

سنتز و ارزیابی نانوپوشش شفاف گرافن چندلایه برای کنترل اکسیداسیون مس

هدا اسعدی پور، فخرالدین اشرفی‌زاده، مهدی علی‌زاده

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان ۸۴۱۵۶-۸۳۱۱۱، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۳/۲۰ - پذیرش مقاله: ۱۴۰۲/۵/۲۶)

چکیده

در این پژوهش، نانوپوشش شفاف گرافن چندلایه جهت محافظت مس در برابر اکسیداسیون در دمای پائین مورد استفاده قرار گرفت و نقش این پوشش بر حفظ درخشندگی و جلوگیری از تغییر رنگ مس ارزیابی شد. برای این منظور، پوشش گرافن چندلایه با استفاده از فرایند رسوب شیمیایی بخار (CVD) بر زیرلایه مس اعمال شد. پوشش گرافن چندلایه قبل و بعد از آزمون اکسیداسیون با استفاده از آنالیز رامان، میکروسکوپ‌های نوری و الکترونی روبشی مشخصه‌یابی شد. علاوه بر این، تغییرات رنگ در فضای رنگ $CIE-L^*a^*b^*$ و درصد بازتاب در محدوده طیف مرئی مطالعه شد. نتایج نشان داد که گرافن چندلایه شفاف ظاهر شفاف مس را پس از اکسیداسیون حرارتی تا ۴ ساعت در دمای $200^\circ C$ حفظ می‌کند. نتایج تحقیق حاضر نشان می‌دهد که پوشش گرافن چندلایه در محافظت از اکسیداسیون و در نتیجه حفظ رنگ مس موثر است. علاوه بر این، نتایج این پژوهش نشان داد که اکسیداسیون گرافن از عیوب و مرزهای دانه‌های گرافن گسترش می‌یابد.

کلمات کلیدی: مس، پوشش گرافن، اکسیداسیون، فضای رنگی CIE Lab

Evaluation of transparent multilayer graphene coating on copper for color and oxidation control at low temperatures

Abstract

In this research, transparent multi-layer graphene nanocoating was used to protect copper against oxidation at low temperature and the role of this coating on maintaining brightness and preventing copper color change was evaluated. For this purpose, multilayer graphene coatings were applied on copper substrate using chemical vapor deposition (CVD). The multilayer graphene coating before and after the oxidation test was characterized using Raman analysis, optical and scanning electron microscopes. In addition, the color changes in the $CIE-L^*a^*b^*$ color space and the reflectance percentage in the range of the visible spectrum were studied. The results showed that the transparent multilayer graphene coating can maintain the appearance properties of copper after thermal oxidation for up to 4 hours. The results of the present research show that the multilayer graphene coating is effective in protecting the oxidation and as a result maintaining the color of copper. In addition, the results of this research showed that graphene oxidation starts and spreads from the defects and graphene grains boundaries.

Keywords: Copper; Graphene; Nanocoating; Oxidation; CIE Lab color space

Corresponding author. E-mail: h.asadipour@ma.iut.ac.ir (H. Asadipour).

۱. مقدمه

مشکلی که کاربردهای مس را محدود می‌کند، تغییر خواص فیزیکی آن ناشی از اکسیداسیون فلز است. این در حالی است که مس و آلیاژهای مبتنی بر مس نه تنها در انتقال برق و تجهیزات الکترونیکی بلکه در اشیاء تزئینی و جواهرات و ساخت ارزشها نیز کاربرد زیادی دارند. مس به دلیل ظاهر جذابی که دارد، به‌طور گسترده در ساختمان و دکوراسیون خانه، معماری فضای باز مانند سقف‌ها و روکش‌ها یا نماها استفاده می‌شود [۱]. اکسیدهای تشکیل شده بر سطح مس قابلیت حفاظت فلز زمینه را نداشته و بالاتر از دمای اتاق پوسته خواهد شد. از طرف دیگر، اکسیداسیون سطحی مس منجر به تغییر رنگ آن می‌شود، درخشندگی و کیفیت سطح آن تحت تأثیر قرار می‌گیرد و کاربران زیادی را در به‌کارگیری از مس در کاربردهای آن دچار تردید می‌کند [۲]. در نتیجه، پژوهش‌ها جهت دستیابی به راه حل‌های محافظت از مس در برابر اکسیدشدن دمای محیط و تغییر رنگ آن همواره مد نظر بوده است. باید در نظر داشت که هدف اصلی پوشش‌ها نه تنها محافظت از زیرلایه مسی در برابر اکسیداسیون و یا خوردگی است، بلکه می‌تواند نقش محافظت از درخشندگی سطح و رنگ فلز را نیز داشته باشد.

تاکنون پوشش‌های محافظ سنتی مانند لایه‌های اکسیدی و پوشش‌های فلزی به منظور محافظت از مس مطرح شده‌اند که محدودیت‌هایی از جمله ماندگاری کوتاه‌مدت، ضخامت زیاد و زوال خواص فیزیکی فلز را به‌همراه دارند و در بسیاری از موارد خواص مس را تغییر می‌دهند [۳]. این مشکلات ضرورت ارایه پوششی نازک و شفاف بر مس را بیش از پیش مطرح می‌کند.

فیلم گرافن یکی از پوشش‌هایی است که به دلیل خواص فوق‌العاده بالای آن توجه زیادی را به خود جذب کرده است [۴]. گرافن نازک‌ترین ماده دو بعدی است که در حال حاضر استفاده می‌شود. گرافن، یک‌لایه از اتم‌های کربن است که در به‌منظور بررسی تغییرات رنگ ناشی از اکسیداسیون، توزیع نور منعکس شده نمونه‌ها به‌عنوان تابعی از طول موج در ناحیه

یک شبکه لانه زنبوری شش‌ضلعی به هم متصل شده‌اند. گرافن به دلیل ترکیب خاصی از ساختار الکترونیکی، کریستالوگرافی و شیمیایی خود، دارای خواص خارق‌العاده‌ای مانند عبوردهی بالای نور، رسانایی حرارتی و الکتریکی بالا، دانسیته جریان الکتریکی بالا و مقاومت مکانیکی بالا است. گرافن دارای استحکام ذاتی بالایی است که آن را به قوی‌ترین ماده کشف شده با حداکثر مقاومت کششی 130 GPa تبدیل می‌کند. نفوذ ناپذیری گرافن در برابر همه گازها و نمک‌ها، آن را به گزینه‌ای ایده‌آل برای پوشش‌های مقاوم به اکسیداسیون و خوردگی تبدیل می‌کند [۵]. علاوه بر این، یک لایه گرافن تقریباً ۹۸٪ شفافیت نوری دارد، در نتیجه می‌تواند از آن به‌عنوان پوششی استفاده کرد که ظاهر فلزات را تغییر نمی‌دهد [۶].

