

УДК 539.216; 620.3

**МАГНЕТРОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАФЕНА
И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК****Б.А. Байтимбетова¹, Б.М. Верменичев¹, З.А. Мансуров²**¹Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева, Алматы² Институт проблем горения, Алматы**Аннотация**

Впервые получены графеновые ленты методом реактивного магнетронного распыления в возгораемых парах ароматических углеводородов (нафталина) обладающих структурами бензольных колец в более естественном образовании графеновых структур. В статье приведена методика получения графена и исследования структурных особенностей методами спектроскопии комбинационного рассеяния света, рентгеноструктурного анализа и атомно-силовой микроскопии. Методом рамановской спектроскопии наблюдается пики графена с колебательной модой (2D-зона) при частоте ~ 2728 см⁻¹. Результаты исследований с помощью атомно-силовой микроскопии, подтверждают образование графена и углеродных нанотрубок. Приводятся результаты исследований полученных образцов по этой методике и их обсуждения.

Ключевые слова: графен, магнетрон, распыление, спектроскопия, углеродные нанотрубки

Введение

Графен обладает рядом интересных свойств позволяющих рассматривать его как потенциально перспективный материал для нанoeлектроники, оптоэлектроники и других применений [1-2].

Плазменные технологии играют огромную роль в деле создания необходимой для общества продукции. Освоение широкого спектра методов на основе этих нанотехнологий позволяет получить целую гамму наноструктур, начиная от тонких графитовых, сверхпроводящих и других пленок, кончая наноструктурами, нанотрубками, графенами, онионами, фуллеренами и т.д. Существенной составной частью плазменной нанотехнологии является магнетронная технология создания графитовых пленок, нанотрубок и других наноструктур на их основе [3].

В работе рассматривается новая методика получения графеновых структур, входящих в состав углеродных пленок, образующихся при простейшем, реактивном магнетронном распылении графита в атмосфере возгораемых паров ароматических углеводородов [4].

Методика эксперимента

В ряде известных традиционных методов получения тонкопленочных углеродных

структур магнетронным распылением, предусматривает напуск реактивного газа, например метана, через систему натекателя с газопроводом от баллона с газом в рабочую камеру вакуумной установки, где смешиваясь с базовым газом аргоном, создает благоприятную среду для синтеза углеродных пленочных структур.

При наличии ароматических углеводородов давление в камере составляло $5 \cdot 10^{-3}$ Торр, после напуска аргона давление в рабочей камере установили $6 \cdot 10^{-2}$ Торр, распыление материала производилось при токе 150 мА и напряжении 200-300 В рис.1.

В качестве подложек использовался стекло и нержавеющая сталь X18H10T. Подложки крепились на дюралевом столике, на расстоянии 3–5 см над мишенью. Напыление проводилось от 20 минут до 1 часа рис.1.

Преимуществом предлагаемого нового метода получения нанотрубок, нанонитей и графеновых структур является использование ароматических углеводородов, например нафталина, фенантрен и др. с близким родством структур к графену.

В этом способе используется способность ароматических углеводородов возгораться при комнатных температурах, пары которых служат в качестве реактивных газов при магнетронном распылении. Катодом служит графитовый диск, отделенный от водяной камеры охлаждения алюминиевой фольгой, для предотвращения просачивания охлаждающей воды через поры графитового катода.

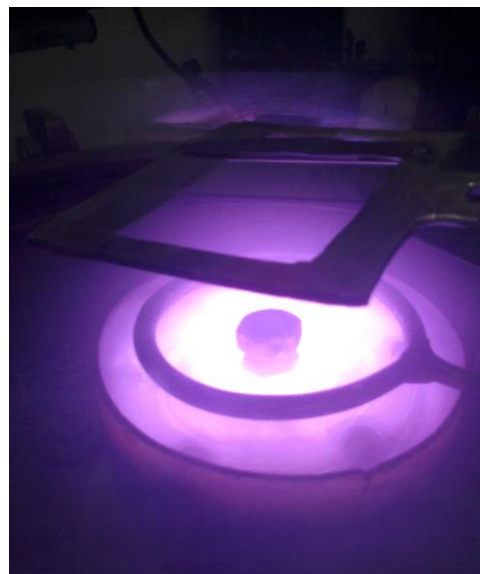


Рис. 1 – Рабочая камера модернизированного вакуумного универсального поста (ВУП-2) и магнетронный разряд в атмосфере ароматических углеводородов

Особенностью используемого способа получения графеновых структур, является то, что ароматический углеводород, например нафталин, размещается непосредственно внутри рабочей вакуумной камеры.

