafen s druge strane dielektričnog supstrata je pri tome ostao neoštećen što je kontrolirano mjeračem DC otpora.

Za upravljanje površinskim otporom grafena potreban je upravljivi izvor visokog napona koji nije bio dostupan. Stoga je razvijen specijalni upravljivi izvor visokog napona baziran na mikroupravljačkom sklopu dsPIC30F3013 tvrtke "Microchip". U okviru ovog rada također je napravljen program za mikroupravljački sklop koji omogućava potpuno daljinsko upravljanje uređajem putem vanjskog računala preko RS-232 sučelja i standardnog tekstualnog terminala. Uređaj je izrađen, testiran i ugrađen u metalno kućište s visokonaponskim konektorom i zaštitom od kratkog spoja (slika 6.32a i 6.32b). Izlazni napon moguće je podešavati u rasponu 0 - 10000 V a maksimalnu izlaznu struju moguće je programski ograničiti što je korisna opcija za zaštitu apsorbera u slučaju početka lavinskog proboja.



Slika 6.32. a) Blok shema razvijenog izvora visokog napona. b) Izgled izrađenog izvora visokog napona.

Ispitivanjem probojnog napona plastičnih folija za laminiranje utvrđeno je kako je probojni napon veći od 5000 V ali zbog kemijske i toplinske obrade dielektrika maksimalni radni napon ograničen je na 3000 V kako ne bi došlo do uništenja apsorbera.



Slika 6.33. Odnos stojnih valova upravljivog grafenskog apsorbera u ovisnosti o radnoj frekvenciji i polarizirajućem naponu. Prilikom promjene napona polarizacije na 12 GHz vidljiva je histereza nastala zbog unutarnje polarizacije plastične folije (elektret).

Mjerenja pokazuju kako je moguće upravljati površinskom vodljivošću grafena uz pomoć vanjskog električnog polja i to svojstvo koristiti za mijenjanje intenziteta apsorpcije mikrovalnog signala u valovodnoj liniji.

Danas (2019. godina) postoji veliki broj mikrovalnih modulatora koji su manjih dimenzija i jednostavnije konstrukcije od ovdje razvijenog apsorbera no poluvodički materijali od kojih su takvi modulatori izrađeni ograničeni su za rad na frekvencijama manjim od 1 THz. Upravljivi apsorber na bazi grafena, u skladu s numeričkim modelom objavljenim u literaturi (izraz 4-1), trebao bi funkcionirati i u THz području, sve do blizu frekvencije plazme. Ovo svojstvo nije bilo moguće ispitati u okviru ove disertacije zbog nepostojanja instrumentacije koja je predviđena za tako velike frekvencije.

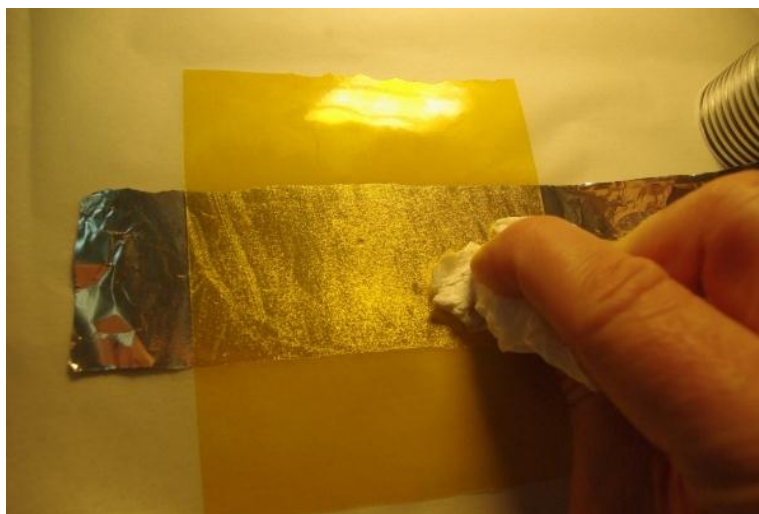
Većim iznosom polarizirajućeg napona moguće je postići veću promjenu vodljivosti grafena što posljedično rezultira većim rasponom odnosa stojih valova. Ispitivanja probojnog napona dielektrika koji bi mogli biti upotrebljeni za izradu navedene grafenske metapovršine u ovom radu napravljena su na raznovrsnim materijalima različitih debljina (slika 6.34). Rezultati mjerenja prikazani su u tablici 6. Poliimid je pokazao svojstva sukladna tehničkim specifikacijama proizvođača [187]. Mjerenje celofana za kućanstvo i selotejpa pokazuju iznenađujuće velike vrijednosti probojnog napona s obzirom na debljinu koja je značajno manja od debljine Kaptona. Izmjerene permitivnosti materijala treba uzeti s oprezom zbog moguće prisutnosti mjehurića zraka između dielektrika i elektrode. Od svake

Tablica 6.3. Mjerenja različitih komercijalnih dielektričnih filmova pogodnih za izradu grafenske metapovršine s mogućnošću podešavanja parametara u toku rada.

Vrsta materijala	Debljina	Probojni napon	Permitivnost
<b>Poliimid, dva adhezivna sloja</b>	0,100 mm	8,3 kV	2,8
<b>Celofan (prozirni), neljepljiv</b>	0,025 mm	10,5 kV	2,1
<b>Selotejp (smeđi), jedan adhezivni sloj</b>	0,045 mm	12,2 kV	2,2
<b>Selotejp (prozirni), jedan adhezivni sloj</b>	0,040 mm	12,8 kV	2,2



Slika 6.34. Pločasti kondenzator nakon ispitivanja probojnog napona. Strelica s krugom označava mjesto proboja. Elektrode su napravljene od aluminijske folije za kućanstvo. Na ovoj slici je testiran Kapton debljine 0,1 milimetar koji ima adhezivni sloj s obje strane.



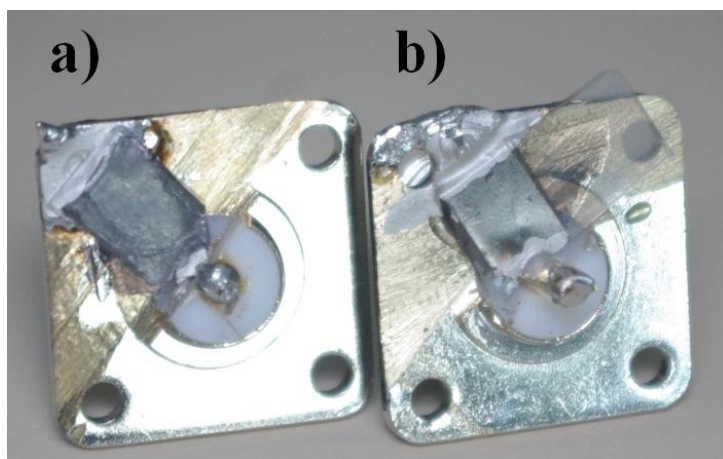
Slika 6.35. Istiskivanje mjehurića zraka upotrebom papirnate maramice koja optimalno rapodjeljuje silu pritiska na površinu. Potupak je potrebno primijeniti u tijeku formiranja elektroda. Ukoliko je kondenzator formiran bez primjene ove metode česta je pojava mjehurića zraka koji se nalaze između adhezivnog sloja i dielektrika a čije je uklanjanje otežano. Mjesta proboja su najčešće na rubu ili sredini zarobljenih mjehura zraka. Nakon primjene ove metode moguće je narinuti veće napone bez uništenja dielektrika.

vrste materijala napravljena su tri pločasta kondenzatora. Mjerni rezultati za svaku vrstu su bili slični ukoliko su mjehurići zraka između dielektrika i metalne elektrode bili dobro istisnuti (tablica 6.3). Prilikom izrade pločastog kondenzatora najbolja metoda za istiskivanje mjehurića zraka je primjena pritiska preko mekane površine u procesu zaljepljivanja elektroda (slika 6.35).

