

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

Қ.И. СӘТБАЕВ АТЫНДАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ ТЕХНИКАЛЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ
КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ К.И.САТПАЕВА
KAZAKH NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY NAMED AFTER K. SATPAEV

«Қазақстанның жаңа экономикалық саясатын тартуда жас ғалымдардың орны мен рөлі»
ХАЛЫҚАРАЛЫҚ СӘТБАЕВ ОҚУЛАРЫНЫҢ

ЕҢБЕКТЕРІ

IV том

ТРУДЫ

«Роль и место молодых ученых в реализации новой экономической политики
Казахстана» МЕЖДУНАРОДНЫХ САТПАЕВСКИХ ЧТЕНИЙ

Том IV

PROCEEDINGS

INTERNATIONAL SATPAYEV'S READINGS
«Role and position of young scientists in implementation Kazakhstan's New Economic Policy»

IV volume

Алматы 2015 Almaty

ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕНА В АТМОСФЕРЕ ПАРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

Мырзахметова А.А.², Рябикин Ю.А.¹, Байтимбетова Б.А.³, Бектурсын Б.

¹Физико-технический институт, Алматы

№173 лицей, Алматы

³Казахский национальный технический университет им. К.И.Сатпаева, Алматы

Аннотация. Графеновые структуры получены при реактивном магнетронном распылении с графитовым катодом в парах нафталина, одного из представителей широкого класса ароматических углеводородов. Углеродная сетка молекулярной структуры ароматических углеводородов совпадает с графеновой углеродной сеткой. Приводится методика получения графена и результаты исследований структурных его особенностей методами спектроскопии комбинационного рассеяния света, электронного парамагнитного резонанса и атомно-силовой микроскопии. Методом рамановской спектроскопии обнаружены пики графена с колебательной модой (2D-зона) при частоте $\sim 2728 \text{ см}^{-1}$. Результаты исследований с помощью атомно-силовой микроскопии, подтверждают образование графена и углеродных нанотрубок. При изучении спектра ЭПР углеродной пленки на подложке из стекла было установлено, что спектр состоит из одной довольно интенсивной линии, характерной для графена. Кроме того имеется вклад в ЭПР линию от нанотрубок.

Ключевые слова – графен, ароматический углеводород, углеродные нанотрубки и ширина линии.

Введение. Графен находят широкое применение в науке и технике, в том числе и в космических технологиях. Космонавтика является одной из наиболее перспективных и масштабных областей применения нанотехнологий и наноматериалов. В ближайшие годы нанотехнологии и разнообразные наноматериалы будут все шире использоваться при создании новых образцов космической техники, что значительно изменит подходы к конструированию космических аппаратов (КА) и сыграет огромную роль в осуществлении крупномасштабных космических проектов первой половины XXI столетия. Одним из направлений таких разработок может стать создание углеродных нанотрубок (УНТ) в качестве космического лифта [1-3].

Космический лифт — концепция инженерного сооружения для безракетного запуска грузов в космос. В качестве такого материала планируют использовать углеродные нанотрубки, состоящие из свернутых листов графена (материала из углерода, имеющего толщину в одну молекулу).

Графен обладает рядом интересных свойств, позволяющих рассматривать его как потенциально перспективный материал для наноэлектроники, оптоэлектроники и некоторых других применений [4-9].

Главной проблемой, затрудняющей и делающей невозможной практическую реализацию идеи космического лифта, до последнего времени являлась недостаточная механическая прочность материала для монорельса. При использовании стального троса при его диаметре на уровне Земли в 1 см, на уровне спутника этот трос должен обладать диаметром в несколько сот километров. Это означает, что сталь и прочие привычные нам материалы непригодны для строительства лифта.