گرافن را می‌توان با استفاده از لایه‌برداری مکانیکی، رشد همبافته روی SiC ، احیای شیمیایی اکسیدگرافن، باز کردن نانو لوله‌های کربنی و رسوب شیمیایی بخار (CVD) تولید کرد [۷]. در میان روش‌های ذکر شده، CVD معمولاً برای ساخت گرافن با تعداد لایه‌های تنظیم‌شده، سطح وسیع و کیفیت خوب استفاده می‌شود. علاوه بر این، با استفاده از فرآیند CVD، لایه‌های گرافن فوق‌العاده نازک می‌توانند مستقیماً بر سطوح مسی با اشکال مختلف تولید شوند [۸].

با توجه به این تفاسیر به‌نظر می‌رسد که گرافن می‌تواند گزینه مناسبی به‌عنوان پوشش برای محافظت از مس در برابر اکسیداسیون بدون تغییر در خواص فیزیکی، ظاهری و رنگ مس باشد. هدف از این مطالعه بررسی و مقایسه عملکرد پوشش‌های گرافنی چندلایه روی مس در برابر اکسیداسیون حرارتی و همچنین تغییرات رنگ ناشی از اکسیداسیون بوده است. برای این منظور، ابتدا گرافن چندلایه توسط روش رسوب شیمیایی بخار (CVD) بر سطح مس سنتز شده است. بررسی پوشش‌ها قبل و بعد از آزمایش‌های اکسیداسیون با استفاده از آنالیز رامان، میکروسکوپ‌های نوری و الکترونی روبشی انجام شد.

مرئی و مشخصه رنگ‌سنجی در فضای رنگ CIELab اندازه‌گیری شد. نتایج این مطالعه در مقاله حاضر ارائه شده و

از نظر شرایط اکسیداسیون و تغییرات رنگ مورد بحث قرار گرفته است.

۲. مواد و روش ها

۲-۱. لایه نشانی گرافن چندلایه روی مس

در این پژوهش از فویل مس با خلوص ۹۹/۹۹٪ به عنوان زیرلایه استفاده شد. ضخامت فویل مس مورد استفاده ۱ میلی-متر بود. فویل های مسی به قطعه هایی با ابعاد $2 \times 2 \text{ cm}^2$ بریده شدند. به منظور پوشش دهی در ابتدا فویل های مسی پولیش مکانیکی شدند و سپس در اتانول (Merck، آلمان) به مدت ۲۰ دقیقه چربی زدایی شدند و در نهایت شستشو با آب مقطر انجام گردید. به منظور پوشش دهی از دستگاه رسوب شیمیایی بخار با قابلیت پوشش دهی در خلأ استفاده شد. گازهای مورد استفاده جهت پوشش دهی گاز آرگون، هیدروژن و متان با خلوص ۹۹/۹۹٪ بودند. نمونه ها پس از برش، سمباده زنی و چربی زدایی بر روی قایقک های آلومینا و سپس داخل لوله از جنس کوارتز داخل دستگاه رسوب شیمیایی بخار قرار داده شدند. در ابتدا فشار سیستم به ۳۴ میلی بار کاهش یافت. به محض ایجاد خلأ، هر دو گاز هیدروژن و آرگون به ترتیب با دبی 450 SCCM و 500 SCCM وارد محفظه شدند و هم زمان دمای کوره بالا رفت. فشار حاصل ۹۸ میلی بار بود. سپس دمای کوره به ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد افزایش یافته و در طول تشکیل پوشش ثابت نگه داشته شد. در این دما، هر گونه اکسید باقیمانده حذف می شود و همچنین تبلور مجدد و رشد دانه های مس صورت می گیرد. به منظور آنیل نمونه ها پیش از باز کردن گاز متان، نمونه ها به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد نگه داشته شدند. پس از این مرحله گاز متان با دبی 360 SCCM و گاز هیدروژن با دبی 480 SCCM وارد محفظه شد تا تشکیل گرافن و پوشش-دهی آغاز شود. با افزودن گاز متان فشار محفظه به 170 میلی بار افزایش یافت. پس از مرحله پوشش دهی که ۳۰ دقیقه به طول انجامید، هم زمان با بستن گاز متان کوره خاموش شد و سیستم به آرامی تا دمای محیط خنک شد.

۲-۲. ارزیابی و مشخصه یابی

آزمایش های اکسیداسیون حرارتی در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد در یک کوره معمولی Carbolite مدل RHF1400 برای زمان های مختلف انجام شد. در این پژوهش از آنالیز طیف سنجی رامان با مدل Lab Ram HR ساخت شرکت Horiba ژاپن، با طول موج لیزری ۵۳۲ نانومتر استفاده شد. مورفولوژی گرافن، قبل و بعد از اکسیداسیون، به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) Philips مدل XL30، مطالعه شد. به منظور بررسی تغییرات و مکانیزم اکسیداسیون از میکروسکوپ نوری NIKON مدل EPIPHOT300 استفاده شد.