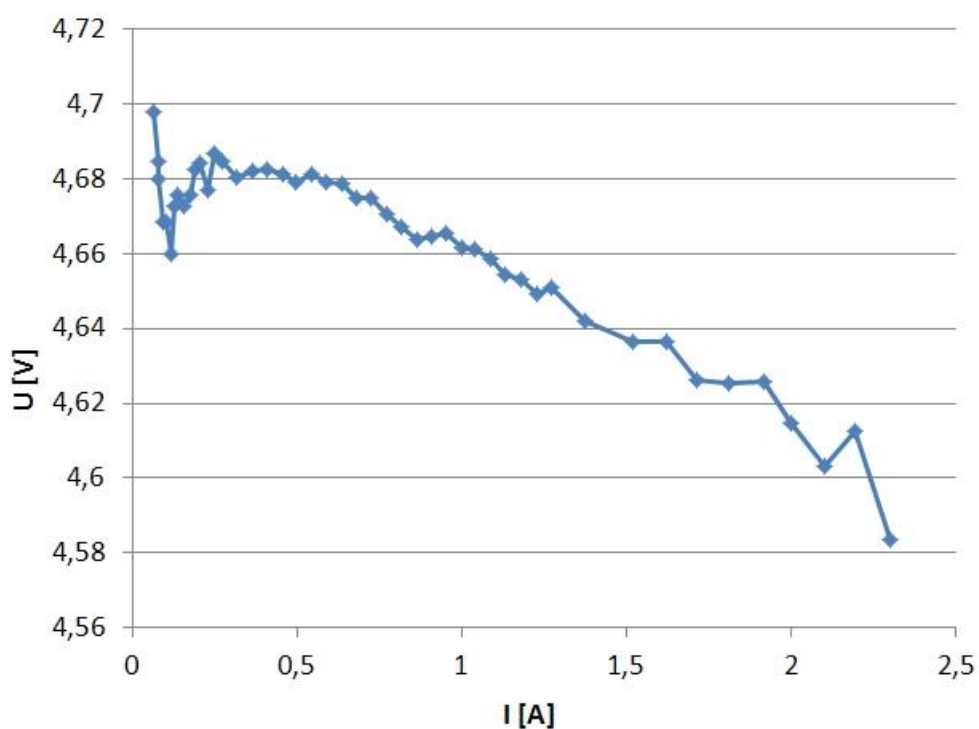
## 6.7. Mjerenje nelinearnosti grafena

Nelinearnost višeslojnog grafena sinteziranog na niklu mjerena je U/I metodom upotrebom dva instrumenta Fluke 45. Izvor napajanja je laboratorijski ispravljač s kontrolom struje i napona. Pri svakom pojedinom mjerenju struja kroz uzorak teče u vrlo kratkom vremenu ( $<0.5$  sekundi) kako bi se smanjilo zagrijavanje uzorka i njegovo termalno uništenje. Uzorak je između svakog mjerenja prisilno hlađen strujom zraka sobne temperature. Struja kroz uzorak je ograničena žičanim otpornikom koji ne utječe na mjerne rezultate.

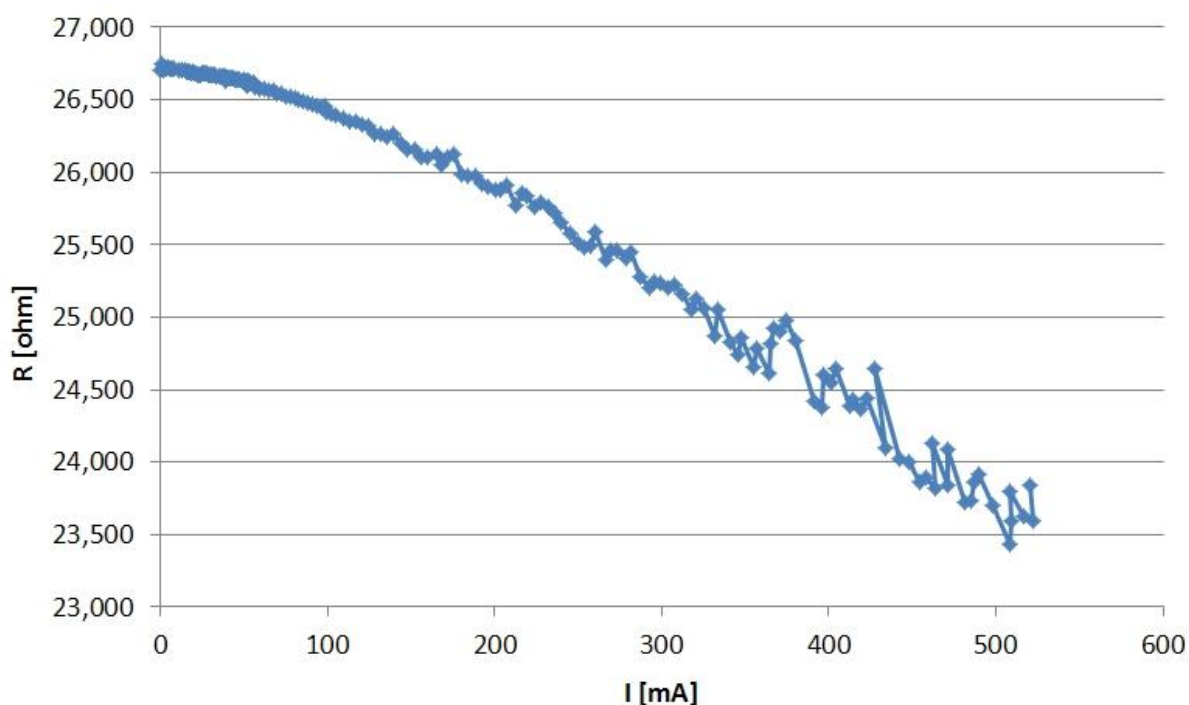
Prvi uzorak je prebačen na transfer-foliju uz pomoć termopreše a drugi uzorak je prebačen na staklo uz pomoć PMMA (slika 6.36). Nakon skidanja dijela materijala



Slika 6.36. Uzorci višeslojnog grafena pripremljeni za mjerenje nelinearnosti. a) Višeslojni grafen ukupnog otpora 4,69 ohma prebačen na plastičnu transfer-foliju i fiksiran na N-konektor. b) Višeslojni grafen ukupnog otpora 26,702 ohma prebačen na stakleni supstrat i fiksiran na N-konektor. U oba slučaja supstrati su fiksirani na konektor pomoću toplog ljepila a kontakt je ostvaren vodljivom bojom na bazi srebra.



Slika 6.37. U/I dijagram prvog uzorka čiji je otpor 4,69 ohma. Nelinearnost je slabo uočljiva zbog značajne struje koja teče kroz uzorak, vodljivu boju za stvaranje omskog kontakta, žičani otpornik za kontrolu vršne struje i sve spojne kontakte s laboratorijskim izvorom napajanja. Vodljiva boja je testirana na struji 3A pri čemu je pad napona na njoj bio ispod preciznosti mjerenja zbog čega se utjecaj vodljive boje na mjerenja može zanemariti. Uzorak grafena je sintetiziran na folijama od nikla debljine 0,01 milimetar pri temperaturi od 1000 °C. Debljina sloja grafena kontrolirala se duljinom trajanja protoka metanola koji je u ovom slučaju 30 minuta.



Slika 6.38. U/I dijagram drugog uzorka čiji je otpor 26,702 ohma. Nelinearnost je uočljiva pri struji većoj od 50 mA. Pri strujama većim od 350 mA vidljiva je veća greška mjerenja jer je ručni postupak očitavanja otežan zbog brzog mijenjanja očitanih vrijednosti. Uzorak grafena je sintetiziran na folijama od nikla debljine 0,01 milimetar pri temperaturi od 1000 °C. Debljina sloja grafena kontrolirala se duljinom trajanja protoka metanola koji je u ovom slučaju 5 minuta.

N-konektora na mjestu gdje je predviđena lokacija uzorka izvršeno je fiksiranje uzoraka i formiranje električnog kontakta. Korišten je N-konektor jer će se u nastavku istraživanja pokušati izvršiti generiranje viših harmonika na radiofrekventnom području usljed nelinearnih efekata u grafenu.

Iako je nelinearnost u slučaju prvog uzorka slabo izražena (slika 6.37) u mjerenjima drugog uzorka je puno bolje vidljiva (slika 6.38). Glavni problemi pri mjerenju je ručno očitavanje vrijednosti na displeju instrumenta. Pri velikim vrijednostima struja podaci znatno variraju zbog čega je otežano memoriranje vrijednosti koje pokazuju oba instrumenta u isto vrijeme. Ovo uzrokuje povećanje greške mjerenja što je na slici 6.38 vidljivo pri strujama većim od 350 miliampera.

