

Yüzeysel Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemiyle Grafen Kaplanmış Gümüş Yüzeyin Yansıtma ve İslatılabilirlik Özelliklerinin İncelenmesi

Muhammed Emre AYHAN¹, Bahri GÜR²

ÖZET: Malzemelerin yüzey özelliklerinin korunmasında grafen kritik bir nanomalzeme vazifesi görmektedir. Özellikle kimyasal olarak reaktif davranan metal yüzeylerin korozyon dirençlerinin artırılması endüstriyel uygulamalarda önem arz etmektedir. Yapılan çalışmalar pürüzsüz bir atomik yapıya sahip, kimyasal olarak inert, mekanik ve termal kararlılığa sahip olan grafen filmlerin üstün bir korozyon ve oksidasyon bariyeri görevi gördüğünü ispatlamıştır. Gümüş metali, yüksek elektrik ve ısı iletkenliği ile beraber bütün metaller içerisinde en yüksek yansıtma kabiliyeti başta olmak üzere, yüzey plazmon rezonansı gibi birçok üstün optik özelliklere sahip olan bir metaldir. Atmosfer ortamında gümüş her ne kadar oksitlenmeye de havada bulunan kükürt içerikli gazlar sebebiyle gümüş yüzeyinde gümüş sülfür (Ag₂S) tabakası oluşur ve kararmalar meydana gelir. Oluşan bu tabaka elektriksel, optik ve ıslatılabilirlik gibi yüzey özelliklerini olumsuz etkiler. Bu çalışmada optik ve elektronik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan gümüş yüzeylerin kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle sentezlenmiş grafen ile kaplanmasının yüzey özelliklerine etkisi, özellikle de ıslatılabilirlik ve yansıtma özelliklerine olan etkileri araştırılmıştır. Bu çalışmada Ag altlık üzerine büyütülen birkaç tabakalı grafen filmlerin temas açıları 96.7° olarak tespit edilmiştir. Yapılan yüzey kaplamaları taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve Raman spektroskopisi çalışmaları ile karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: grafen, ıslatılabilirlik, kimyasal buhar biriktirme, optik yansıtma

Investigation of Reflection and Wettability Properties of Graphene Coated Silver Surface by Chemical Vapor Deposition Method

ABSTRACT: Graphene acts as a critical nanomaterial in preserving the surface properties of the materials. It is especially important to increase the corrosion resistance of chemically reactive metal surfaces in industrial applications. Studies have shown that graphene films with a smooth atomic structure, chemically inert, mechanical and thermal stability act as a superior corrosion and oxidation barrier. Silver metal is a metal with many superior optical properties such as surface plasmon resonance, with the highest reflectivity among all metals, together with its high electrical and thermal conductivity. Although silver does not oxidize in the atmosphere, due to the sulfur-containing gases in the air, silver sulfur (Ag₂S) layer forms on the silver surface and darkens. This layer adversely affects surface properties such as electrical, optical and wettability. In this study, the effect of coating with graphene synthesized by chemical vapor deposition of silver surfaces commonly used in optical and electronic applications on surface properties, especially on wettability and reflectivity properties were investigated. In this study, the contact angles of few layers graphene films grown on Ag substrate were determined as 96.7°. Fabricated surface coatings were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and Raman spectroscopy.

Keywords: graphene, wettability, chemical vapor deposition, optical reflectivity

¹ Muhammed Emre AYHAN (Orcid ID: 0000-0003-2324-6858), Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Konya, Türkiye

² Bahri GÜR (Orcid ID: 0000-0003-0579-6354) Biyokimya Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Iğdır Üniversitesi, Iğdır, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Muhammed Emre AYHAN; e-mail: meayhan@erbakan.edu.tr

GİRİŞ

İki boyutlu (2B) sistemlerin özellikleri üzerine çalışmamıza imkân sağlayan nanomalzemelerin başında bir atom kalınlığında ve bal peteği şeklindeki altıgen kristal yapıya sahip grafen gelmektedir. Grafenin üstün ve kendine has elektronik, mekanik, optik ve kimyasal özellikleri düşünülerek transistörler, optik lazerler, geçirgen elektrotlar, nano elektro-mekanik sistemler, hidrojen depolama sistemleri gibi birçok alanda araştırmalar gerçekleştirilmiştir.

