



**Kauno technologijos universitetas**  
Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

# **Tiesioginė 2D nanoanglies grafeno sintezė, tyrimas ir taikymas saulės elementams**

Baigiamasis magistro studijų projektas

---

**Šarūnas Jankauskas**  
Projekto autorius

**Dr. Šarūnas Meškiniš**  
Vadovas

---

**Kaunas, 2020**



**Kauno technologijos universitetas**  
Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

# **Tiesioginė 2D nanoanglies grafeno sintezė, tyrimas ir taikymas saulės elementams**

Baigiamasis magistro studijų projektas  
Taikomoji fizika (6211CX015)

---

**Šarūnas Jankauskas**  
Projekto autorius

**Dr. Šarūnas Meškiniš**  
Vadovas

**Prof. Dr. Giedrius Laukaitis**  
Recenzentas

---

**Kaunas, 2020**



**Kauno technologijos universitetas**  
Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas  
Šarūnas Jankauskas

## **Tiesioginė 2D nanoanglies grafeno sintezė, tyrimas ir taikymas saulės elementams**

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Šarūno Jankausko, baigiamasis projektas tema „Tiesioginė 2D nanoanglies grafeno sintezė, tyrimas ir taikymas saulės elementams“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

  
\_\_\_\_\_  
(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

  
\_\_\_\_\_  
(parašas)

Jankauskas, Šarūnas. Tiesioginė 2D nanoanglies grafeno sintezė, tyrimas ir taikymas saulės elementams. Magistro studijų baigiamasis projektas / vadovas dr. Šarūnas Meškiniš; Kauno technologijos universitetas, Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Fiziniai mokslai, Fizika (C02).

Reikšminiai žodžiai: mikrobange plazma aktyvuotas cheminis nusodinimas iš garų fazės, grafenas, saulės elementai.

Kaunas, 2020. 47 p.

### **Santrauka**

Šiame darbe nagrinėjamas tiesiogiai sintezuoto grafeno pritaikymo saulės elementams galimybės. Darbe aptarti pagrindiniai grafeno analizės metodai, naudoti mikrobange plazma aktyvuoto cheminio nusodinimo iš garų fazės būdu tiesiogiai sintezuoto grafeno tyrimui. Analizuojamos dangos formuotos ant Si(100) bei lydyto kvarco pagrindų. Siekiant iširti grafeno struktūrinės ypatybės, naudota Ramano sklaidos spektroskopija, optinė spektroskopija bei atominių jėgų mikroskopija. Taip pat darbe nagrinėjami ant lydyto kvarco suformuotų bandinių optinės draustinės juostos pločiai, nustatyti taikant Tauko (*Tauc*) metodiką. Tirtos, suformuotų fotovoltinių grafeno/Si heterosandūros prietaisų, elektrinės ir fotovoltinės savybės. Tiriamajame darbe nustatyta, kad ant lydyto kvarco pagrindų augintas grafenas yra vertikalus, tuo tarpu ant Si(100) tiesiogiai sintezuoti sluoksniai yra planariniai. Parodytas, grafeno bandinių sluoksnių skaičiaus didėjimas, didėjant sintezės proceso trukmei. Tiriant optines savybes pastebėta, kad ant lydyto kvarco auginto grafeno sluoksniuose randami redukuoto grafeno oksido pėdsakai, tai patvirtina ir optinių draustinės juostos pločių skaičiavimai (abejais atvejais ~2,4 eV). Įvertinus suformuotų fotovoltinių įrenginių jautrumą, pastebėta, kad jautris didesnis, kuomet prieš grafeno sintezę Si(100) papildomai veiktas vandenilio plazma. Toks poveikis padeda padidinti prietaisų fotovoltinius parametrus (atviros grandinės įtampą, trumpojo jungimo srovę) ir fotosrovę. .

Jankauskas, Šarūnas. Direct synthesis of 2D nanocarbon graphene, its analysis, and application for solar cells. Master's Final Degree Project / supervisor dr. Šarūnas Meškiniš; Faculty of mathematics and natural sciences, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Physical sciences, Physics (C02).

Keywords: microwave plasma enhanced chemical vapor deposition, graphene, solar cells.

Kaunas, 2020. 47 p.

### **Summary**

In this work, we are investigating directly synthesized graphene application for photovoltaic devices. We are analyzing main graphene experimental methods and their applications for directly synthesized graphene using plasma enhanced chemical vapor deposition. Thin films, were formed on Si(100) and fused silica substrates. For structural peculiarity investigation, Raman spectroscopy, optical spectroscopy and atomic force microscopy were used. For identification of optical bandgap, in graphene as grown on fused silica substrates, Tauc formalism was employed. Formed photovoltaic devices electrical and photovoltaic properties were tested. Vertical graphene formation was observed in cases where graphene was grown on fused silica directly, however in Si(100) case, graphene was planar. Graphene thickness increase was observed when increasing synthesis duration. When analyzing optical properties, graphene grown on fused silica exhibited reduced graphene oxide behavior and this phenomenon was confirmed when calculating optical bandgap of such samples (in both cases  $\sim 2,4$  eV). Photovoltaic device optical sensitivity yielded results, which favored samples with additional hydrogen plasma annealing prior graphene growth. This treatment increases device photovoltaic parameters (open-circuit voltage, short-circuit current) and photocurrent.

## Turinys

|  |    |
|--|----|
| Lentelių sąrašas .....   | 7  |
| Paveikslų sąrašas .....  | 8  |
| Ižanga.....  | 10 |
| Literatūros apžvalga .....   | 12 |
| 1. Grafenas – savybės ir sintezė.....  | 12 |
| 2. Grafeno analizės metodai.....   | 15 |
| 3. Grafeno taikymas ir perspektyvos saulės elementų gamyboje.....                                      | 24 |
| Medžiagos ir tyrimų metodai.....   | 27 |
| 1. Bandinių sintezė ir auginimo parametrai.....  | 27 |
| 2. Optinės spektroskopijos matavimai ir Tauko metodikos taikymas.....                                  | 28 |
| 3. Bandinių analizė Ramano sklaidos spektroskopija.....  | 29 |
| 4. Bandinių analizė atominių jėgų mikroskopija.....  | 29 |
| 5. Bandinių voltamperinės charakteristikos matavimai .....   | 30 |
| Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas .....  | 32 |
| 1. Optinės spektroskopijos rezultatai .....  | 32 |
| 2. Ramano sklaidos spektroskopijos rezultatai.....   | 33 |
| 3. Atominių jėgų mikroskopijos tyrimų rezultatai.....  | 36 |
| 4. Draustinės juostos pločio įvertinimas .....   | 37 |
| 5. Voltamperinių charakteristikų tyrimas .....   | 38 |
| Išvados .....  | 40 |
| Magistro darbe aprašyti tyrimų pristatymas ir finansavimas .....                                       | 41 |
| Literatūros sąrašas .....  | 42 |
| Priedai.....   | 46 |
| 1 priedas. Optinės draustinės juostos skaičiavimai naudojantis MATLAB programinės įrangos paketu ..... | 46 |

## Lentelių sąrašas

- 1 lentelė.** Skirtingai, mikrobange plazma aktyvuotu cheminio nusodinimo iš garų fazės būdu, formuotų bandinių auginimo sąlygos. .... 27
- 2 lentelė.** Grafeno charakteringų Ramano smailių parametrai, tirtiems grafeno bandiniams, suformuotiems, mikrobange plazma aktyvuotu cheminio nusodinimo iš garų fazės būdu.....33

## Paveikslų sąrašas

|   |     |
|---|-----|
| <b>1 pav.</b> Grafeno struktūroje esančių anglies atomų išsidėstymas [10] .....   | 12  |
| <b>2 pav.</b> Grafeno sintezės metodai [16].....  | 12  |
| <b>3 pav.</b> Grafeno augimo ant Ni padėklo schema [19].....  | 13  |
| <b>4 pav.</b> Mikrobange plazma aktyvuoto cheminio nusodinimo iš garų fazės būdu formuojamo grafeno, įrenginio principinė schema [20].....  | 134 |
| <b>5 pav.</b> Šviesos sąveika su medžiaga.....  | 15  |
| <b>6 pav.</b> Ramano sklaidos principas [21] .....  | 16  |
| <b>7 pav.</b> Ramano sklaidos dedamųjų paaiškinimas [22] .....  | 16  |
| <b>8 pav.</b> Ramano sklaidos spektroskopijos principinė schema [23] .....  | 17  |
| <b>9 pav.</b> Ramano spektras, žymintis pagrindines grafeno spektrines linijas [24] .....   | 18  |
| <b>10 pav.</b> Ramano spektras, žymintis vieno sluoksnio grafeną (a) bei keliasluoksnio grafeno atvejį (b) [26] .....   | 18  |
| <b>11 pav.</b> Grafeno ir jo atmainų spektras [31].....   | 19  |
| <b>12 pav.</b> Schema, vaizduojanti keleto atspindžių ir interferencijos atvejį (a) bei elektrinio lauko komponentių perkėlimo procesą $n_0/n_1/n_2/n_3$ struktūros atveju (čia $n_i$ – i-tosios terpės lūžio rodiklis) (b) [33].....   | 20  |
| <b>13 pav.</b> Eksperimentinės ir teorinės atspindžių kreivės. (a) $\text{SiO}_2/\text{Si}$ padėklo ir 1-5 grafeno lakštų ant $\text{SiO}_2/\text{Si}$ bei (b) 8-29 grafeno lakštų ant $\text{SiO}_2/\text{Si}$ atspindžio spektrai [33].....                                     | 21  |
| <b>14 pav.</b> Atominių jėgų mikroskopo vaizdai, rodantys grafeno paviršių. [39].....   | 22  |
| <b>15 pav.</b> Energijos juostų diagrama vaizduojanti krūvio pernašos mechanizmą p-n sandūros fotovoltinėje celėje [43].....  | 24  |
| <b>16 pav.</b> Saulės elemento veikimo principas, kai medžiagos pasižymi ganėtinai maža dielektrine skvarba. [44] .....   | 25  |
| <b>17 pav.</b> Saulės elemento voltamperinė kreivė rodanti pagrindinius fotovoltinės celės parametrus [46] .....  | 25  |
| <b>18 pav.</b> Mikrobange plazma aktyvuoto cheminio nusodinimo iš garų fazės sistema Cyrannus I-6 [50] .....  | 27  |
| <b>19 pav.</b> Šviesolaidinis spektrometras AvaSpec-2048 [51].....  | 28  |
| <b>20 pav.</b> Ramano sklaidos spektrometras „Renishaw inVia“ [53] .....  | 29  |
| <b>21 pav.</b> Atominių jėgų mikroskopo (JPK NanoWizard 3) sistema [55] .....   | 29  |
| <b>22 pav.</b> Keithley 6487 pikoampermetras/įtampos šaltinis .....   | 30  |
| <b>23 pav.</b> Šviestukų valdymo bloko schema .....   | 30  |
| <b>24 pav.</b> Bandinio tvirtinimas, voltamperinės charakteristikos matavimo schemeje.....  | 31  |
| <b>25 pav.</b> 1-ojo (raudonai) ir 2-ojo (juodai) bandinio atspindžio (a) ir sugerties spektrai (b) .....   | 32  |
| <b>26 pav.</b> 3-iojo bandinio ir Si(100) spektrai palyginimui (a) bei skirtuminio atspindžio spektras (b).....   | 32  |
| <b>27 pav.</b> 4-ojo bandinio ir Si(100) spektrai palyginimui (a) bei skirtuminio atspindžio spektras (b) .....   | 33  |
| <b>28 pav.</b> 1-ojo bandinio Ramano sklaidos spektras .....  | 34  |
| <b>29 pav.</b> 2-ojo bandinio Ramano sklaidos spektras .....  | 34  |
| <b>30 pav.</b> 3-iojo (juodas) ir 4-ojo (raudonas) bandinio, Ramano sklaidos spektrai .....   | 35  |
| <b>31 pav.</b> 5-ojo (juodas) ir 6-ojo (raudonas) bandinio, Ramano sklaidos spektrai .....  | 35  |
| <b>32 pav.</b> 1-ojo bandinio atominių jėgų mikroskopo vaizdai $1 \times 1 \mu\text{m}$ (a) ir $2 \times 2 \mu\text{m}$ (b) skenavimo lauko atvejais ir 2-ojo bandinio atominių jėgų mikroskopo vaizdai $1 \times 1 \mu\text{m}$ (c) ir $2 \times 2 \mu\text{m}$ (d) atvejais ... | 36  |
| <b>33 pav.</b> 60 min. ant lydyto kvarco auginto grafeno Tauko grafikas, kuriuo remiantis $E_g = 2.4 \text{ eV}$ . .....  | 37  |
| <b>34 pav.</b> 90 min. ant lydyto kvarco auginto bandinio Tauko grafikas, kuriuo remiantis $E_g = 2.4 \text{ eV}$ .....   | 37  |



- 35 pav.** 5-ojo (nevalyto) bandinio voltamperinė charakteristika matuota naudojant tris režimus: neapšvietus (juodas), apšvietus 730 nm šviestuku (raudonas) ir 406 nm šviestuku (mėlynas) ..... 38
- 36 pav.** 6-ojo (valyto) bandinio voltamperinė charakteristika, matuota naudojant tris režimus: neapšvietus (juodas), apšvietus 730 nm šviestuku (raudonas) ir 406 nm šviestuku (mėlynas) ..... 38

## Ižanga

Saulės elementai, nepaisant jų perspektyvumo ir didžiulio potencialios energijos kiekio, pagal pagamintą elektros energijos kiekį, vis dar atsilieka nuo vėjo jėgainių, hidroelektrinių ir kitų energijos gavimo būdų [1]. Pagrindinė to priežastis – santykinai mažas saulės elementų efektyvumas, kuris šiuo metu siekia 27.6 % monokristalinio silicio saulės elementams bei ~47,1% sudėtingiems ir brangiems tandeminiams saulės elementams, montuojamiems saulės koncentratoriuose [2]. Tačiau teorinis saulės elementų efektyvumas galėtų siekti ~86,8% [3]. Todėl saulės elementai yra vieni labiausiai tyrinėjamų įrenginių energetikoje. Šiuo metu, saulės elementai pagrinde gaminami iš gryno monokristalinio silicio, kadangi naudojant šią medžiagą galima pagaminti pakankamai didelio paviršiaus ploto saulės elementus, be to Si yra vienas gausiausių cheminių elementų Žemėje. Tačiau saulės elementus galima patobulinti, naudojant naujas medžiagas. Viena iš jų – dvimatis nanoanglies grafenas.

Įprastai grafenas ant puslaidininkinių bei dielektrinių pagrindų formuojamas pernešimo būdu. Grafenas auginamas ant Cu ar Ni folijos, cheminio nusodinimo iš garų fazės būdu, o vėliau pernešamas ant reikiamo pagrindo, tačiau pernešimo metu grafenas neišvengiamai užteršiamas įvairiais adsorbatais (dauguma jų, organiniai), taip pat, galimi struktūriniai pokyčiai, tokie kaip raukšlėjimai. Tai labai, keičia medžiagos savybes ir apsunkina grafeno panaudojimo galimybes fotovoltiniuose įrenginiuose.

Neseniai parodyta, kad grafeną galima auginti tiesiogiai ant įvairių puslaidininkinių ir dielektrinių pagrindų. Tai atliekama, patobulinant įprastinę cheminio nusodinimo iš garų fazės sistemą, panaudojant mikrobangį plazmos generatorių [4]. Deja, metodas pasižymi ir vienu trūkumu, gauti grafeno lakštai pasižymi didesniu defektų tankiu nei auginami įprastiniu cheminio nusodinimo iš garų fazės būdu, tačiau teigiama, kad parinkus reikiamus auginimo parametrus, galima to išvengti [5]. Nors tyrimų, apie tiesiogiai sintezuotą grafeną sparčiai daugėja, bandymų įvertinti optinės draustinės juostos plotį, nematyti. Todėl negalima atmesti atvejo, kad auginamas grafenas pasižymintis didesniu defektų tankiu, bei kiek labiau išskirtinėmis savybėmis, gali pasižymėti nenuliniu draustinės juostos pločiu.

Gautų grafeno dangų tyrimams yra naudojami įvairūs metodai, tačiau daugelis iš jų pasižymi destruktivumu arba yra ganėtinai sudėtingai atliekami. Ramano sklaidos spektroskopija, optinė spektroskopija, atominių jėgų mikroskopija, tai tik keletas efektyvių metodų, kurie leidžia tirti grafeno bandinius, stengiantis jų nepažeisti, taip pat, suteikiant didelį kiekį informacijos apie tiriamą bandinį. Pavyzdžiui, naudojant Ramano sklaidos spektroskopija galima ištirti grafeno struktūrines ypatybes: sluoksnių kiekį, defektų tankį bei daugelį kitų parametrų [6, 7]. Optinė spektroskopija yra gan nesudėtingas metodas, leidžiantis greičiau įvertinti pernešto grafeno storį, taip pat naudojantis atspindžio bei sugerties spektrais, galima įvertinti plėvelių optinę draustinę juostą [8]. Nesunkiai grafenui pritaikoma ir atominių jėgų mikroskopija, kuri leidžia tyrinėti grafeno morfologiją bei papildomai įvertinti sluoksnių skaičių ir grafeno lakštų dydį [9].

**Darbo tikslas** – Mikrobange plazma aktyvuotu cheminio nusodinimo iš garų fazės būdu ant Si(100) ir kvarco pagrindų tiesiogiai sintezuoto grafeno struktūros ir optinių savybių tyrimas bei taikymas saulės elementų gamybai.

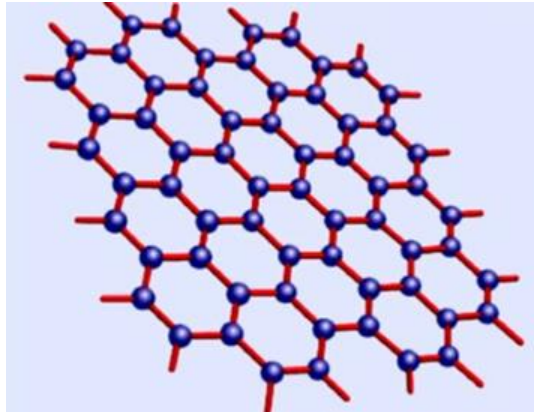
**Darbo uždaviniai:**

1. remiantis moksline literatūra išanalizuoti grafeno sintezės principus bei pagrindinius analizės metodus skirtus grafeno, suformuoto mikrobange plazma aktyvuotu cheminio nusodinimo iš garų fazės būdu, tyrimui;
2. atlikti grafeno sintezę ant Si(100) ir lydyto kvarco pagrindų, naudojant mikrobange plazma aktyvuotą cheminį nusodinimą iš garų fazės;
3. naudojantis optiniu spektrometru iširti grafeno bandinių storius, taip pat naudojantis atominių jėgų mikroskopu ir Tauko metodika, įvertinti ant lydyto kvarco pagrindų suformuoto grafeno optinę draustinę juostą;
4. naudojantis Ramano sklaidos spektrometru iširti bandinių struktūrinės ypatybės, gautų sluoksnių storį bei defektiškumą;
5. įvertinti grafeno/silicio heterosandūrų voltamperines charakteristikas bei pagrindinius grafeno/Si(100) saulės elementų parametrus (trumpojo jungimo srovę bei atviros grandinės įtampą).