۲-۳. آزمون رنگ سنجی

برای مشخص کردن رنگ مس پوشش داده شده با گرافن قبل و بعد از آزمایش های اکسیداسیون، اندازه گیری های رنگ سنجی با استفاده از اسپکتروفوتومتر بازتابی Spectroflash600 ساخت شرکت Datacolor با منبع روشنایی D65 و مشاهده کننده استاندارد ۱۰ درجه انجام شد. رنگ در اینجا به دو صورت نشان داده شده است. فضای رنگ به کار رفته در این پژوهش، فضای رنگ CIELab است. مدل رنگی CIELab شباهت زیادی با سیستم بینایی انسان دارد و به صورت گسترده ای برای اندازه گیری دو رنگ متفاوت استفاده می شود. این فضای رنگی به صورت سه بعدی است و دارای سه محور L^* (محدوده روشنایی بین ۰ تا ۱۰۰)، a^* (محدوده رنگ های قرمز و سبز) و b^* (محدوده رنگ های آبی و زرد) می باشد. در روش دوم، نمایش رنگ توسط منحنی های طیف بازتاب در محدوده طیف بینایی انسان، یعنی طول موج بین ۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر، نمایش داده می شود. اسپکتروفوتومتر، طیف بازتابی اشیاء را اندازه گیری می کند. این دستگاه در هر طول موج، نور برخوردی به شیء را با نور ورودی آن مقایسه می کند. اطلاعات عمدتاً با رنگ جسم مرتبط بوده و با منحنی هایی که در آن ها درصد بازتاب در مقابل طول موج و در فواصل منظم چهل نانومتری رسم شده اند ارایه می گردند.

روش طیف‌سنجی رامان به‌عنوان یک تکنیک غیرمخرب استفاده می‌شود که قادر به تعیین تعداد لایه‌های گرافن و عیوب ساختار آن است [۱۰]. شکل ۱ آنالیز رامان گرافن چند-لایه به‌دست آمده از طریق رسوب شیمیایی بخار بر زیرلایه مس را نشان می‌دهد. $2D$ ، G و D سه پیک متمایز گرافن هستند. طیف رامان (شکل ۱) یک پیک G در 1587 cm^{-1} ، یک پیک $2D$ در 2707 cm^{-1} و یک پیک D را در 1345 cm^{-1} نشان می‌دهد. وجود پیک D نشان می‌دهد که نقص‌هایی در ساختار گرافن وجود دارد [۱۱]. ضعیف بودن پیک D در این طیف رامان نشان می‌دهد که گرافن سنتز شده با عیوب کم می‌باشد. تعداد لایه‌های گرافن بر نسبت شدت پیک $2D$ به پیک G (I_{2D}/I_G) تأثیر می‌گذارد. برای گرافن تک لایه، این نسبت بین ۲ تا ۳، برای گرافن دولایه بین مقدار ۱ تا ۲ و برای گرافن چندلایه این نسبت کمتر از یک است [۱۲]. نسبت شدت I_{2D}/I_G در شکل ۱ برابر $0/72$ است. پهنای پیک G و $2D$ به ترتیب 41 cm^{-1} و 64 cm^{-1} است که در گرافن چندلایه معمولاً بالاتر از 35 cm^{-1} می‌باشد [۱۳]. این نتایج تأیید می‌کند که گرافن سنتز شده چندلایه می‌باشد. در جدول ۱ مشخصات گرافن چندلایه پوشش داده شده بر مس به‌طور خلاصه آورده شده است.

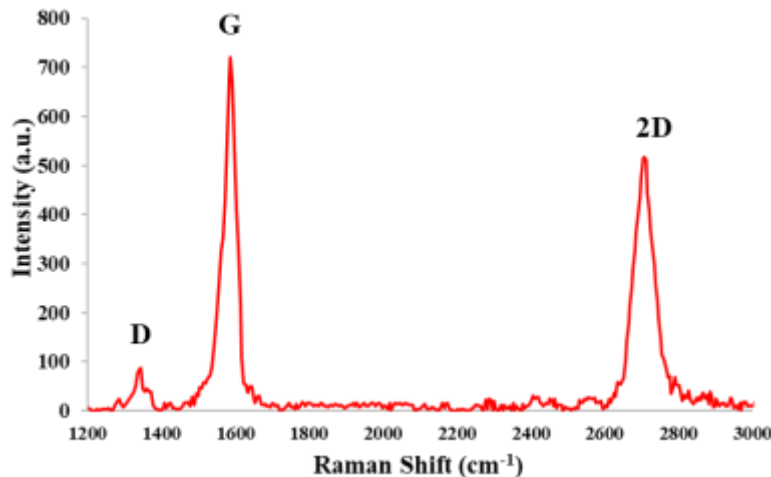
در ارزیابی مقادیر رنگ، مشخص کردن این‌که آیا تفاوت بین رنگ‌ها با چشم غیرمسلح قابل مشاهده است یا خیر، حائز اهمیت است. برای این ارزیابی، مقدار اختلاف رنگ (ΔE) از تفاوت بین مقادیر اندازه‌گیری شده رنگ، محاسبه شد. فاصله دو رنگ (ΔE) به صورت زیر تعریف شده است.

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$$

وقتی مقدار اختلاف رنگ زیر عدد ۳ باشد، هیچ تغییر رنگ قابل توجهی با چشم غیرمسلح قابل مشاهده نیست. تفاوت واضح بین دو رنگ از مقدار ۳ قابل درک است. اگر مقادیر از پنج بیشتر شود، آنها دو رنگ متفاوت در نظر گرفته می‌شوند [۹]. در این تحقیق ΔE پس از مدت زمان‌های مختلف اکسیداسیون محاسبه شد و با رنگ مس قبل از اکسیداسیون، به منظور ارزیابی تغییرات رنگ مقایسه شد. هر نمونه با سه بار تکرار بررسی شد و اندازه‌گیری رنگ برای هر نمونه از متوسط ۵ موقعیت متفاوت گزارش شد.

۳. نتایج و بحث

۳-۱. ارزیابی پوشش گرافن چندلایه بر زیرلایه مس



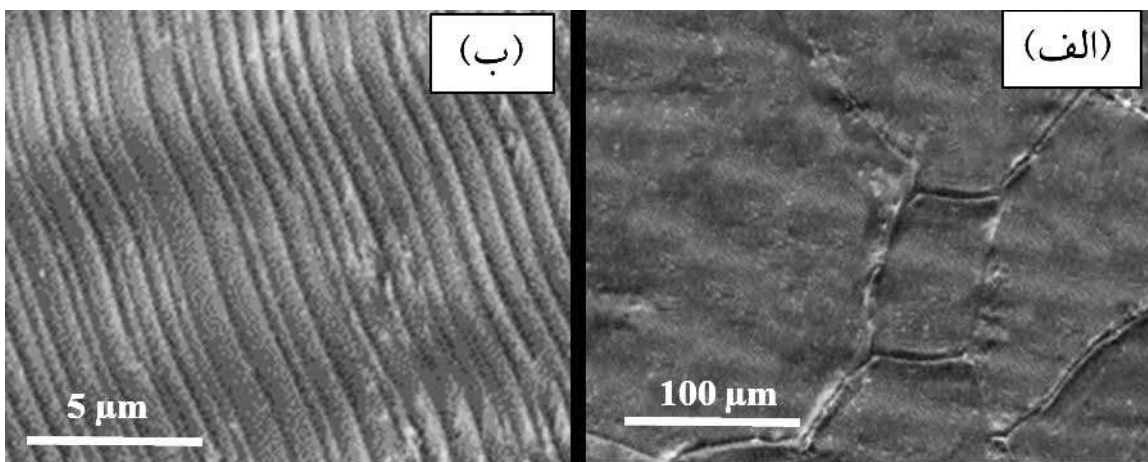
شکل ۱. طیف رامان گرافن چندلایه پوشش داده شده بر مس.