Günümüzde grafen çok farklı şekillerde fiziksel ve kimyasal yöntemlerle üretilebilmektedir. 2010 yılı Nobel fizik ödülünü alan Konstantin Novoselov ve arkadaşlarının buldukları eksfoliasyon da denilen, mikromekanik olarak yüksek kaliteye sahip pirolitik grafit (HOPG) tabakalarının ayrıştırılması, kimyasal olarak ayrıştırılmış grafen oksidin indirgenmesi, silisyum karbür (SiC) üzerine epitaksiyel büyütme, kimyasal buhar biriktirme (CVD) gibi yöntemler yaygın olarak kullanılmıştır (Novoselov ve ark., 2005, Berger ve ark., 2006, Stankovich ve ark., 2006, Yu ve ark., 2008, Kim ve ark., 2009, Li ve ark., 2009, Reina ve ark., 2009, Bae ve ark., 2010). Pratik aygıt uygulamalarında yüksek kaliteye sahip grafenlerin de transfer edilmeleri ve modifikasyonları gerekmektedir. Fakat grafen transfer işlemleri sırasında deformasyonlar, kıvrım oluşumu ve istenmeyen kirlilikler gibi dezavantajları ortadan kaldırmak üzere silisyum ve cam gibi farklı altlıklar üzerine direk grafen büyütme işlemleri de gerçekleştirilmiştir (Ismach ve ark., 2010, Su ve ark., 2011, Kalita ve ark., 2013, Ayhan ve ark., 2014, Chen ve ark., 2019).

Tipik bir kimyasal buhar biriktirme (CVD) işleminde yüksek kalitede grafen film büyütme için nikel, bakır ve kobalt gibi metaller üzerinde hidrokarbon katalitik dekompozisyonu en temel yöntemdir (Kim ve ark., 2009, Li ve ark., 2009, Bae ve ark., 2010, Hirano ve ark., 2012). Benzer şekilde rutenyum, iridyum, platinyum, paladyum, altın ve ilk defa bizim yaptığımız bir çalışmayla gümüş de CVD yöntemiyle grafen sentezinde altlık malzeme olarak kullanılmıştır (Coraux ve ark., 2009, Wintterlin ve Bocquet 2009, Gao ve ark., 2010, Oznuluer ve ark., 2011, Ayhan ve ark., 2013).

Grafenin günlük hayatta kullanım alanları hızla gelişmektedir. Malzemelerin yüzey özelliklerinin korunmasında da grafen kritik bir nanomalzeme vazifesi görmektedir. Özellikle kimyasal olarak reaktif davranan metal yüzeylerin korozyon dirençlerinin artırılması endüstriyel uygulamalarda önem arz etmektedir. Bu amaçla çeşitli metal ve alaşımlarıyla, polimerlerle, organik ve inorganik malzemelerle kaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir (Pushpavanam ve ark., 1981, Stratmann ve ark., 1994, Kinlen ve ark., 1999, Gray ve Luan 2002, Segarra ve ark., 2003, Mittal ve ark., 2009, Rao ve ark., 2009). Yapılan çalışmalar pürüzsüz bir atomik yapıya sahip, kimyasal olarak inert, mekanik ve termal kararlılığa sahip olan grafen filmlerin üstün bir korozyon ve oksidasyon bariyeri görevi gördüğünü ispatlamıştır (Lee ve ark., 2008, Nair ve ark., 2008, Kim ve ark., 2009, Li ve ark., 2009, Geim ve Novoselov 2010, Kalita ve ark., 2014). Kendi kendini temizleme, buzlanma ve buğulanmayı engelleme, ultraviyole ışıklardan ve korozyif etkilere koruma gibi özelliklerinden dolayı otomobil ve gemi gövdeleri, tekstil mamuller, cam yüzeyler (aynalar, otomobil camları) gibi hidrofobik yüzeylerin gerekli olduğu yerlerde grafen kaplamalar kullanılmaktadır.

Gümüş metali, yüksek elektrik ve ısı iletkenliği ile beraber bütün metaller içerisinde en yüksek yansıtma kabiliyeti başta olmak üzere, yüzey plazmon rezonansı gibi birçok üstün optik özelliklere sahip olan bir metaldir. Atmosfer ortamında gümüş her ne kadar oksitlenmese de havada bulunan kükürt içerikli gazlar sebebiyle gümüş yüzeyinde gümüş sülfür (Ag_2S) tabakası oluşur ve kararmalar meydana gelir. Oluşan bu tabaka elektriksel, optik ve ıslatılabilirlik gibi yüzey özelliklerini olumsuz etkiler. Grafen yüzeylerinin ıslatılabilirlik davranışları birçok araştırmacı tarafından gerek teorik gerekse deneysel olarak araştırılmıştır (Gil ve ark., 2000, Werder ve ark., 2001, Koishi ve ark., 2009, Leenaerts

ve ark., 2009, Wang ve ark., 2009). Bu çalışmada uygulamaya yönelik olarak gümüş yüzeylerin kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle sentezlenmiş grafenle kaplanmasının yüzey özelliklerine etkisi, özellikle de ıslatılabilirlik ve yansıtma özelliklerine olan etkileri araştırılmıştır.

