

SIPOS BENCE
DIPLOMATERV



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR
MECHATRONIKA, OPTIKA ÉS GÉPÉSZETI INFORMATIKA TANSZÉK



DIPLOMATERV



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR
MECHATRONIKA, OPTIKA ÉS GÉPÉSZETI INFORMATIKA TANSZÉK

SIPOS BENCE
DIPLOMATERV

Lézerrel létrehozott grafén vizsgálata

:

Témavezető:

dr. Antal Ákos
adjunktus

Budapest, 2023.

Szerzői jog © Sipos Bence, 2023.

FELADATKIÍRÁS

A feladatkiírást a tanszéki adminisztrációban lehet átvenni, és a leadott munkába eredeti, tanszéki pecséttel ellátott és a tanszékvezető által aláírt lapot kell belefűzni (ezen oldal *helyett*, ez az oldal csak útmutatás). Az elektronikusan feltöltött dolgozatban már nem kell beleszerkeszteni ezt a feladatkiírást.

Nyilatkozat az önálló munkáról

Alulírott, *Sipos Bence* (GLN5HS), a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem hallgatója, büntetőjogi és fegyelmi felelősségem tudatában kijelentem és sajátkezű aláírással igazolom, hogy ezt a diplomatervet meg nem engedett segítség nélkül, saját magam készítettem, és dolgozatomban csak a megadott forrásokat használtam fel. Minden olyan részt, melyet szó szerint vagy azonos értelemben, de átfogalmazva más forrásból átvettem, egyértelműen, a hatályos előírásoknak megfelelően, a forrás megadásával megjelöltem.

Budapest, 2023. január 10.

hallgató

Tartalomjegyzék

Előszó	x
Jelölések jegyzéke	xi
1. Bevezetés	1
2. Irodalomkutatás	3
2.1. Lézerek	3
2.1.1. Szén-dioxid lézer	3
2.1.2. Dióda lézerek	6
2.1.2.1. Homoszerkezetű lézer	6
2.1.2.2. Heteroszerkezetű lézer	7
2.1.3. Nitrogénlézerek	7
2.1.4. Excimer lézerek	8
2.2. Méréshez használt módszerek elméleti háttere	9
2.2.1. FTIR	9
2.2.2. Pásztázó elektronmikroszkóp	10
2.2.3. Raman-spektroszkópia	12
2.3. Grafén és annak előállítása	13
2.3.1. Grafén előállítása	13
2.3.1.1. Kémiai grafén előállítási módszerek	13
2.3.1.2. Fizikai grafén előállítása	15
2.3.2. Lézer által létrehozott grafén	16
2.3.2.1. LIG szenzorok	20
2.3.2.2. LIG paraméter optimalizálás	23

3. Felhasznált eszközök	29
3.1. Méréseszközök	29
3.1.1. Bruker Tensor II FTIR	29
3.1.2. JEOL JSM 6380LA - pásztázó elektronmikroszkóp	29
3.1.3. Maxwell MX-25328 - digitális multiméter	31
3.1.4. Flir Boson 640 - hőkamera	31
3.2. Grafén generálásához használt eszközök	32
3.2.1. K40 - CO ₂ lézer	33
3.2.2. NEJE 30/7.5W 450 nm-es diódalézer	34
4. Mérési elrendezés	36
4.1. Mozgató mechanika	37
4.1.1. 3D nyomtatók és azok átalakítása	38
4.1.2. Ellenállásmérő egység	41
4.2. Lézert vezérlő program	45
5. Mérések	48
5.1. Anyagvizsgálatok	48
5.1.1. FTIR mérések	48
5.1.2. SEM mérések	50
5.2. Mintagyártás kalibrálása	53
5.3. Ellenállás minták	55
5.3.1. Automatizált mérés folyamata	55
5.4. Kapacitás minták	57
5.5. Hidrofil és hidrofób minták	60
5.6. Egyéb mérések és felhasználási lehetőségek	63
5.6.1. Ciklikus voltammetriai mérések	63
5.6.2. PVA kondenzátor	64
5.6.3. LIG hőmérő	65
6. Összefoglalás	66

Irodalomjegyzék	67
Summary	70

Előszó

Másfél éve egy ismeretterjesztő műsorban hallottam először a lézeres grafén előállításáról. Nagyon felkeltette a figyelmemet ez a módszer, mivel nanotechnológiás anyag előállítására képes, miközben az ehhez szükséges eszközök könnyen és elérhető áron beszerezhetőek. Amint elkezdtem jobban utánajárni a módszer hátterének, kiderült, hogy még mindig nem teljesen világos a kutatók számára sem, hogy miért és hogyan jön létre a lézer hatására grafén.

Saját méréseimet egy éve kezdtem. Ekkor szembesülnöm kellett azzal, hogy az előállítás paraméterei milyen nagy hatással vannak a létrejött anyag tulajdonságaira, így főleg ebbe az irányba folytattam munkámat, aminek az eredményeit jelen dolgozatomban foglalom össze.

~ ~ ~

Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani a Polimertechnika Tanszéknek és azon belül is Dr. Mészáros Lászlónak és Pinke Balázs Gábor, akik lehetővé tették az FTIR és SEM méréseket, és ezeknek a kiértékelésében is nagy segítségemre voltak. A nyelvtani és nyelvhelyességi hibák javításáért pedig Dr. Sipos Melindának szeretnék köszönetet mondani. Nem utolsó sorban pedig szeretném megköszönni Dr. Antal Ákosnak, hogy elvállalta a témavezetésem.

Budapest, 2023. január 10.

Sipos Bence

Jelölések jegyzéke

Rövidítések

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték
<i>CVD</i>	Chemical vapor deposition, azaz kémiai gőzfázisú leválasztás
<i>GO</i>	Grafén-oxid
<i>LIG</i>	Laser induced graphene, azaz lézerrel létrehozott grafén
<i>PEI</i>	Poliéterimid
<i>PET</i>	Polietilén-tereftalát
<i>PI</i>	Poliimid
<i>PVA</i>	Poli(vinil-alkohol)
<i>rGO</i>	Redukált grafén-oxid
<i>SEM</i>	Scanning electron microscope, azaz pásztázó elektronmikroszkóp

1. fejezet

Bevezetés

A grafén 2004-es felfedezése óta számos területet forradalmasított. Ez a két dimenziós szén allotróp módosulat rengeteg különleges tulajdonsággal rendelkezik. Rugalmas, szinte teljesen átlátszó, hatalmas szilárdság, jó áram és hővezető képesség jellemzi. Az előállítása viszont egy összetett folyamat, így költséges is a legtöbb esetben. A lézeres grafén előállítás épp ezért egy igen izgalmas terület, ezzel a módszerrel költséghatékonyan lehet használható minőségű grafént generálni. 2014-ben Lin és társai [13] poliimid lézerrel végzett pirolízissel grafént hoztak létre. Azóta számos más kutatócsoport is foglalkozott ezzel a módszerrel és dolgozott ki eljárásokat a lézeres grafén előállítására.

Szinte minden aromás gyűrűt tartalmazó polimerből lehetséges grafént létrehozni, és ezekre bővebben kitérek munkámban, de legkönnyebben a poliimid használható fel erre a célra. A poliimid vagy ismertebb nevén kapton egy, az elektronikában gyakran alkalmazott polimer, melyet nagy stabilitás és magas olvadáspont jellemez. A lézeres grafén szempontjából azért érdekes anyag, mert szinte bármilyen lézerrel szabad levegőn grafént lehet belőle előállítani.

A méréseimet poliimid és polietilén-tereftalát szalagok segítségével végeztem. Lézer forrásnak egy 450 nm-es kék dióda lézert használtam. A lézer mozgatásához egy 3D nyomtatót alakítottam át. A nyomtatóból épített lézergravírozóval sikerült számos mintát létrehozni, illetve azt teljesen automatizálni. A rendszer így képes volt a paraméterek változtatásával LIG ellenállás optimalizálásra. Ilyen módon egy automata paraméter kereséssel tudtam a számomra legkedvezőbb beállításokat megkeresni.

Az elkészített grafént lehetőségem volt pásztázó elektronmikroszkóppal is megvizsgálni, itt jól látszott, hogy a paraméterek változtatása nem csak az elektromos tulajdonságokra van hatással, hanem az anyag teljes szerkezete megváltozik, mindössze 1W optikai teljesítmény változtatás esetén két teljesen eltérő felületet kapunk. Több felvétel

is készült, ahol nagyon jól kivehetőek a grafén lemezek, ami különösen érdekessé tette ezt a mérést, mivel a szakirodalomban is nehéz ilyen jól kivehető LIG képeket találni.

A lézerrel generált grafén nagy felülete miatt kondenzátorként jól alkalmazható. Sikerült ilyen módon olyan nagy kapacitású kondenzátort építenem, amelyet egy 100 uF-ig mérő multiméter sem tudott megmérni, így összetettebb mérésekre volt ott szükség. A kapacitás környezetre adott válaszát is megvizsgáltam ebben az esetben. Ez át is vezetett ennek az anyagnak az esetleges felhasználási területeire, melyek közül diplomamunkám végén néhányat hosszabban be is mutatok. Ilyen lehetséges felhasználás lehet egy páratartalommérő szenzor, nyúlásmérő vagy épp egy szuperkondenzátor.

2. fejezet

Irodalomkutatás

Az irodalomkutatásom több részre bontottam. Az első részében a felhasználható lézereket mutatom be, a második részben a méréshez használt eszközök működési elveit taglalom, az utolsó részben pedig a grafénnel és annak előállításával foglalkozok.

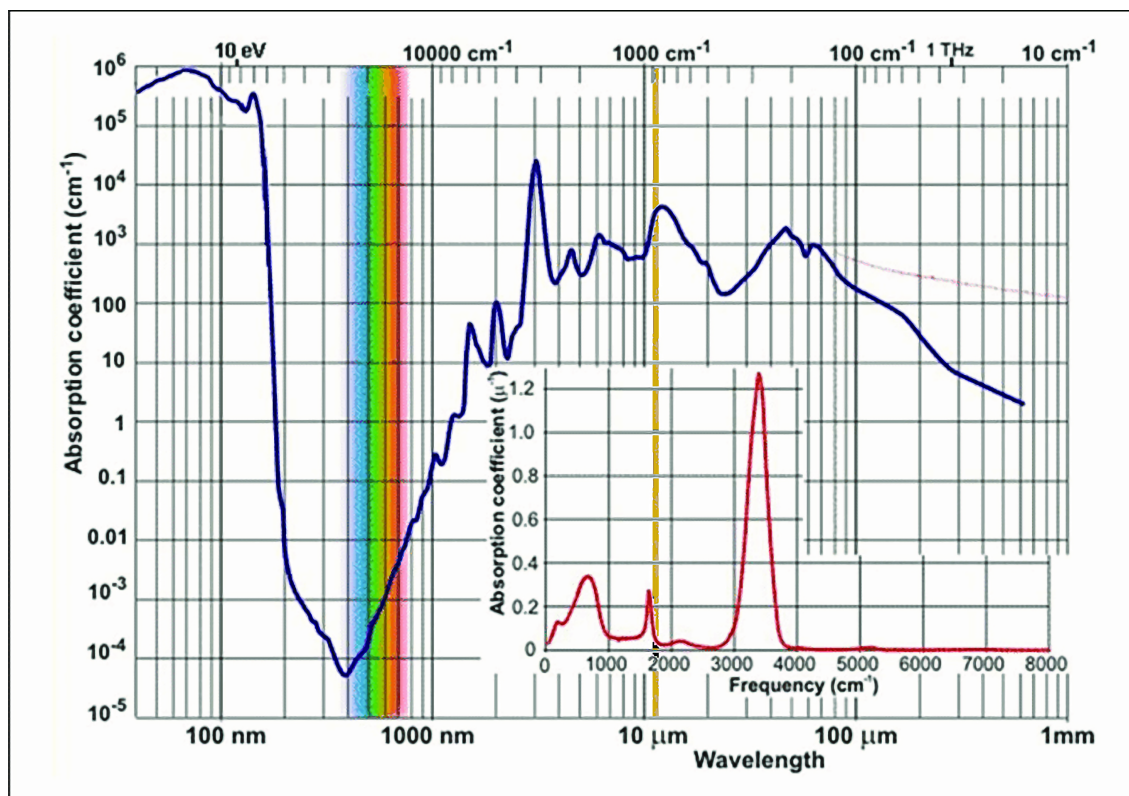
2.1. Lézerek

Ebben az irodalmi áttekintés részben négy, a grafén előállítása szempontjából fontos lézer működését foglalom össze. A négy vizsgált lézer a szén-dioxid gázlézer, a diódalézer, nitrogén lézer és az excimber lézer. A grafén előállítás szempontjából ezeknek van kiemelten fontos szerepe, ezért fontosnak tartom az ezek háttérében lévő fizikai elvek ismertetését.

2.1.1. Szén-dioxid lézer

A LIG előállítás szempontjából kiemelten fontos lézertípus, 2014-ben ezzel hoztak létre először bizonyítottan grafént, és azóta is gyakran alkalmazott típus erre a célra. Az iparban és az orvosi gyakorlatban elterjedt lézertípus, amit főleg azért szeretnek, mert a teljesítménye az árához képest igen kedvező, illetve a kibocsátott sugárzás a távoli infra tartományba esik, ami kiválóan nyelődik el a vízben, így az emberi szövetekben is. Ez azt jelent, hogy nem hatol mélyre, a felület közelében gyorsan elnyelődik. Ezt a 2-1. ábrán is láthatjuk. A szöveteket nagy százalékban alkotó víz abszorpciója együtthatója itt bőven 100 1/cm felett van. Két fő hullámhossz csúcs érhető el segítségével, az egyik a 9,6 μm , a másik pedig a 10,6 μm .

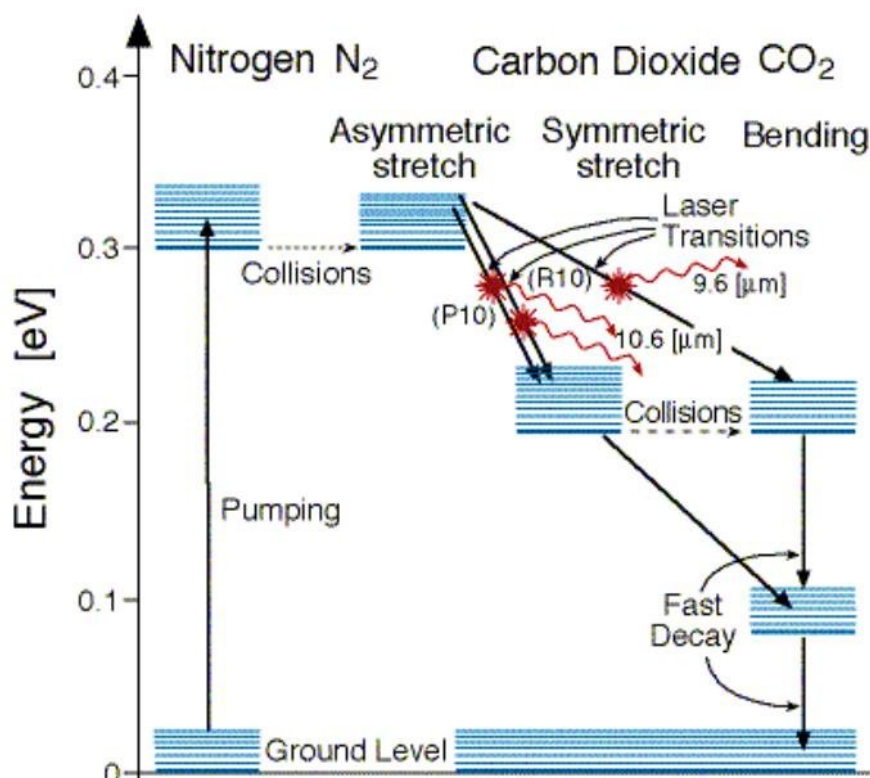
¹A kép forrása: https://www.researchgate.net/figure/The-spectrum-of-absorption-coefficient-of-liquid-water-2_fig1_331285672



2-1. ábra. A víz abszorpciója hullámhosszak szerint ¹

A szén-dioxid lézer folyamatos üzemű, aktív anyag, ami az indukált emissziót végzi, és gáznemű. Az ilyen elvű lézerek teljesítménye a több kilowattot is elérheti, ennek ellenére kiváló homogenitást és koherenciát is el lehet velük érni. A töltőgáz 10-20%-a CO_2 , ugyancsak 10-20% N_2 , Xe és H_2 néhány százalékban, a fennmaradó rész pedig hélium. Jól látszik, hogy ezek a töltőgázok főleg molekuláris gázok, amelyek színeképe jóval összetettebb, mint az atomi gázok színeképe. Ennek oka, hogy a molekuláknak sokkal többféle lehetősége van az energia tárolására, ezek a molekula forgásából és módusaiból származnak. Négy ilyen módust lehet a szén-dioxid esetén vizsgálni: nyúlásit, hajlítást, aszimmetrikusat és a forgási módust. A nyúlási esetén a két oxigén atom lineárisan eltávolodik vagy közeledik a középen elhelyezkedő szénhez képest. A hajlítási módusnál a szénatom a két oxigénatom által kijelölt egyenesre merőlegesen mozdul el. Aszimmetrikus módusról akkor beszélhetünk, ha a szén és a két oxigén közötti távolság eltérően változik, tehát a szénatom egyszer az egyikhez van közelebb, később pedig a másikhoz. Forgási módus esetén a teljes molekula mozgását figyeljük, mivel egy egyenesen helyezkednek el az atommagok, így a CO_2 esetén ez egy dimenzióban leírható. A lézerben használt gázelegy molekulái miatt lehetséges, hogy ilyen magas hatásfok érhető el a szén-dioxid lézerekkel, mivel 0,3 eV elég a gerjesztéshez az alapállapotból, miközben például a hélium esetén ez az érték megközelítőleg 20 eV. (Tehát itt vannak jóval alacsonyabb energiaszintek is.)

A gázelegyet nagy feszültséggel gerjesztik. Az elektromos tér gyorsító hatására nagy sebességű elektronok indulnak meg, melyek a nitrogén molekuláknak ütközve azoknak energiát adnak át. A nitrogén ezt az energiát nem képes fotoemisszióval leadni, így a gerjesztett állapota viszonylag hosszú. A N_2 és a CO_2 molekulák igen rezonánsak, a köztük lévő molekuláris energiakülönbség alacsony, így képes a nitrogén elektron ütközésből származó energiát átadni a CO_2 molekulának. Az itt leírt folyamat látható grafikusán a 2-2. ábrán.



2-2. ábra. Szén-dioxid lézerhez tartozó energiaállapotok ²

A CO_2 molekula már képes a többlet energiát kisugározni 10,6 μm -es és 9,6 μm -es foton formájában. A CO_2 molekulák a hideg héliummal találkozva ütközéssel energiát adnak át, ami a populáció inverzió fenntartása miatt elengedhetetlen. Azért, hogy legyen elég hideg hélium (és ezzel elég CO_2 alapállapotba vivő gáz) a lézercső falát hűteni kell.

A CO_2 lézerek nagy nehézsége, hogy a normál optikában használt anyagok jó része nem alkalmazható, mivel ilyen távoli infrában már nincs transzmissziójuk. A megoldást erre különleges anyagok használata és tükrös megoldások jelentik. Ilyen különleges lencse anyag lehet a germánium vagy a cink-szelén. Érdekes módon a gyémánt is jó optikai anyag lenne ilyen felhasználásban, de az ára miatt inkább csak az analitikai eszközökben (például a később bemutatott FTIR esetén) és a nagyon mostoha körülmények között üzemelő gépek esetén használják. A másik lehetséges anyag a nátrium-klorid, vagy

²A kép forrása: https://www.researchgate.net/figure/The-spectrum-of-absorption-coefficient-of-liquid-water-2_fig1_331285672

ismertebb nevén a konyhasó. Ennek ára töredéke bármely másik lehetséges anyagénak, nagy hátránya viszont, hogy a párás levegő nagyon gyorsan degradálja az ilyen anyagból készített lencsákat, amiket ezért különleges bevonatokkal kell kezelni, így az árelőnyt csökkentve.

A CO_2 lézerek teljesítménye a néhány mW-tól egészen a több tíz kW-ig terjedhet. Az ipar főleg jó ár-értékaránya miatt szereti nagy teljesítmények mellett alkalmazni vágásra és hegesztésre. Kisebb teljesítményeken jelölésre és szelektív lézer szinterezés (SLS) 3D nyomtatásra alkalmazzák. (Itt a vágástól eltérően nem a teljes lézert mozgatják, hanem egy úgynevezett galvo fejjel irányítják a kijelölt pontra a lézert.) Az műtéteknél is gyakran alkalmazzák a CO_2 lézereket, mivel a $10,6\ \mu\text{m}$ -es hullámhosszt a szövetek szinte teljes mértékben elnyelik, így pontos és jól irányított vágásokat lehet vele végezni. Az orvosi alkalmazásokban a nyalábot egy különlegesen kialakított csőrendszeren keresztül juttatják el a fókuszáló lencséhez, ami az orvosnak nagy mozgási szabadságot biztosít. (Sok esetben nem is szimpla csövet, hanem két egymásba helyezett csövet használnak a mechanikai stabilitás és a magasabb biztonság elérésére.)

2.1.2. Dióda lézerek

A félvezető lézerek az elmúlt időszakban hatalmas fejlődésen mentek keresztül, számos helyen alkalmazzák őket az alacsony áruk és a kis méretük miatt. A telekommunikációban az üvegszálakhoz a jelet legtöbb esetben ilyen lézerdiódákkal generálják, a szállítók gerjesztésére is ugyancsak ilyen diódákat alkalmaznak, akár több százat is egy vágáshoz használt lézer esetén. A távközlésben lévő jelerősítő szállítók is ilyen módon gerjesztik, amelyek nélkül nem lehetne megoldani az óceánok alatti jelátvitelt. A teljesség igénye nélkül a következőkben néhány lézerdióda működési elvét fogom bemutatni.

2.1.2.1. Homoszerkezetű lézer

Az első félvezető lézer is homoszerkezettel rendelkezett, és működésének alapja, hogy az n-típusú réteg többlet elektronjai a vezetési sáv alján helyezkednek el, a p-típusúban pedig a lyukak a vegyértéksáv tetején. Ha ezt a két félvezetőréteget atomi közelségbe helyezzük, akkor a kettő kiürített sáv közt jelentős eltérés adódik. Ha külső feszültséget kapcsolunk a rendszerre, akkor ezt a sávot tudjuk közelíteni, illetve távolítani.

Ha elég feszültséget adunk az átmenetre, akkor az elektronok és lyukak már át tudnak áramolni a két réteg között, ami fénykibocsátáshoz vezet.

Az ilyen lézerek felépítésének fontos elemei a kristálytani felületek, hiszen ezek biztosítják a visszacsatolást. Ezek a felületek sík-párhuzamos rezonátorként viselkednek. Ezek a felületek viszont nem rendelkeznek jó reflexiós mutatókkal, általában csak 30-40%-os értéket érnek csak el. A másik nehézség ezzel a kialakítással, hogy a töltéshordozók a diffúziós rétegből elvándorolnak, mely a lézer működésképtelenné válásához vezet.

2.1.2.2. *Heteroszerkezetű lézer*

Heteroátmenetről akkor beszélhetünk, ha az érintkező félvezetők tiltott sávja nagy mértékben eltér. Ilyen elven működnek a GaAlAs-GaAs lézerek, a középen elhelyezett GaAs-et GaAlAs zárja körbe. Az egyik oldali GaAlAs p-típusú, miközben a másik oldal n-típusú. A szélső rétegek tiltott sáv szélessége jóval nagyobb, mint a középsőé, ami abban feszültség kapcsolás hatására inverz betöltöttséghez vezet. (Az inverz betöltöttség a középső réteg vastagságának és az áramsűrűségnek a függvénye.)

A GaAs és GaAlAs optikai tulajdonságai eltérnek, a GaAs törésmutatója 6%-kal magasabb, emiatt a középső rétegből nehezen tud csak kilépni a külső rétegekbe a fény. Ezért egy optikai szálhoz hasonlóan viselkedik a rendszer. Érdekes tulajdonsága ezeknek a félvezető lézereknek, hogy egy küszöbáramérték alatt LED-hez hasonló viselkedést mutatnak. További fontos tulajdonságuk, hogy divergenciaszögük többszöröse a többi típusú lézer divergenciájának. Ez a divergencia pedig irányfüggő is, így a kimenő nyaláb elliptikus formát követ.

A lézer öregedése a karakterisztikájának a megváltozásával jár, így fontos, hogy a munkapontot változtassuk. Azért, hogy a kimenet stabilitását biztosítani tudják sok esetben a lézerdióda mellé egy fotodiódát is beépítenek, amivel már szabályozni lehet a kimenetet. Ezzel a visszacsatolással, ahogy azt a későbbiekben leírom, problémáim is akadtak a kísérleteknél.

2.1.3. *Nitrogénlézerek*

A CO₂ lézerhez hasonlóan ez is egy úgynevezett TEA (Transversely Excited Atmospheric) lézer, ami azt jelenti, hogy a nagy feszültséggel közel atmoszférás vagy kicsit afeletti nyomású gázt gerjesztenek, hogy lézerfényt hozzanak létre. Ez a lézer a

legkönnyebben megépíthető otthoni körülmények között, mivel még tükrükre sincs szükség a lézer kavitás végein.

A levegő magas nitrogéntartalma miatt a legtöbb esetben nincs szükség nitrogén forrásra a működtetéséhez. A jellemző hullámhossza 337 nm, tehát már az UV tartományban van, ami főleg szerves anyagokkal való kísérletekben teszi nagyon jól használható forrásá ezt a típusú lézert. A nitrogénlézer a vibronikus lézerek és az önmegszakító (self-terminating) lézerek csoportjába tartozik. Ezt a kialakítást nem lehet folytonos üzemben használni a nagyon rövid gerjesztési élettartama miatt. (Mindössze 40ns a felső szinten és 10us az alsó szinten.) Ez a rövid időablak elengedhetetlenné teszi, hogy a gerjesztő elektromos impulzus is hasonlóan rövid legyen. A rövid kisülési idő elérése miatt az elektromos rendszer induktivitását minimalizálni kell.

$$t[ns] = \frac{36}{1 + 12,8 * p[bar]} \quad (2.1)$$

A legtöbb esetben a nitrogénlézerek átlagteljesítménye igen alacsony, de a rövid impulzusok miatt a csúcsteljesítmény hatalmas, akár 5 MW is lehet. A hatásfok a legtöbb esetben mindössze 1-2 ezrelék, ami miatt nagyobb átlagteljesítményeknél komoly hűtésre lenne szükség. (A nitrogén hűtése is elengedhetetlen ekkor, mivel jelentősen romlik a hatásfok a gáz hőmérsékletének növekedésével.)

Ezen típusú lézerek a kibocsátott UV fény miatt érdekesek, mivel ebben a tartományban már számos szerves anyagban lévő kötés megbontható, ami például a később bemutatott LIG előállításnál is egy érdekes fejlesztési irány lehet. Ugyancsak a hullámhossz miatt érdekes lehet a használata litográfiában, illetve festéklézerek meghajtásában (festéklézerek). Hasonlóan alacsony hullámhosszon üzemelnek az excimer lézerek, de azok jóval veszélyesebbek (nagyon mérgező gázok), és költségesek is.

2.1.4. *Excimer lézerek*

Az excimer lézerek különlegessége, hogy UV tartományban üzemelnek. Ez nagyon érdekessé teszi olyan alkalmazásoknál, ahol hullámhossz korlátozza a technológiát, mint például a litográfia. A mikrochip gyártásban fontos szerepet játszott ez a lézertípus, mert az alacsony hullámhossz miatt jóval kisebb csíkszélességet lehetett ilyen levilágítással megvalósítani. Mára már kezdik kiváltani ezeket a gépeket röntgen tartományban működő levilágítókkal. [2]

A graféngyártás szempontjából is érdekes az excimer lézerek szerepe, mivel először, ha nem is bizonyított módon így hoztak létre grafénhabot poliimidből 1991-ben. [20] Az excimer lézerek polimerekre gyakorolt hatása ugyancsak érdekes, mivel ilyen hullámhossz tartományban a fotonok energiája a polimer kötési energiájának nagyságrendjébe esik, így ilyen lézerekkel kötéseket is lehet bontani, amire például egy CO_2 lézer nem képes.

