

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ  
Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өнеркәсіптік инженерия институты

Инженерлік физика кафедрасы

Күнтуған Данияр, Жақан Майра

«Графен мен басқа да екі өлшемді материалдардың өсуі мен синтезі»

**ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС**

5B072300 – «Техникалық физика» мамандығы

Алматы 2020

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ  
Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өнеркәсіптік инженерия институты

Инженерлік физика кафедрасы

**ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ**

«Инженерлік физика»

кафедра меңгерушісі

PhD доктор

\_\_\_\_\_ Р.Е. Бейсенов

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2020 ж.

## ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы: «Графен мен басқа да екі өлшемді материалдардың өсуі мен синтезі»

5B02300 – «Техникалық физика» мамандығы

Орындаған

Күнтуған Д.Е. , Жақан М.Р.

Пікір беруші:

Кіші ғылыми қызметкер

\_\_\_\_\_ Умирзаков А.Г.

Ғылыми жетекшісі:

PhD доктор

\_\_\_\_\_ Манабаев.Н.К.

« \_\_\_\_ » мамыр 2020 ж.

« \_\_\_\_ » мамыр 2020 ж.

Алматы 2020

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ  
Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өнеркәсіптік инженерия институты

Инженерлік физика кафедрасы

5B072300 – «Техникалық физика» мамандығы

**ҚОРҒАУҒА  
ЖІБЕРІЛДІ**  
«Инженерлік физика»  
кафедра меңгерушісі  
PhD доктор  
\_\_\_\_\_ Р.Е. Бейсенов

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 ж.

**Дипломдық жұмыс орындауға  
ТАПСЫРМА**

Білім алушы: Күнтуған Данияр, Жақан Майра

Тақырыбы: «Графен мен басқа да екі өлшемді материалдардың өсуі мен синтезі»

Университет ректорының «27» қаңтар 2020 ж. №762-б бұйырығымен бекітілген Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі « 27 » мамыр 2020 ж.

Дипломдық жұмыстың бастапқы мәліметтері:

- 1) Графен туралы мәліметтер; 2) Екі өлшемді материалдар;
- 3) Графенді және екі өлшемді материалдарды алу жолдары;

Дипломдық жұмыста қарастырылған мәселелер:

- а) Графен құрылымы, қасиеттері, қолдану аясы;
- б) Бор нитридi және мыс окидi; в) Графен алу әдістері;

Ұсынылған негізгі әдебиет атаулары:

1)Сакамото Дж., ван Хейст Дж., Лукин О. С., Дитер. Двумерные полимеры: просто мечта химиков-синтетиков? // 2009. - Т. 48. - № 6. - С. 1030-1069

2)Гулд Р. электрические измерения постоянного тока на испаренных тонких пленках фталоцианина меди // тонкие твердые пленки. – 1985. - Т. 125. - № 1. - С. 63-69.

Дипломдық жұмысты дайындау  
**КЕСТЕСІ**

Бөлімдер атауы, қарастырылатын мәселер тізімі	Ғылыми жетекші мен кеңесшілерге көрсету мерзімдер	Ескертулер
Әдеби шолу	23.01.2020 - 28.01.2020	
Тәжірибелік бөлім	02.03.2020 – 07.03.2020	
Дипломдық жұмысты алдын – ала қорғау	27.04.2020	

Дипломдық жұмыс бөлімдерінің кеңесшілері мен норма бақылаушының аяқталған жұмысқа қойған **қолтаңбалары**  
(жұмысқа қарасты тараулардың нұсқаумен)

Бөлім атауы	Кеңесшілер, (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қол қойылған күні	Қолы
Әдеби шолу	Р.Е. Бейсенов , PhD докторы		
Тәжірибелік жұмыстар	Ассистент – профессор Манабаев. Н. К.		
Нормоконтролер	Б.Д. Сарсембаева Ассистент		

Ғылыми жетекші

\_\_\_\_\_ Манабаев Н. К.

Тапсырманы орындауға алған білім алушы

\_\_\_\_\_ Күнтуған Д.Е.  
\_\_\_\_\_ Жақан М.Р.

Күні

« \_\_\_\_\_ » 2020 ж

## АҢДАТПА

Тақырыбы: « Графен мен басқа да екі өлшемді материалдардың өсуі мен синтезі ».

Дипломдық жұмыстың көлемі 35 бет, онда 9 сурет орналастырылған. Диплом жазу кезінде 39 әдебиет көзі қолданылады.

Жұмыстың мақсаты: Графенді пайдаланудың тиімділігін дәлелдеу және ең қолайлы әдісті көрсету.

Бұл дипломдық жұмыс көміртегі негізінде - графен, бор нитрид және мыс оксиді секілді перспективті материалдарды зерттеуге арналған. Жұмыста нанотехнологияда кеңінен қолданылатын екі өлшемді материалдардың синтезі қарастырылған. Ғылыми қауымдастықтың арасында графен синтезі үшін потенциалды реагенттер ретінде оттегі бар қосылыстарға қызығушылық байқалады, бұл біздің таңдалған зерттеу мен шолулардың перспективті сипатын растайды.

## АННОТАЦИЯ

Тема: « Рост и синтез графена и других двумерных материалов ».

Объем дипломной работы 35 страницы, на которых размещены 9 рисунков. При написании диплома использовалось 39 источника.

Цель работы является доказать эффективности использования графена и демонстрация наиболее подходящего метода.

Данная дипломная работа посвящена исследованию перспективных материалов на основе углерода-графен, нитрид бора, дисульфид молибдена и оксида меди. В работе произведен обзор синтезирования двумерных материалов широко используемых в нанотехнологии. Так же наблюдается интерес научного сообщества к кислородсодержащим соединениям как потенциальным реагентам для синтеза графена, что подтверждает перспективность выбранного нами направления исследований и обзоров.

## **ABSTRACT**

Topic: "Growth and synthesis of graphene and other two-dimensional materials".

The volume of the thesis is 35 pages, which contain 9 drawings. When writing the diploma, 39 sources were used.

The purpose of this work is to prove the effectiveness of graphene use and demonstrate the most suitable method.

This diploma work is devoted to the study of promising materials based on carbon-graphene, boron nitride, molybdenum disulfide and copper oxide. The synthesis of two-dimensional materials widely used in nanotechnology is reviewed. The scientific community is also interested in oxygen-containing compounds as potential reagents for the synthesis of graphene, which confirms the promising nature of our research and reviews.

## МАЗМҰНЫ

КІРІСПЕ	9
1. Графеннің қолданылуы	10
1.1 Литий-күкірт (li-s) аккумуляторына арналған графен	12
1.2 Графен негізіндегі сенсорлар	11
2 Екі өлшемді материалдар	12
2.1 Бор нитридi	13
2.1.1 Бор нитрид ұнтағын азид технологиясы бойынша алу	14
2.2 Екі өлшемді мыс оксиді	15
2.3 Полифталоцианиндер	16
2.3.1 Фталоцианин алу әдістері	16
2.3.2 Тетранитрилді пиромеллит қышқылынан полифталоцианиндердің синтезі	17
3 Графин және басқа екі өлшемді материалдарды алу әдістері	17
3.1 Новоселов бойынша графен алу әдісі	18
3.2 CVD әдісі	19
3.3 Металл төсеніште эпитаксиалды өсіру	19
3.4 Спирттен графен материалдарын алу әдістері	21
3.5 Графен төсеніштерін металл емес заттарға тікелей синтездеу	26
ҚОРЫТЫНДЫ	30
ҚАБЫЛДАНҒАН ҚЫСҚАРТУЛАР МЕН ТЕРМИНДЕР	
ТІЗІМІ	31
ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	32