Нафталин это ароматическое соединение, с плоским углеродным скелетом в кото-

ром, все 10 атомов углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации с валентными углами 120° , сопряжение охватывает 2 цикла, число электронов, участвующих в сопряжении равно 10 ($4 \cdot 2 + 2 = 10\pi$ -электронов, сопряжено 5π -связей) рис.2.

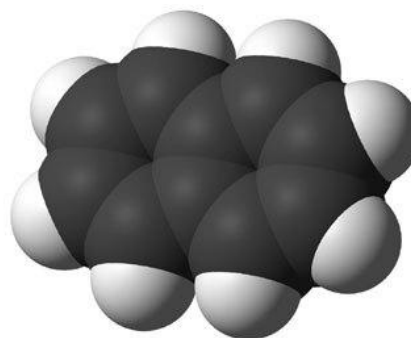
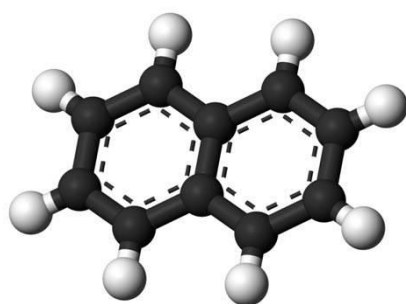


Рис. 2 – Структура и химическая формула ($C_{10}H_8$) нафталина

Молекулярная структура этого ароматического углеводорода состоит из бензольных колец окруженных атомами водорода, которые при реактивном магнетронном разряде освобождаются и уносятся системой вакуумной откачки, а остовы этих молекулярных структур аналогичны графеновым ячейкам. В зависимости от природы подложек на них при осаждении углерода формируются различные наноуглеродные структуры, такие как графеновые структуры и углеродные нанотрубки. Аналогов данному методу получения наноструктур-

ных углеродных материалов не обнаружено [4].

Результаты и обсуждение

Детально исследованы морфология и структурные свойства углеродных пленок, включая графеновые структуры методами рентгеноструктурной, рамановской спектроскопии и атомно-силовой микроскопии.

Фазовый состав образцов исследовался с помощью рентгеновского дифрактометра X'Pert MPD PRO (PANalytical) с использовани-

ем излучения Cu-K альфа. Полученные спектры идентифицировались с использованием рентгеновской базы данных JCPDS. Микроскопические исследования выполнены на сканирующем атомно-силовом микроскопе (ACM) MT-MDT Integra Prima. Рамановские спектры измерялись с помощью MT-MDT Integra Spectra при комнатной температуре. Спектры возбуждались полупроводниковым лазером ($\lambda=473$ нм).

Рентгенограммы образцов были получены на рентгеновском дифрактометре X'Pert MPD PRO (PANalytical) с использованием излучения Cu-K альфа и на дифрактометре ДРОН-ЗМ с использованием медного излучения в цифровом виде. При проведении фазового анализа использовалась программа PCPDFWIN с базой дифрактометрических данных PDF-2.

Как известно, изучение свойств и структур углеродных наноматериалов является актуальной и в то же время сложной задачей физики конденсированного состояния. Одним из информативных методов исследования кристаллических объектов, включая наноструктурированные материалы, является рентгеновский фазоструктурный анализ [5].

Кроме того, для исследования структурных неоднородностей нанометрового масштаба в пленочных системах широко используется метод рентгенофазового анализа. Интерпретация результатов, полученных этими методами, дает возможность оценить средний размер кристаллитов, а также судить об их форме по размерам.

Методом рентгеноструктурного анализа исследованы кристаллическая структура и фазовый состав углеродных пленок, полученных методом магнетронного реактивного распыления графита в возгоняемых парах ароматических углеводородов на подложках стекло и нержавеющей стали. Дифракционные данные (углы (2θ), соответствующие рентгеновским линиям, интенсивности (I) линий, полуширины рентгеновского пика на высоте - FWHM (ϵ), рентгенометрические картотеки ASTM (American society for testing and materials), межплоскостные расстояния (d), соответствующие рентгеновской линии углеродных пленок на подложках из стекла, нержавеющей стали X18H10T и чистой подложки без пленки из нержавеющей стали X18H10T приведены в таблице 1.