Az excimer lézerek nemesgázokkal és valamilyen reaktív halogén gázzal (például klórral, fluorral) működnek. Gerjesztés hatására, ami lehet például elektromágneses tér vagy elektronnyaláb, halogén-nemesgáz exciplexek vagy nemesgáz-nemesgáz dimerek képződnek. Ezek igen instabil molekulaszerű képződmények, melyek bomlásakor jön létre a nagy energiájú sugárzás. Az argon esetén ez akár mindössze 126 nm is lehet, a kutatásoknál viszont gyakran alkalmaznak ennél hosszabb hullámhosszal rendelkező KrF lézert. Ennek a hullámhossza 248 nm, ami jóval a polimerek kötési energiája felett van.

2.2. Méréshez használt módszerek elméleti háttere

Ebben a részben az általam használt anyagvizsgálati eljárásokat fogom röviden bemutatni, illetve olyan módszereket, amelyeket gyakran alkalmaznak grafénnel kapcsolatos vizsgálatokhoz.

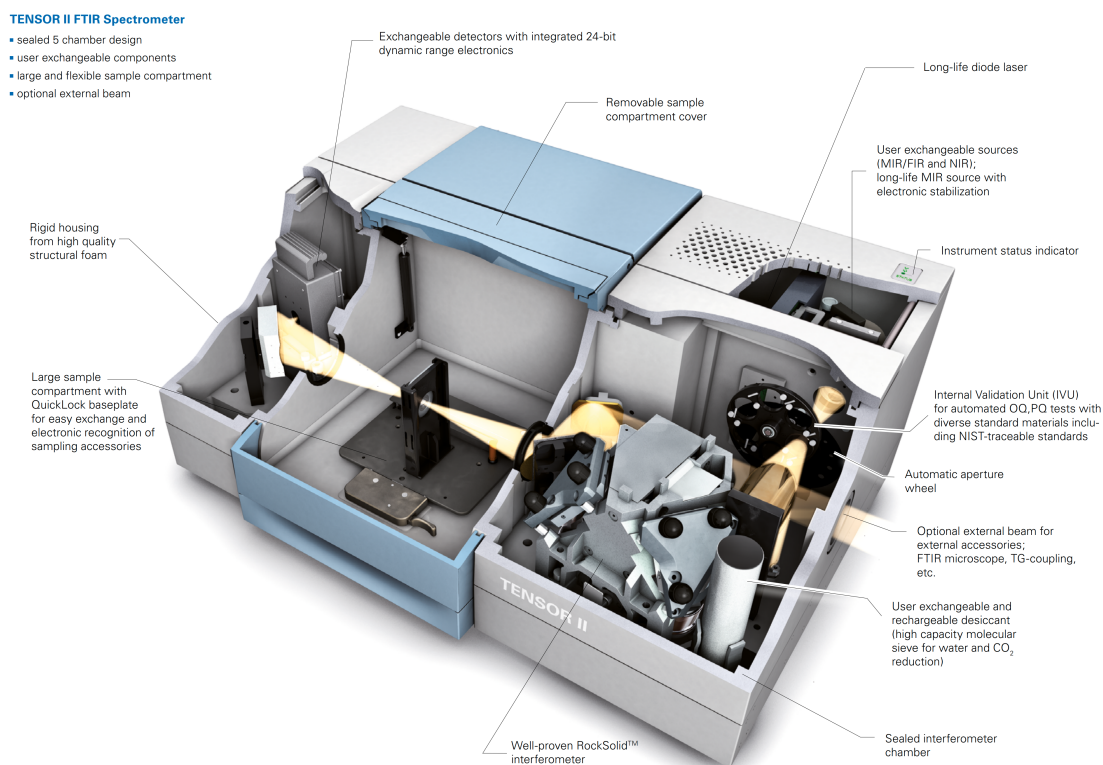
2.2.1. FTIR

A Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia mérési eljárás egy interferométert és egy infravörös forrást használ annak megállapítására, hogy a vizsgált anyag milyen spektrum szerint nyeli el a sugárzást. Ezen kapott spektrum egy anyagi jellemző, így ezt a módszert gyakran alkalmazzák anyagok felismerésére. [21]

Az infra fényforrásból a fényt egy nyalábosztó két részre bontja, melyből az egyik fél egy fix tükörrre érkezik, a másik nyaláb pedig egy változtatható távolságú tükörről verődik vissza. Ezeket a jeleket kombinálja újra össze a nyalábosztó. A kombinált jel ezt követően haladhat át a mintán vagy verődhet annak felületéről vissza. Egy ilyen összeállítás megvalósítása látható a 2-3. ábrán. A vizsgált anyagban lévő kötések eltérő hullámhosszal gerjeszthetők, ami azt jelenti, hogy máshol nyelik el az infravörös fényt. Így az anyagban lévő kötések energiaszintjei alapján megállapítható, hogy például milyen polimert helyeztünk a nyalábba.

Maga a hullámhosszra való bontás a mozgatható tükörrel és Fourier-transzformációval határozható meg. A diszperziós spektroszkópiával szemben a módszer nagy előnye, hogy jóval magasabb jel-zaj viszony érhető el segítségével azonos mérési idő alatt, mert az érzékelőre jóval több sugárzás érkezik be. A műszer felbontása a mozgatott tükör elmozdulásával arányos, minél nagyobb az elmozdulás annál nagyobb felbontást lehet elérni. A nagy elmozdulást viszont jelentősen megnehezíti, hogy a mozgatott tükör párhuzamos kell maradjon a mozgási tartományban, ami mechanikailag nehezen oldható meg. Sok esetben egy forgatásra cserélik az eltolást, mivel ott sokkal pontosabb mozgást lehet megvalósítani.

A műszer felépítésének további nehézsége, hogy szükség van a nyalábot páramentes és lehetőleg szén-dioxidmentes környezetben vezetni, mivel ezek az anyagok az infra tartományban elnyelnek, a koncentrációváltozásuk pedig hibás mérésekhez vezetne. A mérések összehasonlításra alapulnak, tehát fel kell venni egy a gépre és az adott környezetre jellemző mintát, amihez később a vizsgált anyag elnyelését arányosíthatjuk.



2-3. ábra. A Bruker Tensor II. FTIR felső felépítése³

2.2.2. Pásztázó elektronmikroszkóp

³A kép forrása: https://partoshar.com/Administrator/files/UploadFile/FTIR/Bruker/PDF/TENSOR-II-en.pdf#sa=D&source=docs&ust=1638656117554000&usg=A0vVaw2Tju6ajT_bXAzssTmvvunc

A grafén meglétének vizsgálata pásztázó elektronmikroszkóppal történt. Az elektronmikroszkópia lehetőséget ad nagyon kis méretű dolgok vizsgálatára. A normál látható fénnel használt mikroszkópok felbontóképessége a fény hullámhossza miatt korlátozott, amit a Rayleigh-féle kritérium alapján számíthatunk ki. Ez tökéletes optikai elemekkel is nagyjából 200 nm-es laterális felbontást jelent.

$$d = 1,22 \frac{\lambda}{2NA} \quad (2.2)$$

Az elektronmikroszkóp, ahogy a neve is mutatja a képalkotáshoz nem fényt, hanem az elektronokat használja. A kvantummechanikai számítások alapján a De Broglie azonossággal meghatározható a gyorsított elektron hullámhossza. [28]

$$eU = \frac{1}{2}m_0v^2 \quad (2.3)$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2eUm_0}} \quad (2.4)$$

Visszahelyettesítve a Rayleigh-féle kritériumba - feltéve, hogy a numerikus apertúránk 10-3 nagyságrendbe esik-, a felbontóképesség a pásztázó elektronmikroszkópoknál a fél nanométert is elérheti. Ez még jóval a grafén 0.142 nm-es kötéhossza felett van, illetve minden egyéb képet rontó hatástól mentes elméleti maximum.

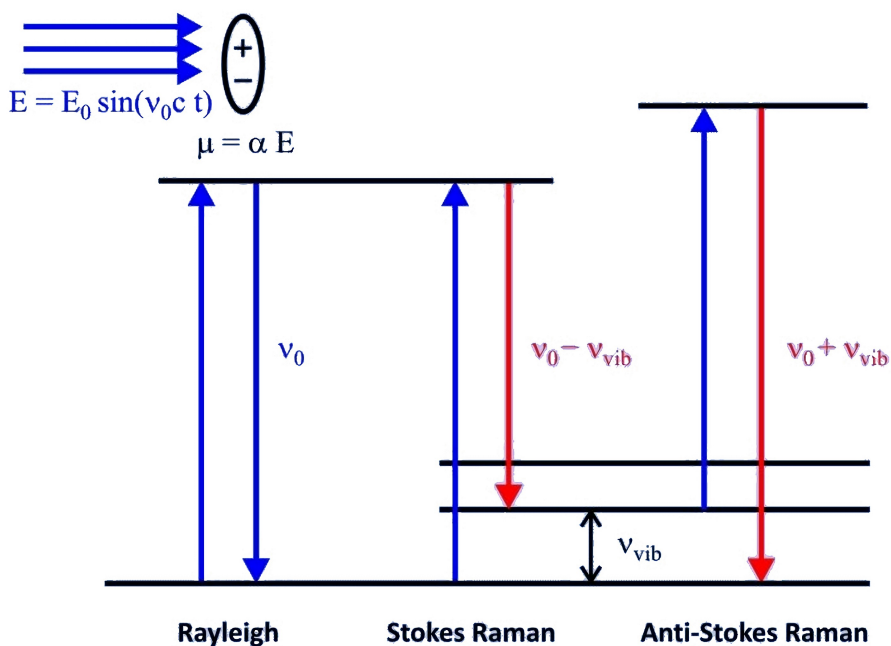
A valóságban ezt az elméleti felbontás maximumot nagyon nehéz vagy akár szinte lehetetlen elérni. Ennek oka az, hogy az elektronok töltésük miatt taszítják egymást, ami ha a felület nem képes elvezetni a felgyülemlett többlettöltést, akkor az elektronok eltérüléséhez vezet, így pedig jóval életlenebb képet kapunk a mintáról. Ahogy majd a későbbiekben látjuk, az én esetemben is ez történt a grafén mérésekor. Ezt a problémát arany felgőzölésével szokták megoldani, így létrejön egy nagyon vékony, a képet nem befolyásoló felületi réteg, ami már képes a töltéshordozókat elvezetni. A felgőzölést általában fizikai gőzfázisú leválasztással szokták elvégezni.

A másik korlátozó faktor, hogy a túl magas számú, nagy energiájú elektron az anyag felületét könnyen túlhevíti. Ha csökkentjük az elektronok számát, akkor viszont azzal a problémával találkozunk, hogy egy-egy felvétel elkészítése nagyon sok időt vesz igénybe. Ez a probléma főleg olyan anyagoknál lép fel, aminek a forráspontja vagy bomlási hőmérséklete alacsonyabb. Ilyen minta például egy nem megfelelően kiszárított preparátum.

2.2.3. Raman-spektroszkópia

Az anyagvizsgálatok terén előszeretettel alkalmazzák a Raman-spektroszkópiát. [22] Ez egy roncsolásmentes módszert, a Raman-jelenséget használja a méréshez. [14, 8] Ez a jelenség azt írja le, hogy ha egy anyagot monokromatikus fénnel világítunk meg, akkor az elvárt Rayleigh-féle szóródásból adódó visszaverődés mellett más frekvenciájú fotonok is megjelennek. Ezeknek a megfelelő új hullámhosszú fotonoknak az intenzitása jóval alacsonyabb, mint a gerjesztésre használt monokromatikus fényé, így általában ezt a gerjesztő hullámhosszat sávszűrőkkel el kell távolítani. A gerjesztő fény hatására az anyagban az atomok és molekulák állapota megváltozik, és az innen való normál állapotba való visszatérés adja ezeket a gerjesztéstől eltérő hullámhosszú jeleket.

Mind magasabb, mind pedig alacsonyabb hullámhosszak megjelenhetnek a visszajövő jelben. Ez igen érdekes jelenség, mivel az lenne a logikus, hogy a veszteségekkel együtt csak alacsonyabb energiaszintű, tehát hosszabb hullámhosszú jeleket kellene kapnunk. Ezzel szemben az anyagban előfordulhatnak magasabb energiaszinten lévő részecskék, melyeket tovább gerjesztve jóval magasabb energiaszintek érhetőek el. Az ezekről történő alaphelyhelyzetbe való visszatérés során tehát így jóval a gerjesztési energiát meghaladó energiájú fotonok bocsájtódnak ki az anyagból. Ezek a magasabb energiájú fotonok tehát a gerjesztési hullámhossznál alacsonyabb hullámhosszon jelentkeznek. Ezek az energiaszintek és a köztük való átlépések láthatóak a 2-4. ábrán.



2-4. ábra. A Raman-jelenség energiaszintjei ⁴

Az így visszkapott jelek az anyagban lévő energiaszintekre jellemzőek, így lehetséges ezeket a jeleket, mint az anyag ujjlenyomataként kezelni. A Raman-spektroszkópia előnye a többi spektroszkópiai módszerhez képest, hogy magasabb jel-zaj szint érhető el vele, így a vizsgálatok nagyobb pontossággal állapíthatják meg az anyag összetételét.

Mivel ez egy non-kontakt vizsgálati módszer, ezért - ahogy később a grafén előállítását taglaló résznél is láthatjuk - előszeretettel alkalmazzák in-situ mérésekre. [15] Így a mérést egyből az előállítás után el lehet végezni, és akár egy szabályozási kör visszacsatolása is megalkotható így a segítségével.

2.3. Grafén és annak előállítása

A grafén a szén egy allotróp módosulata. A szén jobban ismert formával szemben (gyémánt, grafit) számos különleges tulajdonsággal rendelkezik, így a nanotechnológia egy igen ígéretes anyagnak tekinti. A grafén elektromos vezetőképessége és fizikai tulajdonságai is kiválóak, így például nagy a szakítószilárdság, illetve az ehhez tartozó viszonylag magas szakadási nyúlás.

A grafént tekinthetjük egy építőelemnek is, mivel a fullerének, szén nanocsövek, illetve ha nem szigorúan tekintjük, akkor a grafit is ezekből a hatszög mintát adó rétegekből épül fel. A nagyon kis méret miatt csak ritkán van lehetőség mint atomok csoportját vizsgálni, legtöbb esetben Raman spektroszkópiát, atomi erő mikroszkópiát (AFM) és pásztázó elektronmikroszkópiát (SEM) alkalmaznak a vizsgálatához. Az utóbbi kettő alkalmas lehet akár a rács mintázatának kirajzolására is, de mint ahogy ezt majd a saját anyagomon végzett mérések is mutatják, ehhez nagyon különleges körülmények kellenek.

2.3.1. Grafén előállítása

A graféngyártás két fő irányra bontható, az egyik a kémiai, a másik pedig a fizikai. Az egyes módszerek bemutatását az előbbi nagy csoporttal kezdem.

2.3.1.1. Kémiai grafén előállítási módszerek

⁴A kép forrása: <http://www2.sci.u-szeged.hu/inorg/MOMA/ch07s02.html>

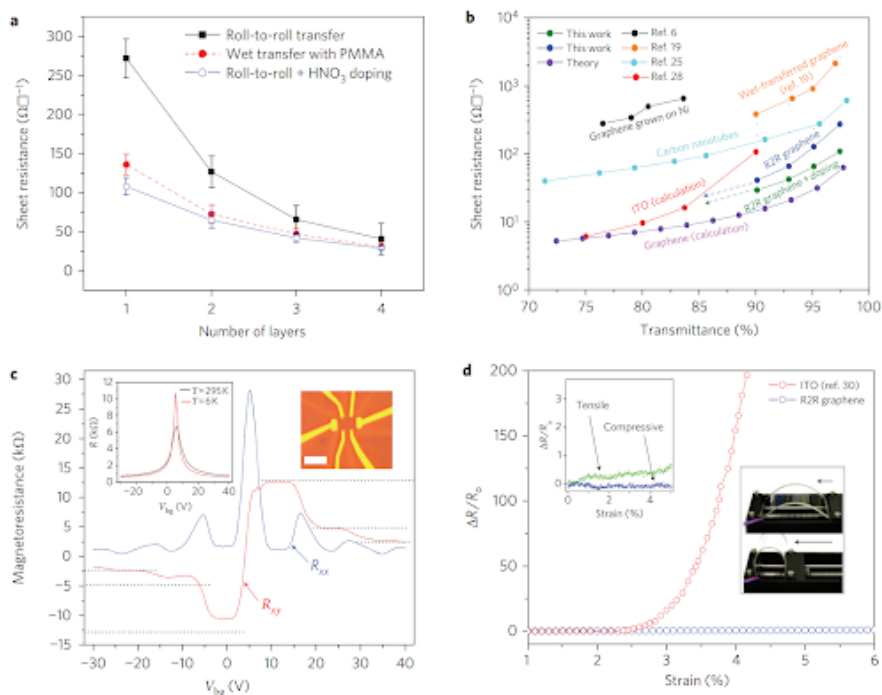
A kémiai gőzfázisú leválasztás (chemical vapor deposition, röviden CVD) a kémiai grafén előállításának legelterjedtebb formája. A CVD során egy szilárd felületre választanak ki anyagot a felette áramoltatott gázból. Ez a gáz/gőz folyamatosan bomlik vagy reagál, melyek termékei válnak ki a felületre. A módszer lehetővé teszi, hogy jól szabályozott módon lehessen a felületekre anyagot leválasztani, így akár egykristályok is létrehozhatóak ezzel a módszerrel. Ennek a módszernek egy kisebb része foglalkozik az epitaxiális rétegleválasztással, amit a grafénnél is alkalmaznak.

A grafén előállításához kristályos szerkezetű hordozóra van szükség, mivel a kristályos felületek rendezettsége elősegíti a grafén réteg rendezettségét. Gyakran alkalmaznak hordozóként szilícium-karbidot felületként az előállításához. Ezzel a módszerrel a jól szabályozottsága miatt kiváló grafénrétegeket lehet előállítani, ami ígéretessé teszi ezek elektronikai alkalmazását. Az így létrehozott anyag alacsony hibaszáma ballisztikus vezetést tesz lehetővé, ami jelentősen csökkentheti a veszteségeket. [6]

Gyakran alkalmazott CVD leválasztási felület például a hidrogénezett germániummal bevont szilícium vagy különféle fém egykristályok. A fém egykristályonál a kristályszerkezet fontos szerepet játszik a létrehozott anyag tulajdonságaiban. Két szerkezetet alkalmaznak főleg: az egyik a köbös, a másik pedig a hexagonális. Az előbbi szerkezetre jó példa az irídium, réz, nikkel és a palládium, az utóbbira pedig a kobalt vagy a ródium. Az előállítás során ezeket az egykristályokat általában felmelegítve a reakciós tartályba rakják, ahol megfelelő nyomást és a hőmérsékletet hoznak létre. A reagens gáz valamilyen széntartalmú anyag, gyakran metán vagy etilén.

Az eddig bemutatott módszer főleg laborkísérletekhez használható mennyiségekben állít elő grafént, ipari méretekben olyan módszerekre van szükség, amelyek képesek folyamatos, nagy mennyiségű termelésére. Erre adhat megoldás a roll-to-roll módszer (2-5. ábrán az így létrehozott anyag tulajdonságai láthatók), ami már jóval könnyebben folytonosítható, mindemellett a paraméterek állításával továbbra is van lehetőség a végtermék tulajdonságainak hangolására. Így létrehozott rétegeket alkalmazhatnak az ipar számos területén, mint például a kijelzők elektromosan vezető átlátszó rétegei (ITO helyett) vagy a szűrésben. [1]

Ipari mennyiségek előállítására gyakran alkalmazzák a módosított Hummer-féle módszert [10], aminek a kimenete GO azaz grafén-oxid. Ezt később további lépésekkel szükséges redukálni, ilyenkor az anyagot már rGO-nak szokták nevezni. Ez az anyag már számos tulajdonságában megegyezik a többi módszerrel előállított grafénhez, de szinte minden esetben tartalmaz oxidált csoportokat, amelyek miatt a rács sokkal több hibával terhelt. A Hummer módszer során a grafitot egy nátrium-nitrát, kénsav oldatba kell helyezni. Hűtés mellett ezt követően hozzá kell adni KMnO_4 -et. Ez után pihentetni kell, majd felfűtve hidrogén-peroxidot kell hozzáadni. A kapott oldatot ezt követően



2-5. ábra. Roll-to-roll módszerrel gyártott grafén elektromos és optikai tulajdonságai [1]

centrifugával szét lehet választani. A GO-t ez után lehet redukálni például mikrohullámú melegítéssel vagy villanólámpás módszerrel.

2.3.1.2. Fizikai grafén előállítása

Geim és Novoselov dolgozta ki a mechanikus rétegleválasztás eljárását. Ez a legyszerűbb módja a grafén előállításának, mindössze egy ragasztószalagra és egy grafit tömbre van hozzá szükség. Az egyszerűségének ellenére ezzel a módszerrel kiváló minőségű grafént lehet előállítani, az egybefüggő részek akár a milliméteres tartományba is eshetnek.

Ha a grafit és a grafén felépítését magunk elé képzeljük, akkor könnyen eszünkbe juthat, hogy a rétegek akár egy megfelelő ék segítségével is eltávolíthatóak lehetnek. Ehhez viszont egy egykristály gyémántékre és nagy tisztaságú, illetve rendezettségű úgynevezett HOPG-re (highly ordered pyrolytic graphite) van szükségünk.

Gyakran alkalmazott módszer az, amikor a nyírást hívják segítségül, és egy turmixhoz hasonló géppel grafént darálnak. Egy ilyen gépben óriási nyíróerők lépnek fel, melyek az ékhez és a ragasztós leválasztáshoz hasonlóan a grafén rétegei bontják a grafitot. A rétegek szétválasztása ugyancsak lehetséges ultrahangos energiával is. Itt a folyadékba helyezett grafit az ultrahang által a folyadékban létrehozott kavitáció hatásá-

ra válik le. Ennél és a korábbi módszernél is a nehézséget az okozza, hogy a folyadékban könnyen összeállnak a grafénrétegek grafittá, így sok esetben elengedhetetlen lehet különleges adalékok hozzáadása.

A fizikai és a kémiai előállítás határán van egy újabb módszer a grafén előállításához, ez az elektrokémiai leválasztás. Ennek során egy oldatba választanak le elektromos áram segítségével grafén lemezeket egy grafit tömbből. Hasonló problémák léphetnek fel, mint a többi oldat alapú leválasztásnál, könnyen összeállnak a leválasztott rétegek nagyobb csoportokra a Van der Waals-erők hatására. [23]

2.3.2. Lézer által létrehozott grafén

Az irodalomkutatás grafénnel kapcsolatos, korábbi két igen távolinak tűnő területe itt ér össze. A lézer által létrehozott pillanatnyi magas hőmérséklet képes az sp^3 -as szénatomokat termikusan sp^2 állapotba juttatni, ami grafén kialakulásához vezet. A grafént ilyen esetben az irodalomban LIG-nek (Laser Induced Graphene) szokták nevezni, amelynek tulajdonságai sok esetben eltérnek a többi módszerrel előállított grafén tulajdonságaitól.

Erről a módszerről először Lin és társai [13] írtak 2014-ben, tehát ez viszonylag új módszernek tekinthető. A céljuk az volt, hogy egy olyan alacsony költségű grafént hozzanak létre, ami jó elektromos tulajdonságokkal rendelkezik. Munkájukban főleg az ilyen módon létrehozható kondenzátorokra fordítottak figyelmet, ami, mint ahogy később látjuk, igen magas értékeket (4 mF/cm^2 -nel nagyobb) is elérhet. A lézerrel generált grafén szerkezetében jelentősen eltér a többi módszerrel előállított grafénhez képest. Ez jóval inkább 3 dimenziós struktúrájú, az egyszerű 2D lemezekhez képest. Emellett a pozózus szerkezetet hatalmas felületet jelent, ami érzékelőknél és szűrőknél lehet érdekes. Egy gramm anyag több mint 1500 m^2 felülettel is rendelkezhet. Ez megközelítőleg egy negyed futballpálya méretét jelenti.

A poliimidben már korábban is végeztek vizsgálatokat, 1991-ben Schumann és Sauerbrey [20] például arra jött rá, hogy KrF lézerrel megvilágítva a Kapton-t lehetséges az addig szigetelő anyagot elektromosan vezetővé tenni. Az excimer lézerük hullámhossza 248 nm volt, tehát a poliimidben található kötések energiáját is meghaladta. Amit majd látunk később, ez nem feltétele a grafén generálásnak, de mindenképpen segíteni képes azt. Schumannék 15 nagyságrenddel tudták a poliimid vezetőképességét megnövelni, egészen 1 siemens/cm -es értékig. Ehhez nekik legalább 20 mJ/cm^2 energiát kellett közölni az anyaggal. Érdekes módon ekkor még nem derült ki és több mint 20 évet

kellett várni arra, hogy kiderüljön, hogy az általuk létrehozott anyag minden bizonnyal grafénhab volt.

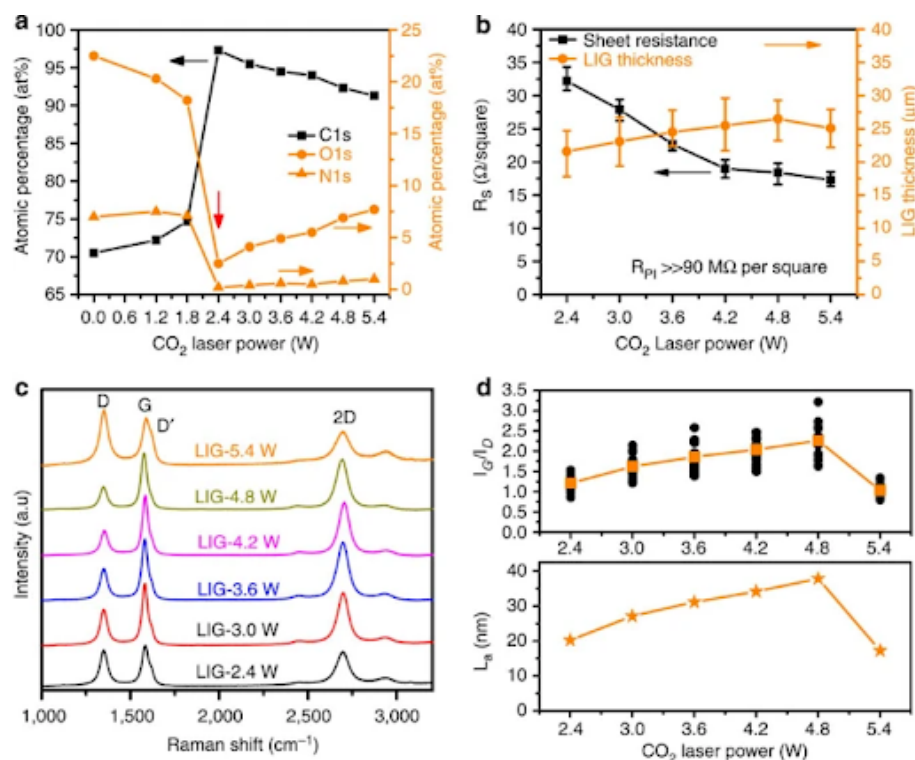
A 2014-es munkában nem drága excimer lézereket alkalmaztak, hanem egy egyszerű CO_2 lézert 10,6 μm -es hullámhosszal. Kiderült, hogy nem feltétlen szükséges a kötések energiájánál kisebb hullámhosszú lézert alkalmazni, elég, ha a felületet 800-1500 °C fölé melegítik. Ez a melegítés alapú eljárás már ismert volt a grafén-oxid redukálására, viszont itt alkalmazták ezt a technikát először poliimiden. 3,6 W-os teljesítményű nyalábot használtak, a fókuszált pont méretéről viszont nem közöltek semmit. A cikkben lévő elkészült grafén minták alapján jó eséllyel semmilyen különleges kiképzést nem alkalmaztak, hanem maradtak a CO_2 lézerek normál lencserendszerénél, amivel a foltméret megközelítőleg 60 mikron.