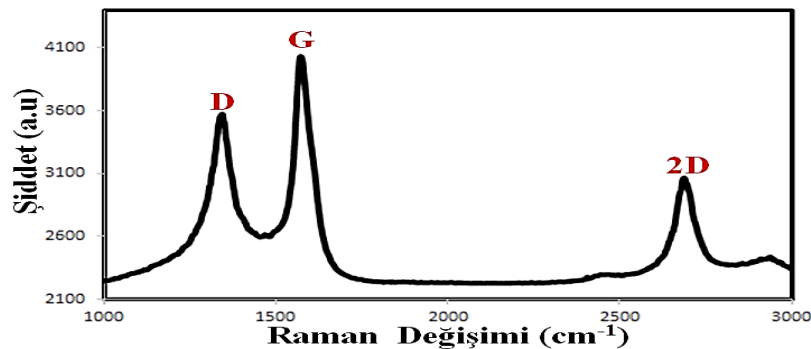
MATERYAL VE YÖNTEM

Önceki yaptığımız çalışmada verilen metoda göre atmosferik basınç altında termal kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle % 99.9 saflıktaki 30 µm kalınlıktaki gümüş (Ag) folyo üzerine grafen sentezi gerçekleştirildi (Ayhan ve ark., 2013). Grafen büyütme işleminde kullanılan Ag folyo herhangi bir ek işlem yapılmadan sadece asetonla ultrasonik banyoda yıkandı. 15 mg kafur (C₁₀H₁₆O) karbon kaynağı olarak kullanıldı. Ag folyo yüksek sıcaklık kuvars tüp fırını içerisinde 940°C'ye kadar ısıtıldı (Ag ergime derecesi 961.8 °C). Saf katı kafur 85 sccm argon (Ar) ve 5 sccm hidrojen (H₂) gaz karışımı ortamında yavaşça buharlaştırılarak büyütme bölgesine gönderildi. 20 dakikalık bir biriktirme işleminden sonra fırın oda sıcaklığına soğutuldu.

Sentezlenen grafen filmler 532.08 nm dalga boylu NRS 3300 lazer Raman spektrometre cihazı kullanılarak karakterize edildi. Optik mikroskop görüntüleri VHX-500 dijital optik mikroskobuyla alındı. Sentezlenen numuneler ayrıca JEOL JSM 5600 taramalı elektron mikroskobuyla (SEM) karakterize edildi. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri 200kV altında JEOL JEM 2100 elektron mikroskobu çalışmalarıyla elde edildi. Optik yansıtma testleri UV-vis-NIR on JASCO-V570 spektrometresiyle ve temas açısı testleri OCA temas açısı sistemiyle gerçekleştirildi.