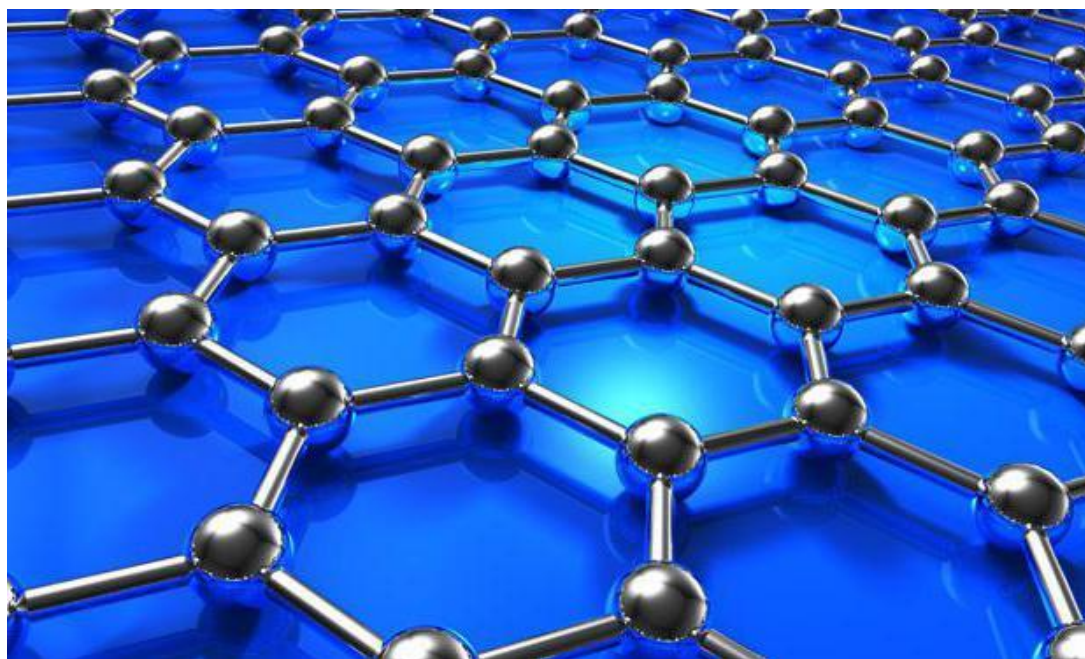


## КІРІСПЕ

Көміртегі – бұл кез-келген жерде табылатын материал, және де ең көп таралған элементтердің бірі. Қазіргі таңда көміртегінің жаңа формаларының пайда болуы бізді таң қалдырмайды. Сонымен қатар, барлық тірі табиғат және оның қазба қалдықтары – мұнай және көмір – оның қосылыстары негізінде құралған. Жасанды алынған миллиондаған, кейде өте күрделі органикалық қосылыстар – көміртектің детальді бөлігі. Периодтық жүйенің басқа элементтерінде қосылыстардың мұндай әртүрлілік байқалмайды. Бірақ қарапайым заттың түрі ретінде, анық, көміртегі де рекордшы. Өз уақытында көміртек қарапайым формаларының әртүрлілігімен әрбір элемент тек бір қарапайым зат түрінде болуы тиіс екендігін дәлелдеп және мұны әлі күнге дейін жалғастыруда. Графеннің пайда болуы-бұл жарқын мысал. Ол көміртегі негізіндегі "қарапайым заттар" санын толықтырып, нанотехнологияларды дамытуға жаңа серпін берді. Графен дәуірдің материалы-көміртегінің аллотропиясы. Шын мәнінде, графен – бұл екі өлшемді бір қабатты  $sp^2$ -будандалған көміртегінің атомдары. Графенді белсенді зерттеу 2004 жылы басталды, К. С. Новоселов, А. К. Гейм микромеханикалық қабаттану әдісі ("желім лентасы" әдісі) арқылы осы материалды алған болатын. Осы сәттен бастап алғашқы шынайы екі өлшемді атом кристалы болып табылатын осы материалға арналған зерттеулер саны қатты жылдамдықпен өсе бастады. Мұндай ажиотаж графеннің көрнекті қасиеттеріне байланысты, олардың көбі бірегей болып табылады. Ең маңыздысы бұл қасиеттердің барлығы бір материалға біріктірілген. Мінсіз графен тек алты сақинадан тұрады: ақаулардың пайда болуы графен құрылымында бес немесе жеті сақиналардың кейбір санының пайда болуына және тиісінше жазық беттің қисаюына әкеледі. Сонымен қатар, ароматты сақиналардың ұзындық  $\pi$  - жүйесі графенді басқа нанообъектілермен салыстырғанда жеткілікті тұрақты етеді. Графен қабықшасының құрылымдық ерекшеліктері: бұл жерде зерттеушілер бірінші рет заряд тасымалдаушылардың жазықтықта қозғалудың шектелмеген еркіндігіне ие болатын жүйемен танысты, бір - бірінен  $\sim 0,3$  нм қысқа атомдық қашықтықта орналасқан "қабырғалар" арасындағы тар кеңістікте тұйықталған, бұл графеннің бірегей электрофизикалық сипаттамалары мен басқа да ерекше қасиеттерінің пайда болуына әкеп соқтырады, мөлдірлілігі - өткізгіштігі-икемділігі электроникада талап етілуі мүмкін, жоғары қозғалыс және құрылымның нөлдік қалыңдығы – радиожиілік транзисторларда қолдануға және т. б. үшін тиімді. Мұндай комбинациялардың тізімі үнемі өсуде. Графен негізінде "валлейтроника" деп аталатын принципті жаңа технологиялар іске асырылуы мүмкін, ол ақпаратты тасымалдау үшін еркіндік дәрежесі ретінде заряд тасымалдаушылардың өзіндік "изоспинасын" пайдаланады. Бірақ графен оның қолданылуы тұрғысынан ғана емес, іргелі тұрғыдан да тартымды.

## 1 Графеннің қолданылуы

Графендік сенсорлар. Сенсор дегеніміз - айналада болатын әрекеттерді (жылу, қозғалыс, жарық, қысым, ылғал және т.б.) қабылдайтын және шығуы бар, әдетте оптикалық, механикалық немесе электрлік сигналы бар құрылғы. Үйдегі сынап термометрі күнделікті қолданылатын датчиктің қарапайым мысалы болып табылады. Графен және сенсорлар графеннің үлкен көлемге қатынасы, бірегей оптикалық қасиеттері, тамаша электр өткізгіші, тасымалдаушының жоғары қозғалғыштығы мен тығыздығы, жоғары жылу өткізгіштігі және т.б. арқасында табиғи комбинация болып табылады. Графеннің үлкен беткі ауданы қалаған биомолекулалардың беткі жүктемесін арттыра алады.



1.1 Сурет – Графеннің кристалды торы

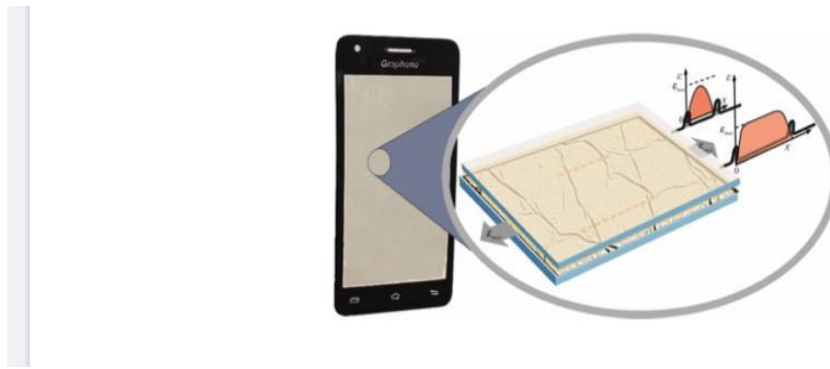
Оның тамаша өткізгіштік қабілеті және кіші таңғыштығы биомолекулалар мен электрод беті арасында электрон өткізуге пайдалы. Керемет сенсор 2D, жазықтық және графен парағында бөлшектердің үйлесімді орналасуына байланысты өзінің қоршаған жағдайындағы минуттық өзгерістерді ажырата алады. Парактың ішіндегі әрбір бөлшек өте жақсы жағдайға келтірілгенін ескеру керек. Бұл графенге микрометр өлшеулерінде қоршаған ортаның өзгеруін жеткілікті дәрежеде тануға мүмкіндік береді, әсер етудің жоғары деңгейін береді. Графен де сингулярлық бұзылуларды атом деңгейінде бөлуге дайын. Графеннің көптеген сипаттамалары сенсорлық қосымшаларда пайдалы. Жалпы алғанда, графенді био-сенсорлардан, диагностикадан, өріс-әсер транзисторларынан, ДНҚ сенсорларынан және газ сенсорларынан тұратын белгілі бір жерлерде сенсорлардың бөлігі ретінде пайдалануға болады.

## 1.1 Литий-күкірт (Li-S) аккумуляторына арналған графен

Әр түрлі аккумулятор түрлері, литий-күкірт аккумуляторы 1940 жылдан бастап шығарылған. Li-S аккумуляторының және басқалардың кемшіндігі - бұл қымбат және өмір сүру мерзімі өте қысқа. Әдетте литий-күкірт батареясында күкірт катод, ал литий ақтасы анод ретінде әрекет етеді. Литий-күкірт батареясын шығару кезінде литий тотығып, анодта және катодта литий-ионға айналады, күкірт азаяды. Содан кейін литий ионы төмендеген күкіртпен әрекеттесу үшін катодқа қарай жылжиды және Li; S түзеді. Осы мәселелердің бәрін шешу үшін, тиімділігі жоғары батареяны құру және зарядтау / разряд циклінің жылдамдығын арттыру үшін графенді анодқа да, катодқа да аккумулятордың түрлі шеңберлерінде біріктіруге болады. Электр өткізгіштік, жоғары пропорционалдылық және графеннің дисперсиясы қарапайым шектеулі органикалық емес катодқа қарағанда олардың шектеулерінің терминалдарын жеңілдету кезінде анағұрлым жоғары болады. Бейімделетін мінез-құлқына байланысты графен литий-иондық аккумуляторларда, литий-күкірт батареяларында, суперкапакаторларда және энергия компоненттерінде жиі қолданыла бастады. Литий-күкірт батареялары нақты уақыт режимінде пайдалану үшін қуаттылығы 500 Вт / сағ және одан да көп қуат береді.

## 1.2 Графен негізіндегі сенсорлар

Графеннің бейнелері EED-те қолдануға ыңғайлы материал болып табылады (электронды эмиссия дисплейі), өйткені ол жоғары электронды туннельдің дисплейінің екі жағында жоғары пропорцияны және қабыршақталған байланыстарды көрсетеді. Бір қызығы, графен интерфейсі Dirac Fermions-дің массивін береді. Электр өрісі әсер еткенде, өрістің шығуы электронды барлық кері шығарады, ал оның бөліну қашықтығы оған тәуелді болмайтындықтан, бөліп жіберуден аулақ болады. Графен электр өрісін 0,1 В-қа дейін қосады, өрісін 3700-ге дейін жақсартуға болады. Графен дисплейлері қазір нарықта және әртүрлі қолданбаларда қолданылады. Осы сайыста Джордж модельдің механикалық әрекетін зерттеді. Сенсорлық панельді дисплей, кернеуде және контакт-стресс динамикалық жүктеме жағдайында РЕТ энергия факторлы пленкаларына енген таза Графеннің екі қабатынан тұратын сенсорлық панель дисплейі, графикалық негіздегі прототиптік панельдік дисплейлердің бірнеше қасиеттерін нақты уақыт режимінде қолдану үшін зерттеді. Осы зерттеуге сәйкес графен сенсорлық панельдің жаңа буынының икемді үміткері бола алады. Графенға негізделген дисплей суретте схемалық түрде көрсетілген.



1.2.1 Сурет – Графенге негізделген жоғары тиімді дисплейлер

## 2. Екі өлшемді материалдар

Екі өлшемді материалдар – қалыңдығы бір атом қабатынан тұратын заттар.

Екі өлшемді материалдың ерекшелігі оның барлық атомдары беттік қабатта орналасқан. Мұндай материалдың барлық атомдары көптеген еркін немесе жанаспайтын ("аспалы") байланыстарға ие. Бұл жағдай, біріншіден, екі өлшемді материалдарда әдеттегі-үш өлшемді материалдарға тән емес ерекше (фантастикалық) қасиеттердің пайда болуына себепші болады. Екіншіден, екі өлшемді материалдың бетін түрлендіру арқылы оның қасиеттері мен функцияларын өзгертуге болады.

Екі өлшемді материалдың ерекше қасиеттері екінші және одан кейінгі қабаттар пайда болғанда жоғалады. Өйткені бұл жағдайда бұл материал үш өлшемді болады.

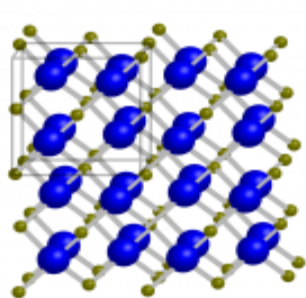
Қазіргі уақытта ғалымдар келесі екі өлшемді материалдарды алған:

- 1) графен;
- 2) графан;
- 3) борофен;
- 4) силицен;
- 5) фосфорен;
- 6) германен;
- 7) станен;
- 8) плюмбен;
- 9) екі өлшемді мыс оксиді;
- 10) екі өлшемді бор нитридi;
- 11) халькогенидтерден құрылған материалдар (S, Se, Te) және өтпелі металдар (W, Zr, Cr, V, Pd, Nb, Ti, Ta, Hf, Mo, Pt),  $MeX_2$  формуласы бар, бұл жерде Me – металл, X – халькогенид.

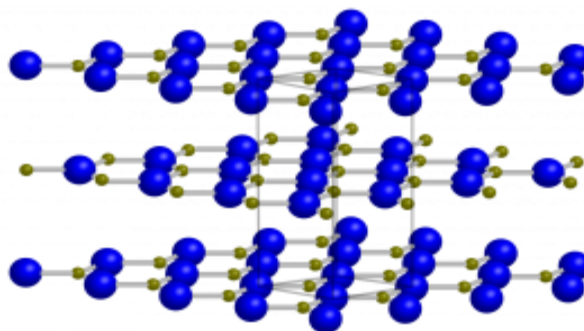
## 2.1 Бор нитриді

Бор нитриді – бор мен азоттың екілік қосындысы. Бұдың кристалды бор нитриді көміртекке изоэлектронды және оған ұқсас бірнеше полиморфты модификацияларда бар:

- 1) гексагональды ( $\alpha$ ) графит тәрізді кристалды құрылым (ақ графит);
- 2) кубтық ( $\beta$ ) алмаз сияқты сфалериттің түрі (боразол, кубонит);
- 3) тығыз гексагональды ( $\gamma$ ), вюрцит түрі, лонсдейлит сияқты.