Annak megállapítására, hogy milyen anyag jött létre több módszert is alkalmaztak. Pásztázó elektronmikroszkópiát, Raman-spektroszkópiát, röntgendiffrakciós méréseket, röntgen spektroszkópiát és Fourier transzformációs infravörös spektroszkópiát is használtak, hogy minden kétséget kizáróan bizonyítsák a grafén létrejöttét. A későbbi cikkekben is előszeretettel alkalmazták a Raman-spektroszkópiát, mivel a grafén esetén itt két erős csúcs jelenik meg. A D-csúcs 1350 cm^{-1} környékén, ami a hajlított sp^2 szénatomokra utal, a G-csúcs pedig a duplán degenerált zóna középpontok miatt van. [8] Ezen csúcsok intenzitás aránya megadja, hogy milyen a grafén-grafit arány.

Ebben a bevezető cikkben is vizsgálták, hogy a paramétereknek milyen hatása van az anyag tulajdonságaira. 0 W és 5,6 W közötti teljesítményeket használtak, 88,9 mm/s-es eltolással. 2,4 W-nál találták meg a küszöbértéket, ami felett beindult a reakció és ténylegesen végbement az átalakulás. A teljesítmény növelésével a grafén aránya is növekedett egészen 4,8 W-ig, ami után visszaesés történt a megnövekedett oxidáció miatt. A kísérleteik eredményeit a 2-6-os ábra mutatja.

Érdemes megnézni, hogy ennél a kísérletnél és az 1991-es cikknél mekkora eltérés van az energiák között négyzetcentiméterenként. Ebben a cikkben 2,4 W-nál volt a küszöb, ami egy másodpercre vetítve 60 $\mu\text{m} \times 88,9 \text{ mm}$ felületen oszlott el. Ez közel 45 mJ/cm^2 -et jelent, ami kétszerese a korábbi értéknek. Ennek több oka is lehet, az egyik, hogy az excimer lézer esetén a hullámhossz elégséges volt a kötések megbontására, ami növelhette a hatásfokot. A másik lehetőség, hogy jóval nagyobb volt a foltméretük, mint amit becsültem, a harmadik lehetőség pedig, hogy a küszöb ennél alacsonyabb értéken található, csak ezt a 0,6 W-os lépésközükkel nem tudták pontosan meghatározni.

A cikkhez tartozó mellékletben számos más polimeren is végeztek méréseket. Ezek közül csak a poliimid (PI) és a poliéterimid (PEI) mutatott hajlandóságot az átalakulásra. Mindkét polimer aromás gyűrűket és nitrogént tartalmaz. Érdekes módon külön kiemelték, hogy a polietilén-tereftalát (PET) esetén nem sikerült létrehozni LIG-et. (A

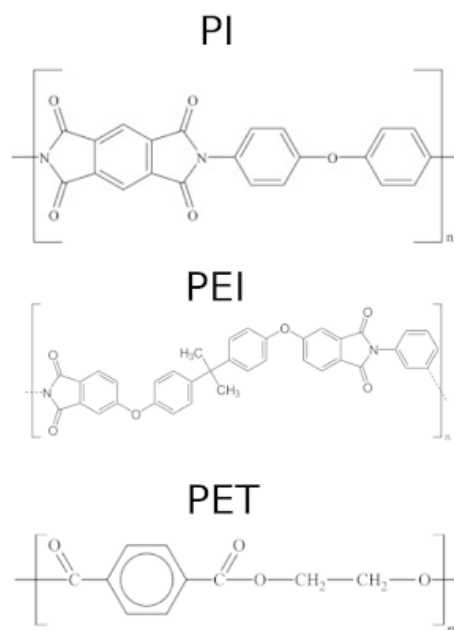


2-6. ábra. CO₂ lézer teljesítmények és a fizikai maraméterekre gyakorolt hatásuk [13]

későbbiekben megmutatom, hogy nálam ez működött.) A PET eltér a PI-től és PEI-től abban, hogy itt nincs nitrogén a láncban, viszont abban megegyeznek, hogy a PET is tartalmaz aromás gyűrűket, ha arányában jóval kevesebbet is.

Később kiderült, hogy jóval több anyagot lehet grafénné alakítani, ilyen anyag például a lignin, ami a cellulóz után a leggyakoribb biopolimer a természetben. Ebből a lignin alapú LIG-ből [9] is tudtak bioszenzort készíteni, alkoholt, glükózt és laktátot is tudtak vele érzékelni. Ahhoz, hogy ez az anyag is képes legyen grafénné alakulni, egy poli-vinilalkohol és urea alapú bevonatot kellett a ligninhez adni. De ezek az anyagok is alacsony áron elérhetőek, így ez a technológia gazdaságosan skálázható is lehet.

Még ennél szélesebb körben is lehetséges a LIG generálás. Papírból, textilből és akár ételekből is készítettek már sikerrel grafént. [5] Ezekben az a közös, hogy a fához hasonlóan ezekben is magas a lignin tartalom, sőt számos esetben jóval magasabb is, mint egy átlagos fa esetén. A lignin aromás gyűrűi teszik lehetővé a grafén létrejöttét, tehát ha a lignin koncentrációja megnő, akkor a grafén mennyisége és minősége is javul. A nagy koncentráció azt is lehetővé teszi, hogy nemcsak inert gázban lehet ezt a pirolitikus reakciót elvégezni, hanem normál légkörben is. Emiatt jóval könnyebb és olcsóbb a kísérlet. Ebben a cikkben még nagyon érdekes következtetés volt, hogy az amorf szén szén-dioxid lézerrel grafénné alakítható. Ennek az okát abban látták, hogy a lézer 10,6 μm -es hullámhosszát az amorf szén nagyon nagy mértékben elnyeli, így többszöri lézerezéssel nagy átalakulási arány érhető el. Más lézerekkel is megvizsgálták,



2-7. ábra. Poliimid, poliéterimid, polietilén-tereftalát polimerek láncának ismétlődő egy-
ségei

hogyan lehetséges-e a többszöri expozícióval az átalakítás, viszont azt találták, hogy az excimer lézerek nem alkalmasak erre. Az UV lézerekkel 35 körös lézerezés sem bizonyult elégségesnek, miközben a CO₂ lézerrel 3-5 kör elég volt.

Chyan és társai cikkéből [5] egy további gyakorlati szempontból hasznos módszert is megismerhetünk. A lézer defókuszálásával lehetséges a lézerezési körök számát jelentősen csökkenteni. A defókuszált nyaláb jóval nagyobb felületen éri az anyagot, így a karbonizálás mellett egyből beindulhat vagy akár végbe is mehet a grafénné alakulás.

Lin a 2014-es cikkben [13] kitért a lehetséges alkalmazásokra is, és főleg a szuperkondenzátor építésének lehetőségét dolgozta fel. A síkkondenzátoroktól eltérően itt más felépítést kell alkalmazni a tervezésnél. A sík PI lemezen egymásba nyúló fésűszerű geometriát kell létrehozni. A lehető legkisebb távolságra kell itt is törekedni a kondenzátor kialakításánál, amit elvben csak a lézer fókuszálhatósága korlátoz. A gyakorlatban ennél összetettebb a probléma, mert a magas hőmérséklet könnyen a nem kívánt részekben is reakciót indíthat, ezzel rövidre zárva a kondenzátort. A másik probléma, hogy a grafénhab ugyancsak könnyen átlóghat túl alacsony szigetelő szélességnél. Elektrolitnak kénsavat és egy ionoldatot is használtak. A kondenzátorok paraméterezésére az egyik módszer a CV (cyclic voltometry), a másik pedig a CC (galvanostatic charge-discharge) volt. A korábbi azt vizsgálja, hogy milyen a kapcsolat az áram és a feszültség között, ezt,

ha egy fémes vezetőt tekintünk az Ohm-törvény alapján egy egyszerű egyenes, viszont összetett kémiai/fizikai reakciók miatt különlegesebb anyagoknál nem ilyen egyszerű a helyzet. Például a változás sebessége is nagy hatással lehet erre a kapcsolatra. Az utóbbi CC esetén egy töltés-merítés ciklust nézünk meg. Ha a kémiai reakciók dominálnak, mint egy akkumulátornál, akkor a töltés és merítésnél is görbéket kapunk (nem egyeneseket) a feszültség-idő grafikonokon konstans áram mellett. Ezzel szemben a kondenzátoroknál szinte teljesen lineáris a kapcsolat, mivel itt az elektromos tér tárolja az energiát és nem pedig kémiai kötések.

Ezeket a görbéket lehet az érzékelésben is használni, és akár a tiszta grafén vagy valamilyen anyaggal aktivált felületen is változhatnak ezen értékek, ha a grafén környezetében változások mennek végbe. Ilyen változás például a páratartalom, hőmérséklet vagy a CO_2 koncentráció. Az így előállított szenzorok nagyon kedvező áron és változatos formában készíthetők el, így a kutatások középpontjában áll ez a terület. A következőkben néhány ilyen szenzoros elrendezést fogok röviden bemutatni.

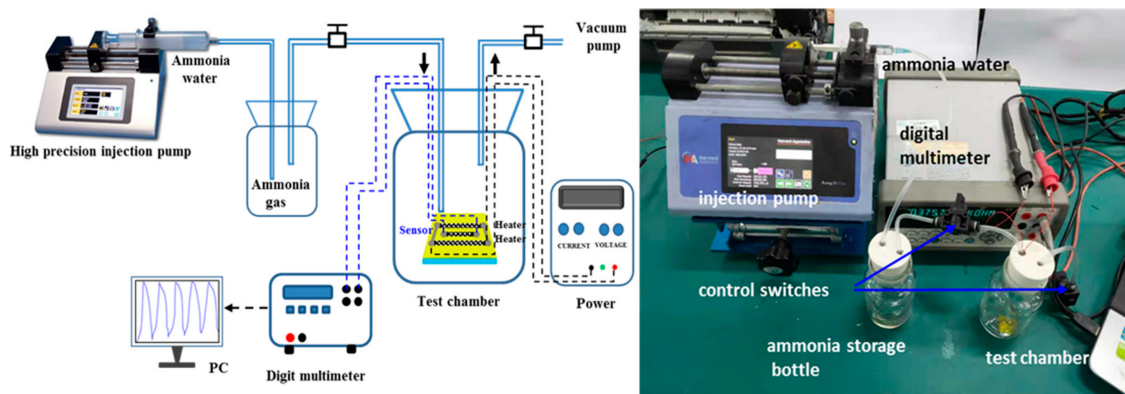
2.3.2.1. *LIG szenzorok*

A grafén különleges tulajdonságaival már a felfedezésekor felkeltette a kutatók érdeklődését arra, hogy érzékelőket gyártsanak ebből az anyagból. A LIG még ennél is nagyobb potenciált mutat, mivel az így létrehozott anyag jóval porózusabb, így hatalmas felülettel rendelkezik, ami az adszorpció miatt kiválóan használható érzékelésre.

Vivaldi és társainak [24] cikke egy átfogó képet ad a grafén szenzortechnikai felhasználásáról, illetve a LIG-gel kapcsolatos eredményekről. Mivel a cikk nagyon friss, így szinte teljes egészében lefedi a terület eddigi eredményeit, így ez a cikk szolgált a szenzorokkal kapcsolatos irodalomkutatásom alapjaként. Több részre bontották az érzékelőket aszerint, hogy a grafén felülete aktiválva volt-e valamilyen anyaggal, vagy tiszta LIG-et használtak az érzékeléshez.

A csak LIG-et használó szenzorok segítségével lehetséges ammóniát, hidrazint, kén ionokat, húgysavat és miRNA-t érzékelni. Érdekes módon ezek az eszközök egészen nagy érzékenységgel és dinamika tartománnyal rendelkeznek. Maga a mérés a legtöbb esetben ciklikus vagy differenciális pulzus voltammetriás méréssel történt. Ezeket a voltammetriás méréseket gyakran alkalmazzák [7] kémiai folyamatok vizsgálatánál is, magas érzékenység érhető el ezzel a módszerrel, főleg, hogy a modern adatgyűjtők hatalmas felbontással rendelkeznek. (Akár 24 bit-es felbontású analóg-digitális átalakítót is alkalmazhatnak.)

A tiszta LIG-et használó szenzorokat Wu és társai munkáján [27] keresztül szeretném röviden bemutatni, mivel ők alkalmazták a legegyszerűbben megérthető mérési összeállítást. A méréseikhez CO_2 lézerrel vonalakat rajzoltak poliimdre, ezeknek a LIG vonalaknak az ellenállásváltozását mérték a környezet ammónia koncentráció függvényében. Az ammónia mennyiségét egy infúziószivattyúval szabályozták, a LIG-et pedig melegítették is, mivel méréseik alapján ez jelentősen megnövelte a LIG ellenállás függését. Ez a mérési összeállítás látható a 2-8-as ábrán. Az ellenállás mérésénél két pontos mérést használtak, így nem foglalkoztak az érintkezési ellenállással, de ha feltesszük, hogy ez az érték konstans (időben és a mért koncentráció függvényében), akkor ez is elég egy 4 vezetékes mérés helyett.



2-8. ábra. Wu és társainak mérési elrendezése a LIG alapú NH_3 érzékeléshez [27]

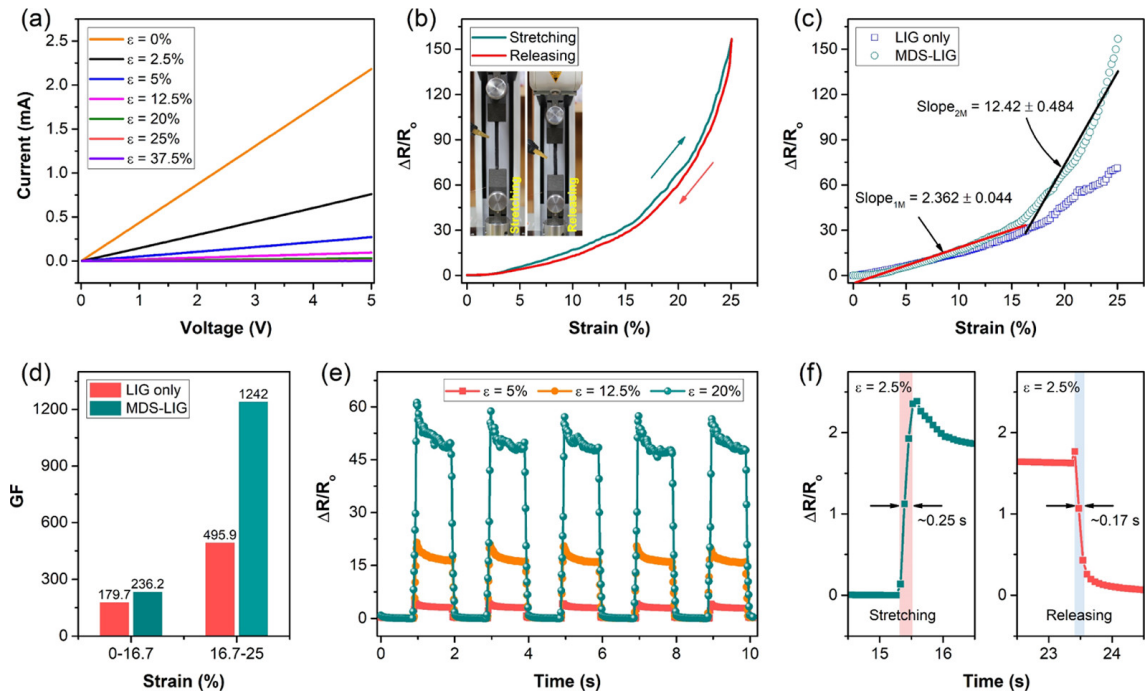
Ezzel a módszerrel Wu-éknak sikerült nagy pontossággal mérni egy akár 75 ppm-es koncentrációjú ammónia tartalmú gázelegyet. A szenzor linearitása is elég jónak mondható, az egyetlen nagy hátránya, hogy a mérési idő igen lassú (214-222 másodperc), aminek az oka a mérés háttérében lévő felületi adszorpció korlátozott sebessége. A szenzor melegítésével ezt az időt sikerült lecsökkenteniük, illetve az érzékenységet megnövelni. Ez a fűtés ugyancsak megoldható LIG-gel, tehát a szenzor ugyanabból az anyagból készülhet, mint az azt melegítő fűtőszál.

A szenzorok érzékenysége nagyon sok paramétertől függ, ahogy láttuk ilyen a hőmérséklet. Ennél még nagyobb a hatás, ha a LIG-et valamilyen anyaggal aktivizáljuk. Ilyen anyag lehet például a MoS_2 , ha nyúlásmérőt szeretnénk építeni, de a PVA is egy jó megoldás lehet, ha a célunk a relatív páratartalom megállapítása. Ennél jóval összetettebb bevonatok készítésére is van lehetőség, amelyeket főleg biológiai mérésekre lehet használni. Én az előbbi kettő anyagot (MoS_2 és PVA) fogom a következőkben megvizsgálni, mert ezeket könnyű beszerezni, és az áruk is jóval alacsonyabb, mint a speciális fehérjéké vagy enzimeké, így egy valós alternatívát jelenthetnek más szenzor típusokkal szemben.

A MoS_2 egy igen érdekes anyag, kristályszerkezete nagyban hasonlít a grafit kristályszerkezetére, kevés anyaggal lép csak reakcióba. Az iparban szárazkenésre használják,

ami érhető a kristályszerkezete miatt. A rétegek közötti gyenge másodrendű erők miatt nyírás hatására könnyen elcsúsznak a rétegei. Kenési feladatok mellett gyakran használják katalizátorként az olajiparban. Chhetry és társai [4] ennek az anyagnak a segítségével készítettek nyúlásmérő berendezést LIG alapon. A szenzor előállítását viszonylag egyszerű, el kell készíteni egy MoS_2 oldatot, melyet a poliimid felületére fel kell vinni. Az oldószer elpárolgása után egy vékony réteg alakul ki, mely a lézerezés hatására erős kapcsolatba lép a létrejött grafénnal. Mivel a PI nem képes nagy alakváltozásra szakadás nélkül, ezért a létrejött habot átviszik egy PDMS (dimetil-polisziloxán) alapra, mely már jóval könnyebben képes az alakját megváltoztatni és a mérendő pontokkal együtt mozogni.

Úgy találták, hogy a hossz változása arányos a LIG ellenállás változásával és a kettő között egy exponenciális kapcsolat áll fenn. A vizsgálataikat egészen 37,5%-os alakváltozásig végezték, amelyből kiderült, hogy ennek a nyúlásmérő szenzornak minimális a histerézise. Azt is megmutatták, hogy elégséges csak LIG-et is használni, de a MDS-LIG (MoS_2 -el adalékolt LIG) jóval nagyobb ellenállás változással reagált azonos megnyúlásokra. Ami egészen érthetetlen volt számomra, hogy a szenzorok jellemzésére, a jól láthatóan exponenciális görbe ellenére, két egyenest illesztettek. Amit még fontos kiemelni a felhasználás szempontjából, hogy a szenzor relaxációs ideje meglehetősen hosszú, és nagyobb alakváltozásoknál akár fél másodperc is eltelhet, amíg a mért ellenállás érték konvergál. Chhetry és társai eredményei a 2-9-es ábrán láthatóak.

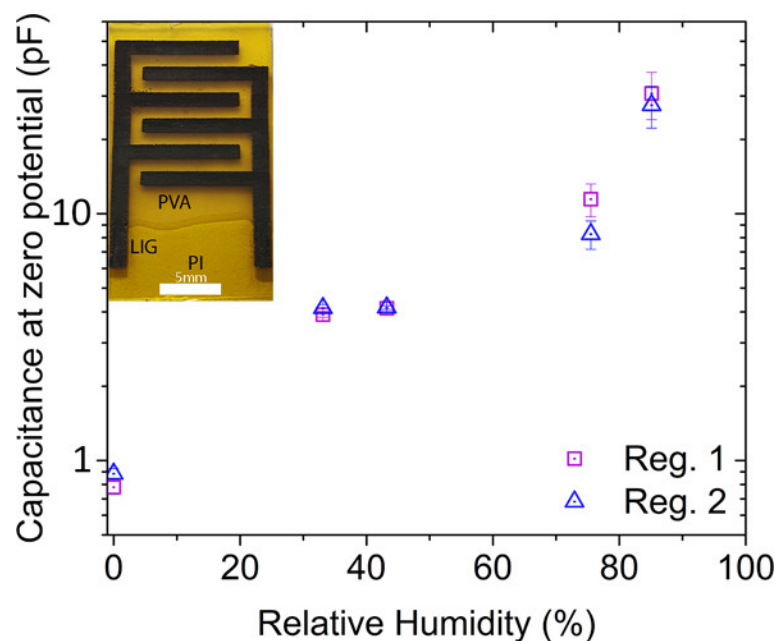


2-9. ábra. Chhetry és társai által végzett mérések eredményei [4]

A később az optimalizálási módszereik miatt bemutatott Murray és társai [16] által írt cikkből a PVA segítségével készített relatív páratartalom mérőre is vetünk egy

pillantást. Ennek elkészítése igen egyszerű, készíteni kell egy LIG kondenzátort, ami-
ben a PVA-t, mint elektrolitot használjuk. Ennek a kondenzátornak a kapacitása a PVA
higroszkóposága miatt a páratartalom függvényében változik. A kapacitás nagysága a
relatív páratartalomtól exponenciálisan függött a kísérletekben, a kapacitás logaritmizá-
lásával szinte teljesen lineáris a kapcsolat a relatív páratartalommal. A kapacitás és a
páratartalom közti összefüggések a 2-10-es ábrán láthatóak.

Méréseik arra engednek következtetni, hogy a lézer paraméterek és a PVA konden-
zátor között nincs jelentős kapcsolat. A méréseiket két, teljesen eltérő beállítás zónából
vették, ennek ellenére a kapacitások együtt mozogtak. Egy ilyen páratartalom-mérő
elkészítésének költsége nagyon alacsony, mind a poliimid film, mind pedig a PVA relatív
olcsó anyag, így egy érdekes alternatíva lehet más páratartalom szenzorok mellett. Amit
a cikk szerzői is kiemeltek, hogy ezek a szenzorok igen lassan képesek csak reagál-
ni, így korlátozott lehet a felhasználhatóságuk. Ezt a reakcióidőt véleményük szerint
melegítéssel vagy más higroszkópos anyag alkalmazásával le lehetne rövidíteni.



2-10. ábra. PVA elektrolittal készített LIG kapacitás, amely a páratartalmat képes mérni
[16]

2.3.2.2. LIG paraméter optimalizálás

Számos munka irányult a LIG előállítás optimális paraméterezésére. Ennek az az oka, hogy az egyes mutatók kimenetre gyakorolt hatása nem lineáris függvénnyel írható le, így a kézi hangolás sok esetben nem effektív. A paraméterek hangolásánál minden esetben ki kell hangsúlyozni, hogy adott kutatásnál mi volt a célfüggvény. Tehát nem

mindegy, hogy a legjobb vezetőképességre vagy a legnagyobb kapacitásra optimalizálunk. Számos kimenetre lehet optimalizálni, melyek közül kiemelnék néhányat:

- ellenállás
- G-D arány (grafénmennyiségre utal)
- kapacitás
- kémiai érzékelés - felületi aktivitás
- hővezetőképesség
- hidrofil/hidrofób tulajdonságok.

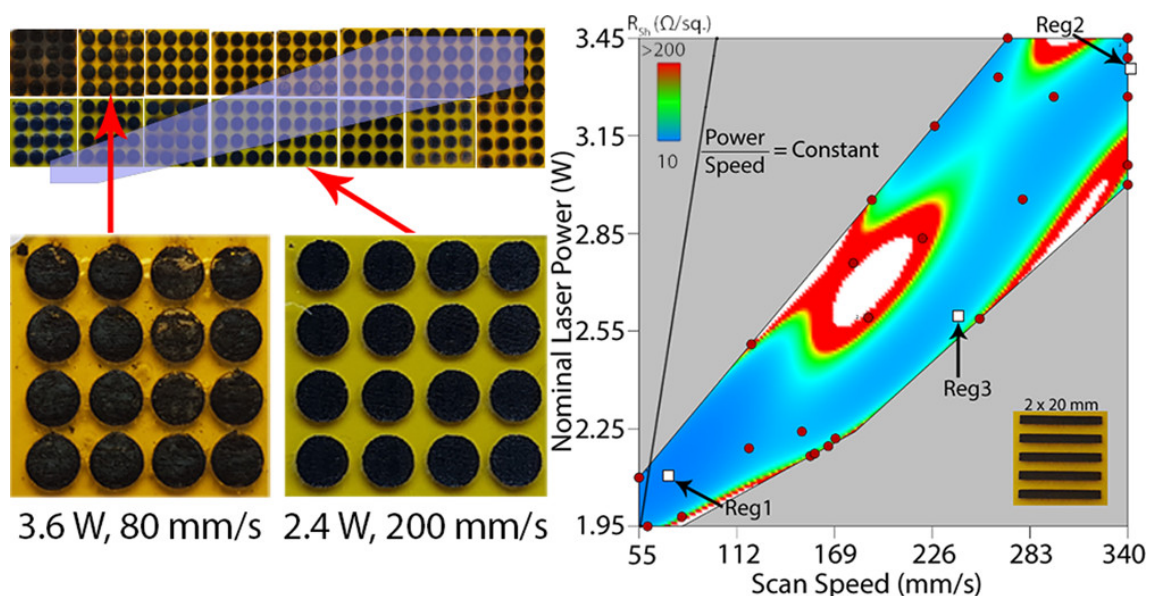
Ezek közül az első három vizsgálatára találtam az irodalomban példát. Ennek az az oka, hogy leggyorsabban in-situ mérésekkel optimalizálhatjuk a paramétereket. Ellenállást egyszerűen akár egy multiméterrel is mérhetünk, de visszavezethetjük áram-generátoros meghajtással feszültségmérésre is. A G-D vonalak intenzitás aránya Raman-spektroszkópiával mérhető, ami ugyancsak viszonylag egyszerűen beilleszthető egy ilyen rendszerbe. A kapacitásnál ennél több előkészületre van szükség, az elektronittal való átitatást kell itt alkalmazni, de már ezt is el lehet hagyni szilárd elektrolitokkal.

Az értékelők optimalizálása általában közvetve történhet meg, mivel itt a szenzor létrehozás egy több lépéses folyamat, így azt jóval nehezebb in-situ megvalósítani. A szenzoroknál az optimalizására inkább a korábban bemutatott mutatók állításával hatnak. Tehát ha kémiai szenzoruk kapacitás változás elvén mér, akkor érdemes lehet a kapacitást maximalizálni. Annak ellenére, hogy a hővezetést viszonylag egyszerűen lehet mérni, még nem láttam erre példát cikkekben.

A hidrofil és hidrofób tulajdonságok érdekes felhasználási lehetőségeket nyitnak meg, de ezek mérése igen nehezen kivitelezhető. A folyadék felületre juttatása mellett képfeldolgozást is kell végezni a felülettel bezárt szög meghatározásához, ami miatt ezt inkább kézzel szokták elvégezni.

Az optimalizálásnál ugyancsak számos lehetőség van arra, hogy milyen metodológiával vagy algoritmussal végzik a keresést. Ezek közül hármat szeretnék röviden bemutatni, melyek a későbbiekben számomra is hasznos alapot adhatnak. Murray és társai [16] a "Design of Experiments Response Surface" (röviden DoE-RS) módszert alkalmazták ellenállás optimalizálásra. Ennek a méréssornak az eredményei a 2-11-es ábrán láthatóak.