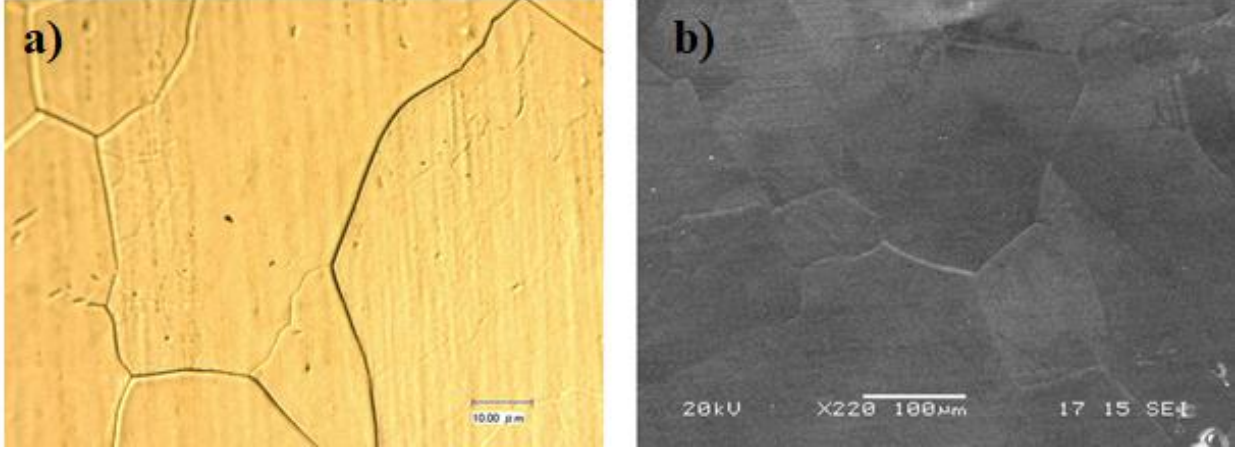
BULGULAR VE TARTIŞMA

Raman spektroskopisi, grafen oluşumu, grafen kalitesi, grafenin tabaka sayısı tespiti gibi konularda ışık tutması bakımından önemli bir karakterizasyon tekniğidir. Grafen benzeri malzemelerde Raman spektrumuyla elde edilen ana bilgi sp² hibritleşmesidir. Grafenin Raman spektrumunda görülen en belirgin piklerden ilki yaklaşık 1300 cm⁻¹ dalga boyunda görülen, kusurları ve sp³ hibritleşmesini ifade eden D pikidir. sp² hibritleşmesini gösteren grafitik G piki yaklaşık 1580 cm⁻¹ dalga boyunda görülen ikinci belirgin pik olarak karşımıza çıkar. Son olarak yaklaşık 2700 cm⁻¹ dalga boyunda görülen ve yine sp² hibritleşmesini gösteren 2D pikidir. Ag altlık üzerine kimyasal buhar biriktirme tekniği ile sentezlenen grafene ait Raman spektrumu Şekil 1'de verilmiştir. Sentezlenen grafenin Raman karakterizasyonu için yukarıda bahsedilen en belirgin pikler D, G ve 2D pikleri için sırasıyla 1344, 1583 ve 2689 cm⁻¹ olarak gözlemlenmiştir. Şekil 1'den de görüldüğü gibi sivri ve şiddetli bir karakteristiğe sahip yaklaşık 2700 cm⁻¹ dalga boyunda görülen 2D pikinin mevcudiyeti sentezlenen karbon filmlerde grafen oluşumunu göstermektedir. Ayrıca 2D ve G piklerinin şiddetlerinin oranının (I_{2D} / I_G) küçük olması sentezlenen grafenin çok tabakalı olduğunu ifade etmektedir.



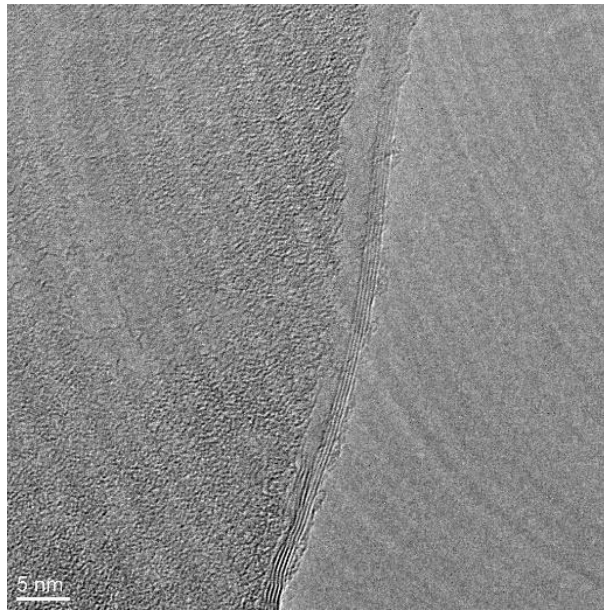
Şekil 1. Ag altlık üzerine büyütülmüş grafen filmlere ait Raman spektrumu

Şekil 2(a) gümüş folyo üzerinde büyütülen grafenin optik mikroskop görüntüsünü göstermektedir. Sentezlenen grafen filmlerde polikristal yapıdaki birkaç mikronluk taneler ve tane sınırları rahatlıkla görülmektedir. Aynı şekilde tane sınırları ve polikristal Ag yüzeyi izleri SEM çalışmalarıyla da Şekil 2(b)'deki gibi görüntülenmiştir.



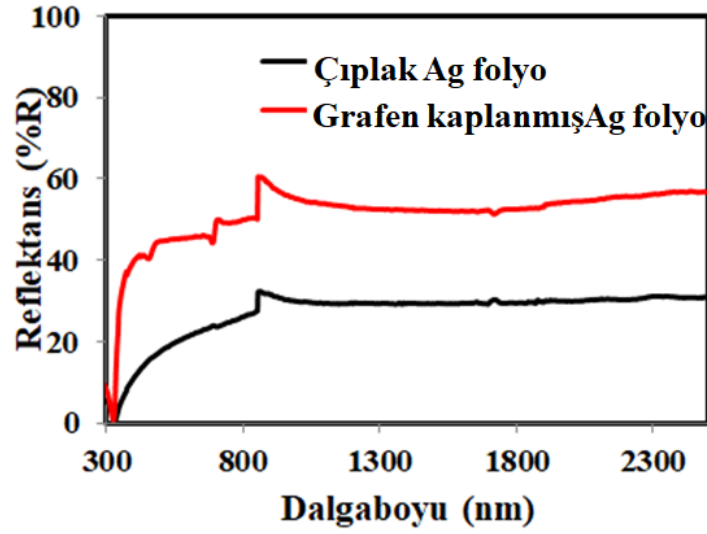
Şekil 2. Ag altlık üzerine büyütülmüş grafen filmlere ait (a) Optik mikroskop ve (b) SEM görüntüleri

Ag folyo üzerinde grafen oluşumu TEM çalışmalarıyla da doğrulanmıştır. Şekil 3'te verilen TEM görüntüsü sentez işlemi sonrası nitrik asit (HNO_3) ile kimyasal olarak dağlanmış grafen kaplı Ag folyodan ayrılan grafen filmlere aittir. Şekil 3'ten de görüleceği gibi sentezlenen grafen beş tabakalı grafendir.