## Literatūros apžvalga

### 1. Grafenas – savybės ir sintezė

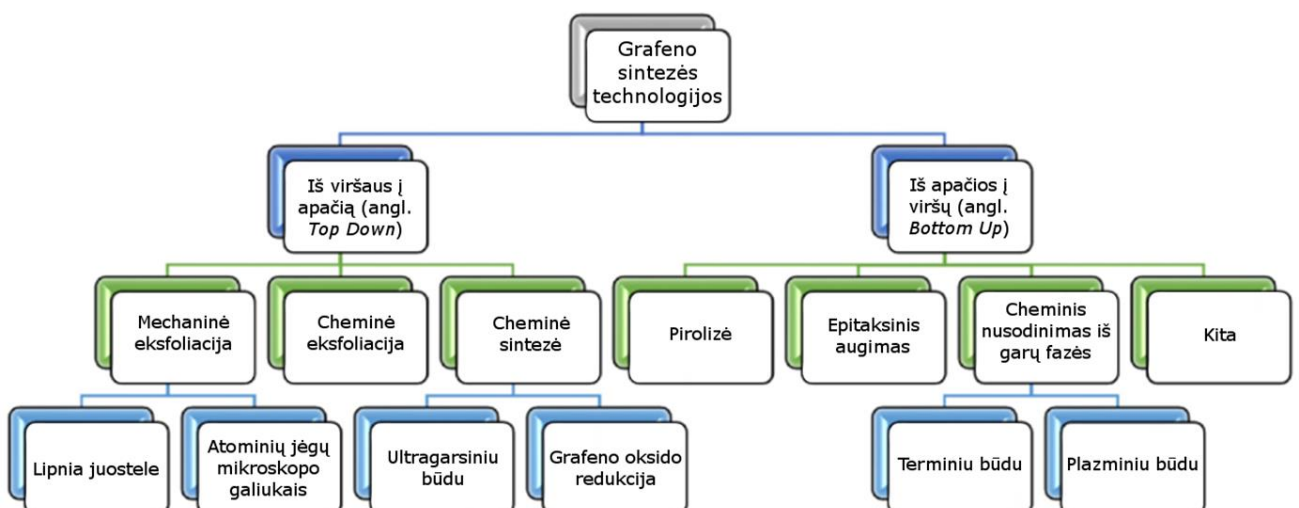
#### 1.1. Grafeno savybės



1 pav. Grafeno struktūroje esančių anglies atomų išsidėstymas [10]

Grafenas, tai anglies atmaina (alotropas), kuriai būdinga  $sp^2$  hibridizacija (1 pav.). Tai yra vienas arba keli monosluoksniai anglies atomų šešiakampių, kur atskiri sluoksniai tarpusavyje yra susiję van der Waalso ryšiais. Grafeno unikalumą užtikrina šios išskirtinės savybės: didžiausias šiluminis laidumas ( $\sim 5,0 (\pm 0,48) \cdot 10^3 \frac{W}{m \cdot K}$  [11]), šviesos pralaidumas (didesnis nei 95 % [12]), didelis krūvininkų mobilumas ( $2,5 \cdot 10^5 \frac{cm^2}{V \cdot s}$  [13]) ir tvirtumas (Jungo modulis -  $\sim 1$  TPa [14], stiprumo riba – 130 GPa [15]). Atsižvelgiant į šias savybes, grafenas yra laikomas viena universaliausių ir perspektyviausių medžiagų, kurios pritaikymas galimas įvairiose šakose, nuo mechanikos iki optoelektronikos.

#### 1.2. Grafeno sintezė



2 pav. Grafeno sintezės metodai [16]

Pirmi grafeno sluoksniai suformuoti pakankamai neseniai, tačiau šiuo metu grafeno sintezės metodų yra ganėtinai daug (2 pav.). Grafenas gautas skirtingais metodais, pasižymi skirtingu defektų tankiu, elektrinėmis, optinėmis ir mechaninėmis savybėmis. Grafeno, kaip ir daugelio dangų, auginimas remiasi „iš viršaus į apačią“ (angl. Top Down) arba „iš apačios į viršų“ (angl. Bottom Up) principais [16]. Nepaisant grafeno sintezės metodų gausos, dažniausiai išskiriamos dvi, kiek siauresnės, metodų grupės – eksfoliacija ir cheminis nusodinimas iš garų fazės (CVD).

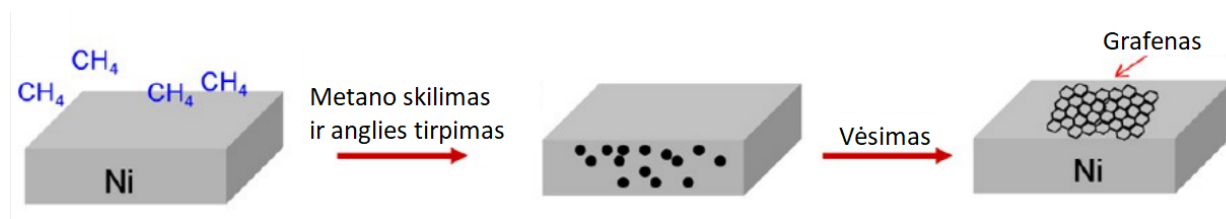
### 1.2.1. Eksfoliacija

Žinant, kad grafenas, tai grafito monosluoksnis, natūralu manyti, jog galima gauti grafeną, jei ryšius tarp grafito sluoksnių būtų galima nutraukti. Tam reikalinga mechaninė ar cheminė energija, kuri gebėtų atskirti individualius grafeno sluoksnius. Įprastai, orientuotas pirolitinis grafitas (angl. Highly oriented pyrolytic graphite) yra suskaldomas į mažus gabalėlius, naudojant sausą ėsdinimą deguonies plazmoje ar kitus metodus. Gautos nedidelės, kelių mikrometrų, struktūros tvirtinamos prie fotorezisto ir naudojantis lipnia juosta nuplėšiami grafeno sluoksniai nuo grafito ir paliekami acetone. Vėliau perkeliama ant reikiamo paviršiaus. Grafenas gaunamas kelių arba vieno sluoksnio storio ir pasižymi išskirtinėmis fizikinėmis savybėmis [17].

Kiek kitaip grafenas yra gaunamas naudojant skystos fazės eksfoliaciją. Šiuo būdu grafito oksido suspensija veikiama ultragarso atskiria grafeno oksido lakštus ir vėliau jie redukuojami hidrazino hidrate 100 °C, vieną parą [18]. Nepaisant pakankamai nesudėtingo proceso atlikimo, tokiu būdu paruoštas grafenas dažnai nebūna visiškai redukuotas, todėl defektų tankis yra didesnis nei mechaninės eksfoliacijos atveju.

### 1.2.2. Cheminis nusodinimas iš garų fazės

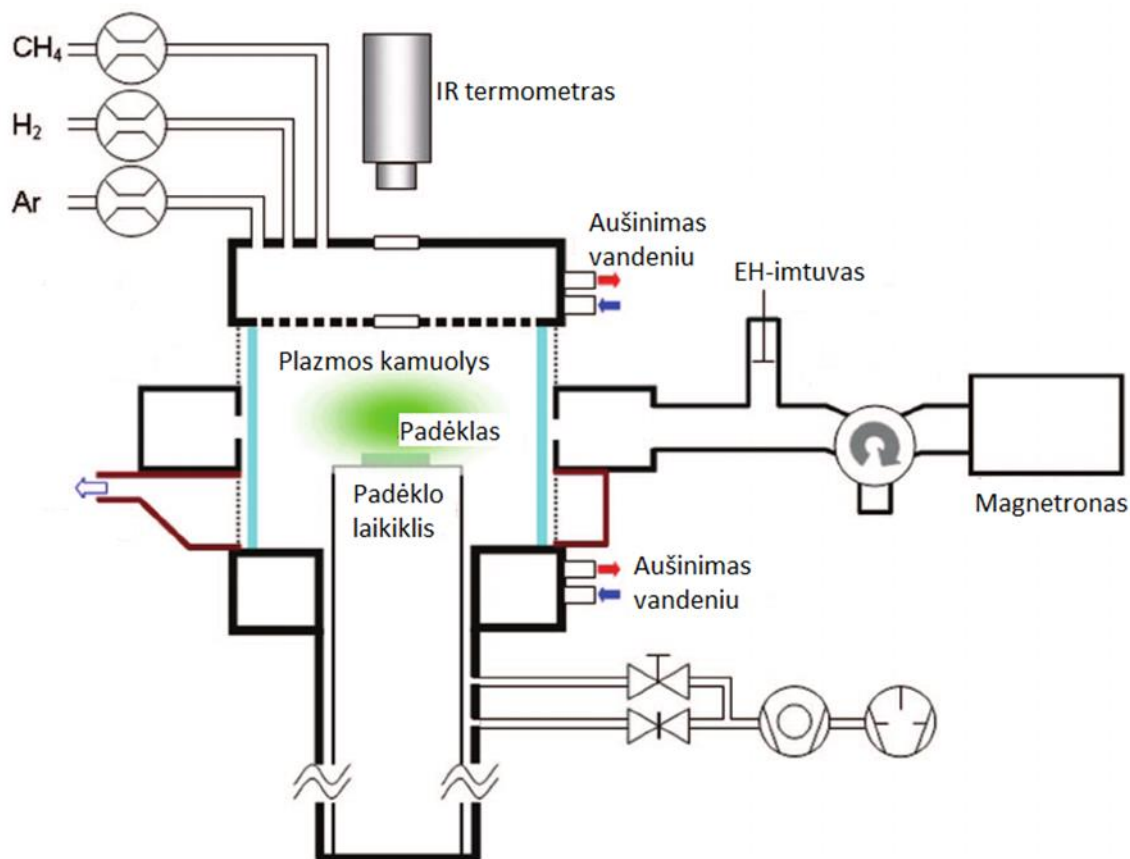
Visgi individualių grafito lakštų atskyrimas nėra vienintelis grafeno sintezės būdas – sluoksnius galima auginti. Cheminio nusodinimo iš garų fazės būdu galima auginti grafeno sluoksnius ant pasirinkto padėklo. Supaprastinta proceso schema matoma 3 paveiksle.



3 pav. Grafeno augimo ant Ni padėklo schema [19]

Priklausomai nuo padėklo ant kurio auginamas grafenas, pirmiausia vyksta padėklo atkaitinimas, po kurio eina H<sub>2</sub> ir CH<sub>4</sub> dujų mišinio įleidimas į kamerą, kuris inicijuoja grafeno augimą. Šioje stadijoje iš pradžių anglis ištirpsta padėklo viduje. Tirpimo dinamika priklauso nuo pagrindui naudojamos medžiagos, taip pat nuo dujų koncentracijų ir darbinės temperatūros. Kadangi anglis skirtinguose metaluose tirpsta nevienodai, priklausomai nuo naudojamo pagrindo, pradedamas aušinimas, kurio metu grafeno sluoksniai pradeda formotis ant padėklo paviršiaus [19]. Valdant aušinimo greitį, galima kontroliuoti grafeno sluoksnių kiekį, kokybę ir kitus parametrus. Ant katalizinio padėklo suformuotas grafenas gali būti sėkmingai perkeltas ant, pavyzdžiui, Si plokštelės, išlaikant pradinę grafeno geometriją.

Artimas įprastiniam cheminio nusodinimo iš garų fazės būdui yra mikrobange plazma aktyvuotas cheminis nusodinimas iš garų fazės. Principinė šiam metodui įgyvendinti naudojamos įrangos schema matoma 4 paveiksle. Pagrindinis skirtumas nuo įprastinio cheminio nusodinimo iš garų fazės būdo, tai papildomas mazgas sintezės įrenginyje - plazmos šaltinis. Virš padėklo suformuotas įleistų dujų plazmos kamuolys leidžia sumažinti darbinę proceso temperatūrą, nes dujos, esančios plazmos būsenoje, yra daug reaktyvesnės dėl suaktyvintos molekulių disociacijos. Šiuo procesu formuojami grafeno sluoksniai dažnai nėra horizontalūs, dėl kameroje esančios plazmos elektrinio lauko krypties [20], tačiau būtent šiuo metodu galima formuoti struktūras tiesiogiai ant puslaidininkių padėklų, išvengiant papildomų sluoksnių perkėlimų nuo katalizinių pagrindų.



**4 pav.** Mikrobange plazma aktyvuoto cheminio nusodinimo iš garų fazės būdu formuojamo grafeno, įrenginio principinė schema [20]

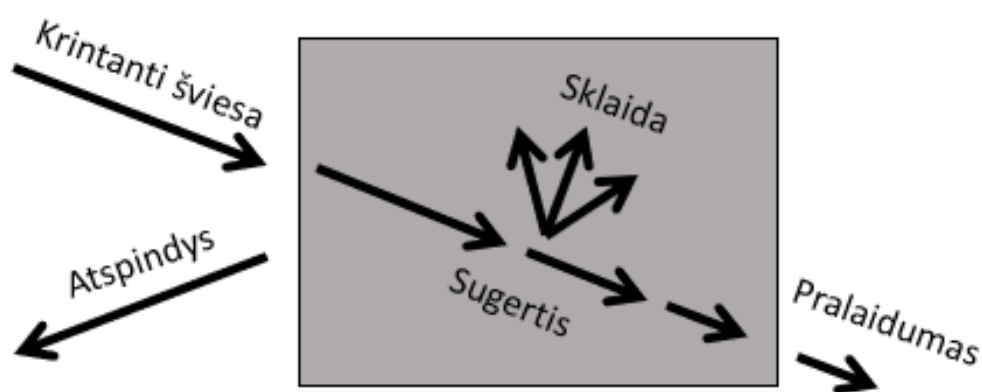
## 2. Grafeno analizės metodai

Siekiant nustatyti pagaminto grafeno kokybę naudojama begalė priemonių, tačiau atsižvelgiant į metodų patikimumą, išgaunamos informacijos kiekį bei daromą žalą analizuojamiems grafeno bandiniams, išskiriami pagrindiniai grafeno analizės metodai: UV-Regimosios šviesos spektroskopija, Ramano sklaidos spektroskopija, atominių jėgų mikroskopija, pralaidumo elektronų mikroskopija.

### 2.1. Ramano sklaidos spektroskopija ir taikymas grafeno struktūrinei analizei

Ramano sklaidos spektroskopija yra vienas universaliausių metodų, naudojamų grafeno kokybinei bei kiekybinei analizei atlikti. Nepaisant sudėtingų procesų, vykstančių analizės metu, metodas pasižymi paprastumu, yra nedestruktyvus ir pakankamai lengvai interpretuojamas.

#### 2.1.1. Ramano sklaidos spektroskopijos principai



5 pav. Šviesos sąveika su medžiaga

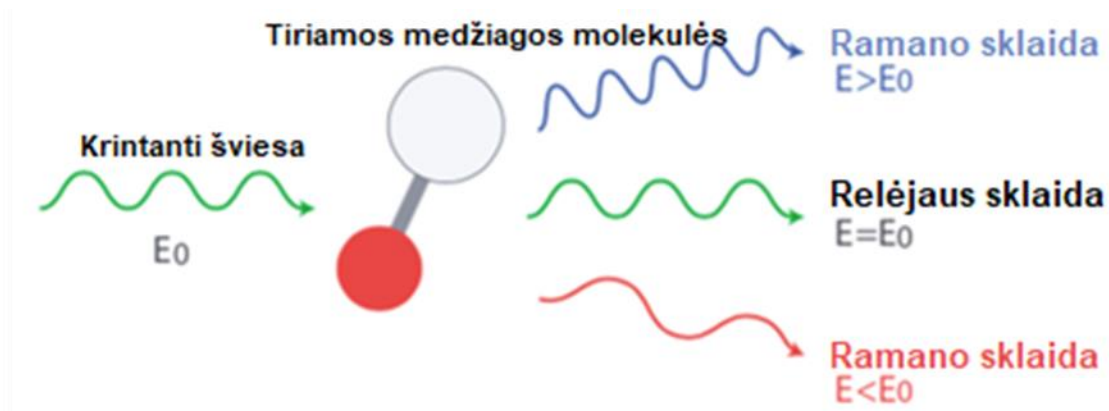
Šviesa, sąveikaudama su medžiaga, gali būti atspindėta, sugerta arba išsklaidyta (5 pav.). Sklaida skirstoma į keletą tipų. Didžioji dalis sklaidos, tai Relėjaus sklaida (išsklaidytos elektromagnetinės spinduliuotės dažnis sutampa su naudojamo šaltinio šviesos dažniu), tačiau yra nedidelė dalis sklaidos, kur išsklaidytos šviesos bangos ilgis (dažnis) pakinta dėl molekulių vibracijų – tai vadinama Ramano sklaida (6 pav.). Kadangi molekulių virpesių dažniai ir fononiniai virpesiai kristaluose yra specifiniai, todėl ir išsklaidytos šviesos dažniai yra labai konkretūs [21]. Būtent dėl šių reiškinių, Ramano sklaida leidžia pakankamai nuodugniai analizuoti medžiagų struktūrines ypatybes, nedarant žalos tiriamai medžiagai.

Dėl Ramano sklaidos atsiradęs dažnių pokytis gali būti tiek neigiamas, tiek ir teigiamas. Paprastai šio reiškinio vizualizacijai galima pasitelkti Jablonskio (energijos juostų) diagramą (7 pav.). Šviesos kvanto sužadinta molekulė yra perkeliama į virtualų lygmenį. Po to eina keletas galimų aptartų variantų [22]:

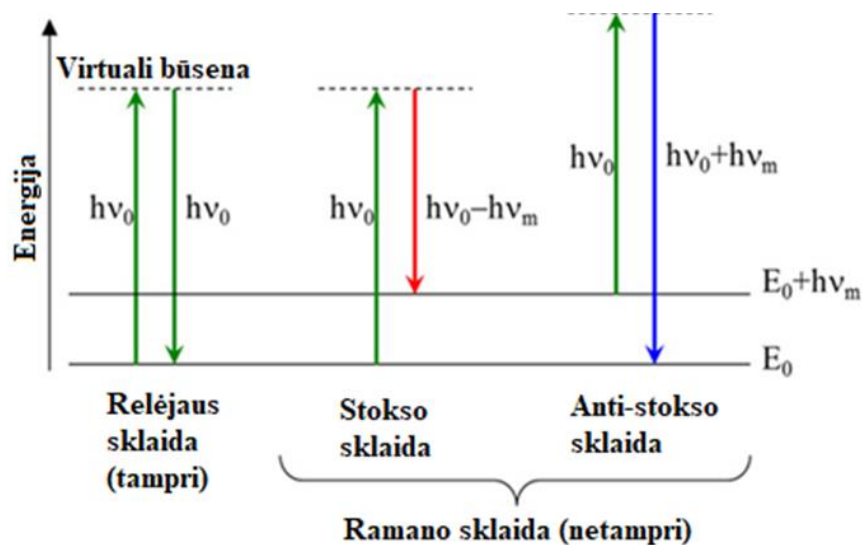
- molekulė gali relaksuoti lygiai į tą patį energijos lygmenį, iš kurio ji buvo sužadinta (Relėjaus sklaida), tokiu būdu išspinduliuojamas tokios pat energijos fotonas, kaip ir kritęs;

- b) molekulė gali relaksuoti į egzistuojančią fononinę būseną, tačiau tokiu atveju bus išspinduliuotas mažesnio dažnio šviesos kvantas (tokia sklaida – Stokso),
- c) molekulė, jau esanti fononinės būsenos yra dar labiau sužadinama į aukštesnę virtualią būseną, tačiau relaksuoja į pagrindinę būseną, išspinduliuodama didesnio dažnio fotoną (tokia sklaida – anti-Stokso).

