

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

Ө.А.Байқоңыров атындағы тау-кен металлургия институты

Материалтану, нанотехнологиялар және инженерлік физика кафедрасы

Бауыржанқызы Айзада

«Химиялық булы фазалық тұндыру әдісімен графеннің синтезі»

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

5B072300 – «Техникалық физика» мамандығы

Алматы 2022

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

Ө.А.Байқоңыров атындағы тау-кен металлургия институты

Материалтану, нанотехнологиялар және инженерлік физика кафедрасы

5B072300 – «Техникалық физика» мамандығы

**ҚОРҒАУҒА
ЖІБЕРІЛДІ**

«МНЖИФ» кафедра
менгерушісі Т.Ғ.К.

 У.К.Кахимов

«03» мамыр 2022 ж..

**Дипломдық жұмыс орындауға
ТАПСЫРМА**

Білім алушы: Бауыржанқызы Айзада

Тақырыбы: «Химиялық булы фазалық тұндыру әдісімен графеннің синтезі»

Университет ректорының «24» желтоқсан 2021 ж. №489-П/Ө бұйырығымен
бекітілген

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі «31» мамыр 2022 ж.

Дипломдық жұмыстың бастапқы берілістері:

1) Графен туралы мәлімет, 2) Графенді алу жолдары, 3) Графенді қолдану аймағы

Дипломдық жұмыста қарастырылған мәселелер:

а) Графен құрылымы, қасиеттері, қолдану аясы

б) Графенді алу әдістері

в) Графенді химиялық булы фазалық қондыру әдісімен синтездеу және талдау.

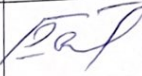
Ұсынылған негізгі әдебиет атаулары: Губин С.П., Ткачев С.В. Графен и родственные наноформы углерода. УРСС, 2012.

Дипломдық жұмысты дайындау

КЕСТЕСІ

Бөлімдер атауы, қарастырылатын мәселер тізімі	Ғылыми жетекші мен кеңесшілерге көрсету мерзімдер	Ескертулер
Әдеби шолу	23.01.2022 - 28.02.2022	
Тәжірибелік бөлім	10.04.2022 – 01.05.2022	
Дипломдық жұмысты алдын – ала қорғау	23.05.2022	

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

Бөлім атауы	Кеңесшілер, (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қол қойылған күні	Қолы
Әдеби шолу	Р.Е. Бейсенов , PhD докторы	03.06.2022	
Тәжірибелік жұмыстар	Муратов Д.А , PhD докторы	03.06.2022	
Нормоконтролер	А.Б. Телешева , PhD докторы	3.06.2022	

Ғылыми жетекші



Бейсенов Р.Е.

Тапсырманы орындауға алған білім алушы



Бауыржанқызы
А.

Күні «3» маусым 2022 ж

РЕФЕРАТ

Дипломдық жұмыс: 35-беттен, 2-кестеден, 17-суреттен, 30-пайдаланылған әдебиет көзінен тұрады.

Түйінді сөздер: Графен, CVD, мыс, СЭМ, Раман спектрлері.

Дипломдық жұмыс тақырыбы: «Химиялық булы фазалық тұндыру әдісімен графеннің синтезі»

Зерттеу нысаны: Графенді химиялық булы фазалық әдіс арқылы синтездеу.

Жұмыстың мақсаты: Мыс фольгасында графенді химиялық булы фаза(CVD) әдісімен синтездеу.

Зерттеу әдістері: Сканерлеуші электронды микроскоп көмегімен мыс фольгасы бетіне өсірілген графен қабаттарын зерттеу және Раман спектрлері арқылы қабат санын анықтау.

АҢДАТПА

Қазіргі уақытта графен материалы сұранысқа ие материалдардың бірі болып табылады, себебі графеннің жоғары электр және жылуөткізгіштікке, мөлдірлікке және механикалық беріктікке ие. Графен басқа материалдармен салыстырғанда болашақта көп салада қолданылатынына сенімдіміз. Сондықтанда бұл тақырып қазіргі таңдағы қызықты әрі өзекті болып саналады.

Дипломдық жұмыста графен қасиеттері, қолдану аясы және оның алу әдістері қарастырылады. Бұл жұмыста графен химиялық булы фазалық тұндыру әдісімен әр түрлі параметрде синтезделеді. Өсірілген графеннің құрылымы СЭМ көмегімен зерттеу нәтижелерін алдық.

АННОТАЦИЯ

В настоящее время графен является одним из самых популярных материалов благодаря высокой электро- и теплопроводности, прозрачности и механической прочности. Мы уверены, что в будущем графен будет использоваться во многих областях по сравнению с другими материалами. Поэтому эта тема очень интересна и актуальна на сегодняшний день.

В дипломной работе рассмотрены свойства графена, области его применения и способы получения. В данной работе графен синтезирован при различных параметрах методом фазового осаждения химических паров. Структура выращенного графена была получена с помощью СЭМ.

ANNOTATION

Currently, grafen is one of the most popular materials due to its high electrical and thermal conductivity, transparency and mechanical strength. We are confident that graphene will be used in many areas in the future compared to other materials. Therefore, this topic is very interesting and relevant today.

The dissertation discusses the properties of graphene, its areas of application and methods of production. In this work, graphene was synthesized at various parameters by chemical vapor phase deposition. The structure of the grown graphene was obtained using SEM.

МАЗМҰНЫ

	КІРІСПЕ	
1	ӘДЕБИ ШОЛУ	
1.1	Графен және графеннің қасиеттері	11
1.2	CVD арқылы графеннің синтезі	14
1.3	Поликристалды CVD графені	15
1.4	Бір кристалды CVD графен	17
2	ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ	20
2.1	Үлгіні дайындау	20
2.2	CVD арқылы графеннің синтезі	20
2.3	Раман спектроскопиясының методикасы	23
2.4	Рентгендік дифракция әдісі	23
2.5	Сканерлеуші электронды микроскопия	24
2.6	Атомдық күш микроскопиясы	25
3	АЛЫНҒАН НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛДАУ	26
3.1	СЭМ бойынша графен қабаттарының морфологиясын зерттеу	26
3.2	Синтезделген графеннің Раман спектроскопиясы	27
3.3	CVD графеннің атомдық күш микроскопиясы	29
3.4	Графеннің рентгендік құрылымдық талдауы	29
	ҚОРЫТЫНДЫ	31
	ТЕРМИНДЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР ТІЗІМІ	32
	ПАЙДАЛАНҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	33

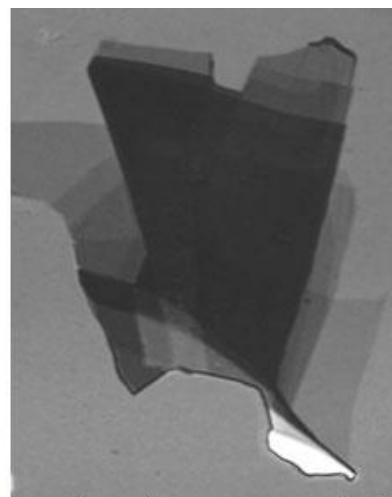
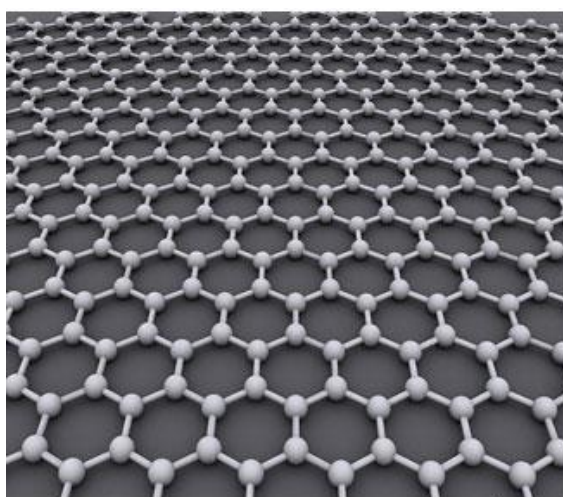
КІРІСПЕ

Графиттен алынған жалғыз атомдық жазықтық ретінде графенді қарастыруға болады. Ол механикалық, электрлік және оптикалық қасиеттеріне байланысты өзіне назар аудартты. Графенді алу үшін әртүрлі әдістер қолданылды, соның ішінде графиттің механикалық қабыршақтануын, бір кристалды кремний карбидінің ыдырауын, графен оксидінің тотықсыздануын және әртүрлі субстраттарда химиялық булы фазалық тұндыру әдісі (CVD). Осы әдістердің ішінде CVD металл субстраттарда, әсіресе металл фольгада үлкен аумақты графеннің жоғары сапалы бір қабатты немесе бірнеше қабатты синтезі үшін ең жиі қолданылатын әдіс болып табылды. Екі қабатты графен пленкалары сәйкесінше Cu және Cu/Ni монокристалды фольгаларда өседі және коммерциялық қолдануда сұранысқа ие. Диэлектриктерге тұндырылған жұқа металл қабықшалар графеннің өсуі үшін каталитикалық субстраттар ретінде де пайдаланылады, бұл пленкалар зертханалық зерттеулерге, әсіресе Pt, Ru және Pd сияқты үлкен фольгаларда әрқашан бола бермейтін асыл металдар үшін көбірек металл субстрат опцияларын ұсынады. Жұқа металл пленканы субстрат ретінде пайдаланудың тағы бір аспектісі: кейбір металдар қыздыру кезінде буланып, графеннің өсуден кейінгі тасымалдау процесінсіз тікелей диэлектрикте өсуіне мүмкіндік береді, сондықтан пленка «құрбандық материал» катализатор ретінде әрекет етеді. Дегенмен, әдебиеттерде жұқа металды немесе тікелей плазмалық CVD өсуін қалдыру арқылы диэлектриктерде өсірілген графен фольга бетіндегі металда өсірілген графенге қарағанда төмен сапада болады деп айтылады. Қазіргі уақытта диэлектриктерге, әдетте SiO_2 және сапфирге тұндырылған жұқа металл қабықшалары графенді шағын көлемде өсіру үшін пайдаланылуы мүмкін және көптеген әртүрлі металдардың ішкі өсу қабілетін зерттеу үшін пайдалы платформалар болып табылады. Графеннің CVD әдісімен өсуі оның металл фольга мен диэлектрлік субстраттардағы синтезіне, масштабталатын өсу процесіне және оны өнеркәсіпте пайдалануға бағытталады. Жұқа металл пленкаларда графеннің өсуі әлдеқайда аз талқыланды. Біз жұқа металл қабықшалардағы графеннің CVD әдісімен өсуіне қатысты соңғы зерттеулерді және оны қолдануды қарастырдық. Мұнда талқыланатын пленкаларға Cu, Ni, Pt, Ge және Pd сияқты жеке металдар, сондай-ақ Cu-Ni және Cu-Si сияқты қорытпалар жатады және олардың қалыңдығы ондаған нанометрден жүздеген нанометрге дейін жетеді.