Preciznija mjernja nelinearnosti grafena na dielektričnom supstratu napravljena su upotrebom Keithley 4200 analizatora parametra pri čemu je utvrđeno da je najvjerojatniji uzrok nelinearnosti Jouleov efekt. Prolaskom struje kroz grafen materijal se zagrijava. Grafit,



koji je po električnim svojstvima sličan grafenu, na višoj temperaturi ima manji otpor nego na nižoj temperaturi [212]. Točka infleksije promjene otpora nalazi se u području 500-800 °C i ovisi o orijentaciji kristalnih zrna grafita. Za pouzdano mjerenje nelinearnosti grafena potrebno je izraditi termostatiranu mjernu ćeliju koja je predviđena za rad na visokim temperaturama u inertnoj atmosferi (ili vakuumu).

## 7. Zaključak i preporuke za buduće istraživanje

U okviru ove disertacije razvijen je CVD reaktor koji koristi jednostavne i jeftine komponente koje se mogu naći na tržištu. Pokazano je da je takav reaktor, usprkos svojoj jednostavnosti, potpuno adekvatan za sintezu jednoslojnog grafena na bakrenim supstratima. Izrađeni su uzorci jednoslojnog grafena na bakrenim folijama i načinjena je njihova karakterizacija Ramanovom spektroskopijom. Rezultati karakterizacije pokazuju vrlo dobru kvalitetu materijala zbog male koncentracije defekata. Primjenom Ramanove spektroskopije utvrđeno je da sintetizirani materijal zaista sadrži jedan jedini sloja atoma ugljika.

Eksperimentalno je potvrđeno da je uz iste tehnološke parametre moguća sinteza višeslojnog grafena na supstratima od nikla. Karakterizacija višeslojnog grafena pokazuje malu koncentraciju defekata zbog čega je materijal visoke kvalitete iako je morfologija površine nepravilna.

Pokazano je kako model električne vodljivosti grafena na frekvencijama manjim od 1 THz posjeduje predominantno realnu komponentu električne vodljivosti zbog čega se grafen u tom području frekvencija može približno modelirati otpornikom. Analizom fizikalnog modela vodljivosti utvrđen je značajan utjecaj defekata i vanjskog električnog polja na električnu vodljivost grafena. Pokazano je da defekti smanjuju električnu vodljivost grafena zbog čega je poželjno imati materijal sa što manjom koncentracijom defekata. Pokazano je da je promjenom vanjskog električnog polja moguće dinamički mijenjati vodljivost grafena ali je primjena ovoga efekta u praksi ograničena dielektričnom čvrstoćom dielektrika na kojem se grafen nalazi. Korištenjem polimida kao dielektrika u modelu pločastog kondenzatora pokazano je da se vodljivost grafena može povećati 6-7 puta prije pojave proboja u dielektriku uz vrijednost električnog polja od 83 MV/m.

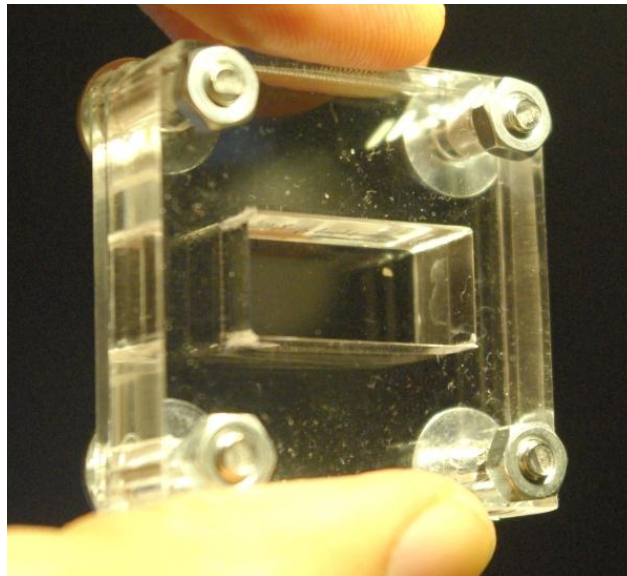
Analitički je izvedena beskontaktna metoda mjerenja otpora grafena temeljena na teoriji prijenosnih linija. Napravljene su punovalne numeričke simulacije i pokazano je da metoda daje pouzdane rezultate s niskom greškom mjerenja koja je analizirana za materijale različitog površinskog otpora.

Elektromagnetsko modeliranje grafena uzrokuje poteškoće ukoliko se koriste realne dimenzije materijala (površina reda veličine kvadrtnog centimetra, debljina reda veličine nanometra) zbog nemogućnosti jednoznačnog definiranja volumetrijskih konstitucijskih parametara (permitivnosti i permeabilnosti). Numeričkim punovalnim simulacijama koje

uzimaju u obzir dubinu prodiranja elektromagnetskog vala dobivene su vrijednosti vodljivosti koje pokazuju dobro slaganje s fiziklanim modelom i mjerenjima iz literature.

Temeljem numeričkog modela električne vodljivosti grafena i mjerenja dielektrične čvrstoće poliimidnog filma dizajnirana je grafenska metapovršina. Dizajnirani mikrovalni apsorber je u osnovi Salisburyjev zastor koji kao vodljivi sloj koristi jednoslojni grafen. Napravljene punovalne numeričke simulacije pokazuju kako je ovakav apsorber efikasan u apsorpciji mikrovalne energije iako mu je vodljivi sloj debljine samo jednog atoma. Prednost apsorbera razvijenog u ovom radu pred drugim uređajima s grafenom objavljenim u suvremenoj literaturi je mogućnost podešavanja njegovih parametara u toku rada.

Nastavak istraživanja biti će usmjeren na poboljšanje performansi mikrovalnog apsorbera. Za ovu svrhu napravljeno je tijelo od PMMA s dimenzijama WR-90 valovoda dužine 10 milimetara i kratkospojnikom koje će biti prevučeno slojem srebra ili bakra. Napravljene su tanki dielektrični supstrati za grafen čije dimenzije odgovaraju dimenzijama WR-90 valovoda s proširenjima za elektrode za polariziranje grafena. Mjerenjem je utvrđeno kako je probojni napon od poliimidnih dielektričnih supstrata veći od 8 kV što je dovoljno za ispitivanje polariziranje grafena velikim iznosima električnog polja. Veći raspon polarizirajućeg napona omogućio bi i veći raspon apsorpcije mikrovalnog signala na predviđenoj frekvenciji 10 GHz.



Slika 7.1. Tijelo od PMMA. Naknadna metalizacija rezultirat će potpunim tijelom rezonatora za mjerenje grafenske metapovršine iz poglavlja 6.3. Konusni provrti spriječit će električni proboj između grafena i polarizirajuće elektrode s visokim naponom.

## 8. Literatura

- [1] S. Hrabar, I. Krois, I. Bonic, A. Kiricenko, E.U. Munoz, Broadband Epsilon-Near-Zero (ENZ) and Mu-Near-Zero (MNZ) Active Metamaterial, Project report, Faculty of Electrical Engineering and Computing, Zagreb, 2011.
- [2] Veselago, V.G., The Electrodynamics of Substances with Simultaneously Negative Values of  $\epsilon$  and  $\mu$ . Soviet Physics Uspekhi, 10, 509.,1968.
- [3] J.B. Pendry, Negative refraction makes a perfect lens, Physical Review Letters 85(18), pp. 3966-3969, 2000.
- [4] Shelby, R.A., Smith, D.R., Schultz, S., Experimental verification of a negative index of refraction, Science 292(5514), pp. 77-79, 2001.
- [5] Pendry, J.B., Holden, A.J., Stewart, W.J., Youngs, I., Extremely low frequency plasmons in metallic mesostructures, Physical Review Letters 76(25), pp. 4773-4776, 1996.
- [6] Pendry, J.B., Holden, A.J., Robbins, D.J., Stewart, W.J., Magnetism from conductors and enhanced nonlinear phenomena, IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques 47(11), pp. 2075-2084, 1999.
- [7] Smith, D.R., Padilla, W.J., Vier, D.C., Nemat-Nasser, S.C., Schultz, S., Composite medium with simultaneously negative permeability and permittivity, Physical Review Letters 84(18), pp. 4184-4187, 2000.
- [8] Eleftheriades, G.V., Iyer, A.K., Kremer, P.C., Planar negative refractive index media using periodically L-C loaded transmission lines, IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques 50(12), pp. 2702-2712, 2002.
- [9] Pendry, J.B., Schurig, D., Smith, D.R., Controlling electromagnetic fields, Science 312(5781), pp. 1780-1782, 2006.
- [10] Schurig et al, Metamaterial electromagnetic cloak at microwave frequencies, Science 314(5801), pp. 977-980, 2006.
- [11] Wood, B., Pendry, J.B., Metamaterials at zero frequency, Journal of Physics Condensed Matter 19(7), 076208, 2007.
- [12] Valentine et al, Three-dimensional optical metamaterial with a negative refractive index, Nature 455(7211), pp. 376-379, 2008