Būtent tą nedidelę dalį sklaidos ir sudaro Stokso ir anti-Stokso sklaida. Tačiau lyginant šias dvi baigtis, nesunku pastebėti, kad Stokso sklaida yra dominuojanti Ramano sklaidos forma, nes natūraliomis sąlygomis, didžiąją dalį molekulių galima rasti žemiausios energijos būsenos.



6 pav. Ramano sklaidos principas [21]

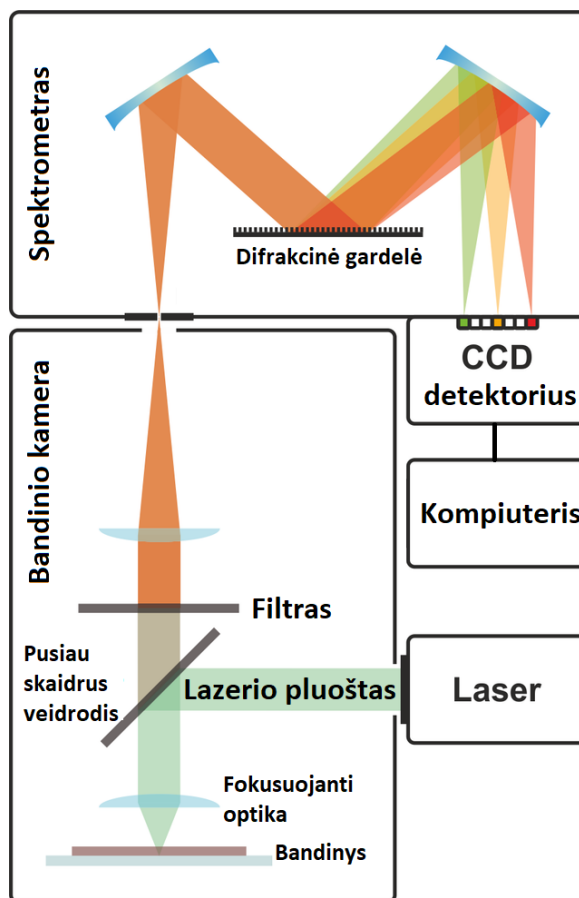


7 pav. Ramano sklaidos dedamųjų paaiškinimas [22]

Įprastu atveju, Ramano sklaidos spektroskopijos sistemą sudaro keletas komponentų: specifinio bangos ilgio šviesos šaltinis (lazeris), elektromagnetinės spinduliuotės filtravimo elementas, pluošto daliklis, difrakcinė gardelė, krūvio sąsajos kamera bei kompiuteris (8 pav.). Lazero pluoštas yra nukreipiamas į pusiau skaidrų veidrodį. Nuo veidrodžio atsispindėjęs pluoštas yra nukreipiamas mikroskopo objektyvo link, kur jis fokusuojamas į bandinį. Išsklaidyta bei atsispindėjusi šviesa yra nukreipiama atbuline kryptimi, tuomet praeina filtrą ir patenka į spektrometrą, kuriame, naudojant difrakcinę gardelę, spektras yra išskaidomas į atskiras dedamąsias bei nukreipiamas į CCD kamerą



(krūvio sąsajos įtaisą), kuriuo duomenys registruojami kompiuteryje. Kompiuteris registruoja tiek Stokso, tiek anti-Stokso sklaidos atvejus, tačiau dėl mažo anti-Stokso signalo stiprumo, programinėje įrangoje atvaizduojamame spektre įprastai atvaizduojami tik Stokso sklaidos atvejai.



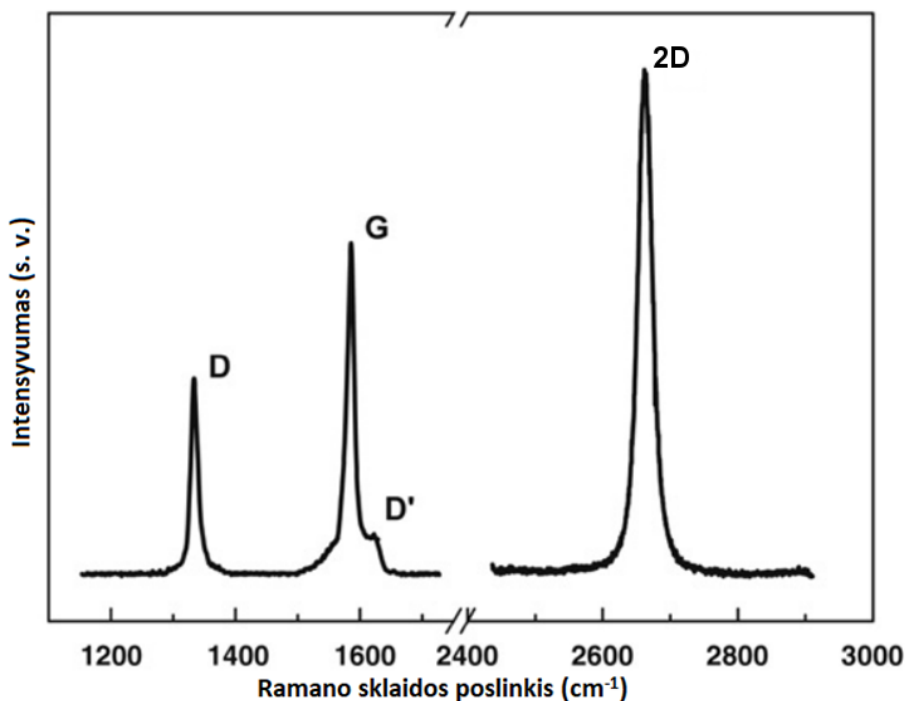
8 pav. Ramano sklaidos spektroskopijos principinė schema [23]

### 2.1.2. Ramano sklaidos taikymas grafeno analizei

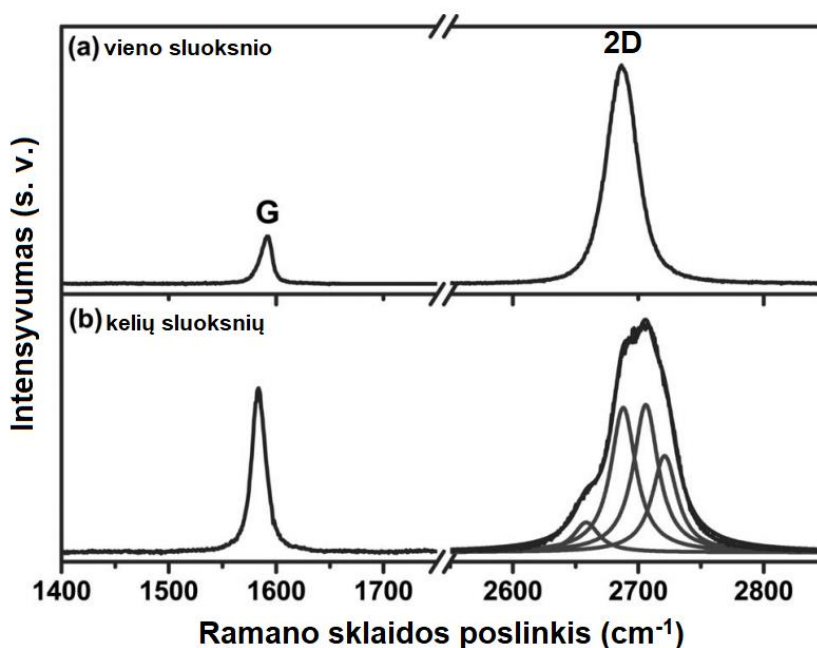
Kaip ir minėta, Ramano sklaida gali suteikti daug informacijos apie tiriamąjį bandinį, ne išimtis ir medžiagos, sudarytos iš anglies atomų. Kadangi metodas neardo bandinio (jei zondojuojamo šviesos srauto galia yra pakankamai žema), galima analizuoti įvairias medžiagos struktūrines ypatybes. Grafeno atveju galima tirti sluoksnių kiekį, defektų tankį bei priemaišas. Taip pat galima nustatyti grafeno struktūros charakterį – atskirti vertikalųjį grafeną nuo horizontalaus.

Grafeno atveju išreikštos smailės, matomos 9 paveiksle. Viena ryškiausių spektrinių grafeno linijų, tai G smailė, pastebima esant  $\sim 1582 \text{ cm}^{-1}$ , kuri lemia  $sp^2$  ryšiais sujungtų anglies atomų vibracijas plokštumoje bei 2D smailė, pastebima esant  $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ . Kuomet grafeno sluoksniuose yra defektų, o taip nutinka visais realiais atvejais, tuomet galima išvelgti ir D smailę esant  $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ , kuri siejama su  $sp^2$  ryšiais sujungtų anglies atomų vibracijomis statmenai grafeno plokštumos. Esant struktūrinėms anomalijoms ir kitiems geometriniais artefaktams, galima išvelgti ir atraminę D' smailę, esančią ties  $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$  [24]. Duomenų interpretavimas remiasi pagrindinių spektrinių linijų santykių skaičiavimais. Tarkime, sluoksnių kiekiui nusakyti, pakanka remtis 2D/G smailių santykiu, tačiau defektų analizei reikalingas tiesiogiai su defektais susijęs parametras – D/G santykis. Neretai

defektams apibūdinti naudojama ir D' smailė, kuri siejama su grafeno raukšlėjimusi ir galimų priemaišų atsiradimu [25].



9 pav. Ramano spektras, žymintis pagrindines grafeno spektrines linijas [24]

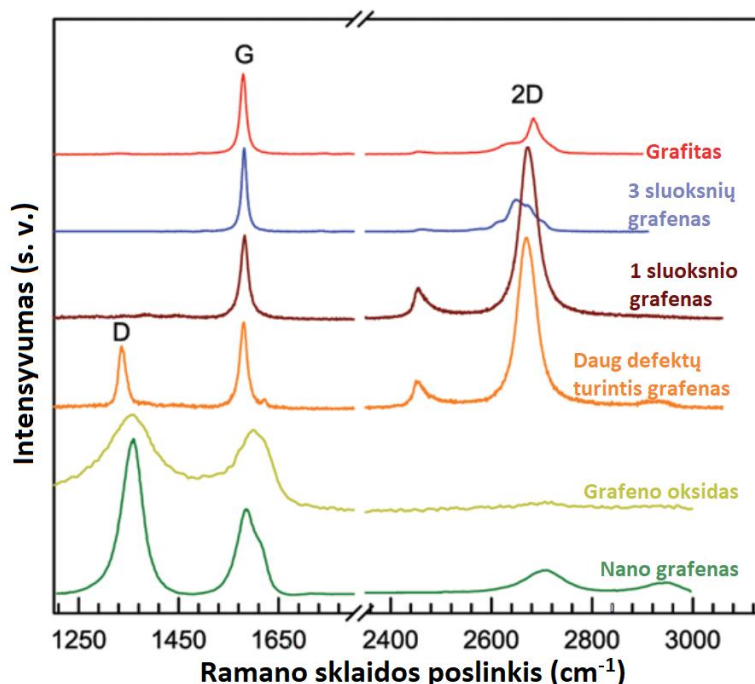


10 pav. Ramano spektras, žymintis vieno sluoksnio grafeną (a) bei keliasluoksnio grafeno atvejį (b) [26]

Kaip ir minėta, ne tik smailių absoliučios vertės padeda apibūdinti grafeno paviršius – tai galima įvertinti ir kiek sudėtingesniais smailių parametrais. Pavyzdžiui, pastebėta, kad keičiantis grafeno storiui, keičiasi ir 2D smailės padėtis bei pusplotis (10 pav.), kuris tuo pačiu suteikia daug informacijos apie grafeno grynumą [26]. Fizikinė pusplotio reikšmė siejama su sužadintų būsenų gyvavimo trukme, kuri tiesiogiai priklauso nuo įvairių priemaišų ir kitokių gardelės iškreipymų [27].

Vertinant kitų smailių puspločių vertes, kaip kad D ir G, matomas tiesioginis puspločio sąryšis su anglies darinių grafitizacija [28, 29]. Tai svarbu, siekiant atskirti grafeno individualių lakštų orientaciją kitų sluoksnių atžvilgiu (angl. stacking order), taip pat tai padeda atskirti vertikalųjį grafeną, nuo horizontalaus [30].

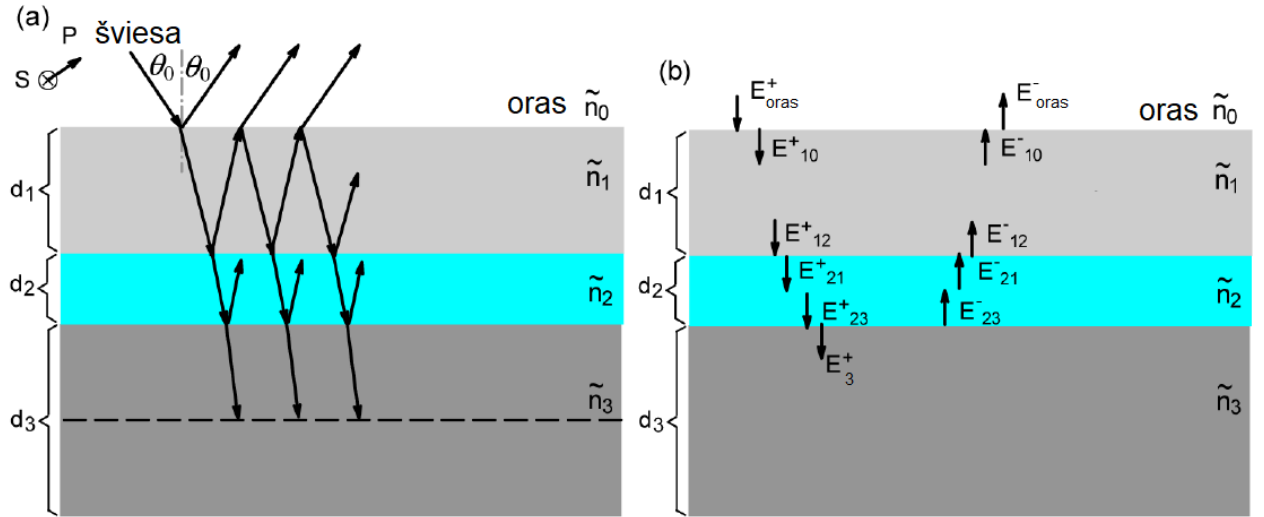
Ramano sklaida padeda atskirti ne tik individualius grafeno struktūros pokyčius, bet tuo pačiu leidžia ir identifikuoti įvairias grafeno atmainas (grafitą, grafeno oksidą ir kt.) [31]. Žinant, kad grafenas, augintas tiesiogiai ant dielektrinių ir puslaidininkinių pagrindų nėra intensyviai ištirtas, galimas variantas, kad auginimo metu formuojami paviršiai, neprilygsta grafenui, todėl būtent šiuo metodu, galima kokybiškai įvertinti šias anomalijas ir jų prigimtį (11 pav.). Kaip matyti, didėjant grafeno sluoksnių kiekiui, keičiasi 2D smailės charakteris, tačiau kuomet tiriamas grafeno oksidas, 2D smailė beveik neegzistuoja. Taip pat, grafeno oksido atveju matyti ir D bei G smailių persiklojimas.



11 pav. Grafeno ir jo atmainų spektras [31]

## 2.2. Optinė spektroskopija plonų dangų atveju

Dar vienas metodas, leidžiantis nesunkiai charakterizuoti grafeno dangas, tai UV-Regimosios šviesos spektroskopija. Tai taip pat, nedestruktyvus metodas, kurio pagalba galima tirti grafeno dangų storį, tam tikrus struktūrinius ypatumus ir kt [32]. Teoriškai, plonų dangų sąveiką su šviesa galima įvertinti dviem būdais: naudojantis Frenelio išraiškomis [32] arba taikant perkėlimų matricos formalizmą [33]. Kalbant apie pastarąjį metodą, šviesos sklaidimo kelių terpių, turinčių skirtingus optinius tankius, modelis matomas 12 paveiksle.



**12 pav.** Schema, vaizduojanti keleto atspindžių ir interferencijos atvejį (a) bei elektrinio lauko komponentių perkėlimo procesą  $n_0/n_1/n_2/n_3$  struktūros atveju (čia  $n_i$  – i-tosios terpės lūžio rodiklis) (b) [33]

Perkėlimų matrica remiasi kelių charakteringų matricių  $M_i$ , apibūdinančių terpes, kuriomis sklinda šviesa, skaičiavimais. Šios matricos, kai kritimo kampas  $\theta_0 = 0$ , kartu su fazės faktoriais  $\beta_i$ , įprastiniu atveju aprašomos taip:

$$\beta_i = \frac{2\pi}{\lambda_0} \cdot n_i \cdot d_i \quad (1)$$

čia  $\lambda_0$  - krintančios elektromagnetinės bangos ilgis,  $n_i$  - i-tosios dangos lūžio rodiklis,  $d_i$  - i-tosios dangos storis.

$$M_i = \begin{bmatrix} \cos(\beta_i) & \frac{i}{\eta_0 \cdot n_i} \cdot \sin(\beta_i) \\ i \cdot \eta_0 \cdot n_i \cdot \sin(\beta_i) & \cos(\beta_i) \end{bmatrix} \quad (2)$$

čia  $\eta_0$  – pralaidumas vakuume ( $\sim 0.002654 \frac{1}{\Omega}$ ).