جدول ۱. مشخصات پیک‌های طیف رامان گرافن چندلایه پوشش داده شده بر مس

I_D/I_G	I_{2D}/I_G	$FWHM_{2D}(cm^{-1})$	$FWHM_G(cm^{-1})$	$D (cm^{-1})$	$2D (cm^{-1})$	$G (cm^{-1})$
۰/۱۲	۰/۷۲	۶۴	۴۱	۱۳۴۵	۲۷۰۷	۱۵۸۷

ضریب انبساط حرارتی مثبت ($10^{-6}/K$) است [۱۴]، این تفاوت در ضریب انبساط حرارتی منجر به کرنش زیاد در فصل مشترک گرافن/مس در طول فرآیند خنک‌سازی می‌شود [۱۶]. حین خنک‌سازی، زیرلایه مس تحت تنش کششی است که توسط انبساط حرارتی گرافن اعمال می‌شود و گرافن تحت تنش فشاری است که توسط انقباض حرارتی زیرلایه مس اعمال می‌شود. اجتناب از کرنش ناشی از عدم تطابق حرارتی در طول فرآیند خنک‌سازی غیرممکن است [۱۶]. تحت این شرایط با تشکیل دسته‌های پله‌ای مس، کرنش ناشی از عدم تطابق در ضریب انبساط حرارتی در فصل مشترک گرافن/مس آزاد می‌شود.

شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح گرافن چندلایه پوشیده شده بر سطح مس را در دو بزرگنمایی مختلف نشان می‌دهد. زیرلایه مس در طول فرآیند سنتز گرافن آنیل می‌شود، آنیل در دمای بالا منجر به رشد شدید دانه‌ها شده است (شکل ۲ الف)). وجود دسته‌های پله‌ای مس در شکل ۲ (ب) قابل مشاهده است. دمای حدود ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد برای فعال‌شدن متان و شروع رشد گرافن بر زیرلایه مسی مورد نیاز است [۱۴]. به دلیل پیش ذوب سطحی، زمانی که مس به نقطه ذوب خود نزدیک می‌شود، برخی از بیرونی‌ترین اتم‌های سطح به حالت شبه مایع تبدیل می‌شوند. در این دما، گرافن بدون تنش است و کاملاً با زیرلایه مسی مطابقت دارد. از آنجایی که گرافن دارای ضریب انبساط حرارتی منفی ($-10^{-6}/K$) است [۱۵]، اما مس دارای



شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مس با پوشش گرافن چندلایه در دو بزرگنمایی.

شکل ۳ (ج) نشان می‌دهد که با افزایش زمان اکسیداسیون، L^* به طور پیوسته کاهش می‌یابد، علاوه بر این منحنی‌های طیف بازتابی، که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، نشان می‌دهد که با افزایش زمان اکسیداسیون، درصد بازتاب کاهش می‌یابد.

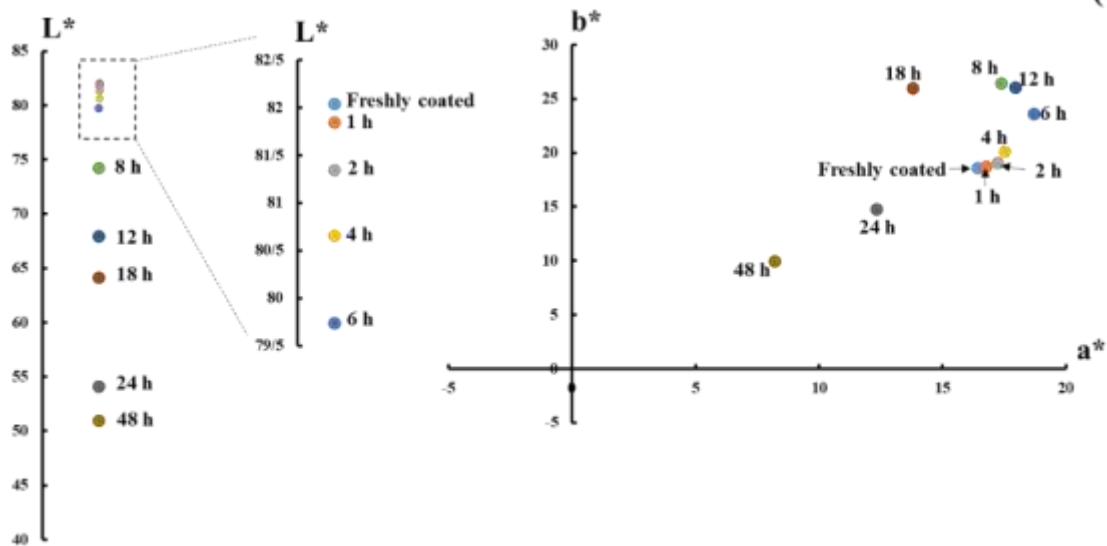
رنگ و مشخصات رنگ‌سنجی برای پوشش گرافن چندلایه بر مس در شکل ۳ ارائه شده است. همان‌طور که در شکل ۳ (الف و ب) مشاهده می‌شود، تا ۴ ساعت پس از اکسیداسیون، تغییر رنگ در نمونه‌ها قابل مشاهده نیست. همچنین مشخصه‌های رنگ‌سنجی (شکل ۳ (ج)) نشان می‌دهد که تا ۴ ساعت پس از اکسیداسیون، نقاط a^* و b^* در اطراف نقطه اولیه قرار دارند. این بدان معناست که تا ۴ ساعت پس از اکسیداسیون، تغییرات رنگ در نمونه‌های مس با پوشش گرافن قابل ملاحظه نیست.