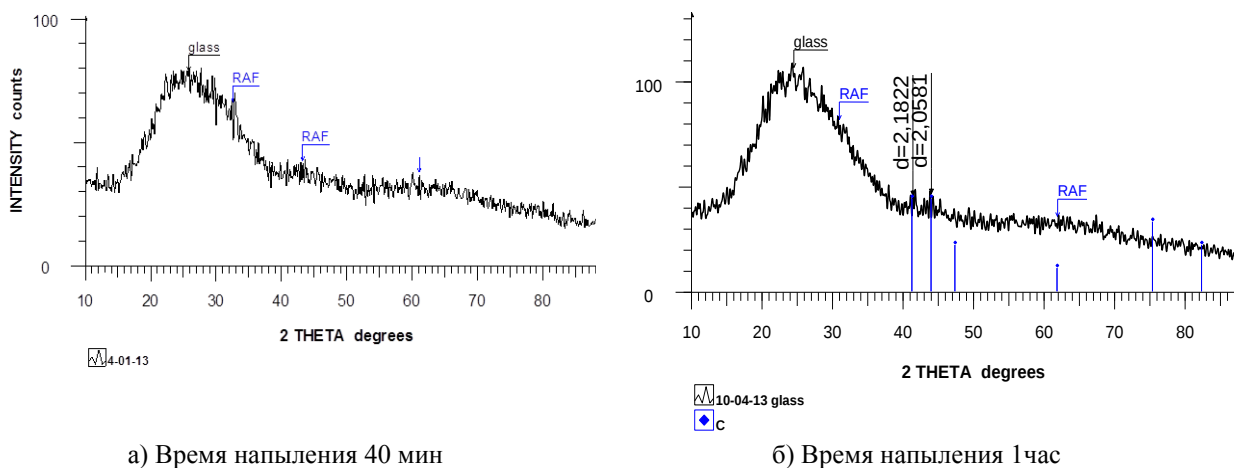


Рис. 3 – Общий вид рентгенограммы углеродных пленок на подложке стекло

На рентгенограмме от углеродной пленки на подложке из стекла наблюдается дифракционные линии соответствующие рентгеноаморфной фазе (рис.3 а,б). Одно из них с максимумом в области $2\theta=25^\circ$ относится к подложке рентгеноаморфному стеклу.

Большое по величине гало, принадлежащее стеклу, получено из-за очень тонкого слоя осажденной рентгеноаморфной фазы. Два других с максимумами в области углов $2\theta=43^\circ$

и $2\theta=63^\circ$ относятся к рентгеноаморфной фазе, которая присутствует в образце в значительном количестве. При другом условии (время напыления) эксперимента на подложке стекло наблюдаются две дифракционные линии очень слабой интенсивности с межплоскостными расстояниями ($d=2,1822\text{\AA}$ и $d=2,0581\text{\AA}$), которые можно отнести к углероду гексагональной сингонии рис. 3б.

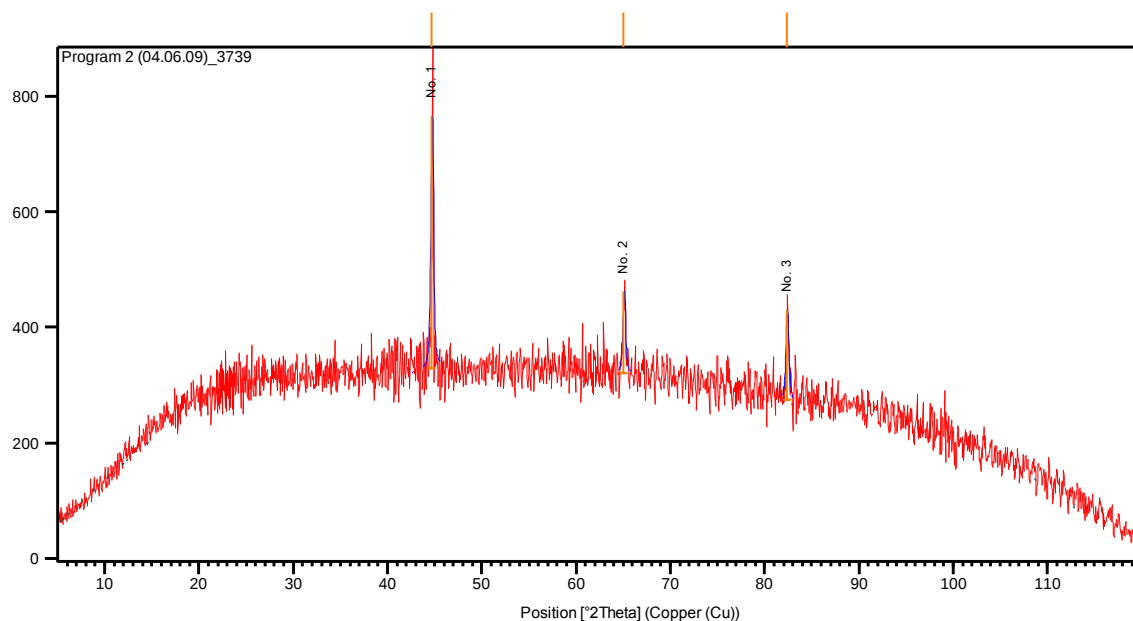


Рис. 4 – Общий вид рентгенограммы чистой подложки без пленки из нержавеющей стали X18N10T. Синяя линия по методу Брэгга-Брентано. Красная линия по методу скользящих рентгеновских лучей