1. ӘДЕБИ ШОЛУ

1.1 Графен және графеннің қасиеттері

Графен - екі өлшемді көміртекті құрылым, оның беті бір жағы 0,142 нм болатын дұрыс алтыбұрыштармен және төбелерінде көміртегі атомдарымен жүйелі түрде қапталған. Бұл материалды белсенді зерттеу жабысқақ таспаны алудың қарапайым әдісі ұсынылған кезде басталды. Оны графиттің бір бөлек қабаты ретінде де қарастыруға болады (1-сурет).[13]



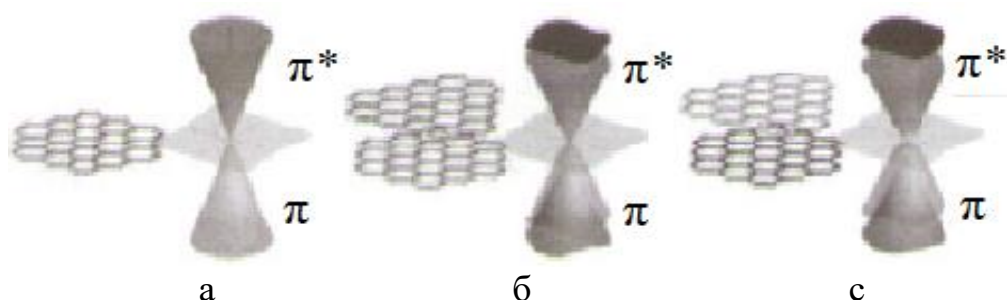
Одноатомный слой – пленка графена

1 Сурет - Графен пленкасы. Сол жақта - графен пленкасының құрылымдық моделі, оң жақта – 2000 есе үлкейту кезінде тотыққан кремний пластинасында графит қарындаштан алынған іздің микрографы.[2]

Қазіргі уақытта виртуоздық интерференциялық әдістердің көмегімен олар жоғары ажыратымдылықтағы оптикалық микроскоптарда байқалды. Оң жақтағы суретте қалыңдығы 300 нм оксидті кремний пластинасында қалдырылған графит қарындаштан алынған із кесінділерінің бірінің микросуреті көрсетілген. Онда графиттен бөлінген әр түрлі қалыңдықтағы үлпектерді көруге болады, олардың ең жіңішкесі графиттің монокатомдық қабаты. Бұл графен пленкасы.

Графендер тарихы ерте кезден басталған. 1859 жылы Бенджамин Броди графитке күшті қышқыл әсер еткенде түзілетін көміртектің жаңа түрін байқаған. К.С.Новоселов пен А.К.Геймнің Нобельдік лекцияларында «графен мәселесі» туралы заманауи көзқарастар көрсетілген. Олар графеннің көптеген ерекше қасиеттерге ие екенін айқындайды, көбінесе бірегей және басқа материалдардан жоғары екенін де растайды. Жұмыс графенді алудың кез келген қолданыстағы әдісі үшін 2D өсімі емес, 3D кристалы қолданылатын нәтижелерді ұсынады. Графен парақтары бастапқыда не көлемді түрде, не эпитаксиалды субстраттың беткі қабатында түзеді, ол дивергентті термиялық ауытқуларды сөндіреді.[24]

Графен - нөлдік жолақты қабаттасатын жартылай металл және электр тогын өте жақсы өткізетін материал. Графеннің қасиеттерін зерттеудегі прогресс басқа көміртекті нанотформаларды жан-жақты зерттеуде жинақталған орасан зор тәжірибенің арқасында мүмкін болғанын білеміз. Бір қабатты графен пленкалары және нанопластиналармен қатар, Ван дер Ваальс саңылауынан қашықтықта орналасқан екі, үш немесе бірнеше графен қабаттарынан немесе олардың фрагменттерінен тұратын графен материалдары зерттелуде. Бұл жүйелер қабат аралық әрекеттесу, электронды және саңылау күйлерінің бөлінуіне, сонымен қатар көрші қабаттардың орау түріне байланысты бірқатар қызықты ерекшеліктер байқалады (2-сурет)[12].



2 Сурет – Ферми аймақтары

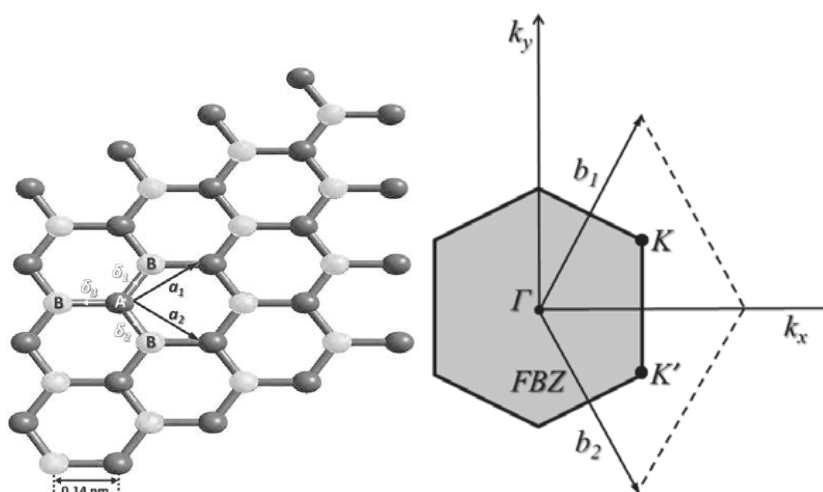
а - бір қабатты, б, с - екі қабатты графен, б - симметриялы, в - торлы қаптаманың асимметриялық түрлері.[12]

Графен туындыларына сутегі атомдарының (гидрленген графен немесе графан), оттегінің (графен оксиді) және фтордың (графен фториді) графен бетіндегі химиялық сорбция нәтижесінде түзілетін үш негізгі 2D жүйелері жатады.

Температураның өзгеруі Раман спектрлерінің пиктерінің жағдайының өзгеруін тудырады. Температура жоғарылаған сайын 2D және G шыңдарында ангармониялық фонндық өзара әрекеттесу мен тордағы термиялық кеңеюдің жоғарылауына байланысты сызықты қызыл ығысу байқалады, бұл графен температурасын анықтау үшін Раман спектроскопиясын пайдалануға мүмкіндік береді. Раманды термометр ретінде пайдалану, оны жылу өткізгіштік сияқты шамаларды жылдам өлшеу үшін пайдалануға болады.[15,16]

Графеннің кристалдық құрылымы екі атомнан тұратын, ұяшықты, екі өлшемді алтыбұрышты тор болып табылады.(3-сурет) Әрбір көміртегі атомы тордың бұрыштарында басқа үш атоммен ковалентті байланысқан (байланыстар арасындағы бұрыш 120°– күшті σ-байланыс).

Көміртек атомының сыртқы электронды қабатында 4 электрон болады, оның үшеуі коваленттік байланыс түзуге қатысады, ал біреуі қозғалмалы (тор жазықтығына перпендикуляр π-орбиталды алады) және электр өрісі болған кезде, өткізгіштікке әсер етеді.[2]



3 Сурет - Графен кристалдық торы
сол жақта – А және В көршілеріне арналған үшбұрышты Бравэ торлары, оң
жақта – бірінші Бриллюен аймағы[2]

Бір және екі қабатты графеннің оптикалық мөлдірлігі көрінетін диапазондар шамамен 98% және 96% құрайды. Графен Ферми жылдамдығы жоғары жартылай өткізгіш $v_F = 106$ м/с, пленка жазықтығындағы өткізгіштік өте жоғары болып табылады, сондықтан графен жартылай өткізгішті ауыстыру ретінде әртүрлі құрылғылардағы ең жақсы және арзан электрод ретінде қарастырылады, мысалы айтатын болсақ, сенсорлық панельдер, жарықдиодты шамдар, фотовольтаикалық жасушалар және т. б.

Графеннің бірегей механикалық қасиеттері табиғаттағы ең күшті көміртегі және көміртек коваленттік байланысының табиғатымен де байланысты. Юнг модулі және механикалық қысу беріктігінің басқа параметрлері (мысалы, созылу беріктігі ~ 125 ГПа) атомдық күш микроскопының көмегімен эксперименталды түрде өлшенеді және графен ерекше, әрі күшті материал екендігін көреміз, бұл оны наноэлектромеханикалық салаларда (NEMS) керемет қолдануға мүмкіндік береді. Графеннің негізгі сипаттамалары 1-кестеде көрсетілген.[4]

1-Кесте – Графеннің негізгі сипаттамаларының қысқаша сипаттамасы[4]

Қасиеттері	Мағынасы
Тордың қасиеттері	$A = 2,4612 \text{ \AA}$

	ас-с= 1,14 А
Бетінің ауданы	2630 м ² ·г ⁻¹
Жылу өткізгіштік	5000 Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹
Кристаллдық құрылым	2D алтыбұрышты
Тасымалдаушы ұтқырлығы	200 000 см ² ·В ⁻¹ ·с ⁻¹
Оптикалық мөлдірлік	~ 97,7 %
Рұқсат етілмеген аймақтың ені	0 – 250 мэВ
Ферми жылдамдығы	106 м с ⁻¹
Юнг модулі	1,0 ± 0,1 ТПа
Жыртылуға төзімділік	125 ГПа

1.2 CVD арқылы графеннің синтезі

Графен 2004 жылы алғаш рет ашылғаннан және 2010 жылы физика бойынша Нобель сыйлығының лауреаты берілгеннен бері графен ғылыми қауымдастықтың үлкен қызығушылығын тудырды. Графеннің бірінші үлгісі графитті жабысқақ таспамен қабыршақтау арқылы алынды, ол барлық үлгілердің ең жоғары сапасы мен кристаллографиялық жетілдіру дәрежесіне қарамастан шектеулі тиімділікті көрсетті. Одан әрі оның тиімділігін арттыру мақсатында сұйық фазаны бөлу, графен оксидтерін қалпына келтіру, сонымен қатар негізгі әдістердің біріне айналған химиялық булы фазалық тұндыру сияқты графенді алудың басқа әдістері пайда болды. Дегенмен, атомдық қалыңдықтағы пленканы алу қажеттілігіне байланысты графеннің CVD синтезі процесті мұқият зерттеуді талап етті.