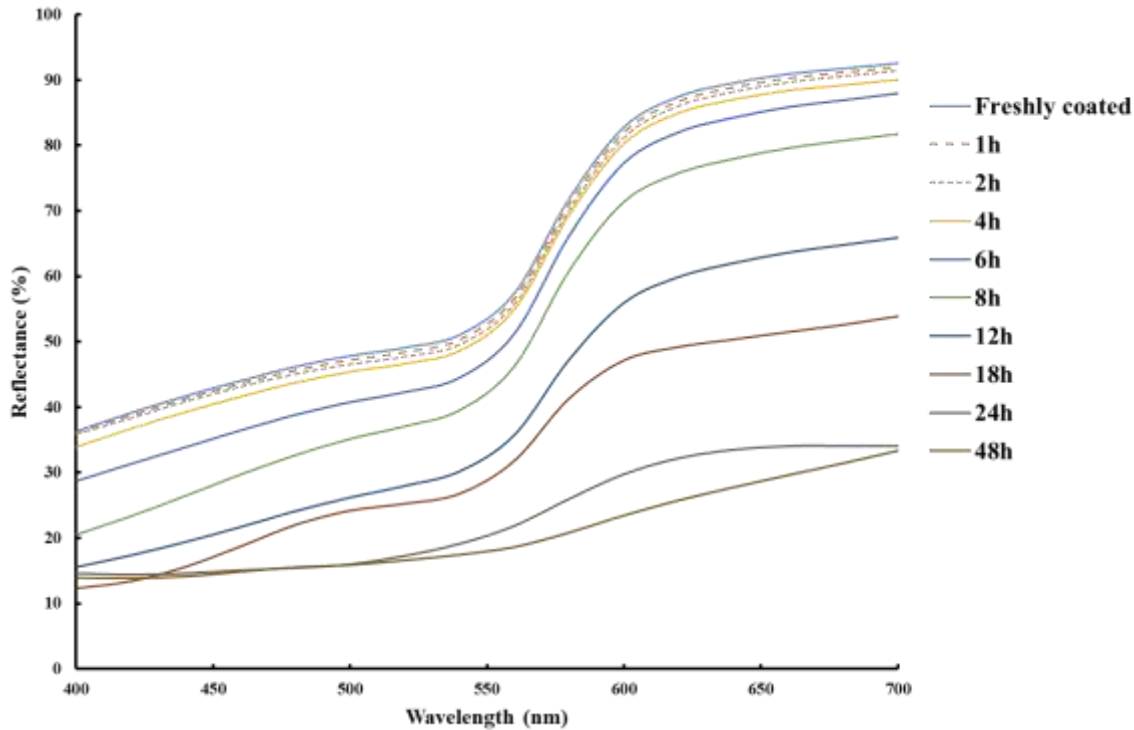
(الف)



(ب)



شکل ۳. مشخصه‌های رنگی نمونه‌های مس با پوشش گرافن چندلایه پس از اکسیداسیون در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد در زمان‌های مختلف: الف) تصویر گرفته شده با دوربین معمولی، ب) رنگ گزارش شده توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر و ج) مشخصه‌های رنگ‌سنجی.



شکل ۴. تغییرات طیف بازتابی فلز مس با پوشش گرافن چندلایه در اثر اکسیداسیون در دما ۲۰۰ درجه سانتیگراد در زمان‌های مختلف.

طبق تحقیقات انجام شده، تغییرات رنگ در مس بدون پوشش حتی پس از ۱۵ دقیقه پس از اکسیداسیون به راحتی با چشم قابل تشخیص است [۱۹]. بر اساس داده‌های جدول ۲، مقادیر a^* و b^* برای مس با پوشش گرافن تغییرات قابل توجهی را تا ۴ ساعت پس از اکسیداسیون نداشتند. علاوه بر این L^* به طور پیوسته با افزایش زمان اکسیداسیون کاهش یافت. پس از ۴ ساعت اکسیداسیون، مقدار تغییرات رنگ (ΔE) در مس با پوشش گرافن مقداری برابر با ۲/۳۱ دارد که این تغییرات رنگ با چشم انسان قابل تشخیص نیست. پس از ۴ ساعت، مقدار ΔE به ۵/۱۱ رسید که با محدوده رنگ قابل تشخیص مطابقت دارد. مطالعه رفتار اکسیداسیون مس با پوشش گرافن برای توضیح این پدیده‌ها ضرورت دارد و در ادامه بحث مورد استفاده قرار می‌گیرد.

همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، رفتار طیف بازتابی برای نمونه مس با پوشش گرافن چندلایه روند مشابهی با مس بدون پوشش نشان می‌دهد. مس در طول موج‌های کوتاه‌تر (۴۰۰ نانومتر - ۵۷۰ نانومتر) بازتاب کمتر و در طول موج‌های بالاتر (۵۷۰ نانومتر - ۷۰۰ نانومتر) بازتاب بیشتری دارد در- نتیجه یک رنگ قرمز-زرد خاص برای مس قابل مشاهده است. محدوده طیف مرئی که چشم انسان اغلب می‌تواند ببیند از ۴۰۰ نانومتر (بنفش) تا ۷۰۰ نانومتر (قرمز) است. اگر تمام نور توسط جسم جذب شود، جسم سیاه به نظر می‌رسد، اما اگر تمام نور در طیف مرئی منعکس شود، به نظر می‌رسد که رنگ آن سفید است. هنگامی که تنها بخشی از نور در طیف مرئی جذب شود، آن جسم رنگ مکمل خود را مطابق با به اصطلاح اختلاط کاهشی رنگ آشکار می‌کند. ظاهر براق مس و ظاهر قرمز اکسید مس (Cu_2O) همه از پیامدهای اختلاط کاهشی رنگ است [۱۷ و ۱۸].