Şekil 3. Ag altlık üzerine büyütülmüş grafen filmlere ait TEM görüntüsü (5 tabakalı)

Şekil 4'te UV-vis-NIR spektrofotometresi ile ölçülen çıplak ve grafen kaplı Ag folyonun optik yansımaları (reflektansını) göstermektedir. Grafen kaplanan Ag yüzeyin 550 nm'deki yansıtıcılığı % 23 oranında azaldığı görülmektedir. Sentezlenen birkaç katmanlı grafen filmler gelen ışığın bir kısmını absorbe eder ve böylece gümüş yüzeyin yansıtması bir miktar düşer. Yansıtma bir miktar düşse de grafenin şeffaf olması bu durumu tolere etmekte beraber yüzeyi grafen kaplama işlemiyle yüzey korozif etkilerden korunarak işlevini sürdürebilmektedir.



Şekil 4. Çıplak ve grafen kaplı Ag folyonun optik yansıtması (reflektans)

Nanomalzemeleler çok yüksek bir yüzey-hacim oranına sahip olmaları dolayısıyla sıvı ve malzeme arasındaki etkileşim birçok fiziksel ve kimyasal davranışlarını ve bunun neticesinde aygıt performansını etkileyecektir. Sensör ve detektör gibi teknolojik aygıtlar çoğu zaman gaz ve sıvı ortamlara maruz kalmaktadırlar. Bu sebeple yüzeylerinin ıslanma özelliklerinin incelenmesi gerekmektedir. İslatılabilirlik veya diğer bir ifadeyle hidrofilite/hidrofobite oranı bir sıvının katı yüzeyine yayılabilirlik kabiliyeti olarak ifade edilebilir. Serbest yüzey enerjisi (yüzey gerilimi), belirli bir mesafeden birbirine yaklaştırılan atomlar arası etkileşim sonucu meydana gelir ve malzemenin tutunmasının ölçüsüdür (Prado ve ark., 2011). Temas açısı ile ıslatılabilirlik (yüzey gerilimi) arasında ters orantı vardır. Temas açısı azaldıkça, ıslatılabilirlik dolayısıyla adezyon kuvveti (yapışma) artar (Milosevic 1992).

Katı malzemelerin ıslatılabilirlik derecesi en belirgin ölçü yüzey geriliminin neticesi olan temas açısıdır. Katı ve ideal pürüzsüz bir yüzeydeki temas açısı Eşitlik 1'de verilen Young eşitliği ile tanımlanmaktadır (Young 1805).

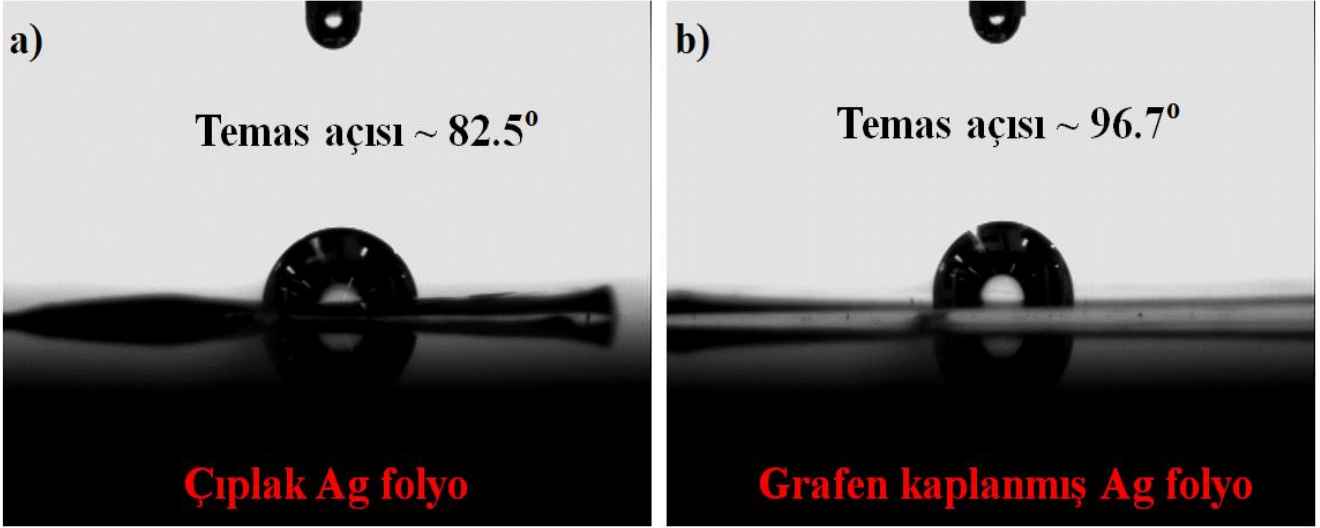
$$\gamma_{KH} = \gamma_{KS} + \gamma_{SH} \cos \theta_Y \quad (\text{Eşitlik 1})$$