- [13] G.B. Irani, T. Huen, F. Wooten, Optical Properties of Ag and  $\alpha$ -phase Ag-Al Alloys, *Physical Review B*, Vol.3, No.8, 2385-2390, 1971.
- [14] Holloway et al, A discussion on the interpretation and characterization of metafilms/metasurfaces: The two-dimensional equivalent of metamaterials, *Metamaterials* 3(2), pp. 100-112, 2009.
- [15] Kuester, E.F., Mohamed, M.A., Piket-May, M., Holloway, C.L., Averaged Transition Conditions for Electromagnetic Fields at a Metafilm, *IEEE Transactions on Antennas and Propagation* 51(10 I), pp. 2641-2651, 2003.
- [16] Sievenpiper, D.F., Schaffner, J.H., Jae Song, H., Loo, R.Y., Tangonan, G., Two-Dimensional Beam Steering Using an Electrically Tunable Impedance Surface, *IEEE Transactions on Antennas and Propagation* 51(10 I), pp. 2713-2722, 2003.
- [17] Yu et al, A broadband, background-free quarter-wave plate based on plasmonic metasurfaces, *Nano Letters* 12(12), pp. 6328-6333, 2012.
- [18] Chen et al, Generation of wavelength-independent subwavelength Bessel beams using metasurfaces, *Light: Science & Applications* 6, e16259, 2017.
- [19] Zheng et al, Metasurface holograms reaching 80% efficiency, *Nature Nanotechnology* 10(4), pp. 308-312, 2015.
- [20] Ni, X., Wong, Z.J., Mrejen, M., Wang, Y., Zhang, X., An ultrathin invisibility skin cloak for visible light, *Science* 349(6254), pp. 1310-1314, 2015.
- [21] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., Firsov, A.A., Electric field in atomically thin carbon films, *Science* 306(5696), pp. 666-669, 2004.
- [22] Zhang, Y., Tan, Y.-W., Stormer, H.L., Kim, P., Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene, *Nature* 438(7065), pp. 201-204, 2005.
- [23] Stankovich et al, Graphene-based composite materials, *Nature* 442(7100), pp. 282-286, 2006.
- [24] Balandin et al, Superior thermal conductivity of single-layer graphene, *Nano Letters* 8(3), pp. 902-907, 2008.

- [25] Castro Neto, A.H., Guinea, F., Peres, N.M.R., Novoselov, K.S., Geim, A.K., The electronic properties of graphene, *Reviews of Modern Physics* 81(1), pp. 109-162, 2009.
- [26] Ferrari et al, Raman spectrum of graphene and graphene layers, *Physical Review Letters* 97(18), 187401, 2006.
- [27] Stankovich et al, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon* 45(7), pp. 1558-1565, 2007.
- [28] Li et al, Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils, *Science* 324(5932), pp. 1312-1314, 2009.
- [29] Oprema za sintezu grafena, pristupljeno 28.07.2018 na web adresi: [moorfield.co.uk/nanocvd/](http://moorfield.co.uk/nanocvd/)
- [30] Komercijalni profesionalni CVD reaktor kompanije "CVD Equipment Corporation", pristupljeno 16.09.2018. na web adresi: [www.cvdequipment.com/systems/production-equipment/lpcvd-systems/](http://www.cvdequipment.com/systems/production-equipment/lpcvd-systems/)
- [31] Najava laureata za fiziku 2010. godine, pristupljeno 28.07.2018. na adresi: [www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2010/announcement.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/announcement.html)
- [32] Vakil, A., Engheta, N., Transformation optics using graphene, *Science* 332(6035), pp. 1291-1294, 2011.
- [33] Graphene Optoelectronics: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications, A. Rashid bin Mohd Yusoff, First Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015.
- [34] Mikrovalna elektronika, Juraj Bartolić, 2011. Zagreb, Graphis
- [35] The international System of Units (SI), 8th edition, 2006.
- [36] Radiofrekvencijska replika plazmoničke nano-kugle, Zoran Ereš, Magistarski rad, Fakultet elektrotehnike i računarstva u Zagrebu, 2010.
- [37] Tehnička enciklopedija 5:70-71, Jugoslavenski leksikografski zavod, 1976.
- [38] Tehnička enciklopedija 5:145-146, Jugoslavenski leksikografski zavod, 1976.
- [39] The Lorentz Oscillator and its Applications, I.F. Almog, M.S. Bradley, and V. Bulović, MIT Open Courseware, Lecture note MIT6\_007S11 lec22, pristupljeno 31.07.2018. na adresi: [ocw.mit.edu/courses/electrical-engineering-and-computer-science/6-007-](http://ocw.mit.edu/courses/electrical-engineering-and-computer-science/6-007-)

electromagnetic-energy-from-motors-to-lasers-spring-2011/lecture-notes/MIT6\_007S11\_lec22.pdf

[40] Electromagnetic Anisotropy and Bianisotropy - A Field Guide, Tom G Mackay, Akhlesh Lakhtakia, Singapore, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2010.

[41] Saadoun, M.M.I., Engheta, N., A reciprocal phase shifter using novel pseudo-chiral or  $\omega$  medium, Microwave and Optical Technology Letters 5(4), pp. 184-188, 1992.

[42] Chen, X., Wu, B.-I., Kong, J.A., Grzegorzczak, T.M., Retrieval of the effective constitutive parameters of bianisotropic metamaterials, Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics 71(4), 046610, 2005.

[43] Ari H. Sihvola and Ismo V. Lindell, Bi-isotropic constitutive relations, Microwave and Optical Technology Letters 4(8), pp. 295-297, 1991.

[44] S.Zouhdi, A.Sihvola, M.Arsalane, Advances in Electromagnetics of Complex Media and Metamaterials, Proc. of 9th Int. Conf. on Electromag. of Complex Media, Springer-Science+Business Media, B.V., pp. 5-6, Marrakesh, 2002.

[45] N.Engheta, R.W.Ziolkowski: Metamaterials, Physics and engineering explorations, Wiley & Sons, 2006.

[46] Ziolkowski, R.W., Metamaterial-based antennas: Research and developments, IEICE Transactions on Electronics E89-C (9), pp. 1267-1275, 2006.

[47] J. B. Pendry, A. J. Holden, D. J. Robbins, and W. J. Stewart, Low Frequency Plasmons in Thin Wire Structures, J. Phys. Condens. Matter 10, 4785, 1998.

[48] W. Rotman, Plasma simulation by artificial dielectrics and parallel-plate media, IRE Trans. on Antennas and Propagation, 1962.

[49] J. B. Pendry, A. J. Holden, D. J. Robbins, and W. J. Stewart, Magnetism from Conductors and Enhanced Non-Linear Phenomena, IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques 47(11), pp.2075-2083, 1999.

[50] S. Hrbar and J. Bartolic, Capacitively loaded loop as basic element of negative permeability metamaterial, European Microwave Conference Proc., vol. 2, , pp.357-361, Milan, 2002.

- [51] S.Hrabar and J.Bartolic, Simplified analysis of split ring resonator used in backward meta-material, International Conference on Mathematical Methods in Electromagnetic Theory Proc., Kyev, vol. 2, pp. 560-562, 2002.
- [52] Marqués, R., Medina, F., Rafii-El-Idrissi, R., Role of bianisotropy in negative, permeability and left-handed metamaterials, Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics 65(14), 144440, pp. 1444401-1444406, 2002.
- [53] Marqués, R., Martel, J., Mesa, F., Medina, F., A new 2D isotropic left-handed metamaterial design: Theory and experiment, Microwave and Optical Technology Letters 35(5), pp. 405-408, 2002.
- [54] Marqués, R., Mesa, F., Martel, J., Medina, F., Comparative Analysis of Edge- and Broadside-Coupled Split Ring Resonators for Metamaterial Design - Theory and Experiments, IEEE Transactions on Antennas and Propagation 51(10), pp. 2572-2581, 2003.
- [55] V. G. Veselago, FTT 8, 3571 (1966), Soviet Phys. Solid State 8, 2853, 1967.
- [56] Hrabar, S., Bartolic, J., Sipus, Z., Waveguide miniaturization using uniaxial negative permeability metamaterial, IEEE Transactions on Antennas and Propagation 53(1 I), pp. 110-119, 2005.
- [57] Damir Muha, Elektromagnetske strukture temeljene na pasivnim i aktivnim metamaterijalima približno nulte permitivnosti, doktorska dizertacija, Fakultet Elektrotehnike i Računarstva, Zagreb, 2015.
- [58] Eleftheriades, G.V., Iyer, A.K., Kremer, P.C., Planar negative refractive index media using periodically L-C loaded transmission lines, IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques 50(12), pp. 2702-2712, 2002.
- [59] Pendry, J.B., Schurig, D., Smith, D.R., Controlling electromagnetic fields, Science 312(5781), pp. 1780-1782, 2006.
- [60] Pendry, J.B., Schurig, D., Smith, D.R., Controlling electromagnetic fields, Supporting materials available online, Science 312(5781), pp. 1780-1782, 2006.
- [61] Schurig et al, Metamaterial electromagnetic cloak at microwave frequencies, Science 314(5801), pp. 977-980, 2006.



