

Sposób otrzymywania powierzchniowego kompozytu węglkowo-grafenowego o kontrolowanej morfologii powierzchni, zwłaszcza kompozytu SiC-grafen oraz kompozyt węglkowo-grafenowy

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kompozytu zawierającego węgiel krzemu i grafen w warstwie powierzchniowej z jednoczesną kontrolą jej morfologii w trakcie procesu grafityzacji. Wynalazek znajduje zastosowanie w procesach powierzchniowego otrzymywania grafenu na węglu krzemu, gdzie istotny z punktu widzenia zastosowań jest stopień gładkości powierzchni, np. w zastosowaniach z zakresu elektroniki czy magazynowania energii elektrycznej.

Gładkość powierzchni SiC, zwłaszcza pokrytej warstwą grafenu, jest jednym z kluczowych parametrów determinujących możliwość jej zastosowania w różnych gałęziach gospodarki. Przewodzące powierzchnie o dużym stopniu szorstkości (dużym pokryciu wgłębieniami/porami) mogą być stosowane np. jako elektrody w urządzeniach magazynujących energię, np. superkondensatorach (*A thin film approach for SiC-derived graphene as an on-chip electrode for supercapacitors, Nanotechnology. 2015 Oct 30;26(43):434005*), ze względu na połączenie ich wysokiej przewodności oraz wysokiej powierzchni właściwej. Powierzchnie pokryte grafenem, o wysokim stopniu gładkości mogą być natomiast stosowane w elektronice, optoelektronice i spintronice (*Comeback of epitaxial graphene for electronics: large-area growth of bilayer-free graphene on SiC, Mattias Kruskopf et al 2016 2D Mater. 3 041002*). Z punktu widzenia tych zastosowań niezwykle istotna jest również wysokość tarasów powierzchniowych. Stosowane metody prowadzą do powstawania na obrabianej powierzchni SiC tarasów o wysokości kilkunastu-kiludziesięciu nanometrów (*Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide, Nature Materials volume 8, pages 203–207 (2009)*), w mechanizmie tzw. *step bunching*, co negatywnie wpływa na parametry urządzeń elektronicznych opartych o grafen wytworzony na powierzchni SiC. Co więcej, wytworzenie wysokich tarasów sprawia, że ich parametry są anizotropowe, tj. zależą od kierunku na powierzchni (przewodność powierzchni czy mobilność nośników prądu jest znacznie niższa w kierunku prostopadłym do kierunku tarasów, ze względu na wysoką barierę, którą muszą pokonać w tym kierunku), również ze względu na to, że grafen wytworzony przy granicy tarasów ma grubość wyższą, niż grafen pokrywający ich powierzchnię.

Z amerykańskiego zgłoszenia patentowego US2014045072A1 znany jest sposób otrzymywania porowatego węgla do zastosowań, jako materiał elektrodowy w akumulatorze litowo-siarkowym. Sposób ten obejmuje: dostarczenie matrycy składającej się z materiału nieorganicznego, który

PK/6489/RW/KZ

zawiera sferyczne nanocząstki i pory, infiltrację porów matrycy pierwszym prekursorem węgla, zwęglanie, tak, aby utworzyć wewnętrzną warstwę na nanocząstkach z pierwszą mikroporowatością, infiltrację pozostałych porów matrycy substancją drugim prekursorem dla węgla, zwęglanie substancji prekursorowej, przy czym zewnętrzna warstwa o drugiej mikroporowatości, która jest niższa niż pierwsza mikroporowatość, jest wytwarzana na warstwie wewnętrznej i usuwanie szablonu w celu utworzenia produktu węglowego z warstwową strukturą kompozytową, zawierającego wewnętrzną warstwę składającą się z włóknistego węgla, o stosunkowo wysokiej mikroporowatości, która ma wolną powierzchnię zwróconą ku wnętrzu, oraz zewnętrzną warstwę składającą się z węgla z drugą, stosunkowo niską mikroporowatością, która ma wolną powierzchnię zwróconą od wnętrza.