Burada γ_{KH} katı yüzeyinin serbest enerjisini (mJ/m^2), γ_{KS} katı-sıvı ara yüzeyi enerjisini (mJ/m^2) ve γ_{SH} sıvının serbest enerjisini (mJ/m^2) göstermektedir. Temas açısının büyüklüğü ıslatılabilirliği gösteren parametredir. Bunun için temas açısına bağlı olarak üç farklı durum tanımlanmıştır. Eğer temas açısı 90° 'den küçük ise hidrofilik (ıslanır), 90° ile 180° arasında ise hidrofobik (ıslanmaz), 180° 'den büyük ise süper hidrofobik (süper ıslanmaz) yüzey olarak isimlendirilmektedir (Oh ve ark., 1989, Hashim ve ark., 2001).

Yüzeyler ideal pürüzsüz olmadığında temas açısı zamana bağlı olarak değişecektir. Sıvı damlasının yüzeye temas etmesinden sonra yüzey üzerinde zamanla dağılacaktır. Bu dağılma ve yüzeye yerleşme pürüzlü yüzeylerde daha uzun zaman alacaktır. Böylece sıvı temas açısını etkileyecektir (Miwa ve ark., 2000). Sentezlenen ve Ag yüzeye kaplanan grafen filmler ideal pürüzsüz bir yüzey olmasa da optik mikroskop ve SEM görüntülerinden de anlaşılacağı üzere devamlılığı olan düzgün bir yüzeye sahiptirler. Kimyasal buhar biriktirme yönteminin avantajlı yönlerinden birisi de düzgün bir yüzeye sahip grafen filmler elde etmeye imkân sunmasıdır.

Doğada bulunan saf grafenin hidrofobik olduğu ve temas açısının yaklaşık 95° ile 100° arasında olduğu bilinmektedir (Taherian ve ark., 2013). Shin Y. ve arkadaşları deneysel çalışmalara istinaden

silisyum karbür üzerine büyütülen grafenin temas açısını 92.5° olarak tespit etmişlerdir (Shin ve ark., 2010). Ayrıca uygulanacak yüzey işlemleriyle temas açısı değeri süperhidrofobik değerlere kadar artırılabilir (Jakob ve ark., 2015). Bu çalışmada Ag altlık üzerine büyütülen birkaç tabakalı grafen filmlerin temas açıları 96.7° olarak tespit edilmiştir.



Şekil 5. Çıplak ve (b) grafen kaplı Ag folyo üzerindeki su damlası görüntüleri ve temas açıları

Şekil 5b ve c sırasıyla çıplak ve grafen kaplı Ag folyo üzerindeki su damlası görüntülerini göstermektedir. Gümüş yüzeyine grafen kaplanmasıyla temas açısı 82.5° 'den 96.7° 'ye yükselmiştir. Grafenin sahip olduğu geniş spesifik yüzey alanı sebebiyle düşük bir serbest yüzey enerjisi meydana gelmektedir. Yüzey gerilimi ile temas açısı arasında ters orantı olmasından dolayı serbest yüzey enerjisi azaldıkça temas açısı artmıştır. Grafen kaplama neticesinde temas açısının artması grafen kaplı Ag yüzeyinin hidrofobik karakterde olduğunu göstermektedir. Grafen kaplanmasıyla elde edilen düşük ıslatılabilirlik Ag yüzeyi sert kimyasal atmosfere karşı önemli bir koruma sağlamaktadır. Daha önceki bir çalışmamızda grafen kaplı gümüş yüzeye kükürt içeren bir atmosfer ortamına maruz bırakınca grafen kaplanmamış haline göre yüzeyi korozif etkilerden ciddi anlamda koruduğu tespit edilmiştir (Ayhan ve ark., 2013). Grafen, elektriksel yük taşıma ve optik özellikleri bakımından mükemmel bir malzemedir. Yüksek spesifik yüzey alanı, serbest π elektronlarının varlığı gibi sebeplerden dolayı olağanüstü bir elektrik iletkenliği ve elektronları kütsüz gibi hareketlerinden dolayı gelen ışığı geniş bir dalga boyu aralığında iletilebilmektedir. Sensör, detektör gibi aygıtların tasarımında gerek elektronik gerekse optik özellikleri sebebiyle ön plana çıkan gümüş ve grafenin buluşmaları yeni çalışma sahalarına kapı açacaktır.