Naudojantis aprašytomis išraiškomis, galima rasti bendrąją perkėlimų matricę:

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = M_1 \cdot \dots \cdot M_i \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_0 \cdot n_i \end{bmatrix} \quad (3)$$

Vėliau, gautus koeficientus B ir C galima naudoti atspindžio ar pralaidumo koeficientų skaičiavimams:

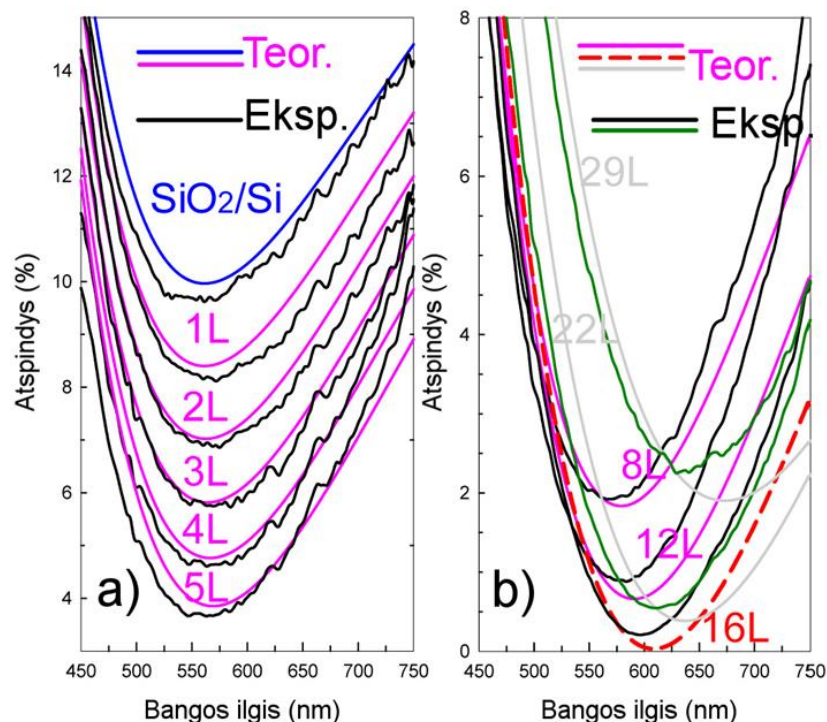
$$r = \frac{(\eta_0 \cdot B) - C}{(\eta_0 \cdot B) + C} \quad (4)$$

$$R = r \cdot r^* \quad (5)$$

$$T = \frac{4 \cdot \eta_0 \cdot r e(\eta_0 \cdot n_i)}{((\eta_0 \cdot B) + C) \cdot ((\eta_0 \cdot B) + C)^*} \quad (6)$$

### 2.2.1. Optinės spektroskopijos taikymas grafeno analizei

Grafeno tyrimai optine spektroskopija atliekami gana senai. Analizė tiksčiausia, kuomet grafenas augintas ant pakankamai mažą optinį tankį turinčių dangų (pvz.,  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ), tokiu būdu kontrastas yra didesnis, o tai leidžia lengviau identifikuoti optinius nuostolius, kurie tiesiogiai proporcingi grafeno lakštų kiekiui [34].



**13 pav.** Eksperimentinės ir teorinės atspindžių kreivės. (a)  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  padėklo ir 1-5 grafeno lakštų ant  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  bei (b) 8-29 grafeno lakštų ant  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  atspindžio spektrai [33]

Nors grafeno analizė ant skaidresnių ir mažą lūžio rodiklį turinčių dangų yra kokybiškesnė, neretai, formuojant įvairius prietaisus, grafenas auginamas tiesiogiai ant puslaidininkinių pagrindų (Si) ar panašių dangų ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ). Nors ir auginant ant šių dangų, grafeno analizė optine spektroskopija yra kur kas sudėtingesnė, tačiau parodyta, kad net ir tokiu atveju įmanoma išvelgti optinių nuostolių pokytį, kintant grafeno storiui (dėl grafeno sugerties  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  bei kitose panašaus optinio tankio aplinkose yra 1,7% [33-36]). Augant sluoksnių kiekiui nuo mono- iki keliasluoksnių grafeno, atspindys kinta monotoniškai, remiantis tokiu pat dėsningumu, tačiau dar labiau didėjant grafeno storiui, pastebimas atspindžio poslinkis didesnių bangos ilgių link (13 pav.). Nepaisant to, kad metodas yra tikslus tik keliasluoksnių grafeno tyrimams, visgi analizės greitis bei įrangos paprastumas yra neabejotini optinės spektroskopijos pranašumo požymiai, lyginant su kitais, grafeno storiui tirti skirtais metodais.

Optinė spektroskopija, nėra vien tik paprastas metodas skirtas tirti grafeno dangų storius. Šio metodo pagalba, galima tyrinėti ir kitokius dangų parametrus, kaip kad optinės draustinės juostos plotį. Tai naudingas parametras, tiesioginio grafeno auginimo ant įvairių pagrindų atveju. Neretai auginamos grafeno dangos turi daug priemaišų bei defektų, todėl, grafenas gali turėti nenulinę draustinę juostą. Siekiant ją nustatyti, paprastai naudojama Tauko metodika (angl. Tauc). Tiriant medžiagos sugertį, nustatomas medžiagos sugerties koeficientas  $\alpha$ :

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{d} \quad (7)$$

čia  $\alpha$  – sugerties koeficientas,  $A$  – sugertis,  $d$  – dangos storis.

Apskaičiavus sugerties koeficientą iš turimų sugerties spektrų, galima taikyti Tauko formulę [37], optinės draustinės juostos įvertinimui:

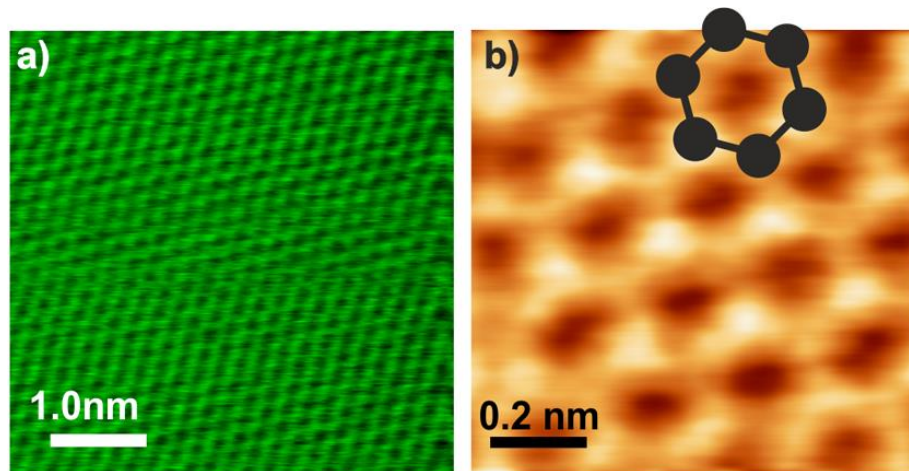
$$\sqrt{\alpha h\nu} = B(h\nu - E_g) \quad (8)$$

čia  $h$  – Planko konstanta,  $\nu$  – elektromagnetinės spinduliuotės dažnis,  $B$  – proporcingumo koeficientas,  $E_g$  – optinės draustinės juostos plotis.

Iš gautos priklausomybės, optinės draustinės juostos plotis ( $E_g$ ) nustatomas, aproksimuojant tiesinę jos dalį iki  $\sqrt{\alpha h\nu} = 0$  vertės.

### 2.3. Grafeno tyrimai atominių jėgų mikroskopija

Kitas, pakankamai dažnai taikomas metodas, paviršiaus morfologijai tirti, tai atominių jėgų mikroskopija. Šis metodas pranašesnis už kitas mikroskopijas tuo, kad nereikia atlikinėti papildomo bandinio paviršiaus paruošimo, taip pat metodas nesunkiai įgyvendinamas normaliomis sąlygomis [38]. Jei analizė atlikta teisingai, atominių jėgų mikroskopija gali gana tiksliai nuskenuoti paviršių ir nusakyti paviršiaus šiurkštumą, grafeno sluoksnių trūkius ir kitus svarbius struktūrinius parametrus lemiančius, šios unikalios medžiagos savybes.



64 pav. Atominių jėgų mikroskopo vaizdai, rodantys grafeno paviršių. [39]

Aukštos raiškos grafeno vaizdai matomi 14 paveiksle. Deja, įprastiniu atveju šiuos vaizdus gauti sunku, dėl grafeno ir naudojamo zondo suderinamumo sunkumo, tyrimo metu esamų aplinkos sąlygų (santykinės oro drėgmės) bei įvairių adsorbatų esančių ant grafeno paviršiaus [39]. Priklausomai nuo pasirinkto atominių jėgų mikroskopo metodo, skiriasi įrangos bei naudojamo zondo tarnavimo laikas, taip pat nuo to priklauso skiriamoji geba. Kontaktiniu, statiniu režimu dirbantis atominių jėgų mikroskopas, kuomet zondas slenkamas skenuojamu paviršiumi, naudojamas tik tuomet, jei analizuojamas paviršius yra lygus (2D horizontalaus grafeno atveju), priešingai, vertikalių struktūrų, tokių kaip vertikalių grafeno, nanovamzdelių ir kitų darinių panašių darinių, matavimai atliekami šiuo būdu gali pažeisti paviršių ir zondą net jei ir naudojamas pastovaus vidutinio atstumo metodas [40], kas prastina nuotraukų kokybę. Skenuojant dinaminu, virpančio zondo, režimu (angl. tapping), įmanoma skenuoti grafeno paviršius pakankamai didele raišką [40], tačiau reikia atsižvelgti į aplinkos

sukeliamas vibracijas, kas turi neigiamos įtakos pradiniam, artimo rezonansiniam dažniui, zondo virpėjimui [41].

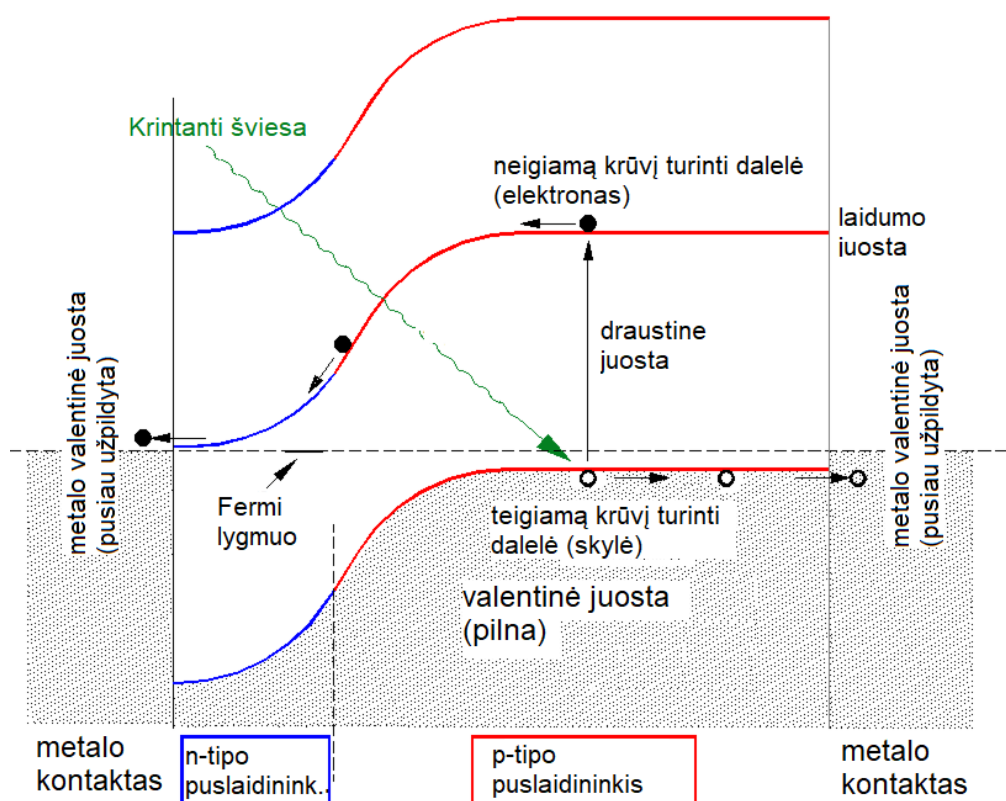
Nepaisant įvairių atominių jėgų mikroskopo režimų privalumų bei trūkumų atliekant grafeno matavimus, labai svarbu atkreipti dėmesį ir į aplinkos veiksnius. Santykinė oro drėgmė yra vienas pagrindinių parametru didinančių, signalo ir triukšmo santykį, savo ruožtu bloginančių paviršiaus skenavimą, dėl vandens sankaupų ant grafeno paviršiaus. Pagrindinės priežastys, tai vandens molekulos dipolio momentas bei aplinkoje esančių  $\text{OH}^-$  ir  $\text{H}_3\text{O}^+$  jonų įtaka [39]. Norint to išvengti, grafeno tyrimas šiuo metodu turėtų būti atliekamas itin aukšto vakuumo aplinkoje (tai reikalauja daug resursų) bei naudojant hidrofobiškus safyro ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) zondus [39].



### 3. Grafeno taikymas ir perspektyvos saulės elementų gamyboje

Nors šiuo metu grafenas yra tyrimų stadijos ir daug komercinių įrenginių, naudojančių šią egzotinę medžiagą, nėra, tačiau teorinės aptartų savybių galimybės leistų jį taikyti biologinių jutiklių [17], mechaniniam poveikiui atsparių maišelių, fotojutiklių, liečiamų ekranų, saulės elementų ir kitų prietaisų gamybai [42].

#### 3.1. Saulės elementų veikimo principas

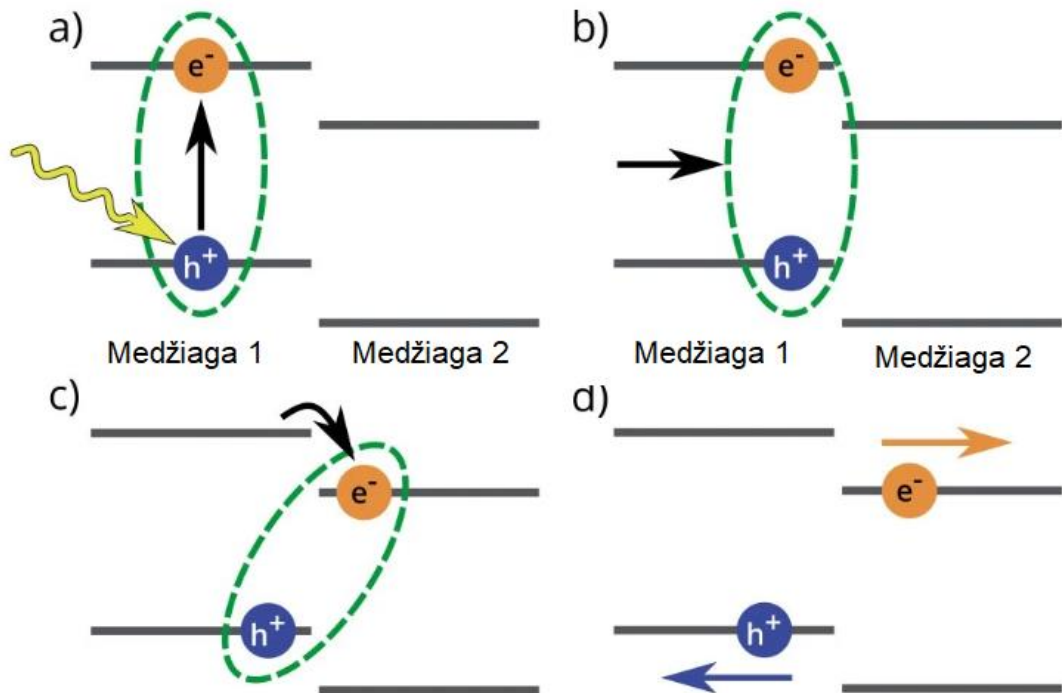


15 pav. Energijos juostų diagrama vaizduojanti krūvio pernašos mechanizmą p-n sandūros fotovoltinėje celėje [43]

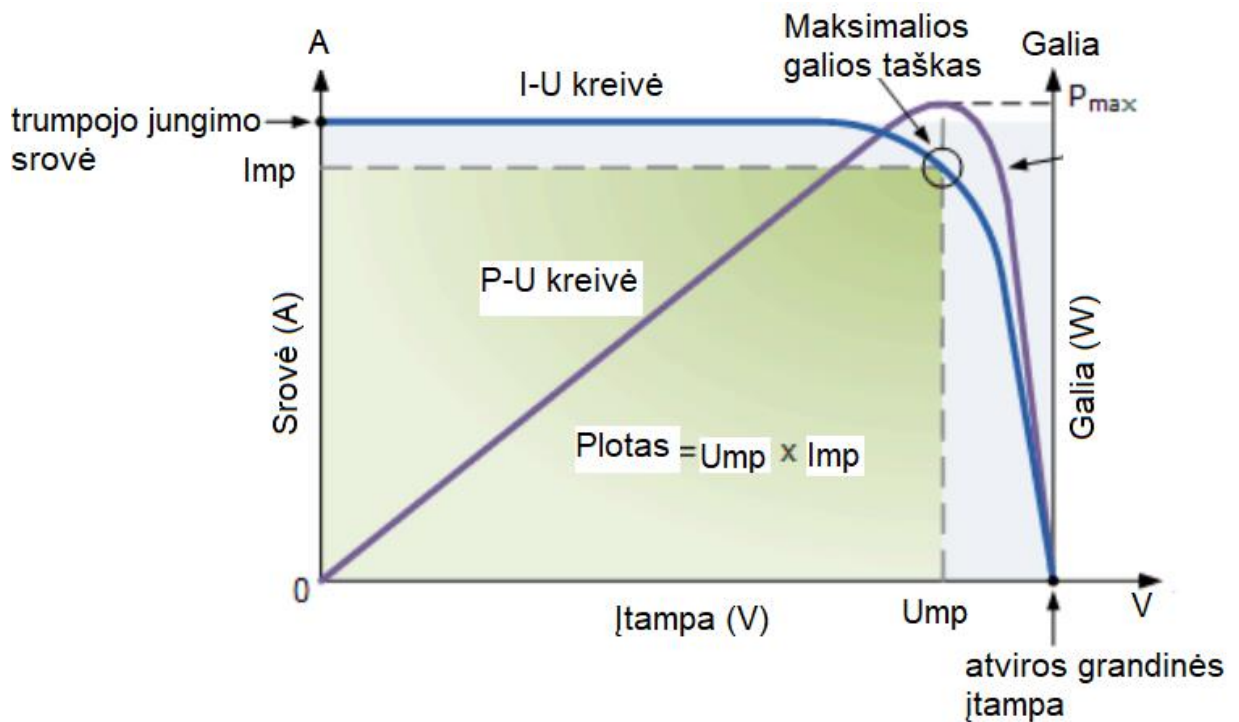
Saulės elementai, tai prietaisai gebantys konvertuoti šviesos energiją į elektrą, naudojantis fotovoltiniu efektu. Pagrindinis saulės elemento (fotovoltinės celės) komponentas, tai puslaidininkis. Siekiant nubraižyti tipinio puslaidininkio krūvininkų pernašos modelį, galima pasinaudoti energijos juostų modeliu (15 pav.). Paprastai tariant, jei kritęs fotonas, yra didesnės energijos, nei draustinės juostos plotis, tuomet elektronas yra sužadinas ir iš valentinės juostos perkeliamas į laidumo juostą. Taip atsitikus, sukuriama eksitonai, būsenai, kuomet elektronas ir skylė yra surišti tarpusavyje [44]. Sėkmingam elektros generavimui reikalingas šios poros atskyrimas (16 pav.). Medžiagose, kuriose pastebima didelė dielektrinė konstanta, šios poros ryšio energija nėra didelė, todėl disociacija vyksta normaliomis sąlygomis, dėl temperatūros sukiamų vibracijų. Mažėjant dielektrinei skvarbai, atskirti elektroną nuo skylės tampa vis sunkiau, todėl naudojamos sandūros, kuriose, energijos lygmenų netolygumas, atsveria eksitono disociaciją (16 pav., c), o tai krūvininkams leidžia difunduoti atitinkamų elektrodų link [44]. Svarbu paminėti, kad per didelis draustinės juostos plotis, gali stabdyti krūvininkų pernašos mechanizmą, tačiau ne ką mažiau svarbu atkreipti dėmesį ir į per mažą draustinę juostą, kuri savo ruožtu taip pat didina šviesos konversijos nuostolius. Būtent remiantis šiais



principais, galima apskaičiuoti didžiausią teorinį p-n sandūros saulės elementų efektyvumą (33% [45]).