Zgłoszenie PCT WO18111433A1 ujawnia sposób tworzenia porów w cienkich warstwach atomowych. Opisano w nim proces otrzymywania porowatego grafenu na podłożu miedzianym zawierającym śladowe ilości CuO_x , które są wprowadzane na powierzchni substratu przez wygrzewanie w temperaturze 200°C - 1000°C przed osadzeniem grafenu. Zapobiegają one tworzeniu się grafenu w regionach, które zajmują, tworząc w ten sposób nanopory. Grafen jest osadzany w procesie CVD (*Chemical Vapour Deposition*). Dodatkowo trawi się powierzchnię podczas procesu CVD lub po jego zakończeniu.

Z polskiego opisu patentowego P. 417804 jest znana metoda syntezy wysokiej jakości grafenu na powierzchni (0001) węgla krzemu poprzez powierzchniową grafityzację związku w strumieniu atomów krzemu z zewnętrznego źródła sublimacyjnego. Proces otrzymywania jest prowadzony w przy ciśnieniu poniżej 1×10^{-9} mbar, wygrzewaniu w temperaturze od 300°C do 1050°C strumieniu atomów krzemu z zewnętrznego źródła sublimacyjnego i w ostatnim etapie wygrzewa się w temperaturze od 1300°C do 1800°C , przy ciśnieniu o wartości nie większej niż 5×10^{-7} mbar, w strumieniu atomów krzemu z zewnętrznego źródła sublimacyjnego zapewniającym nominalną prędkość wzrostu krzemu wynoszącą od $0,5 \text{ \AA}/\text{min}$ do $10 \text{ \AA}/\text{min}$.

Problemem stawianym przed wynalazkiem jest dostarczenie sposobu otrzymywania grafenu, który w jednym procesie zapewniałby możliwość wytworzenia grafenu na powierzchni substratu, kontrolę morfologii powierzchni warstwy grafenowej i byłby przy tym możliwy do przeprowadzenia za pomocą standardowych technik bez konieczności wykonywania dodatkowych operacji czy specjalnego przygotowywania, fizycznego albo chemicznego, powierzchni substratu, przy czym kontrola morfologii powierzchni byłaby możliwa niezależnie od sposobu ułożenia warstw grafenu. Niespodziewanie powyższe problemy rozwiązał prezentowany wynalazek.

PK/6489/RW/KZ

Pierwszym przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania powierzchniowego kompozytu węglkowo-grafenowego o kontrolowanej morfologii powierzchni, zwłaszcza kompozytu SiC-grafen, charakteryzujący się tym, że substrat SiC, zwłaszcza o strukturze krystalicznej albo polikrystalicznej, po wstępnym przygotowaniu poddaje się kolejno:

- (a) wygrzewaniu w temperaturze od 1573 K do 2024 K, przy ciśnieniu o wartości nie większej niż 5×10^{-7} mbar, w pierwszym strumieniu atomów krzemu z zewnętrznego źródła atomów krzemu,
 - (b) chłodzeniu,
- przy czym w etapie (b) kryształ SiC z etapu a) chłodzi się z szybkością od 0.23 K/s do 1.43 K/s, w drugim strumieniu atomów krzemu z zewnętrznego źródła atomów krzemu, w celu uzyskania powierzchni pokrytej niskimi tarasami albo chłodzi się z szybkością >100 K/s w trzecim strumieniu atomów krzemu z zewnętrznego źródła atomów krzemu, w celu uzyskania powierzchni pokrytej siecią zagłębień.

Korzystnie pierwszy strumień atomów krzemu z zewnętrznego źródła atomów krzemu podczas chłodzenia wynosi $7.0 \times 10^{13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ do $1.8 \times 10^{14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

W kolejnej korzystnej realizacji wynalazku drugi strumień atomów krzemu z zewnętrznego źródła atomów krzemu podczas wygrzewania jest wynosi od $7.0 \times 10^{13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ do $1.8 \times 10^{14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

W kolejnej korzystnej realizacji wynalazku trzeci strumień atomów krzemu z zewnętrznego źródła atomów krzemu podczas chłodzenia wynosi od $5.0 \times 10^{13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ do $1.8 \times 10^{14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

W innej korzystnej realizacji wynalazku zewnętrzne źródło atomów krzemu stanowi źródło sublimacyjne. Przez źródło sublimacyjne należy rozumieć źródło, w którym emisja atomów krzemu następuje poprzez sublimację z ogrzewanego ciała stałego – np. filamentu krzemowego.