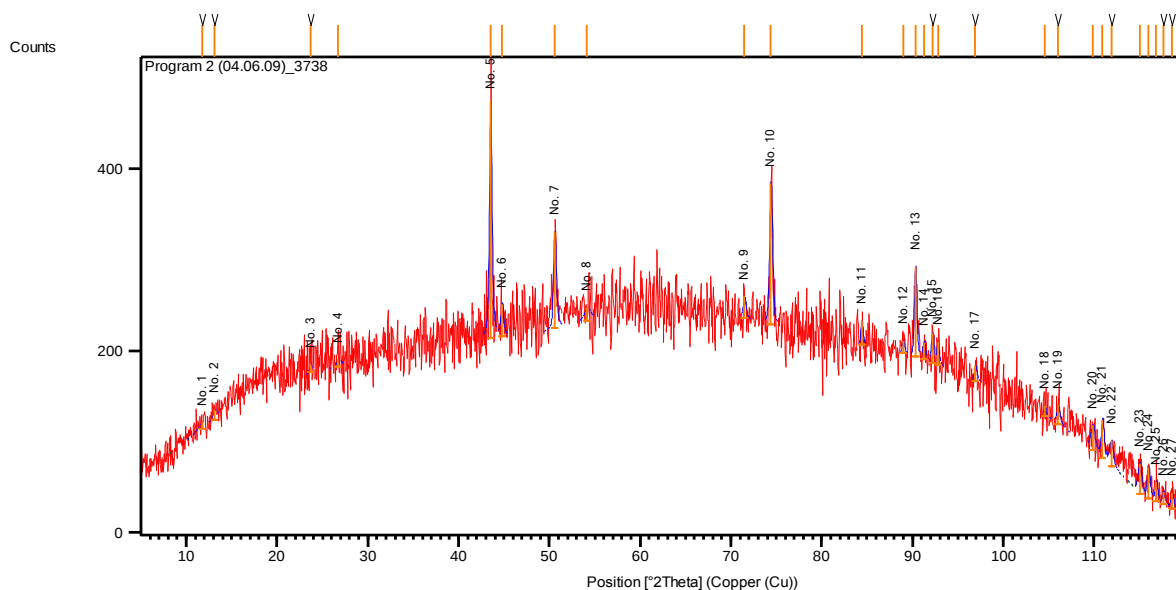


Рис. 5 – Общий вид рентгенограммы углеродных пленок на подложке из нержавеющей стали X18N10T. Синяя линия по методу Брэгга-Брентано. Красная линия по методу скользящих рентгеновских лучей

На подложке из нержавеющей стали наблюдаются три дифракционных максимума соответствующие структуре железа (рис.4 и таблица 1), а на рисунке 4 приведена рентгенограмма углеродных пленок на подложке из нержавеющей стали X18N10T. На рентгенограмме отмечено появление пиков связанных со структурой осажденной углеродной пленки в виде соединений с железом (Fe_5C_2). Углерод покрывают поверхность всего образца. Этот

факт свидетельствует о содержании углеродных образований в углеродной пленке на подложке нержавеющей стали.

Эффективной методикой определения наличия графеновых структур является спектроскопия комбинационного рассеяния света. Известно, что по форме и интенсивности пиков однозначно определяется количество слоев в образце.