**kubisches BN**



**hexagonales BN**

2.1.1 Сурет – Бор нитриді: а) кубтық, б) гексагональды

Бор нитриді және оның негізіндегі материалдар маңызды құрал – сайман материалдарының қатарында ерекше орын алады және көптеген заманауи технологиялардың негізі болып табылады. Ол өнеркәсіптік органикалық синтез реакцияларында және мұнай крекингінде, жоғары температуралы техника бұйымдарында, жартылай өткізгіштер өндірісінде, жоғары таза металдар, газды диэлектриктер алуда жануды сөндіруге арналған құрал ретінде кеңінен қолдану тапты. Бордың нитридінен жартылай өткізгішті, диэлектрлік қасиеттерді да көрсететін жоғары отқа төзімді материалдар дайындалады.

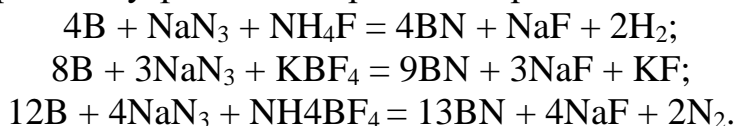
Бор нитридінің алудың негізгі әдістері:

- 1) бор ангидридін бор қышқылын немесе натрий цианидімен, калиймен, кальциймен немесе амидтермен жылыту;
- 2) бор ангидридін, бор қышқылын немесе оның тұздарын хлорлы аммониймен өңдеу;
- 3) бор ангидридін аммиакпен өңдеу;
- 4) азот плазмасының реактивті аморфты бор берілетін плазмохимиялық синтез;
- 5) Өздігінен таралатын жоғары температуралық синтез (ӨЖС).

### 2.1.1 Бор нитрид ұнтағын азид технологиясы бойынша алу(ӨЖС)

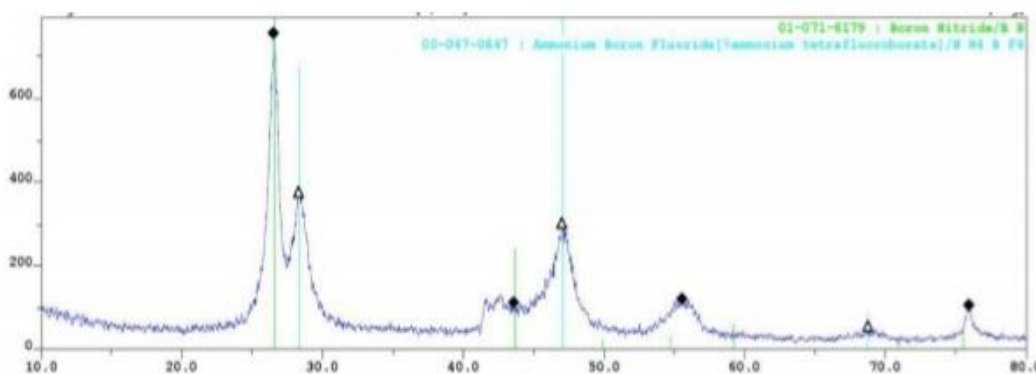
Өздігінен таралатын жоғары температуралық синтездің негізгі артықшылығы сыртқы жылу көздерін емес, жүйенің химиялық энергиясын пайдалану болып табылады. Үдерістің жоғары жылдамдығымен үйлескенде ӨЖС әдісі ең аз энергетикалық шығындар кезінде жоғары өнімділікке қол жеткізуге мүмкіндік береді.

Біз бор нитридін алу үшін келесі реакцияларды таңдадық:



Жоғары температураның әсерінен, жану толқынында даму барысында, галоидты тұз ыдырайды. Нәтижесінде бор белсенді күйде қалыптасады. Натрий азиді да жану толқынында ыдырайды. Бұл ретте түзілетін белсенді азот галоидты тұздың ыдырауы кезінде пайда болған бормен реакцияға түседі, яғни мақсатты өнім – бор нитридін пайда болады. Бұл реакция газ фазасында жүреді.

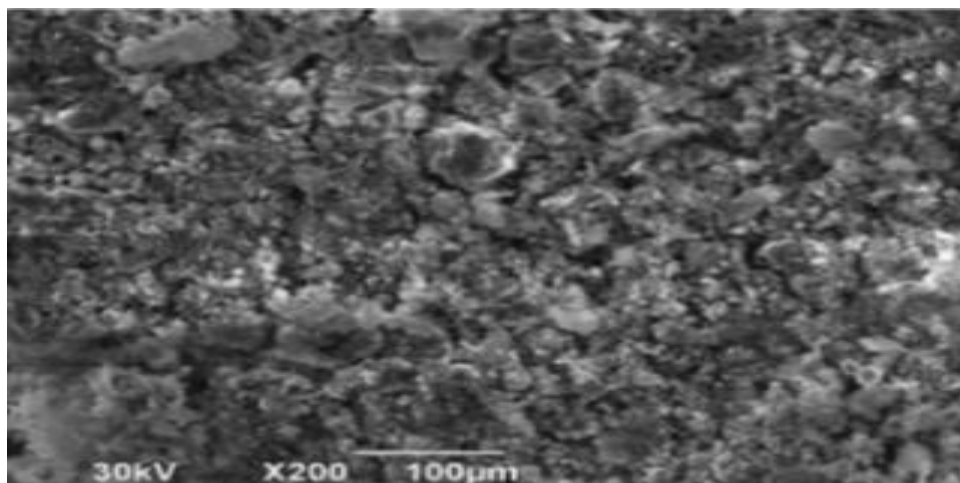
Өз кезегінде галоид тұзының ыдырауы кезінде пайда болатын галоген натрий фторидінің пайда болуын және жану процесін қолдау үшін қажетті жылу бөлумен қатар натриймен реакцияға түседі. Пайда болатын газдың үлкен мөлшері бор нитридін бастапқы бөлшектеріне ірі агломераттарда қосылмайды. Бастапқы реагенттердің нитридке айналуының мұндай реті оның түзілуіне тікелей қатысатын аралық өнімдер субатомдық деңгейде екенін білдіреді, бұл үшін бастапқы реагенттерді наноөлшерге дейін ұсақтау талап етілмейді.



2.1.2 Сурет – Шихтадан синтезделген өнімдерді рентгенофлюоресценттік талдау нәтижелері «1NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>+4NaN<sub>3</sub>»: ◆-BN, Δ-NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>

Рентгенограммдан көріп тұрғанымыздай "1NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>+4NaN<sub>3</sub>" қоспасының жану өнімдерінің құрамында жанудың мақсатты өнімі – бор нитридін бар.





2.1.3 сурет - "1NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>+4NaN<sub>3</sub>" қоспасынан синтезделген бор нитриді ұнтағының микроқұрылымы»

Микроқұрылымдардың суреттерінде бор нитридінің сфералық және дұрыс емес формасының бөлшектері мен жанама өнімдері көрінеді.

Осылайша, рентгенофазалық және микроқұрылымдық талдаулардың нәтижелеріне сүйене отырып, бор нитридін синтездеу үшін "1NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> + 4NaN<sub>3</sub>" құрамының қоспасын қолданған жөн, көрсетілген шихтаның синтездеу өнімдері екі фазаның қоспасын білдіреді: BN және NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> бөлшектерінің орташа мөлшері 100-200 нм.

## 2.2 Екі өлшемді мыс оксиді

Мыс оксиді графенге ұқсас екі өлшемді, бірақ соңғысына қарағанда гексагонды емес, шаршы құрылымы бар материал болып табылады.

Қалыңдығы бір атом қабатынан тұратын жаңа екі өлшемді материалдар – қазіргі заманғы материалтанудың ең перспективалы салаларының бірі. 2004 жылы графен – бірінші екі өлшемді материал болған сәттен бастап бүкіл әлем бойынша ғалымдар оның ерекшеліктерін жаңа қасиеттерді алу үшін басқа материалдармен біріктіруге тырыса отырып зерттеді.

Зерттеушілер графеннің әртүрлі қасиеттерін зерттей отырып, заттардың жаңа тобының синтезін жүргізді. Сондықтан екі өлшемді мыс оксидінің аралдары графен негізінде орналасқан. Доктор Сорокиннің айтуынша, графен субстратында синтездеу осы екі өлшемді материалдарды алудың жалғыз мүмкіндігі болып табылады. Алайда, технологияның дамуын ескере отырып, бұл шектеуді алып тастауымызға болады.

Алтыбұрыштан құралған графеннен айырмашылығы, екі өлшемді мыс оксиді төртбұрышты кристалды торға ие. Осы уақытқа дейін ғалымдар тек алтыбұрышты тормен материалдарды синтездей алды – мысалы, графен немесе бор нитридінің әр түрлі туындылары. «Металлдың тегіс төртбұрышты торы тұрақты емес, бірақ мыстың оттегімен байланысы оны тұрақтандырды».

Екі өлшемді мыс оксиді басқа екі өлшемді материалда – графенде «өзін-өзі құрастыру» арқылы алынады.

Қолданылған әдіс жаңа материалдар тобын синтездеу үшін кең мүмкіндіктер ашады. Іс жүзінде, ғалымдар графендегі екі өлшемді мыс оксидінің "өздігінен жинауына" қол жеткізді. Жаңа зат құру үшін NIMS институтының (Жапония) экспериментаторлары мыс атомдарын газ фазасынан жартылай тотыққан графенге орналастырды. Содан кейін жүйенің қызуы оттегі мен мыстың атомдары жаңа құрылымға қайта топтастырылуына әкелді. Жаңа материалдың барлық ерекшеліктерін әлі де ұзақ зерттеу керек, алайда екі өлшемді мыс оксидінің қасиеттері туралы бір нәрсе айтуға болады. Ресейлік физиктер Павел Сорокин мен Дмитрий Квашнин болжаған жаңа материалдың ерекше қасиеттерінің бірі қарапайым мыс оксиді ешқандай жағдайда көрсетпейтін антиферромагнетизм (төмен магнетизация) болып шықты.

### **2.3 Полифталоцианиндер**

Соңғы уақытта екі өлшемді өткізгіш полимерлер (мономерлері тізбекте емес, «парақта» орналастырылған) ғылыми қоғамдастықта перспективті жартылай өткізгіш материалдар ретінде белсенді зерттелуде [1]. Осыған байланысты полифталоцианиндер, органоэлементті қосылыстардың бірегей класы ғылым мен техникада үлкен қызығушылық тудыруда [2]. Олардың құнды қасиеттері, біріншіден, екі өлшемді электрондық түйіндесудің макромолекуласында болуы (графен сияқты), екіншіден, үйлестіруші металды таңдау арқылы физикалық қасиеттерін өзгерту мүмкіндігі. Сексенінші жылдары жартылай өткізгіш материал ретінде фталоцианиндерге (ФЦ) қызығушылық туындаған кезде, осы мономердің жұқа қабықшаларын шығарудың кейбір әдістері ұсынылған болатын. Мыс фталоцианинінің булануы аса жоғары вакуум жағдайында ғана мүмкін –  $10^{-3}$  Па [3]. Мұндай әдіспен қалыңдығы 0,1-ден 10 мкм-ге дейінгі пленкалар алуға болады. Зерттеушілер Лэнгмюра-Блоджетта технологиясы көмегімен ерітіндіден металсыз фталоцианиннің ультراجұқа (1,7 нм) пленкаларын алды.