Ennél újabb és kifinomultabb módszerekkel is végeztek már méréseket. Kotthoff és társai [11] számos algoritmust teszteltek a paraméterek optimalizálásához. Ők a vizsgálatokhoz GO-t redukáltak, a GO-t a korábban leírt módosított Hummers metódussal

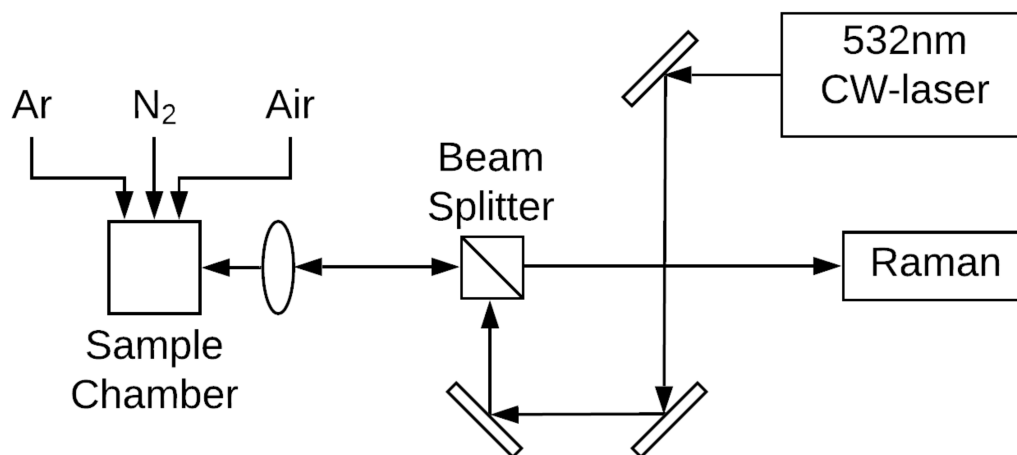


2-11. ábra. CO₂ lézer teljesítmény és szkennelési sebesség sík feletti ellenállás felület az DoE-RS kimeneteként [16]

állították elő, a redukáláshoz egy 532 nm-es hullámhosszú félvezető lézert használtak. Végeztek vizsgálatokat még GO PI-re rétegzésével, illetve tiszta PI mintákat is vizsgáltak, de ezeket sokkal kisebb számban. Összesen 256 + 25 + 25 mintát gyűjtöttek, a célfüggvényük a grafén mennyiségének minimalizálása volt, amihez Raman-spektroszkópiát használtak és a G-D vonalak intenzitás arányát mérték. A lézer paraméterek mellett vizsgálták a környezet hatását is, argon, nitrogén és levegős környezetben is mérték, számos nyomásérték mellett.

Kotthoff és társai 4 paraméter változásainak hatását vizsgálták a létrejött anyag összetételére. A lézer optikai teljesítményét, a megvilágítás hosszát (ez könnyen átszámolható egy szkennelési sebességre), a tartály nyomását és a tartályban lévő gázt. Ezeket a paramétereket igen széles határok között változtatták, a lézer teljesítménye 10 mW és 5550 mW közt változott, a megvilágítás hossza majdnem 2 nagyságrendet foglalt magába. A nyomás a szinte vákuumtól egészen 1000 psi-ig (közel 69 bar) volt szabályozható. A gáz nitrogén, argon és normál levegő lehetett, ahogy már korábban is írtam. A mérési elrendezésük a 2-12-es ábrán látható.

Ennek a hatalmas paraméter tartománynak a vizsgálata nagyon nehéz és időigényes. Emiatt már az adatgyűjtésnél is optimalizálási technikákat használtak, név szerint modell alapú béziánus optimalizálást. Ez a módszer képes megtalálni az ígéretesnek tűnő konfigurációkat már a kísérletek elvégzése közben, például nem fog sokat időzni egy kis teljesítményű és idejű megvilágításnál, ahol el sem indul a grafénképződés. Ezen modellek Gauss-folyamatokon alapulnak és véletlenerdős alappal rendelkeznek. Ebben a cikkben a mlrMBO R programnyelvhez tartozó csomagot használták a kereséshez. A modellt 20 random paraméterrel inicializálták. (20 véletlenszerű LIG mintát készítettek.)



2-12. ábra. Kotthoff és társai mérési elrendezése [11]

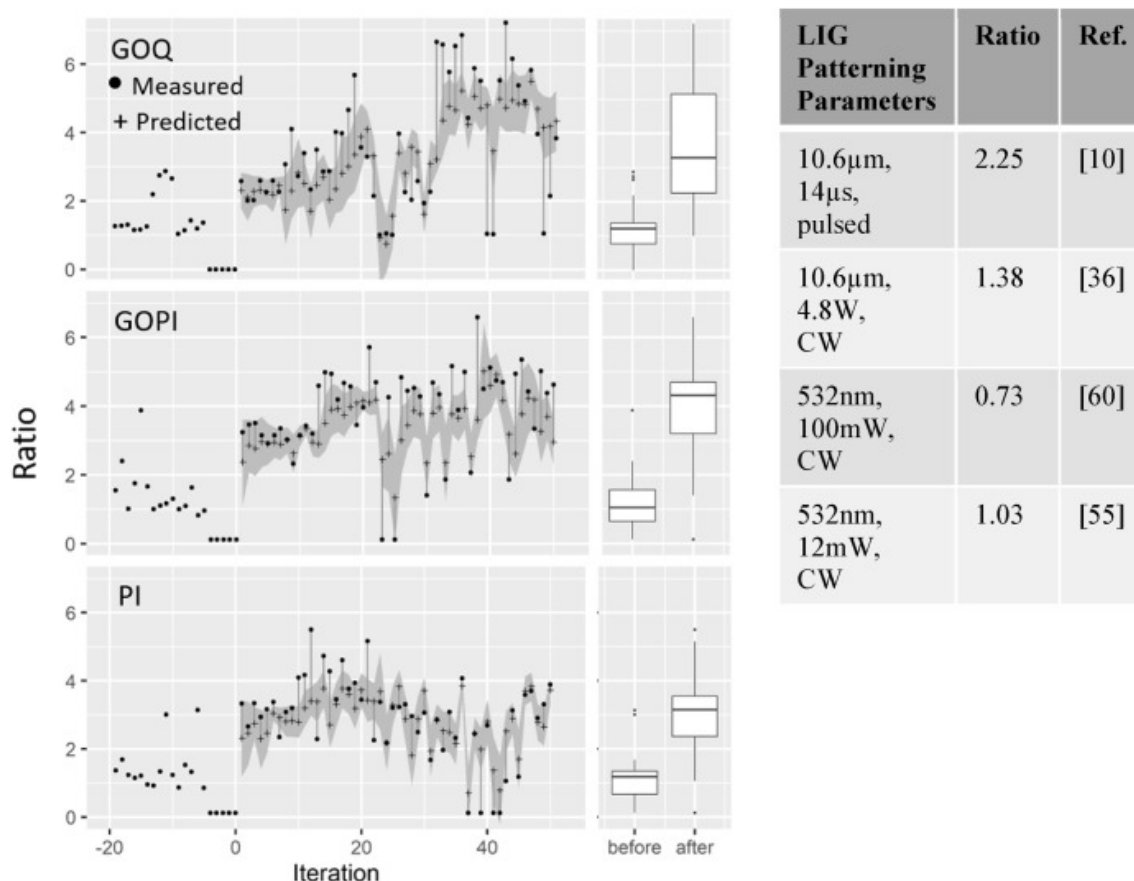
Számomra nagyon érdekes módon nem írtak arról, hogy a mérést magát automatizálták volna, tehát ez a méréssorozat igen időigényes volt a kutatók számára, mert kézzel kellett a leolvasást és a programba való adatbevitelt elvégezniük.

Az anyagtudományi eredményeket sok szerző megtartja, az adatokat nem adja ki, ezzel szemben itt az adatokat nyilvánosan elérhetővé tették. Ezzel felvetettek néhány érdekes, a mérések elvégzése után is hasznos felhasználást. Ilyen például gépi tanuló eljárások futtatása, melyekhez gyakran nehéz valós problémákból származó adatot találni. Emellett ez az adatbázis új problémákat is állít a kutatók elé, mivel a mérete jóval kisebb, mint azt a gépi tanulás területén megszokták, a másik nehézség pedig az, hogy az adatok mintavételezése nem követi a megszokott normál vagy egyenletes eloszlásokat.

A szerzők maguk is végeztek ezen az adatbázis-vizsgálatokat, hogy milyen típusú modellek működhetnek ilyen típusú adatokon jól. Az általuk használt eljárások elmaradtak a state-of-the-art megoldásoktól, így túl sok következtetést nem lehetett segítségükkel levonni. Érdekes feltevésük volt viszont, hogy az egyik modellt transfer learning-nek nevezett módszerrel új adatokon alkalmazzák. Ennek a módszernek a lényege, hogy a modellt egy nagy halmazon tanítjuk és az ott megszerzett tudással felvértezett modellt visszük át egy szűkebb területre, ahol már jóval kevesebb adaton finomhangolhatjuk. Az általuk választott modellek viszont nem voltak alkalmasak a transfer learning-hez és igen rosszul szerepeltek. (Személy szerint én valamilyen látens térrel rendelkező modellt alkalmaztam volna, ezek általában jobban teljesítenek ilyen feladatoknál.)

Meglepő volt Wahab és csoportja cikkével [25] találkozni, ők is modell alapú bázis optimalizálást használtak. A céljuk a paraméter optimalizálással a magas grafén tartalom volt, amit ők is Raman-spektroszkópiával mértek. Mint kiderült ez a munka

megelőzte a korábban leírt cikk eredményeit, a két cikk szerzői között jelentős volt az átfedés. A két cikk viszont jelentősen eltér a mérések elvégzése folyamatának leírásában. Ez a cikk jóval részletesebben mutatja be az adatok gyűjtési folyamatát, illetve a gyűjtéshez használt módszert részletesen ismerteti. Ami még a két cikkben eltérés volt, hogy itt CO₂ lézerrel is végeztek vizsgálatokat. Wahab és társainak eredményei a 2-13-as ábrán láthatóak, jól látszik, hogy a kísérletsorozat előrehaladtával egyre magasabb grafén arányt kaptak.



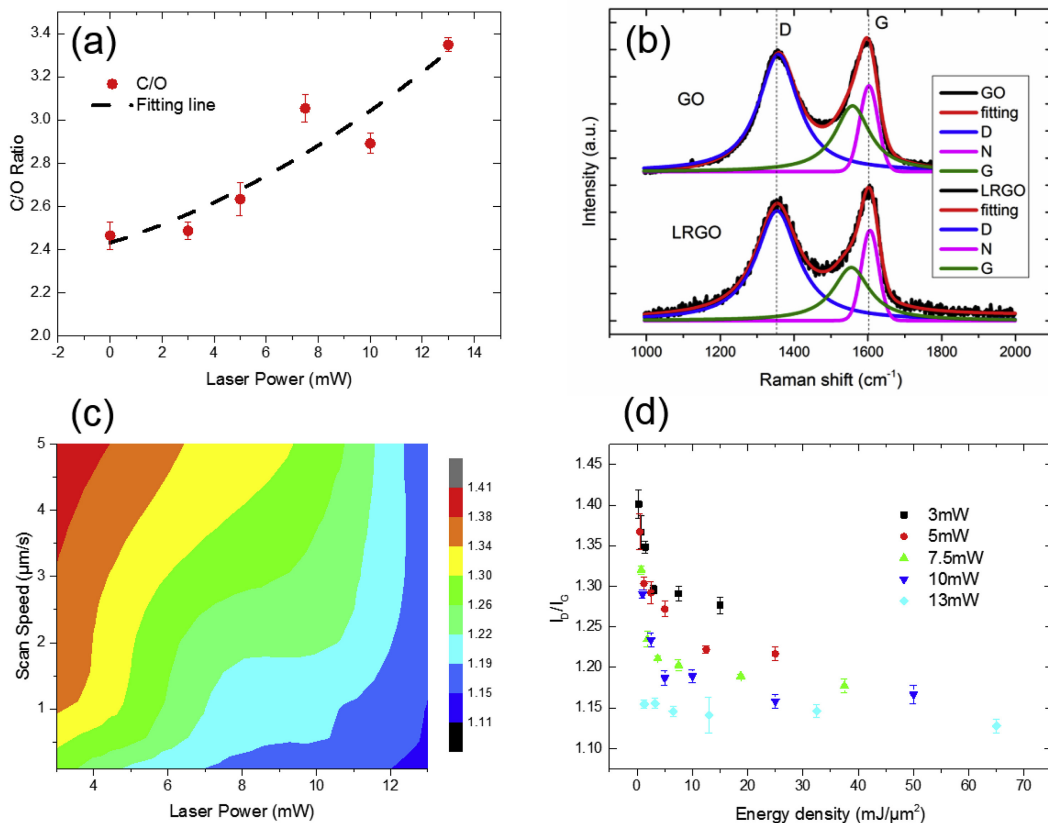
2-13. ábra. Wahab és társainak az MBO-val kapott eredményei, illetve az egyes lézertípusokkal kapott legmagasabb D-G intenzitás arányok [25]

Sikerült megtalálni még egy a korábbi két cikkhez köthető munkát. [12] Ebben mind a kettő korábbi első szerző szerepelt. Nem szerepelt benne új eredmény vagy módszer, viszont érdekes módon más paraméter határokat írtak le, annak ellenére, hogy szinte biztos, hogy ugyanarról a mérésorozatról szól ez a cikk is. Érdekes módon úgy tűnik, hogy a világon csak kevesen foglalkoznak automatizált paraméter kereséssel, annak ellenére, hogy LIG-nek milyen nagy lehetséges felvevőpiaca van.

Wan és társai [26] ugyancsak foglalkoztak paraméter kereséssel, viszont ők ezt jóval szűkebb tartományon belül végezték ezt. Ők femtoszekundumos lézereket alkalmaztak módosított Hummers módszerrel létrehozott grafén-oxidon. A lézerimpulzusuk mindössze 70 fs-es volt, 50 MHz-es frekvenciával. A 780 nm-es lézerüket mindössze 2 mikron

átmérőjű pontra fókuszálták. A mindössze 3 és 13 mW között állított optikai teljesítmény alacsonynak tűnhet, viszont nem szabad elfelejteni, hogy nagyon kis pontban érte ez az anyagot, illetve, hogy ez, ha nem átlagot nézünk, akkor az impulzusok energiája és teljesítménye már jelentősebbnek mondható.

A létrejött grafént Raman-spektroszkópiával vizsgálták. Érdekes módon sokkal folytonosabb felületet kaptak, mint azt más kutatások mutatták. Ennek lehetséges oka az általuk használt lézerben keresendő. A GO redukálás működéséről is egy érdekes hipotézist állítottak fel, számunkra viszont ez a folyamat kevésbé érdekes. Az sp^3 és sp^2 átalakulás viszont annál inkább, mivel ez kell a grafén kialakulásához. Azt mutatták az eredmények, hogy a besugárzott energia növelésével lehetséges növelni a sp^2 arányát, viszont az ő összeállításuk nem volt képes minden sp^3 -at átalakítani a kis átlagteljesítmény miatt. Ahogy már korábban Lin és társai mérésénél láttuk, a teljesítmény növelése növeli a grafén arányát, viszont egy teljesítmény felett oxidációhoz vezethet a túl magas besugárzás. A különleges femtoszekundumos lézerek viszont akár képesek lehetnek ezt a problémát eliminálni, mert jóval kevesebb ideig van magas hőmérsékleten az anyag, ami csökkenti az oxidáció kockázatát. Wan és társainak eredményeit a 2-14-es ábra mutatja.



2-14. ábra. Wan és társainak az eredményei a lézer teljesítmény, besugárzási energia és a Raman-eltolódás függvényében[26]

3. fejezet

Felhasznált eszközök

Ebben a részben a minták előállításához használt gépeket és az azok beméréséhez használt eszközöket fogom bemutatni. A bemutatást a mérőeszközökkel kezdem, majd a LIG generáláshoz használt eszközöket mutatom be.

3.1. Mérőeszközök

A Polimertechnika Tanszék jóvoltából használhattam a laborjukban lévő mérőberendezéseket, amelyek hatalmas segítséget nyújtottak ahhoz, hogy megállapítsam pontosan milyen anyaggal dolgozom és mit sikerült előállítani.

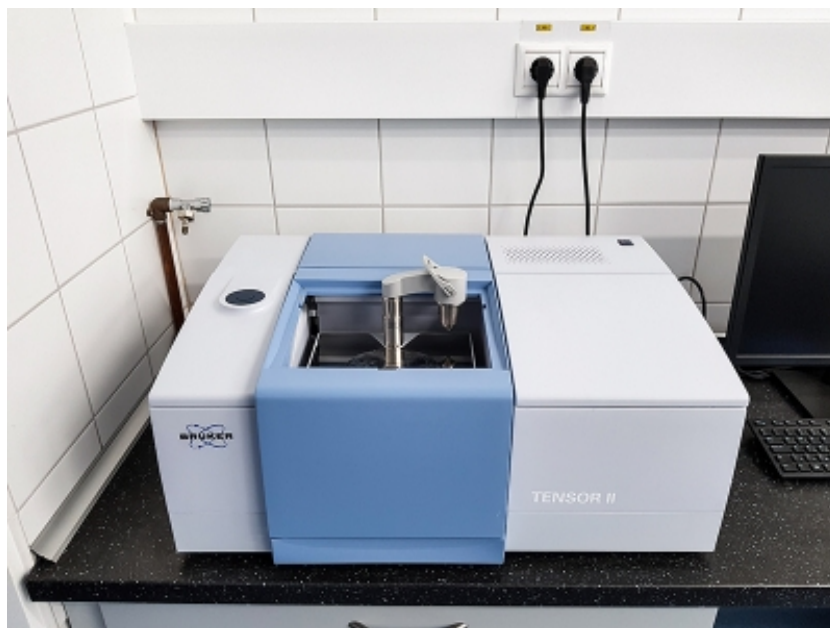
3.1.1. *Bruker Tensor II FTIR*

Ahhoz, hogy biztos legyen az, hogy a kiindulási anyagom poliimid és a létrejött anyag LIG, szükség volt spektroszkópiai mérések végzésére. Erre számos lehetőség van, melyek közül a laborban a Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia volt legegyszerűbben kivitelezhető.

A méréseket egy Brüker Tensor II. eszközön végeztem, amely 400 és 4000 cm^{-1} közötti tartományt képes vizsgálni. Ez azt jelenti, hogy 2,5 μm -es és 25 μm -es hullámhosszak között érzékel a műszer. A gép két üzemmódban működtethető, az egyik a reflexió, a másik pedig a transzmissziós. A méréseim az előbbi módban történtek.

3.1.2. *JEOL JSM 6380LA - pásztázó elektronmikroszkóp*

Az elkészült hab szerkezetének vizsgálatához ez a gép elengedhetetlen volt. A hozzátartozó aranyozó berendezéssel a grafénhabot bearanyozva nagy felbontású képek



3-1. ábra. JEOL JSM 6380LA - pásztázó elektronmikroszkóp¹

készítésére volt alkalmas. Az adatlapja szerint ez a gép tökéletes körülmények között akár 3 nm-es felbontásra is képes. Ez azt jelenti, hogy magát a grafén rácsot nem láthatjuk, de az abból kialakuló nagyobb formációkat igen. A gép további nagy előnye, hogy található benne egy forgatható tálca, így egyszerre több mintát is be lehet rakni mérésre, anélkül, hogy újra várapozni kellene a megfelelő vákuum kialakulására.



3-2. ábra. JEOL JSM 6380LA - pásztázó elektronmikroszkóp²

²A képek forrása: <http://www.pt.bme.hu/>

3.1.3. Maxwell MX-25328 - digitális multiméter

A Maxwell MX-25328 kézi multiméter 4 digitos kijelzéssel rendelkezik, automata a méréshatár váltás, ami elengedhetetlen tulajdonság a teljesen automatizált vizsgálataim elvégzéséhez. A másik elengedhetetlen tulajdonsága, hogy képes a számítógéppel soros porton keresztül kommunikálni. Ez a kommunikáció egy optikailag leválasztott porton keresztül történik, de azért, hogy minden kétséget kizárjak, hogy a gépbe nem juthat vissza nagyfeszültség, az eszközt teljesen szétbontottam, és ellenőriztem, hogy tényleg nincs metalikus kapcsolat az adatkapcsolatért felelős és a mérést végző rész között.

Összesen csak 4 módját használtam ennek az eszköznek: áramot, feszültséget, ellenállást és kapacitást mértem vele. Ezek közül automata módban csak az ellenállásmérést használtam fel. A műszer ellenállást 0,1 Ohm és 60 MOhm között tud mérni, kapacitást pedig 10 pF és 100 μ F között.



3-3. ábra. Maxwell MX-25328 multiméter mérés közben

3.1.4. Flir Boson 640 - hőkamera

A Flir Boson egy hosszú hullámhosszú infravörös hőkamera, kiemelkedően magas felbontással és képfrissítéssel. Maximális felbontása 640x512, ami többszöröse az olcsóbb hőkamerák felbontásának. A 60 Hz-es képfrissítés is érdekes, mivel viszonylag gyors lefolyású történések vizsgálatát is lehetővé teszi. A kamera nem kalibrált és a kalibrációt nem lehet egyszerűen elvégezni, viszont a képen belüli eltérések igen alacsonyak, így egy, a képre helyezett referenciával akár pontos hőmérséklet méréseket is végezhetünk.

A szenzoron lévő pixelek 12 μm -esek, tehát meglehetősen nagyok, így a kép zaj alacsony értéken tartható. A szenzor hűtésére nincs szükség, viszont mindenképpen érdemes jól szellőző felfogatást alkalmazni, mivel a 800 mW-os fogyasztása miatt gyorsan fel tud melegedni a ház, akár égési sérüléseket okozó hőmérsékletekre. Az általam használt kamerán nagylátószögű (95°) germánium lencse volt (4,9 mm fókusztávval), a makrófelvételekhez ezért egy távoli infrában áteresztő lencsét (fókusz: 50,8 mm) kellett alkalmazni, amit a K40-es CO_2 lézerekből szereltem ki. (Ez a lencse cink-szelénből készült, amely a kamera által mért tartományban jól átereszti a sugárzást.)



3-4. ábra. Flir Boson 640 4,9mm-es optikával és egy ráépített 5MP-es látható tartományban működő MIPI kamerával

3.2. Grafén generálásához használt eszközök

A LIG előállításához két lézert használtam, mindkettő hobbi célú felhasználásra tervezett egység, így a különböző, számunka fontos paraméterek csak becsléssel adhatóak meg. Nagy előnyük viszont, hogy rengeteg embernek vannak ilyen eszközei, ami lehetővé teszi a kísérletek otthoni körülmények közötti megismételhetőségét.

3.2.1. K40 - CO₂ lézer

A K40-es elnevezést a Kínából származó 40 wattos optikai teljesítményű széndioxid lézerek gyűjtőneveként szokták használni. Az amatőrök főleg akril és fa lemezek vágására használják ezeket a gépeket, a munkaterületük szinte minden esetben 20 cm hosszú és 30 cm széles, tehát nagyjából egy A4-es lap méretének (210 x 297 mm) felel meg. Ezek a gépek árukhoz képest nagy kimenő teljesítménnyel rendelkeznek, szállítással együtt is 10 USD/W-os értéket tudnak. Az én K40-es lézerem a gyári kalibráció alapján 38,5 W-os optikai teljesítményű. (A 3-5-ös ábrán a lézercső látható.)

A korábban leírt CO₂ lézer működési elve alapján sejthető, hogy ezeknek a lézereknek komoly hűtésre van szüksége. Ezt ezeknél a modelleknél vízhűtéssel oldják meg. A vizet egy, a lézercsövet körülvevő nagyobb átmérőjű csőben keringtetik, ami így képes visszahűteni a belső csőben lévő gázokat. Ez a hűtés elengedhetetlen, enélkül a lézer nem képes működni. Ha nem megfelelő a hűtés, akkor a cső élettartama is jelentősen lerövidül, így érdemes folyamatosan mérni a keringetett víz hőmérsékletét. A K40-esek esetén, mivel itt még a disszipált hő nem olyan nagy, elég egy megfelelően nagy külső víztartályt használni, ami elég hőkapacitással rendelkezik ahhoz, hogy a rövidebb vágások esetén hűteni tudja az eszközt.



3-5. ábra. A K40-es lézerem felnyitott hátlapjal, jól látható a CO₂ lézercső

Hosszabb vágási vagy jelölési feladatoknál, illetve nagyobb lézer teljesítmények esetén viszont már szükséges a keringetett folyadékot aktívan hűteni. Egy ilyen berendezés a víz keringetése mellett hűti is azt, így biztosítva, hogy a lézeres közeg (jelen

esetben a CO_2-N_2-He gázkeverék) a megfelelő működési tartományban maradjon. Ilyen eszközöm nincsen, a vágásaimhoz elégséges volt a hűtetlen víz keringtetése.

Sajnos ezeknek a lézereknek az alacsony ára a minőségükre is kihat. Az első bekapcsolás előtt szerencsés módon sikerült észrevenni, hogy egy-egy lemez elem földelése nem volt megfelelően bekötve, ami egy 20 kV-os eszköznél nagy veszélyt hordozhat magával. A másik biztonsági probléma abból adódik, hogy a lézer ajtaján lévő mikrokapcsoló nem megfelelően teszi a dolgát. Ennek a kapcsolónak az lenne a feladata, hogy ha a vágás alatt kinyílik az ajtó, akkor a lézert leállítsa. Sajnos itt a tervezésnél nem vették figyelembe, hogy egy lemezalkatrész nem minden esetben kontaktál egy ilyen kapcsolóval, így nem is indítható el a lézer. Ennek megkerülésére sokan kikötik ezt a biztonsági funkciót. Én semmiképp sem szerettem volna ezt elhagyni, így szükség volt a kapcsoló újrapozicionálására.

A másik, minőséggel kapcsolatos probléma, hogy az én eszközömon a kontroll panel nem volt képes a lézer teljesítményét megfelelően állítani, a cserepanel, amit a hiba orvoslására vásároltam pedig csak az utolsó pillanatokban érzett meg. Ezek miatt maximális mozgási sebességgel is túl nagy teljesítményt adott le a lézer a poliimid szalagnak, így elégetve azt. Reményeim szerint ezzel a lézerrel a későbbiekben más anyagokon is tudok majd kísérleteket végezni, mint például a poli-karbonát, aminek a láncában ugyancsak vannak aromás részek, így alkalmas lehet grafén generálására.