Таблица 1 – Рентгенометрические данные исследуемых образцов

№	Объект исследований	Угол 2 θ , град.	Межплоскостное расстояние d, Å	Интенсивность I, %	Ширина на полувысоте ϵ , 2 θ	Индексы Миллера	Предполагаемые фазы	Рентгенометрическая картотека ASTM
1	Стекло (а)	25	Аморфное стекло					
2		43	Аморфная фаза					
3		63						
1	Стекло (б)	41,340	2,1822	45,8	-	1 0 0	C	19-268
2		43,960	2,0581	46,8	-	0 0 2	C	19-268
1	Нержавеющая сталь X18H10T	44,694	2,02593	100	0,36	1 1 0	Fe	
2		65,065	1,43237	32,42	0,36	2 0 0	Fe	01-071-4410
3		82,368	1,16981	35,59	0,36	2 1 1	Fe	01-071-4410
1	Углеродная пленка из нержавеющей стали X18H10T	43,502	2,07865	100	0,36	0 2 1 1 0 1	Fe ₅ C ₂ C	01-089-6158, 01-075-2078
2		44,761	2,02305	13,48	0,36	1 0 1 5 1 0	C Fe ₅ C ₂	01-089-6158, 01-089-8487
3						1 0 2	C Fe ₅ C ₂	01-089-6158, 01-089-8487
4		50,588	1,80285	40,64	0,36			
4		74,385	1,27428	59,56	0,36	-4 2 3	Fe ₅ C ₂	01-089-6158
5		110,93	0,93506	16,39	0,36	2 0 5	C	01-075-2078

В таблице 2 приведены параметры КРС спектров полученных образцов графена методом магнетронного реактивного распыления графита в атмосфере ароматических углеводородов. На рисунке 6-7 показан спектр КРС на нержавеющей стали. Были сняты также КРС спектры углеродной пленки, полученных на подложках из стекла и алюминия [7-8].

Анализ рамановских спектров углеродных пленок показывает, что образование количества графеновых структур существен-

ным образом зависит от природы подложки. На стекле и алюминии спектры имеют слабую интенсивность, а на нержавеющей стали интенсивность спектра имеет значительно большую величину. Это связано с тем, что в составе нержавеющей стали имеется железо, которое играют роль катализатора образования графеновых структур. Отсутствие катализатора на подложках стекла, и алюминия обуславливает спектр графена слабой интенсивности.

Таблица 2 – Параметры рамановских спектров углеродных пленок, полученных в магнетронном разряде с нафталином

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

Для детального изучения морфологии поверхности применялся метод сканирующей зондовой атомно-силовой микроскопии (АСМ).

В данной части работы получены изображения поверхности стекла и нержавеющей стали модифицированного тонким слоем углерода.