- [62] Irani, G.B., Huen, T., Wooten, F., Optical properties of  $\alpha$  and  $\beta$ -phase  $\text{Ag-Al}$  alloys, *Physical Review B* 3(8), pp. 2385-2390, 1971.
- [63] West et al, Searching for better plasmonic materials, *Laser and Photonics Reviews* 4(6), pp. 795-808, 2010.
- [64] Holloway et al, A discussion on the interpretation and characterization of metamaterials/metasurfaces: The two-dimensional equivalent of metamaterials, *Metamaterials* 3(2), pp. 100-112, 2009.
- [65] Kuester, E.F., Mohamed, M.A., Piket-May, M., Holloway, C.L., Averaged Transition Conditions for Electromagnetic Fields at a Metafilm, *IEEE Transactions on Antennas and Propagation* 51(10 D), pp. 2641-2651, 2003.
- [66] Nicolson, A.M., Ross, G.F., Measurement of the Intrinsic Properties Of Materials by Time-Domain Techniques, *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement* 19(4), pp. 377-382, 1970.
- [67] Weir, W.B., Automatic Measurement of Complex Dielectric Constant and Permeability at Microwave Frequencies, *Proceedings of the IEEE* 62(1), pp. 33-36, 1974.
- [68] Scher, A.D., Kuester, E.F., Extracting the bulk effective parameters of a metamaterial via the scattering from a single planar array of particles, *Metamaterials* 3(1), pp. 44-55, 2009.
- [69] Pfeiffer, C., Grbic, A., Bianisotropic metasurfaces for optimal polarization control: Analysis and synthesis, *Physical Review Applied* 2(4), 044011, 2014.
- [70] Pfeiffer, C., Grbic, A., Bianisotropic metasurfaces for optimal polarization control: Analysis and synthesis, Supplemental Material, *Physical Review Applied* 2(4), 2014.
- [71] Analiza širokopojasne ENZ metapovršine s ugrađenim nefosterovskim elementima, Nataša Vasilj, Diplomski rad br. 944, Fakultet elektrotehnike i računarstva, Zagreb, 2015.
- [72] Fietz, C., Shvets, G., Homogenization theory for simple metamaterials modeled as one-dimensional arrays of thin polarizable sheets, *Phys. Rev. B* 82, 205128, 2010.
- [73] Avitzour, Y., Urzhumov, Y.A., Shvets, G., Wide-angle infrared absorber based on a negative-index plasmonic metamaterial, *Phys. Rev. B* 79, 045131, 2009.
- [74] Pfeiffer, C., Grbic, A., Metamaterial Huygens' surfaces: Tailoring wave fronts with reflectionless sheets, *Physical Review Letters* 110(19), 197401, 2013.

- [75] C. Huygens, *Traite' de la Lumie`re* (Pieter van der Aa, Leyden), 1690.
- [76] S. Schelkunoff, *Bell Syst. Tech. J.* 15, 92 (1936).
- [77] Eugene Hecht, *Optics* (4th ed.), pp. 355, ISBN 0-321-18878-0, Addison Wesley, San Francisco, 2001.
- [78] Andersen, F.A., Brečević, L., Infrared spectra of amorphous and crystalline calcium carbonate, *Acta Chemica Scandinavica* 45, pp. 1018-1024, 1991.
- [79] Spitzer, W.G., Kleinman, D.A., Infrared lattice bands of quartz, *Physical Review* 121(5), pp. 1324-1335, 1961.
- [80] Zhao, Y., Alù, A., Manipulating light polarization with ultrathin plasmonic metasurfaces, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 84(20),205428, 2011.
- [81] Yu et al, A broadband, background-free quarter-wave plate based on plasmonic metasurfaces, *Nano Letters* 12(12), pp. 6328-6333, 2012.
- [82] Maci, S., Minatti, G., Casaletti, M., Bosiljevac, M., Metasurfing: Addressing waves on impenetrable metasurfaces, *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters* 10,6127895, pp. 1499-1502, 2011.
- [83] Vakil, A., Engheta, N., Transformation optics using graphene, *Science* 332(6035), pp. 1291-1294, 2011.
- [84] Gusynin, V.P., Sharapov, S.G., Carbotte, J.P., Magneto-optical conductivity in graphene, *Journal of Physics Condensed Matter* 19(2), 026222, 2007.
- [85] Matthew Pelton, Garnett W. Bryant, *Introduction to Meta-Nanoparticle Plasmonics*, ISBN: 978-1-118-06040-7, John Wiley & Sons (New Jersey), 2013.
- [86] Geim, A.K., Novoselov, K.S., *Nature Materials* 6(3), pp. 183-191, 2007.
- [87] Lui, C.H., Liu, L., Mak, K.F., Flynn, G.W., Heinz, T.F., Ultraflat graphene, *Nature* 462(7271), pp. 339-341, 2009.
- [88] Balandin et al, Superior thermal conductivity of single-layer graphene, *Nano Letters* 8(3), pp. 902-907, 2008.
- [89] Jiang, J.-W., Wang, J.-S., Li, B., Young's modulus of graphene: A molecular dynamics study, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 80(11), 113405, 2009.

- [90] Mayorov et al, Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature, *Nano Letters* 11(6), pp. 2396-2399, 2011.
- [91] Wang et al, One-dimensional electrical contact to a two-dimensional material, *Science* 342(6158), pp. 614-617, 2013.
- [92] Banszerus et al, Ballistic Transport Exceeding 28  $\mu\text{m}$  in CVD Grown Graphene, *Nano Letters* 16(2), pp. 1387-1391, 2016.
- [93] Ju et al. Graphene plasmonics for tunable terahertz metamaterials. *Nature Nanotech.y*, 6:630634, 2011.
- [94] Ke et al, Plasmonic absorption enhancement in periodic cross-shaped graphene arrays, *Optics Express* 23(7), pp. 8888-8900, 2015.
- [95] Fuscaldo, W., Burghignoli, P., Baccarelli, P., Galli, A., A Reconfigurable Substrate-Superstrate Graphene-Based Leaky-Wave THz Antenna, *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters* 15, 7446257, pp. 1545-1548, 2016.
- [96] Mittendorff, M., Li, S., Murphy, T.E., Graphene-Based Waveguide-Integrated Terahertz Modulator, *ACS Photonics* 4(2), pp. 316-321, 2017.
- [97] Tao, J., Yu, X., Hu, B., Dubrovkin, A., Wang, Q.J., Graphene-based tunable plasmonic Bragg reflector with a broad bandwidth, *Optics Letters* 39(2), pp. 271-274, 2014.
- [98] He et al, Graphene-based terahertz tunable plasmonic directional coupler, *Applied Physics Letters* 105(8), 081903, 2014.
- [99] Cherian et al, 'Bubble-free' electrochemical delamination of CVD graphene films, *Small* 11(2), pp. 189-194, 2015.
- [100] Castro Neto, A.H., Guinea, F., Peres, N.M.R., Novoselov, K.S., Geim, A.K., The electronic properties of graphene, *Reviews of Modern Physics* 81(1), pp. 109-162, 2009.
- [101] *Advances in graphene science*, Mahmood Aliofkhaezrai, ISBN 978-953-51-1182-5, InTech (Rijeka), 2013.
- [102] Stankovich et al, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon* 45(7), pp. 1558-1565, 2007.
- [103] Gómez-Navarro et al, Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets, *Nano Letters* 7(11), pp. 3499-3503, 2007.