SONUÇ

Kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle Ag altlık üzerine birkaç tabakalı grafen başarıyla sentezlenmiş ve Ag yüzey kaplanan geniş ve süreklilik gösteren, oldukça pürüzsüz bir film tabakası elde edilmiştir. Bu çalışmada tek adımda hem grafen sentezi hem de Ag yüzey kaplaması gerçekleşmiştir. Gümüş metalinin kullanıldığı aygıtlarda elektriksel ve optik özelliklerin efektif olarak kullanılabilmesi, istenen yüzeylerin hidrofobik yapılması ve korozif etkiye sahip gerek sıvı gerekse gaz ortamlarda yeni nesil yüzey koruması için grafen kritik bir rol üstelenecektir.

KAYNAKLAR

- Ayhan ME, Kalita G, Papon R, Hirano R, Tanemura M, 2014. Synthesis of transfer-free graphene by solid phase reaction process in presence of a carbon diffusion barrier. *Materials Letters*, 129: 76-79.
- Ayhan ME, Kalita G, Sharma S, Tanemura M, 2013. Chemical vapor deposition of graphene on silver foil as a tarnish-resistant coating. *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 7: 1076-1079.
- Bae S, Kim H, Lee Y, Xu X, Park J-S, Zheng Y, Balakrishnan J, Lei T, Kim HR, Song YI, 2010. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature nanotechnology*, 5: 574.
- Berger C, Song Z, Li X, Wu X, Brown N, Naud C, Mayou D, Li T, Hass J, Marchenkov AN, 2006. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science*, 312: 1191-1196.
- Chen Z, Qi Y, Chen X, Zhang Y, Liu Z, 2019. Graphene: Direct CVD Growth of Graphene on Traditional Glass: Methods and Mechanisms (Adv. Mater. 9/2019). *Advanced Materials*, 31: 1970067.
- Coraux J, N'Diaye A, Engler M, Busse C, Wall D, Buckanie N. F.-JM z. Heringdorf, R. v. Gastel, B. Poelsema and T. Michely, 2009. *New J. Phys.*, 11: 27.
- Gao L, Guest JR, Guisinger NP, 2010. Epitaxial graphene on Cu (111). *Nano letters*, 10: 3512-3516.
- Geim AK, Novoselov KS, 2010. The rise of graphene. *İçinde:Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*, World Scientific, 11-19.
- Gil A, Colchero J, Luna M, Gómez-Herrero J, Baro A, 2000. Adsorption of water on solid surfaces studied by scanning force microscopy. *Langmuir*, 16: 5086-5092.
- Gray J, Luan B, 2002. Protective coatings on magnesium and its alloys—a critical review. *Journal of alloys and compounds*, 336: 88-113.
- Hashim J, Looney L, Hashmi M, 2001. The wettability of SiC particles by molten aluminium alloy. *Journal of Materials Processing Technology*, 119: 324-328.
- Hirano R, Matsubara K, Kalita G, Hayashi Y, Tanemura M 2012. Synthesis of transfer-free graphene on an insulating substrate using a solid phase reaction. *Nanoscale*, 4: 7791-7796.
- Ismach A, Druzgalski C, Penwell S, Schwartzberg A, Zheng M, Javey A, Bokor J, Zhang Y, 2010. Direct chemical vapor deposition of graphene on dielectric surfaces. *Nano letters*, 10: 1542-1548.
- Jacob MV, Rawat RS, Ouyang B, Bazaka K, Kumar DS, Taguchi D, Iwamoto M, Neupane R, Varghese OK, 2015. Catalyst-free plasma enhanced growth of graphene from sustainable sources. *Nano letters*, 15: 5702-5708.
- Kalita G, Ayhan ME, Sharma S, Shinde SM, Ghimire D, Wakita K, Umeno M, Tanemura M, 2014. Low temperature deposited graphene by surface wave plasma CVD as effective oxidation resistive barrier. *Corrosion Science*, 78: 183-187.
- Kalita G, Hirano R, Ayhan ME, Tanemura M, 2013. Fabrication of a Schottky junction diode with direct growth graphene on silicon by a solid phase reaction. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46: 455103.
- Kim KS, Zhao Y, Jang H, Lee SY, Kim JM, Kim KS, Ahn J-H, Kim P, Choi J-Y, Hong BH, 2009. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 457: 706.
- Kinlen PJ, Menon V, Ding Y, 1999. A mechanistic investigation of polyaniline corrosion protection using the scanning reference electrode technique. *Journal of the Electrochemical Society*, 146: 3690-3695.
- Koishi T, Yasuoka K, Fujikawa S, Ebisuzaki T, Zeng XC, 2009. Coexistence and transition between Cassie and Wenzel state on pillared hydrophobic surface. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106: 8435-8440.
- Lee C, Wei X, Kysar JW, Hone J, 2008. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321: 385-388.
- Leenaerts O, Partoens B, Peeters F, 2009. Water on graphene: Hydrophobicity and dipole moment using density functional theory. *Physical Review B*, 79: 235440.
- Li X, Cai W, An J, Kim S, Nah J, Yang D, Piner R, Velamakanni A, Jung I, Tutuc E, 2009. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 324: 1312-1314.
- Milosevic A, 1992. The influence of surface finish and in-vitro pellicle on contact-angle measurement and surface morphology of three commercially available composite restoratives. *Journal of oral rehabilitation*, 19: 85-97.