Известно, что углеродные нанотрубки обладают достаточно высокой прочностью и решение проблемы создания космического лифта сейчас связывают именно с этим материалом. Однослойные углеродные нанотрубки прочнее стали в 100 раз и теоретически в несколько раз прочнее, чем необходимо для постройки лифта. Исследователи из NASA предложили использовать не нить, а ленту, толщина которой не будет превышать нескольких

десятков микрон. При этом нет необходимости делать всю ленту длиной 100 тысяч километров из цельных нанотрубок. Отдельные фракции, состоящие из нанотрубок длиной до 2 см, будут иметь такую же прочность разрыва, как и длинные. Лента, как предполагается, будет представлять собой полимерную структуру с включениями нанотрубок. К настоящему времени уже создана ткань, состоящая из нанотрубок длиной 1 м и шириной 5 см. Как и ожидалось, лента обладает высокой прочностью и ее структура приведена на рис.1.

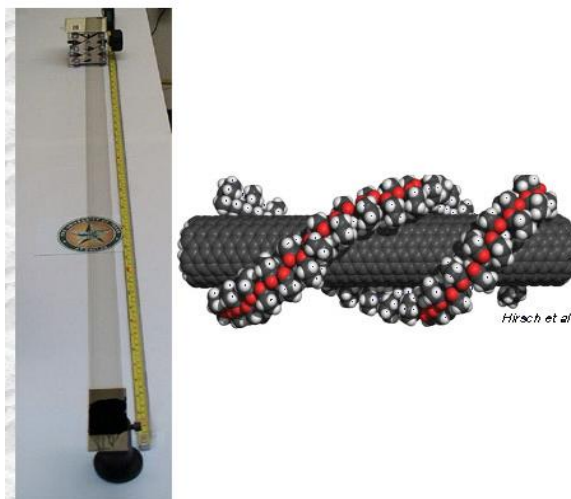


Рисунок 1- Лента из нанотрубок и нанотрубка, покрытая белками-маркерами

Плазменные технологии играют огромную роль в деле получения нанопродукции. Существенной составной частью плазменной нанотехнологии является магнетронная технология создания углеродных пленок [6].

В работе рассматривается новая методика получения графеновых структур, входящих в состав углеродных пленок, образующихся при магнетронном распылении графита и воздействии на возгоняемые пары ароматических углеводородов [10].

В ряде известных традиционных методов получения тонкопленочных углеродных структур магнетронным распылением, предусматривается напуск газа, например метана, через систему натекателя с газопроводом от баллона с газом в рабочую камеру вакуумной установки, где, при смешивании с газом аргона, создается благоприятная среда для синтеза этих материалов.

Особенностью предлагаемого метода получения графеновых структур является использование твердых ароматических углеводородов, например нафталина, фенантрена, антрацена и др. с близким сродством структур к графену. В этом способе ароматический углеводород, нафталин, размещается непосредственно внутри рабочей вакуумной камеры, пары которого и служат реактивным газом при магнетронном разряде. Катодом служит графитовый диск, отделенный от водяной камеры охлаждения алюминиевой фольгой, для предотвращения просачивания охлаждающей воды через поры графитового катода.

Нафталин ($C_{10}H_8$) - это ароматическое соединение, с плоским углеродным скелетом, в котором все 10 атомов углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации с валентными углами 120° , сопряжение охватывает 2 цикла, число электронов, участвующих в сопряжении равно 10 ($4 \cdot 2 + 2 = 10\pi$ -электронов, сопряжено 5 π -связей).

Молекулярная структура этого ароматического углеводорода состоит из двух бензольных колец, окруженных атомами водорода, которые при магнетронном разряде освобождаются и уносятся системой вакуумной откачки, а остовы этих молекулярных структур аналогичны графеновым ячейкам. В зависимости от природы подложек осаждение углерода происходит с разной интенсивностью с образованием графена и других углеродных структур. Аналогов данному методу получения наноструктурных углеродных материалов не обнаружено и на него был получен патент [10].

Как наиболее доступный и дешевый из ароматических веществ был выбран нафталин. В эксперименте кусочек нафталина помещается внутрь (на дно) вакуумной камеры, исходное давление в которой составляло $5 \cdot 10^{-5}$ Торр. Для веществ с большими скоростями испарения предусматривается пенал с отверстием, для выхода дозированных паров испаряемого материала. Диаметр этого отверстия согласуется со скоростями возгоняемых веществ.