- [104] Eda et al., Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material, *Nature Nanotechnology*, 3 (5), pp. 270-274, 2008.
- [105] Hunag et al., Graphene-based composites, *Chem. Soc. Rev.*, 41 (2), pp. 666-686, 2012.
- [106] Wang et al., Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-graphene hybrid as a high-capacity anode material for lithium ion batteries, *J. of the Am. Chem. Soc.*, 132 (40), pp. 13978-13980, 2010.
- [107] Principles of Chemical Vapor Deposition, D. M. Dobkin and M. K. Zuraw, Springer-Science+Business Media (Dordrecht), 2003.
- [108] Ereš, Z., Hrabar, S., Low-cost synthesis of high-quality graphene in do-it-yourself CVD reactor, *Automatika* 59(3), pp. 255-261, 2018.
- [109] K.I. Bolotin et al., Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, *Solid State Comm.*, Vol. 146, (9–10), pp. 351–355, 2008.
- [110] L. Banszerus et al., Ultrahigh-mobility graphene devices from chemical vapor deposition on reusable copper, *Science Advances*, Vol. 1, no. (6), 2015.
- [111] W. Ren, H.M. Cheng, The global growth of graphene, *Nature Nanotechnology* 9, pp. 726–730, 2014.
- [112] Web dućan proizvođača grafena, pristupljeno 28.07.2018 na web adresi: [www.graphenea.com/collections/buy-graphene-films/products/monolayer-graphene-on-cu-4-inches?variant=51671644179](http://www.graphenea.com/collections/buy-graphene-films/products/monolayer-graphene-on-cu-4-inches?variant=51671644179)
- [113] Web dućan proizvođača grafena, pristupljeno 28.07.2018 na web adresi: [graphene-supermarket.com/CVD-grown-graphene/](http://graphene-supermarket.com/CVD-grown-graphene/)
- [114] Scanning electron microscopy, Viacheslav Kazmiruk, ISBN 978-953-51-0092-8, Intech (Rijeka), 2012.
- [115] The Quanta 200 3D User's Operation Manual, First edition, FEI Company, 2003.
- [116] Introductory Raman spectroscopy, John R. Ferraro and Kazuo Nakamoto, ISBN 0-12-253990-7, Academic Press (San Diego), 1994.
- [117] Fenn et al, Raman spectroscopy for clinical oncology, *Advances in Optical Technologies* 213783, 2011.

- [118] Ferrari, A.C., Basko, D.M., Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene, *Nature Nanotechnology* 8(4), pp. 235-246, 2013.
- [119] Yoon et al, Variations in the Raman spectrum as a function of the number of graphene layers, *Journal of the Korean Physical Society* 55(3), pp. 1299-1303, 2009.
- [120] Malard, L.M., Pimenta, M.A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S., Raman spectroscopy in graphene, *Physics Reports* 473(5-6), pp. 51-87, 2009.
- [121] Reina et al, Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition, *Nano Letters* 9(1), pp. 30-35, 2009.
- [122] Li et al, Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes, *Nano Letters* 9(12), pp. 4359-4363, 2009.
- [123] Bae et al, Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes, *Nature Nanotechnology* 5(8), pp. 574-578, 2010.
- [124] *Applications of Graphene: An Overview*, Wolf E. L., Springer (New York), 2014.
- [125] Wang, R., Jiang, L.J., Electrically tunable behavior of graphene on high-resistivity silicon substrate, 2017 IEEE Antennas and Propagation Society International Symposium, Proceedings, pp. 1031-1032, 2017.
- [126] *Graphene Optics: Electromagnetic Solution of Canonical Problems*, Ricardo A Depine, ISBN 978-1-6817-4309-7, IOP Publishing (Bristol), 2016.
- [127] Hanson, G.W., Dyadic green's functions for an anisotropic, non-local model of biased graphene, *IEEE Transactions on Antennas and Propagation* 56(3), pp. 747-757, 2008.
- [128] Smirnova, D.A., Gorbach, A.V., Iorsh, I.V., Shadrivov, I.V., Kivshar, Y.S., Nonlinear switching with a graphene coupler, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 88(4),045443, 2013.
- [129] Hao et al, Non-contact method for measurement of the microwave conductivity of graphene, *Applied Physics Letters* 103(12),123103, 2013.
- [130] Awan et al, Transport conductivity of graphene at RF and microwave frequencies, *2D Materials* 3(1),015010, 2016.

- [131] Denisultanov et al, Optical Properties of Graphene on Quartz and Polyethylene Substrates in Terahertz Frequency Range, Progress In Electromagnetics Research Symposium Proceedings (Guangzhou, China), 2014.
- [132] Rouhi et al, Broadband Conductivity of Graphene from DC to THz, Proceedings of the IEEE Conference on Nanotechnology 6144485, pp. 1205-1207, 2011.
- [133] Liu, H., Liu, Y., Zhu, D., Chemical doping of graphene, Journal of Materials Chemistry 21(10), pp. 3335-3345, 2011.
- [134] L A Falkovsky, Optical properties of graphene, Journal of Physics: Conference Series 129,012004, 2008.
- [135] Dorgan, V.E., Bae, M.-H., Pop, E., Mobility and saturation velocity in graphene on SiO<sub>2</sub>, Applied Physics Letters 97(8),082112, 2010.
- [136] Nair et al, Fine structure constant defines visual transparency of graphene, Science 320(5881), pp. 1308, 2008.
- [137] Kasry, A., Kuroda, M.A., Martyna, G.J., Tulevski, G.S., Bol, A.A., Chemical doping of large-area stacked graphene films for use as transparent, conducting electrodes, ACS Nano 4(7), pp. 3839-3844, 2010.
- [138] Yu et al, Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators, Applied Physics Letters 93(11), 113103, 2008.
- [139] Chen et al, Experimental demonstration of microwave absorber using large-area multilayer graphene-based frequency selective surface, IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques 66(8),8365149, pp. 3807-3816, 2018.
- [140] Bezryadin et al, Large energy storage efficiency of the dielectric layer of graphene nanocapacitors, Nanotechnology 28(49),495401, 2017.
- [141] Thakur, Y., Lin, M., Wu, S., Zhang, Q.M., Aromatic Polyurea Possessing High Electrical Energy Density and Low Loss, Journal of Electronic Materials 45(10), pp. 4721-4725, 2016.
- [142] Wang, C., Yakovlev, V.P., Marshall, T.C., Lapointe, M.A., Hirshfield, J.L., Rectangular dielectric-loaded structures for achieving high acceleration gradients, AIP Conference Proceedings 877, pp. 910-918, 2006.

- [143] Unexploded Ordnance Detection and Mitigation, B. James, (Springer) pp. 21–22., ISBN 978-1-4020-9252-7, 2009.
- [144] CRC Handbook of Fundamental Spectroscopic Correlation Charts, T.J. Bruno and P.D.N. Svoronos, (CRC Press), 2005.
- [145] Gusynin, V.P., Sharapov, S.G., Carbotte, J.P., On the universal ac optical background in graphene, *New Journal of Physics* 11, 095013, 2009.
- [146] Stauber, T., Peres, N.M.R., Geim, A.K., Optical conductivity of graphene in the visible region of the spectrum, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 78(8),085432, 2008.
- [147] The International System of Units (SI) brochure, 8th edition, Bureau International des Poids et Mesures, 2006.
- [148] Su, Z., Yin, J., Zhao, X., Terahertz dual-band metamaterial absorber based on graphene/MgF2 multilayer structures, *Optics Express* 23(2), pp. 1679-1690, 2015.
- [149] Nefedov, I.S., Valaginnopoulos, C.A., Melnikov, L.A., Perfect absorption in graphene multilayers, *Journal of Optics (United Kingdom)* 15(11), 114003, 2013.
- [150] Cheon, S., Lee, C.-W., Baik, C.-W., Jeong, H., Tunable optical responses of a graphene-gold nanoparticle composite for visible light, *New Physics: Sae Mulli* 67(6), pp. 684-695, 2017.
- [151] D'Aloia, A.G., D'Amore, M., Sarto, M.S., Low-Terahertz Modeling of Graphene/Dielectric Multilayers Using an Equivalent Single Layer in Reverberation Environment, *IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility* 60(4),8114264, pp. 849-857, 2018.
- [152] Wu et al, Characterization of CVD graphene permittivity and conductivity in micro-/millimeter wave frequency range, *AIP Advances* 6(9), 095014, 2016.
- [153] Dragoman, D., Dragoman M., Cismaru, A., Stefanescu, A., Dinescu, A., The electromagnetic properties of graphene in the microwave and millimeterwave spectrum, *Proceedings of the 43rd European Microwave Conference, Nuremberg, 2013.*