#### **2.3.1 Фталоцианин алу әдістері**

Гипер-тармақталған полифталоцианиндер (шынайы екі өлшемді полимерлер болып табылмайды) күн элементтері мен молекулалық фотоэлектриктерге арналған перспективалы материалдар ретінде белсенді зерттеледі [5]. Мұндай жүйелерді алу барысында молекулалық салмағы төмен екі немесе тетрап туынды фталоцианин тетрамеризацияға ұшырайды [6]. Фталоцианиннің молекулаларын макромолекулалық құрылымға қосу екі тәсілмен жүргізілуі мүмкін:

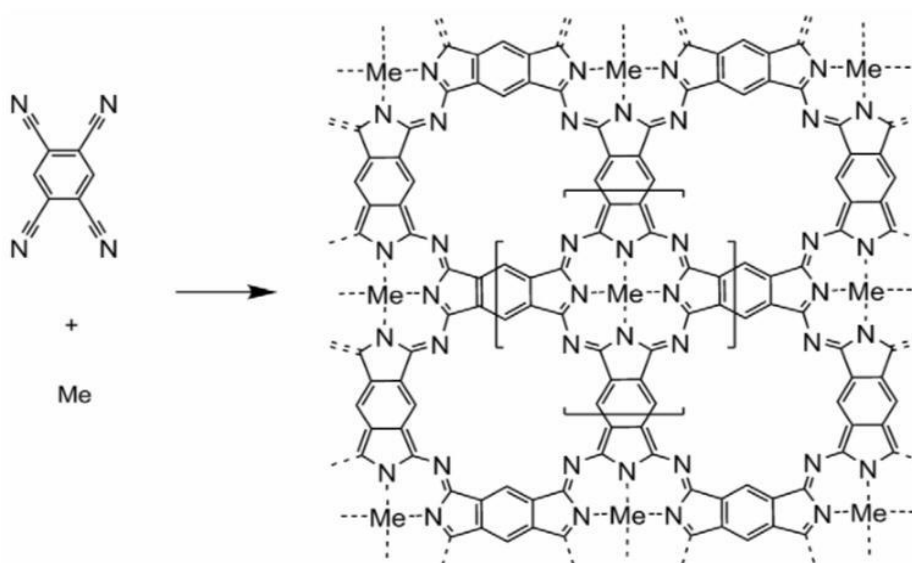


- 1) реакцияға қабілетті шеткі топтары бар полимерлер мен фталоцианиндер арасындағы өзара әрекеттесу арқылы [7]
- 2) металл иондарының қатысуымен тармақталған тетранитрилдарды полимерлеу арқылы [8,9].

Ғалымдар[10] мұндай объектілердің бірегей химиялық асимметриясы табиғатының әртүрлілігіне және пленканың әр жағынан функционалдық топтардың үстіңгі бетінде шоғырлануына байланысты екенін көрсетті. Мұндай пленкалардың фотохимиялық белсенділігі асимметриялы, өйткені сәулелендіру пленканың қалыңдығы бойынша әртүрлі бағыттағы зарядтың пайда болуына алып келеді, бұл карбоксильді топтармен жабылған аудан жағына электрондардың тоғымен түсіндіріледі. Фталоцианиннің молекулаларын басқа макромолекулалармен біріктіру немесе фталоцианинді полимерлік матрицаға енгізу – ерекше қасиеттері бар жаңа материалдарды жасаудың жеке тәсілі. Алайда, бұл шолуда негізгі назар таза полифталоцианинге бөлінеді.

### 2.3.2 Тетранитрилді пиромеллит қышқылынан полифталоцианиндердің синтезі

Фталоцианиннің молекуласы эквивалентті орналасуы және бірдей реакциялық қабілеті бар 4 бензол сақинасынан тұрады. Осылайша, фталоцианинді компоненттердің шеткі бензол сақиналары арқылы қосылуы полимердің екі өлшемді құрылымымен түзілуіне әкеледі. Полициклотетрамеризация нәтижесінде тетракарбонитрилдерді пайдаланған кезде полифталоцианин түзіледі. Төмен молекулярлы фталоцианин синтезі кезінде, металл тетрамеризацияның темплатты катализаторы қызметін атқарады (2.4.1 суретте көрсетілген).



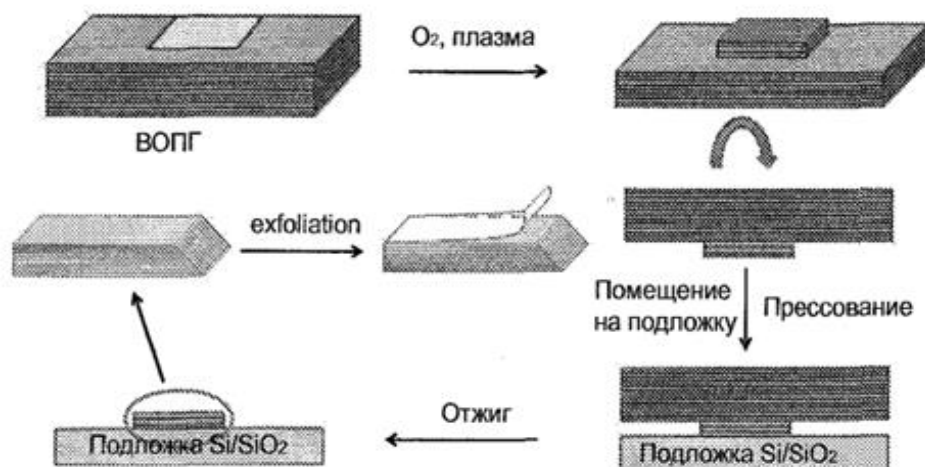
2.3.1 Сурет – Тетранитрилді пиромеллит қышқылы мен металдан полифталоцианиннің түзілу реакциясы

### **3. Графен және басқа екі өлшемді материалдарды алу әдістері**

#### **3.1 Новоселов бойынша графен алу әдісі**

Қалыңдығы  $\sim 1$  мм болатын жоғары бағдарланған пироликалық графит(ЖБПГ) графен шығарудың бастапқы материалы ретінде қызмет етеді. Бірінші кезеңде плитаның жоғарғы бөлігінде шығатын «жалпақ қорғаныс» платформа пайда болады, оның биіктігі  $\sim 5$  мкм, ауданы  $20 \text{ мкм}^2$  -ден  $2 \text{ мм}^2$  -ге дейін өзгереді. Шыны пластинада қалыңдығы  $\sim 1$  мкм фоторезисттік қабаты жасалады; құрылымдалған беті бар үлгі фоторезистке басылады (төсеніш ретінде қалыңдығы 300 нм SiO<sub>2</sub> қабатымен қапталған стандартты п-денген кремний қолданылады). Тазартудан кейін платформа фоторезисттік қабатқа бекітіледі; бұл оны ЖБПГ қалған бөлігінен бөлуге мүмкіндік береді. Содан кейін скотч-таспа платформа бетіне қысылып, одан күрт үзіліп кетеді; таспада қара графиттің бірнеше қабаты қалады. Операцияны графиттің қара түсі төсеніш бетінде жоғалғанша қайталанады. Пластина ацетонға салынып, резист графит қалдықтарынан жуылады. Бұл жағдайда қабат қалыңдығы 10 нм-ден аз болатын тақтайша SiO<sub>2</sub> бетіне мықтап бекітілген, шамасы ван-дер-Ваальс немесе капиллярлық күштердің әсерінен. Бұл әдіс үлкен шыдамдылықты қажет етеді. Тәжірибелі емес көптеген адамдарда бұл эксперимент дұрыс орындалмады. Сонымен қатар, егер сіз жақсылап үйренсеңіз, ауданы  $100 \text{ мм}^2$  дейінгі жақсы үлгілерді ала алуға болады. Графитті қабыршақтау техникасының егжей-тегжейлі сипаттамасы жоқ; бөлек нақтылау бір қабатты графенді алу үшін Новоселов әдісі қолданылады.

### Схема получения графена по методу Новоселова (exfoliation)



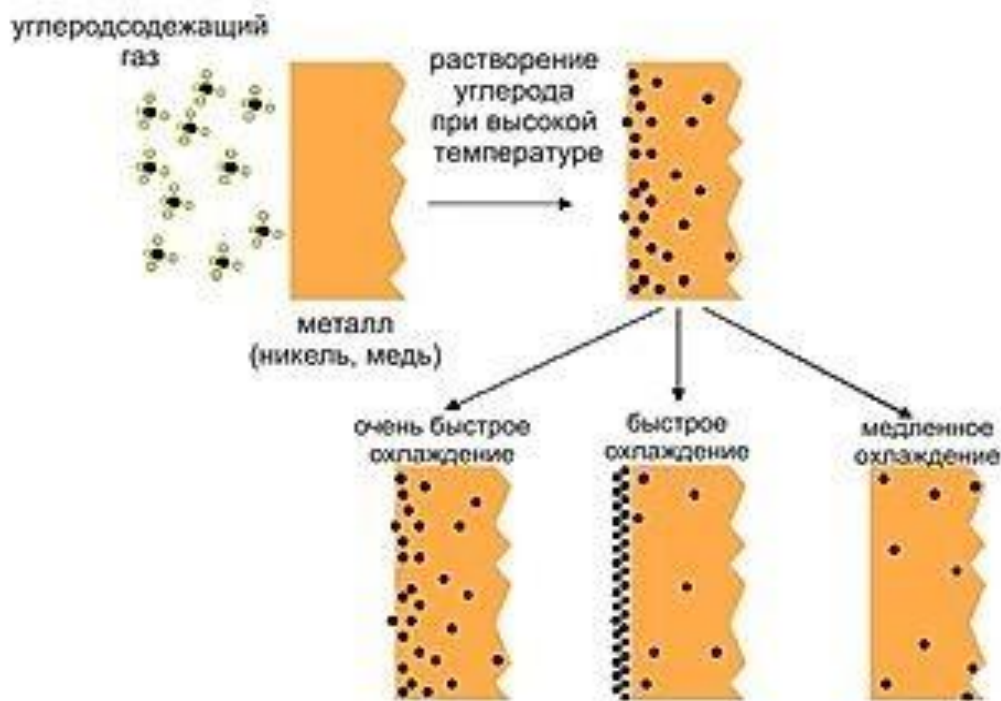
3.1.1 Сурет – Новоселов әдісіне сәйкес графен өндіру схемасы

### 3.2 CVD әдісі

Үлкен таралуы мен танымалдығына ие болған тағы бір зерттеу бағыты химиялық бұды тұндыруымен байланысты (Chemical Vapor Deposition, CVD). Графенді көміртегі бар газдардан металл бетіне CVD синтезі арқылы алуға болады. Пайдаланылған металлға байланысты көміртегі қабықшасының өсуінің каталикалық процесі де, көміртектің еруі де, кейіннен оның жұқа пленка түрінде бетіне шығуы да мүмкін. Алғаш рет 1965 жылы платинаның бетінде «жалғыз графит қабатын» өндіру төмен энергиялы электронды дифракцияны қолдану арқылы тіркелді. Кейіннен көптеген жұмыстар пайда болды, оларда бір немесе бірнеше қабаттардан тұратын графен - никель, темір, сонымен қатар платина, палладий және кобальт сияқты көміртегімен қаныққан металдарды босандату нәтижесінде алынды. 2004 жылдың ашылуы осы бағытта зерттеудің жаңа кезеңін бастады. Сонымен, жұмыста метан-сутегі қоспасының ыдырауы 1000 ° С жоғары температурада никельдің бетінде көміртектің пайда болуына әкеліп соқтыратыны, бұл материалдағы көміртегі атомдарының диффузиясына ықпал ететін концентрация градиентін тудыратыны, бұл қатты ерітіндінің пайда болуына әкеледі. Қаныққанға жеткенде, металл бетінде көміртекті пленка пайда болады. Әрі қарай суытқан кезде металлда ерітін көміртегі атомдары да бетіне шығады, нәтижесінде графен қабаттары пайда болады. Алайда, бұл процесс нашар басқарылады. Өзінің атомы тегіс болғандықтан, бір кристалды никель төсеніште жұқа