Болжам бойынша, теориялық модельдеуді талдау және эксперимент нәтижелерінің дәлелдемелері негізінде графеннің CVD синтезінің механизмі көміртекті нанотүтіктердің өсуі кезінде көміртектің каталитикалық түзілуіне ұқсас. Дегенмен, графен жағдайында катализатор көміртекті нанотүтіктердегідей дәндер немесе тамшылар емес, жұқа қабат түрінде болады. Реакция параметрлерін қосымша манипуляциялау арқылы графен синтезі көміртегі нанотүтіктерінен артықшылықтары бар. Графеннің CVD синтезі үшін катализатор ретінде мыс-Cu және никель-Ni сияқты өтпелі металдар, сондай-ақ рутений-Ru сияқты кейбір сирек жер металдары, асыл металдар (платина-Pt) атап өтіледі. Дегенмен, өтпелі металдар ең тиімді катализаторлар болып табылады, әсіресе модификацияланған алдын ала реакциялардан кейін немесе белгілі бір кристалдық бағдарлары бар және асыл және сирек жер металдарымен салыстырғанда арзан материалдар болып табылады. Өтпелі металдар синтез субстраттары ретінде де, катализаторлар ретінде де әрекет ете алады және өсіп келе жатқан графеннің тұтастығын бұзбай бос тұрған графенді алу үшін оңай жойылады. Катализатор ретінде қолданылатын Cu және Ni бойынша графеннің CVD өсу механизмдері әртүрлі екенін атап өткен жөн. Көміртекті изотопты

таңбалау мыс катализаторларындағы графеннің эпитаксиалды өсуі беттік адсорбция процесі екенін растайды, ал никель негізіндегі графеннің өсуі диффузия, яғни көміртектің бөлінуі және бетінде тұндыру арқылы жүреді.[6,8]

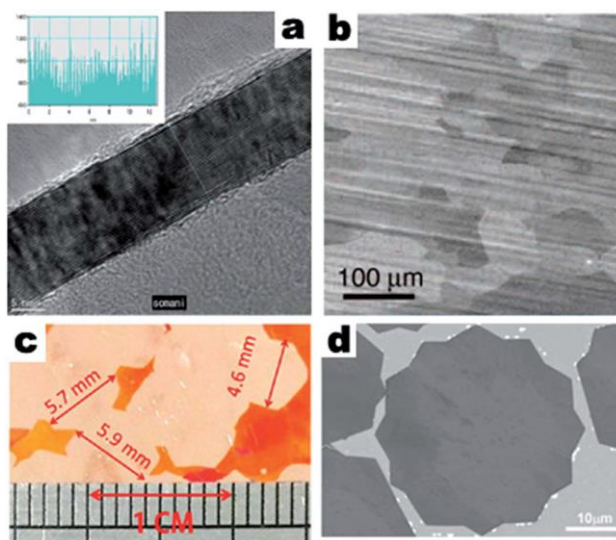
1.3 Поликристалды CVD графен

CVD арқылы жұқа графит материалының шөгуі туралы ең алғашқы есеп 1970 жылдарда басталды. Дегенмен, көп қабатты графен пленкаларының (шамамен 30 қабат) алғашқы сәтті синтезін Сомани басып шығарды, ол субстрат ретінде CVD және никель пленкаларын пайдаланып, газ тәрізді реактив ретінде камфораны қолданып тұндыру жүргізді. Бұл жұмыс қабатталған графен пленкаларының эпитаксиалды өсуін сенімді түрде көрсетті және одан әрі жұқарту жұмыстарын жүргізуге көптеген мүмкіндіктер берді. Осы жұмыстан кейін прекурсорларға, субстраттарға, катализаторларға, температураға және атмосфераға назар аудара отырып, графен қабықшаларының өсуін оңтайландыру үшін көптеген күш-жігер жұмсалды. Рейна синтезделген графеннің қалыңдығын көп қабатты деңгейге дейін төмендете алды. Ni қабықшасы (500 нм) катализатор ретінде SiO_2/Si субстратына буланған. Тотықсыздандырғыш жасытудан кейін көп қабатты графен $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ субстратқа $5\text{--}25\text{ см}^3/\text{мин}$ метан және $1500\text{ см}^3/\text{мин}$ сутегі тасымалдаушы газ ретінде тұндырылды, процесс атмосфералық қысымда жүргізілді. Синтезделген графен қалыңдығы 20 мкм-ге дейінгі бір немесе екі қабатты қабықшалары бар 1-12 қабаттан тұрды. Дайындалған графен пленкасы құрылымдық тұтастықты бұзбай бірнеше өңдеу қадамдарына төтеп бере алады. Басқа жұмысында Поллард SiO_2/Si субстраттарында буланған жұқа Ni қабықшасында бір қабатты графеннің CVD арқылы өсуін көрсетті. Бұл жағдайда $10^{-4}\text{--}10^{-5}\text{ Па}$ қысымда сублимация арқылы $\text{SiO}_2(300\text{ нм}) / \text{Si}(100)$ субстраттарында Ni қабықшасы тұндырылды. Бірқабатты графен пленкалары Ni қабықшасын ою арқылы алынған.[18]

Бір қабатты графеннің өсуіндегі ең маңызды жетістіктердің бірі 2009 жылы жарияланды. Ли еңбектерінде CVD әдісімен мыс фольгадағы ауқымды графен пленкалары синтезделді. Өсірілген графен қабықшалары негізінен бір қабаты қалың болды, 5%-дан азы екі-үш қабатты болды (4-сурет). Бұл жұмыста газ көздері ретінде метан мен сутегі пайдаланылды, ал мыс фольгасының субстраттары бөлінген графен пленкаларын алу үшін темір нитритінің ерітіндісінде өңдеу арқылы дәйекті түрде жойылды. Субстраттарды кетіру үшін химиялық оюлау процесі кеңінен қолданыла бастады, өйткені ол микромеханикалық пилингтен туындаған ақаулардың пайда болуын болдырмай, графеннің химиялық тұрақтылығын сақтауға көмектеседі және гетероқұрылымдарды салу үшін арнайы субстраттарға немесе пленкаларға оңай тасымалдауға мүмкіндік береді. Біртекті үлкен өлшемді графен монокабатын алу үшін графеннің екі немесе үш қабатын таңдап алып тастаған жөн. Фангтың жұмысы екі/үш қабатты графеннің мыс фольгаға салынған көміртекті сіңіретін W фольгасынан таңдамалы түрде жойылғанын көрсетті, ал графен монокабаты бұзылмай қалатындай жасады.[16]

Бір қабатты графенмен салыстырғанда, екі қабатты графеннің реттелетін жолақ аралығы бар, ол электронды және оптикалық құрылғыларды жасауда пайдалы болуы мүмкін.

Ли өз жұмысында CVD және метан арқылы микроэлектрондық қос қабатты графенді дайындады. Бұл жұмыстағы негізгі фактор салқындату жылдамдығын шамамен 18 K мин^{-1} -ге дейін бақылау болды. Екі қабатты қамту 99% болды және әдіс оңай масштабталынды. Екі қабатты графенді синтездеудің тағы бір тәсілі - бір қабатты графеннің басқа қабатқа эпитаксиалды өсуі.



4 Сурет - (а) синтезделген графен пленкасының белгіленген сызығы бойындағы (TEM) кескін және қарқындылық үлгісі; (b) (SEM) бір қабатты графен қабықшасының синтезінің CVD кескіні; (c) мыс фольгадағы синтезделген бір парақты графеннің оптикалық бейнесі; (d) (SEM) мысдағы синтезделген монокристалды он екі қырлық графен түйірлерінің CVD кескіндері; [16]

Ян өз жұмысында газ фазасынан екі қабатты графеннің қабат-қабат эпитаксиалды синтезін көрсетті. Графеннің екінші қабаты қазірдің өзінде графен қабаты сақталған мыс фольгасында өсірілді. Дегенмен, екі қабатты графеннің жабынының тек 67% тұтастығына қол жеткізілді, бұл қосымша зерттеуді қажет етті. Сонымен қатар, бір немесе екі қабатты графеннің CVD тұндыру үшін қабаттар санын бақылауға алу да маңызды.

Гонг өз жұмысында сутегі ағынын, тұндырылған никель катализаторының қалыңдығын, өсу температурасын және уақытын реттеу арқылы 1-10 қабат ішінде графеннің қабатталуын басқарды. Бірақ қабаттардың тұрақты саны бар біркелкі графенді алу әлі де қиын мәселе. Басқа жұмыстарда температураны, тұндыру уақытын, жалпы газ шығынын және қысымды қоса алғанда, параметрлерді бақылаудың жоғары деңгейі жүзеге асырылды, бұл графен қабаттарының өсуін бақылауға мүмкіндік берді. [20]

Ту өз жұмысында параметрлерді дәл бақылау арқылы жетіден бір диапозондағы қабаттардың өсуін азайтты. Графеннің CVD арқылы каталитикалық өсуі үшін металдан жұмыс субстраттарына күрделі көшу қажет. Осылайша, графен пленкаларын ешқандай катализаторсыз нақты жұмыс субстраттарына қоюға көп күш жұмсалды. Шанг кремний субстраттарында көп қабатты графенді өсіру үшін микротолқынды плазмалық химиялық булы фазалық тұндыру (MPCVD) әдісін қолданды. Хванг өз жұмыстарында CVD арқылы ван дер Ваальс эпитаксисін қолдана отырып, сапфир субстраттарында бір қабатты графенді синтездеді. Тұндыру температурасы шамамен 1400°C болғанымен, метанның парциалды қысымын өзгерту арқылы р-типті және n-типті бір қабатты графен алынды. Ванг сәл басқаша әдісті көрсетті, бір қабатты графен пленкалары мыс фольгасында өсірілген h-BN негізіндегі CVD көмегімен синтезделді. Чен $Si_3N_4/SiO_2/Si$ және сапфир сияқты әртүрлі диэлектрлік субстраттарда монокристалды графеннің катализаторсыз өсуін көрсетті. CVD әдісі дерлік тепе-теңдік болды, нәтижесінде катализделген металл парақ сияқты сапасы бар, бірақ металл парағының өлшемі небәрі 11 мкм болатын бір кристалды графен құрылымы пайда болды.[22]

1.4 Монокристалды CVD графен

CVD арқылы синтезделген графеннің көпшілігі поликристалды графен болып табылады, ол графиттен графенді тазартумен салыстырғанда әлдеқайда нашар өнімділікті көрсетеді. Поликристалды графендердегі дән шекаралары төмендіктің негізгі себебі болып саналады. Сондықтан монокристалды графеннің бақыланатын және жоғары сапалы синтезіне көп күш жұмсалды. Жалпы тәсіл дәннің өсуін ынталандыру және қалыпты жауын-шашынды азайту үшін әдетте жоғары температурада сутегі атмосферасында жасыту арқылы катализатор субстраттары мен қабыршақтарын өзгерту болып табылады. Үлкенірек түйіршіктер кішірек шекараларды тудырады, осылайша өнімділік жақсарады. CVD арқылы графеннің эпитаксиалды өсуінде монокристалды субстраттарды немесе катализаторларды пайдалану монокристалды графенді өндіруге мүмкіндік береді, дегенмен коммерциялық қол жетімді монокристалды және катализаторлық пленкалар кеңінен қолдану үшін тым қымбат.