16 pav. Saulės elemento veikimo principas, kai medžiagos pasižymi ganėtinai maža dielektrine skvarba. [44]



17 pav. Saulės elemento voltamperinė kreivė rodanti pagrindinius fotovoltinės celės parametrus [46]

Tiriant fotovoltinių prietaisų pritaikomumą, neretai atsižvelgiama į suformuoto įrenginio voltamperines charakteristikas. Pagrindiniai parametrai matomi jose, tai trumpojo jungimo srovė ( $I_{ij}$ )

bei atviros grandinės įtampa ( $U_{ag}$ ) (17 pav.). Žinome, kad galia  $P$  yra srovės ir įtampos sandauga. Kaip matome 17 paveiksle, maksimali galima galia yra šalia  $I_{tj}$  ir  $U_{ag}$ . Savaimė suprantama, kad tiek esant trumpojo jungimo bei atviros grandinės sąlygoms, elektrinė galia nebus generuojama, tačiau yra tokios srovės ir įtampos vertės, kurios leidžia išnaudoti saulės elementą pilnu pajėgumu, tai  $I_{mp}$  bei  $U_{mp}$  [46].

### 3.1.1. Grafeno naudojimas saulės elementuose ir kituose elektriniuose prietaisuose

Būtent saulės elementų srityje, galima panaudoti visišką medžiagos potencialą, naudojant grafeną, kaip elektrodą, kuris pasižymėtų pakankamu skaidrumu, lankstumu, atsparumu ir laidumu. Nepriklausomai nuo saulės elementų tipo (neorganinių, organinių, dažais jautrintų saulės elementų), maža grafeno elektrodų savitoji paviršinė sluoksnio varža leidžia padidinti saulės elementų efektyvumą. Parodyta, kad taikant grafeną lanksčiose organinėse fotovoltinėse celėse, kaip permatomą, laidų anodą, energijos konversijos efektyvumas siekia  $\eta = 1.8\%$ , kuris yra didesnis, nei tokio pat tipo saulės elementuose, naudojant indžio alavo oksido anodą ( $\eta = 1.27\%$ ) [47]. Teoriniai skaičiavimai rodo, kad saulės elementų energijos konversijos efektyvumas, naudojant grafeną, kaip fotoaktyvią medžiagą, gali viršyti ir 12% [48]. Didelis grafenu paremtų fotovoltinių elementų efektyvumas lemiamas ne vien tik grafeno savitąja paviršine varža, bet ir dideliu optiniu pralaidumu, kurio kreivė regimajame diapazone yra ganėtinai plokščia. Nepaisant didesnio efektyvumo, taip pat galima nesunkiai nuspėti, kad mažą defektų tankį turintis grafeno anodas bus kur kas lankstesnis ir atsparesnis mechaniniam poveikiui, nei indžio alavo oksido atitinkmuo, kuris šiuo metu yra labiausiai naudojamas, kaip permatomas laidusis sluoksnis.

Redukuotas grafeno oksidas (rGO), panašiai kaip ir grafenas gali būti taikomas lanksčių anodų gamybai, tačiau šios medžiagos elektrinės bei optinės savybės yra kiek prastesnės. Įprastai, naudojamo rGO anodo pralaidumas siekia ~60 - 70%, o tai yra kur kas mažiau nei grafeno elektrodų [47]. Neatsižvelgiant į rGO trūkumus, net ir esant 2,9% tempimo deformacijoms, rGO elektrodai atlaiko tūkstančius lenkimo ciklų [49].

Atsižvelgiant į prieš tai aptartus grafeno sintezės ir analizės principus bei šios unikalios medžiagos fizikines savybes, nesunku įsivaizduoti, kad grafeno taikymas šiuolaikinėje elektronikoje, gali būti revoliucinio pobūdžio. Taigi, nepaisant įvairių grafeno taikymo sričių, galima drąsiai teigti, jog optoelektroniniuose prietaisuose atsiskleidžia didžiausias grafeno potencialas. Maža optinė sugertis, didelis krūvininkų laidumas bei medžiagos lankstumas gali iš ties pakeisti mums šiuo metu žinomų įrenginių struktūrą, jei jų sudėtyje, vienokiu ar kitokiu būdu bus įtrauktas grafenas.

## Medžiagos ir tyrimų metodai

### 1. Bandinių sintezė ir auginimo parametrai

Tyrimui naudojamų bandinių sintezė atlikta naudojantis Cyrannus I-6 (Innovative Plasma Systems (Iplas) GmbH, Germany), mikrobange plazma aktyvuoto cheminio nusodinimo iš garų fazės sistema (18 pav.).



**18 pav.** Mikrobange plazma aktyvuoto cheminio nusodinimo iš garų fazės sistema Cyrannus I-6 [50]

**1 lentelė.** Skirtingai, mikrobange plazma aktyvuotu cheminio nusodinimo iš garų fazės būdu, formuotų bandinių auginimo sąlygos.

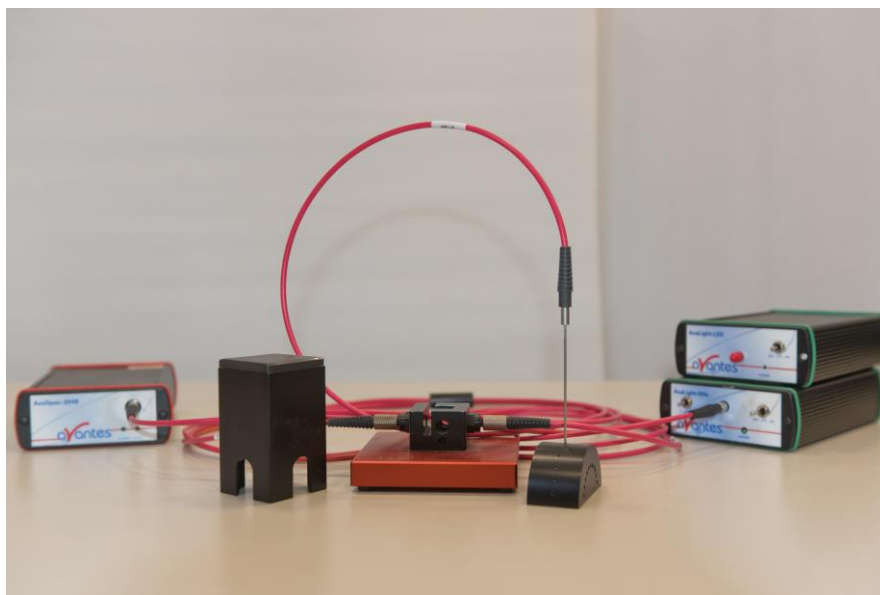
| Bandinys | Pagrindas       | Galia, kW | H <sub>2</sub> srautas, sccm | CH <sub>4</sub> srautas, sccm | Slėgis, mBar | Temperatūra, °C | Trukmė, min. | Pastabos  |
|----------|-----------------|-----------|------------------------------|-------------------------------|--------------|-----------------|--------------|---|
| 1        | Lydytas kvarcas | 1,2       | 150                          | 50                            | 22           | 800             | 60           | Atkaitintas   |
| 2        | Lydytas kvarcas | 1,2       | 150                          | 50                            | 22           | 800             | 100          | Atkaitintas   |
| 3        | Si(100)         | 0,7       | 75                           | 25                            | 10           | 700             | 50           |   |
| 4        | Si(100)         | 0,7       | 75                           | 25                            | 10           | 700             | 90           |   |
| 5        | Si(100)         | 0,7       | 75                           | 25                            | 10           | 700             | 90           | Suformuotos Cu aikštelės <sup>1</sup>                     |
| 6        | Si(100)         | 0,7       | 75                           | 25                            | 10           | 700             | 90           | Suformuotos Cu aikštelės <sup>1</sup> , valytas pagrindas |

<sup>1</sup> Cu aikštelės ir ominiui kontaktui formuoti skirtas Al sluoksnis gaminti Medžiagų mokslo institute (dr. Andrius Vasiliauskas)

Bandinių sintezė atlikta tiek ant n tipo Si(100), tiek ir ant lydyto kvarco pagrindu (1 lentelė), keičiant auginimo parametrus. Siekiant atlikti kokybišką, ant lydyto kvarco suformuoto grafeno analizę, visi pasirinkti auginimo parametrai, išskyrus trukmę, buvo sugretinti. Tokiu pačiu principu bandiniai auginami ir Si(100) atveju. Taip pat, dviem bandiniams garinant per kaukę buvo suformuoti viršutiniai vario kontaktai (5-6 bandinys), kad būtų galima atlikti elektrinius matavimus. Viršutinių kontaktų skersmuo buvo 500 mikrometrų. Ant „blogosios“ Si(100) pusės, nepadengtos grafenu, buvo suformuotas Al ominis kontaktas – po Si natūralaus oksido nuėdinimo buvo užgarintas ištisinis Al sluoksnis.

## 2. Optinės spektroskopijos matavimai ir Tauko metodikos taikymas

Optinė spektroskopija atlikta 1-4 bandiniams, naudojantis AvaSpec-2048 (19 pav.) šviesolaidiniu spektrometru, pasižyminčiu 200 nm – 1100 nm spektrine sritimi, ~1,2 nm skiriamąja geba bei USB 2.0 jungtimi. [52]. Prietaisui valdyti naudojama AvaSoft-Full programinis paketas, leidžiantis generuoti atspindžio, pralaidumo bei sugerties spektrus, taip pat leidžiantis keisti integravimo laiką bei vidurkio išvedimui naudojamų matavimų kiekį.



19 pav. Šviesolaidinis spektrometras AvaSpec-2048 [51]

Atspindžio matavimai buvo atliekami naudojant specialiai tam skirtą priedėlį. Visiems bandiniams matavimai buvo atlikti trijuose skirtinguose taškuose iš jų vedant aritmetinį vidurkį, taip pat prieš kiekvieną matavimą buvo atliktas, tamsaus fono kalibravimas atjungus šviesos šaltinį bei šviesaus fono kalibravimas naudojant tam skirtą kalibracinį veidrodį. Naudojamas šviesos šaltinio kampas - 0°.

Duomenys surenkami programoje esančia failų eksportavimo funkcija, leidžiančia vieno matavimo metu sukauptus spektrus eksportuoti į „Microsoft Office“ programinio paketo, „Excel“ elektroninę skaičiuoklę.

Ant lydyto kvarco suformuotų grafeno bandinių, optinės draustinės juostos pločio įvertinimui buvo naudojama Tauko metodika, kuri aprašyta 2.2.1. skyrelyje. Skaičiavimams atlikti naudota „MATLAB“ programinė įranga (1 priedas).

### 3. Bandinių analizė Ramano sklaidos spektroskopija

Ramano sklaidos spektroskopija buvo atlikta visiems bandiniams (5-ame ir 6-ame bandinyje Ramano sklaidos spektroskopija atlikta tarpe, tarp suformuotų vario plokštelių) ir tam buvo naudojamas „Renishaw inVia“ Ramano spektrometras su konfokaliniu mikroskopu (20 pav.). Spektrometras naudoja 532 nm, 45 mW šviesos šaltinį bei atlieka matavimus nuo  $100\text{ cm}^{-1}$  iki  $8000\text{ cm}^{-1}$  ribose, o skiriamoji geba  $\sim 1\text{ cm}^{-1}$  [54]. Ramano sklaidos spektrometro prietaisui valdyti naudota „WiRE“ programinė įranga. Matavimo galia buvo 4,5 mW.



20 pav. Ramano sklaidos spektrometras „Renishaw inVia“ [53]

### 4. Bandinių analizė atominių jėgų mikroskopija



21 pav. Atominių jėgų mikroskopo (JPK NanoWizard 3) sistema [55]



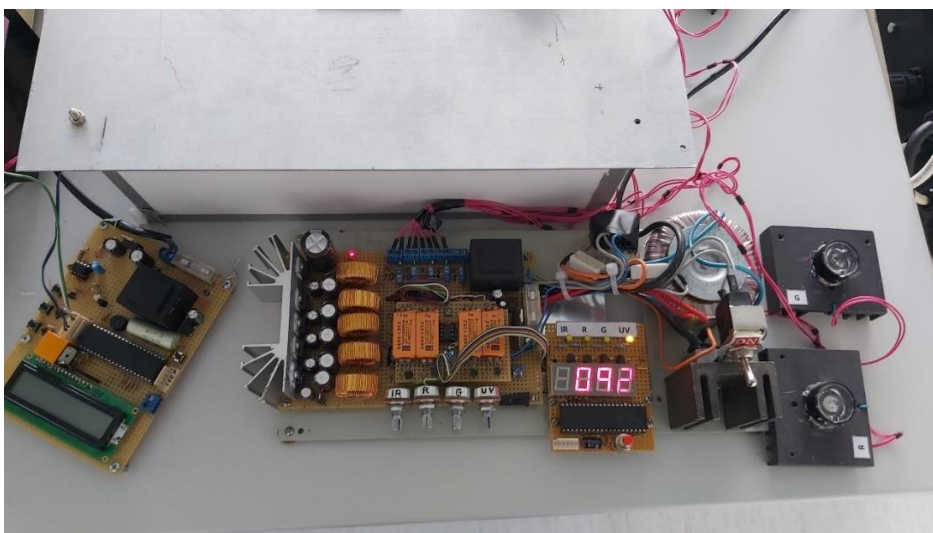
Ant lydyto kvarco suformuotų bandinių (1-2 bandinio) paviršiaus analizei atlikti naudota JPK NanoWizard atominių jėgų mikroskopo sistema (21 pav.). Paviršiaus matavimai atlikti, naudojant Si zondą bei virpančio zondo darbo režimą. Bandinių analizė atlikta švariajame kambaryje (patalpose palaikomas santykinis drėgnis, dulkių koncentracija bei apribojamas dulkių dydis), kad sumažinti drėgmės bei atmosferinių dalelių įtaką matuojamiems paviršiams, taip pat atominių jėgų mikroskopas visų matavimų metu buvo dedamas ant antivibracinio stalo, sistemos stabilizavimui. Visų matavimų metu naudotas tas pats Si zondas, siekiant sumažinti matavimo kaštus. Bandiniai matuoti naudojant du skenavimo laukus:  $\sim 1 \times 1 \mu\text{m}$  ir  $\sim 2 \times 2 \mu\text{m}$ . Duomenys apdoroti Data Processing Software JPK programine įranga.

## 5. Bandinių voltamperinės charakteristikos matavimai

Voltamperinių charakteristikų matavimams atlikti buvo naudojamas Keithley 6487 įrenginys matomas 22 pav. Naudojantis juo, galimi voltamperinės charakteristikos matavimai, pasinaudojant įrenginio sąsaja su kompiuteriu. Matavimas atliekamas Microsoft Office programinio paketo Excel aplinkoje „Excel Linx“.



22 pav. Keithley 6487 pikoampermetras/įtampos šaltinis



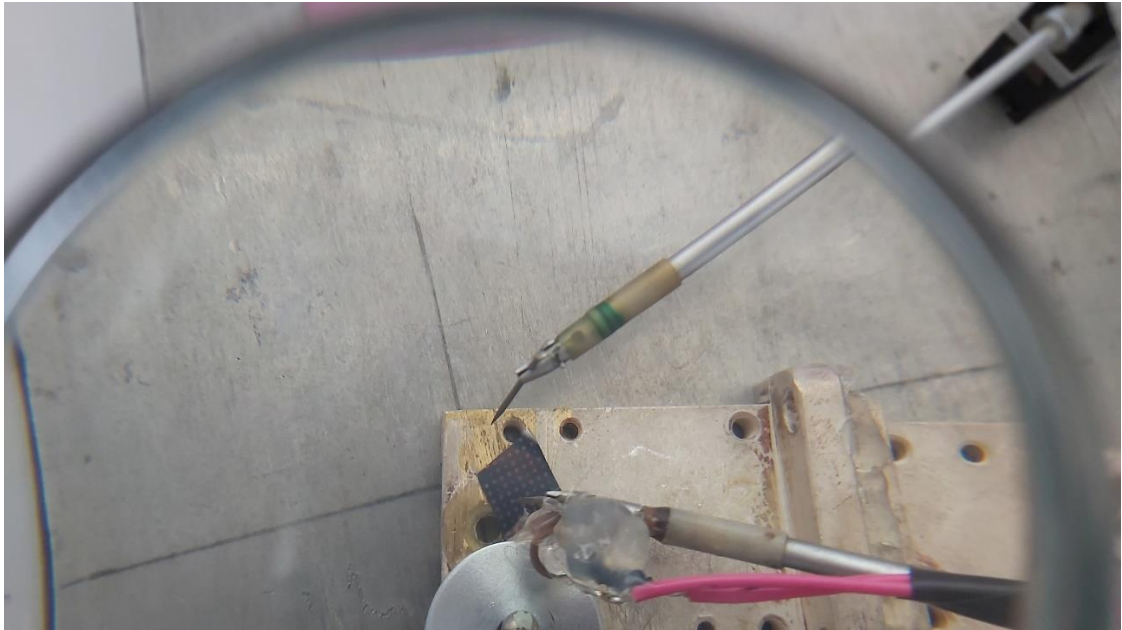
23 pav. Šviestukų valdymo bloko schema<sup>2</sup>

Valyto ir nevalyto bandinių (5-6 bandinys) voltamperinės charakteristikos matuotos trimis režimais:

<sup>2</sup> Šviestukų valdymo blokas sukurtas Medžiagų mokslo institute (dr. Rimantas Gudaitis)

- 1) Tamsoje (bandinių neapšvietus);
- 2) Bandinį apšvietus UV (406 nm) šviestuku;
- 3) Bandinį apšvietus IR (730 nm) šviestuku.