Drugim przedmiotem wynalazku jest kompozyt węglkowo-grafenowy na powierzchni SiC, o strukturze krystalicznej albo polikrystalicznej, otrzymany sposobem jak zdefiniowano w pierwszym przedmiocie wynalazku, zawierający od jednej do czterech warstw atomowych grafenu tworzących sieć krystaliczną o strukturze plastra miodu, przy czym ich widmo dyfrakcyjne uzyskane metodą dyfrakcji elektronów niskiej energii posiada wzór dyfrakcyjny typowy dla grafenu na powierzchni SiC, charakteryzujący się tym, że zawiera powierzchnię pokrytą tarasami albo siecią zagłębień, przy czym różnica wysokości tarasów wynosi od 0.25×10^{-9} m do 2.5×10^{-9} m albo gęstość powierzchniowa zagłębień wynosi przynajmniej $5 \times 10^{12} / \text{m}^2$.

W korzystnej realizacji wynalazku głębokość zagłębień wynosi nie więcej niż 3.0×10^{-9} m.

PK/6489/RW/KZ

W kolejnej korzystnej realizacji wynalazku grafen zawiera warstwy grafenu o ułożeniu typu ABC (*ABC-stacking*).

W kolejnej korzystnej realizacji wynalazku kompozyt węglkowo-grafenowy zawiera od 2 do 4 warstw grafenu.

Próbki, dla których tempo chłodzenia v jest wysokie ($v > 100$ K/s), charakteryzują się wyższym stopniem pokrycia powierzchni zagłębieniami oraz większym pokryciem powierzchni grafenem, w porównaniu do próbek, dla których zastosowano niskie tempo chłodzenia (0.23 K/s $< v < 1.43$ K/s). Proces pozwala więc na wytwarzanie kompozytu powierzchniowego węglkowo-grafenowego o kontrolowanej morfologii i składzie. W zależności od potrzeb, możliwe jest uzyskanie powierzchni o bardzo wysokim stopniu pokrycia zagłębieniami (gęstości powierzchniowej zagłębień), albo powierzchni całkowicie pozbawionej zagłębień, niemal idealnie gładkiej, pokrytej tarasami o niskiej różnicy wysokości sąsiednich tarasów. Powierzchnia może być pokryta kontrolowaną ilością warstw grafenu.

Do oceny stopnia gładkości powierzchni SiC wygrzewanej w zmiennych warunkach (temperatura, gęstość strumienia krzemu) oraz przy zastosowaniu zmiennego tempa chłodzenia wykorzystano technikę mikroskopii sił atomowych (*AFM – atomic force microscopy*), natomiast do oceny stopnia pokrycia powierzchni grafenem, technikę kątorozdzielczej spektroskopii fotoelektronów wzbudzanej promieniowaniem UV (*ARPES – Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy*).

Wynalazek posiada szereg zalet. Dzięki jego stosowaniu możliwe jest otrzymywanie kompozytu grafenowo-węglkowego, zapewniając kontrolę morfologii powierzchni (niskie tarasy lub wysokie pokrycie powierzchni zagłębieniami), co ma znaczenie ze względu na potencjalne zastosowania oraz wszechstronność metody i możliwość jej wykorzystania w różnych dziedzinach gospodarki. Dzięki wysokiej czystości środowiska (otoczenia grafityzowanego SiC), możliwe jest długie wygrzewanie powierzchni, bez zwiększonej ekspozycji na zanieczyszczenia. Dla równoważnego ciśnienia wiązki Si (*BEP – beam equivalent pressure*) wynoszącego ok. 10^{-5} Pa wartość BEP dla zanieczyszczeń wynosi w najgorszym wypadku ok. 10^{-9} Pa, czyli do 5 rzędów wielkości mniej niż w przypadku często stosowanej metody wykorzystującej grafityzację w ciśnieniu atmosferycznym gazów buforowych. Dodatkowo, w opisywanej metodzie nie ma konieczności stosowania dodatkowych urządzeń, procesów czy zabiegów technologicznych, co ma wpływ na ekonomikę procesu. Stosowanie rozwiązania według wynalazku nie wymaga także specjalnego przygotowywania powierzchni substratu w osobnym procesie. Proces ten może być w łatwy sposób skalowany, poprzez zwiększenie rozmiaru wygrzewanej jednocześnie próbki węgla krzemu, jest w pełni kompatybilny z istniejącymi

