

Streszczenie rozprawy doktorskiej

Mateusz Tokarczyk

Rentgenowskie badania układów warstw grafenowych otrzymywanych metodami sublimacji i CVD

Grafen jest materiałem, który łączy liczne, interesujące własności fizyczne, między innymi: bardzo dużą wytrzymałość mechaniczną, wysoką ruchliwość nośników oraz duże przewodnictwo cieplne. Dzięki nim grafen potencjalnie może mieć szerokie zastosowanie w produkcji np. detektorów, superkondensatorów, ogniw słonecznych, ekranów dotykowych albo też materiałów kompozytowych. Dodatkowo ze względu na swoją unikalną strukturę pasmową (liniową zależność energii od wektora falowego) wiązane są z grafenem duże nadzieje dotyczące wykorzystania go w elektronice. Jednak, aby było to możliwe konieczne jest opracowanie metody pozwalającej na powtarzalne wytwarzanie grafenu o dużej powierzchni, jednorodnego zarówno pod względem jakości strukturalnej jak również liczby warstw. W tym celu niezbędne jest wykorzystanie metod eksperymentalnych pozwalających na charakteryzację jakości strukturalnej oraz grubości i liczby warstw otrzymywanych układów warstw grafenowych.

Dyfrakcja rentgenowska już od lat czterdziestych XX wieku była wykorzystywana jako jedna z podstawowych metod doświadczalnych używanych do badania struktury proszków grafitowych/węglowych. Jednak obecnie pomiary dyfrakcji rentgenowskiej są stosowane w badaniach grafenu tylko sporadycznie. Zazwyczaj można spotkać prace, w których wykorzystane zostało źródło promieniowania synchrotronowego, natomiast lampa rentgenowska jako źródło promieniowania była używana tylko w badaniach próbek w postaci proszkowej. Brak jest jednak prac dotyczących pomiarów z wykorzystaniem laboratoryjnego źródła promieniowania wykonanych na układach warstw grafenowych otrzymanych na podłożu SiC. Dlatego niniejsza rozprawa doktorska została przede wszystkim poświęcona pomiarom rentgenowskim układów warstw grafenowych otrzymanych na podłożach SiC, z wykorzystaniem dyfraktometru, tj. źródłem promieniowania była lampa rentgenowska.

Rejestrowany sygnał dyfrakcyjny pochodzący od układów warstw grafenowych, zwłaszcza w przypadku cienkich układów, jest bardzo słaby. Dlatego konieczne było użycie zwierciadła Bragga, które zwiększa natężenie wiązki padającej o prawie jeden rząd wielkości. Dzięki temu

stało się możliwym wykonywanie pomiarów z zadowalającą statystyką pomiarową w czasie poniżej 12 godzin. Kolejnym kluczowym elementem związanym z układem pomiarowym było przygotowanie uchwytu pomiarowego pozwalającego na wyeliminowanie konieczności klejenia próbek. Pozwoliło to na zminimalizowanie sygnału pochodzącego od sposobu montażu, przez co znacząco poprawiono stosunek natężenia sygnału dyfrakcyjnego do natężenia tła.

W pracy została przedstawiona metodyka pomiarowa pozwalająca na rejestrację sygnału dyfrakcyjnego pochodzącego od układów warstw grafenowych. W szczególności użyto refleksów symetrycznych SiC do poprawnego i łatwego ustawiania pozycji kątowej odpowiadającej sygnałowi od warstw grafenowych.