Visais atvejais, matavimo įtampos režiai,  $-2\text{ V} - 2\text{ V}$ . Siekiant gauti vienodą šviestukų optinę galią (5,2 mW), parinkti skirtingi, per diodą tekančios srovės stipriai (UV atveju - 92 mA, IR atveju – 200 mA). Šviestukų valdymo bloko schema matoma 23 paveiksle. Bandinio tvirtinimas matomas 24 paveiksle.

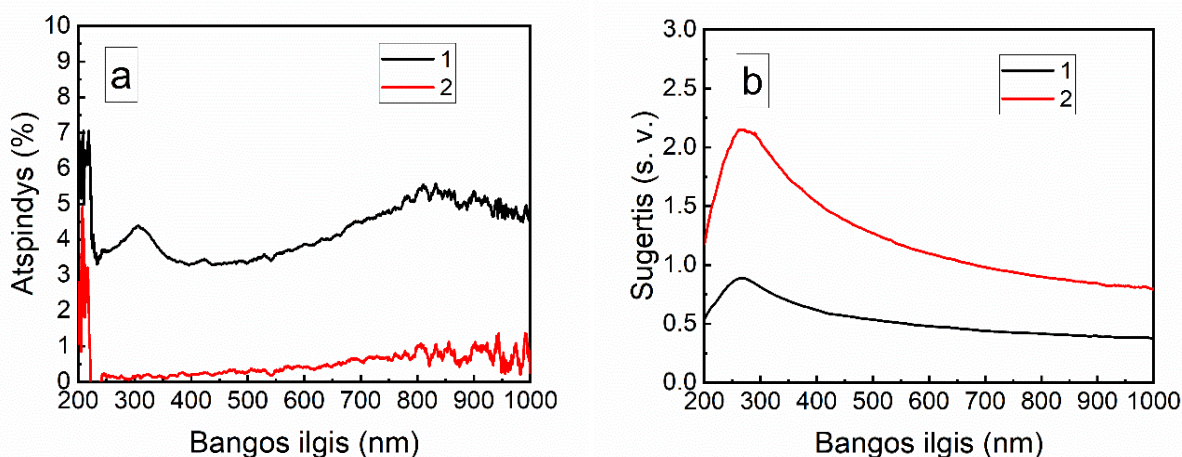


**74 pav.** Bandinio tvirtinimas, voltamperinės charakteristikos matavimo schemoje

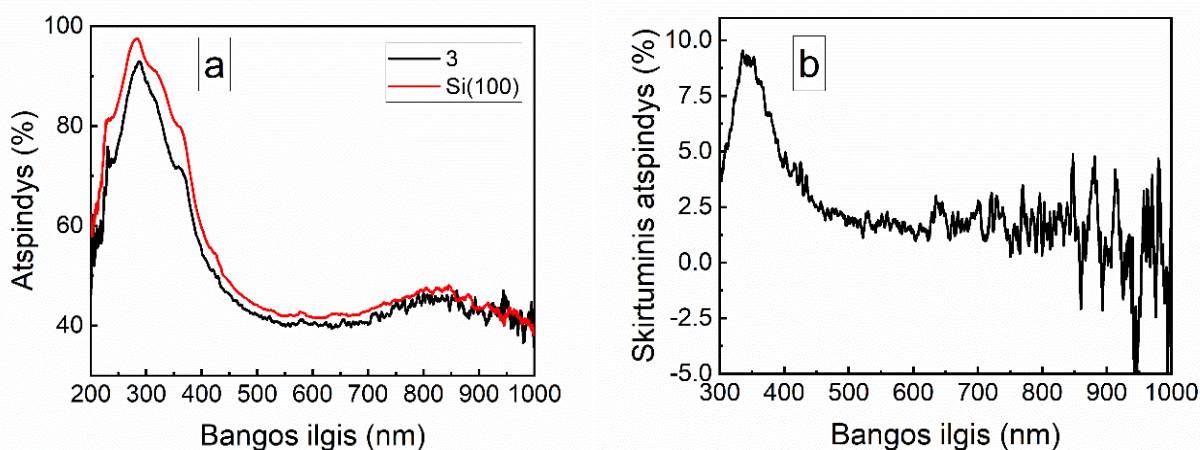
## Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

### 1. Optinės spektroskopijos rezultatai

Vertinant ant lydyto kvarco augintų bandinių optines savybes, buvo analizuojami atspindžio ir sugerties spektrai, (25 pav., a ir b). Po 60 min. auginimo, grafeno atspindys tesiekia ~4%, tačiau jis kur kas didesnis už ilgiau auginto grafeno (100 min.) atspindį, kuris yra ~0,25%. Taip pat matyti ir skirtumai sugerties spektruose. 60 min. auginto grafeno sugertis yra ~0,5 s.v. regimojoje elektromagnetinio spektro dalyje, tačiau 100 min. ant lydyto kvarco augintas grafenas pasižymi 1,0-1,5 s.v. sugertimi regimojoje elektromagnetinio spektro dalyje, kas rodo, kad ilgiau augintas grafenas yra kur kas storesnis. Nepaisant atspindžių skirtumo tarp skirtingomis trukmėmis augintų bandinių, atspindžių vertės rodo didelę, krintančios šviesos sklaidą, o tai nebūdinga lygiam, planariniam grafenui. Taip pat, sugerties spektrai rodo, kad be vertikalaus grafeno galima matyti ir redukuotą grafeno oksidą (sugerties smailė ties 262 nm [56]).

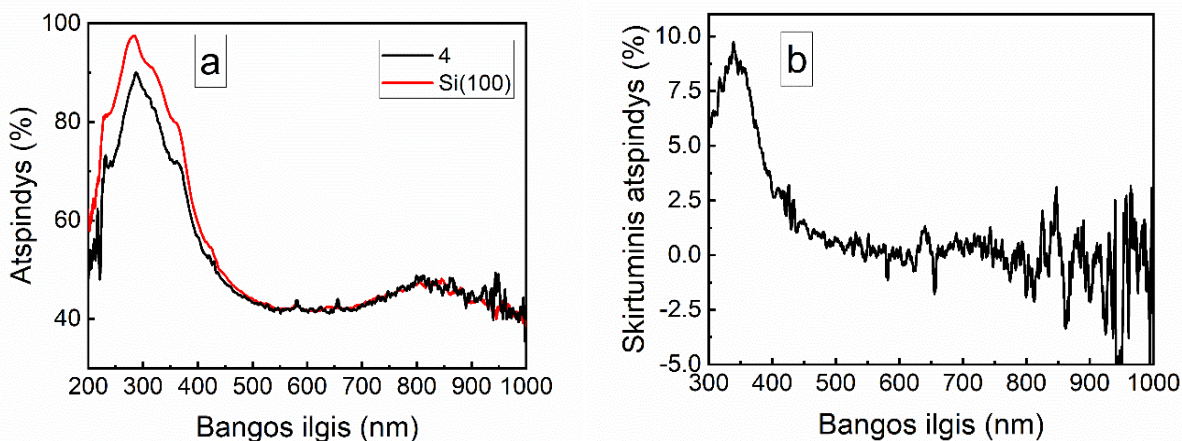


25 pav. 1-ojo (raudonai) ir 2-ojo (juodai) bandinio atspindžio (a) ir sugerties spektrai (b)



26 pav. 3-iojo bandinio ir Si(100) spektrai palyginimui (a) bei skirtuminio atspindžio spektras (b)





27 pav. 4-ojo bandinio ir Si(100) spektrai palyginimui (a) bei skirtuminio atspindžio spektras (b)

Ant Si(100) pagrindo auginto grafeno storis buvo nustatomas lyginant grafeno užauginto ant Si(100) pagrindo atspindžio spektrus, su Si(100) padėklo spektrais be grafeno bei remiantis skirtuminiais atspindžio spektrais ( $R_{Si(100)} - R_{G/Si(100)}$ ) (26-27 pav., a ir b). Iš jų matyti, kad papildomi optiniai nuostoliai gaunami, dėl užauginto grafeno 3-iojo bandinio atveju yra ~2,5 % (400-700 nm srityje), kas rodo, kad grafeno plėvelė yra 2 sluoksnių storio. Tuo tarpu analizuojant 4-ojo bandinio spektrus, didelių pokyčių tarp spektrų nenustatyta (Skirtuminis atspindys, 400-700 nm srityje, siekia kiek daugiau nei 0,1 %).

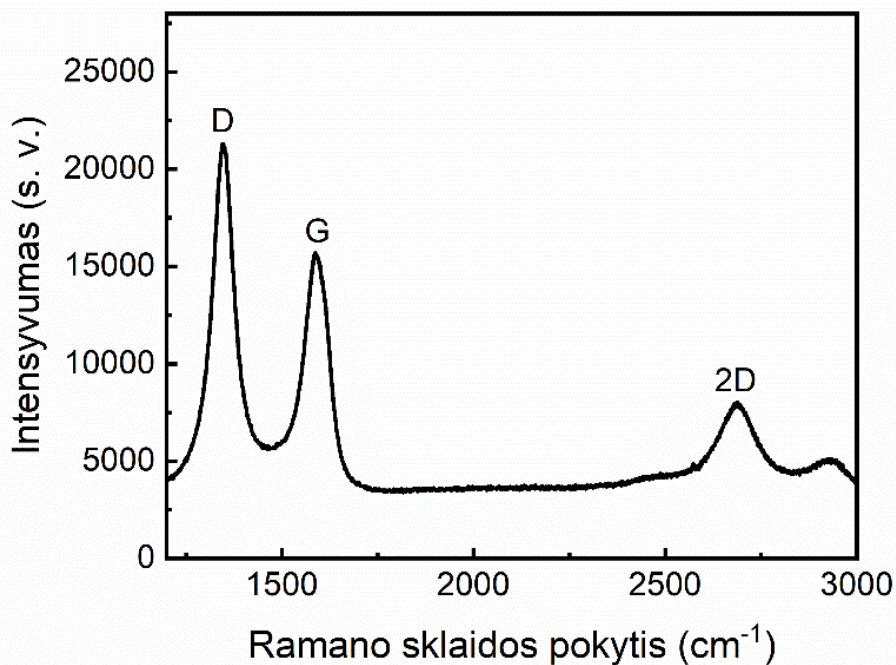
## 2. Ramano sklaidos spektroskopijos rezultatai

2 lentelė. Grafeno charakteringų Ramano smailių parametrai, tirtiems grafeno bandiniams, suformuotiems, mikrobange plazma aktyvuotu cheminio nusodinimo iš garų fazės būdu.

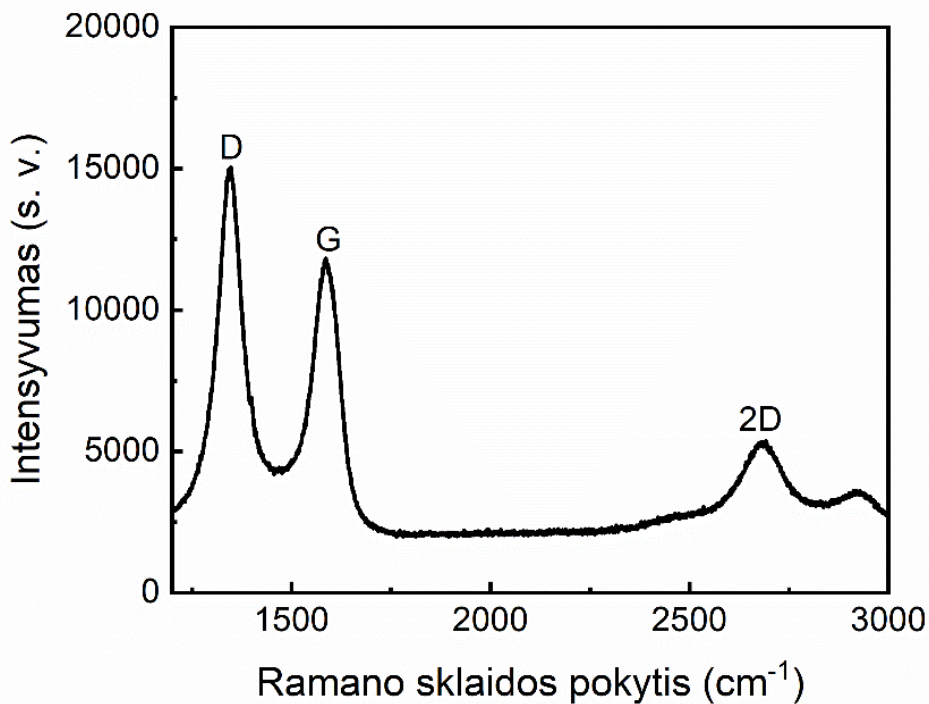
| Bandinys | $I_D/I_G$ | $I_{2D}/I_G$ | D smailės padėtis, $cm^{-1}$ | G smailės padėtis, $cm^{-1}$ | 2D smailės padėtis, $cm^{-1}$ | Naudotas pagrindas | Grafeno konfigūracija                  |
|----------|-----------|--------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------------|--|
| 1        | 1,516     | 0,29         | 1346                         | 1592                         | 2686                          | Lydytas kvarcas    | Vertikalus                             |
| 2        | 1,371     | 0,25         | 1344                         | 1589                         | 2680                          | Lydytas kvarcas    | Vertikalus                             |
| 3        | 1,29      | 1,02         | 1353                         | 1600                         | 2690                          | Si(100)            | Planarinis                             |
| 4        | 1,62      | 0,58         | 1356                         | 1607                         | 2705                          | Si(100)            | Planarinis                             |
| 5        | 1,27      | 0,34         | 1351                         | 1604                         | 2700                          | Si(100)            | Planarinis, su Cu aikštelėmis          |
| 6        | 1,02      | 0,32         | 1349                         | 1604                         | 2686                          | Si(100)            | Planarinis, su Cu aikštelėmis, valytas |

Visi pagrindiniai Ramano sklaidos spektrų parametrai matomi 2 lentelėje. 60 min. ir 100 min. ant lydyto kvarco augintų bandinių (1-ojo ir 2-ojo) Ramano sklaidos spektrai matomi 28 ir 29 paveikslė, atitinkamai. Spektrų forma išduoda, kad grafenas abejais atvejais nėra planarinis, ir yra panašesnis į redukuotą grafeno oksidą ar vertikalų grafeną dėl didelio D (daug kraštų, dėl lakštų vertikalumo) bei G smailių intensyvumo, taip pat dėl ganėtinai didelio šių smailių bei 2D smailės puspločio [31], kas patvirtintų optiniuose spektruose (25 pav. a-b) matomus redukuoto grafeno oksido pėdsakus. Vertikalaus grafeno susiformavimą patvirtina ir KTU Medžiagų mokslo instituto mokslininkų publikuotas straipsnis, kuriame vertikalaus grafeno bandiniai buvo formuoti tais pačiais metodais, o

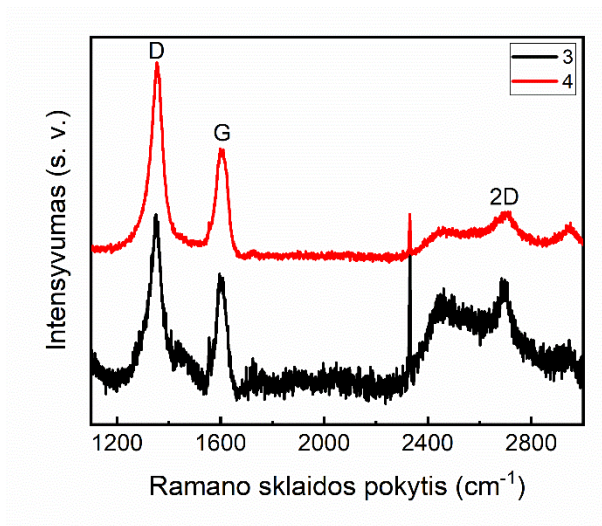
vertikalaus grafeno identifikavimui naudotas skenuojantis elektroninis mikroskopas [57]. Kiekybiniai parametrai matomi 2-oje lentelėje, rodo, kad ant lydyto kvarco suformuotas grafenas turi daug defektų (1-ojo bandinio  $I_D/I_G = 1,516$ , 2-ojo  $I_D/I_G = 1,371$ ) [58]. Optinių rezultatų (optiškai nustatyto grafeno storio) nesutapimas su Ramano sklaidos spektrais galimas dėl grafeno horizontalumo nebuvimo, raukšlių ar kitokių struktūrinių artefaktų atsiradimo auginimo metu [35].



28 pav. 1-ojo bandinio Ramano sklaidos spektras

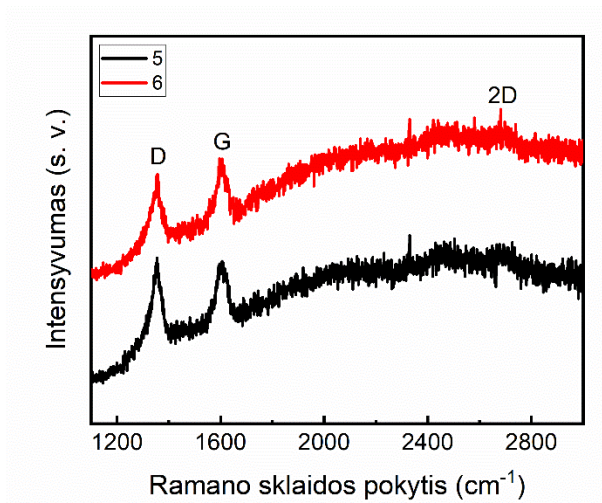


29 pav. 2-ojo bandinio Ramano sklaidos spektras



**30 pav.** 3-iojo (juodas) ir 4-ojo (raudonas) bandinio, Ramano sklaidos spektrai

Ant Si(100) augintų bandinių (3-iojo ir 4-ojo) Ramano sklaidos spektrai matomi 30 paveiksle. Spektuose matomas didesnis 2D ir G smailių intensyvumų santykis, nei ant lydyto kvarco augintų bandinių atveju, kas leistų manyti, jog grafenas yra planarinis [24]. 50 min. ant Si(100) augintas grafenas yra ~2 sluoksnių, tuo tarpu 90 min. augintas grafenas, storesnis nei 4 sluoksnių [6], tai taip pat parodo 2D bei G smailių santykis (3-iojo bandinio  $I_{2D}/I_G = 1,02$ , 4-ojo bandinio  $I_{2D}/I_G = 0,58$ ). Abejais atvejais, didelis defektų kiekis matomas iš D bei G smailių santykio (3-iojo bandinio  $I_D/I_G = 1,29$ , 2-ojo  $I_D/I_G = 1,62$ ).