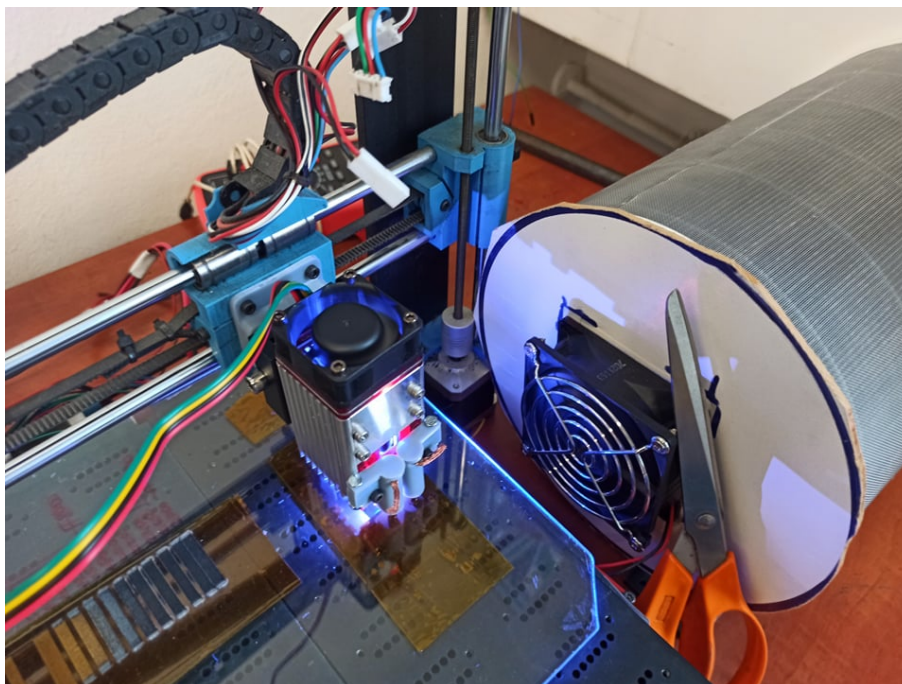
3.2.2. *NEJE 30/7.5W 450 nm-es diódalézer*

A K40-es lézer okozta nehézségek miatt vásárolnom kellett egy kisebb teljesítményű, jól szabályozható lézermódult. A NEJE gyártó 30 W elektromos teljesítményű lézerére esett a választásom. Ez a lézer az adatlapja szerint 7,5 W-os optikai teljesítményt képes leadni, ami 3-8 mm-es vágást tehet lehetővé fa esetén. Ez a jóval gyengébb lézer viszont csak egy modul, így a lézerbiztonságra itt jóval nagyobb figyelmet kellett fordítanom. A modul 450 nm-es kék fényt bocsájt ki, amihez a gyártó 80 mikron átmérőjű fókuszpontot ígér. A fókusz 30 és 50 mm között állítható a dióda elé helyezett fókuszáló lencse segítségével. Magáról a lézerdiódáról sokat nem árul el a gyártó, de jó eséllyel InGaN-ból készülnek és a működésük a kvantumforrásokon alapul. Hasonló diódákat találtam az Osram kínálatában, melyek alapján azt sejtem, hogy maguk a diódák tőlük származhatnak, a NEJE cég csak dobozolja és elektronikát gyárt hozzá. (A beépített modul a 3-6-os ábrán látható a végleges mérési elrendezésben.)

A kísérlet szempontjából talán kevésbé érdekes, de jelentős ezen diódalézerek hőmérséklet függése. Ez azt jelenti, hogy egy vágás után a 25 °C-ról 60 °C-ra melegedett

²Egy átlagos 450 nm-es lézer adatlapja: https://www.osram.com/ecat/Metal%20Can%C2%AE%20T038%20PL%20450B/com/en/class_pim_web_catalog_103489/prd_pim_device_2220052/

lézer hullámhossza 2nm-rel fennebb kúszik, ami például egy interferometriai összeállításnál jelentős hibákat hozna be. Mivel itt csak a lézer hőhatását használjuk ki, így az ebből származó hibákat elhanyagoltam.



3-6. ábra. NEJE 30/7.5W 450 nm-es diódalézer a végleges összeállításba beépített állapotban

4. fejezet

Mérési elrendezés

A méréseimet először egy N_2 lézer építésével kezdtem, ezzel szerettem volna UV tartományban LIG-et generálni. Ennek a lézernek az építéséhez csak egy nagyfeszültségű tápegységre volt szükségem, az összes többi elem bárki otthonában megtalálható. Egy internetes tervet követve, egy feltehetőleg sokkolókhöz gyártott, Kínából rendelt táppal sikerült is fényt kicsikarni az összeállításból, de ennek a teljesítménye meg sem közelítette még egy lézer mutatópálca teljesítményét sem. Impulzus üzemben természetesen a kimenet hatalmas értéket vett fel, de csak nagyjából 1 Hz-es ismétlési sebességet tudtam elérni. Ezzel gyorsan kiderült, hogy ez az irány nem lesz célravezető.

A használt piacokon lévő UV lézerek ára is többszöröse egy látható tartománybeli vagy infra lézer árának, így inkább ebbe az irányba kerestem tovább a megfelelő forrást. Az árához viszonyítva hatalmas teljesítménye miatt végül egy K40-es CO_2 lézer megvásárlása mellett döntöttem, melynek kalibrációs lapja szerint 38,5 W kimenő teljesítménye van 10,6 μm -es hullámhosszon. Ezzel a megoldással is akadtak problémák. Az egyik az x-y kialakítás volt, amely megnehezítette az automatikus mérést, mivel így további komponensek beépítésére lett volna szükség. A másik probléma, hogy a megvásárolt lézer vezérlőpanelje hibás volt, így csak 80%-on tudott működni a lézer, sem lefelé, sem pedig felfelé nem lehetett állítani ezt az értéket. Az új vezérlőpanel pedig csak hónapokkal később érkezett meg, így szükségem volt egy köztes megoldásra.

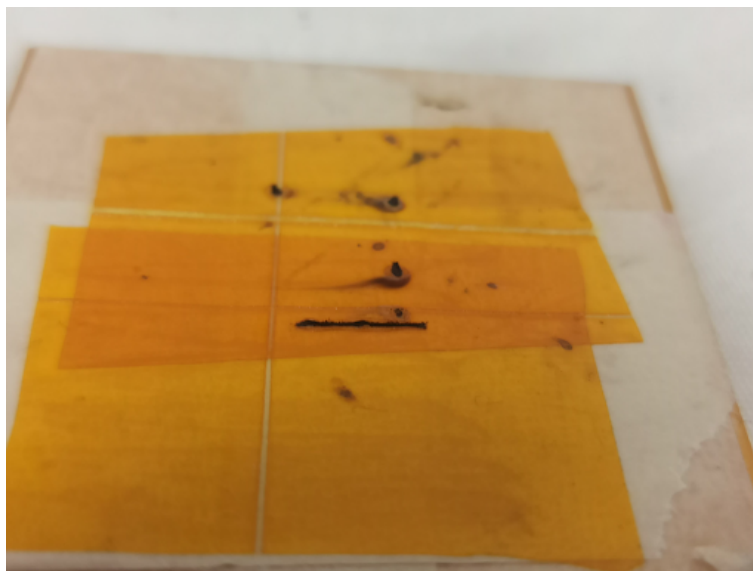
Köztes megoldásnak a könnyen kezelhető diódalézereket választottam, ezek közül is a NEJE gyártó 30 W-os bemenő és 7,5 W-os optikai teljesítménnyel bíró 450 nm-es modelljét. Ennek a lézernek a teljesítménye többszöröse, mint az irodalomban LIG generáláshoz használt teljesítmények, így a túl kis teljesítménytől nem kellett félnem. Munkavédelmi szempontból nagyon fontos viszont, hogy ez a lézer nincs dobozolva, mint egy K40-es. Bármire rászerezhető, emiatt pedig nagyon fontos a szemünk védelme. A gyártó néhány ezer forintért ajánl védőszemüveget ezekhez a modulokhoz, viszont ezeknek a hatékonysága megkérdőjelezhető. Pontosan ezért kellett szinte a teljes dióda-

lézer árával megegyező áron védőszemüveget vennem egy megbízható, tanúsítványt is adó helyről. Ez a szemüveg OD-6-os besorolású, azaz a 450 nm-es lézerem fényére vett áteresztése nagyon alacsony, az átjutó teljesítményt egymilliomod részére csökkenti.

A LIG előállításához különleges körülményekre van szükség. Első próbálkozásaim alkalmával a diódalézer mozgatását kézzel végeztem a poliimid szalag felett. Itt gyorsan kiderült, hogy a LIG előállításához szükséges paraméterek igen szűk tartományt tesznek ki egy 7,5 W-os optikai teljesítményű lézer esetén. Maximális kimenő teljesítménynél a lézer és a szalag közötti sebesség igen magas kellett, hogy legyen, mert ha lassan mozgott a nyaláb a szalagon, akkor az könnyen megolvadt, vagy teljesen el is égett.

A másik fontos észrevétel, amit ezzel a kezdetleges módszerrel tehettem, hogy nagyon kis tartományban lehet mozogni a felületre merőleges irányban, aminek az oka, hogy a lézernyaláb nyaka igen nagyszögű, így kis elmozdulások mellett is nagy mértékben változik az egységnyi felületre érkező energia. Ennek a következménye az, hogy a mérési elrendezés mechanikai felépítésénél nagy figyelmet kell arra fordítani, hogy a lézer és az asztal távolsága állandó értéken maradjon.

A lézer kézzel mozgatásának eredményeként is sikerült létrehozni LIG-t (4-1-es ábra), viszont ez mechanikailag jóval érzékenyebbnek bizonyult, mint a későbbi, kifinomultabb módszerekkel létrehozott minták.



4-1. ábra. Először előállított LIG, a mozgatás kézzel egy vonalzó mellett történt

4.1. Mozgató mechanika

A mérés összeállításánál nagy hangsúlyt fektettem arra, hogy később az elkészült LIG visszamérése minél egyszerűbb legyen. A másik fontos szempont az volt, hogy

könnyen elérhető elemeket használjak fel az összeállításban. Ezen megfontolások mentén a választásom 3D nyomtatók átalakítására esett. Első összeállításban egy Creality CR-10-t alakítottam át, azután egy Anycubic Kossel-t, a végső összeállítás pedig egy BQ i3 mark I.-ből készült el.

A mérés szempontjából a legegyszerűbb megoldás a kínai K40-es lézervágó használata lett volna, viszont itt csak 2 tengely mentén van lehetőség a mozgásra. Így a visszaméréshez szükséges érintkezők mozgásához további mechanikai elemek beépítésére lett volna szükség. A másik probléma az volt ezzel a megoldással, hogy a gép teljesítménye jelentősen meghaladja a LIG generálásához szükséges tartományt, a teljesítmény szabályozása pedig manuális, így a későbbi automata finomhangolás csak a gép teljes átépítésével lett volna kivitelezhető. (A nagy feszültségek miatt ezt az opciót szerettem volna elkerülni.)

4.1.1. 3D nyomtatók és azok átalakítása

A NEJE 7,5 W-os diódalézer viszonylag egyszerűen rögzíthető 3D nyomtatókra. Két-három 3D nyomtatott elem szükséges mindössze a rögzítéshez. Ezekkel az extrúder fej helyére vagy mellé tudjuk biztosítani a diódát és az azt hűtő alumínium blokkot. A direkt hajtású extruderek tömege közel azonos a lézermódul tömegével, így a megnövekedett tehetetlenség nem befolyásolja jelentősen a viszonylag kis teljesítményű mozgató mechanika pontosságát és stabilitását. A Creality CR-10 és az Anycubic Kossel bowdenes 3D nyomtatók, így az azon található fejek tömege jóval kisebb. Ez nem jelentett problémát a CR-10 esetén, a Kossel-nél viszont már jelentős remegések jelentek meg. Ennek az oka a delta felépítésben keresendő, mivel így lineáris mozgást biztosító kocsikon jelentősen megnőtt a terhelés, amit már azok nem tudtak elviselni és deformálódtak. A gyorsulások megfelelő hangolásával ezt a típust is működésre lehet bírni, de a pontossága akkor is elmarad a tradicionális felépítést követő gépekhez képest.

A delta felépítés további hátránya, hogy az asztal szintezése jóval nehezebb, mint más felépítések esetén. Ez nem jelent problémát, ha automatikus asztal szintezést használunk, de ezt jóval nehezebb egy lézer esetén elvégezni. A távolság bizonytalansága az asztal szélei felé haladva jelentősen megnő, aminek az oka ugyancsak a felépítésben rejlik. Ez a fókuszálás szempontjából előnytelen, mivel a nyaláb átmérője jelentősen változik a fókuszponttól akár csak 1-2 milliméterre, ami a LIG generálást megnehezíti.

A CR-10-es nyomtató kiváló alapnak tűnt a mérések elvégzéséhez, viszont néhány mechanikai megkötés és az elektronikai nehézségek megnehezítik a használatát. Ilyen mechanikai nehézség, hogy a végállaskapcsolók a z-tengely esetén túl magasan vannak, ami megakadályozza, hogy az x tengely kellően megközelítse az asztalt. Ez a probléma a végállaskapcsoló áthelyezésével vagy a lézer x-tengelyre való merőleges eltolásával

megoldható. A nagyobb probléma abból adódik, hogy a lézer vezérlése a 3D nyomtató átépítés esetén szinte minden esetben a ventilátor pulzusszélesség modulált jeléből származik. Ez a jel a CR-10 nagy mérete vagy éppen a nem megfelelő vezérlőelektronika miatt nagyon zajosnak bizonyult, így 100-120 mm megtétele után 1-1 hibát generált, ami a lézer teljesítményének hirtelen csökkenésével vagy épp megugrásával járt.

Ez a hirtelen teljesítményváltozás nem engedhető meg, ha szeretnénk konzisztens eredményeket kapni. Ezek miatt döntöttem végül egy BQ i3 mark I. átépítése mellett. Az átépítésre több okból is szükség volt. Az első és legfontosabb, hogy az első bekapcsoláskor az összes léptetőmotor-vezérlő megadta magát egy rövidzár miatt. A másik ok pedig az, hogy így lehetséges a lézer vezérlése a kiszámíthatatlan ventilátor fordulatszám állításon alapuló módszer nélkül. A vezérlésre egy Arduino Uno-ra épített CNC vezérlőt használtam. Ez a vezérlő képes 4 léptetőmotor meghajtására, amiből én csak hármat használtam. Az első kimenetet az y-tengely hajtására használtam, a második felelt az x-tengely menti elmozdulásokért, a harmadik vezérlő pedig a két z-tengely menti motort hajtotta. Itt a két z tengely menti motort párhuzamosan kötöttem be, mivel minden esetben együtt kell mozogjon a két menetesszárat mozgató motor. Mivel ezek a motorok igen ritkán vannak csak használva, így egyetlen A4988 léptetőmotor-vezérlő is tudta biztosítani a szükséges áramot.

A CNC vezérlőre a GRBL 1.1-es verziójú firmware-t töltöttem fel, ami könnyű kalibrációt és irányítást tesz lehetővé. A GRBL egy nyílt forráskódú projekt, aminek a célja, hogy a hobbistáknak lehetőséget adjon arra, hogy az elterjedt Atmega 328p mikrokontrollerrel CNC-t építhessenek. A firmware által ismert g-kódok száma igen korlátozott, de a lényeges funkciók mind megtalálhatóak benne. Több más nyílt forráskódú projekt is épít a GRBL-re, mint például a GRBL Laser projekt. Ebben a kiegészített firmware-ben hasznos új funkciókat hoztak be a lézervágáshoz. Számomra a normál GLBL is elég lehetőséget adott a vezérlésre, így maradtam annak a használatánál.

A mozgathoz szükséges parancsokat USB kapcsolaton keresztül lehet a vezérlőmodul és a számítógép között biztosítani. A kommunikáció az első kalibrációs parancsokon kívül a szabványos g-kódokkal történik. A motor elfordulásához tartozó tengelyelmozdulások kalibrációjára több lehetőségünk is van. Az első és legkönnyebb, ha a vezérlőprogramunkban (UGS - Universal G-code Sender¹) adjuk meg a skálázáshoz tartozó faktort. Az arányossági tényezőt úgy mérhetjük meg, hogy azt mondjuk, hogy tegyen meg a gép egy adott távolságot, például 50mm-t adott tengely mentén. Ezt követően megmérjük, hogy a gép a valóságban mennyit tett meg. Ezek alapján korrigálhatjuk a milliméterenkénti lépésszámot. A számítógépen való skálázás előnye, hogy egyszerű, viszont nagyban korlátozza is a későbbi munkát, mivel így minden parancsot a vezérlőprogramon (UGS) keresztül kell megadnunk. Ezzel szemben sokkal

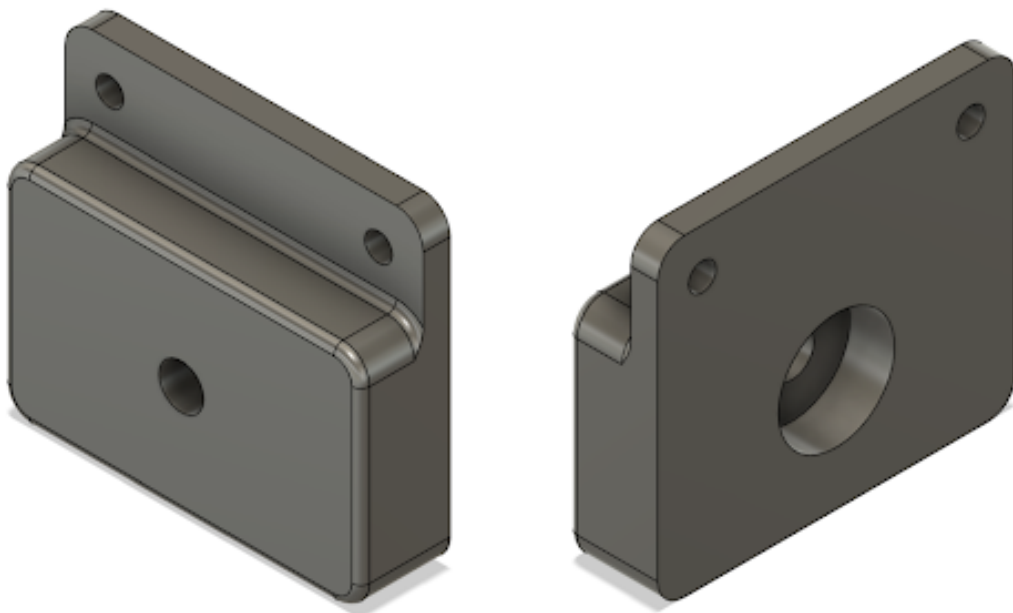
¹Az UGS elérhető az alábbi linken: https://winder.github.io/ugs_website/.

átfogóbb megoldás, hogy a skálázást a CNC vezérlőben tesszük meg. Az ehhez szükséges mérés teljesen megegyezik a korábbi kalibrációs méréssel, annyi eltéréssel, hogy itt nem PC szoftverben adjuk meg az értéket, hanem egy megfelelő paranccsal a vezérlő EEPROM-jába mentjük, például:

- \$100 = 200 (x-tengely, lépés/mm)
- \$101 = 200 (y-tengely, lépés/mm)
- \$102 = 500 (z-tengely, lépés/mm)

Ezt követően bármilyen parancs, amit a gépnek küldünk már a megfelelő gépmozgásokhoz fog vezetni. Ezzel tehát sikerült elérni, hogy akár saját g-kóddal más programokból is hajthatjuk a lézerünket.

A vezérlő cseréje után kezdtem meg a nyomtató mechanikai átalakítását. Első lépésben a direkt hajtású extrudert szereltem le, ennek a helyére szereltem fel a lézert. A lézer rögzítéséhez egy összekötő elemet kellett terveznem. Ennek a feladata, hogy a meglévő extruder rögzítőpontokat átalakítja a lézer rögzítéséhez szükséges pontokká. Ennek az elemnek a terveit Autodesk Fusion 360-ban készítettem el. A 4-2-es ábrán látható ez az összekötő elem.



4-2. ábra. Lézermodul tartóelem CAD modellje

Az előkészületeket ezt követően a nyomtató asztal átalakításával folytattam. Mivel szerettem volna a lehető legkevesebb változtatást eszközölni a gépen, így a fűtött asztalt meghagytam és arra szereltem fel egy 4 mm vastag eloxált alumínium lemezekből összeállított, két rétegű hőelvezetőt és védőt. Ennek a tetejére került még egy hőálló

üveglap, amire magát a poliimid szalagot ragasztottam. A nyomtató asztal tömege így jelentősen megnövekedett, ezért a működtetésénél külön figyelmet fordítottam arra, hogy minél kevesebbet mozgassam y irányba a gépet. A mozgatsátnál emellett a maximális sebességet és a gyorsulást is levettem, mivel ezen változtatások nélkül a rendszer túlságosan remegett, emiatt pedig nem tudta tartani a kellő pontosságot.

A LIG készítés során mérges gázok és apró grafén részecskék is keletkezhetnek, így a méréseimet egy jól szellőztetett helyiségben végeztem. Emellett építettem egy 120 mm-es ventilátoron alapuló HEPA szűrős elszívót is, ami a füst jelentős részét elvezette. A HEPA szűrő mellett a szűrőbetét aktív szenet is tartalmazott, ami reményeim szerint a szerves maradványanyagok megkötésében segít.

4.1.2. Ellenállásmérő egység

Szerettem volna az elkészült anyagokat egyből visszamérni automatizáltan. Ehhez szükségem volt elektromos érzékelő felszerelésére a lézermódul mellé. Ennek az elemnek a tervezése több iterációs lépésen keresztül valósult meg, amelyeket röviden bemutatnék.

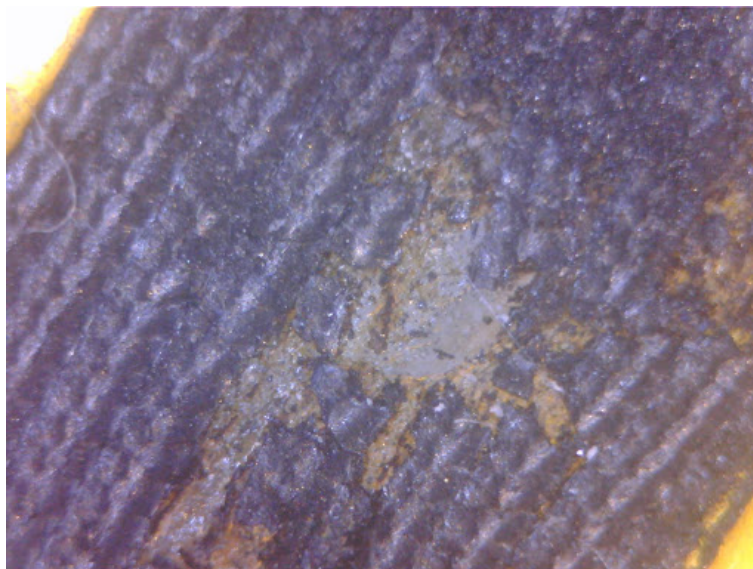
Első megközelítésben az érzékelőket egyszerűen rézhuzalból hajlítottam. Erről gyorsan kiderült, hogy a huzal a leérintéskor fellépő erőhatások miatt maradandó alakváltozást szenved. Emiatt nem lehetséges ezen az egyszerű módon elkészíteni az elektródákat, mivel nem biztosítható az ismétlési pontosság.

A második iterációban a rugót használtam az elektróda leszorításához. Itt gyorsan kiderült, hogy a választott rugó kihajlás miatt alig terhelhető, így a vezeték leszorítására tervezett nyomtatott elem könnyen kifordult. A másik probléma abból adódott, hogy elektródának továbbra is egy vezetéket használtam, amit a nyomtatott elemen fűztem keresztül. A vezeték a síkra érintésnél nagyon érzékenynek bizonyult a szögére, így sok esetben nem megfelelően vagy egyáltalán nem érintkezett a grafénhabbal.

A harmadik generációban ezt úgy próbáltam kiküszöbölni, hogy az alsó mozgó részt megvezettem. A megvezetéshez egy 40 mm-es M3-as csavart használtam. A nyomtatás tűrései és a csavaron lévő menet az elektródák mozgását darabossá tették, ami igen eltérő lenyomás erőkhöz vezetett. Egyes esetekben ez az erő akkora volt, hogy a grafént az üveglapról teljesen leszedte, így elrontva a mintát, ahogyan ez a 4-3-as ábrán is látszik.

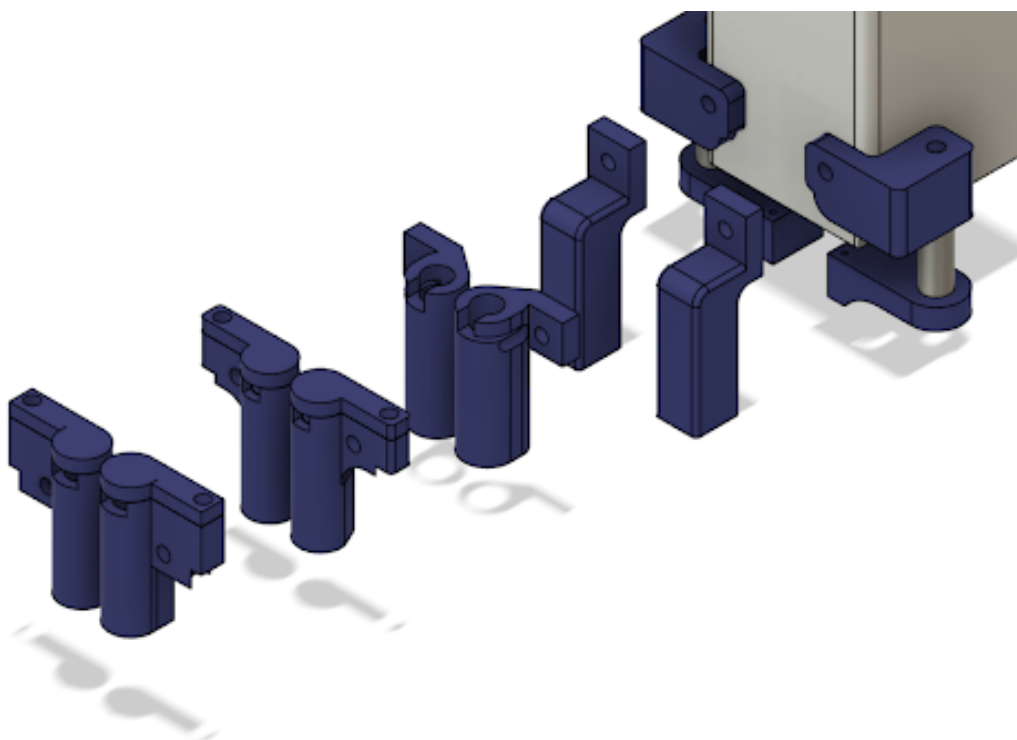
A negyedik verzióban a forrasztásnál használt rézharisnyának nevezett szőtt anyagot használtam elektródként. A felépítése többi elemén csak a tűrések miatt változtattam. Ez a verzió már sokkal jobban működött, viszont továbbra is problémát jelentett a nem egyenletes lenyomási erő.

A megoldást az 5., illetve a 6. verzióban az elektronikában pogo pinnek nevezett eszköz használata jelentette. Ez egy olyan félgömbfejű henger, amit hátulról egy rugóhoz



4-3. ábra. Az elektroda által okozott LIG leválás a PI felületéről

rögzítettek. Főleg nyáklapok közti bontható kapcsolatnak szokták alkalmazni ezeket, de itt is kiválóan használhatóak voltak. Az 5. verzió esetén a pint tartó cső méretproblémái és az elektromos összekötés nehézsége rontotta el. A 6. és egyben végleges változat az összes korábbi hibától mentes. A rugó kellő feszítést tud biztosítani a megfelelő érintkezéshez a mérésnél, miközben nem sérti a grafén habot.



4-4. ábra. Az ellenállásmérő-tartó néhány generációjának CAD tervei

Kis 100 Ohm alatti ellenállások és nagy kontakt ellenállások esetén sok esetben alkalmaznak 4 pontos mérési elrendezést. Ez azt jelenti, hogy az áram és a feszültség-

mérés nem azonos kábelben történik, így elkerülve a kontakt ellenállás hatását. Ez az elrendezés csak jóval nehezebben kivitelezhető a rendelkezésemre álló eszközökkel, az így építhető egység mérete pedig jóval nagyobb minták készítését követelné meg, ami lassabb működéshez vezetne.

Az ellenállás mérését egy Maxwell MX-25328 multiméter segítségével végeztem. Ez egy 4 digités kéziműszer automata mérési tartomány választással. A mérés szempontjából viszont egy fontos tulajdonságát érdemes kiemelni, ez pedig nem más mint, hogy képes a mérési adatokat egy optikailag leválasztott USB ponton keresztül PC-re továbbítani.

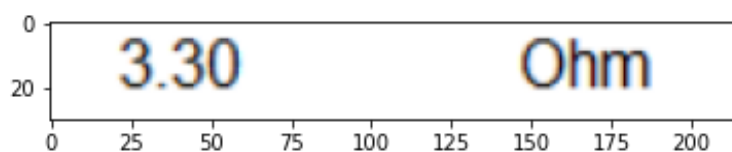
A mért adatok kiolvasására egy Windows 10-es operációs rendszeren futtatható programot ad a gyártó. Ez a program nem képes az adatokat kimenteni és a méréseket csak a képernyőről lehet leolvasni. Ez a probléma nagyon sok gondot okozott a rendszer összeállításakor. Első megközelítésben a soros kommunikációt próbáltam visszafejteni, de érdekes módon a kommunikáció kétirányú és dinamikus változást is mutatott. Így a visszafejtése jóval nehezebb feladatnak bizonyult, így ezt az irányt el kellett vetnem.