При наличии на дне камеры нескольких граммов нафталина давление в камере составляло $5 \cdot 10^{-3}$ Торр, после напуска аргона давление уменьшалось до $6 \cdot 10^{-2}$ Торр. При этих условиях возбуждался магнетронный разряд при напряжении 200-300В и токе 150мА. В качестве подложек использовались стекло, кварц, алюминиевая пластина, нержавеющая сталь X18H10T и др. Напыление проводилось от 30 минут до трех часов. В результате формировались углеродные пленки, содержащие графеновые структуры, нанотрубки и др.

Для детального изучения морфологии поверхности применялся метод сканирующей зондовой атомно-силовой микроскопии (АСМ). В данной части работы получены изображения поверхности нержавеющей стали и тонких слоев углерода на ней [10].

Более благоприятные условия для образования графена нанотрубок имеются на подложке из нержавеющей стали в связи с наличием в ней железа. Железо в данном случае является катализатором для формирования графеновых лент и других углеродных наноструктур. Из этого следует, что длина графеновых лент больше 5 мк [10].

Эффективной методикой для определения наличия графеновых структур является спектроскопия комбинационного рассеяния света. Известно, что по форме и интенсивности пиков однозначно определяется количество слоев графена в образце, а также некоторые структурные его параметры [11-13].

Рамановские спектры получались с помощью MT-MDT Ntegra Spectra при комнатной температуре. Спектры возбуждались полупроводниковым лазером ($\lambda=473$ нм).

Результаты рамановской спектроскопии изученных нами образцов приведены в таблице 1. В образцах наблюдаются G полосы в области 1350 и 1593 см^{-1} , которые обусловлены углеродными нанотрубками. Полоса D в области $2500-2900\text{см}^{-1}$ обусловлена лентами графена.

Можно ожидать, что такие длинные ленты найдут широкое применение в нанoeлектронике. В таблице в последней колонки представлена отношение интенсивности 2D полосы графеновых структур к интенсивности графитовой G полосы. Были сняты также КРС спектры углеродной пленки, полученных на подложках из стекла и алюминия.

Таблица 1. Параметры рамановских спектров углеродных пленок, полученных в магнетронном разряде с нафталином

№	Подложки	D-линия		G-линия		2D-линия		I_{2D}/I_G
		ω , см^{-1}	Ширина на полувысоте, см^{-1}	ω , см^{-1}	Ширина на полувысоте, см^{-1}	ω , см^{-1}	Ширина на полувысоте, см^{-1}	
1	Стекло	1341	80	1580	32	2797	250	-
2	Алюминиевая пластина	1332	76	1579	28	2795	279	0,57
3	Нержавеющая сталь X18H10T	1363	13	1579	15	2728	50	0,68

Анализ рамановских спектров углеродных пленок показывает, что интенсивность линий графеновых структур существенным образом зависит от природы подложки. Спектры углеродной пленки на стекле и алюминии имеют сравнительно слабую интенсивность по сравнению с большой интенсивностью на подложке из нержавеющей стали. Это связано с

тем, что в составе нержавеющей стали имеется железо, которое играют роль катализатора образования графеновых структур.

В наших экспериментах при изучении интенсивности сигнала ЭПР неспаренных электронов от времени напыления наблюдается изменение интенсивности при некоторых условиях. Здесь приведены некоторые результаты изучения углеродных пленок методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Изучение спектра ЭПР образца, проводилось в зависимости от угла между плоскостью подложки относительно направления магнитного поля путем вращения образца. Спектры последовательно снимались при фиксированных углах вращения: 0° , 30° , 60° и 90° . Было установлено, что ширина линии, амплитуда сигнала ЭПР и g-фактор линии меняется при этом незначительно. Это свидетельствует о том, что полученная углеродная пленка в основном имеет аморфную природу.

Обычно углеродные пленки имеют довольно сложный структурный состав. В основном в него входят графены и графеноподобные образования, нанотрубки различных параметров, графиты разнообразной организации и их окислы.

При изучении спектра ЭПР образца было установлено, что он (рисунок 4) в основном состоит из одной довольно интенсивной линии с g-фактором равным $g=2,00414 \div 2,00416$. Такое значение g-фактора спектра ЭПР характерно для графена рис.2.