біркелкі қабық түзеді, ал поликристалды никель фольгасын қолдану кезінде дән шекаралары көп қабатты графеннің көбеюіне ықпал ететін нуклеация орталығы ретінде әрекет етеді. Поликристалды никельдің құрылымы өндірілген графеннің сапасына да әсер етеді. Бимодальды бөлшектердің мөлшерін үлестіретін никель пленкасында өсірілетін материал, Ni қабықшаларын бір режимді дәндер үлестірімімен қолданғаннан гөрі біркелкі қалыңдығы мен көп графен қабаттарының осуіне итермелейді. Жұмыста синтезден кейінгі сынамалардың салқындату жылдамдығы алынған қабықшалардың қалыңдығы мен құрылымының жетілуіне әсер ететіні көрсетілген. Сутектің төсенішін алдын ала тазартылуына байланысты үлгілердің қалыңдығы біркелкі болады, металл беті күкірт және фосфор сияқты ластаушы заттардан тазартылады, бұл көміртегі концентрациясының жергілікті өзгеруіне жол бермейді. Никельден айырмашылығы- мыс іс жүзінде көміртекті ерітпейді. Мыс бетіндегі графен өндірісі каталитикалық процесс болып табылады. Жұмыста көрсетілгендей, графеннің мысқа өсуі де монокристаллдардың пайда болғаннан кейін тоқтайтын өзіндік процессі. Мыста бір тіпті кристалда өсірілген графен домендік құрылымға ие. Алайда, белгілі бір жағдайларда өте үлкен кристаллиттерді өсіруге болады (жүздеген микрон). Осылайша, CVD әдісін қолдана отырып, металдардың үлкен беткейлерінде жоғары сапалы графен қабықтарын алуға болады. Алайда, металл фольгада орналасқан графенді зерттеу мүмкін емес, оның электрлік қасиеттерін сипаттау мүмкін емес. Сондықтан графенді металл бетінен диэлектрлік төсенішке ауыстырудың бірқатар әдістері жасалды. Мәселен, мысалы, оған сәйкес металл фольга синтезден кейін ерітіледі, ал алынған графен ерітінді бетінен төсенішке «түседі». Графенді металл бетінен диэлектрлік төсенішке ауыстырудың стандартты схемасы: графен қабаты мөлдір полимер - полиметилметакрилаттың (ПММА) жұқа қабатымен қапталған. Бұдан әрі металл фольга сұйық тарту арқылы шығарылады, содан кейін полимермен қапталған графен қабаты төсенішке термиялық «жабыстырылады», содан кейін полимер ерітіледі. Бұл жұмыста әйнекке осындай «желім» ретінде полимерленген силекс қолданылды, ал металл сұйылтылған азот қышқылымен жойылды. Тікелей тасымалдау полиэтилентерефталаттың (ПЭТ) және «сэндвич» ПММА / графеннің қыздырылған цилиндрлермен бірлесіп берілуі кезінде жүзеге асырылуы мүмкін, нәтижесінде тірек полимер қабығы аршылып, графен икемді төсенішке түседі. Кейінірек графенді фольгадан емес, тотыққан кремнийден жасалған пластинаға себілген металл бетінен өткізу ұсынылды. Металлдың жұқа қабаты бірнеше минут ішінде тез ериді, ал графен пластинада бүкіл

аймақта жатқан сияқты. Түрлі ғылыми топтар трансмиссия әдісінің бірнеше нұсқаларын ұсынғанына қарамастан, олардың барлығы графен қабықшасының сөзсіз зақымдалуына әкеліп соғады, нәтижесінде әртүрлі ақаулар пайда болады. Сондықтан, шұғыл міндет - синтездің жаңа бағыттарын іздеу, олардың барысында графен өсуі тікелей металл емес төсеніште жүзеге асырылады.



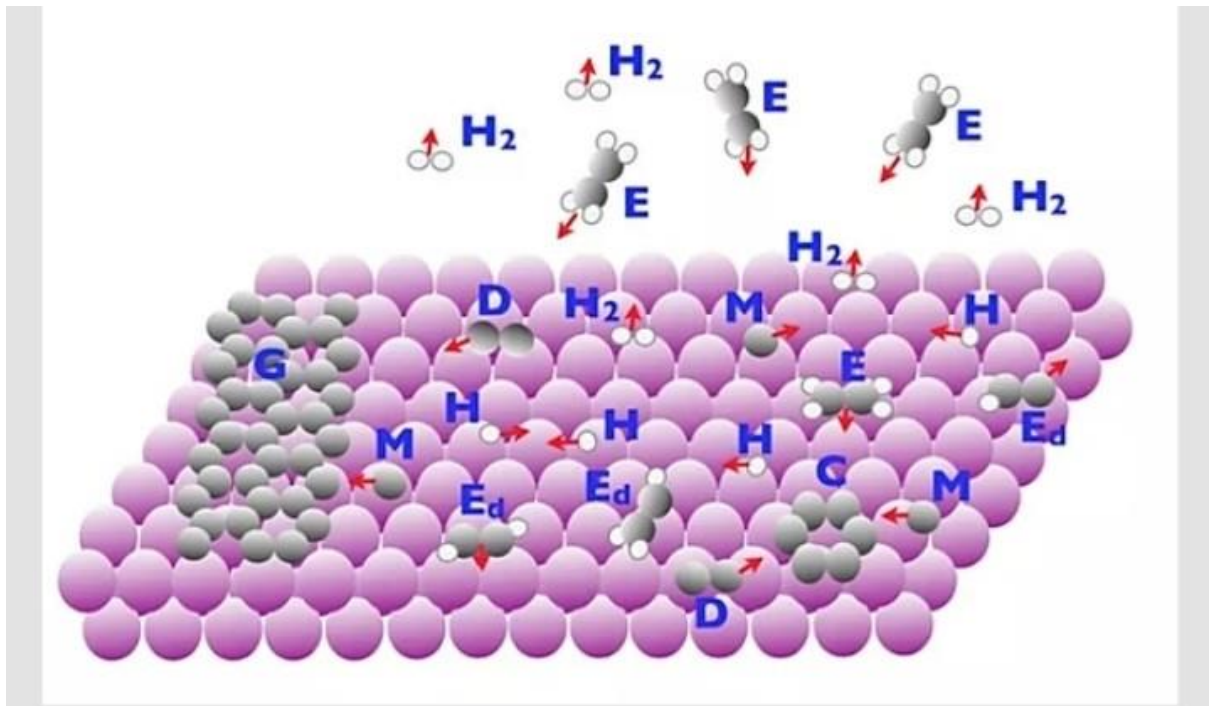
3.2.1 Сурет – Химиялық буды тұндыру әдісін қолдана отырып, никель немесе мыстың бетінде графен қабықшасының пайда болу сызбасы

### 3.3 Металл төсеніште эпитаксиалды өсіру

Рутений, иридий, платина, палладий, никель және т.б. сияқты монокристалдардың металл бетіндегі графеннің эпитаксиалды өсуі. Бұл әдістің негізі - өтпелі металдардағы көміртектің ерігіштігінің температураға тәуелділігінің жоғарылауы. 1000 ° C жоғары температурада, кез-келген көміртегі көзі болған кезде, металл газ фазасынан көміртектің химиялық тұну нәтижесінде металл қанықтырылады. Әрі қарай, жоғары немесе ультрадыбыстық вакуумда  $10^{-10}$  миллибар қысымда және төсеніштің температурасын төмендеткенде, металда көміртектің ерігіштігі едәуір төмендейді, ал кристалл тордың жылулық сығылуынан көміртек бетіне түсіп, үлкен аймақтың графендік домендерін қалыптастырады (5-сурет). Әрине,

аталған металдардың әрқайсысы үшін графен моноқабатының синтезі үшін белгілі бір жағдайлар бар, бірақ синтез механизмі, сонымен қатар осы әдіспен үлгілерді жасаудың артықшылықтары мен кемшіліктері барлық төсеніштер үшін бірдей. Графен синтезіне қатысты бұл тәсілдің жағымды жақтары - бір немесе екі қабатты қамтитын және 200 мкм дейін жоғары бағдарланған кластер өлшеміне ие өте жұқа және өте кең көлемді үлгілерді қалыптастырумен ерекшеленеді. Бұл тәсілдің тағы бір артықшылығы - сканерлеуші туннельді микроскоптың көмегімен графеннің кристалды торын зерттеу мүмкіндігі. Бірақ екінші жағынан, металл төсеніш бетінде пайда болған графенді басқа ешбір төсенішке металлға зақым келтірместен беруге болмайды, бұл өз кезегінде өте қымбат шығын болып табылады.

Графеннің эпитаксиалды өсуінің тағы бір түрі - кремний карбидінің термиялық ыдырауы. Вакуум жағдайында немесе аргонның қысымы 10-900 миллибар 6H-SiC (0001) төсеніші секундына 2-3 градус жылдамдықпен 1500-2000 ° C температурада қыздырылады, содан кейін бірнеше минуттан кейін сол жылдамдықпен салқындатылады. Бұл әдіс қарапайым және тиімді болып көрінеді, бірақ синтезделген үлгілердің сапасы бастапқы кристалл құрылымының жетілу дәрежесіне тәуелді. Бұл тәсілдің артықшылығы, ең алдымен, жақсы кристалды сапасы бар синтезделген үлгілердің мөлшерін кристалдың өз өлшемімен салыстыруға болатындығымен байланысты. Сонымен қатар, графеннің электрлік сипаттамаларын зерттеу үшін оны диэлектрлік төсенішке салу керек, сондықтан SiC қасиеттеріне байланысты графенді басқа төсеніштерге ауыстырудың қажеті жоқ. Бұл әдіспен синтездеу кезінде графенге негізделген соңғы құрылғыларды шығару графенді соңғы төсенішке ауыстырудың мүмкін күрделілігіне байланысты емес.



3.3.1 Сурет – Графен мен көмірсутек молекулаларының эпитаксиалды өсуі кезінде пайда болатын негізгі процестердің схемалық көрінісі.

Олар бетіне орналасады, ажыратылуы реакцияларының нәтижесінде өтеді және Ed мен H-атомдары ретінде көрсетілген  $C_xH_y$ -нің әр түрлі түрлеріне әкеледі. Жаңа түрлер жер бетіне таралады. Көміртектің M және D кіші формалары шашырамайды, бірақ атомдардың үлкен кластерлеріне жабысады. Түпнұсқа молекуланың H атомдары бетінен қозғалады да, бетінен буланып сутегі молекуласын құрайды. Сонымен, M және D сияқты кейбір K формдар, немесе тіпті олардың үлкен кластерлері де G аралына оның шетінде қосыла алады.

Кремний карбидінің термиялық ыдырауы графен шығарудың тағы бір әдісі болып табылады. Бұл жағдайда кремний карбидінің диэлектрлік бетінде графеннің эпитаксиалды өсуі жүреді. Синтезделген үлгінің мөлшері бастапқы 16 материал құрылымының жетілу дәрежесіне тікелей байланысты. Сонымен, SiC поликристалдарын қолданған кезде мөлшері жүздеген нм болатын графен алынады. Бастапқы кристалдың бетін мұқият өңдеумен алынған материалдың біртектілігі едәуір арта түсетіні көрсетілген. Графеннің эпитаксиалды өсуі металдардың - рутений мен иридийның бетінде де мүмкін.