systemami wykorzystującymi ultrawysoką próżnię, oraz łatwy do implementacji, ponieważ wymaga integracji z istniejącym układem jedynie elementu grzewczego, zapewniającego możliwość kontroli tempa chłodzenia, oraz źródła atomów krzemu, padających na powierzchnię. W procesie nie są wykorzystywane szkodliwe chemikalia, w związku z czym do jego zastosowania nie jest konieczna praca w laboratorium chemicznym, a także jest on przyjazny środowisku. Dodatkowo, dzięki ułożeniu kolejnych warstw grafenu typu ABC (*ABC-stacking*), materiał ten jest istotny technologicznie, pod kątem zastosowań, jako materiał nadprzewodzący, czy w celu wytworzenia w materiale odpowiedniej przerwy wzbronionej.

Przykłady realizacji wynalazku zobrazowano na rysunku, na którym przedstawiono na Fig. 1a-1b obraz powierzchni SiC z warstwą grafenu dla szybkości chłodzenia 0.45 K/s, Fig. 2a-2b obraz powierzchni SiC z warstwą grafenu dla szybkości chłodzenia 0.45 K/s, Fig. 3 obraz powierzchni SiC z warstwą grafenu dla szybkości chłodzenia 0.45 K/s, Fig. 4 obraz powierzchni SiC z warstwą grafenu dla szybkości chłodzenia 0.23 K/s, Fig. 5 obraz powierzchni SiC z warstwą grafenu dla szybkości chłodzenia 1.43 K/s, Fig. 6 obraz powierzchni SiC z warstwą grafenu dla szybkości chłodzenia 100 K/s, Fig. 7 obraz powierzchni SiC z warstwą grafenu dla szybkości chłodzenia 100 K/s i temperaturą grafityzacji 1549 K, Fig. 8 widmo ARPES powierzchni SiC pokrytej czterowarstwowym grafenem, Fig. 9 widmo ARPES powierzchni SiC pokrytej dwuwarstwowym grafenem, Fig. 10 grafen na powierzchni SiC otrzymany z szybkością schładzania 0.3 K/s bez strumienia krzemu, Fig. 11 przykładowy profil zagłębienia, Fig. 12-14 porównanie profili powierzchni próbek widocznych na fig. 4 oraz odpowiednio na fig. 15 i fig. 16

Przykład 1. Otrzymywanie grafenu na powierzchni SiC z szybkością schładzania 0.45 K/s (próbka 1 18.7.c)

Kryształ SiC o orientacji (0001) wprowadza się do komory próżniowej, następnie odpompowywane się komorę do ciśnienia $<1 \times 10^{-9}$ mbar i wygrzewa próbkę w temperaturze zwiększanej stopniowo od 373 K do 1123 K (odgazowanie) i następnie próbki wygrzewa się w temperaturze 1223 K w warunkach próżniowych w strumieniu atomów krzemu o wartości o 6.0×10^{12} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, Zapewnia szybkość to wzrostu krzemu równą $1 \text{Å}/\text{min}$. Następnie tak przygotowaną powierzchnię poddaje się procesowi grafityzacji w temperaturze 2024 K w strumieniu atomów krzemu z zewnętrznego źródła sublimacyjnego odpowiadających nominalnej prędkości wzrostu warstw krzemu równej $30 \text{Å}/\text{min}$, co odpowiada strumieniowi krzemu równemu 1.8×10^{14} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ przy ciśnieniu w komorze próżniowej nie przekraczającym wartości 5×10^{-7} mbar. Po zakończeniu etapu grafityzacji schładza się próbkę z szybkością 0.45 K/s w strumieniu atomów krzemu o wartości 1.8×10^{14} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. Na fig. 8 pokazano widmo uzyskane za pomocą techniki kątownorozdzielczej spektroskopii fotoelektronów ARPES,

