

Streszczenie w języku polskim

Od pierwszej izolacji grafenu przez Novoselova i Geima, materiały dwuwymiarowe (2D) niezmiennie przyciągają wielką uwagę ze względu na ich unikatowe właściwości elektroniczne, mechaniczne, termiczne i optyczne. Dotychczas najlepiej poznanym materiałem 2D jest grafen, jednak jego zerowa przerwa energetyczna ogranicza jego zastosowanie w (opto-)elektronicznych urządzeniach o małej mocy. Stąd, od ostatnich 15 lat zainteresowanie badaniami nad innymi warstwowymi materiałami dwuwymiarowymi (2DMs), takimi jak dichalkogenki metali przejściowych (TMDs), tlenki metali 2D lub krzemianami progresywnie rośnie, ze względu na wykazywane przez nie wyjątkowe właściwości fizykochemiczne, które są różne od ich wyjściowych odpowiedników, np. kryształów. 2DMs mogą być otrzymane wieloma sposobami, które można podzielić na metody oddolne (*bottom-up*) i odgórne (*top-down*).

Celem rozprawy doktorskiej jest rozwarstwienie różnych 2DMs używając metod *top-down* prowadzących do otrzymania ultracienkich płatek 2D bez defektów, takich jak grafen, disiarczki molibdenu (MoS_2) oraz wermikulit. Właściwości fizykochemiczne tak otrzymanych płatek 2D zostały zbadane z zastosowaniem wielu mikroskopowych, spektroskopowych i spektrofotometrycznych metod, w tym mikroskopu sił atomowych (AFM), skaningowego (transmisyjnego) mikroskopu elektronowego (SEM i STEM), spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS), spektroskopii Ramana czy spektrofotometrii UV-Vis. Ponadto, zostały przebadane elektroniczne i termiczne właściwości otrzymanych materiałów 2D. Weryfikacja hipotezy została przedstawiona w cyklu czterech publikacji (**P1-P4**) w recenzowanych czasopismach o międzynarodowym uznaniu, które składają się na tę rozprawę.

Różne metody zostały użyte w celu otrzymania rozwarstwionych ultracienkich materiałów. Rozwarstwienie elektrochemiczne zostało użyte w celu produkcji grafenu z folii grafitowej w warunkach anodowych (**P1**) oraz MoS_2 o grubości jednej lub kilku warstw z kryształu (**P2**). Ponadto, ultracienki MoS_2 został także otrzymany jako wynik chemicznego rozwarstwienia proszku MoS_2 z użyciem roztworu *n*-butylolitu w heksanie jako czynnika interkalującego (**P4**). Co więcej, rozwarstwienie wspomagane ultradźwiękami w roztworach kwaśnych, a także siłami ścierającymi zostało zastosowane w produkcji nanowarstw wermikulitu o grubości jednej do kilku warstw (**P3**).

Dogłębna charakterystyka otrzymanych materiałów dostarczyła informacji o ich właściwościach fizykochemicznych. Grafen otrzymany przez rozwarstwienie elektrochemiczne głównie składa się z płatek o grubości jednej lub dwóch warstw, które w czasie procesu rozwarstwienia ulegają utlenieniu (**P1**). W przypadku MoS_2 , morfologia i skład końcowego

materiału różni się w zależności od metody. Rozwarstwienie elektrochemiczne (**P2**) prowadzi do utworzenia dużych płatków o grubości jednej do trzech warstw, które głównie występują w fazie półprzewodnikowej 2H (~60%), natomiast chemiczne rozwarstwienie (**P4**) prowadzi do grubszego materiału mającego mniejszy rozmiar płatków występujących w fazie metalicznej 1T (prawie do 80%). Ponadto, wermikulit o grubości jednej- lub kilku warstw został otrzymany przez użycie zarówno ultradźwięków, jak i sił ścierających (**P3**). Obydwie metody prowadzą do uzyskania materiału o prawie takiej samej jakości, jednak siły ścierające dają płatki cieńsze z większą powierzchnią właściwą ($108 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Jako weryfikację koncepcji, wytworzono tranzystory polowe z bramkowaniem wstecznym (FET) w celu przeprowadzenia charakterystyki elektronicznej grafenu i ultracienkiego MoS_2 uzyskanego podczas rozwarstwienia zarówno elektrochemicznego, jak i chemicznego. W przypadku grafenu (**P1**) ruchliwość elektronów była bardzo podobna zarówno w warstwach pojedynczych, jak i w filmie. Co ciekawe, po wygrzewaniu termicznym tranzystora właściwości elektrochemicznie rozwarstwowionego grafenu zmieniły się z typu p na typ n . Co więcej, przez działanie mikrofalami zawartość procentowa tlenu w grafenie zmniejszyła się z 12% do 7%. Niemniej jednak nie zostały zauważone żadne widoczne zmiany w wydajności elektronicznej, co sugeruje, że transport ładunków w grafenie zależy od defektów strukturalnych, a nie od zawartości procentowej tlenu w próbkach.

Co więcej, FET oparte na rozwarstwowionym MoS_2 (**P2** i **P4**) wykazywały unipolarne zachowanie półprzewodnikowe (typ n). Dzięki połączeniu wygrzewania próżniowego oraz dodatku krótkich alkanotoli w celu naprawienia defektów punktowych w sieci krystalicznej (luki po atomach siarki), zostały poprawione właściwości elektroniczne FET na podstawie rozwarstwowionego elektrochemicznie MoS_2 , przez co ruchliwość elektronów wzrosła do $2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ i $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} \approx 100$ (**P2**). Natomiast właściwości elektroniczne FET na bazie rozwarstwowionego chemicznie MoS_2 były nieco inne, przy ruchliwości polowej $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ i $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} \approx 10$ (**P4**).

Innym interesującym podejściem było zbadanie pomiaru przewodności cieplnej rozwarstwowionego wermikulitu w porównaniu z wyjściowym materiałem metodą przejściowego źródła płaskiego (**P3**). Przewodność cieplna rozwarstwowionego materiału została zmniejszona o około 25% ($\lambda = 0.096 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), mieszcząc się w reżimie ultraniskiego przewodnictwa cieplnego ($\lambda < 0.1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), co może być związane ze zmianami w chemii powierzchni podczas rozwarstwienia lub różnicy w liczbie i kolejności ułożenia warstw minerałów.

Badania prowadzone w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej wpisują się w aktualne trendy w chemii materiałów i obejmują rozwarstwienie, charakterystykę oraz badanie

właściwości fizykochemicznych otrzymanych materiałów, co wpływa na rozwój dziedziny zajmującej się badaniem materiałów 2D, a także obszaru nauki o materiałach związanego z zastosowaniem ich w życiu codziennym. Ich potencjalne zastosowanie jest ściśle związane z elektroniką, na przykład w tanich elastycznych (opto-)elektronicznych urządzeniach i układach logicznych, a także jako elementy termoizolacyjne w różnych urządzeniach codziennego użytku.