جدول ۲. پارامترهای رنگ‌سنجی و تغییرات رنگ (ΔE) برای مس با پوشش گرافن چندلایه پس از دوره‌های مختلف اکسیداسیون

ΔE	b^*	a^*	L^*	زمان اکسیداسیون (ساعت)
-	$18/58 \pm 0/02$	$16/44 \pm 0/04$	$82/03 \pm 0/03$	۰
۰/۴	$18/66 \pm 0/03$	$16/79 \pm 0/08$	$81/84 \pm 0/04$	۱
۱/۱۵	$19/04 \pm 0/07$	$17/24 \pm 0/02$	$81/34 \pm 0/02$	۲
۲/۳۱	$20/06 \pm 0/05$	$17/55 \pm 0/14$	$80/65 \pm 0/06$	۴
۵/۱۱	$23/55 \pm 0/02$	$18/71 \pm 0/31$	$79/73 \pm 0/75$	۶
۱۱/۱	$26/41 \pm 0/27$	$17/38 \pm 0/54$	$74/22 \pm 0/24$	۸
۱۶/۰۶	$26/03 \pm 0/76$	$17/96 \pm 0/81$	$67/88 \pm 0/17$	۱۲
۱۹/۵۸	$25/94 \pm 0/14$	$13/83 \pm 0/04$	$64/08 \pm 0/07$	۱۸
۲۸/۵	$14/76 \pm 0/43$	$12/34 \pm 0/38$	$54/08 \pm 1/89$	۲۴
۳۳/۳۵	$9/94 \pm 0/68$	$8/22 \pm 0/78$	$50/88 \pm 0/64$	۴۸

۳-۳. گرافن چندلایه به‌عنوان لایه محافظ

است. میزان عیوب ساختاری گرافن به پارامترهای رشد و شرایط سنتز گرافن به روش CVD بستگی دارد [۲۱].

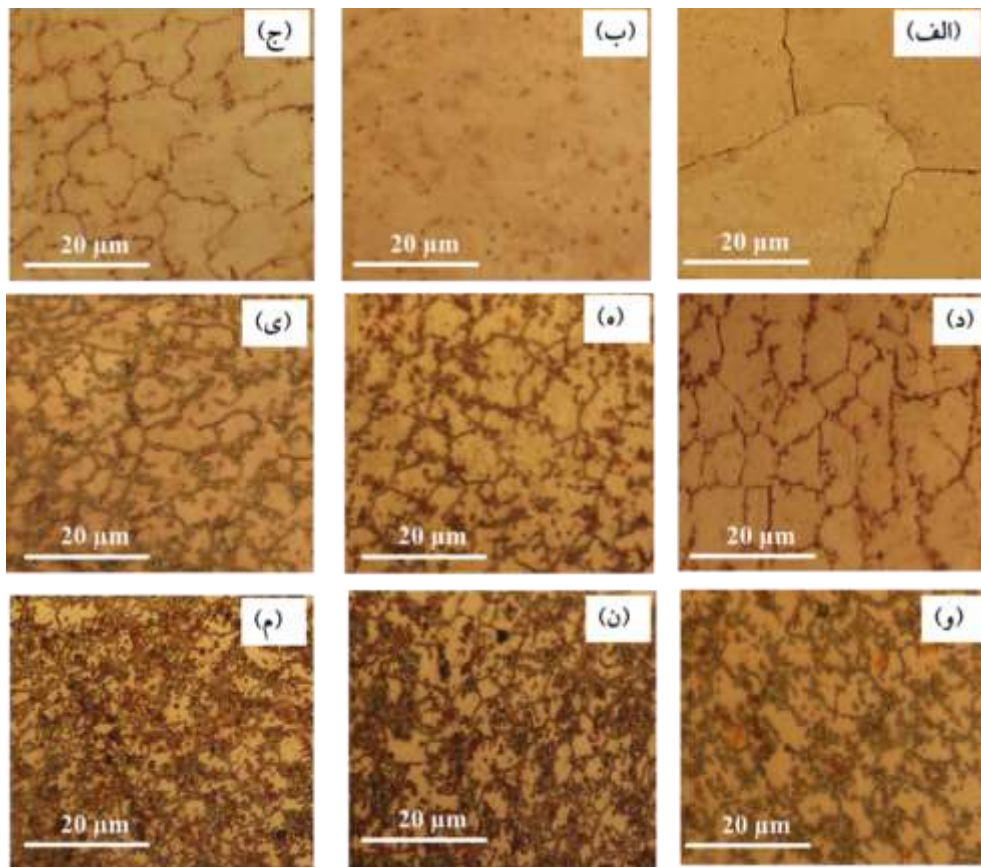
همان‌طور که در تصاویر مشهود است اکسیداسیون گرافن از مرزدهانه‌های گرافن آغاز می‌شود و با افزایش زمان اکسیداسیون مرزدهانه‌ها ضخیم‌تر می‌شوند تا جایی که کل پوشش تخریب می‌شود. نقص‌هایی مانند مرز دانه‌ها و عیوب نقطه‌ای می‌توانند به‌عنوان کانالی برای انتشار اکسیژن عمل کنند و منجر به تغییرات رنگ ناشی از اکسیداسیون در سطح مس شوند که به وضوح در تصاویر میکروسکوپی نوری قابل مشاهده است. مرزدهانه در گرافن مشخصاً از طریق پیوستن جزایر گرافنی مجاور شکل می‌گیرد [۲۲]. دانه‌های گرافن با جهت‌گیری تصادفی در حین سنتز در فرآیند رسوب شیمیایی بخار تشکیل می‌شوند که منجر به تشکیل گرافن پلی کریستالی رشد یافته با مرزهای نامتناسب بین دانه‌های گرافن مجاور می‌شود. مرزهای دانه، عیوب خطی هستند که از حلقه‌های کربنی پنج ضلعی، هفت ضلعی، هشت ضلعی و همچنین عیوب استون-

شکل ۵ تصاویر میکروسکوپی نوری از سطح مس با پوشش گرافن را پس از آزمایش‌های اکسیداسیون در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. در شکل ۵ (الف) که ظاهر نمونه قبل از اکسیداسیون را نشان می‌دهد، یک مرزدهانه از زیرلایه مشهود است. به‌طور کلی، مرز-دانه‌های گرافن با استفاده از میکروسکوپ نوری به دلیل نانومقیاس بودن مرزها، پیش از اکسیداسیون، قابل مشاهده نمی‌باشند [۲۰].