- [154] Fang, J., Vandenberghe, W.G., Fischetti, M.V., Microscopic dielectric permittivities of graphene nanoribbons and graphene, *Physical Review B* 94(4), 045318, 2016.
- [155] Lu et al, Effects of edge passivation by hydrogen on electronic structure of armchair graphene nanoribbon and band gap engineering, *Applied Physics Letters* 94(12), 122111, 2009.
- [156] Knych et al, Fabrication and cold drawing of copper Covetic nanostructured carbon composites, *Archives of Metallurgy and Materials* 59(4), pp. 1283-1286, 2014.
- [157] Hao et al, The role of surface oxygen in the growth of large single-crystal graphene on copper, *Science* 342(6159), pp. 720-723, 2013.
- [158] Fan et al, Topology evolution of graphene in chemical vapor deposition, a combined theoretical/experimental approach toward shape control of graphene domains, *Nanotechnology* 23(11), 115605, 2012.
- [159] Orofeo et al, Influence of Cu metal on the domain structure and carrier mobility in single-layer graphene, *Carbon* 50(6), pp. 2189-2196, 2012.
- [160] Sharma et al, Effect of copper foil annealing process on large graphene domain growth by solid source-based chemical vapor deposition, *Journal of Materials Science* 51(15), pp. 7220-7228, 2016.
- [161] Girit ET AL, Graphene at the edge: Stability and dynamics, *Science* 323(5922), pp. 1705-1708, 2009.
- [162] Trinsoutrot et al, High quality graphene synthesized by atmospheric pressure CVD on copper foil, *Surface and Coatings Technology* 230, pp. 87-92, 2013.
- [163] Nguyen et al, Seamless stitching of graphene domains on polished copper (111) foil, *Advanced Materials* 27(8), pp. 1376-1382, 2015.
- [164] Somani, P.R., Somani, S.P., Umeno, M., Planer nano-graphenes from camphor by CVD, *Chemical Physics Letters* 430(1-3), pp. 56-59, 2006.
- [165] Baraton et al, On the mechanisms of precipitation of graphene on nickel thin films, *EPL* 96(4),46003, 2011.



- [166] Lander, J.J., Kern, H.E., Beach, A.L., Solubility and diffusion coefficient of carbon in nickel: Reaction rates of nickel-carbon alloys with barium oxide, *Journal of Applied Physics* 23(12), pp. 1305-1309, 1952.
- [167] Chemical vapor deposition, S.Sivaram, ISBN 978-1-4757-4753-9, Springer Science+Business Media (New York), 1995.
- [168] Handbook of Chemical Vapor Deposition, H.O.Pierson, ISBN 0-8155-1432-8, Noyes Publications (New York), 1999.
- [169] Miseikis et al, Rapid CVD growth of millimetre-sized single crystal graphene using a cold-wall reactor, *2D Materials* 2(1), A11, 2015.
- [170] Huang et al, Synthesis of high-quality graphene films on nickel foils by rapid thermal chemical vapor deposition, *Carbon* 50(2), pp. 551-556, 2012.
- [171] Guéret, C., Daroux, M., Billaud, F., Methane pyrolysis: Thermodynamics, *Chemical Engineering Science* 52(5), pp. 815-827, 1997.
- [172] Guermoune et al, Chemical vapor deposition synthesis of graphene on copper with methanol, ethanol, and propanol precursors, *Carbon* 49(13), pp. 4204-4210, 2011.
- [173] Oishi, J., Kimura, T., Thermal expansion of fused quartz, *Metrologia* 5(2),004, pp. 50-55, 1969.
- [174] Tehnički podaci grijaće žice Kanthal A-1 na stranicama proizvođača, pristupljeno 10.05.2018. na adresi: <https://www.kanthal.com/en/products/material-datasheets/wire/resistance-heating-wire-and-resistance-wire/kanthal-a-1/?show=pdf>
- [175] Hu et al, Control of pore channel size during freeze casting of porous YSZ ceramics with unidirectionally aligned channels using different freezing temperatures, *Journal of the European Ceramic Society* 30(16), pp. 3389-3396, 2010.
- [176] Hao et al, Evaluation of thermal protective performance of basalt fiber nonwoven fabrics, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 100(2), pp. 551-555, 2010.
- [177] Tehnički list Rockwool® izolacije na stranicama indijskog proizvođača, pristupljeno 12.07.2018. na adresi: <http://www.rockwoolindia.com/pdf/rockinsul-rbslabs.pdf>

- [178] Tehničko-sigurnosni list Rockwool<sup>®</sup> izolacije na stranicama engleskog proizvođača, pristupljeno 12.07.2018. na adresi: <https://static.rockwool.com/globalassets/rockwool-uk/downloads/certificate-library/msds/stone-wool-products-july-15-2016-updaye.pdf>
- [179] Tehnički list Kaowool 1260 keramičkog papira na stranicama proizvođača, pristupljeno 12.07.2018. na adresi: [http://www.morganthermalceramics.com/media/2871/kaowool\\_1260\\_paper\\_english-new.pdf](http://www.morganthermalceramics.com/media/2871/kaowool_1260_paper_english-new.pdf)
- [180] Tabele za konverziju mjernih jedinica za protok Američkog Instituta za Standarde i Tehnologiju, pristupljeno 18.06.2018. na adresi: [https://www.nist.gov/pml/div685/grp01/unit\\_conversions](https://www.nist.gov/pml/div685/grp01/unit_conversions)
- [181] Pumphrey, J.A., Brand, J.I., Scheller, W.A., Vapour pressure measurements and predictions for alcohol-gasoline blends, *Fuel* 79(11), pp. 1405-1411, 2000.
- [182] Tehnički podaci za senzor vodika tipa MQ-2, pristupljeno 02.03.2018. na adresi: <https://www.pololu.com/file/0J309/MQ2.pdf>
- [183] Tehnički podaci Pirani senzora pritiska na stranicama proizvođača, pristupljeno 03.04.2017. na adresi: <https://products.inficon.com/getattachment.axd/?attaName=913C66F3-C78C-477E-89EC-F0461D61D443>
- [184] J. R. Davis, *Copper and Copper Alloys*, First edition, ISBN 0-87170-726-8, ASM International (Materials Park), 2001.
- [185] Lisi et al, Contamination-free graphene by chemical vapor deposition in quartz furnaces, *Scientific Reports* 7(1),9927, 2017.
- [186] Fijol, J.J., Then, A.M., Tasker, G.W., Soave, R.J., Secondary electron yield of SiO<sub>2</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thin films for continuous dynode electron multipliers, *Applied Surface Science* 48-49(C), pp. 464-471, 1991.
- [187] Tehnički podaci za Kapton na stranicama proizvođača, pristupljeno 09.12.2017. na adresi <http://www.dupont.com/content/dam/dupont/products-and-services/membranes-and-films/polyimide-films/documents/DEC-Kapton-general-specs.pdf>
- [188] Isić et al, Spectroscopic ellipsometry of few-layer graphene, *Journal of Nanophotonics* 5(1), 051809, 2011.

- [189] Kravets et al, Spectroscopic ellipsometry of graphene and an exciton-shifted van Hove peak in absorption, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 81(15), 155413, 2010.
- [190] Weber et al, Optical constants of graphene measured by spectroscopic ellipsometry, *Applied Physics Letters* 97(9), 091904, 2010.
- [191] Wurstbauer et al, Imaging ellipsometry of graphene, *Applied Physics Letters* 97(23), 231901, 2010.
- [192] Palmieri, V., Ruzinov, V.L, Stark, V.Y, Stivanello, F., Electropolishing of seamless 1.5 GHz OFHC copper cavities, *Proceedings of the Workshop on RF Superconductivity*, Gif-sur-Yvette, France, 1995.
- [193] Aparna et al, An effective route to produce few-layer graphene using combinatorial ball milling and strong aqueous exfoliants, *Journal of Renewable and Sustainable Energy* 5(3), 033123, 2013.
- [194] Zhang et al, Invisible growth of microstructural defects in graphene chemical vapor deposition on copper foil, *Carbon* 96, pp. 237-242, 2016.
- [195] Informacije o programskoj aplikaciji “CST Studio Suite” na stranici proizvođača, pristupljeno dana 03.10.2018. na adresi: <https://www.cst.com/products/csts2>
- [196] Novoselov, K.S., Mishchenko, A., Carvalho, A., Castro Neto, A.H., 2D materials and van der Waals heterostructures, *Science* 353(6298), aac9439, 2016.
- [197] Tan et al, Recent Advances in Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials, *Chemical Reviews* 117(9), pp. 6225-6331, 2017.
- [198] Liu et al, Phosphorene: An unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility, *ACS Nano* 8(4), pp. 4033-4041, 2014.
- [199] Bo E. Sernelius, Graphene as a Strictly 2D Sheet or as a Film of Small but Finite Thickness, *Graphene*, (1), 2, 21-25, 2012.
- [200] Koppens et al, Photodetectors based on graphene, other two-dimensional materials and hybrid systems, *Nature Nanotechnology* 9(10), pp. 780-793, 2014.