A multiméterek kommunikációját már többen visszafejtették, de ehhez a mérést és adat továbbítást végző mikrochipet kellett volna ismerni. A gyártó viszont, hogy nehezebb legyen a termékét visszafejteni epoxival vonta be a chipet, így ellehetetlenítve a leolvasást. A Maxwell cég nagy valószínűséggel nem maga tervezi és gyártja az eszközöket, azokat inkább csak forgalmazza. Pontosan ezért az azonos tulajdonságú kínai multiméterek nyomtatott áramköreivel összehasonlítottam az én multiméterem belsejét, hátha kiderül, hogy mi végzi a mérést és a továbbítást. Azonos felépítést nem találtam, így ez a megközelítés is zsákutcának bizonyult.

Az egyetlen megoldásnak tehát az maradt, hogy a Maxwell által adott programot próbálom rávenni az adatok visszaadására. Erre egy RAM-ból történő direkt kiolvasást lehetővé tevő programot használtam. A CheatEngine nevű program főleg számítógépes játékokban való csalásra lett kifejlesztve, de erre a feladatra is kiválóan alkalmas lehet. A játékoknál például az életerő (HP) és a pénz megnövelésére lehet alkalmas, olyan módon, hogy a számunkra érdekes memóriaterületet végig szkenneli a felhasználó által adott értékkel. Tehát ha tudjuk, hogy a karakter pénze 1001 egység, akkor ezt a számot szeretnénk megtalálni a memóriában. Természetesen nem minden esetben egyedi a keresett érték, ezért további szűrés is fontos lehet. Ekkor a programban megváltoztatjuk az értéket, például pénz eldobásával vagy felvételével, és a korábban ígéretesnek tartott memóriarészeket megnézzük, hogy történt-e változás. Ezt a folyamatot többször megismételhetjük, melynek eredményeként egyetlen cím marad. Ha ennek az értékét felülírjuk és a vizsgált program ezt nem felügyeli, akkor például a játékok esetén plusz életet vagy pénzt kaphatunk.

Hasonló módon jártam el a multiméter olvasó programmal is, a leolvasott értékeket kerestem a memóriában. A memóriában könnyen sikerült megtalálni a számomra fontos sorokat, viszont érdekes módon a nagyságrend (kilo, mega) igen nehezen visszafejthető módon lett eltárolva, amire nem tudtam rájönni. Szerencsére a mérések egy nagyságrendbe esnek, így ezt a hibát viszonylag egyszerűen lehetett orvosolni. A másik érdekesség, hogy az adatokat a program folyamatosan mozgatja a memóriában. Minden új mérést követően eltolta az összes korábbi, ami a visszanyerést jelentősen megnehezítette. Ahhoz, hogy jól automatizálható legyen a kiolvasás folyamata, a ReadWriteMemory Python csomagot használtam. A CheatEngine segítségével meghatározott memóriacímekhez így viszonylag könnyen hozzá tudtam férni, tehát a méréseimet Python segítségével olvasni tudtam. A problémát az jelentette, hogy a már korábban említett memória eltolás nem konstans értékű. Az eltolás mértéke függ az olvasott eredménytől, például ha tartományváltás van és a műszer "OL" (limit feletti) jelet ad vissza, akkor az eltolás jóval kisebb. Emiatt a furcsa megoldások miatt igen megbízhatatlannak bizonyult a visszaolvasó programom.

Végül egy kifejezetten nem elegáns megoldással kellett az adatokat beolvasnom: a Python kódom a képernyőn megjelenő értékeket olvasta és digitalizálta be. A program első lépésben készített egy képernyőképet a PILLOW csomag ImageGrab függvénye segítségével (4-5-ös ábra), ebben a függvényben meg kellett adnunk, hogy képernyő melyik részére vagyunk kíváncsiak. Ezért nagyon fontos, hogy a multiméter olvasó programjának felületét azonos helyre tegyük. Ezt követően a képet megjelenítettem, hogy gyorsan vizuálisan is meggyőződjek róla, hogy jó részét nézem a képernyőnek. (Ezt elég csak az első indításnál megtenni, onnantól kezdve nem változik.) A megjelenítés nélkül többször talákoztam azzal a problémával, hogy a méréshez használt képernyőn beállított skálázás összezavarja az olvasást.



4-5. ábra. Képernyőfelvétel a mérő program felületéről, amely az OCR alapjául szolgál

A képet ezt követően optikai karakterfelismerésnek (OCR) vettem alá. Erre a Tesseract csomagot használtam. Nagy előnye ennek a csomagnak, hogy rengeteg paramétert állíthatunk benne, amivel az olvasási hibák jelentősen csökkenthetőek. Ezzel a programmal a pytesseract Python csomagon keresztül kommunikálhatunk, így könnyen beépíthető bármilyen Python alkalmazásba. Egyetlen nehézsége a használatának, hogy a Tesseract-ot külön telepíteni kell és ennek az elérési útját a Python script-ben meg kell adni. Ez megnehezíti a gépek közti váltogatást. Ezt követően paraméterezhetjük a felismerést, de a legtöbb esetben ezt automatikusan megteszi a Tesseract helyettünk.

Mivel egy mérésben nem bízhatunk, ezért több mérést kell mintánként végezni. Minden minta esetén 10 mérést végeztem. Az OCR eredményként a számérték mellett a mértékegységet is, a prefixumot is megkapjuk. Ezért ha szeretnénk egységesen kezelni a mintákat az átváltás elengedhetetlen. Ezt az átváltást a Pandas csomag segítségével tettem meg. A nyers beolvasott szövegeket egy adattáblába helyeztem, majd új oszlopokba szétválasztottam azt a numerikus részre és a prefixummal ellátott mértékegységre. Végül létrehoztam egy újabb oszlopot, amibe egységes skálára hoztam a méréseket. Alapegységnek az Ohm-ot választottam, mivel a legtöbb mérési eredmény ebbe a tartományba esett, csak néhány kivételes minta volt, ami kOhm-os ellenállást mutatott.

Az előfeldolgozott 10 minta alapján egyetlen, a mintára jellemző mutatót szerettem volna megalkotni, ami a későbbi optimalizáció alapjául szolgálhat. Erre több lehetőség is van, egyszerűen vehetjük a minták átlagát, amivel az lehet a probléma, hogy 1-1 kiugró érték jelentősen elhúzhatja. Ezzel szemben a mediánjuk jóval kevésbé van ennek a veszélynek kitéve, ezért én ezt az utat választottam. Természetesen lehetséges ennél jóval kifinomultabb módszerek használata is a kimenet megállapítására, mint például a Isolation Forest, amivel kivehetjük a kiugró értékeket, majd a megmaradt minták átlagával dolgozhatunk tovább. A méréseim alapján a medián is kielégítően pontos eredményeket adott, így nem láttam értelmét összetettebb értékmegállapítás használatára. (A mért 10 értékből 1-2 volt a legrosszabb esetben is nagyon eltérő, a többi mérés 1 digit eléréssel általában megegyezett.)

A mért értékek hibái mellett az OCR esetleges hibáit is kezelni kellett. Ilyen gyakori hiba a rosszul felismert vessző vagy pont volt. Ezt a problémát ugyancsak Pandas-szal oldottam meg, minden sorhoz 1-1 flag-et rendeltem, hogy a mérés megfelelő lehet-e. Ha a beolvasott szöveg nem volt tökéletes, akkor azt a sort megjelöltem, mivel a hibás felismerés könnyen rossz leolvasott értékhez vezethet.

4.2. Lézer vezérlő program

A lézer vezérlését, ahogy a mérést is Python-ból szerettem volna megvalósítani. Ez azt jelentette, hogy kellett írnom egy egyszerű g-kód küldő programot. Ez a program soros porton keresztül kommunikál a CNC vezérlővel. Mivel a mintákat eltérő paraméterrel szerettem volna generálni, ezért a lézer útját is ebben a programban szerettem volna elkészíteni.

Az első feladat a CNC vezérlővel való kapcsolat kiépítése volt. Ez egy egyszerű soros portos kommunikáció 115200-es baud rátával. Az összekötést követően a vezérlő visszaküldi, hogy milyen eltárolt paraméterei vannak, ezt a programunk kiírhatja, de akár figyelmen kívül is hagyhatjuk. Ezt az inicializáló lépést követően már küldhetjük is

a G-kódokat a vezérlőnek, amelyeket a vezérlő egy "ok" visszaküldésével nyugtáz. Ha optimálisan szeretnénk működtetni a lézermozgatót, akkor ezt a visszakapott jelet meg kell várni, és az után küldeni az új üzenetet. Ennél azonban van egy egyszerűbb megoldás is, elég, ha megbecsüljük, hogy mennyi ideig tart a mozgás és annyi késleltetéssel küldjük a következő üzenetet. Ennek megvan az a veszélye, hogy túl későn küldünk üzenetet, ami lassítja a működést, ha túl hamar küldjük, akkor pedig hosszabb parancssorok után a kiküldött parancsok buffere megtelik és a gép elfelejti a korábbi üzeneteket.

A méréshez használt mintának egy 5 mm széles és 30 mm hosszú téglalapot választottam. Ennek a formának a generálása igen egyszerű G-kód segítségével. Mindössze egy for ciklus használata kell hozzá, illetve két 30 mm-re lévő x pozíció megadása. A for ciklus az y-tengely menti elmozdulást folyamatosan növeli, így x-tengellyel párhuzamos lézerutakat kapunk. Az elmozdulások megadásához a G91-es parancsot használtam. Ez egy relatív megadási forma, amit nagyon jó, mert így nincs szükség a gép "homolására". Ez azt jelenti, hogy nem kell a végállásokba küldeni a gépet, így kézzel könnyen a minta fölé lehet vinni a lézer modult, így meghatározva, hogy a következő mintát hová generálja.

```
import serial
import time
import numpy as np
# y tengely menti mozgáshoz
y = np.linspace(0, 4, 20)
# soros kapcsolat a vezérlel
ser = serial.Serial('COM4', 115200)

time.sleep(2)

ser.write(("G21G91Y2F500\r\n").encode())
# szkennelesi sebesség
powers = [300] #[50, 80, 100, 120, 150, 180, 200, 220]

for j in powers:
    left = True
    for i in range(20):
        ser.write(("M3 S"+str(j)+"\r\n").encode())
        if left:
            left = False
            x = -30
        else:
            left = True
            x = 30
        # parancs kuldes
        ser.write(("G21G91Y"+str(round(-y[1],2))+ "F800\r\n").encode())
        # varakozas a vegrehajtásra
        time.sleep(3)
        # parancs kuldes
        ser.write(("G21G91X"+str(x)+"F800\r\n").encode())
        # varakozas a vegrehajtásra
        time.sleep(3)
    # laser kikapcsolas
    ser.write("M5 \r\n".encode())
```

```
time.sleep(10)
ser.write(("G21G91Y-2F500\r\n").encode())

# kapcsolat bontása
ser.close()
```

Az összetettebb minták generálásához Inkscape 0.92 vektorgrafikus program segítségével készítettem a terveket. A paramétereizhető modellek Autodesk Fusion 360-ban készültek, onnan DXF formátumban lettek exportálva, majd azokat is Inkscape segítségével dolgoztam fel tovább. Az Inkscape lehetőséget ad arra, hogy kiegészítő csomagokkal bővítsük. Ezek a Python nyelven írt kiegészítők teszik lehetővé, hogy a vektorgrafikus képekből a lézer számára értelmezhető g-kódot generáljunk.

A g-kód generálásra két lehetőségünk is van, az első lehetőség, hogy csak a körvonalakon (path) haladunk végig. Ezzel például vágásokat tudunk ejteni az anyagon. Erre a J Tech cég Laser Tool ² nevű pluginja ad lehetőséget. A másik lehetőség, hogy a teljes mintát végigszkenneljük, itt akár szürkeárnyaltos mintákat is létrehozva, erre ad lehetőséget a 305engineering Raster 2 Laser ³ csomagja. Mindkét program esetén megadhatjuk, hogy milyen lézerparamétereket szeretnénk alkalmazni, tehát a kívánt teljesítményt és a mozgási sebességet.

²A Laser Tool elérhető az alábbi linken: https://jtechphotonics.com/?page_id=2012.

³A Raster 2 Laser elérhető az alábbi linken: <https://github.com/305engineering/Inkscape>.

5. fejezet

Mérések

Az előző fejezetben fejtettem ki, hogy milyen elrendezést használtam a minták generálásához, ebben a fejezetben a leírt elrendezéssel készített LIG mintákat és a hozzájuk vezető utat fogom leírni.

5.1. Anyagvizsgálatok

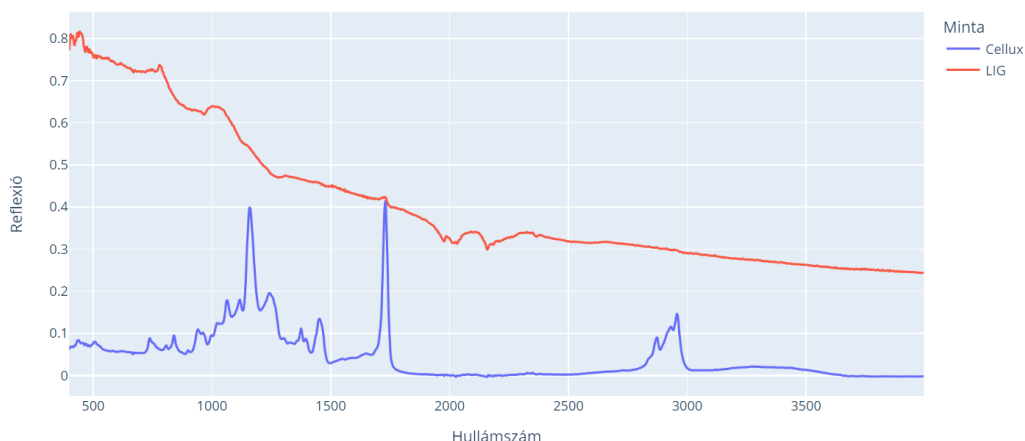
A Polimertechnika Tanszék jóvoltából az elkészült anyagomat megmérhettem a laborjukban, ahol több érdekes dologra is fény derült. Ezeket fogom röviden bemutatni.

5.1.1. FTIR mérések

Annak megállapítására, hogy pontosan milyen anyagom van, FTIR mérés végzésére volt szükség. Ennek a mérésnek az eredménye nagyon meglepett, mivel az általam poliimidként vásárolt anyagról kiderült, hogy nem az. Szerencsére más forrásból sikerült ténylegesen poliimiddből készült szalagot vásárolni. Nem csak a kiindulási, hanem a végeredményként kapott anyag is le lett mérve, viszont ennek a mérésnek az eredménye nem mutatott egyértelmű jeleket arra, hogy a végeredmény minden kétséget kizáróan grafén lenne. (Az FTIR alapvetően nem alkalmas ennek a megállapítására.)

A LIG minták mérése nem egyszerű feladat, mivel az összes mintát egy 210x210 mm-es üveglapra készítettem, így teljes mintasor nem fért be a mérőberendezésbe. A minta lefejtése az üvegről nem egyszerű, mivel a vékony szalagot erős ragasztóanyag fogja hozzá, ami ráadásul a hő hatására, amit a lézer okoz, teljesen a felülethez köt. A grafénhabot viszont egyszerűen le lehet szedni a felületről egy éles pengével kaparva. Ezt a lekapart LIG-et lehet a géppel megmérni, viszont szükség van valamilyen hordozóra, ami egy helyben tartja ezt a port. Erre celluxot használtam, viszont így fontos volt, hogy

ennek is felvegyem a spektrumát, így elkerülve a hibás következtetéseket. A LIG és a cellux FTIR spektruma látható az 5-1-es ábrán.

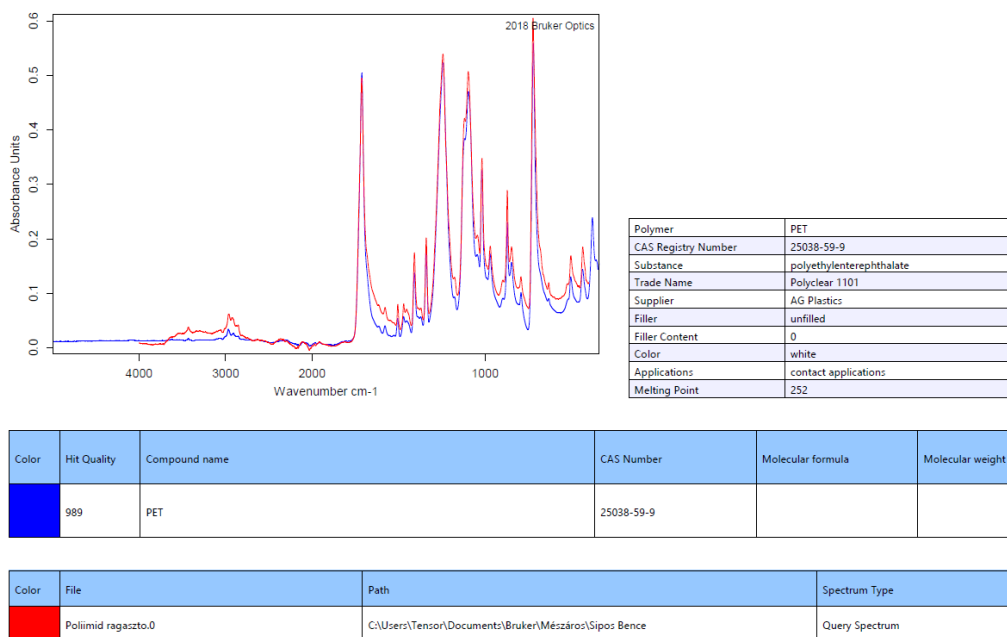


5-1. ábra. A feltehetőleg grafén és az azt rögzítő cellux FTIR spektruma

A mérés eredményeként az először vásárolt anyagról kiderült, hogy PET valamiféle adalékkal. A gép 98 százalékos pontossággal PET mintának tartotta az anyagomat (5-2-es ábra), tüzetesebben megnézve a jelet manuálisan sem lehetett poliimid nyomára bukkan. Nem erre az eredményre számítottam, ezért, hogy meggyőződjek biztosan nem valamiféle mérési hiba következménye a jel, vagy esetleg csak többrétegű szalagról van szó (PET bevonat a PI-en) egy egyszerű olvasztási kísérletet végeztem egy 270 °C-ra melegített és infrahőmérővel visszamért forrasztópákával. A poliimid 270 °C-ot könnyen el tud viselni, a PET viszont ott már megolvad. Gyorsan kiderült, hogy az FTIR mérés valós értékeket adott vissza, mert a szalagom megolvadt. A későbbi ténylegesen PI-ből levő szalaggal is megismételtem a kísérletet, ott nem volt jele az olvadásnak.

Mivel a bizonyítottan PI-ből lévő szalag szélessége csak 15 mm volt, ezért vásároltam egy 3. tekercs anyagot is, amiről ugyancsak kiderült hogy nem PI. Érdekes módon szinte teljesen megegyező módon viselkedett, mint az első szalagom, viszont ezt semmilyen körülmények között nem tudtam rávenni, hogy LIG-gé alakuljon. Ez a PET szalag valószínűleg más módon lett adalékolva, így más módon is reagált a lézeres besugárzásra.

Összességében ezzel a méréssel kiderült, hogy adalékolat PET is alkalmas lehet LIG előállítására, sőt, ahogy az a következő SEM-es mérésről szóló részből majd látjuk még szebb grafénhoz is vezethet. Ez egy nagyon érdekes, a szakirodalom eddigi állása szerint még nem vizsgált lehetőség. Mivel a PET egy igen elterjedt és olcsó anyag (PET palackok kilója 20-50 Ft újrahasznosítás előtt) kiváló lehetőséget adhat kevés adalékanyag hozzáadása mellett ipari mértékű grafén előállítására.



5-2. ábra. FTIR spektrum és a gép által legvalószínűbbnek tartott anyag a mérés alapján

5.1.2. SEM mérések

Az elektronmikroszkópos vizsgálatok célja az volt, hogy a létrejött LIG felületét kicsit jobban megismerjem, illetve kiderüljön, hogy létrejött-e a kívánt lemezes grafén szerkezet. Ez a mérés nagyon sikeres volt, nagyon jó felvételek készültek a felületről, amiken kiválóan látszik a grafén. Érdekes volt azt is látni, hogy a szemünknek azonosnak tűnő LIG-ek között mekkora az eltérés, illetve, hogy a PI-ből és a PET-ből készült grafénből a PET alapú lett a struktúráltabb szerkezetű.

A vizsgálatokhoz a LIG-et bronz tuskókra kellett rakni. Ezt utólagosan jóval nehezebb elkészíteni, mint magára a tuskóra rakott szalagot lézerezni. Így az utóbbi eljárást választottam, a tuskóra felragasztottam a PI szalagot és a PET szalagot is. Összesen 4 mintát készítettem, 2-2 a két alapanyagból, 2-2 eltérő lézer teljesítménye. Ezek az alábbi táblázatban lettek összefoglalva:

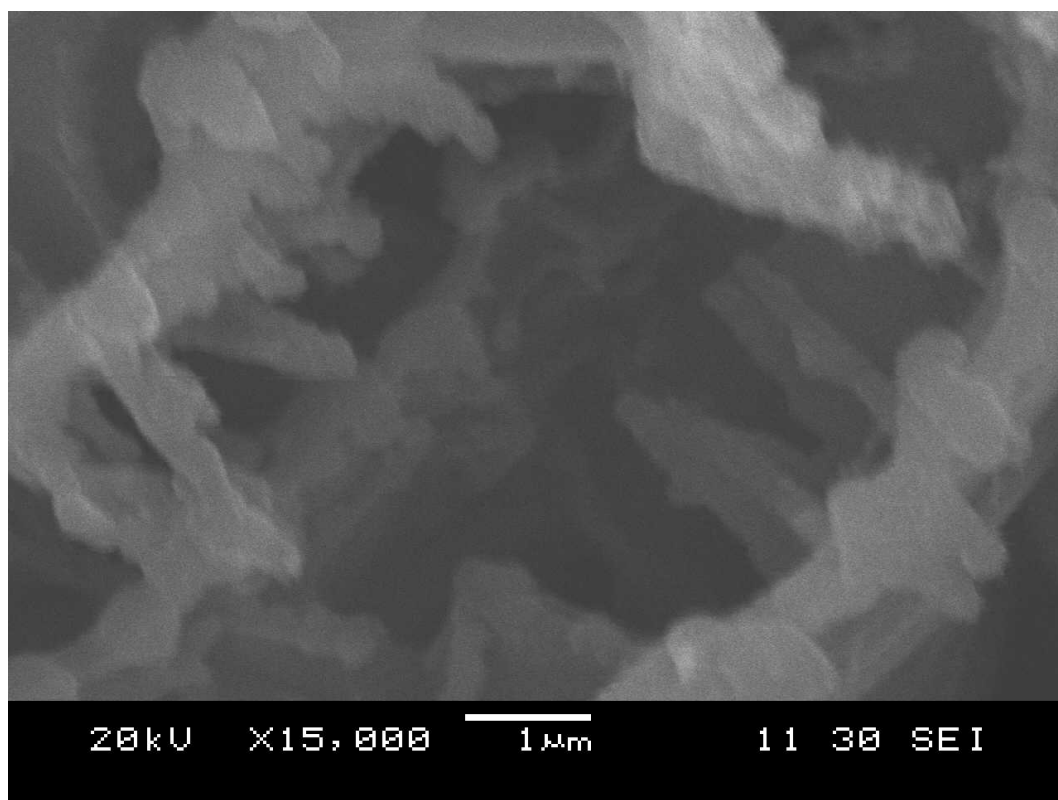
Minta sorszáma	Anyag	Lézer teljesítmény [%]
1	PI	20
2	PI	30
3	PET	30
4	PET	20

Fontos lépés volt még a LIG felületéről levezetni az elektronokat. Erre egy különleges ragasztót lehet használni, ami jónak mondott vezetőképességű, így a felületet a tuskóval elektromos kapcsolatba tudja hozni. Megmértem ennek a ragasztónak az ellenállását

és összehasonlítottam a saját LIG mintám ellenállásával. Azt találtam, hogy a LIG több mint 10-szer kisebb ellenállást mutatott azonos hosszon mérve, mint ez a szalag. Az első SEM mérések gyorsan fényt derítettek arra, hogy ez sem elég az elektronok felületről való levezetéséhez, szükséges volt egy 60 másodperces PVD arany bevonat felületre gőzölése is. Ezt követően már megfelelően lehetett fókuszálni az elektronnyalábot, és a visszakapott képek is szép élesek lettek.

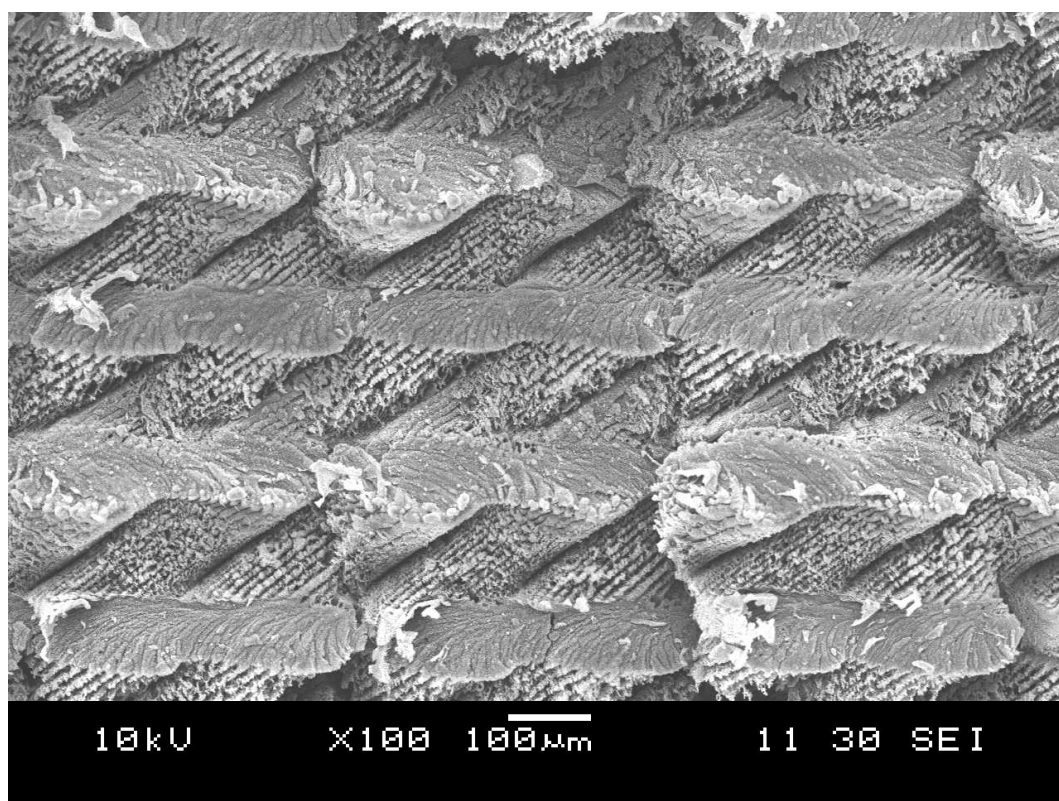
A mérések főleg 10 kV-os gyorsító feszültséggel készültek, mindössze néhány kivételes esetben kellett ennél nagyobb feszültséget választani. Ezekben az esetekben 20 kV volt a gyorsító feszültség. A JEOL gyártmányú SEM képes volt mind a 4 mintát egyszerre kezelni, így elég volt egyetlen betöltéssel elvégezni a végső vizsgálatokat. (Volt egy előzetes vizsgálat is, ahol kiderült, hogy a felületet aranyozni kell.) A képek 8 nagyítási szinten készültek, ezek a következők voltak: 100x, 200x, 1000x, 2000x, 5000x, 10000x, 15000x, 20000x.