- Mittal V, Bera S, Saravanan T, Sumathi S, Krishnan R, Rangarajan S, Velmurugan S, Narasimhan S, 2009. Formation and characterization of bi-layer oxide coating on carbon-steel for improving corrosion resistance. *Thin Solid Films*, 517: 1672-1676.
- Miwa M, Nakajima A, Fujishima A, Hashimoto K, Watanabe T, 2000. Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, 16: 5754-5760.
- Nair RR, Blake P, Grigorenko AN, Novoselov KS, Booth TJ, Stauber T, Peres NM, Geim AK, 2008. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 320: 1308-1308.
- Novoselov KS, Jiang D, Schedin F, Booth T, Khotkevich V, Morozov S, Geim AK, 2005. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102: 10451-10453.
- Oh S, Cornie J, Russell K, 1989. Wetting of ceramic particulates with liquid aluminum alloys: Part II. Study of wettability. *Metallurgical transactions A*, 20: 533-541.
- Oznuluer T, Pince E, Polat EO, Balci O, Salihoglu O, Kocabas C, 2011. Synthesis of graphene on gold. *Applied Physics Letters*, 98: 183101.
- Prado M, de Assis DF, Gomes BP, Simao RA, 2011. Effect of disinfectant solutions on the surface free energy and wettability of filling material. *Journal of endodontics*, 37: 980-982.
- Pushpavanam M, Raman V, Sheno B. Rhodium—electrodeposition and applications. *Surface Technology*, 1981, 12: 351-360.
- Rao BA, Iqbal MY, Sreedhar B, 2009. Self-assembled monolayer of 2-(octadecylthio) benzothiazole for corrosion protection of copper. *Corrosion Science*, 51: 1441-1452.
- Reina A, Jia X, Ho J, Nezich D, Son H, Bulovic V, Dresselhaus MS, Kong* J, 2009 Layer area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano letters*, 9: 3087-3087.
- Segarra M, Miralles L, Diaz J, Xuriguera H, Chimenos J, Espiell F, Pinol S, 2003. In Copper and CuNi alloys substrates for HTS coated conductor applications protected from oxidation, *Materials Science Forum*, Trans Tech Publications Ltd., Zurich-Uetikon, Switzerland: 3511-3516.
- Shin YJ, Wang Y, Huang H, Kalon G, Wee ATS, Shen Z, Bhatia CS, Yang H, 2010. Surface-energy engineering of graphene. *Langmuir*, 26: 3798-3802.
- Stankovich S, Dikin DA, Dommett GH, Kohlhaas KM, Zimney EJ, Stach EA, Piner RD, Nguyen ST, Ruoff RS, 2006. Graphene-based composite materials. *Nature*, 442: 282.
- Stratmann M, Feser R, Leng A, 1994. Corrosion protection by organic films. *Electrochimica Acta*, 39: 1207-1214.
- Su C-Y, Lu A-Y, Wu C-Y, Li Y-T, Liu K-K, Zhang W, Lin S-Y, Juang Z-Y, Zhong Y-L, Chen F-R, 2011. Direct formation of wafer scale graphene thin layers on insulating substrates by chemical vapor deposition. *Nano letters*, 11: 3612-3616.
- Taherian F, Marcon V, van der Vegt NF, Leroy F, 2013. What is the contact angle of water on graphene? *Langmuir*, 29: 1457-1465.
- Wang S, Zhang Y, Abidi N, Cabrales L, 2009. Wettability and surface free energy of graphene films. *Langmuir*, 25: 11078-11081.
- Werder T, Walther JH, Jaffe RL, Halicioglu T, Noca F, Koumoutsakos P, 2001. Molecular dynamics simulation of contact angles of water droplets in carbon nanotubes. *Nano letters*, 1: 697-702.
- Wintterlin J, Bocquet M-L, 2009. Graphene on metal surfaces. *Surface Science*, 603: 1841-1852.
- Young T, 1805. III. An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical transactions of the royal society of London*, 65-87.
- Yu Q, Lian J, Siriponglert S, Li H, Chen YP, Pei S-S, 2008. Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators. *Applied Physics Letters*, 93: 113103.