potwierdzające obecność czterowarstwowego grafenu na powierzchni SiC (spektrum w kształcie stożka Diraca). Liczba warstw jest równa ilości relacji dyspersji widocznych w spektrum (oznaczone strzałkami). Spektrum jest charakterystyczne, dla grafenu czterowarstwowego o ułożeniu kolejnych warstw typu ABC (*ABC-stacking*), co jest widoczne zwłaszcza dla części spektrum położonej blisko energii Fermiego, co jest przedstawione na Fig. 8. Obraz powierzchni tak uzyskanej próbki przedstawiono na Fig. 1a-1b. Próbkę chłodzone w tempie bardzo wolnym (w tym wypadku 0.45K/s) charakteryzują się uporządkowaną, niemal idealnie płaską powierzchnią z dobrze wykształconą strukturą niskich tarasów.

Przykład 2. Otrzymywanie grafenu na powierzchni SiC z szybkością schładzania 0.45 K/s (próbka 2)

Otrzymywanie grafenu na powierzchni SiC prowadzi się wg przykładu 1, z tą różnicą że etap grafityzacji prowadzi się w temperaturze 1973K. Obraz powierzchni tak uzyskanej próbki przedstawiono na Fig. 2a-2b. Na fig. 9 pokazano widmo uzyskane za pomocą techniki kątownorozdzielczej spektroskopii fotoelektronów ARPES, potwierdzające obecność dwuwarstwowego grafenu na powierzchni SiC.

Przykład 3. Otrzymywanie grafenu na powierzchni SiC z szybkością schładzania 0.45 K/s (próbka 3)

Otrzymywanie grafenu na powierzchni SiC prowadzi się wg przykładu 1, z tą różnicą, że etap grafityzacji prowadzi się w temperaturze 1600K, natomiast drugi i trzeci strumień atomów krzemu (strumień używany podczas grafityzacji oraz podczas chłodzenia) wynosi $7.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Obraz powierzchni tak uzyskanej próbki przedstawiono na Fig. 3.

Przykład 4. Otrzymywanie grafenu na powierzchni SiC z szybkością schładzania 0.23 K/s (próbka 4)

Otrzymywanie grafenu na powierzchni SiC prowadzi się wg przykładu 1, z tą różnicą, że etap grafityzacji prowadzi się w temperaturze 1975K, a po zakończeniu etapu grafityzacji próbkę schładza się z szybkością 0.23 K/s. Obraz powierzchni tak uzyskanej próbki przedstawiono na Fig. 4.

Przykład 5. Otrzymywanie grafenu na powierzchni SiC z szybkością schładzania 1.43 K/s (próbka 5)

Otrzymywanie grafenu na powierzchni SiC prowadzi się wg przykładu 1, z tą różnicą, że etap grafityzacji prowadzi się w temperaturze 1831K, a po zakończeniu etapu grafityzacji próbkę schładza się z szybkością 1.43 K/s. Obraz powierzchni tak uzyskanej próbki przedstawiono na Fig. 5.

Przykład 6. Otrzymywanie grafenu na powierzchni SiC z szybkością schładzania 100 K/s (próbka 6)

Otrzymywanie grafenu na powierzchni SiC prowadzi się wg przykładu 1, z tą różnicą, że etap grafityzacji prowadzi się w temperaturze 1975K, a po zakończeniu etapu grafityzacji próbkę schładza się z szybkością 100 K/s. Obraz powierzchni tak uzyskanej próbki przedstawiono na fig. 6a. Próbka charakteryzuje się obecnością na powierzchni licznych zagłębień, co widoczne jest zwłaszcza na obrazach trójwymiarowych (Fig 6b).