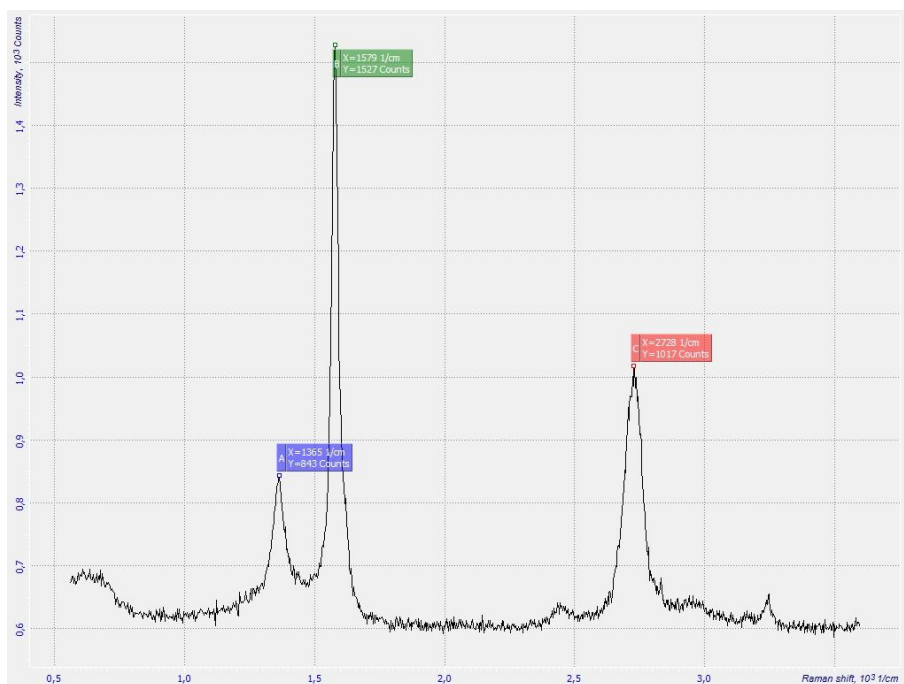


Рис. 6 – Спектр КРС углеродной пленки на подложке нержавеющей стали

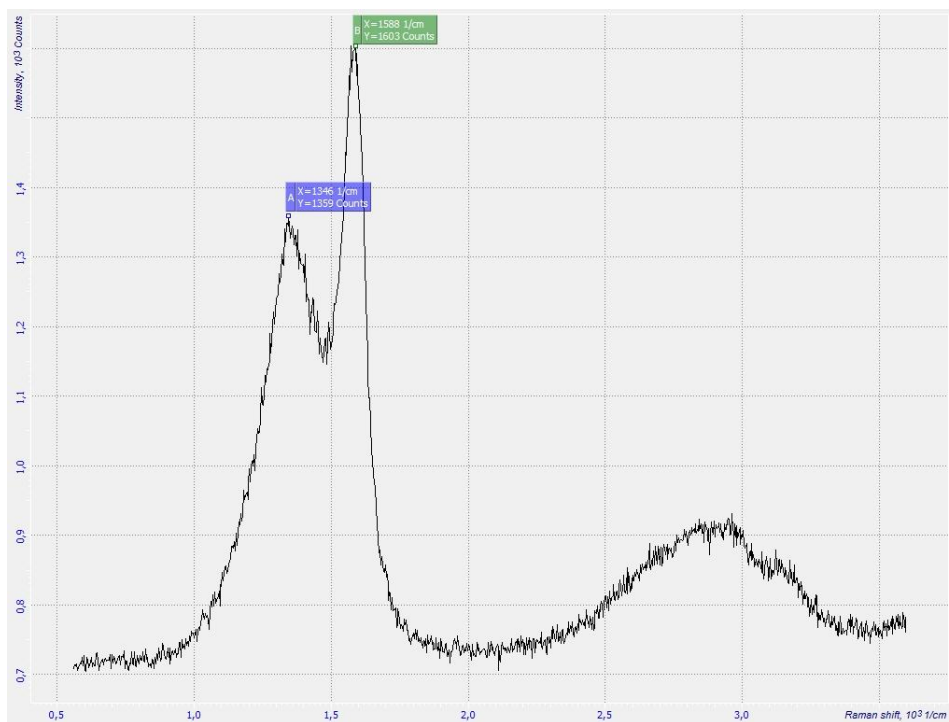
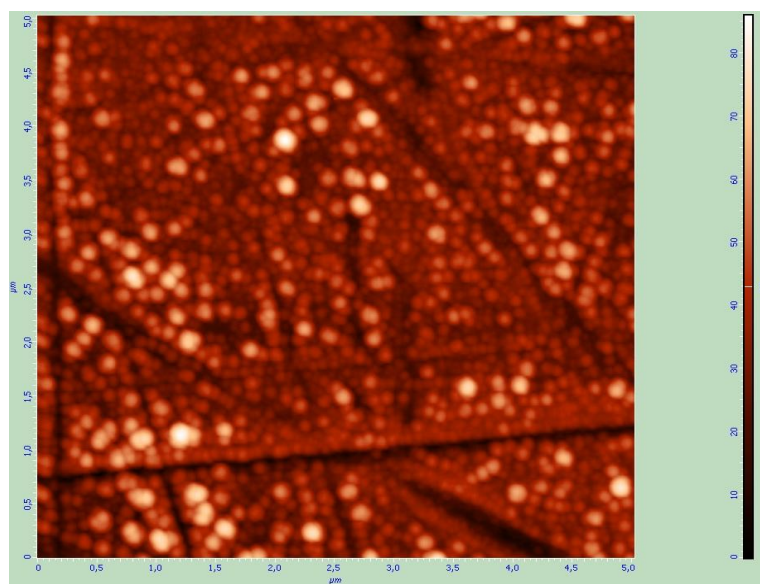


Рис. 7 – Спектр КРС углеродной пленки на подложке алюминий

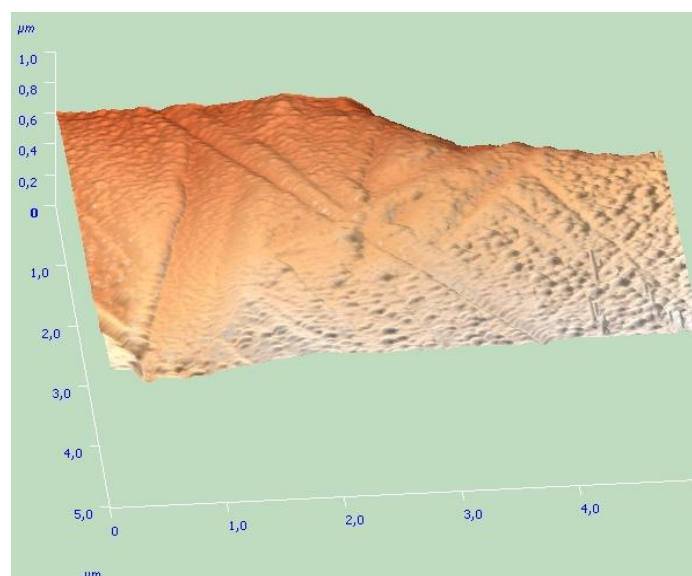
При указанных значениях толщины слой углерода не сплошной, а состоит из кластеров графеновые структуры и нанотрубки с размерами порядка сотен нанометров рисунок 8.