Жақында монокристалды графенді тұндыру мыс фольга сияқты коммерциялық өтпелі металл субстраттарында сәтті орындалды. Влассюк субстрат және катализатор ретінде мыс фольгасы бар сутегі, метан және аргон атмосферасында CVD процесі арқылы графеннің үлкен монокристалы өсірілді, сутегі катализатор ретінде пайдаланылды. Сутегі мен метанның парциалды қысымын өзгерту арқылы жақсы анықталған және тамаша монокристалды графен алынды. Алынған графеннің өлшемі шамамен 10 мкм құрайды, ал графен мыс фольгасының субстратына әлсіз бекітілгенін көрсетті, олар прототиптерді одан әрі өндіру үшін субстраттарды дәйекті ою арқылы жойылды. Басқа жұмысында Бу CVD арқылы синтезделген мыс фольгадағы монокристалды графеннің тиімділігін арттыра алды және мыс фольгаға салынған

полиметилметакрилаттың (ПММА) нүктелі торын қолдана алды.[26]

ПММА мыс фольгасының беткі құрылымы спиннерде жүргізілді, содан кейін аргон, метан және сутегі атмосферасында жоғары температурада реакторда кептірілді және күйдірілді. CVD процесі аяқталғаннан кейін үлгі қосымша ПММА қабатымен жабылды, мыс фольгасында орналасқан графен қабаттары сақталды, содан кейін субстрат химиялық ою арқылы жойылды. Мұндай графен түйіршіктерінің мөлшері шамамен 10 мкм болды. Сол сияқты, атмосфералық қысымда Робертсон мен Уорнер CVD, мыс субстрат және катализатор ретінде сутекті пайдаланып, бір кристалды графендердің алтыбұрышты домендерін синтездеді. Алынған үлгі бір кристалды көп қабатты графен болды. Өсірілген графен парақтарының өлшемдерінің ұлғаюымен тиімді әрі қызықты нүкте болып табылады.

Көміртектің көзі, газ тәріздес прекурсор метан, графен синтезі бойынша жоғарыда аталған жұмыстарда қолданылады, бірақ бұл жалғыз үміткер емес. Ву полистиролды галогендік шаммен қыздырған кезде көміртегі көзін оңай басқаруға болатынын көрсетті. Атмосфералық қысымда CVD процесінде де өлшемдері 1,2 мм-ге дейінгі монокристалды графен синтезделеді. Бұл жұмыс үлкен монокристалды графен алу үшін көміртекті шикізатты өзгертудің орындылығын көрсетіп қана қоймай, сонымен қатар метан газынан басқа прекурсорлардың жаңа түрін көрсетті. Сюэ өз жұмысында сондай-ақ синтез кезінде азотты легирлеуге әкелетін прекурсор ретінде пиридинмен монокристалды графеннің бу тұндыруының жоғарылауы туралы хабарлады. Газ тәріздес емес прекурсорлармен осындай CVD тұндыру әдістерінің тұндыру температурасының әлдеқайда төмен артықшылығы бар, бірақ субстратты немесе катализаторды жоғары температурада алдын ала өңдеу әлі де қажет. Сонымен қатар, прекурсорлар ағынын тікелей көрсету және дәл бақылау қиын. Сондықтан, метан сияқты газ тәрізді прекурсорлар әлі күнге дейін CVD әдісін қолдана отырып, монокристалды графен синтезінде ең қолайлы көміртегі көздері болып табылады.[15]

Белгілі болғандай, CVD тұндыру процестерінің көпшілігі мыстың балқу температурасынан төмен температурада орындалуы керек. Дегенмен, бірнеше зерттеулер бір кристалды графеннің салыстырмалы түрде үлкен парақтарының өсуіне ықпал еткен мыстың балқу температурасынан жоғары камера температурасын пайдаланды. Ву тұндыру температурасын мыстың балқу нүктесінен жоғары температураға дейін көтерді, осылайша Мо фольгасын субстрат ретінде мыспен суландырды және катализатор ретінде мысты балқытты, атмосфералық қысымда бір кристалды графен құрылымдарының субмиллиметрлік өлшемі алынды. Басқа жұмысында Генг кішірек, бірақ тығызырақ монокристалды графен үлпектерінің өсуін көрсетті. Оның жұмысында метан газының ағынының температурасы мен парциалды қысымын реттеу арқылы монокристалды графен үлпектерінің өлшемі мен тиімділігін бақылау алынды. Олар еріген мыс қабықшасында және субстрат ретінде вольфрам негізіндегі он екі ұшты графен түйіршіктерінің (TPGG) бақыланатын синтезін көрсетті. Синтезделген TPGG монокристалды болды, морфология

көміртегі қорының қорын өзгерту арқылы басқарылды. CVD процесі басталғанға дейін субстратты балқыту және қатайту субстратты балқыған күйде ұстау сияқты әсерге жетеді. Басқа жұмысында Мохсин мыс қабығын ерітіп, вольфрамның астарына тегіс бетті және минималды тегіс емес бетті алу үшін температураны дәйекті көтеру және төмендету арқылы қойды. Кристалл түзілу тығыздығы айтарлықтай төмендеген кезде және графеннің жоғары CVD өсу температурасында мыстың осы түріне жақсы анықталған алтыбұрышты фигуралары бар бір кристалдық өлшемдегі миллиметрлік графен үлпектері алынды. Мысты қалпына келтіру процедурасы мыс катализаторының басқа да бұзушылықтарын басу үшін қажет болды.[19]

CVD арқылы синтезделген монокристалды графендердің көпшілігі бір қабатты, әсіресе үлкендері. Үлкен және көп қабатты монокристалды графеннің өсуі күрделі мәселе болып қала береді. Ян екі және үш қабатты графен монокристалдарының CVD өсуін көрсетті, онда қабат аралық графен монокристалдарының айналуы синтез кезінде мыс фольгасындағы графен кристалдану қадамдары арқылы индукцияланған. Қажетті мыс бетіне жету үшін алдын ала CVD процедуралары 7 сағатқа дейін ұзартылды.[23]

2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

2.1 Үлгіні дайындау

Графеннің монокристалдарын өсіру үшін тазалығы 99,8% болатын поликристалды мыс фольгасын алдық. Үлгіні алдын ала дайындау үшін қондырғы әзірленді, соның ішінде кеңселік кескіште бір фольганы кесу, сонымен қатар HCl, HN қышқылдарының ерітіндісіндегі кесілген үлгілерді басқару. (5-сурет) Дайындық обірнеше кезеңде жүзеге асырылды:[19]

- 1) 10% HCl ерітіндісіндегі химиялық тазалау 400 °C-та, қышқылды кетіру үшін 20 минут өңдеу жүргізіледі.



5 Сурет – 5x5см мыс фольгасын HCl ерітіндісімен тазалау

Экстракциядан кейін субстрат ионсыздандырылған суы бар қара шыныға орналастырылды, содан кейін әйнек ультрадыбыстық тазартқышқа батырылып 5 минут бойы тазартылды.

2) Мыс фольгасының бетінен органикалық қоспаларды жою ацетон мен этанолдың органикалық еріткіштерінің көмегімен, сондай-ақ «Digital Ultrasonic Cleaner» ультрадыбыстық тазартқышта жүргізілді. Тазарту аяқталғаннан кейін үлгілер тазартылған сумен жуылды және азот ағынында кептірілді.

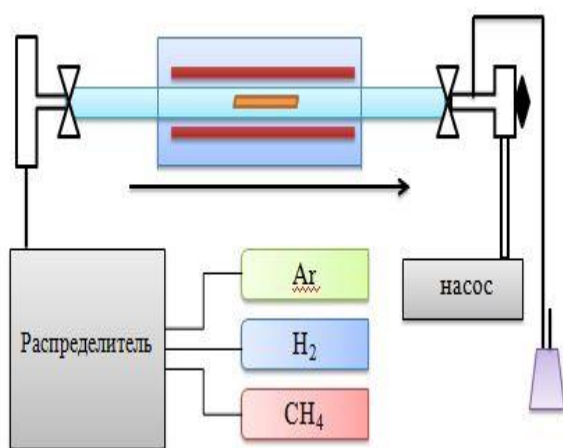
2.2 CVD арқылы графеннің синтезі

Химиялық булы фазалық тұндыру (CVD) және оның модификациялары графеннің эпитаксиалды өсуінің перспективалық әдістері, өйткені ол үлкен қабықшаларды синтездеуге, тұндыру процесін бақылауға және физикалық өсу әдістерімен салыстырғанда эксперименттердің төмен құнына мүмкіндік береді.

Катализатор субстраты ретінде қалыңдығы 25 мкм мыс фольга (Cu 99,8%) пайдаланылды. Фольга ені 1 см және ұзындығы 3-4 см болатын тікбұрышты пішінге кесілді, үлгі ұстағышқа орналастыру үшін төменгі оң жақ бұрышта

кішкене кесу жасалды. Үлгі екі шыны сырғытпаның арасына қыстырылып, пластик қысқыштармен туралау үшін қалдырылды. Содан кейін, беткі ластаушы заттарды кетіру үшін олар ультрадыбыстық ваннада жуылды. Тазалау процедурасы жоғары температурада кездейсоқ көміртектің тұндырылуына әкелетін майлау материалдарының немесе органикалық қоспалардың жұқа қабаттарын жою үшін жүргізілді. Тазалау процесі ацетон мен этанолды қолдану арқылы кезең-кезеңімен жүргізілді. Ацетон беткі ластаушы заттарды кетіру үшін пайдаланылды, бірақ ол өте жылдам булану жылдамдығына байланысты қалдық қалдыратындықтан, этанол және ацетон қалдықтарын кетіру үшін еріткіш ретінде пайдаланылды. Содан кейін фольга органикалық еріткіштерді кетіру үшін тазартылған суда жуылды. Жуу процедурасынан кейін фольга Ar газ ағынында кептірілді.[22]

Графен дәндерінің өсуі CVD әдісімен 3 аймақты вакуумдық түтік пешінде жүзеге асырылды. Субстрат тікелей CVD синтез камерасына орналастырылды. Схема және орнату 6-суретте көрсетілген.

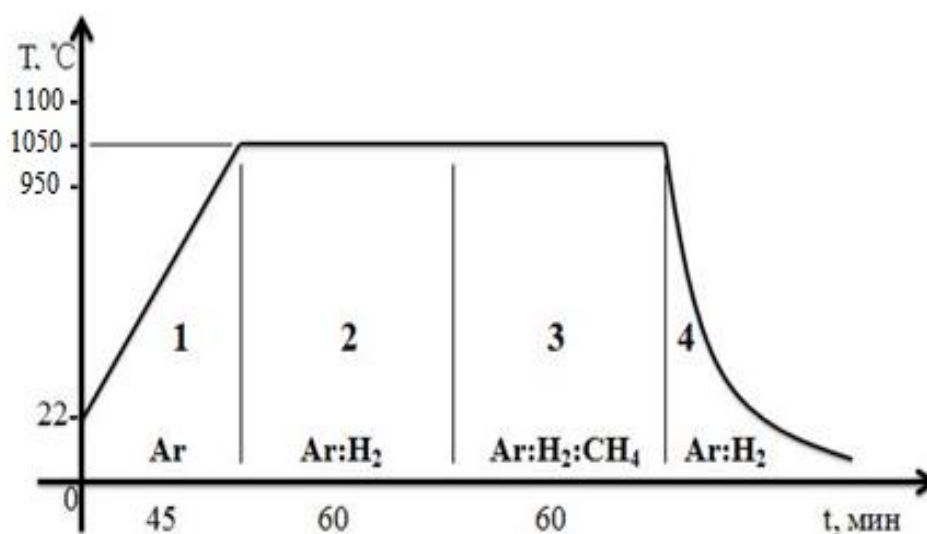


6 Сурет - а) CVD схемалық көрінісі, б) Графен синтезі кезіндегі CVD реакторы[22]

Жылулық CVD реакторы пештен тұрады (жылытқышы бар жылу оқшауланған корпус), ортасында цилиндрлік кварц құбыры (ұзындығы 150 см, ішкі диаметрі 70 мм) орнатылған. Газ МКС газ таратушы (шығын өлшегіш) арқылы беріледі. CVD әдісі газдар қоспасынан: сутегі, аргон және көмірсутекті қосылыстардан көміртекті металл субстратқа тұндырудан тұрады.