W niniejszej pracy badano układy warstw grafenowych otrzymanych metodami sublimacji i CVD na podłożach węgla krzemu o politypie 4H i 6H o polarności węglowej jak i krzemowej. W przypadku układu warstw grafenowych (więcej niż 5 warstw) rejestrowano za pomocą skanów $\omega/2\theta$ refleksy 0002, 0004 i 0006. Następnie do każdej linii dyfrakcyjnej dopasowywano krzywe Gaussa lub Voigta, dzięki czemu otrzymano pozycję kątową maksimum natężenia oraz szerokość połówkową. Korzystając z prawa Bragga oraz z wyznaczonych wartości pozycji kątowych maksimum natężenia obliczano dla każdej z próbek wartość odległości między płaszczyznowej d_{0002} , która w przypadku układu warstw grafenowych jest równoważna średniej odległości pomiędzy kolejnymi warstwami grafenowymi. Na podstawie wzoru Scherrera oraz wartości szerokości połówkowej uzyskano informację o średniej grubości i ilości warstw grafenowych dla poszczególnych próbek. Porównano metody oceny grubości i liczby warstw grafenowych uzyskanych ze wzoru Scherrera (pomiar rentgenowski), metody Ramana oraz absorpcji optycznej. Pozwoliło to na określenie współczynnika K (stałej Scherrera), który dla grubych (więcej niż 5 warstw) układów warstw grafenowych daje wyniki zgodne z wynikami otrzymanymi z dwóch pozostałych metod. Stwierdzono, że używanie wzoru Scherrera w przypadku cienkich układów warstw grafenowych (poniżej 5 warstw) staje się problematyczne, a wartości d_{0002} otrzymywane z prawa Bragga są niepoprawne.

Dla układu warstw grafenowych poniżej 5 warstw konieczne było opracowanie sposobu analizy danych pomiarowych pozwalającego na uzyskanie poprawnej wartości d_{0002} , liczby warstw oraz sposobu pokrycia nimi podłoża. Posłużono się w tym celu modelem opartym na tak zwanym przybliżeniu Yanga. Model ten zastosowano do wykonania symulacji obrazów dyfrakcyjnych rejestrowanych refleksów 0002. Model ten umożliwi zastosowanie go zarówno

w przypadku układów warstw grafenowych nierównomiernie pokrywających powierzchnię podłoża jak również dla układów o różnych stałych sieci.

Jednym z najistotniejszych elementów niniejszej pracy były badania grafenu interkalowanego wodorem. Do pomiarów wybrano trzy próbki grafenu otrzymanego metodą sublimacji na podłożu 4H-SiC o polarności krzemowej, z czego dwie zostały dodatkowo interkalowane wodorem. Następnie jedna z interkalowanych próbek została wygrzana w temperaturze 1000°C. W analogiczny sposób zostały przygotowane trzy próbki grafenu otrzymanego metodą CVD. Na podstawie pomiarów dyfraktometrycznych refleksu 0002 oraz wykonanych symulacji stwierdzono, że układ warstw grafenowych interkalowanych wodorem charakteryzuje się zwiększoną wartością d_{0002} w porównaniu do próbek nie interkalowanych. Oznacza to, że wodór wchodzi pomiędzy kolejne warstwy grafenowe w efekcie, czego odległości międzypłaszczyznowe ulegają zwiększeniu. Prezentowane w tej pracy pomiary rentgenowskie pokazujące międzywarstwową interkalację wodorem są pierwszymi wynikami poprawnie ilustrującymi ten proces. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono również fakt wychodzenia wodoru z pomiędzy warstw grafenowych w wyniku wygrzewania próbki w wysokich temperaturach. Próbka wygrzana w temperaturze 1000°C charakteryzuje się wartością d_{0002} typową dla nieinterkalowanego grafitu (ułożenie AB).

Dokonano także analizy wzrostu grafenu otrzymywanego metodą CVD na podłożu 4H-SiC o polarności krzemowej w zależności od czasu trwania procesu. Stwierdzono, że wydłużanie czasu trwania procesu wzrostu oprócz wzrostu cienkich układów warstw grafenowych powoduje również lokalne powstawanie bardzo grubych struktur węglowych o innej wartości odległości międzypłaszczyznowych.

Dodatkowo wykonano badania z wykorzystaniem dyfrakcji wysokorozdzielczej oraz topografii rentgenowskiej pozwalające na określenie stabilności politypowej wykorzystywanych podłoży SiC. W przypadku podłoży SiC, używanych we wzroście warstw grafenowych, nie stwierdzono obecności dodatkowych politypów SiC.

Zastosowany w niniejszej rozprawie sposób symulacji profilów dyfrakcyjnych otrzymywanych dla układów warstw grafenowych można również stosować do innych materiałów warstwowych np. takich jak BN oraz MoS₂, które w ostatnich latach wzbudzają coraz większe zainteresowanie ośrodków badawczych.