Из рисунков видно, модифицированные поверхности на стеклянной подложке (рису-

нок 9) и нержавеющей стали (рисунок 10). Отчетливо видны углеродные трубки длиной около 100 нм, диаметром от 80 нм и выше. Плотность упаковки нанотрубок на поверхности образца составляет около 5-6 нанотрубок на 1 мк.



а)



б) - снятие под разными углами

Рис. 8 – Изображения графеновых лент с помощью атомно-силовой микроскопии

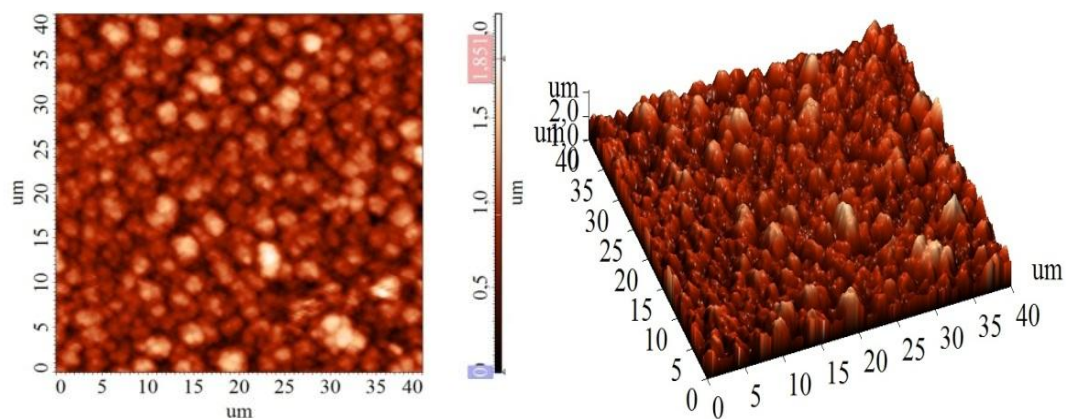


Рис. 9 - АСМ изображения поверхности углеродных пленок на подложке из стекла

На стеклянной подложке плотность упаковки трубок меньше в сравнении со нержавеющей сталью.

Микрографические изображения поверхности углеродных пленок показали, что их структура представляет собой нанотрубки строго ориентированные вертикально к поверхности подложки.

Более благоприятные условия для образования графена и нанотрубок происходит на подложке из нержавеющей стали в связи с на-

личием железа. Железо в данном случае является катализатором для формирования углеродных наноструктур, в том числе графеновых лент.

Профиль поверхности пластинки углеродной пленки представляет собой лес нанотрубок перпендикулярным к поверхности подложки. По профилю сечения видно, что число нанотрубок в интервалах от 0 до 5 мкм составляет 18-20 и т.д. рисунок 11.

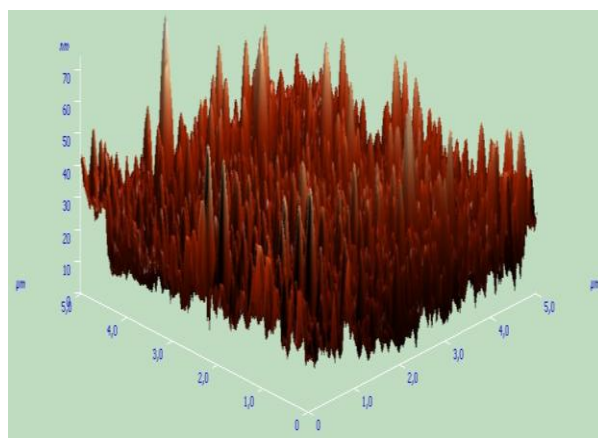
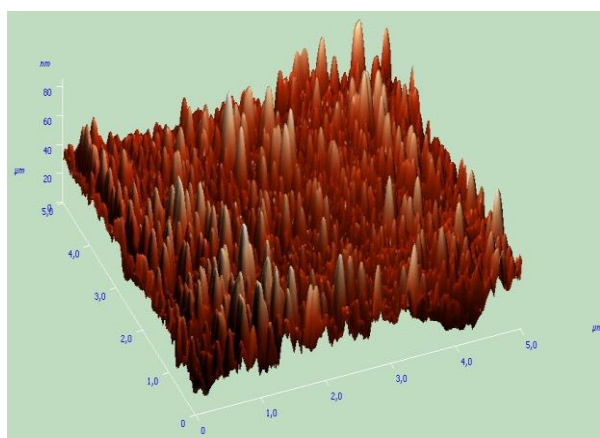