Тәжірибе басталар алдында мыс субстрат тікелей реакция аймағында болатындай кварц түтігіне орналастырылды. Осыдан кейін камерадағы ауа вакуумдық сорғымен шығарылып, Ar буферлік газбен толтырылып, қайтадан эвакуацияланды. Содан кейін ол атмосфералық қысымға дейін Ar буферлік газымен толтырылды, глицерин көпіршігі арқылы қысым босатылған кезде

камера арқылы газ ағыны пайда болды. Графенді синтездеу процедурасы орындалды. Графеннің өсу процесі 7-суретте төрт кезеңге бөлініп көрсетілген.[28]



7 Сурет - Графеннің тұндыру кезеңдерінің схемалық көрінісі[28]

Бірінші кезеңде камера инертті (буферлік) Ar газының ағынында 500 см³/мин ағын жылдамдығында 1050 °C синтез температурасына дейін қызады.

Екінші кезең субстратты жасыту болды. Синтез температурасына жеткенде тұрақтандыру орын алды және күйдіру Ar+O₂ атмосферасында 100 см³/мин ағын жылдамдығында 60 минут бойы жүргізілді. H₂ атмосферасында күйдіру кезінде оксид қабаты мыс бетінен қашалып, беттік рельеф төмендейді, осылайша мыс фольгасында домендердің (бір кристалды блоктар) пайда болуына әкеледі.

Үшінші кезең 60 минут ішінде жұмысшы газ қоспаларының (Ar+H₂+CH₄) ағынында тікелей тұндыру болды. Тазалықтағы метан (99,9999%) прекурсорлық газ ретінде шығыны 30–45 см³/мин.[29]

Төртінші кезең үлгіні жылдам салқындату болды, ол графен синтезі процедурасын аяқтады. Камераның жоғарғы бөлігі ашылды, содан кейін мыс астары камерамен бірге инертті синтез газдарының ағынында салқындатылды (Ar H₂). Бұл Si фольгасында нанометрлік қалың көміртекті құрылымдарды алуға мүмкіндік беретін жылдам салқындату, сонымен қатар газ қоспасының кірісін дәл бақылауға болады.

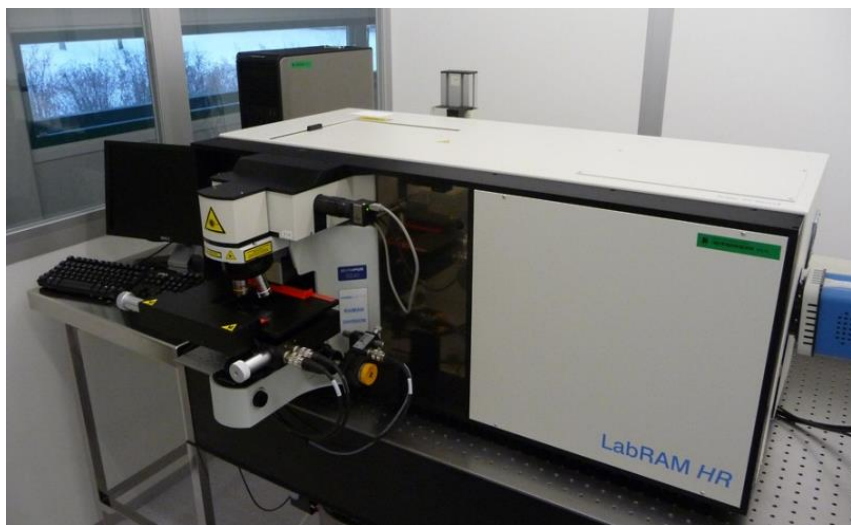
Тұндыру уақыты 1050°C температурада 20 секундтан 60 минутқа дейін ауытқиды. Үлгілер үлгі ұстағышты аргон атмосферасында 300 ~ 500°C аралығындағы төменгі температура аймақтарына механикалық түрде жылжыту арқылы салқындатылды. Салқындату температурасы үлгі ұстағышқа орнатылған

термопар арқылы басқарылды. Графеннің өсуі $10^{\circ}\text{C}/\text{с}$ салқындату жылдамдығында жүзеге асырылды.[29]

2.3 Раман спектроскопиясының методикасы

Раман спектроскопиясы қарастырылатын молекуланың немесе молекулалық құрылымның жеке спектрлік сигналын алуға мүмкіндік береді. Раман спектрлері сонымен қатар зерттелетін үлгілердің кристалдық торы, бағдарлануы және политипті қосылыстар сияқты физикалық параметрлері туралы ақпаратты береді. Әрбір қосылыстың өзінің жеке спектрі бар. Бұл әдісті қатты заттар мен ерітінділерді талдау үшін қолдануға болады.

Алынған пленкалардың Раман спектрлері микроскоппен, теледидар камерасымен және салқындатылған жоғары сезімталдықты ПЗС детекторымен жабдықталған Jobin Yvon LabRam HR 800 қондырғысы арқылы қаралды (8-сурет). Толқын ұзындығы 632,8 нм He:Ne лазері жарық көзі ретінде қолданылды, өйткені ол сәулеленудің әсерінен құрылымдардағы мүмкін болатын өзгерістерді болдырмайды. Зерттеулер бөлме температурасында жүргізілді. Шашыраған жарық шағылысу схемасына (180°C) сәйкес жиналды. Тесіктің спектрлік ені 2 см^{-1} болды. Origin 8 бағдарламасы арқылы эксперименттік деректерді өңдедік.[26]

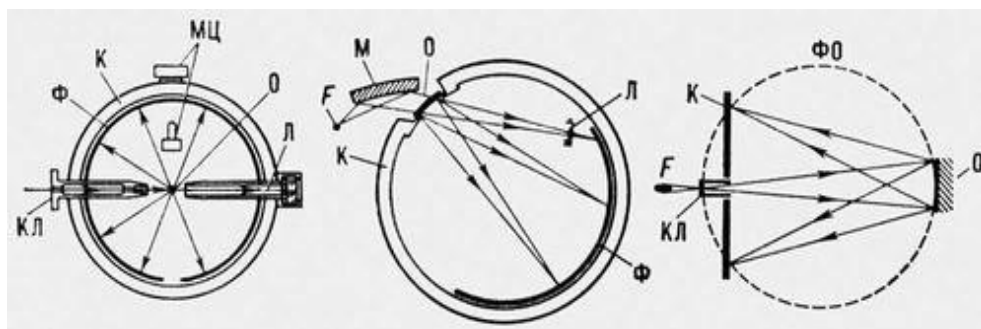


8 Сурет - Раман лазерлік спектрометрінің суреті[26]

2.4 Рентгендік дифракция әдісі

Шөгілген пленкалардың құрылымы Dron 6 дифрактометрінде рентгендік дифракциялық талдау арқылы зерттелді. Бұл әдіс кристалдық құрылымды және оның бағытын анықтау үшін тиімді. Толқын ұзындығы $\lambda = 1,54\text{\AA}$ (9-сурет) Cu

мыс түтігінің анодынан алынған рентген сәулесі монокроматор кристалына бағытталған.[30]



9 Сурет - сынама үлгісі бар рентгендік камера[30]

Үлгі екі жақты өткізгіш таспаның көмегімен ұстағышпен бірдей деңгейде көлденеңінен бекітілді. Ұстағышы бар үлгі анализаторға орнатылды. Қалыпты жағдайда дифрактометрдің 40 кВ және 30 мА параметрлерінде өлшемдер жүргізілді. 2 θ мәндерінің диапазоны 0,05 қадаммен және 5 с қадамдық кезеңмен 20-дан 80-ге дейін талданды. Деректер компьютерде жазылды және өңделді.

Алынған d_{hkl} жиынтығын кестелік деректермен салыстыра отырып, зерттеушінің қандай материалмен айналысатынын анықтауға болады, сонымен қатар зерттелетін материалдың құрылымы туралы қорытынды жасауға болады.[29]

2.5 Сканерлеуші электронды микроскопия

Үлгілердің морфологиясына электронды микроскопиялық зерттеулер сканерлеуші электронды микроскопта электронды тапаншаның $U = 20$ кВ үдеткіш кернеуінде жүргізілді. Морфологиялық зерттеулер үшін үлгілердің құрылымы жіберілген электронды сәуледе байқалған кезде, негізінен, жарқын өріс әдісі (SB) қолданылады.[16]

10-суретте сканерлеуші электронды микроскоптың (СЭМ) үш негізгі компоненттен тұратыны көрсетілген: үлгі камерасы, оптикалық баған және сәйкес электродтар.

Фокусталған электронды сәуле үлгінің бетін тиісті энергиямен сканерлейді. Электрондық сәуле үлгімен әрекеттесу кезінде сәулеленудің әртүрлі формаларын, соның ішінде қайталама электрондар мен рентген сәулелерінің кері шағылысуын қозғайды.[9,10]



10 Сурет – Сканерлеуші электронды микроскоп[10]

Катодтық сәулелік түтік үлгісі синхронды түрде сканерленеді және ұлғайту катодтық сәулелік түтіктегі нүкте өлшемі мен сәуленің сканерлеу аймағы арасындағы қатынасты өзгерту арқылы жүзеге асырылады. Осылайша, катодтық сәуле түтігінің кез келген нүктесінің жарықтығы үлгі бетіндегі сәйкес нүктеге электронды сәуле шығаратын екінші реттік электрондар санына пропорционал. СЭМ жүйесі ағымдағы басқару сигналын цифрлайды және кескіндерді көрсету және талдау үшін компьютерді пайдаланады.[13]

2.6 Атомдық күш микроскопиясы

Графен қабықшаларының беткі морфологиясы атомдық күштік микроскопияның (АКМ) көмегімен зерттелді. Графен қабықшаларының беткі микрорельефін анықтау үшін атомдық күштік микроскоп қолданылады және оның көмегімен зерттелетін беттерде локализацияланған әртүрлі құрылымдық кемшіліктер де байқалды. АКМ әдісі кристалдағы әртүрлі блоктардың шекарасын ашуға мүмкіндік берді. Бетті сканерлеу кезінде жартылай контактілі сканерлеу режимі пайдаланылды.[14,17]