از آنجایی که گرافن از نظر حرارتی و شیمیایی در دماهای پایین پایدار است و همچنین در برابر تمام مولکول‌ها و اتم‌های هوا مقاوم است، در شرایط ایده‌آل، سطح زیرلایه توسط گرافن، از اکسیداسیون محافظت می‌شود. گرافن در مقیاس بزرگ که توسط فرآیند رسوب شیمیایی بخار تشکیل می‌شود، شامل عیوب ذاتی مانند جاهای خالی و عیوب خطی

با توجه به تصاویر میکروسکوپی نوری (شکل ۵)، توزیع عیوب نقطه‌ای را می‌توان از طریق اکسیداسیون مس پوشش داده شده با گرافن مشاهده کرد. به‌طور کلی می‌توان گفت که اندازه عیوب نقطه‌ای در مقیاس نانومتری است، اما از آنجایی که پایداری گرافن در اطراف این عیوب ضعیف است، بنابراین، این عیوب می‌توانند به‌عنوان مسیری برای انتشار اکسیژن عمل کنند و باعث اکسیداسیون مس شده و منجر به گسترش آن شود.

وزن تشکیل شده‌اند [۲۳]. مرزهای دانه زمانی که دانه‌های گرافن به‌طور بی‌عیب و نقصی به هم متصل شوند به وجود نمی‌آیند، بلکه مرزخانه‌ها در تقاطع دو دانه با جهت‌گیری‌های متفاوت تشکیل می‌شود. در نتیجه، اگر پس از اکسیداسیون هیچ خط اکسیداسیونی وجود نداشته باشد، نشانگر آن است که هیچ مرزخانه‌ای در محل اتصال نواحی وجود ندارد و همچنین دو ناحیه گرافن مجاور جهت‌گیری یکسانی دارند. علاوه بر این، اگر خط اکسیداسیون در محل اتصال پس از اکسیداسیون قابل مشاهده باشد، دو دانه جهت‌گیری متفاوتی دارند و یک مرزخانه بین آن‌ها است.



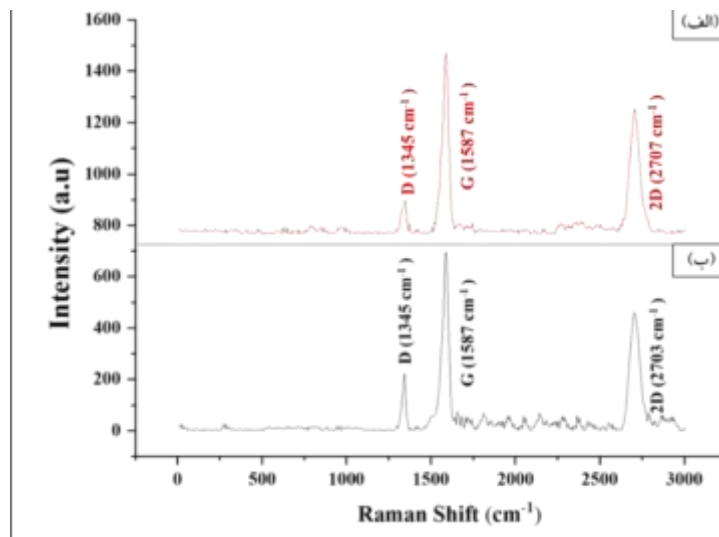
شکل ۵. تصاویر میکروسکوپی نوری از سطح مس با پوشش گرافن چندلایه پس از آزمایش‌های اکسیداسیون در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت زمان‌های مختلف: (الف) پیش از اکسیداسیون، (ب) پس از ۲ ساعت، (ج) ۴ ساعت، (د) ۶ ساعت، (ه) ۸ ساعت، (ی) ۱۲ ساعت، (و) ۱۸ ساعت، (ن) ۲۴ ساعت و (م) ۴۸ ساعت.

اکسید مس در طیف رامان به‌دست آمده، پس از ۲ و ۴ ساعت اکسیداسیون در داخل دانه گرافن قابل مشاهده نیست. تغییر

شکل ۶ طیف رامان گرافن چندلایه در داخل دانه‌ها را پس از ۲ و ۴ ساعت اکسیداسیون نشان می‌دهد. اثری از پیک‌های

به مقادیر ۰/۶۹ و ۰/۶۶ کاهش یافت. پس از دو ساعت اکسیداسیون در پیک‌ها جابجایی دیده نمی‌شود ولی پس از ۴ ساعت اکسیداسیون پیک 2D به مقدار 4 cm^{-1} جابجا شده است. این تغییرات در نسبت شدت پیک‌ها و همچنین جابجایی در پیک 2D، ناشی از آسیب در پوشش گرافن چندلایه ناشی از اکسیداسیون در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد است [۲۵].

موقعیت پیک‌ها به همراه افزایش در پیک D نشان‌دهنده زمینه‌های آسیب در پوشش گرافن است [۲۴]. قبل از اکسیداسیون شدت پیک D به G، ۰/۱۲ بود که پس از ۲ و ۴ ساعت اکسیداسیون به مقدار ۰/۱۸ و ۰/۳۲ رسید. افزایش در این نسبت نشان‌دهنده گسترش عیوب است [۲۴]. علاوه بر این نسبت شدت پیک 2D به پیک G برابر با ۰/۷۲ بود که به ترتیب



شکل ۶. طیف رامان فلز مس با پوشش گرافن چندلایه پس از اکسیداسیون: الف) پس از ۲ ساعت و ب) پس از ۴ ساعت.

۴. نتیجه‌گیری

دست آمده از آنالیز رامان و تصاویر میکروسکوپ نوری از پوشش گرافن پس از اکسیداسیون نشان می‌دهد که پوشش گرافن به طور موثری از مس در برابر اکسیداسیون محافظت می‌کند. گسترش اکسیداسیون در مس از طریق عیوب و مرز دانه‌های گرافن اتفاق می‌افتد؛ با افزایش زمان اکسیداسیون، ضخامت مرز دانه‌ها افزایش می‌یابد و سطح مس به رنگ‌های تیره‌تر تغییر می‌کند.