Рис. 10 - Изображения углеродных нанотрубок, снятых с помощью атомно-силовой микроскопии



Рис. 11 – Профиль поверхности углеродной пленки на подложке нержавеющей стали, полученный с помощью атомно-силовой микроскопии

Таким образом, в напыленных углеродных пленках, полученных методом реактивного магнетронного распыления графита в атмосфере ароматических углеводородов обнаружены ленты графена и углеродные нанотрубки.

Литература

1. Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene //Nature Materials. 2007. -V6 (3). - P.183–191.

2. Сорокин П.Б., Чернозатонский Л.А. Полупроводниковые наноструктуры на основе графена //УФН, 2013.-№2.

3. Каштанов П.В., Смирнов Б.М., Хипплер Р. Магнетронная плазма и нанотехнология //Успехи физических наук. -2007, -Т.177,- №5. -С.473-510.

4. Байтимбетова Б.А., Верменичев Б.М. Способ получения углеродных наноструктур путем магнетронного реактивного распыления графита в возгоняемых парах ароматических углеводородов //Патент 2013/0803.1

5. Шабанова И.Н., Кодолов В.И., Теребова Н.С., Тринеева В.В. Рентгеноэлектронная спектроскопия в исследовании ме-

талл/углеродных наносистем и наноструктурированных материалов. Учебное пособие. Ижевск, -2012. –с.280.

6. Liu Yu., Pan C., Wang J. Raman spectra of carbon nanotubes and nanofibers prepared by ethanol flames //J. of Materials Science. -2004. - №39. –P.1091-1094.

7. Eklud P.C., Holden J.M., Jishi R.A. Vibrational modes of carbon nanotubes; spectroscopy and theory // Carbon. -1995. №33. –P.959-972.

8. Nemanich R.J., Solin S.A. First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite // Phys. Rev. -1979. -B20. V2. -P. 392-401.

THE MAGNETRON OF TECHNOLOGY RECEIVING GRAPHENE AND RESEARCH OF ITS STRUCTURAL CHARACTERISTICS

B.A. Baitimbetova¹, B.M. Vermenichev¹, Z.A. Manzurov³

¹ Kazakh national technical university after K.I.Satpayev, Almaty

³ Institute of Combustion Problems, Almaty

Abstract

First obtained the graphene sheets by reactive magnetron sputtering in a sublime vapor of aromatic hydrocarbons (naphthalene) have the structure of the benzene rings in a more natural formation of graphene structures. The article describes a method of obtaining graphene and investigate the structural features of the methods of Raman spectroscopy , X-ray diffraction and atomic force microscopy. Raman spectroscopy of graphene peaks observed with the vibrational mode (2D- zone) at a frequency of $\sim 2728 \text{ cm}^{-1}$. Results from studies using atomic force microscopy confirm the formation of graphene sheets and carbon nanotubes . The results of analyzes of these samples using this technique and discuss them.

ГРАФЕНДІ МАГНЕТРОНДЫ ТЕХНОЛОГИЯМЕН АЛУ ЖӘНЕ ОНЫҢ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ СИПАТТАМАЛАРЫН ЗЕРТТЕУ

¹Б.А. Байтимбетова, ¹Б.М. Верменичев, ²З.А. Мансуров

¹ Қ.И. Сәтпаев атындағы Қазақ Ұлттық техникалық университеті, Алматы

²Жану мәселелері институты, Алматы

Аннотация

Құрамында бензол сақинасы бар ароматты көмірсутектерді (нафталин) булы ортада айдау арқылы реактивті магнетронды бүрку әдісімен алғаш рет графенді таспалар алынды. Мақалада графеннің алыну әдісі және атомдық – күш микроскопиясы, рентген құрылымдық талдау мен жарықтың комбинациялық шашырау спектроскопиясы әдістерінің құрылымдық ерекшеліктерін зерттеу көрсетілген. Раман спектроскопия әдісі арқылы жиілігі 2728 см^{-1} болатын тербелмелі режимде (2D - аймақ) графеннің шындары бақыланды. Графеннің және көміртекті нанотүтікшенің түзілуін атомдық-күш микроскопымен зерттелген нәтижелер растайды. Алынған үлгілерге осы әдістер мен талқылаулардың зерттеу нәтижелері жүргізілді.