Przykład 7. Otrzymywanie grafenu na powierzchni SiC z szybkością schładzania 100 K/s (próbka 7)

Otrzymywanie grafenu na powierzchni SiC prowadzi się wg przykładu 1, z tą różnicą, że etap grafityzacji prowadzi się w temperaturze 1549K, a po zakończeniu etapu grafityzacji próbkę schładza się z szybkością 100 K/s w strumieniu atomów krzemu równym $5.0 \times 10^{13} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Obraz powierzchni tak uzyskanej próbki przedstawiono na Fig. 7a. Próbka charakteryzuje się obecnością na powierzchni licznych zagłębień, co widoczne jest zwłaszcza na obrazach trójwymiarowych (Fig. 7b).

Przykład 8. Porównanie z próbkami komercyjnymi (próbka 8 i 9, przykład porównawczy)

Na fig. 13 i fig. 15 (próbka 5) oraz fig. 14 i fig. 16 (próbka 6) przedstawiono przekroje powierzchni próbek komercyjnych grafenu na powierzchni SiC wykonane z pomocą mikroskopu sił atomowych. W obu przypadkach są wyraźnie widoczne wysokie tarasy, co dodatkowo jest widoczne na figurach 13-14. Porównanie z profilem próbki 4 (fig 4 i fig. 12), otrzymaną wg wynalazku, wyraźnie obrazuje, że tarasy są dużo niższe w stosunku do grafenu otrzymanego metodami dotychczas stosowanymi.

Próbki komercyjnie dostępnego grafenu na SiC różnią się w sposób znaczący, od grafenu wytworzonego z wykorzystaniem wygrzewania w strumieniu krzemu i bardzo wolnego chłodzenia. Najważniejszą charakterystyką komercyjnego grafenu jest występowanie na powierzchni bardzo wysokich tarasów – o wysokości ok. 10nm dla próbki 5 oraz ok. 15nm dla próbki 6. W przypadku grafenu wytworzonego z wykorzystaniem wolnego chłodzenia (próbka 4), na powierzchni występują wyłącznie wąskie i niskie tarasy, powierzchnia jest, więc bardzo płaska.

Przykład 9. Otrzymywanie grafenu na powierzchni SiC z szybkością schładzania 0.3 K/s, bez strumienia krzemu (przykład porównawczy)

Otrzymywanie grafenu na powierzchni SiC prowadzi się wg przykładu 2, z tą różnicą, że chłodzenie próbki odbywa się bez obecności strumienia krzemu. Obraz powierzchni tak uzyskanej próbki przedstawiono na Fig. 10. Obraz pokazuje, że przygotowana w ten sposób powierzchnia jest nieuporządkowana, struktura tarasów jest zaburzona, a na powierzchni pojawiają się defekty i

PK/6489/RW/KZ

wgłębienia. Pokazuje to, że do otrzymania powierzchni o niemal idealnie płaskiej morfologii, pokrytej wyłącznie niskimi tarasami, konieczne jest, poza wolnym tempem chłodzenia próbki, umieszczenie jej w strumieniu atomów krzemu podczas chłodzenia.

Przykład 10. Wyznaczenie gęstości powierzchniowej zagłębień oraz głębokości zagłębień

Głębokość zagłębień została wyznaczona na podstawie badań AFM. Przykładowy profil zagłębienia (próbka 6, część obrazu z przykładu 6) przedstawiono na Fig. 11. Głębokość zagłębienia wynosi $2\text{nm} = 2 \times 10^{-9}\text{m}$. Maksymalna głębokość zagłębień dla próbek wygrzewanych z dużym tempem chłodzenia wynosi $3.5 \times 10^{-9}\text{m}$. Gęstość powierzchniowa zagłębień została wyznaczona poprzez ich zliczenie na obrazach AFM. Przez zagłębienie należy rozumieć różnicę wysokości wyznaczonej za pomocą algorytmu rozpoznawania obrazu z uzyskanych obrazów powierzchni próbek metodą AFM.