در این پژوهش، عملکرد نانوپوشش شفاف گرافن چندلایه، تهیه شده به روش رسوب شیمیایی بخار، به منظور محافظت از مس در برابر اکسیداسیون حرارتی و همچنین نقش این پوشش بر حفظ رنگ و درخشندگی مس ارزیابی شد. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نشان داد که بر سطح مس با پوشش گرافن دسته‌های پله‌ای تقریباً موازی پدید می‌آید که ناشی از تفاوت در ضریب انبساط حرارتی بین مس و گرافن، در مرحله خنک‌سازی، در فرایند پوشش‌دهی است. طیف بازتابی برای مس پوشش داده شده با نانوپوشش چندلایه روند مشابهی را با مس بدون پوشش نشان می‌دهد. این نتیجه حاکی از آن است که گرافن شفاف چندلایه می‌تواند رنگ مس را پیش از قرارگیری در معرض اکسیداسیون حفظ کند. نتایج به

References

- [1] *Beyond Provenance: New Approaches to Interpreting the Chemistry of Archaeological Copper Alloys*, 2018.
- [2] M.R. Bateni, S. Mirdamadi, F. Ashrafizadeh, J.A. Szpunar, R.A.L. Drew, Oxidation behaviour of titanium coated copper substrate, *Surf. Coatings Technol.* 139 (2001) 192–199.
- [3] S.H. Cho, S.R. White, P. V. Braun, Self-healing polymer coatings, *Adv. Mater.* 21 (2009) 645–649.
- [4] A.A. Iqbal, N. Sakib, A.K.M.P. Iqbal, D.M. Nuruzzaman, Graphene-based nanocomposites and their fabrication, mechanical properties and applications, *Materialia*. 12 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100815>.
- [5] S. Böhm, Graphene against corrosion, *Nat. Nanotechnol.* 9 (2014) 741–742.
- [6] C. Mattevi, H. Kim, M. Chhowalla, A review of chemical vapour deposition of graphene on copper, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 3324–3334.
- [7] Chaitoglou, S., Bertran, E., Andujar, J.L., *Growth Study and Characterization of Single-Layer Graphene Structures Deposited on Copper Substrate by Chemical Vapour Deposition*, 2016.
- [8] Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., et al., "Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils", *Science*, Vol. 324, No. 5932, pp. 1312–1314, 2009.
- [9] Mokrzycki, W., Tatol, M., *Color difference Delta E - A survey Colour difference Δ E - A survey Faculty of Mathematics and Informatics*, 2011.
- [10] Ferrari, A.C., Meyer, J.C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., et al., "Raman spectrum of graphene and graphene layers", *Physical Review Letters*, Vol. 97, No. 18, 2006.
- [11] Hodkiewicz J., *Application Note: 51946 Characterizing Graphene with Raman Spectroscopy*, 2010.
- [12] Nguyen, V.T., Le, H.D., Nguyen, V.C., Ngo, T.T.T., Le, D.Q., Nguyen, X.N., Phan, N.M., "Synthesis of multi-layer graphene films on copper tape by atmospheric pressure chemical vapor deposition method", *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 4, No. 3, 2013.
- [13] Sharma, I., Papanai, G.S., Paul, S.J., Gupta, B.K., "Partial Pressure Assisted Growth of Single-Layer Graphene Grown by Low-Pressure Chemical Vapor Deposition: Implications for High-Performance Graphene FET Devices", *ACS Omega*, Vol. 5, No. 35, pp. 22109–22118, 2020.
- [14] Deng, B., Wu, J., Zhang, S., Qi, Y., Zheng, L., Yang, H., Tang, J., Tong, L., et al., "Anisotropic Strain Relaxation of Graphene by Corrugation on Copper Crystal Surfaces", *Small*, Vol. 14, No. 22, 2018.
- [15] Yoon, D., Son, Y.W., Cheong, H., "Negative thermal expansion coefficient of graphene measured by raman spectroscopy", *Nano Letters*, Vol. 11, No. 8, pp. 3227–3231, 2011.
- [16] Kang, J.H., Moon, J., Kim, D.J., Kim, Y., Jo, I., Jeon, C., Lee, J., Hong, B.H., "Strain Relaxation of Graphene Layers by Cu Surface Roughening", *Nano Letters*, Vol. 16, No. 10, pp. 5993–5998, 2016.
- [17] Bide, M., *Color for science, art and technology, edited by Kurt Nassau*, 1998.
- [18] Seybold, G., "Book Review: Colour Chemistry. By R. M. Christie", *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 41, No. 2, pp. 366, 2002.
- [19] H. Asadipour, M. Alizadeh, F. Ashrafizadeh, Evaluation of graphene transparent coating on copper for color

- and oxidation control at low temperatures, *Diam. Relat. Mater.* (2022).
- [20] Duong, D.L., Han, G.H., Lee, S.M., Gunes, F., Kim, E.S., Kim, S.T., Kim, H., Ta, Q.H., et al., "Probing graphene grain boundaries with optical microscopy", *Nature*, Vol. 490, No. 7419, pp. 235–239, 2012.
- [21] Kwak, J., Jo, Y., Park, S.D., Kim, N.Y., Kim, S.Y., Shin, H.J., Lee, Z., Kim, S.Y., et al., "Oxidation behavior of graphene-coated copper at intrinsic graphene defects of different origins", *Nature Communications*, Vol. 8, No. 1, 2017.
- [22] Yu, Q., Jauregui, L.A., Wu, W., Colby, R., Tian, J., Su, Z., Cao, H., Liu, Z., et al., "Control and characterization of individual grains and grain boundaries in graphene grown by chemical vapour deposition", *Nature Materials*, Vol. 10, No. 6, pp. 443–449, 2011.
- [23] Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., et al., "Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils", *Science*, Vol. 324, No. 5932, pp. 1312–1314, 2009.
- [24] Gertsman, V.Y., Hoffmann, M., Gleiter, H., Birringer, R., "The study of grain size dependence of yield stress of copper for a wide grain size range", *Acta Metallurgica Et Materialia*, Vol. 42, No. 10, 1994.
- [25] Luo, B., Whelan, P.R., Shivayogimath, A., Mackenzie, D.M.A., Bøggild, P., Booth, T.J., "Copper Oxidation through Nucleation Sites of Chemical Vapor Deposited Graphene", *Chemistry of Materials*, Vol. 28, No. 11, pp. 3789–3795, 2016.