- [201] Lei, N., Li, P., Xue, W., Xu, J., Simple graphene chemiresistors as pH sensors: Fabrication and characterization, *Measurement Science and Technology* 22(10),107002, 2011.
- [202] Meyer et al, Metal Oxide Induced Charge Transfer Doping and Band Alignment of Graphene Electrodes for Efficient Organic Light Emitting Diodes, *Scientific Reports* 4, 5380, 2014.
- [203] Dragoman et al, Coplanar waveguide on graphene in the range 40 MHz-110 GHz, *Applied Physics Letters* 99(3), 033112, 2011.
- [204] Awan et al, Transport conductivity of graphene at RF and microwave frequencies, *2D Materials* 3(1), 015010, 2016.
- [205] Dragoman et al, Graphene radio: Detecting radiowaves with a single atom sheet, *Applied Physics Letters* 101(3), 033109, 2012.
- [206] Principles of RADAR, J.F. Reintjes and G.T. Coate, Library of Congress Catalog Card 52-5996, McGraw-Hill Book Company (New York), 1952.
- [207] Wang, C., Yakovlev, V.P., LaPointe, M.A., Hirshfield, J.L., Design of diamond-lined accelerator structure test cavity, *EPAC 2006 - Contributions to the Proceedings* pp. 2457-2459, 2006.
- [208] Wang, X.-C., Diaz-Rubio, A., Tretyakov, S.A., An accurate method for measuring the sheet impedance of thin conductive films at microwave and millimeter-wave frequencies, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* 65(12),8003314, pp. 5009-5018,
- [209] Tuo et al, Nonlinear Microwave Characterization of CVD Grown Graphene, *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters* 15,7378856, pp. 1557-1560, 2016.
- [210] Winfield W. Salisbury, "Absorbent body for electromagnetic waves", U.S. Patent 2,599,944, issued June 10, 1952.
- [211] Tesler, A.B., Maoz, B.M., Feldman, Y., Vaskevich, A., Rubinstein, I., Solid-state thermal dewetting of just-percolated gold films evaporated on glass: Development of the morphology and optical properties, *Journal of Physical Chemistry C* 117(21), pp. 11337-11346, 2013.

[212] Mal'tseva, L.F., Marmer, E.N., Determination of the electrical properties of graphite at high temperatures, Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics 1(1), pp. 34-38, 1962.

## Životopis

Zoran Ereš rođen je u Zagrebu, 1975. godine. Diplomirao je i magistrirao na Zagrebačkom Sveučilištu na Fakultetu elektrotehnike i računarstva (FER), 2002. godine odnosno 2010. godine. Postdiplomski studij je započeo 2011. godine na FERu. Od 2002. godine zaposlen je na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu na mjestu stručnog suradnika. Sudjelovao je na brojnim znanstvenim i komercijalnim projektima na poslovima istraživanja i razvoja dizajna elektroničkih sklopova. Aktivni je radio-amater s pozivnim znakom 9A3ZE. Njegov trenutni istraživački interes je razvoj CVD procesa sinteze grafena. Izgradio je CVD reaktor iz temelja te je proizveo jednoslojni grafen na bakrenim substratima kao i višeslojni grafen na niklenim substratima. Ovaj rad je nagrađen brončanom medaljom na sajmu inovacija Arca te je također bio izložen na konferenciji "Metamorphose" u Oxfordu 2015. godine.

Bio je voditelj BICRO POC5 projekta ukupne vrijednosti 30000 eura koji je završio uspješno. U ovom projektu napravljena je visokotemperaturna čelija za mikroskopiranje na visokoj temperaturi u agresivnim atmosferama i tekućinama. Ovaj rad je sažet u patentnoj prijavi.

Profesionalne vještine uključuju:

- izrada tiskanih pločica
- lemljenje
- programiranje mikrokontrolera
- dizajn, izrada i testiranje analogne, digitalne i visokofrekventne elektronike
- popravak znanstvene opreme
- popravak radarskih sistema i mikrovalnih uređaja velike snage
- CVD sinteza grafena
- postupak prijenosa grafena na proizvoljne supstrate uz pomoć kombinacije PMMA polimer/otapalo
- litografija grafena reaktivnim jetkanjem u plazmi
- 3D printanje FDM tehnologijom
- obrada materijala laserom uz pomoć CNC rezalice
- 3D modeliranje

## **POPIS OBJAVLJENIH ZNANSTVENIH RADOVA**

### **Izvorni znanstveni radovi u CC i/ili SCIEExpanded časopisima:**

Ereš, Z., Hrabar, S., Low-cost synthesis of high-quality graphene in do-it-yourself CVD reactor, *Automatika* 59(3), pp. 255-261, 2018.

### **Znanstveni radovi na konferencijama s međunarodnom recenzijom:**

1. Eres, Z., Parramon, J., S., Simoultaneous synthesys of single-layer and multi-layer graphene, 5th Wold Congress on Smart and Emerging Materials, Dubai 2018.

2. Eres, Z., Hrabar, S., Low-cost multi-layer graphene for linear/non-linear metasurface applications, 10th International Congress on Advanced Electromagnetic Materials in Microwaves and Optics, 7746463, pp. 136-137, Chania 2016.

3. Eres, Z., Hrabar, S., Graphene for metamaterials: Synthesis using do-it-yourself low-cost reactor, 9th International Congress on Advanced Electromagnetic Materials in Microwaves and Optics, 7342473, pp. 421-423, Oxford 2015.

4. Eres, Z., Hrabar, S., Okorn, B., Janicki, V., Parramon, J., S., Is it Possible to Produce Graphene in (Almost) Home Environment? 21st International Conference on Applied Electromagnetics and Communications, Dubrovnik 2013.

5. Hrabar, S., Eres, Z., Kumric, H., Spherical resonators acting as RF replicas of plasmonic nanospheres, IEEE Antennas and Propagation Society, AP-S International Symposium (Digest) 4396502, pp. 4340-4343, 2007.

6. Hrabar, S., Eres, Z., Bartolic, J., Capacitively loaded loop as basic element of negative permeability meta-material, 2002 32nd European Microwave Conference, EuMC 2002 4140368, Milano 2002.

### **Ostali radovi:**

Z. Ereš, "OPTIČKA ČELIJA POGODNA ZA MIKROSKOPIRANJE NA VISOKIM TEMPERATURAMA TE RADA S AGRESIVNIM ATMOSFERAMA SA SISTEMOM ZA ČIŠĆENJE OPTIČKOG PROZORA", patentna prijava HR P20161213 A2, Patentni glasnik Državnog Zavoda za Intelektualno Vlasništvo, 08/2018.

## **Biography**

Zoran Ereš was born in Zagreb, Croatia, in 1975. He received the B.Sc. and M.Sc. degrees in electrical engineering from the University of Zagreb, Faculty of Electrical Engineering and Computing (FER), in 2002 and 2010, respectively. He started his PhD in 2011. Since 2002 he works at Rudjer Boskovic Institute, Zagreb, Croatia, as a expert associate. He is involved as coworker in numerous scientific and commercial projects for research and development of electronic circuits design. He is active radio-amateur with callsign 9A3ZE.

His current research interest is development of CVD process for graphene synthesis. He built CVD reactor from scratch and produced single-layer graphene on copper substrates and multi-layer graphene on nickel substrates. This work was awarded with bronze medal at innovation fair Arca and this work was also presented at Metamorphose conference in Oxford, 2015.

He was leader of BICRO POC5 project with total value of approx 30000 euro that ended in success. In this project high-temperature optical microscopy cell that can work with aggressive atmospheres and liquids was built. This work is condensed in patent application.

Professional skills include:

- manufacturing printed circuit boards
- soldering
- programming microcontrollers
- design, production and testing analog, digital and high-frequency electronics
- servicing of scientific equipment
- servicing of radar and high power microwave devices
- CVD graphene synthesis
- graphene transfer to arbitrary substrates with aid of PMMA/solvent
- graphene lithography with reactive plasma etching
- 3D printing (FDM method)
- laser CNC cutting and engraving
- 3D modeling