Szeretnék néhány, ebből a mérésből kapott érdekes képet kiemelni és részletesebben bemutatni. Elsőként a nem levezetett elektronokból következő élettenséget demonstrálok az 5-3-as ábrán. Itt az látszik, hogy a 15000-szeres nagyítás mellett a kép kontrasztja gyenge, miközben jól látszik, hogy az anyag, amiről készült a felvétel igen részletgazdag, textúrázott.



5-3. ábra. 1-es számú minta 15000-szeres nagyításban, 20 kV-os gyorsító feszültséggel

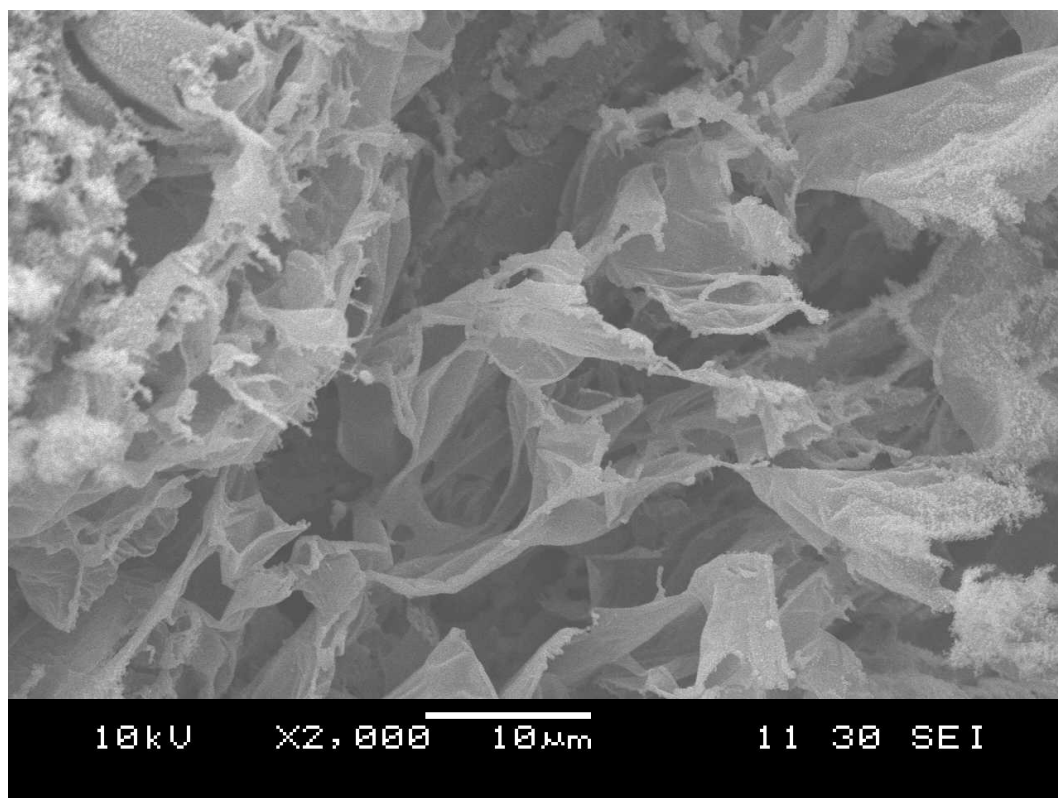
A következő érdekes kép (5-4-es ábra) jóval kisebb nagyítással készült, itt jól ki-
vehető, hogy milyen méretű foltot sikerült a kézi fókuszálással beállítani. A kép másik
érdekessége, hogy ismétlődő mintázat látható rajta. Ennek az oka, hogy a lézert lépte-
tőmotoros mechanika mozgatta, melyet egy egyszerű "microstep"-es vezérlő hajtott.
A motor 1,8°-os lépés mérete és a 16-os microstep alapján megkapjuk, hogy a motor
felbontása 0,1125°. Ezt hogyha átváltjuk radiánba és megszorozzuk a GT-2-es szíjtárcsa
átmérőjével, akkor pont a képen látható lépéshosszt kapjuk. Emiatt hogyha finomabb
mintát szeretnénk, akkor használhatunk nagyobb microstep számot vagy kisebb átmé-
rőjű kereket a motoron. A másik érdekes dolog, hogy milyen jól sikerült manuálisan
megtalálni a lézer fókuszát, a ovális folt mindössze 0,2x0,12 mm-es.



5-4. ábra. 1-es számú minta 100-szoros nagyításban, 10 kV-os gyorsító feszültséggel

A legjobban látható grafénlemezeket a PET minták esetén kaptam (5-5-ös ábra), itt
is inkább a kisebb teljesítmény esetén. Nagyon jól kivehetőek ezek a vékony lemezek,
amik kissé egy nylon zacskóra emlékeztetnek. Érdekes megfigyelni, hogy a lemezek
szélei visszakanyarodnak, mivel a szabadon maradt szélek energitikailag nem stabilak,
így ezek inkább más részekhez kapcsolódnak, vagy akár - mint ahogyan egy későbbi
képen látjuk - részecskéket fognak meg.

Az utolsó kép amire kitérnék ugyancsak egy PET mintáról származik, itt viszont
jóval nagyobb volt a lézer teljesítmény, így jelentős eltérés látszik a szerkezetben. Itt
a lemezes szerkezet helyett apró golyók látszanak, mintha a leszakadt lemezek ilyen
golyókkááltak volna össze, amik a lemezek szélére kötődnek. Ezeknek a golyóknak a



5-5. ábra. 4-es számú minta 2000-szeres nagyításban, 10 kV-os gyorsító feszültséggel

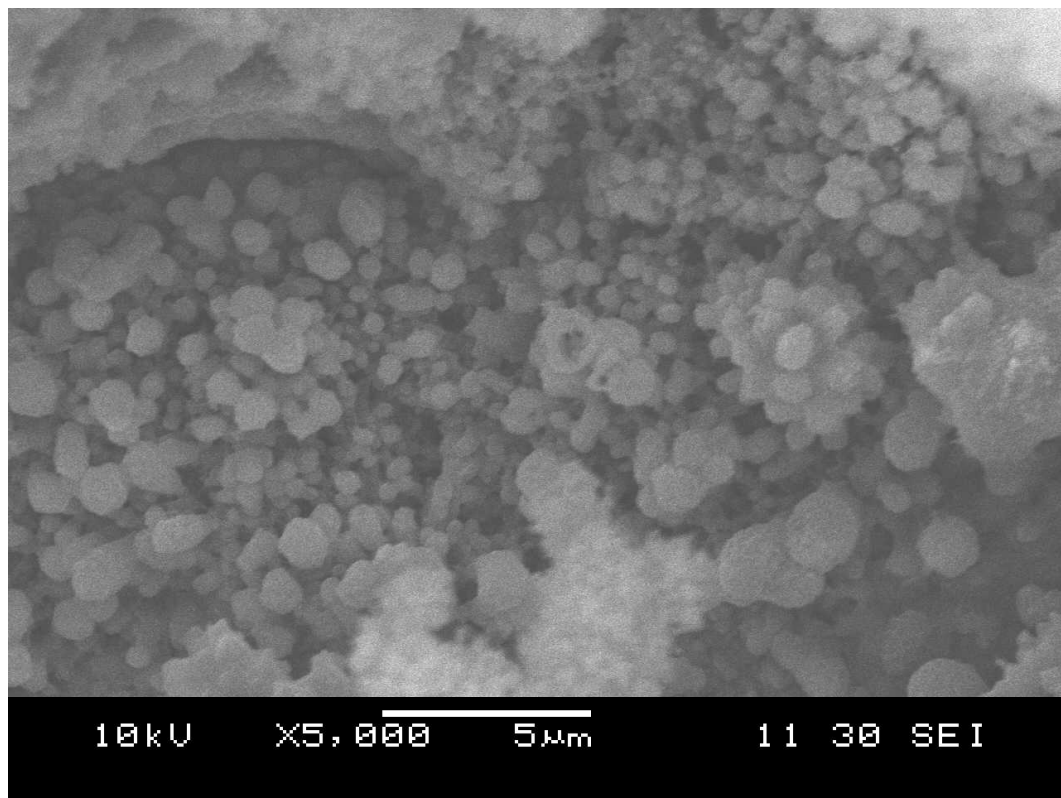
forrását vagy anyagát nem sikerült megállapítani, viszont nagyon jól mutatják, hogy a paraméterek állítása mennyire nagy változást jelenthet a létrejövő anyag szerkezetében.

5.2. Mintagyártás kalibrálása

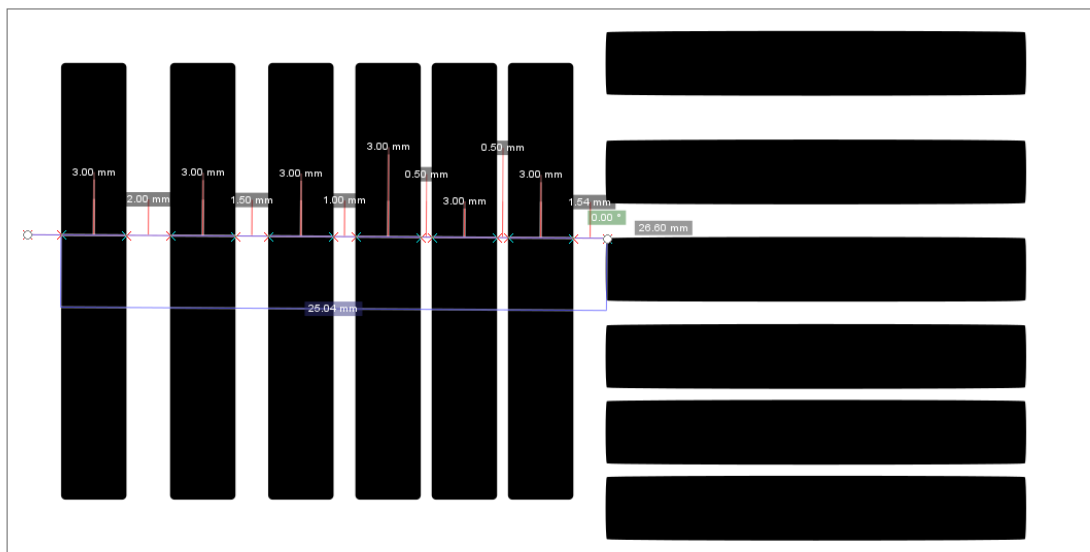
Ahhoz, hogy méretpontos mintákat tudjak generálni, szükség volt a gép képességeinek megismerésére. Ehhez egy egyszerű tesztmintát készítettem, amit két orientációban is kilézereztem. Ez a két orientáció azért nagyon fontos, mert a gép x és y tengely menti pontossága eltér. Sok esetben kissé megkésve hagyja abba a lézerezést a gép x tengely mentén mozogva, így ott nagyobb tűréseket érdemes hagyni.

Nem egyszerű a helyzet, mivel a tesztmintákkal kapott tűrésértékek függenek a beállított lézer teljesítménytől is. 3 tesztet végeztem ezért a mintával 15%, 25% és 35%-os beállítások mellett 500 mm/perces szkennelési sebességgel. A választott mintám 20x3 mm-es elemekből áll, az elemek között pedig egyre kisebb távolságok vannak. A résvastagságok csökkenő sorrendben 2mm, 1,5 mm, 1 mm és 0,5 mm. A vízszintes és függőleges minták azonosak, azok között csak egy 90°-os elforgatást végeztem. A használt tesztminta az 5-6-os ábrán látható.

A méréseim alapján 15%-os beállítás mellett akár 0,5 mm is elég két terület között, hogy jól elkülönüljenek. 25%-nál a minimális távolság 1 mm-nél van, 35%-nál viszont



5-6. ábra. 3-as számú minta 5000-szeres nagyításban, 10 kV-os gyorsító feszültséggel



5-7. ábra. Kalibrációs minta a minimális használható távolságok megtalálására

már egészen 1,5 mm szükséges, hogy ne legyen elektromos kapcsolat a két terület között. A méréseket PMMA lapra rakott PI-n végeztem és mint később kiderült, üveg alapra helyezve a PI jóval keskenyebb szélessége alkalmazására is van lehetőség. Üvegen 25%-nál is elég volt a 0,5 mm-es rés, 35%-on pedig az 1 mm-es.

5.3. Ellenállás minták

Az ellenállás minták vizsgálatával foglalkoztam a legtöbb ideig a LIG-nél. A célom itt egy optimum keresése volt. Arra voltam kíváncsi, hogy milyen paraméterek mellett lehet a legkisebb ellenállás értéket kapni. Mivel számos mérést szerettem volna végezni, ezért szükségem volt a korábban bemutatott ellenállásmérés automatizálására. Elsőként ezt az automatizált folyamatot fogom lépéseiben bemutatni.

5.3.1. Automatizált mérés folyamata

A méréseimet egy Python nyelven készült kód irányítja. Ez 3 részre bontható:

- LIG generáló parancsok küldése a lézernek soros porton keresztül
- Mérőfej LIG-re vezérlése és a multiméter adatainak beolvasása és szűrése
- Automatizált paraméter kereséssel új paraméterek megadása a korábbi eredmények alapján.

Ezek a részek 1-1 osztályban kaptak helyet. A LIG generálás és a mérés az automatizált paraméter keresés ciklusában lett felhasználva, de akár saját paramétereket is adhatunk meg, és kézzel is optimalizálhatunk. Ezzel a szétbontással a célom az volt, hogy viszonylag könnyen lehessen később más paraméterek optimalizálására is képessé tenni a rendszert, mindössze néhány függvény cseréjével.

A 4.2-es lézervezérléssel foglalkozó részben már bemutattam a kódot, ami az ellenállás méréshez kellő mintákat generálja, így itt erre nem térek ki bővebben. A generált minták 5x30 mm-es méretben készültek, amely már bőven elég arra, hogy az elektródák biztosan megfelelő kapcsolatba lépjenek a LIG-gel. A gépi g-kód generálás hátránya, hogy a szélein a fordulás miatti lassítás miatt jóval nagyobb a besugárzás, viszont így is marad egy 20 mm széles jól mérhető rész a minta közepén, ahol konstans sebességgel haladt a nyaláb. Az Inkscape programból generált mintáknál ez a probléma nem lépett fel, az ottani feldolgozás képes volt figyelembe venni ezt a hatást.

Az első néhány minta generálása esetén problémát jelentett, hogy a gépnek túl gyorsan túl sok parancsot küldtem, ami 1-1 parancs elvesztéséhez vezetett, így a lézer 15-20 jobbról-balra áthaladás során egy teljes mintányival elcsúszott. Ez nagyon veszélyes, főleg, hogy a hosszabb automata méréseknél nem minden esetben van az ember a gép közvetlen közelében, hogy le tudja állítani. Erre az jelentett megoldást, hogy késleltetéseket raktam a kódba, illetve visszavártam minden parancs nyugtázását. Érdekes módon a nyugtázás visszaérkezése ellenére is többször előfordult ez a hiba, így

a várakozásokat jelentősen meg kellett növelnem, ami a lehetséges maximális sebességet becsléseim szerint 10-15%-kal csökkentette. A sebesség csökkenése mellett viszont a gép már nem hibázott több mint 40 minta elkészítése után sem.

Miután elkészült a minta, a program a lézerre épített mérőfejet a LIG fölé vezette, majd lassan elindította a fejet lefelé. Miután az elektródák leértek és a rugók a megfelelő érintkezéshez szükséges nyomást kifejtették, akkor megindulhatott a mérés. A multiméter az első 3-4 mérésében hibás, nem megfelelő adatokat küld, ekkor keresi a mérési tartományát. Amint megtalálja ezt a gép, a programom elkezd kiolvasni a mért értékeket a számítógépes programból OCR segítségével. Miután 10 értéket kiolvasott a számítógép, a lézerfejet visszaküldi a fókusz távolságának megfelelő magasságba és a következő minta indító pontjába küldi. A mérések eredményei a szűrést követően továbbadásra kerülnek az optimalizálást végző függvénybe.

A paraméter optimalizáláshoz a gépi tanulás területén előszeretettel használt Ray csomag Tune alcsomagját használtam. Ezt a csomagot főleg hiperparaméter és architektúra keresésre használják a kutatók, viszont az én feladatomra is kiválóan alkalmas. A gépi tanulásban is nehézséget okoz a megfelelő paraméterek kiválasztása, így ott számos módszert fejlesztettek ki, amivel hatékonyan lehet optimumot találni hatalmas keresési terekben. Az egyetlen jelentős működésben való eltérés, hogy az anyagvizsgálatoknál általában nincs lehetőség párhuzamosan több mérést végezni, ahogy azt egy szerveren programok futtatásánál teszik.

A Ray Tune számos optimalizálási módszerre ad lehetőséget, egészen az egyszerű "grid search"-től (rácsos keresés) a state-of-the-art megoldásokig. Én egy igen friss bayesiánus statisztikán alapuló módszert [17] választottam a kereséshez. Bővebben ezt a módszert nem mutatom be, a lényege az, hogy egy eloszlást próbál közelíteni, amiből később becsülhetjük az optimum helyét. Nem csak ezt a módszert vizsgáltam, hanem számos másik lehetőséget is kipróbáltam, és egy általam felírt függvényt próbáltam optimalizálni velük. A legjobb eredményeket egy módszer adta kevés minta esetén. Ez nagyon fontos kritériuma volt a kiválasztásnak, mivel valós anyagon nem mindegy, hogy egy eljárás hány lépést használ, mivel minden lépés 5-10 percet is igénybe vehet, így könnyen nagyon hosszúvá válhatnak a mérések.

Az optimalizálásnál 3 paraméter legjobb kombinációját kerestem. Az egyik irodalomban megjelenő, az ellenállásra nagy hatással lévő paraméter a lézer teljesítménye volt, a második vizsgált paraméter a szkennelési sebesség, az utolsó paraméter pedig a nyaláb fókuszáltsága. Az utolsó paraméter a lézermódul PI felületére merőleges mozgásával volt állítható. A program a teljesítményt 10% és 60% között állíthatta, a sebességet 100 mm/perc és 500 mm/perc között, a defókuszálásra pedig 4 mm (-2 és +2 között) mozgásteret kapott.

Ezekkel a határokkal futtattam a rendszert 10 mintavételezéssel. 1-1 mérés 239 másodpercet vett igénybe átlagosan, tehát nagyjából 4 perc volt egy lépés. Az ellenállás minimumának megtalálása volt a célja a rendszernek, amit gyorsan meg is talált. A 6 lépésnél már megtalálta a legjobb kombinációt, ezt követően még végzett 4 tesztet, de kisebb ellenállású kombináció nem lett. Az optimálisnak ítélt minta paraméterei könnyen magyarázhatóak az irodalomban leírtak és a saját tapasztalataim alapján. A teljesítmény 45%-on volt a legjobb (ez alatt kevesebb a grafén, ez felett pedig az oxidáció okozhat problémát). A sebességet alacsonynak választotta (130 mm/perc), viszont erősen defókuszálta a nyalábot. Ezzel sikerült elérnie a gépnek, hogy az ellenállás mindössze 30,4 Ohm legyen. Összehasonlításként amikor kézzel paramétereztem, akkor a legjobb mintám 64 Ohm volt 10 lépésből (ennél a gép a 10 mintája alatt 3-szor is jobbat generált).

Ezek alapján úgy gondolom, hogy az anyagvizsgálatok automatizálása és optimalizálása egy érdekes további kutatási terület lehet. Ami jól bizonyítja ezt, hogy a közelmúltban milyen nagy eredményekhez segítettek ezek a módszerek a kutatókat, miközben ez az eljárás nem jár jelentős többletmunkával. [3]

5.4. Kapacitás minták

A LIG szuperkondenzátorként való felhasználása már az első LIG-et bemutató cikkben [13] is megjelent. Ez jól mutatja, hogy a LIG egyik kiemelkedően fontos felhasználása ez. A normál síkkondenzátorokkal ellentétben a LIG-ből készített kondenzátorok jóval nagyobb kapacitás értékeket képviselhetnek. A másik eltérés a legtöbb kondenzátorhoz képest, hogy a LIG kondenzátorok általában mindössze 2 dimenziósok, két féműszerű egymás közé csúsztatott elektródapárral. Ezt a szakirodalomban "interdigitated electrode"-nak nevezik és sokszor alkalmazzák más anyagok esetén is, főleg szenzoros feladatokra. (Mivel így nyitott a kondenzátor, a mérendő közeg könnyen befolyásolni tudja a kapacitását egy ilyen kondenzátornak.)

Az első kapacitás mintám elkészítésekor nagyon nagy szerencsém volt, mert mindenféle kalibráció nélkül sikerült eltalálni a minimális távolságot az elektródák között. A kapacitás számítása a LIG kondenzátor esetén egy nagyon összetett feladat, mivel a létrejött grafénfelület nagyban függ a lézer paramétereiktől, és ennek a modellezése még a világon senkinek sem sikerült. A kapacitásról viszont tudjuk, hogy egymásba csúsztatott elektródák paramétereivel összefüggésben vannak [19]:

- LIG vastagságától egyenes arányban függ - ezt nem tudjuk befolyásolni és a 2D kialakítás miatt akár el is hagyná az ember, viszont úgy gondolom, hogy itt jön bele a kapacitásba a LIG porózus, nagy felülete.

- Átlapolt részek hosszától egyenes arányban függ - geometria változtatásával könnyen befolyásolni tudjuk.
- Fogak számával egyenesen arányos - minél több a fog, annál nagyobb a kapacitás.
- A fogak közötti távolsággal fordítottan arányos - a kapacitás növeléséhez törekedni kell a lehető legkisebb fogak közti távolsághoz.
- Elektrolit permittivitásától egyenes arányban függ - magas permittivitású anyagot érdemes használni. Nekem aszkorbinsav vízoldata ($\epsilon_R \approx 80$) is működött, de az irodalomban általában kénsavat ($\epsilon_R \approx 100$) használnak.

A végleges geometriát az 5-8-as ábrán lehet látni. Ez a kalibrációs mérések eredményeként kapott legkisebb távolságokkal készült. Készítettem egy ennél jóval vastagabb fogakkal és nagyobb távolságokkal rendelkező verziót is, ami jóval kevésbé érzékeny, így a méréseknél kevésbé kell féltetni. Mivel sok mérést szerettem volna készíteni egy mintán (így elkerülve a minták közti eltérésekből adódó hibát), a karakterizálását a megerősített kondenzátoron végeztem el. Ennek a kondenzátornak a kapacitása jóval alacsonyabb, mint a másik verziójé.



5-8. ábra. A két kondenzátor terv, a jobb oldali a végleges, a bal pedig a megerősített mérésre használt

A LIG mellett a kondenzátornak szüksége van elektrolitra is. A szakirodalomban nagy koncentrációjú kénsavat alkalmaznak a legtöbb helyen, azonban én ilyen erős savakkal nem szívesen dolgozom, ezért azt kiváltottam egyszerű aszkorbinsavra, azaz C-vitaminra. Az aszkorbinsav tömény vizes oldatát készítettem el, a savat addig adagoltam a szobahőmérsékletű vízhez, ameddig azt a víz fel tudta oldani. Ezt követően egy vékony cellulóz lapot átitattam ezzel az oldattal és ráhelyeztem a LIG mintára. Mivel a minta készítésénél olyan paramétereket használtam (500 mm/perc, 25%-os teljesítmény), ami hidrofíl felületet eredményez (erről később bővebben írok), szinte azonnal átnedvesedett a LIG. Ezzel el is készült a kondenzátor.

A fent leírt módon elkészült kondenzátort ezt követően multiméterrel próbáltam mérni, de sikertelenül. A kapacitás mérés mellett a belső ellenállás mérése sem egyszerű feladat ebben az esetben, így komolyabb mérési elrendezésre volt szükségem. Az elrendezés bemutatását a belsőellenállás mérésével kezdtem. Ez az ellenállás felel a kondenzátor szivárgási áramáért, ezen keresztül folyamatosan merül a kondenzátor. A nem ideális kondenzátorunkat modellezhetjük úgy, mint egy párhuzamosan kötött ideális ellenállást és kondenzátort. Ez alapján, ha DC feszültséget kapcsolunk a kondenzátor két oldalára, akkor áramnak kell megindulnia az ellenálláson keresztül. Ilyenkor az ideális kondenzátor úgy viselkedik mint egy szakadás, tehát minden áram a virtuális ideális ellenálláson halad át, aminek így meg lehet állapítani az értékét.

A szivárgási áramot okozó ellenállás megállapításához nem elég egy kételektródás mérést végezni, 4 elektródát kell használni, mert ebben az alacsony feszültség tartományban, amit a kondenzátor elvisel (maximum 0,8-1 V) a kontakt ellenállásból adódó feszültségesés jelentős. Emiatt a méréshez két multimétert használtam és egy labortápot. A labortápon lehetőség volt a kimenet ezred volt pontos állítására, így áramgenerátor helyett ezt a feszültségforrást állítottam az általam kívánt áram elérésig. 3 pontban mértem, így próbáltam az ellenállás értékét a lehető legpontosabban meghatározni.

Áram [μA]	Feszültség [V]	Ellenállás [Ohm]
246	0,704	2861,8
168	0,501	2982,1
273	0,801	2931,5

Ezek alapján átlagban 2925,15 Ohm ellenállás értéket kapunk. Ez nagyon alacsony egy kondenzátor esetében, általában ez az érték MOhm-ok és TOhm-ok nagyságrendjében kellene, hogy essen. Emiatt a kondenzátor csak rövid ideig tudja a feszültséget tartani, magára hagyva gyorsan merül. Ennek a kis ellenállásnak az oka minden bizonnyal a nem megfelelő elektrolit. Az irodalomban nem számoltak be ilyen problémákról, így feltehetően kénsavval nincs ilyen baj.

A kondenzátor kapacitását nem lehetett egyszerűen megállapítani, több típusú multiméter is túl magas értéket adott, vagy csak hibát írt ki. (Az utóbbinak az oka a nem szokványos szivárgási áram lehetett.) Ahhoz, hogy a kapacitást megállapítsam egy függvény generátorral 1kHz-es jelet állítottam elő és ennek a jelnek a torzulását figyeltem a kondenzátoron keresztül. A kapott jelet egy karakterisztikus fel és lefutás jellemezte, így a felfutás időállandóját oszcilloszkóppal meg tudtam mérni. Az időállandó arányos a kondenzátor kapacitásával.

Az RLC körök ismert egyenletei alapján meghatározhatjuk a kapacitást az időállandó ismeretében. A problémánk viszont az, hogy a soros ellenállás értéke sem ismert,

így két mérést kell végezni egy további ismert ellenállás beiktatásával. Ehhez egy 1,6 KOhm-os ellenállást választottam, aminek a mért ellenállása 1598 Ohm volt.

$$\tau_1 = 2,2\mu s = R * C \quad (5.1)$$

$$\tau_2 = 7,4\mu s = (R + R_{ismert}) * C \quad (5.2)$$

A fent felírt két egyenletben két ismeretlenünk van, így egyszerűen megoldhatjuk ezeket az egyenletrendszert.

$$C = \frac{\tau_1 - \tau_2}{R_{ismert}} = \frac{5,2\mu s}{1598 Ohm} = 3,254 nF \quad (5.3)$$

$$R = \frac{\tau_1}{C} = \frac{2,2\mu s}{3,254 nF} = 676,08 Ohm \quad (5.4)$$

Ahogy látjuk, ez jócskán elmarad a várakozásoktól, viszont nagyon érdekes így, hogy a műszerek nem tudták egyszerűen megmérni az értékét. Mivel nem hittem el ezt a kapacitás értéket, egyszerű mérítési tesztel is próbálkoztam. Ez nem volt igazán célravezető a szivárgási áram miatt, 2-3 másodperc alatt már csak zajt kaptam vissza. Az alacsony mért kapacitás egyik oka a nem optimális lézer paraméterek alkalmazása lehetett, a másik, hogy ez a nagyon vastag és nagy távolságú elektródás terv alapján készült kondenzátor volt. A legnagyobb hatása viszont a nem kénsav alapú elektrolitnak lehetett.