При анализе линии ЭПР было установлено, что на прямой, соединяющей экстремумы спектра имеется небольшой изгиб, обусловленный вкладом в суммарную линию линии с другим g-фактором. В зависимости от угла вращения g-фактор этой линии изменяется от 2,00214 до 2,00244. Такие величины g-фактора характерны для некоторых форм графита, а их зависимость от угла вращения свидетельствует о некоторой степени кристалличности графита, входящего в состав углеродной пленки. Количество графита в пленке не велико и составляет 7-10% от количества графена.

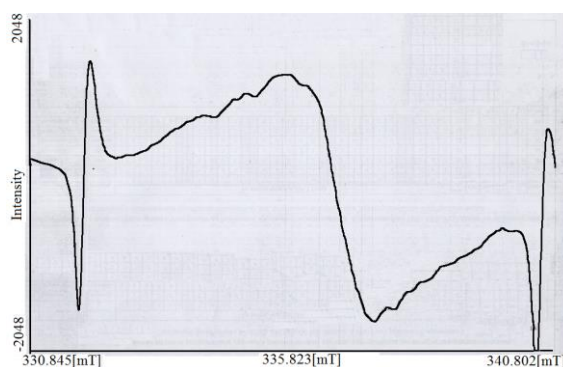


Рисунок 2 – Спектр ЭПР углеродных пленок, полученных в магнетронном разряде с нафталином на подложке из стекла. Время напыления 2 часа 40 минут

В углеродной пленке при небольшом времени напылении из анализа ЭПР спектра (рисунок 3) установлена, что помимо графена образуются еще углеродные нанотрубки ($g=2,0037$). Причем они образуются примерно в равных количествах графеном. Графитовые состояния при этом составляют порядка 10% от их общего количества.

Ширина линии ЭПР углеродной пленки на стекле в этом случае получается больше ($\Delta H=16,4\text{э}$), чем в первом случае приготовления углеродной пленки. Возможно, это уширение объясняется диполь-дипольным взаимодействием между графенами и нанотрубками. Амплитуда сигнала от углеродной пленки, нанесенной на алюминий, в 3 раза меньше чем на стекле, а ширина линии составляет 8 и 3э. На спектре наблюдаются изгибы, позволяющие выделить вклады в суммарную линию от графенов, нанотрубок и графитов в соотношении 2:3:1,4.

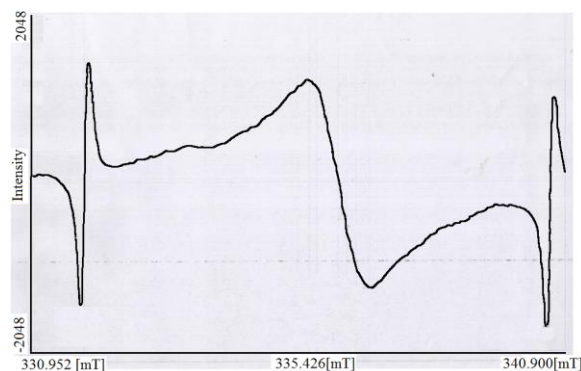


Рисунок 3 – Спектр ЭПР углеродных пленок, полученных в магнетронном разряде с нафталином на подложке из стекла. Время напыления 2 часа

Спектр ЭПР от углеродной пленки на подложке из никеля обнаружить не удалось на фоне сильного сигнала ферромагнитного резонанса (ФМР) от никеля.

Заключение. Впервые получены графеновые структуры методом реактивного магнетронного распыления в парах ароматического твердого углеводорода нафталина на различных подложках. При изучении спектра ЭПР углеродной пленки на подложке из стекла было установлено, что пленка состоит из одной довольно интенсивной линии с g -фактором равным $g=2,00414 \div 2,00416$, характерным для графена. Кроме того имеется вклад ЭПР линии от нанотрубок. В углеродной пленке при небольшом времени напылении из анализа ЭПР спектра установлена, что помимо графена образуются еще углеродные нанотрубки ($g=2,0037$). Причем они образуются примерно в равных количествах графеном. Графитовые состояния при этом составляют порядка 10% от их общего количества.