3. АЛЫНҒАН НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛДАУ

3.1 Графен синтез параметрлері

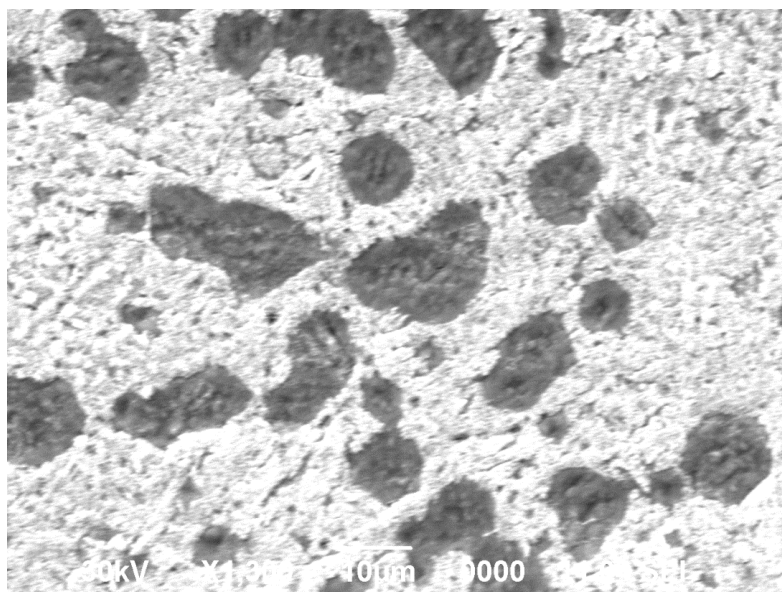
CVD реакторындағы графеннің өсу параметрлері 2-кестеде көрсетілген.

2 Кесте- CVD әдісі бойынша мыс фольгадағы графен синтезінің параметрлері

Үлгі №	Уақыт, мин	Температура, °C	Аргон, см ³ /мин	Метан, см ³ /мин	Сутегі, см ³ /мин	Салқындату уақыты
1	0,5	950	300	35	150	10°C/с
2	10	950	300	35	200	10°C/с
3	15	950	300	40	200	10°C/с
4	20	950	300	35	100	10°C/с

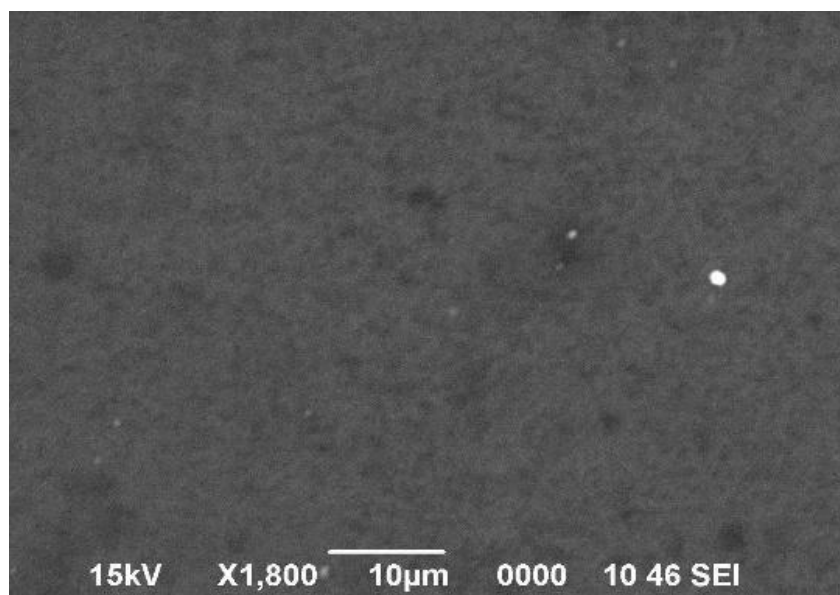
3.2 СЭМ бойынша графен қабаттарының морфологиясын зерттеу

Мыс фольгадағы графеннің СЭМ кескіні 11 суреттерде көрсетілген. Графеннің алтыбұрышты түйіршіктері 30 секунд қысқа тұндыру уақытында, 950 °C температурада, Ar : CH₄ :H₂ газ қатынасында атмосфералық қысымда алынды. 300:35:150 см³/мин. Жеке дәндердің ортасында монокристалдардың көміртекті ядролары анық байқалады.



11 Сурет - Графеннің СЭМ кескіні 30 сек., 950 °C

Синтез уақыты 10 минут, 950 °C температурада, 300:35:150 см³/мин Ar : CH₄ :H₂ газ қатынасында атмосфералық қысымда алынған графен СЭМ суреті көрсетілген. Қабат қалың және біртекті қалыптасқан.

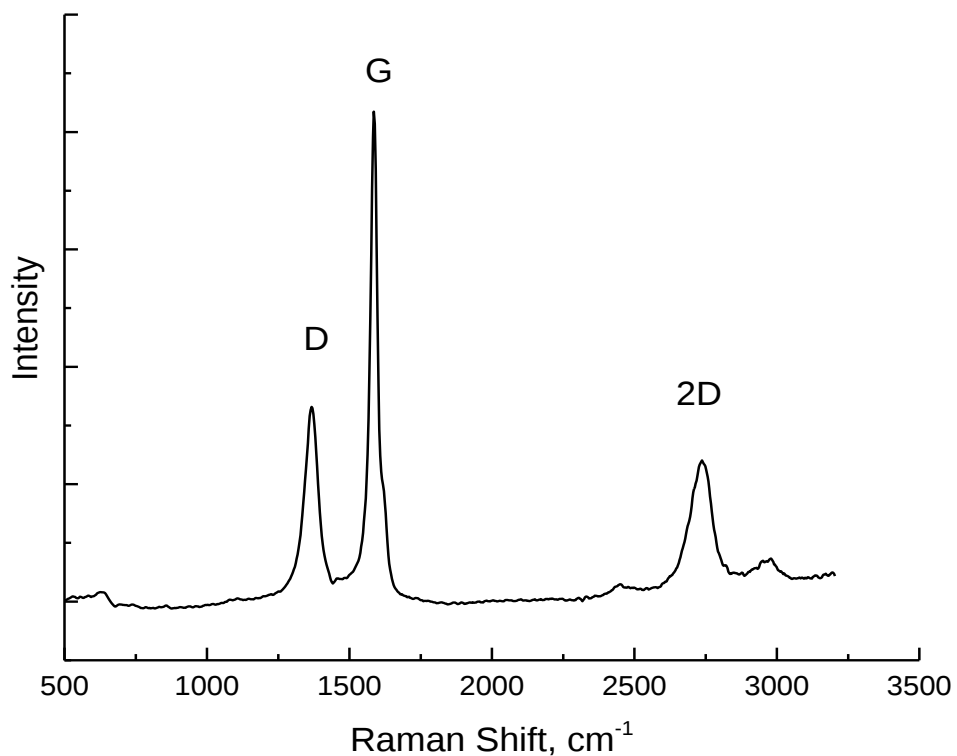


12 Сурет - графеннің СЭМ кескіні 10 мин., 950 °C.

3.2 Синтезделген графеннің Раман спектроскопиясы

Әртүрлі синтез уақытта алынған графен қабаттарының сапалы талдауы Раман спектроскопиясы арқылы сипатталды. 13 суретте 10 минут уақыт ішінде 950 °C температурада графеннің Раман спектрі көрсетілген. Жалпы алғанда, Раман спектрлерінің төрт түрлі моделін графенді сипаттау үшін пайдалануға болады: 1) ~2700 см⁻¹ 2D жолақ шыңы графен үшін симметриялы, бірақ графитке тән сол жағында кең шыңы бар; 2) 2D тобының шыңының биіктігі графеннің G максималды жолағынан (~1580 см⁻¹) жоғары (4 қабат немесе одан аз); 3) G шыңы топтарының орны төмен толқын санында 1587-ден 1581 см⁻¹-ге дейін ығысады, графен қабаттарының саны біреуден бірнешеге дейін ұлғайған кезде ол графит тәрізді шыңға ие болады; 4) D жолағының профилі (~1360 см⁻¹) ақаулардың тығыздығын көрсетеді, D жолағының болмауы ақаулардың өте төмен тығыздығына сәйкес келеді. 13-суретте көрсетілген Раман спектрлерін талдау негізінде синтез температурасы және оның уақыты мыс төсеніші қабаттар саны мен көміртекті қабықшалардың сапасына айтарлықтай әсер етеді.[18]

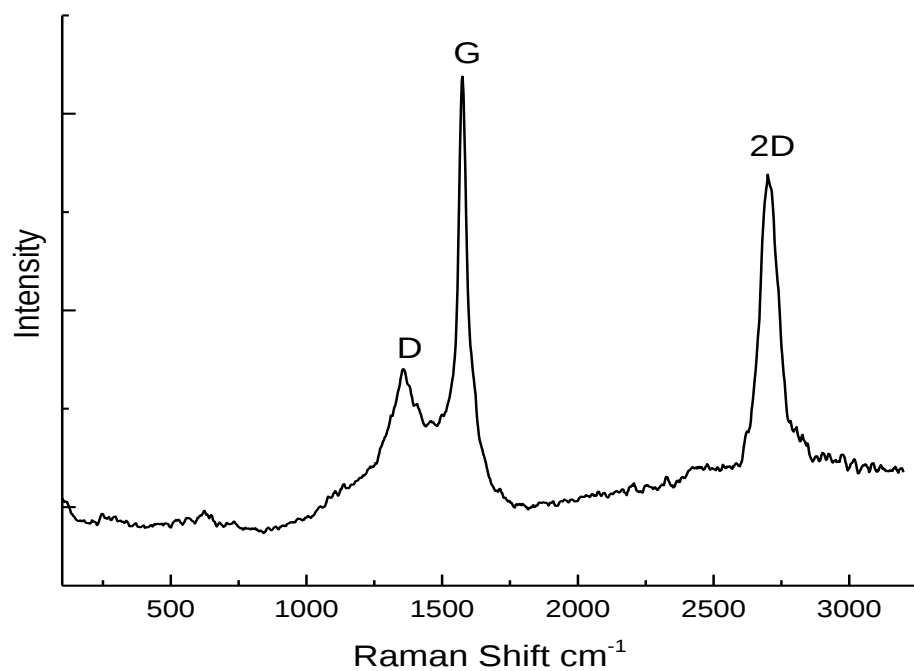
Графен қабатының әртүрлі нүктелеріндегі Раман спектрлерінің қарқындылығы қабат қалыңдығына байланысты айтарлықтай өзгереді. Дегенмен, барлық спектрлерде екі негізгі D және G сызықтары бар. Графен қабатының қалыңдығының Раман спектрлеріндегі G сызығының қарқындылығына тәуелділігін пайдалана отырып, графен қабатының қалыңдығы 4-ден 10 қабатқа дейінгі диапазонда анықталды.