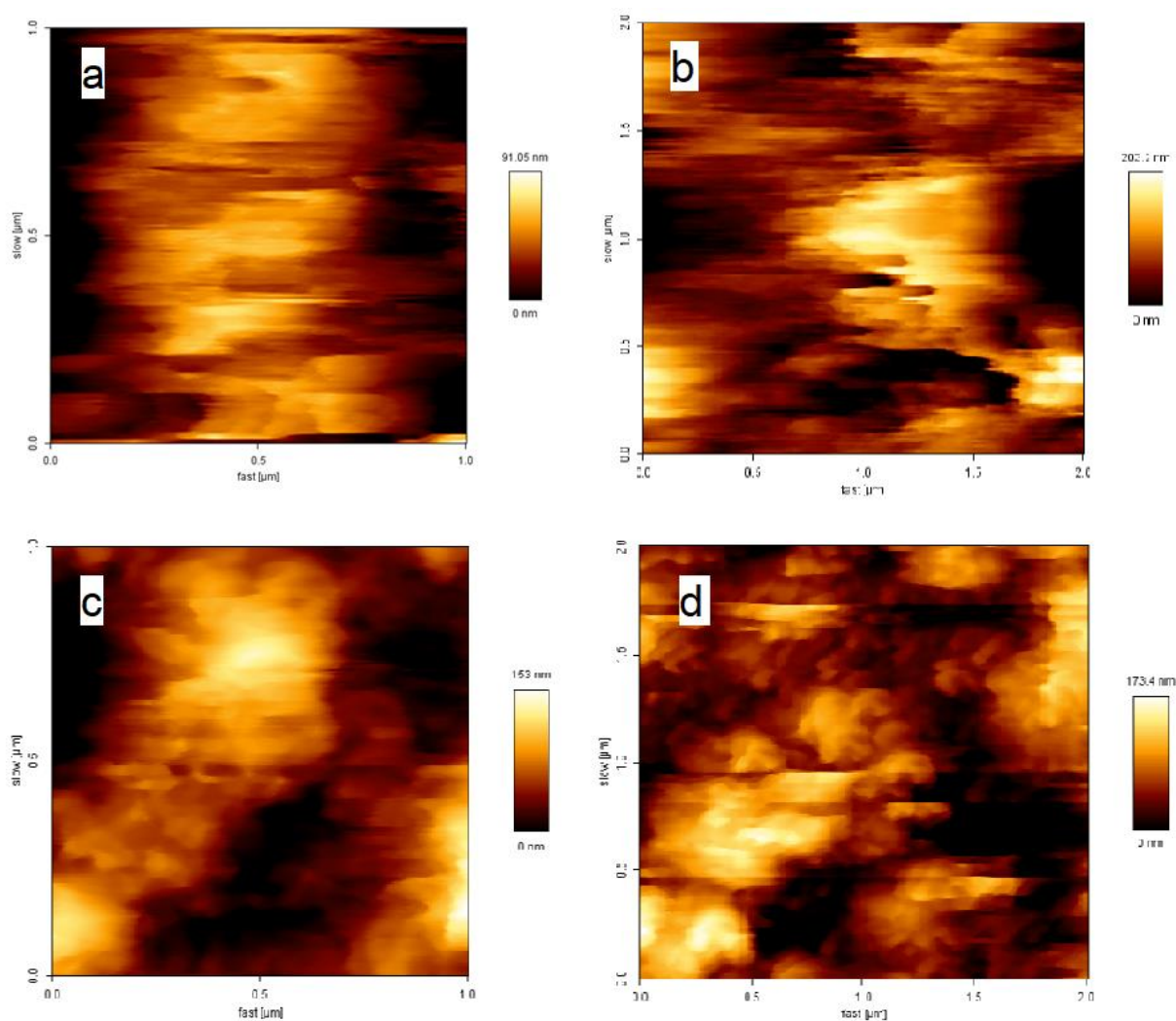
**31 pav.** 5-ojo (juodas) ir 6-ojo (raudonas) bandinio, Ramano sklaidos spektrai

Matuojant Ramano sklaidos spektrus bandiniuose, kuriuose formuotos Cu aikštelės (5-asis ir 6-asis), matyti, kad po vario užgarinimo per kaukę, nepadengto grafeno Raman spektrų fono linija yra stipriai iškreipta (31 pav.). Tai galėtų būti susiję su grafeno paviršiuje išplitusiomis vario liekanomis, po to, kai šis metalas buvo garinamas per kaukę, nes būtent tuomet, Raman spektruose stebima stipri liuminescencija [59]. Nepaisant gauto fono, 5-ojo ir 6-ojo bandinio  $I_{2D}/I_G$  yra 0,34 ir 0,32, atitinkamai, kas leistų manyti jog abejais atvejais grafenas yra gerokai daugiau nei keletu sluoksnių storio. Žvelgiant į D bei G smailių intensyvumų santykį, matyti, kad papildomai nevalyto bandinio atveju

jis yra 1,27, o valyto bandinio atveju 1,02. Tai rodo, jog papildomas pagrindo valymas prieš auginimą, mažina defektų kiekį galutiniame produkte.

### 3. Atominių jėgų mikroskopijos tyrimų rezultatai

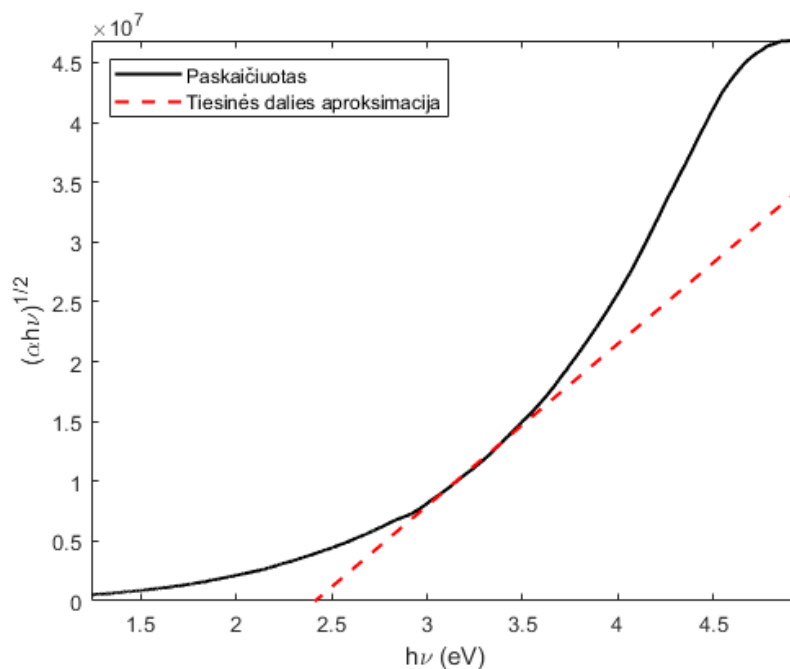
Tiriant ant lydyto kvarco augintų bandinių paviršiaus morfologiją pastebėta (32 pav. a-b), kad 60 min. auginto grafeno šiurkštumas yra 9,66 nm. Bandinys pasižymi aštriais kampais, atsirandančiais dėl grafeno vertikalumo (galimi lakštų kraštai), kas lemia artefaktų atsiradimą skenavimo metu. Nors mažesnio skenavimo lauko režime, bandinyje matomas tik vienas, vertikalaus grafeno lakšto, segmentas, vidutinės aukščio vertės (~46 nm) įvertinimas yra ganėtinai tikslus. Analizuojant bandinį, kur grafenas augintas 100 min. (32 pav. c-d) pastebėta, kad tiek siauro, tiek platesnio skenavimo lauko atveju, morfologiniai parametrai yra ganėtinai panašūs, todėl atsižvelgiant į tai, nustatyta vidutinė aukščio vertė siekė ~142 nm. Taip pat, ištyrus 2-ąjį bandinį, matyti, kad nors bandinys yra ganėtinai šiurkštus (vidutinis šiurkštumas siekė 16,78 nm), jame aštrių kampų nematyti. Tai leidžia manyti, jog ilgiau auginto grafeno atveju paviršiaus morfologija yra nepalyginamai skirtinga nei trumpiau auginto grafeno atveju.



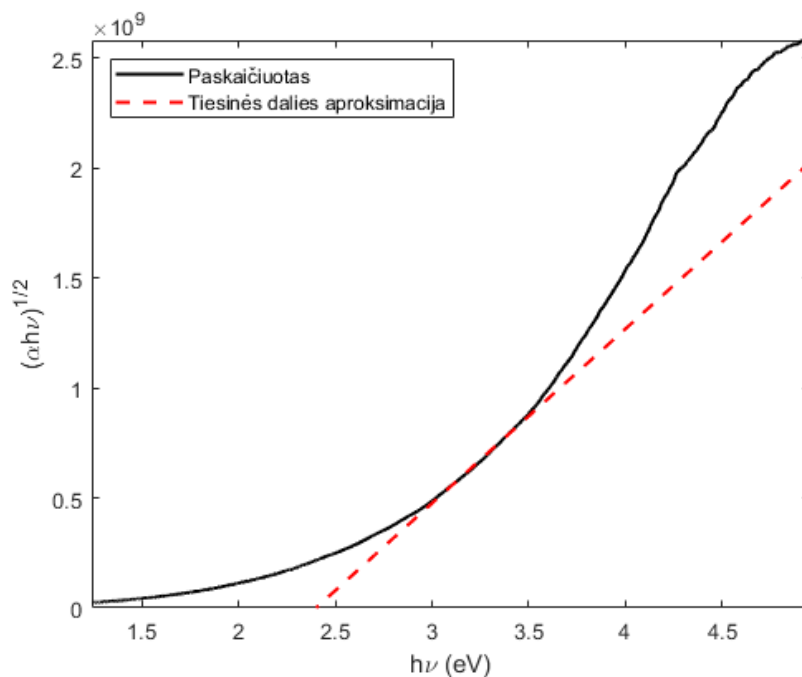
**32 pav.** 1-ojo bandinio atominių jėgų mikroskopo vaizdai  $1 \times 1 \mu\text{m}$  (a) ir  $2 \times 2 \mu\text{m}$  (b) skenavimo lauko atvejais ir 2-ojo bandinio atominių jėgų mikroskopo vaizdai  $1 \times 1 \mu\text{m}$  (c) ir  $2 \times 2 \mu\text{m}$  (d) atvejais



#### 4. Draustinės juostos pločio įvertinimas



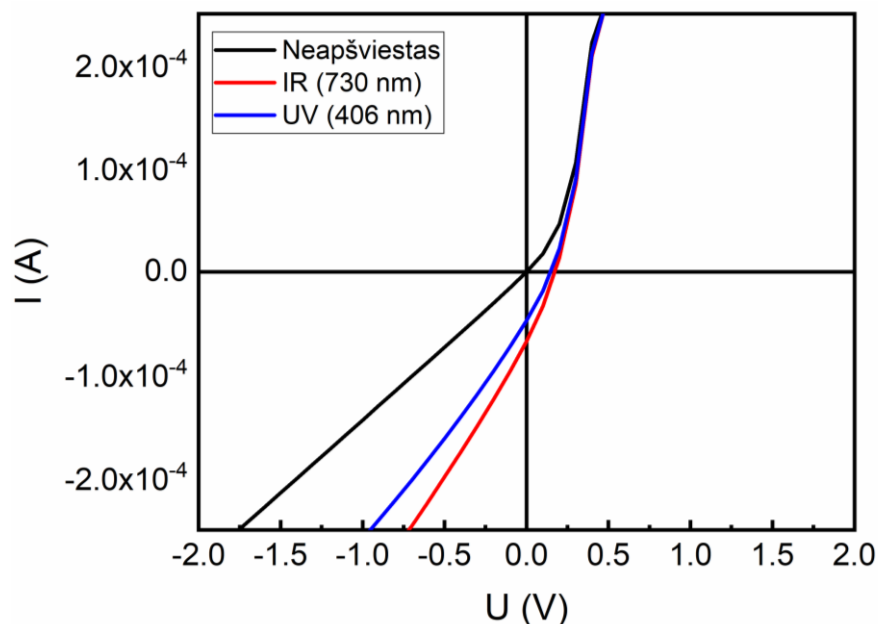
**33 pav.** 60 min. ant lydyto kvarco auginto bandinio (1-ojo) Tauko grafikas, kuriuo remiantis  $E_g = 2.4$  eV



**34 pav.** 90 min. ant lydyto kvarco auginto bandinio (2-ojo) Tauko grafikas, kuriuo remiantis  $E_g = 2.4$  eV

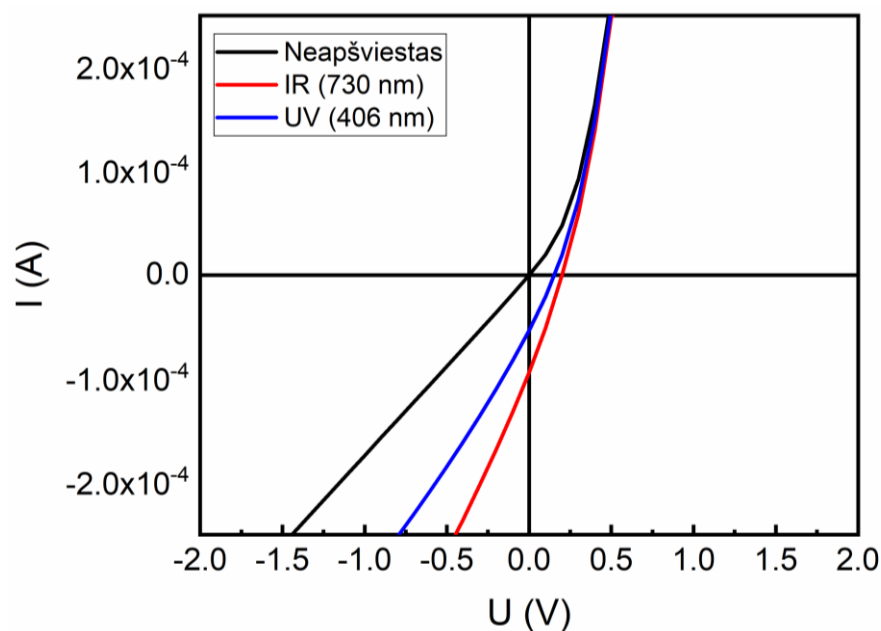
Siekiant nustatyti ant lydyto kvarco augintų bandinių optinę draustinę juostos plotį, buvo taikoma, prieš tai aprašyta, Tauko metodika. Abiejuose bandiniuose esančio vertikalaus grafeno sluoksnio storiai, nustatyti atominių jėgų mikroskopu, naudoti optinės draustinės juostos pločio įvertinimui. Gauti spektrai, kurių pagalba nustatyta optinė draustinė matomi 33 ir 34 paveiksle. Naudojantis Tauko spektrais, gauti optinių draustinių juostos pločiai ( $E_g$ ) yra  $\sim 2.4$  eV abejais atvejais. Remiantis, kai kurių autorių tyrimais, redukuoto grafeno atveju gaunama  $\sim 2.5$  eV optinė draustinė juosta, kuri yra artima, mūsų gautiems rezultatams [60].

## 5. Voltamperinių charakteristikų tyrimas



**35 pav.** 5-ojo (nevalyto) bandinio voltamperinė charakteristika matuota naudojant tris režimus: neapšvietus (juodas), apšvietus 730 nm šviestuku (raudonas) ir 406 nm šviestuku (mėlynas)

Suformuotų fotovoltinių grafeno/Si heterosandūros prietaisų voltamperinės charakteristikos matyti 35 ir 36 paveiksle. Analizuojant bandinį, kuomet pagrindas prieš auginimą nėra papildomai valytas, matyti, kad atviros grandinės įtampa, suformuotą fotovoltinį įtaisą apšvietus 730 nm bangos ilgio šviestuku, yra 0,18 V, tuo tarpu naudojant UV (406 nm šviestuką), atviros grandinės įtampa yra 0,15 V. Vertinant trumpojo jungimo sroves, matyti, kad bandinį apšvietus infraraudonaisiais spinduliais, jos vertė siekia  $6,75 \cdot 10^{-5} \text{ A}$ , o ultravioletinio šviestuko naudojimo atveju -  $4,49 \cdot 10^{-5} \text{ A}$ . Visa tai rodo didesnę šviesos keitimo efektyvumą artimųjų infraraudonųjų spindulių ruože



**36 pav.** 6-ojo (valyto) bandinio voltamperinė charakteristika, matuota naudojant tris režimus: neapšvietus (juodas), apšvietus 730 nm šviestuku (raudonas) ir 406 nm šviestuku (mėlynas)

Analizuojant valyto bandinio voltamperinę charakteristiką (36 paveikslas), jį apšvietus IR spinduliais, matyti, kad atviros grandinės įtampa bei trumpojo jungimo srovė yra 0,21 V ir  $9,4 \cdot 10^{-5}$  A, atitinkamai. Naudojant UV šviestuką, valyto bandinio atveju gautos atviros grandinės įtampos ir trumpojo jungimo srovės vertės yra 0,15 V ir  $5,38 \cdot 10^{-5}$  A. Taigi, apibendrinus gautus voltamperinių charakteristikų rezultatus matyti, kad bandinio, suformuoto, kuomet prieš auginimą pagrindas yra valomas, jautris šviesai yra didesnis. Nepaisant skirtingo jautrio skirtingiems bangos ilgiams, abu prietaisai gali būti panaudojami, kaip saulės elementai.