Литература

1. Lorenzini E. C., Cosmo M. L. Tethers in Space Handbook. —3rd edition. -Smithsonian Astrophysical Observatory, 1997. - 241 p.
2. Napolitano L. G., Bevilacqua F. Tethered constellations, their utilization as microgravity platforms and relevant features // 35-th International Astronautical Congress (October 7 -13, 1984). - Lausanne, Switzerland, 1984. -P. 84-439.
- 3.Белецкий В. В., Левин Е. М. Динамика космических тросовых систем. - М.: Наука, 1990. — 329 с.
- Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene //Nature Materials. 2007. -V6 (3). -P.183–191.
4. Ткачев С.В., Буслаева Е.Ю., Губин С.П. Графен – новый углеродный наноматериал //Неорганические материалы, 2011, том 47, № 1, с. 5–14
- 5.Елецкий А.В., Искандирова И.М., Книжник А.А. Графен:методы получения и теплофизические свойства // УФН, -2011, -№3, Т.181, - С.233-268
6. Пат.2355625 Российская Федерация, МПК⁵¹ В8 2В 3/00, С23С. Получение углеродных нанотрубок методом магнетронного распыления на постоянном токе / Антоненко С.В. и Мальцев С.Н.;- №2007127228/02; опубл. 16.07.2007. 5
7. Каштанов П.В., Смирнов Б.М., Хипплер Р. Магнетронная плазма и нанотехнология //Успехи физических наук. -2007, -Т.177,-№5. -С.473-510. №2.
8. Сорокин П.Б., Чернозатонский Л.А. Полупроводниковые наноструктуры на основе графена //УФН, -2013.-
9. Байтимбетова Б.А., Верменичев Б.М. Способ получения углеродных наноструктур путем магнетронного реактивного распыления графита в возгоняемых парах ароматических углеводородов //Патент 2013/0803.1

10. Котосонов А.С., Шило Д.В., Моравский А.П. Магнитные свойства углеродных нанотрубок, полученных методом дугового разряда при различных условиях // Физика твердого тела. –2002. –Том 44, №4 –С. 641-642.
11. Рябикин Ю.А., Байтимбетова Б.А., Зашквара О.В., Мансуров З.А. Обнаружение углеродных наноструктур в науглероженной железохромовой шпинели. // Известия высших учебных заведений «Физика». -2007, №1. –С. 87-92.
12. Овчинников А.А., Атражев В.В. Магнитная восприимчивость многослойных углеродных нанотрубок // ФТТ. –1998. –Том 40, №10. –С. 1950-1954.