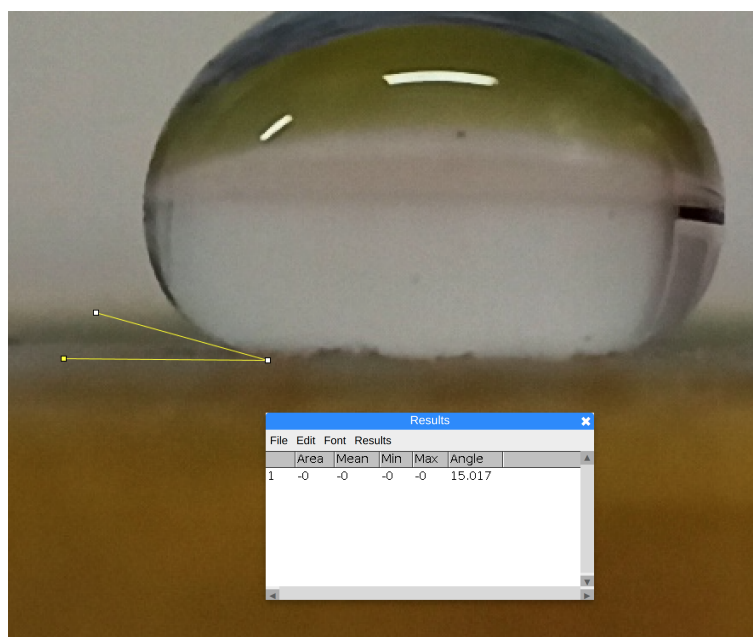
5.5. Hidrofil és hidrofób minták

Az egyik talán leglátványosabb eredményem a LIG paramétertől függő viselkedése volt a vízzel. Úgy találtam rá erre a jelenségre, hogy amikor a kondenzátor készítésénél a korábbi elektrolitot lemostam és a víz érintkezett különféle beállításokkal készített ellenállás mintákkal nagyon változatosan viselkedtek a cseppek. Ez nagyon felkeltette az érdeklődésemet. Erre az érdekes viselkedés lehetőségére Dr. Mészáros László is felhívta a figyelmemet, amikor az elektronmikroszkópos képeket megmutattam neki. A felület mintázottságáról egyből erre a tulajdonságra asszociált, amit nagyon érdekes volt látni, hogy a kép alapján ennyire jól meg lehetett becsülni a felület viselkedését.

Szerettem volna megnézni, hogy mennyire függ a paraméterek változtatásától a felület vízzel való kapcsolata. Ehhez készítettem egy 7 mintából álló sort az ellenállás generáló programommal egységesen 500 mm/perces sebességgel. Az 5%-kal növelt teljesítményekkel a tulajdonságok egy sorát sikerült előállítani. A minták készítésénél különös figyelmet fordítottam arra, hogy a minták a lap szélére kerüljenek, így a tulajdonságok oldalról mikroszkóppal jól megfigyelhetőek lettek.

- 10%-os beállítással nincs grafén képződés
- 15%-os beállítással erős hidrofób tulajdonságok - szuperhidrofób
- 20%-os beállítással semleges, se nem hirofób, se nem hidrofil
- 25%-os beállítással hidrofil
- 30%-os beállítással hidrofil
- 35%-os beállítással szuperhidrofil
- 40%-os beállítással szuperhidrofil

A szuperhidrofób minta mérése különösen nehéznek bizonyult, mivel a nem teljesen vízszintes asztalomra rakott mintáról folyamatosan leszaladt a csepp. Erre az jelentett megoldást, hogy megváltoztattam a LIG geometriáját és terveztem egy fánk alakú mintát, aminek a közepében hagytam egy kevés át nem alakított PET-et. Ezzel sikerült elérni, hogy a csepp egy helyben maradt és meg lehetett mérni a felülettel bezárt szöget.

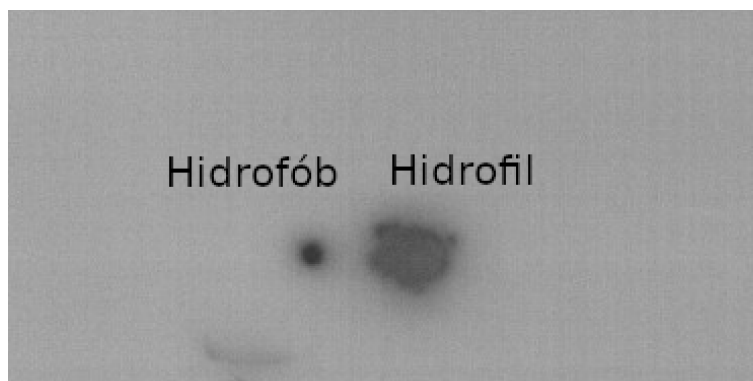


5-9. ábra. Képernyőkép az ImageJ segítségével végzett szögmérésről

A 5-9-es ábrán látható a 15%-os teljesítményhez tartozó minta esetén a kontaktszög. Az ImageJ programmal való mérés eredményeként 15° -os szöget kaptam, amely $180^\circ - 15^\circ = 165^\circ$ -os kontaktszöget jelent. Ez a szög bőven megugorja a szuperhidrofobitáshoz tartozó határt. A másik definíció szerinti feltétel [18], hogy a csúszási szög vagy megindulási szög pedig 5° alatti legyen, ami ugyancsak teljesül, mivel a méréshez használt asztalt 1° -os pontossággal tudtam vízszintezni és a felületen elhelyezett segítőpont (nem LIG-gé alakított rész) nélkül nem tudtam a felületen tartani a cseppet.

A hidrofil tulajdonság mérése még nehezebbnek bizonyult, a csepp szinte teljesen eloszlik a felületen, így nagyon nehéz oldalirányból szöget mérni rajta. Ez viszont azt is jelenti, hogy a kontaktszög ebben az esetben szinte nulla, tehát szuperhidrofil a felület. Ez a feszület a rácseppenő vizet azonnal nagy felületre szétteríti, ezzel például a párolgást elősegítve. Ennek a teóriának a tesztelésére a hidrofób csepptartó geometriájával megegyező, de már jóval nagyobb lézer teljesítménnyel készített LIG mintát generáltam. A két mintára 1-1 cseppet cseppentettem egy pipetta segítségével, és azt figyeltem, hogy milyen gyorsan párolog el.

A párolgást természetesen nem szemmel követtem, hanem egy időzített képsort rögzítettem. Ez alapján a hidrofil felület jóval gyorsabban párologtatja el a ráhelyezett cseppet, viszont ezt jelen (írott) formában nehéz megmutatni. Pontosan ezért készítettem egy hőkamerás felvételt (5-10-es ábra) is a felületről, ahol a párolgás miatti lehűlés látható. A kis felületen nagyon lehűlt szuperhidrofób minta párolgása jóval lassabb, mint a nagy felületen elterülő, a környezetből energiát jóval könnyebben elvonni képes hidrofil minta esetén.



5-10. ábra. Hidrofil és hidrofób felületre csöppentett víz hőkamerás felvétele

A méréseim elvégzése után találtam az irodalomban is példát a LIG ilyen típusú viselkedésére, amit Li és társai írtak le 2018-ban. Nagyon érdekes volt látni, hogy náluk a teljesítménytől jóval kisebb volt a függés. Egy tartályban végezték a vizsgálataikat, ahol képesek voltak a gázok koncentrációit változtatni. Hidrogént, argont, oxigént és egyszerű levegőt teszteltek. Arra a következtetésre jutottak, hogy levegőben hidrofil tulajdonságú LIG készíthető csak. Ezt sikerült megcáfolnom, aminek az egyik oka az

lehet, hogy ők nem látható tartománybeli lézert, hanem távoli infra lézert alkalmaztak, ami eltérő tulajdonságokhoz vezethet.

Ami viszont ebből a cikkből világosan kitűnt, hogy a LIG felhasználásának számos lehetősége van az olaj-víz emulziók szétválasztásától a vízlepergető és fagyásgátló felületekig. Amit még fontos kiemelni, hogy kondenzátor építésnél nagyon kell ügyelni arra, hogy ne a hidrofób tartományban legyünk, ha víz alapú elektrolitot alkalmazunk, mert az érintkezési felület ekkor nagyon kicsi. Érdemes tehát ebben az esetben a könnyen nedvesedő nagyobb lézer teljesítményhez tartozó anyagokat használni. Ahogy korábban már láttuk, ezek jóval kedvezőbb elektromos vezetési tulajdonságokkal is bírnak.

5.6. Egyéb mérések és felhasználási lehetőségek

Sok kisebb mérést is végeztem, melyekre csak röviden szeretnék kitérni. Ilyen mérésem volt a ciklikus voltammetriai mérésem, a PVA kondenzátorom, a LIG hőmérőm és a LIG nyúlásmérő. Ezek ígéretes felhasználási területei lehetnek a technológiának, de még további mérésekre van szükség ahhoz, hogy karakterizáljam ezeket a szenzorokat és módszereket.

5.6.1. Ciklikus voltammetriai mérések

A szenzorként használt LIG kiértékelésében elengedhetetlen módszer a ciklikus voltammetria. Emiatt szerettem volna én is egy ilyen mérőberendezést építeni. A segítségével a kondenzátor elektrokémiai tulajdonságaira kapunk bepillantást, ami a környezet változásaitól is függhet. Ezt a függést mérve szenzorok adatait lehet kiértékelni. A PVA páratartalom-mérő esetén például ez egy kiváló mérési módszer lehet.

Többféle megközelítésben is vizsgáltam, hogy hogyan lehetne legkönnyebben ilyen mérést végezni. Végül két módon építettem meg ezt a mérési eljárást. Először egy ESP-32-es mikrokontrollert használtam, aminek van egy 8 bites digitál-analóg konvertere, amivel 0 és 3,3 V közötti kimenetet lehet generálni. Ez a mérésekhez elégséges feszültség-tartományt fed le. Az áramot egy ellenálláson eső feszültségként mértem, ugyancsak az ESP-32-essel a 12 bites ADC-je segítségével. A programban változtatni tudtam a feszültségváltozás sebességét. Problémát jelent viszont, hogy a DA konverter egészen nagy ugrásokban változó feszültséget ad ki, ami csökkentheti a pontosságot. Ennek az elrendezésének a nagy előnye viszont, hogy akár egy apró akkumulátorról is működtethető a rendszer, illetve nagyon olcsó.

A másik elrendezésemben egy függvénygenerátor IC-t használtam, ezzel adtam ki a voltammetriához szükséges háromszög jelet. Függvénygenerátornak egy AD9833-as IC-t

választottam, ez könnyen paraméterezhető SPI-on keresztül. A kiadott frekvenciája is tág határok között változhat, 0,1 Hz-től egészen 12,5 MHz-ig. Az áramot egy ellenálláson eső feszültségként mértem egy oszcilloszkóp segítségével. A korábbi elrendezéshez képest itt szebb jelalakot tudtam elérni, viszont a mérés teljesen helyhez kötötté vált. A későbbiekben ezt a két módszert szeretném egyesíteni, úgy, hogy az AD9833 adja ki a jelet és azt az ESP-32 ADC-jével olvasom. Így az elrendezés kis méretű tud maradni.

5.6.2. PVA kondenzátor

A PVA két polimernek is lehet a rövidítése, az egyik a polivinil-acetát, a másik pedig a polivinil-alkohol. Érdekes módon a grafénnel kapcsolatos cikkek gyakran használják mindkét anyagot. A korábbit főleg mint egy kötőanyagot, az utóbbit pedig mint elektrolit, aminek a dielektromos állandója függ a levegő relatív páratartalmától. Én sajnos a kettőt összekevertem, és polivinil-acetot használt a páratartalom-mérő kondenzátoromban. Meglepő módon az eszköz így is működött, ezért úgy tűnik a polivinil-acetát higroszkóposága is elég egy ilyen szenzor építéséhez.

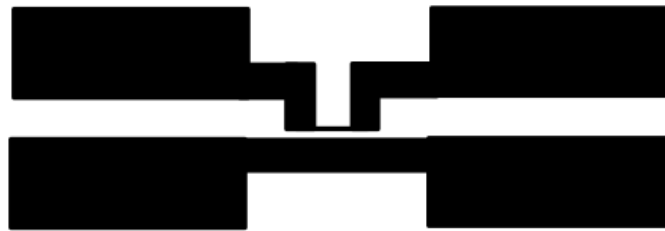
A polivinil-acetát könnyen beszerezhető anyag, minden papír és barkácsboltban lehet kapni. Papír- és faragasztáshoz használják gyakran, így könnyen kezelhető formában lehet hozzájutni. A korábban leírt LIG kondenzátorokhoz hasonlóan felépített eszközt kell készíteni, annyi eltéréssel, hogy itt elektrolitnak a PVA-t használjuk. Az általam készített eszköz kapacitása 10%-ot változott, ha a felületére leheltem, viszont az időállandója igen nagy volt. A lassú felfutás mellett az alaphelyzetbe való visszaállítás is nagyon sok időt vett igénybe.

A későbbiekben ezzel a technikával szeretnék építeni egy olcsó transzepidermális vízvesztés szenzort, ami a bőr párolgását képes mérni. Már korábban építettemilyent, viszont ahhoz nagyon drága szenzorokra volt szükségem, így ez egy érdekes alternatíva lehet. A korábban épített nagy pontosságú szenzorommal akár majd kalibrálni is tudom ezt az eszközt.

PVA segítségével még egy érdekes dolgot sikerült elérni. A grafént PVA ragasztóval összekeverve vezetőképes ragasztót lehet készíteni, így megkönnyítve az elektródák rögzítését. Ennek a kötésnek az ellenállása viszonylag magas maradt a száradás után is, megközelítőleg 8 kOhm. A keverési arány változtatásával vagy más beállításokkal készített grafénnel úgy gondolom, hogy ezt az ellenállást jelentősen le lehetne csökkenteni. Ez a felhasználás is egy érdekes lehetőség, mert így áramköri elemeket lehet rögzíteni LIG-re. Tehát a teljes nyákot egy lézerrel meg lehetne csinálni, a viáknál egyszerűen csak át kell égetni a poliimid/PET lemezt.

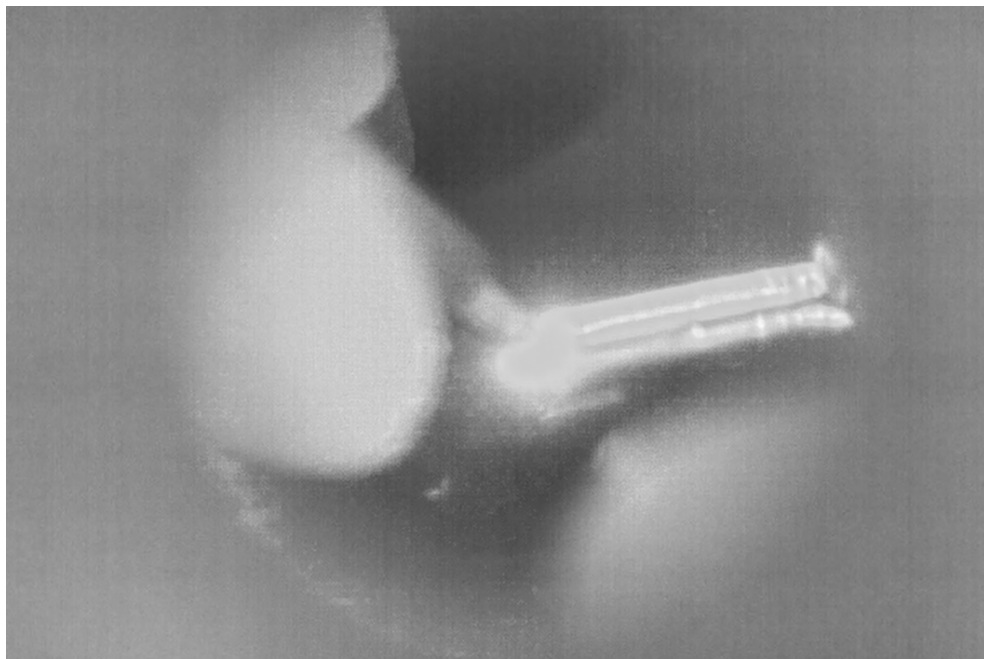
5.6.3. *LIG hőmérő*

Terveztem egy LIG hőmérőt is, ami a LIG hőmérséklet változásra adott ellenállás változásán alapul. Itt a geometriát úgy alakítottam ki, hogy a kalibrációhoz szükséges fűtést is LIG-gel oldottam meg. Ennek a hőmérsékletnek a visszamérésére egy infravörös hőmérő modult használtam. Így kalibrálni is lehet a hőmérőt. A LIG ellenállásának hőmérsékletfüggése jelentős, ezért egészen pontos méréseket lehet végezni vele. Hátránya viszont az, hogy nagyban függ a környezet más paramétereitől is, így akár félrevezető értékeket is kaphatunk.



5-11. ábra. A LIG hőmérő tervei

A hőmérsékletet egészen a LIG vörös izzásig tudtam növelni. Hőkamerával és a CO₂ lézerem lencséjével sikerült is érdekes felvételeket készíteni, hogy hogyan melegedik át az anyag. Nagyon jól kivehető, hogy kezdetben az áram nagy része a két elektróda közti egyenesen folyik, később viszont ahogy ott megnő az ellenállás, az anyag többi része is elkezd részt venni a töltések transzportjában.



5-12. ábra. Hőkamerás felvétel 2 amperrel történő melegítésről

6. fejezet

Összefoglalás

A diplomamunkámban áttekintettem a területen eddig elért eredményeket. Annak ellenére, hogy ez egy igen friss kutatási terület, nagyon sok publikáció születik, ami jól mutatja, hogy a kutatókat mennyire érdekli ez a módszer. Számos felhasználást is említenek ezekben a cikkekben, melyek között munkámban néhányat sikerült is megismételni.

A méréseim elvégzéséhez saját kísérleti összeállítást kellett terveznem, és a lézer mozgatása mellett az automatizálható mérést is célul tűztem ki. A mozgatás alapjául szolgáló mechanikát egy 3D nyomtató adta, melynek a teljes elektronikáját kicseréltem, hogy a lehető legjobban tudjam a lézer mozgását és teljesítményét szabályozni. A mechanika átalakítása során az extruder helyére szereltem a 450 nm-es lézer modulomat. Az összeállítást kiegészítettem egy ellenállásmérő feltétellel, amivel az elkészült anyag azonnal visszamérhető.

A lézer vezérlését saját Python kód végezte, ez küldte a parancsokat a mechanikának. Ez a program végezte az automatikus paraméter keresést is. A paraméter keresés célja a legkisebb ellenállást adó kombináció megtalálása volt, amihez a háttérben egy valószínűségi modellt használt. Ezzel a módszerrel sikerült a kézi paraméterezésem pontosságát jelentősen túlszárnyalni, mindössze 10 minta készítésével.

A mintáim egy részét lehetőségem volt elektronmikroszkópos vizsgálatoknak is alávetni, amiből a felület paraméter függőségéről kaphattam egy képet. Az FTIR vizsgálatok eredményeként kiderült, hogy a LIG-hez a PET is egy lehetséges alapanyag. A lézerrel generált grafén segítségével építettem több kondenzátort is, melyek közül egynek a paramétereit meg is határoztam. Elkészült egy kondenzátor alapú relatív páratartalom-mérő is, amellyel lehetett érzékelni a rálehelés miatt megnövekedett páratartalmat. LIG-ből előállított hőmérő is készült, ami igen tág hőmérsékleti határok között képes méréseket végezni.

Irodalomjegyzék

- [1] Sukang Bae – Hyeongkeun Kim – Youngbin Lee – Xiangfan Xu – Jae-Sung Park – Yi Zheng – Jayakumar Balakrishnan – Tian Lei – Hye Ri Kim – Young Il Song és mások: Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature nanotechnology*, 5. évf. (2010) 8. sz., 574–578. p.
- [2] Dirk Basting – Gerd Marowsky: Excimer laser technology. 2005.
- [3] Chao Cai – Xu Wu – Wan Liu – Wei Zhu – Hui Chen – Jasper Chua Dong Qiu – Chen-Nan Sun – Jie Liu – Qingsong Wei – Yusheng Shi: Selective laser melting of near- α titanium alloy ti-6al-2zr-1mo-1v: Parameter optimization, heat treatment and mechanical performance. *Journal of Materials Science & Technology*, 57. évf. (2020), 51–64. p.
- [4] Ashok Chhetry – Md Sharifuzzaman – Hyosang Yoon – Sudeep Sharma – Xing Xuan – Jae Yeong Park: Mos2-decorated laser-induced graphene for a highly sensitive, hysteresis-free, and reliable piezoresistive strain sensor. *ACS applied materials & interfaces*, 11. évf. (2019) 25. sz., 22531–22542. p.
- [5] Yieu Chyan – Ruquan Ye – Yilun Li – Swatantra Pratap Singh – Christopher J Arnusch – James M Tour: Laser-induced graphene by multiple lasing: toward electronics on cloth, paper, and food. *ACS nano*, 12. évf. (2018) 3. sz., 2176–2183. p.
- [6] Walt A De Heer – Claire Berger – Xiaosong Wu – Phillip N First – Edward H Conrad – Xuebin Li – Tianbo Li – Michael Sprinkle – Joanna Hass – Marcin L Sadowski és mások: Epitaxial graphene. *Solid State Communications*, 143. évf. (2007) 1-2. sz., 92–100. p.
- [7] Noémie Elgrishi – Kelley J Rountree – Brian D McCarthy – Eric S Rountree – Thomas T Eisenhart – Jillian L Dempsey: A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. *Journal of chemical education*, 95. évf. (2018) 2. sz., 197–206. p.
- [8] Andrea C Ferrari – Jannik C Meyer – Vittorio Scardaci – Cinzia Casiraghi – Michele Lazzeri – Francesco Mauri – Stefano Piscanec – Dingde Jiang – Konstantin Sergeevich Novoselov – Siegmund Roth és mások: Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical review letters*, 97. évf. (2006) 18. sz., 187401. p.
- [9] Xiao Han – Ruquan Ye – Yieu Chyan – Tuo Wang – Chenhao Zhang – Luolin Shi – Tong Zhang – Yan Zhao – James M Tour: Laser-induced graphene from wood impregnated with metal salts and use in electrocatalysis. *ACS Applied Nano Materials*, 1. évf. (2018) 9. sz., 5053–5061. p.
- [10] William S Hummers Jr – Richard E Offeman: Preparation of graphitic oxide. *Journal of the american chemical society*, 80. évf. (1958) 6. sz., 1339–1339. p.

- [11] Lars Kotthoff – Sourin Dey – Vivek Jain – Alexander Tyrrell – Hud Wahab – Patrick Johnson: Modeling and optimizing laser-induced graphene. *arXiv preprint arXiv:2107.14257*, 2021.
- [12] Lars Kotthoff – Vivek Jain – Alexander Tyrrell – Hud Wahab – Patrick Johnson: Ai for materials science: Tuning laser-induced graphene production.
- [13] Jian Lin – Zhiwei Peng – Yuanyue Liu – Francisco Ruiz-Zepeda – Ruquan Ye – Errol LG Samuel – Miguel Jose Yacaman – Boris I Yakobson – James M Tour: Laser-induced porous graphene films from commercial polymers. *Nature communications*, 5. évf. (2014) 1. sz., 1–8. p.
- [14] Derek Albert Long: Raman spectroscopy. *New York*, 1. évf. (1977).
- [15] LM Malard – Marcos Assunção Pimenta – Gene Dresselhaus – MS Dresselhaus: Raman spectroscopy in graphene. *Physics reports*, 473. évf. (2009) 5-6. sz., 51–87. p.
- [16] Richard Murray – Micheal Burke – Daniela Iacopino – Aidan J Quinn: Design of experiments and optimization of laser-induced graphene. *ACS Omega*, 2021.
- [17] Fernando Nogueira: Bayesian Optimization: Open source constrained global optimization tool for Python, 2014–. URL <https://github.com/fmfn/BayesianOptimization>.
- [18] Sumit Parvate – Prakhar Dixit – Sujay Chattopadhyay: Superhydrophobic surfaces: insights from theory and experiment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 124. évf. (2020) 8. sz., 1323–1360. p.
- [19] S Sathya – S Muruganand – N Manikandan – K Karuppasamy: Design of capacitance based on interdigitated electrode for biomems sensor application. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 101. évf. (2019), 206–213. p.
- [20] M Schumann – R Sauerbrey – MC Smayling: Permanent increase of the electrical conductivity of polymers induced by ultraviolet laser radiation. *Applied physics letters*, 58. évf. (1991) 4. sz., 428–430. p.
- [21] Brian C Smith: *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*. 2011, CRC press.
- [22] Ewen Smith – Geoffrey Dent: *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*. 2019, John Wiley & Sons.
- [23] Ching-Yuan Su – Ang-Yu Lu – Yanping Xu – Fu-Rong Chen – Andrei N Khlobystov – Lain-Jong Li: High-quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation. *ACS nano*, 5. évf. (2011) 3. sz., 2332–2339. p.
- [24] Federico Maria Vivaldi – Alexander Dallinger – Andrea Bonini – Noemi Poma – Lorenzo Sembranti – Denise Biagini – Pietro Salvo – Francesco Greco – Fabio Di Francesco: Three-dimensional (3d) laser-induced graphene: structure, properties, and application to chemical sensing. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13. évf. (2021) 26. sz., 30245–30260. p.
- [25] Hud Wahab – Vivek Jain – Alexander Scott Tyrrell – Michael Alan Seas – Lars Kotthoff – Patrick Alfred Johnson: Machine-learning-assisted fabrication: Bayesian optimization of laser-induced graphene patterning using in-situ raman analysis. *Carbon*, 167. évf. (2020), 609–619. p.
- [26] Zhengfen Wan – Shujun Wang – Ben Haylock – Jasreet Kaur – Philip Tanner – David Thiel – Robert Sang – Ivan S Cole – Xiangping Li – Mirko Lobino és mások: Tuning the sub-processes in laser reduction of graphene oxide by adjusting the power and scanning speed of laser. *Carbon*, 141. évf. (2019), 83–91. p.

- [27] Dezhi Wu–Qianqian Peng–Shan Wu–Guangshun Wang–Lei Deng–Huiling Tai–Lingyun Wang–Yajie Yang–Linxi Dong–Yang Zhao és mások: A simple graphene nh₃ gas sensor via laser direct writing. *Sensors*, 18. évf. (2018) 12. sz., 4405. p.
- [28] Weilie Zhou–Robert Apkarian–Zhong Lin Wang–David Joy: Fundamentals of scanning electron microscopy (sem). In *Scanning microscopy for nanotechnology*. 2006, Springer, 1–40. p.

Summary

In my thesis, I reviewed the literature of the progress made in this field so far. This is a very recent field, but there are still a lot of publications, which shows how much interest researchers have in this method. There are also many applications mentioned in these articles, some of which have been replicated in my work.

To carry out my measurements, I had to design my own experimental set-up, and in addition to moving the laser, I also set myself the goal of automated measurement. The mechanics behind the movement was provided by a 3D printer, all the electronics of which I replaced to control the movement and power of the laser as best I could. To modify the mechanics, I mounted my 450 nm laser module in place of the extruder. I added a resistance measuring fixture to the assembly so that the finished material can be measured back immediately.

The laser was controlled by custom Python code, which sent commands to the mechanics. This program also did the automatic parameter search. The aim of the parameter search was to find the combination with the lowest resistance, using a probabilistic model in the background. Using this method, I was able to significantly outperform the accuracy of my manual parameterization by making only 10 samples.

I also had the opportunity to measure some of my samples with an electron microscope, which gave me an idea of the surface parameter dependence. The FTIR studies revealed that PET is a possible material for LIG. Using the laser generated graphene I built several capacitors, one of which I determined the parameters. A capacitor-based relative humidity meter was also constructed to detect the increased humidity due to the leaning on it. A LIG-derived thermometer was also produced, which can measure a wide range of temperatures.

Keywords *graphene, LIG, laser, optimization*