### 3.4 Спирттен графен материалдарын алу әдістері

Көміртекті құрылымдардың сапасын жақсарту үшін спирттен графен материалдарын алу әдістері қолданылады. Көміртекті нанотүтікше (КНТ) синтездеу тәжірибесінен реакцияға қоспа құрамына компоненттерді енгізу спиртті КНТ синтезі үшін қолдануы мүмкін екендігі белгілі және бұл өте сәтті нәтижеге әкелді [11]. Сондықтан, графен синтезіне деген жалпы қызығушылықтың пайда болуымен жақында этанол және басқа спирттер графен пленкаларын шығару үшін реагент ретінде пайдаланылатын жұмыстар пайда болды. Осылайша, [12] жұмыста спирт отының ішкі жалынындағы мыс төсенішінде жұқа көміртекті қабықшалар алынды. Мұндай пленкалардың кедергісі, синтездеу уақытына (10-30 сек), оптикалық берілістің 60% -дан 90% -ға артуымен 7-ден 250 кОм / квадтарқа дейін артады. Никель фольгасында, сондай-ақ қыздырғыштың жалынында, бірақ оның жоғарғы, ыстық бөлігінде таза және азотпен сіңдірілген графен қабаттары алынды [13]. Этанол мен этанолдың аммиак қоспасы реагент ретінде пайдаланылды. Жалынмен алынған графен парақтарында көптеген кемшіліктер бар, оларды катализатор ретінде сәтті қолдануға болады.

Жұмыс [14] авторлары спирт арқылы аргон атмосферасында импульсті өткізу арқылы этанолдағы графен қабықтарының суспензиясын алу әдісін ұсынды. Берілген токтың жиілігін өзгерту арқылы графен нанобөлшектерінің мөлшерін, сондай-ақ олардағы қабаттардың санын бақылауға болатындығы көрсетілген. Жұмыста [15] сұйық спирттер тепе-теңдік плазмасына ұшырады, сонымен қатар графен нанобөлшектері суспензиясы алынды. Алайда спиртпен жасалған графен материалдарын CVD әдісімен синтездеу жұмыстары қызықтырады. Мысалы, [16] авторлары бұрын ГО қабыршақтарымен қаптаған ВОГ-тен синтезделетін қабықтарды SiO<sub>2</sub>-нің бетіне тұндыру ұсынылған. Жұмыстың нәтижесінде этанолдың жоғары температуралы ыдырауы кезінде бастапқы ГО аралдары қалпына келтіріліп, пленкалардың одан әрі өсуіне ықпал ететін нуклеация орталықтары ретінде қызмет ететіндігі көрсетілді. Ұсынылған әдіспен синтезделген ВОГ басқа әдістермен (термиялық тотықсыздану немесе гидразинді тотықсыздану) алынған үлгілермен салыстырғанда ақаулық тығыздығының төмен екендігі дәлелденді. Авторлары [17] тот баспайтын болаттың бетіне спирттік будың бір, екі немесе үш қабатынан тұратын графен қабығын салған. Алынған материалдың гетерогенділігі төсеніш материалында марганец пен хром оксидтерінің болуына байланысты екендігі көрсетілді.

Авторлар [18] сутегі ағынында этанол буынан синтезделген көміртегі қабықшасының орташа кристаллит мөлшері 2-5 нм болатын поликристалды



құрылымға ие екендігін анықтады. Мұндай пленка құрамында аз мөлшерде карбоксил топтары бар (3%), бұл кейіннен әр түрлі қосымшаларда қолдану үшін полимер матрицаларын графен қабаттарына бекітуді жеңілдетеді, сонымен қатар осы материалдың р типті өткізгіштігін анықтайды. Жұмыста [19] жоғары вакуумда (100 Па) этанол буынан графен қабықшасын этанол буынан алынған мыс төсеніштің бетіне 1000 ° С-та орналастыру процесі өздігінен шектелетіні, тіпті ұзақ мерзімді синтездеудің нәтижесінде алынған пленканың қалыңдығы көміртек монокабатты болатындығы сәйкес келетіндігі айтылды.

Авторлармен [20] графеннің жоғары сапалы монокабаттың синтездегеннен кейін төсенішті өте тез салқындату арқылы алуға болатындығын көрсетті. Көміртекті пленка аргон атмосферасында никель төсенішінде этанол буынан тұндырылды. Мұндай жағдайларда никель фольгасында сөзсіз табиғи оксид қабықшасы болады, ол көміртегі атомдарының енуіне кедергі жасайды, содан кейін никельде көміртекті еріту процесінің орнына беттік диффузия жүреді. Алайда, синтезден кейін баяу салқындаған кезде көміртек біртіндеп никельде ериді, ал жедел салқындату бетіне үздіксіз графен монокабатын алуға мүмкіндік береді.

Жұмыста [21] сапфирдің атомдық тегіс бетіне 80-нен 90%-ға дейін оптикалық берілісі және электр кедергісі 2-7 кΩм / кв болатын бірнеше нм қалыңдығы бар пленкалар алынды. Авторлар көміртегі қабықшасының өсуінің эпитаксиалды сипатын атап өтті, сонымен қатар төсеніш құрамындағы алюминий катиондарының процесіне каталитикалық әсер етті. Әр түрлі спиртті прекурсорларды (метанол, этанол, пропанол) салыстыру кезінде этанол буларынан алынған қабықшалардың кристалдану дәрежесі жақсы екендігі көрсетілді [22]. Салыстыру сонымен бірге пентан мен этанол буларынан синтезделген көміртекті қабықшалар жасалды. Мыс төсенішіне атмосфералық қысым кезінде аргон мен сутектің қоспасын сұйық органикалық прекурсор арқылы өткізіп, бірнеше графен қабаттарының жұқа қабықшалары алынды. Этанолдың артықшылығы бар екендігі көрсетілді, өйткені ол төмен электр кедергісі және жоғары электронды қозғалғыштығы бар ГПП алуға мүмкіндік береді (аз кемшіліктерге және құрылымдық жетілдірудің жоғары деңгейіне байланысты). Ұқсас әдіспен [23] авторлары моно, екі және үш қабатты графенді синтезеді. Сонымен қатар, жоғары сапалы материалды сәтті алу үшін газ қоспасындағы сутектің өте төмен (5%) концентрациясын пайдалану қажет екендігі көрсетілді. Алынған үлгілердегі графен қабаттары бір-бірімен өте аз өзара әрекеттесетіні, бұл оларды графен монокабаттарын қабатарын ажырату арқылы пайдалануға мүмкіндік береді.

Көп қабатты графеннің нанодәндерден тұратын жұқа графитті пленкаларды авторлар [24] планарлы емес сапфирлі төсеніш бетіне этанолдың сутегі қатысуымен термиялық ыдырауы арқылы алды. 850 ° С температурада

алынған пленкалар оптикалық өткізгіштік 95,6% және қалыңдығы 10 нм және бірнеше кОм кедергіге ие. Синтез температурасының 900 ° С-қа дейін жоғарылауы қабатты құрылымдағы ақаулардың пайда болуына, тіпті оның 1000 ° С-қа дейін деформациялануына әкеледі, мүмкін бұл төсеніш бетінен оттегінің белсенді шығарылуымен байланысты.

Жоғары температуралы (800-900 ° С) этанол пиролизінің көмегімен графеннен және көп қабатты КНТ-ден тұратын гибриді материал жасалды [25]. Төсеніш ретінде бетіне жиналған кремнийлі нанобөлшектері бар мыс фольга қолданылды. Бұл жағдайда графен пленкасы тікелей мыстан түзіледі, ал кремний нанобөлшектерінен нанотүтікшелерінің кластерлері өседі. Мұндай материал жоғары р типті өткізгіштікке ие. Жоғарыда айтылғандарға сүйене отырып, алғашқы қорғасынның микромеханикалық бөлінуі графитті қабаттарға бөліну мүмкіндігіне негізделген бірқатар жаңа техниканың негізі болды деп айта аламыз. Алынған графен қабықтары осы материалдың керемет қасиеттерін зерттеудің алғашқы кезеңдерінде сөзсіз құнды болды, бірақ олар кішкентай, пішіні жағы да, құрылымы да өзгермейтін. Осылайша, қабаттарға бөліну әдістерін графеннің ерекше қасиеттерін толық пайдалану және оны әрі қарай коммерциялық қолдану үшін қолдануға болмайды. Графен синтезіне деген жалпы қызығушылықтың пайда болуымен көптеген басылымдар пайда болды, онда оны дайындаудың алуан түрлі әдістері ұсынылды. Ең танымал CVD әдісі, оның көмегімен металды катализаторлардың үлкен беткейлерінде сапалы графен алуға болады. Көміртекті қабықтарды синтездеу үшін прекурсорды таңдау маңызды рөл атқарады. Әдебиеттерді талдау және біздің зерттеулеріміздің нәтижелері этанолды осындай көлемде қолдану өте перспективті болып көрінетінін көрсетті. Графен материалдарын диэлектриктерге тікелей орналастыру әдістері ерекше қызығушылық тудырады, бұл пленканы металл бетінен диэлектрлік төсенішке тасымалдаудың күрделі және көп ресурстық процесін болдырмайды.

### **3.5 Графен төсеніштерін металл емес заттарға тікелей синтездеу**

Бұл бағыттағы алғашқы жұмыс қанықпаған көмірсутектердің термиялық ыдырауымен магний оксидінің бетіне графен тәріздес төсенішті тікелей түсуі мүмкіндігіне арналды [26]. Тәжірибелер статикалық жағдайда да (циклогексан буларында) және газ ағынында (аргон + ацетилен) жүргізілді. Ацетиленді алғышарт ретінде қолдана отырып, синтез температурасын 325 ° С дейін төмендетуге мүмкіндік туды. Авторлар синтез жағдайларын өзгерте отырып, қабаттар санын бақылауға болатындығын көрсетті. Мұндай үлгілердің раман спектрі өзіне тән ерекшеліктерге ие:

қарқынды D-, кеңейтілген G-, сонымен қатар әлсіз және кең 2D шыңы. Спектрдің бұл түрі маңызды ақаулардың болуымен түсіндіріледі, бұл жағдайда көптеген шеткі әсерлер, өйткені орташа кристаллит мөлшері 50 нм құрайды. Магний оксиді (111) бетіндегі қалыңдығы ~ 2,5 монолайерлі графен пленкасын этиленнің термиялық ыдырауы арқылы да алуға болады. [27] көрсетілгендей, графит кристалл торының субстратпен (MgO) интерфейсаралық әрекеттесуі нәтижесінде  $\alpha$  және  $\beta$  позицияларындағы атомдар әр түрлі электронды тығыздыққа ие екендігі көрсетілген. Мұндай ерекше болмау нәтижесінде алынған материалда тыйым салынған аймақтың пайда болуына ықпал етеді, бұл оны транзисторлық технологиялар үшін қолдануға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, жолақты алшақтықты графен қабаттарының санының өзгеруімен басқаруға болады деп болжанады, өйткені әрбір жаңа қабат субстраттың келесі жағын қорғайды. Жоғарыда айтылғандай, көміртек кейбір металдарда ериді, сондықтан бірқатар ғылыми топтарда бұл қасиет оқшаулағыш беттерге көміртек қабықшаларын тікелей орналастыру үшін қолданылды: металдар субстрат ретінде емес, кейіннен сұйық эфирмен шығарылған көмекші және / немесе каталитикалық қабат ретінде пайдаланылды. Осылайша, [28] -те графен нанокристаллиттері плазмалық химиялық будың тұндырылуымен алынды (Плазманың химиялық будың тұндырылуы, PECVD). Шыны бетіне 200 нм никель төгіліп, сутегі плазмасына орналастырылды, мұнда метан пиролизінің нәтижесінде 450C температурада никель қабатының жоғарғы жағында ғана емес, сонымен қатар әйнек-Ni интерфейсінде де көміртек қабаты пайда болды. Алынған материал айтарлықтай жоғары қарсылыққа ие болды (оптикалық берілісі 65% болатын үлгі үшін 500 Ом / кв), бұл ақаулардың жоғары тығыздығымен түсіндіріледі. Алайда, дәл осы себеппен, бұл пленкалар атмосфералық ылғалға жақсы сезімталдыққа ие. [29] жылы графен ленталары SiO<sub>2</sub> бетіне этиленнің 750 ° C температурада ыдырауы арқылы көмекші никель катализатор қабатын қолданып сутегі болған кезде алынды. Қысқа тазарту уақыты мен салыстырмалы төмен температураның әсерінен графен ленталары металл қабаттың астында емес, никель доменінің шетінде пайда болатындығы атап өтілді. Себебі тұндырылған никель қабықтарының балқу температурасы сусымалы материалға қарағанда әлдеқайда төмен және қалыңдығына байланысты, тазарту нәтижесінде пленка өзінің үздіксіздігін жоғалтады - микрон немесе нанометр өлшемдері аралдары пайда болады. Бастапқы никельдің қалыңдығы 40 нм болғанда, тазартудан кейінгі көршілес аралдар арасындағы қашықтық (және, сәйкесінше, алынған графен ленталарының ені) 10 мкм болатындығы көрсетілген. Алынған ленталардың енін депонирленген никельдің қалыңдығымен де, синтез жағдайымен де өзгертуге болады. Шынында да, [30] авторлар ені 20 нм болатын графен ленталарын осындай жолмен алған, бұл фотолитографияның мүмкіндіктерінен едәуір асып түседі. Мұндай материалдың тасымалдаушыларының қозғалғыштығы 1000 см<sup>2</sup> / V × с құрайды.

Жұмыс [31] кезінде тотыққан кремнийдің бетінде поликристалды молибден немесе SiO<sub>2</sub> биіктігі 20–40 нм болатын көпбұрыштар пайда болды. Авторлар тотыққан кремнийдің бетіндегі GLP синтезі шаблонның шеттеріне тікелей жақын жерде жүргізілгенін көрсетті. Құрылымдық темір сонымен қатар ацетилен пиролизінен кейін ерітілген катализатор ретінде [32] тотыққан кремнийдің бетіне шашыратылды. Алынған графен пленкасының қалыңдығы өсу уақыты мен ацетиленнің парциалды қысымын өзгерту арқылы басқарылды.

Авторлар [33] шыны бетіне түсетін графен доменінің орташа мөлшерінің 15-тен 23 нм-ге дейін өсуіне қол жеткізді. Ол үшін алынған GLP қосымша жұқа никель қабатымен қапталған, содан кейін құрылымдар 300-500 ° C температурада тазартылып, никель еріген.

Жұмыс уақысында [34] кремнийдің (111) бетінде аморфты көміртектің қатты фазалық кристалдануы нәтижесінде графен тәрізді төсеніш алынды. Аморфты көміртектің жұқа қабықшасы n-Si субстратына лазермен, содан кейін жартылай тотықтырылған кобальт қабатынан шашыратылды. Содан кейін алынған құрылым 800 ° C температурасында сутегі атмосферасында тазартылды. Бұл жағдайда кобальт графиттеу процесінің катализаторы рөлін атқарды, ал кобальт оксиді көміртек атомдарына кедергі болды. Co / CoO қабатын кремний бетіне химиялық өңдеу арқылы тікелей графен тәрізді төсеніші алынды. N-Si / графеннің интерфейсында 0,44 эВ потенциалды кедергісі бар Шотскийдің ауысуы құрылды. Бөлме температурасында диодтың түзетуші сипаттамалары бар екендігі көрсетілген. Металдарды пайдаланбай атомдалған көміртектен графен тәрізді төсеніштің тікелей өсуіне арналған жұмыстар бар. [35] суреттерде сканерлеуші электронды микроскоптың көмегімен (SEM), графитті қабықшалардың жоғары температуралы электронды-сәулелік тұндыруынан алынған алтыбұрышты көміртекті тор (111) бағдарымен бір кристалды кремнийде алынды. Алынған фильмдердің сапасын жақсарту үшін өсіп келе жатқан пленка мен субстраттың арасында аморфты көміртектің буферлік қабатын құру ұсынылды. Алайда, субстратта аморфты буфердің болуы кедір-бұдырлардың пайда болуына себеп болады, мүмкін алынған графен нанокристалдарының мөлшерін шектейді [36]. Графен қабықшасы қатты күйдегі молекулалық сәуле эпикациясын қолданып Si (111) бетіне тікелей қолданылды. Технологиялық температура маңызды рөл атқаратындығы көрсетілді: 600 ° C температурада және 700 ° C температурада аморфты көміртек пен поликристалдар түзіледі, ал 800 ° C температурада көміртек атомдары алтыбұрышты құрылымдарда жазықтықта орналасуы үшін жеткілікті мобильді болады. Сонымен қатар, жоғары температурада SiC буферлі қабаты пайда болады, ол субстраттың бетін тұрақтандырады және көміртектің кремний атомдарымен әрекеттесуіне жол бермейді. Авторлар [37] тригональды құрылымы бар слюдадағы графеннің жоспарлы өсуін көрсетті. Пиролитті көміртекті 900 ° C температурада ультрадыбыстық вакуумда молекулалық сәулемен атомизациялау нәтижесінде субстраттың бетінде

графен қабықтары пайда болады, олар басқа графен ядросының шетіне жеткенше бетінде еркін сырғып кете алады. Субстрат бетінің табиғаты (оның қадамы) үздіксіз графен қабықшасының өсуінде де маңызды рөл атқарады. Біріншіден, ең жақсы сапалы графен беттік тамшылардан пайда болады. Екіншіден, слюдадағы байланыстардың топологиясына байланысты сатылардың шетінде байланыс үзілістері пайда болады, олар беттік оттегі атомдарының алмастырылуына байланысты графеннің химисорбциясын жеңілдетеді. Сонымен қатар, оттегі параллель аралдардың химиялық байланысын қамтамасыз етеді, ал оттегімен байланысқан жерлер салыстырмалы түрде ақауы жоқ пленкаға түсе алады. Оттегі атомдарының көпшілігі кейіннен субстратқа біріктіріліп, вакуумда молекуланы қалыптастыру үшін бөлініп шығатындығы атап өтілді. Әр түрлі беттерде (шыны, слюда, кварц, сапфир, Si, SiC, SiO<sub>2</sub>) GLP өсуі үшін метан пиролизінде төмен температуралы (550 ° C) әдісімен PECVD әдісі қолданылды. [38] -де алынған үлгілер ұсақ кристалды графен қабықтарының үздіксіз қабықшасы болды. 92% және 85% оптикалық өткізгіші бар және сәйкесінше 40 және 7 кΩ / кв электрлік кедергісі бар пленкалар алынды. Метанның төмен температуралы пиролизі электрон-циклотронды резонанстық плазмада да жүргізілді. [39] осы әдісті қолданып, әйнек бетіне аморфты көміртеппен байланысқан графен нанокристалдарынан тұратын (мөлшері шамамен 2 нм) материал алынды.

Процесс каталитикалық емес екендігі анықталды, өйткені SiO<sub>2</sub> бетіндегі көмірсутектердің каталитикалық диссоциациясы аралық кремний карбидінің түзілуімен бірге жүретіні белгілі, бұл жағдайда ол болмаған. Өсудің басқа тетігі енгізілді, атап айтқанда көміртегі радикалдарының адсорбциясы кейіннен графиттендірумен. Мұндай пленкалар мөлдірлігі жоғары (95%) және шамамен 20 кОм / кв.-қа төзімділікке ие. Газ фазасынан графен өсірудің классикалық әдісі - метан-сутегі қоспасының жоғары температуралы (1000°C және одан жоғары) пиролизі металды емес беттерге синтездеу үшін қолданылады, тек ұзақ сақталуымен (3 сағатқа дейін).

## ҚОРЫТЫНДЫ

Қазіргі заманғы микроэлектрониканың дамуы жаңа материалдарды, соның ішінде аса жұқа өткізгіш төсеніштерді пайдаланбай мүмкін емес. Мұндай құрылымдар транзисторлық технологиялар, дисплейлер, сенсорлар, күн батареялары және т. б. үшін өте маңызды.

Көптеген зерттеулермен расталған графеннің бірегей электрлік қасиеттері іргелі және қолданбалы тұрғыда өте қызықты болып табылады. Жоғары механикалық беріктігі, жоғары жылу және электр өткізгіштігі химиялық модификация мүмкіндігімен бірге графенді аса перспективалы материал жасайды. Графеннің артықшылықтары мен қасиеттері осы дипломдық жұмыста сипатталған.

Алайда графен тәріздес пленкалардың көлемі аз (шамамен бірнеше немесе ең жақсы жағдайда бірнеше ондаған микрон) алынады, бұл оларды ауқымды қолдануға кедергі болып табылады. Осыған байланысты аса жұқа көміртекті пленкалардың қасиеттерін зерттеу және алу әдістерінің дамуымен байланысты зерттеулер қазіргі уақытта негізінен ақтуальды.

CVD әдісі бірқатар артықшылықтар есебінен ең танымал әдіс: алынатын материалдың үлкен ауданы; қолданылатын прекурсорлардың кең спектрі (олардың ішінде этанол ерекше орын алады), алынатын материалдың қасиеттерін синтездеу шарттарын түрлендіру арқылы өзгерту мүмкіндігі. Металл катализатордың бетінде шөгілген материалды диэлектрлік төсенішке ауыстыру қажеттілігі синтездің жаңа жолдарын белсенді іздеуге алып келді, оның барысында графен тәріздес пленкалардың өсуі тікелей металл емес төсеніште жүзеге асырылады. Көміртекті пленкалардың газофазды синтезін дамуының келесі кезеңі диэлектрлік төсеніштерде олардың селективті өсу технологиясын әзірлеу болып табылады. Диэлектриктердегі мұндай пленкаларды іріктеп отырғызуды жүзеге асырудың алғашқы әрекеттері сипатталған, бұл зерттеудің осы бағытының іске асырылуын растайды.

Тағы бір перспективті жұқа пленкалы өткізгіш – екі өлшемді ПФЦ полимер, оның құнды қасиеттері макромолекулада графен сияқты екі өлшемді электрондық түйіндесудің болуымен байланысты. Бұл материал спинтроника, жартылай өткізгіш техника, газ және электрохимиялық сенсорлар, органикалық жарықдиодтар, катализаторлар үшін перспективалы. Алайда, әлі күнге дейін сипаттама мен зерттеу үшін жарамды сапалы үлгілер алынбады. Бұл перспективаларды іске асыру синтездің сенімді және салыстырмалы арзан әдістерін әзірлегеннен және сипаттамалардың егжей-тегжейлі зерттеулерін жүргізгеннен кейін ғана мүмкін болады.