13 Сурет - 10 минут уақыт ішінде 950 °C температурада графеннің Раман спектрі

14 суретте 10 минут уақыт ішінде 950 °C температурада графеннің Раман спектрі көрсетілген. Графен қабатының қалыңдығының Раман спектрлеріндегі G сызығының қарқындылығына тәуелділігін пайдалана отырып, графен қабатының қалыңдығы 4 қабатқа дейінгі диапазонда анықталды.

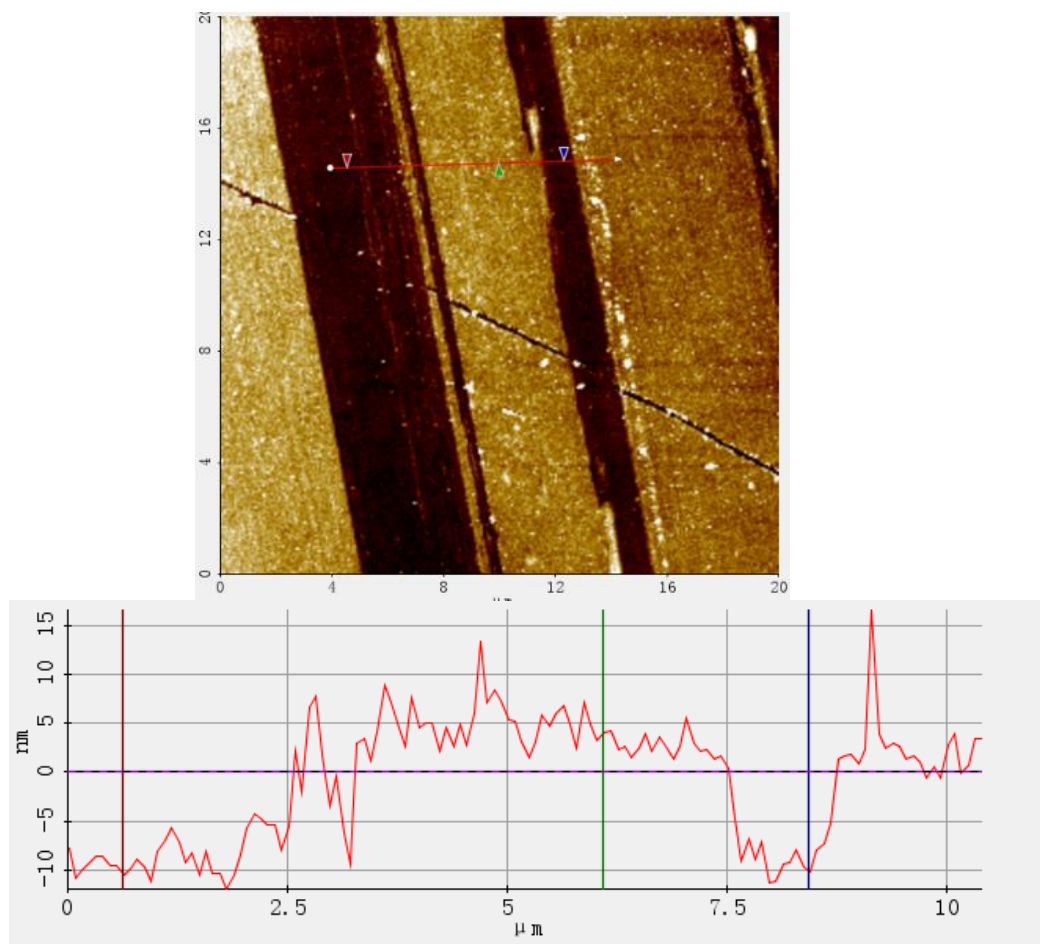
Бұл шындардың табиғаты sp^3 гибридтелген (D диапазоны) және sp^2 – (G диапазоны) көміртекті желі фрагменттерінің тербелістеріне байланысты. D және G жолақтарының (I_D/I_G) интенсивтіліктерінің қатынасы sp^3 гибридизациясының көміртегі байланыстары бар аймақтардың және sp^2 гибридизациясының көміртегі байланыстары бар аймақтардың сандық қатынасына, сондай-ақ көміртек атомдарының сандық қатынасына пропорционал. Графен оксидінің құрылымында температураның жоғарылауымен және графен синтезі уақытының азаюымен қарқындылық коэффициенті (I_D/I_G) 1-ден 0,85-ке дейін төмендейді, бұл графен құрылымында sp^2 байланыстары бар көміртекті желі аймақтарының үлесі арта түсетінін көрсетеді. Раман спектрлеріндегі жоғары қарқындылығы мен айтарлықтай ені көрсетілген D сызығы құрылымдық ақаулардың жоғары концентрациясын көрсетеді.[19]



14 Сурет - 30 секунд уақыт ішінде 950 °C температурада графеннің Раман спектрі

3.3 CVD графеннің атомдық күш микроскопиясы

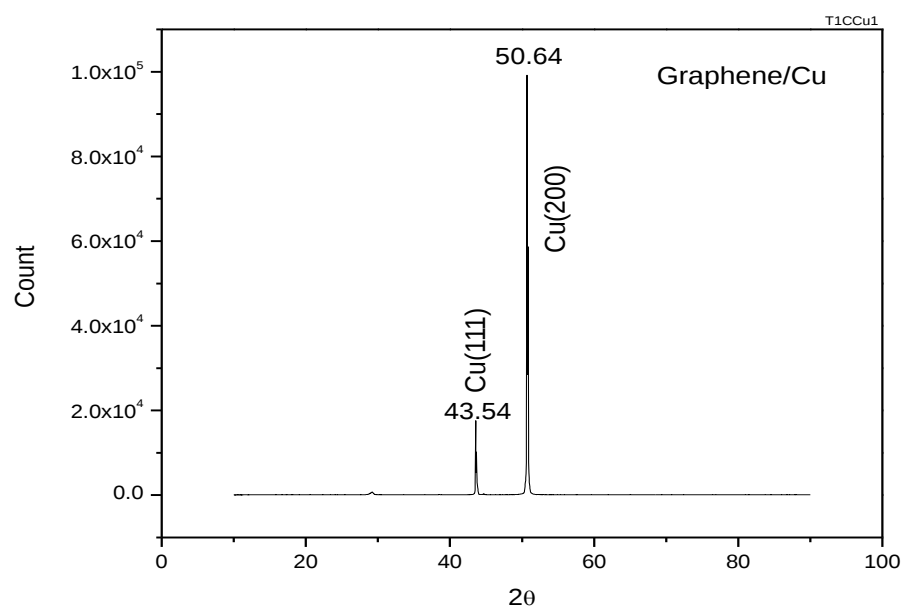
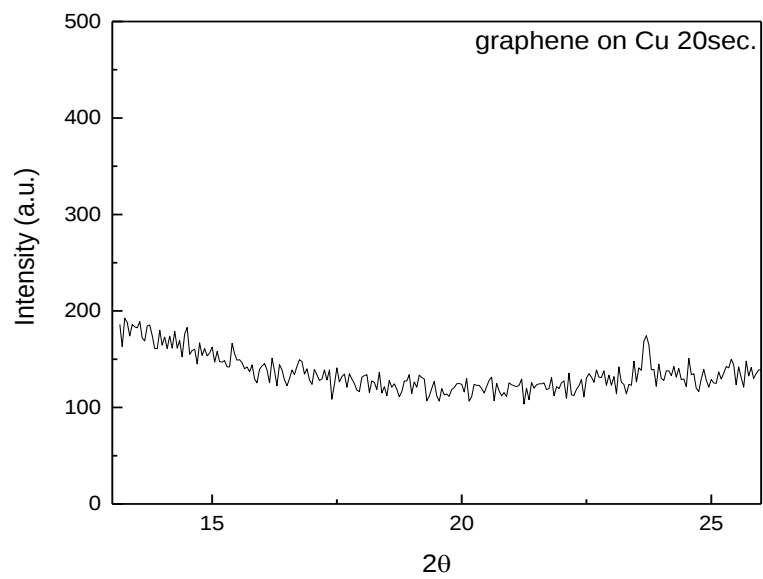
Өскен графен қабатының бетінің микроқұрылымының АҚМ талдауының нәтижелері 20 секунд ішінде шамамен 2 нм қалыңдықтың пайда болуын көрсетті (14-15-сурет).[22]



14-15 Сурет – Графен Si бетінің микроқұрылымының АҚМ кескіні[22]

3.4 Графеннің рентгендік құрылымдық талдауы

Қабырғалардың құрылымы DRON 6 қондырғысы арқылы рентгендік дифракция арқылы зерттелді. Үлгілер $0,05^\circ$ қадаммен және 2 секунд экспозиция уақытымен 2θ $13-25^\circ$ дифракциялық шағылысу бұрышында сканерленді. Өскен графен массивтерінің рентгендік дифракциясы 2θ сканерлеу аймағында 13 -тен 25° -ге дейінгі құрылымды анықтау шыңдарына ие емес(16-17-суреттер).



16-17 Сурет - 30 секунд ішінде 950 ° С температурада мыс субстратта графеннің рентгендік дифракциясы

ҚОРЫТЫНДЫ

Ar:CH₄: H₂ үштік газ жүйесін берудегі әртүрлі вариацияларды пайдалана отырып, мыс фольгадағы графендер синтезі бойынша тәжірибелер жүргізуге, сондай-ақ жоғары сапалы монокристаллды түзілуіне өсу уақыты мен температураларының әсерін зерттеуге арналған әдістеме әзірленді. Бірқатар эксперименттер кезінде поликристаллды мыс төсенішінде 950 °C температурада, Ar CH₄ H₂ - 0,15:1:2 газ қатынасында қалыңдығы 4 қабаттан аз графен пленкаларын алудың оңтайлы параметрлері әзірленді.

СЭМ морфологиялық талдау барысында, 30 секунд уақытта, 950°C температурада графен монокристаллдарының қалыптасуы дәлелденді

Раман спектрлерін талдау негізінде синтез температурасы мен оның уақыты қабаттар санының түзілуіне және мыс төсеніші көміртекті қабықшалардың сапасына айтарлықтай әсер ететіні анықталды. Үлгілердің барлық спектрлерінде екі негізгі D және G сызықтары бар. Графен қабатының қалыңдығының Раман спектрлеріндегі G сызығының қарқындылығына тәуелділігін пайдалана отырып, біз графен қабатының қалыңдығын 1-10 қабат аралығында анықтадық.

Өскен графен қабатының бетінің микроқұрылымын АҚМ талдауының нәтижелері 20 секунд ішінде шамамен 2 нм қалыңдықтың пайда болуын көрсетті.

Өскен графен массивтерінің рентгендік дифракциясы 2 θ сканерлеу аймағында 13-тен 25°-ға дейінгі кристалдық шыңдарын анықтаған жоқ.

ТЕРМИНДЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР ТІЗІМІ

CVD – химиялық булы фазалық тұндыру.

Катализатор – химиялық реакцияның жылдамдығын арттыратын зат.

СЭМ - Сканерлеуші электронды микроскоп.

АКМ - Атомдық күш микроскопы.