LITERATURA

1. Lorenzini E. C., Cosmo M. L. Tethers in Space Handbook. —3rd edition. -Smithsonian Astrophysical Observatory, 1997. - 241 p.
2. Napolitano L. G., Bevilacqua F. Tethered constellations, their utilization as microgravity platforms and relevant features // 35-th International Astronautical Congress (October 7 -13, 1984). - Lausanne, Switzerland, 1984. -P. 84-439.
3. Beletzkii V.V., Levin E. M. Dinamyka kosmicheskikh trosovykh system. - M.: Nauka, 1990. — 329 s.
4. Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene //Nature Materials. 2007. -V6 (3). -P.183–191.
5. Tkachev C.V., Buslaeva E.Yu., Gubin S.P. Graphene- – novyi uglerodi nanomaterial //Neorganicheskie materialy, 2011, -Tom 47, № 1, -S. 5–14
6. Eletskaia A.V. Iskandirova I.M., Knijnik A.A. Graphene: metody polucheniya i teplofizicheskie svoistva //UFN, -2011, -№3, T.181, - S.233-268
7. Antonenko C.V., Maltsev C.N. Poluchenie uglerodnykh nanotrubok metodom magnetronnogo raspileniya na postoyannom toke //Pribiri i tehnika eksperimenta. -2005.2005. -№3. –С.150-152.
8. Kashtanov P.V., Smirnov B.M., Xipler R. Magnetronnaya plasma i nanotecnologiya //Uspehi fizicheskikh nauk. -2007, -T.177,-№5. -S.473-510
9. Sorokyn P.B., Chernosatonskii L.A. Poluprovodnykovye nanostructure na osnove graphena //UFN, -2013.- -№2.
10. Baitimbetova B.A., Vermenichev B.M. Sposob polucheniya uglerodnykh nanostruktur putem magnetronnogo reaktivnogo raspileniya graphite v voztgonyaiemih parah uglevododorodov //Patent. 2013/0803.1.
11. Kotosonov A.S., Shylo D.V., Morovskii A.P. Magnitnye svoistva uglerodnykh nanotrubok, poluchennykh metodom dugovogo rasryada pri raslichnykh usloviyax //Physica tverdogo tela. –2002. –Том 44, №4 –С. 641-642.
12. Ryabikin Yu.A., Baitimbetova B.A., Zashkvara O.V., Mansurov Z.A. Obnaruzheniye uglerodnykh nanostruktur v nauglerogennoi jelesochromovoy shpineli. // Izvestiya vysshix uchebnykh zavedenii «Physica». -2007, №1. –С. 87-92.
13. Ovchinnikov A.A., Atrajev V.V. Magnitnaya vosprimchivost mnogosloynnykh uglerodnykh nanotrubok // FTT. –1998. –Том 40, №10. –С. 1950-1954.

Ароматикалық көмірсутектер буы атмосферасында графенді алу және оның қасиеттерін зерттеу

Мырзахметова А.А., Рябикин Ю.А., Байтимбетова Б.А., Бектурсын Б.

Түйіндеме. Ароматикалық көмірсутектердің кең тараған түрі көмегімен реактивті магнетронды тозандандыру кезінде графит катодымен нафталин буында графен құрылымдарын алу. Ароматикалық көмірсутектердің молекулалық құрылымының көміртекті сеткасы көміртекті графен сеткасы тектес. Графенді алу әдісі мен оның құрылымдық ерекшеліктерінің зерттеу қорытындысы жарықтың комбинациялық шашырау әдісі, атомдық күштік микроскоп және электронды парамагнитті резонанс спектроскопымен зерттелген. Раман спектроскопы әдісімен графеннің тербелмелі модасы (2D-зона) $\sim 2728 \text{ см}^{-1}$ жиілігінде

байқалды. Атомдық күштік микроскоп көмегімен графен мен көміртекті нанотүтікшенің түзілігені дәлелденді. ЭПР спектрін зерттеу барысында Шыны төсеніш бетінде бір өте интенсивті сызықтың пайда болуы графеннің осы үлгіде бар екенін білдіреді. Сонымен қатар ЭПР нанотүтікшенің түзілігенін көрсетеді.

Түйін сөздер – графен, ароматикалық көмірсутектер, көміртекті нанотүтікше және сызық қалыңдығы.

Preparation of the graphene in the vapor atmosphere of aromatic hydrocarbons and study its properties

Myrzahmetova A.A., Ryabikin Yu.A., Baitimbetova B.A., Betursun B.

Abstract. Graphene structure obtained by reactive magnetron sputtering a graphite cathode in pairs naphthalene, one of the representatives of a broad class of aromatic hydrocarbons. Net carbon molecular structure of aromatic hydrocarbons coincides with the graphene carbon grid. In this work is given the technique of producing graphene and the results of studies of the structural features of its methods of Raman spectroscopy, electron paramagnetic resonance and atomic force microscopy. Raman spectroscopy method detected peaks of graphene with the vibrational mode (2D-zone) at a frequency of $\sim 2728 \text{ cm}^{-1}$. The results of studies are confirmed formation of graphene and carbon nanotubes using atomic force microscopy. This investigation has shown that when studying the EPR spectrum of the carbon film on the glass substrate, it was found that the film consists of a fairly intense line characteristic graphene. The evidence from this study suggests that there is a contribution of the EPR line of nanotubes.

Keywords - graphene, an aromatic hydrocarbon, carbon nanotubes and the line width.