## ҚАБЫЛДАНҒАН ҚЫСҚАРТУЛАР МЕН ТЕРМИНДЕР ТІЗІМІ

ӨЖС – өздігінен таралатын жоғары температуралық синтез

ПФЦ – полифталоцианиндер

КНТ – көміртекті нанотүтікше

СЭМ – сканерлеуші электронды микроскоп

CVD – химиялық булы фазалық тұндыру

ЖБПГ – жоғары бағытталған пиролиз графиті

Екі өлшемді материалдар – қалыңдығы бір атом қабатынан тұратын заттар.

Фталоцианиндер-тетраазобензопорфириндер, изоиндольді (бенз[с]пиррольді) сақиналардан тұратын жоғары гетероциклді қосылыстар.

Бор нитридi – бор мен азоттың екілік қосындысы

Эпитаксия-бұл монокристалды қабаттарды легирлеудің бақыланатын дәрежесі мен кристалды құрылымы бар өсіру процесі.

## ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Сакамото Дж., ван Хейст Дж., Лукин О. С., Дитер. Двумерные полимеры: просто мечта химиков-синтетиков? // *Angew. Chim.. Int.* Эд.– 2009. - V. 48. - N. 6. - С. 1030-1069.
- 2 Верле Д. Фталоцианины в макромолекулярных фазах: методы синтеза и свойства материалов // *Макромол. Быстрая Коммуна.* – 2001. - Т. 22. – №. 2. - С. 68-97.
- 3 Гулд Р. электрические измерения постоянного тока на испаренных тонких пленках фталоцианина меди // *тонкие твердые пленки.* – 1985. - Ст. 125. - N. 1. - С. 63-69.
- 4 Ковач г., Винсет П., Шарп Дж. стабильные, жесткие, адгезивные пленки Ленгмюра-Блоджетта: получение и структура упорядоченных, истинных монослоев фталоцианина // *канадская физ. физика.* – 1985. - V. 63. - N. 3. - С. 346-349.
- 5 Ли Т., Какимото М. новый Гиперразветвленный Фталоцианин в качестве Дырочного инжекционного Нанослоя в органических светодиодах / *Макромол. Быстрая Коммуна.* – 2007. - Ст. 28. - N. 16. - С. 1657-1662.
- 6 Го М., Ян Х., Квон Ю., Хаякава т., Какимото М.-А., Гудсон т. высокочастотный диэлектрический отклик в разветвленном фталоцианине // *J. Am. Chim.. Соц.* – 2006. - Ст. 128. - N. 46. - С. 14820-14821.
- 7 У. Маросе, Р. Кнуп Полимерные фталоцианины и их предшественники. Синтез и аналитическая характеристика полимеров из 1,2,4,5-бензентетракарбонитрила // *Макромол. Хим..* – 1985. -Т. 186. - №. 11. - С. 2209-2228.
- 8 Ширай Х., Кондо С., Нисихата К., Адачи Е., Судзуки М., Учида С., Кимура М., Кояма т., Ханабуса К. Функциональные металломакроциклы и их полимеры, синтез и свойства полиэфира, содержащего металлофталоцианиновое кольцо // *ДЖПП.* – 1998. - Т. 2. - №. 1. - С. 31-38.
- 9 Бард Р., Андерсон В., Ятес Дж., Лондсаль Г. синтез и фотоактивность химически асимметричных полимерных порфириновых пленок, полученных методом межфазной полимеризации // *J. Am. Chim.. Соц.* – 1989. - Ст. 111. - N. 22. - С. 8485-8491
- 10 Тутис Е., Бернер Д., Зиппорили Л. механизм продления срока службы за счет инжекционного слоя CuPc в органических светоизлучающих диодах // *Photonics Europe, 2004.* - Продолжение работы конференции. - С. 330-336.
- 11 Маруяма С., Кодзима Р., Мияучи Ю., Чиаши С., Коно М. низкотемпературный синтез высокочистых одностенных углеродных нанотрубок из спирта // *химия. Физика. Латыш.* – 2002. - V. 360. - N. 3. - С. 229-234.
- 12 Ли З., Жу Г., Вонг К., Вей Дж., Ли К., Фан Л., Сан П., Ву Д. пламенный синтез этанола из высокопрозрачных углеродных тонких пленок / *углерод.* – 2010. - V. 49. - N. 1. - С. 237-241.



13 Чжан Ю., ЦАО Б., Чжан Б., Ци Х., Пан С. Получение легированного азотом графена из смешанного пламени амин плюс этанола // Тонкие твердые пленки. - Т. 520. - №. 23. - С. 6850-6855.

14 Мацусима М., Нода М., Есида т., Като Х., Калита г., Кизуки т., Учида Х., Умено М., Вакита к. образование наночастиц графена с помощью импульсного разряда в этанол // J. Appl. Физика. - Ст. 113. - Н. 11. - С. 114304.

15 Хагино т., Кондо Х., Исикава К., Кано Х., Секине М., Хори М. сверхвысокочастотный синтез нанографена с использованием спиртовой жидкой плазмы // Аппл. физика. выражение. – 2012. - V. 5. - N. 3. - P. 035101.

16 Дерик Гам В., Альфред Ток И . расширенный рост хлопьев оксида графена с использованием этанола CVD // Наноразмерность. - 2013. - V. 5. - N. 7. - С. 2945-2951.

17 Джон Р., Ашокредди А., Виджаян С., Прадип Т. Одно–и малослойный рост графена на подложках из нержавеющей стали методом прямого термического химического осаждения из паровой фазы // нанотехнологии. - Т. 22. – №. 16. - С. 165701.

18 Пол Р. К., Бадхулика С., Нийоги С., Хаддон Р. С., Бодду В. М., Косталес-Ньевес С., Божилон К. Н., Мульчандани А. Получение оксигенированного поликристаллического графена методом одностадийного осаждения этанолом–химическим паром // углерод. – 2011. - Т. 49. - №. 12. - С. 3789-3795.

19 Чжен К., Жао П., Гу Б., Марума С. рост однослойного графена с использованием спиртового каталитического химического осаждения из паровой фазы на подложке Cu // тезисы мартовского совещания APS. - С. 6001.

20 Мията Й., Камон К., Охаси К., Китаура Р., Йошимура М., Шинохара Х. Простой синтез химического осаждения из паровой фазы однослойных графенов с использованием мгновенного охлаждения // Прил. Phys. Lett. - Т. 96. - № 26. - С. 263105.

21 Накамура А., Миясака Ю., Теммио Дж. Прямые свойства роста графеновых слоев на сапфировой подложке путем спирто-химического осаждения из паров // Японский Дж. Appl. Phys. - V. 51. - N. 4S. - С. 04DN03.

22 Гермоун А., Чари Т., Попеску Ф., Сабри С. С., Гийемет Ж., Скуласон Х.С., Шкопек Т., Сиадж М. Синтез химического парового осаждения графена на медь с прекурсорами метанола, этанола и пропанола // Углерод. - Т. 49. - № 13. - С. 4204–4210.

23 Кампос-Дельгадо Дж., Ботелло-Мендес А.Р., Альгара-Силлер Дж., Хаккенс Б., Пардоен Т., Кайзер У., Дрессельхаус М.С., Шарлье Ж.-С., Раскин Ж.-П. CVD-синтез моно- и многослойного графена с использованием спиртов при низкой концентрации водорода и атмосферном давлении // Хим. Phys. Lett. - 2013. - Т. 584. - С. 142–146.

24 Миясака Ю., Накамура А., Теммио Дж. Тонкие графитовые пленки, состоящие из нанозерен многослойного графена на сапфировых подложках,

непосредственно выращенных путем химического осаждения из паровой фазы алкоголя // Япон. J. Appl. Phys - V. 50. - P. 04DH12.

25 Донг Х., Ли Б., Вэй А., Цао Х., Чан – Парк М.Б., Чжан Х., Ли Л.–Ж., Хуан В., Чен П. Одностадийный рост графен-углеродной нанотрубки Гибридные материалы методом химического осаждения из паровой фазы // Углерод. - 2011. - Т. 49. - № 9. - С. 2944–2949.

26 Руммели М.Х., Бачматюк А., Скотт А., Боррнерт Ф., Уорнер Дж. Х., Хоффман В., Лин Дж. Х., Куниберти Г., Бухнер Б. Прямой синтез низкотемпературного нанографена ХОПФ на диэлектрическом изоляторе / ACS нано. - 2010. - Т. 4. - Н. 7. - С. 4206–4210.

27 Гаддам С., Белкевич С., Ге С., Фукутани К., Доубен П.А., Келбер Дж.А. Прямой рост графена на MgO: происхождение ширины запрещенной зоны // J. Phys. Condens. Дело - т. 23. - Н. 7. - С. 072204.

28 Lee C.S., Cojocaru C.S., Moujahid W., Lebental V., Chaigneau M., Câtelet M., Le Normand F.o., Maurice J.–L. Синтез проводящего прозрачного многослойного графена непосредственно на стекле при 450 ° С // Нанотехнологии. - 2012. - Т. 23. - Н. 26. - С. 265603.

29 Ван Д., Тянь Х., Янг Я., Се Д., Рен Т.– Л., Чжан Я. Масштабируемый и прямой рост графеновых микропленок на диэлектрических подложках // Научные исследования. по донесению - т. 3.

30 Мартин – Фернандес И., Ван Д., Чжан Ю. Прямой рост графеновых нанолент при крупномасштабном изготовлении устройств // Нано-латыш. - V. 12. - N. 12. - P. 6175–6179.

31 Сузуки С., Кобаяши Ю., Мизуно Т., Маки Х. Некаталитический рост графеноподобной тонкой пленки вблизи краев рисунка, изготовленных на подложках SiO<sub>2</sub> // Тонкие твердые пленки. - 2010. - Т. 518. - № 18. - С. 5040–5043.

32 Кондо Д., Сато С., Яги К., Харада Н., Сато М., Нихей М., Йокояма Н. Низкотемпературный синтез графена и изготовление полевых транзисторов с верхним стробированием без использования процессов переноса // Appl. Phys. выраж. - 2010. - Т. 3. - Н. 2. - С. 025102.

33 Трунг П.Т., Йокен Ф.Д., Кампос-Дельгадо Дж., Раскин Ю.П.-Хакенс Б., Споркен Р. Прямой рост графитового углерода на Si (111) // Прил. Phys. Lett. - 2013. - Т. 102. - № 1. - С. 013118.

34 Тан Дж., Канг С., Ли Л., Ян В., Вей С., Сюй П. Пленки графена, выращенные на подложке Si путем прямого осаждения атомов углерода в твердом состоянии // Физика Е. - Т. 43. - № 8. - С. 1415–1418.

35 Липперт Г., Домбровский Ю., Лемм М., Маркус С., Сейфарт О., Лупина Г. Прямой рост графена на изоляторе // Физ. статус солиди Б. - 2011. - V. 248. - N. 11. - P. 2619–2622.

36 Чжан Л., Ши З., Ван Ю., Ян Р., Ши Д., Чжан Г. Безкатализный рост пленок нанографена на различных подложках // Nano Res. - 2011. - Т. 4. - № 3. - С. 315–321.

37 Муньос Р., Гомес – Алейксандре С. Быстрый и некаталитический рост прозрачных и проводящих графеноподобных углеродных пленок на стекле при низкой температуре // J. Phys. D: Appl. Phys. - 2014. - Т. 47. - № 4. - С. 045305.

38 Графен / А. Г. Алексенко. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. - 168 с.

39 Григорьева И. В., Фирсов А. А. влияние электрического поля в атомарно-тонких углеродных пленках // Наука. 2004. Т. 306. № 5696. С. 666-669