Раман спектроскопиясы - қатты денелердегі молекулалардың тербеліс режимдерін және тербеліс режимдерін анықтау үшін қолданылатын спектроскопиялық зерттеу әдісі.

Рентгендік құрылымдық талдау - заттың құрылымын зерттеуге арналған дифракциялық әдістердің бірі.

ПАЙДАЛАНҒАН ӘДБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 S. Bharech, Kumar, A review on the properties and applications of graphene. 2015: C. 70.
- 2 K. Spyrou, Rudolf, An introduction to graphene. 2014: C. 1-20.
- 3 H. Shinohara, A. Tiwari, Graphene: an introduction to the fundamentals and industrial applications. 2015: John Wiley & Sons.
- 4 W. Choi et al. Synthesis of graphene and its applications: a review. 2010. 35(1): C. 52-71.
- 5 M. Sajibul, et al. Synthesis of graphene. 2016. 6(2): C. 65.
- 6 H. Hibino, H. Kageshima, M.J.N.T.R. Nagase, Graphene growth on silicon carbide. 2010. 8(8).
- 7 D.A. Brownson, C.E.J.P.C.C.P. Banks, Banks, The electrochemistry of CVD graphene: progress and prospects. 2012. 14(23): C. 8264-8281.
- 8 H. An, W.-J. Lee, J.J.C.A.P. Jung, Graphene synthesis on Fe foil using thermal CVD. 2011. 11(4): C. 81-S85.
- 9 L. Chen, et al., Graphene field emitters: A review of fabrication, characterization and properties. 2017. 220: C. 44-58.
- 10 P. Graves D.J.S. Gardiner Practical raman spectroscopy. 1989.
- 11 Губин С.П., Ткачев С.В. Графен и родственные наноформы углерода. УРСС, 2012.
- 12 Balandin A.A. et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene // Nano Lett. 2008. Vol. 8, № 3. C. 902–907.
- 13 Novoselov K.S. et al. A roadmap for graphene // Nature. 2012. Vol. 490, № 7419. C. 192–200.
- 14 Novoselov K.S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films // Science. 2004. Vol. 306, № 5696. C. 666–669.
- 15 Wu Z.S. et al. Synthesis of graphene sheets with high electrical conductivity and good thermal stability by hydrogen arc discharge exfoliation // ACS Nano. 2009. Vol. 3, № 2. C. 411–417.
- 16 Novoselov K.S. et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene // Nature. 2005. Vol. 438, № 7065. C. 197–200.
- 17 Nikolaev D. V. et al. Chemical Vapor Deposition Synthesis of Large-Area Graphene Films // J. Struct. Chem. Pleiades Publishing, 2018. Vol. 59, № 4. C. 766–772.
- 18 Wang Y. et al. Electrochemical Delamination of CVD-Grown Graphene Film: Toward the Recyclable Use of Copper Catalyst // ACS Nano. 2011. Vol. 5, № 12. C. 9927–9933.
- 19 Timofeev V.B. et al. Preparation of transparent conducting films from CVD graphene by lamination and their characterization // Nanotechnologies Russ. Maik Nauka-Interperiodica Publishing, 2017. Vol. 12, № 1–2. C. 62–65.
- 20 Suk J.W. et al. Transfer of CVD-grown monolayer graphene onto arbitrary substrates // ACS Nano. 2011. Vol. 5, № 9. C. 6916–6924.

- 21 Ferrari A.C. et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers // Phys. Rev. Lett. 2006. C. 97, № 18.
- 22 Ferrari A.C., Basko D.M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene // Nature Nanotechnology. Nature Publishing Group, 2013. Vol. 8, № 4. C. 235–246.
- 23 Malard L.M. et al. Raman spectroscopy in graphene // Physics Reports. NorthHolland, 2009. Vol. 473, № 5–6. C. 51–87.
- 24 Colombo L. et al. Growth kinetics and defects of CVD graphene on Cu // ECS Transactions. 2010. Vol. 28, № 5. C. 109–114.
- 25 Wang Y. et al. Electrochemical delamination of CVD-grown graphene film: Toward the recyclable use of copper catalyst // ACS Nano. 2011. Vol. 5, № 12. C. 9927– 9933.
- 26 Wang Z.-J. et al. Direct Observation of Graphene Growth and Associated Copper Substrate Dynamics by in Situ Scanning Electron Microscopy // ACS Nano. 2015. Vol. 9, № 2. C. 1506–1519.
- 27 Technology K.V.V.-M.I. of et al. 3.032 Mechanical behavior of materials.
- 28 Zhang C. et al. Synthesis of large size uniform single-crystalline trilayer graphene on premelting copper // Carbon N. Y. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 122. C. 352–360.
- 29 Sutter P. Epitaxial graphene: How silicon leaves the scene // Nat. Mater. Nature Publishing Group, 2009. Vol. 8, № 3. C. 171–172.
- 30 Nair R.R. et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene // Science. 2008. Vol. 320, № 5881. C. 1308.

**Университеттің жүйе администраторы мен Академиялық мәселелер департаменті
директорының ұқсастық есебіне талдау хаттамасы**

Жүйе администраторы мен Академиялық мәселелер департаментінің директоры көрсетілген еңбекке қатысты дайындалған Плагияттың алдын алу және анықтау жүйесінің толық ұқсастық есебімен танысқанын мәлімдейді:

Автор: Бауыржанқызы Айзада

Тақырыбы: Химиялық булы фазалық тұндыру әдісімен графенді синтездеу

Жетекшісі: Ренат Бейсенов

1-ұқсастық коэффициенті (30): 6.3

2-ұқсастық коэффициенті (5): 0.4

Дәйексөз (35): 0.1

Әріптерді ауыстыру: 14

Аралықтар: 0

Шағын кеңістіктер: 0

Ақ белгілер: 0

Ұқсастық есебін талдай отырып, Жүйе администраторы мен Академиялық мәселелер департаментінің директоры келесі шешімдерді мәлімдейді :

☒ Ғылыми еңбекте табылған ұқсастықтар плагиат болып есептелмейді. Осыған байланысты жұмыс өз бетінше жазылған болып санала отырып, қорғауға жіберіледі.

☐ Осы жұмыстағы ұқсастықтар плагиат болып есептелмейді, бірақ олардың шамадан тыс көптігі еңбектің құндылығына және автордың ғылыми жұмысты өзі жазғанына қатысты күмән тудырады. Осыған байланысты ұқсастықтарды шектеу мақсатында жұмыс қайта өңдеуге жіберілсін.

☐ Еңбекте анықталған ұқсастықтар жосықсыз және плагиаттың белгілері болып саналады немесе мәтіндері қасақана бұрмаланып плагиат белгілері жасырылған. Осыған байланысты жұмыс қорғауға жіберілмейді.

Негіздеме:

Күні 03.06.2022

Кафедра меңгерушісі



Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университетінің
Ө.А. Байқоңыров атындағы тау-кен металлургия институтының және
Материалтану, нанотехнологиялар және инженерлік физика кафедрасының 4-
курс студенті Бауыржанқызы Айзада «Химиялық булы фазалық тұндыру
әдісімен графеннің синтезі» атты бітіру жұмысына

РЕЦЕНЗИЯ

Қазіргі уақытта графен материалы сұранысқа ие материалдардың бірі
болып табылады, себебі графеннің жоғары электр және жылуөткізгіштікке,
мөлдірлікке және механикалық беріктікке ие. Сондықтанда бұл тақырып қазіргі
таңдағы қызықты әрі өзекті болып саналады.

Бітіру жұмысында теориялық бөлімге көп мән берілген. Зерттеу
нәтижесінде химиялық булы фазалық тұндыру әдісі арқылы графенді синтездеу
ұсынылып отыр. Физика-химиялық зерттеулер бұл алынған үлгінің қажетті
барлық талаптарға сай екендігін, алдағы уақытта зерттеуді жалғастыруға
болатындығын көрсетіп отыр. Бітіру жұмысы 3 бөлімнен тұрады:

Бірінші бөлімде келесі мәселелер қарастырылған: графен және графенің
қасиеттері, колдану аймағы және графенді алу жолдары жөнінде әдіеби шолу
жасалынған.

2-ші бөлімде: құрылғының сипаттамасы мен жұмыс істеу принципі,
үлгілерді әзірлеу сипатталады және де студенттің тәжірибелік жұмысының әр
қадамы әр қадамы баяндалады.

Ал 3-ші бөлімде алынған үлгіні СЭМ бойынша графен қабаттарының
морфологиясын зерттеу. Сонымен қатар, алынған үлгіні Раман спектрімен және
рентгеноқұрылымдық талдау жасалынған. Зерттеудің нәтижесі ретінде СЭМ
және рентгеноқұрылымдық талдау, Раман спектроскопиясынан алынған
суреттері ұсынылып отыр.

Бауыржанқызы Айзаданың дипломдық жұмысы химиялық булы фазалық
тұндыру әдісі арқылы графенді синтездеуге арналған.

Жұмыста кейбір стилистикалық кателер кездеседі, бірақ орындалған
жұмысты барлық талаптарға сай толығымен білікті еңбек ретінде мақұлдауға
болады. Ал осы еңбектің авторы Бауыржанқызы Айзада өте жақсы 100% «А»
деген бағаға және техникалық физика мамандығы бойынша бакалавр дәрежесін
алуға лайықты деп ойлаймын.

Пікір беруші:

Өль-Фараби атындағы ҚазҰУ
Аға оқытушы, PhD

«02»

мамыр

2022 ж.



Кудайбергенов К.К.



5B072300-"Техникалық физика" мамандығы бойынша білім алушы Бауыржанқызы Айзаның "Химиялық булы фазалық тұндыру әдісімен графенді алу" атты дипломдық жұмысына.

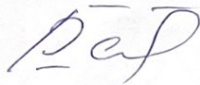
Пікір

Қазіргі уақытта графен материалы сұранысқа ие материалдардың бірі болып табылады, себеі графеннің жоғары электр және жылуөткізгіштікке, мөлдірлікке және механикалық беріктікке ие. Сондықтан, бұл тақырып қазіргі таңдағы қызықты әрі өзекті болып саналады.

Студент химиялық булы фазалық тұндыру әдісімен графенді алу үшін үлкен тәжірибелік жұмыс жүргізді. Жұмыста графенге жалпы сипаттама, қасиеттері және қолдану аймағы, зерттеудің мақсаты нақты анықталған, зерттеудің теориялық негіздері, алынған нәтижелерді талдау, қорытынды жазылған. Оң бағалауға лайық және автордың зерттеу мәдениетін куәландырады.

Жалпы жұмыс тақырыпты толық ашады. Мазмұны және практикалық жұмыс жоғары деңгейде орындалғанын және барлық талаптарға жауап беретін толық білікті жұмыс ретінде мақұлданғанын көрсетеді. Дипломдық жұмыстың авторы Бауыржанқызы Айзада "5B072300-Техникалық физика" мамандығы бойынша бакалавр дәрежесін алуға лайық деп ойлаймын.

Ғылыми жетекші



Бейсенов Р.Е.