## Išvados

1. Remiantis moksline literatūra išanalizuoti pagrindiniai grafeno sintezės ir tyrimo principai. Nustatyta, kad daugiausiai informacijos suteikiantys metodai, kuomet tiriamas grafenas yra sintezuotas mikrobange plazma aktyvuoto cheminio nusodinimo iš garų fazės būdu, tai Ramano sklaidos spektroskopija, optinė spektroskopija bei atominių jėgų mikroskopija.
2. Ištyrus mikrobange plazma aktyvuoto cheminio nusodinimo iš garų fazės būdu tiesiogiai ant skirtingų pagrindų (Si(100) ir lydyto kvarco skirtingomis sąlygomis sintezuoto grafeno struktūrą ir sluoksnių skaičių nustatyta, kad, priklausomai nuo naudojamo pagrindo bei sintezės sąlygų, grafeno struktūra gali labai skirtis. Didėjant augimo trukmei, didėja grafeno sluoksnio storis, o priklausomai nuo pagrindo gaunamas vertikalus (auginant ant lydyto kvarco) arba planarinis (auginant ant Si(100)) grafenas.
3. Iš optinių savybių nustatyta, kad ant lydyto kvarco formuotų bandinių storis tiesiogiai priklauso nuo auginimo laiko. 60 min. auginto bandinio sugertis regimajame elektromagnetinės spinduliuotės ruože  $\sim 0,5$  s.v., tuo tarpu 100 min. auginto bandinio -  $\sim 1,5$  s.v. Taip pat pastebėta, kad abejais atvejais matomi redukuoto grafeno oksido pėdsakai (smailė ties 262 nm). Ant Si(100) pagrindo auginto grafeno storis yra 2 sluoksniai (kai auginama 50 min.), dėl optinių nuostolių siekiančių  $\sim 2,5\%$ , 400-700 nm srityje. Tuo tarpu analizuojant 90 min. augimo ant Si(100) atvejį. spektrus, didelių pokyčių tarp spektrų nenustatyta. Ant lydyto kvarco auginto grafeno storiai yra  $\sim 46$  nm ir  $\sim 142$  nm, atitinkamai 60 min. ir 100 min. auginimo atveju. Didelė koreliaciją tarp redukuoto grafeno oksido matoma iš optinės draustinės juostos verčių ( $\sim 2,4$  eV abejais atvejais).
4. Analizuojant Ramano spektrus, pastebėta, kad grafenas augintas ant lydyto kvarco, pasižymi vertikalia geometrija, taip pat šiuo atveju matomi ir redukuoto grafeno oksido pėdsakai, tuo tarpu planarinis grafenas pastebimas, kuomet grafenas tiesiogiai auginamas ant Si(100) pagrindų. Grafeno ant Si(100) auginimo laiko įtaka matoma ir iš  $I_{2D}/I_G$ , kur 50 min. ir 90 min. auginto grafeno  $I_{2D}/I_G$  skiriasi beveik dvigubai (50 min. auginto bandinio atveju grafenas yra  $\sim 2$  sluoksnių, 90 min. - didesnis nei 4 sluoksniai). Tiriant papildomą pagrindo atkaitinimo vandenilio plazmoje įtaką, atsižvelgta į D bei G smailių santykį. Nevalyto bandinio atveju jis yra 1,27, o valyto bandinio atveju 1,02, kas rodo kad prieš auginimo procesą, valytas pagrindas pasižymi mažesniu defektų kiekiu.
5. Tiriant suformuotų įrenginių voltamperines charakteristikas, nustatyta, kad nevalytas bandinio atveju uždarnosios grandinės įtampa prie 730 nm ir 406 nm, siekia 0,18 V ir 0,15 V, atitinkamai. Valyto bandinio atveju prie 730 nm ir 406 nm bangos ilgio apšviestumo, suformuotas įrenginys pasižymi 0,21 V ir 0,15 V, atitinkamai. Nevalyto ir valyto bandinio trumpojo jungimo srovės, apšvietus 730 nm šviestuku, yra  $6,75 \cdot 10^{-5}$  A ir  $9,4 \cdot 10^{-5}$  A, atitinkamai. Naudojant ultravioletinį šviestuką, vertės sumažėja (nevalyto bandinio atveju  $4,49 \cdot 10^{-5}$  A, o valyto -  $5,38 \cdot 10^{-5}$  A). Atsižvelgiant į gautas vertes galima daryti išvadą, kad papildomas valymas vandenilio plazmoje pagerina fotovoltinių grafeno/Si heterosandūros įrenginių charakteristikas.



### **Baigiamajame magistro darbe aprašytų tyrimų pristatymas ir finansavimas**

- Dalis baigiamojo darbo rezultatų, buvo pristatyti 63-oje fizikos ir gamtos mokslų konferencijoje „Open Readings 2020“ (kovo 17-20 d., Vilnius, Lietuva).
- Baigiamojo magistro projekto metu atlikti tyrimai iš dalies finansuojami pagal priemonę Nr. 09.3.3-LMT-K-712 veiklos „Studentų gebėjimams vykdyti MTEP veiklą ugdymas" poveiklę "Studentų gebėjimų ugdymas vykdant tyrimus semestrų metu“.

## Literatūros sąrašas

1. IEA. Electricity information april 2020 edition [interaktyvus]. 2020 [žiūrėtas 2020-05-20]. Prieiga per internetą: [http://wds.iea.org/wds/pdf/ele\\_documentation.pdf](http://wds.iea.org/wds/pdf/ele_documentation.pdf)
2. NREL. Best Research-Cell Efficiency Chart [interaktyvus]. 2020 [žiūrėtas 2020-05-20]. Prieiga per internetą: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
3. GREEN, M. A. Third Generation Photovoltaics. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003. 42-50 p. ISBN 9783540401377.
4. WOEHL, N. et al. Plasma-enhanced chemical vapor deposition of graphene on copper substrates. *AIP Advances*. 2014, 4(4), p. 0–9.
5. LI, M. et al. Controllable Synthesis of Graphene by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition and Its Related Applications. *Advanced Science*. 2016, 3(11), 1600003.
6. HWANG, J.-S. et al. Imaging layer number and stacking order through formulating Raman fingerprints obtained from hexagonal single crystals of few layer graphene. *Nanotechnology*. 2012, 24(1), 015702.
7. ZION, E. et al. Effect of annealing on Raman spectra of monolayer graphene samples gradually disordered by ion irradiation. *Journal of Applied Physics*. 2017, 121(11), 114301.
8. BING, D. et al. Optical contrast for identifying the thickness of two-dimensional materials. *Optics Communications*. 2018, 406, p. 128–138.
9. SHEARER, C. J. et al. Accurate thickness measurement of graphene. *Nanotechnology*. 2016, 27(12), 125704.
10. BANERJEE, A. N. et al. Graphene and its derivatives as biomedical materials: future prospects and challenges. *Interface Focus*. 2018, 8, p. 1-22.
11. BALANDIN, A. A. et al. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano letters*. 2008, 8(3), p. 902–907.
12. NAIR, R. R. et al. Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science*. 2008, 320(5881), 1308.
13. MAYOROV, A. S. et al. Micrometer-Scale Ballistic Transport in Encapsulated Graphene at Room Temperature. *Nano Letters*. 2011, 11(6), p. 2396–2399.
14. LIU, F. et al. Ab initio calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension. *Physical Review B*. 2007, 76(6).
15. CHANGGU, L. et al. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*. 2008, 321(5887), p. 385-388.
16. BHUYAN, M. S. A. et al. Synthesis of graphene. *International Nano Letters*. 2016, 6(2), p. 65–83.
17. CHOI, W. et al. Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2010, 35(1), p. 52–71.
18. SASHA, S. et al. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplates via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate). *Journal of Materials Chemistry*. 2006, 16, 155.
19. ZHANG, Y. et al. Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications. *Accounts of Chemical Research*. 2013, 46(10), p. 2329–2339.
20. BANHART, F. et al. Structural Defects in Graphene. *ACS Nano*. 2010, 5(1), p. 26–41.

21. MERLEN, A. etc. A Guide to and Review of the Use of Multiwavelength Raman Spectroscopy for Characterizing Defective Aromatic Carbon Solids: from Graphene to Amorphous Carbons. *Coatings*. 2017, 7(10), 153.
22. BWTek. Resources. Knowledge. Theory of Raman Scattering [interaktyvus]. 2020 [žiūrėtas 2020-05-24]. Prieiga per internetą: <https://bwtek.com/raman-theory-of-raman-scattering/>
23. ETH Zürich. Microplastics. Analytical Strategies [interaktyvus]. 2020 [žiūrėtas 2020-05-24]. Prieiga per internetą: [https://ethz.ch/content/dam/ethz/special-interest/chab/organic-chemistry/zenobi-group-dam/documents/Education/LecturesExercises/AnalyticalStrategy2019/20191119\\_Microplastic.pdf](https://ethz.ch/content/dam/ethz/special-interest/chab/organic-chemistry/zenobi-group-dam/documents/Education/LecturesExercises/AnalyticalStrategy2019/20191119_Microplastic.pdf)
24. MALARD, L. M. et al. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*. 2009, 473(5–6), p. 51–87.
25. FERRARI, A. C. et al. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters*. 2006, 97(18), 187401.
26. MALARD, L. M. et al. Probing the electronic structure of bilayer graphene by Raman scattering. *Physical review B*. 2007, 76, 201401.
27. JORIO, A et al. Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems. Weinheim: Wiley, 2011. 368 p. ISBN 9783527408115.
28. ZOU, L. et al. An investigation of heterogeneity of the degree of graphitization in carbon–carbon composites. *Materials Chemistry and Physics*. 2003, 82, p. 654–662.
29. OHJI, T. et al. Advances in Materials Science for Environmental and Energy Technologies VI. Wiley-American Ceramic Society, 2017. 236 p. ISBN 9781119423768.
30. CHEN, J., ZHENG, B., LU, G. Vertically-Oriented Graphene. PECVD Synthesis and Applications. Springer International Publishing, 2015. 114 p. ISBN 9783319153018.
31. WU, J.-B. et al. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. *Chemical Society Reviews*. 2018, 47(5), p. 1822–1873
32. BORN, Max, etc. Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light. New York: Cambridge University Press, 1999. 38-49 p. ISBN 9780521642224.
33. LI, X.-L. et al. Interference effect based optimized matching between single-layer to five-layer graphene flakes and the SiO<sub>2</sub> layer. *Optical Materials Express*. 2017, 7(12), 4233.
34. BING, D. et al. Optical contrast for identifying the thickness of two-dimensional materials. *Optics Communications*. 2018, 406, p. 128–138.
35. IVANOV, G. et al. Layer-number determination in graphene on SiC by reflectance mapping. *Carbon*. 2014, 77, p. 492–500.
36. KAPLAS, T. et al. Thickness determination of graphene on metal substrate by reflection spectroscopy. *Optics Express*. 2011, 19(18), 17226.
37. NODA, M. et al. Microstructure and optical band gap control of DLC film deposited by pulsed discharge plasma CVD. *Diamond and related materials*. 2008, 17(4-5), p. 646–649
38. MEYER, C. et al. The structure of suspended graphene sheets. *Nature*. 2007, 446, p. 60-63.
39. WASTL, S. D. et al. Atomically Resolved Graphitic Surfaces in Air by Atomic Force Microscopy. *ACS Nano*. 2014, 8(5), p. 5233-5239.

40. IL'INA, V. M., et al. Scanning Probe Techniques for Characterization of Vertically Aligned Carbon Nanotubes. *Atomic-force Microscopy and Its Applications*. 2019, p. 49-67.
41. TAMULEVIČIUS, S., ANDRIULEVIČIUS, M. Medžiagų analizės metodai: Mokomoji knyga. Kaunas: Vitae Litera. 2007, 168 p. ISBN 9789955686422.
42. ZHANG, Y. Z. et al. Broadband high photoresponse from pure monolayer graphene photodetector. *Nature Communications*. 2013, 4(1), p. 1–11.
43. Solar Cell. Solar Cell Schematic [interaktyvus]. 2017 [žiūrėtas 2020-05-24]. Prieiga per internetą: <http://solarcellanatsuga.blogspot.com/2017/05/solar-cell-schematic.html>
44. Ossila. Solar Cells: A Guide to Theory and Measurement [interaktyvus]. 2020 [žiūrėtas 2020-05-24]. Prieiga per internetą: <https://www.ossila.com/pages/solar-cells-theory>
45. SHOCKLEY, W., QUEISSER, H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics*. 1961, 32, p. 510-519.
46. Alternative Energy Tutorials. Solar Cell I-V Characteristic [interaktyvus]. 2020 [žiūrėtas 2020-05-25]. Prieiga per internetą: <https://www.alternative-energy-tutorials.com/energy-articles/solar-cell-i-v-characteristic.html>
47. YIN, Z. Graphene-Based Materials for Solar Cell Applications. *Advanced Energy Materials*. 2014, 4(1), p. 1-19.
48. YONG, V., TOUR, J. M. Theoretical efficiency of nanostructured graphene-based photovoltaics. *Small* 6. 2010, p. 313-318.
49. YIN, Z. Y. et al. Organic Photovoltaic Devices Using Highly Flexible Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Electrodes. *ACS Nano*. 2010, 4(9), 5263.
50. KTU. Medžiagų mokslo institutas. Technologinė įranga. Sluoksnių formavimas/modifikavimas. Mikrobangė plazma aktyvuoto cheminio nusodinimo iš garų fazės sistema CYRANNUS I-6 [interaktyvus]. 2020 [žiūrėta 2020-05-26]. Prieiga per internetą: <https://medziagos.ktu.edu/#sluoksniu-formavimas-modifikavimas>
51. Kauno Technologijos Universitetas. Diagnostinės ir matavimo technologijos. Šviesolaidinis spektrometras AvaSpec-2048 [interaktyvus]. 2020 [žiūrėta 2020-05-26]. Prieiga per: <https://apcis.ktu.edu/MMI/lt/site/katalogas?more=6739>
52. Avantes. Home. Products. Spectrometers. Starline. AvaSpec-ULS2048 StarLine Versatile Fiber-optic Spectrometer [interaktyvus]. 2018 [žiūrėta 2020-05-26]. Prieiga per: <https://www.avantes.com/products/spectrometers/starline/item/208-avaspec-uls2048-starline-versatile-fiber-optic-spectrometer>
53. Kauno Technologijos Universitetas. Diagnostinės ir matavimo technologijos. Medžiagų tyrimas, identifikacija su Raman spektroskopija [interaktyvus]. 2020 [žiūrėta 2020-05-26]. Prieiga per: [https://apcis.ktu.edu/lt/site/katalogas?cat\\_id=115&more=6741&type=1](https://apcis.ktu.edu/lt/site/katalogas?cat_id=115&more=6741&type=1)
54. Renishaw. Home. Raman spectroscopy. Raman products. Raman software. Raman software: analysis [interaktyvus]. 2020 [žiūrėta 2020-05-26]. Prieiga per: <https://www.renishaw.com/en/raman-software-analysis--25909>
55. Kauno Technologijos Universitetas. Atviros prieigos centro informacinė sistema. AJM Skenuojančio zondo mikroskopijos sistema JPK NanoWizard 3 [interaktyvus]. 2020 [žiūrėta 2020-05-26]. Prieiga per: <https://apcis.ktu.edu/lt/site/katalogas?more=6742>
56. JEONG, H. J. et al. Arrays of vertically aligned tubular-structured graphene for flexible field emitters. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, 22(22), 11277.

57. RAJACKAITĖ, E. et al. Transient absorption spectroscopy as a promising optical tool for the quality evaluation of graphene layers deposited by microwave plasma. *Surface and Coatings Technology*. 2020, 395, 125887.
58. NGUYEN, V. T. et al. Synthesis of multi-layer graphene films on copper tape by atmospheric pressure chemical vapor deposition method. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. 2013, 4(3), 035012.
59. LI, Z. et al. Copper substrate as a catalyst for the oxidation of chemical vapor deposition-grown graphene. *Journal of Solid State Chemistry*. 2015, 224, p. 14–20.
60. SINGHBABU, Y. N. et al. Capsule-embedded reduced graphene oxide: synthesis, mechanism and electrical properties. *Journal of Materials Chemistry C*. 2013, 1(5), p. 958–966.

## Priedai

### 1 priedas. Optinės draustinės juostos skaičiavimai naudojantis MATLAB programinės įrangos paketu

```
clc;
clear;
close all;
%%% -----Matavimų failas-----
range='A7:Z1626';
pav='Lab_TAR_Graphene';
[~,sheet_name]=xlsfinfo([pav, '.xls']);
data = cell(numel(sheet_name), 1);
for i=1:numel(sheet_name)
    data{i}=xlsread([pav, '.xls'],sheet_name{i},range);
end
[~,names,~]=xlsread('Lab_TAR_Graphene.xls','B6:H6');
Xdata = data{1}(:,1); %X ašies duomenų (bangos ilgių) matrica
Tdata = data{1}(:,2:end)./100;
Adata = data{2}(:,2:end)./100;
Rdata = data{3}(:,2:end)./100;

t=[46.07 46.07 46.07 142 142 142 142]*1e-7; %Storiai, cm

L1=250; %Bangos ilgių rėžiai
L2=1000;
[L1n,idxL1]=min(abs(Xdata-L1));
[L2n,idxL2]=min(abs(Xdata-L2));
Xdata=Xdata(idxL1:idxL2);
Tdata=Tdata(idxL1:idxL2,:);
Adata=Adata(idxL1:idxL2,:);
Rdata=Rdata(idxL1:idxL2,:);

for i=1:7
    alfa(:,i)=2.303.*(Adata(:,i)./(t(i))); %Sugerties koeficiento skaičiavimas
end

h = 4.135667516*1e-15; %eV*s
c = 29979245800; %cm/s

EXdata = (h*c)./(Xdata.*(1e-7)); %eV

E1 = 3.5;
[E1n,idxE1]=min(abs(EXdata-E1));
E2 = 3;
[E2n,idxE2]=min(abs(EXdata-E2));

for i=1:7
    Tauc(:,i)=(((alfa(:,i)).*EXdata)).^(2); %Tauko formulės skaičiavimas
end

Extra = 0:0.01:EXdata(end);
Extra = Extra';
%Liestinių tiesinėje grafiko dalyje, brėžimas
for i=1:7
P = polyfit(EXdata(idxE1:idxE2),Tauc(idxE1:idxE2,i),1);
yfit(:,i) = P(1)*EXdata+P(2);
Eg(:,i) = interp1(yfit(:,i),EXdata,0, 'linear', 'extrap'); %Optinė draustinė juosta
yfit1(:,i) = P(1)*Extra+P(2);
```

```

end
%%% % % % % % -----Duomenų atvaizdavimas-----
figure(1)
plot(Xdata,Tdata(:,1),'r-','LineWidth', 1.5);
axis tight
xlabel('\lambda (nm)')
ylabel('Pralaidumas (s. v.)')
legend(names,'Location','northwest')

figure(2)
plot(Xdata,Adata(:,1),'r-','LineWidth', 1.5);
axis tight
xlabel('\lambda (nm)')
ylabel('Sugertis (s. v.)')
legend(names,'Location','northeast')

figure(3)
plot(Xdata,Rdata(:,1),'r-','LineWidth', 1.5)
axis tight
xlabel('\lambda (nm)')
ylabel('Atspindys (s. v.)')
legend(names,'Location','northwest')

figure(4)
plot(Xdata,alfa(:,1),'r-','LineWidth', 1.5)
axis tight
xlabel('\lambda (nm)')
ylabel('Sugerties koeficientas (cm^-^1)')
legend(names,'Location','northeast')

figure(5)
plot(EXdata,Tauc(:,1),'k-',...
      EXdata,yfit(:,1),'r--',...
      Extra,yfit1(:,1),'r--','LineWidth', 1.5)
hold on

axis tight
ylim([0 max(Tauc(:,1))])
ax = gca;
ax.XAxisLocation = 'origin';
xlabel('h\nu (eV)')
ylabel('(\alphah\nu)^1/^2')
legend({'Paskaičiuotas', 'Tiesinės dalies aproksimacija'},'Location','northwest')

```