

УДК 539.216; 539.2; 538.91-405

ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАФЕНА, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ В АТМОСФЕРЕ ПАРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ, МЕТОДОМ ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ**Ю.А. Рябкин¹, Б.А. Байгимбетова², Б.М. Верменичев²**¹Физико-технический институт, г. Алматы,²Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева, Алматы**Аннотация**

В статье приведена методика получения графена и углеродных нанотрубок входящих в состав углеродных пленок, образующихся при простейшем, экологическим чистом, реактивном магнетронном распылении графита в атмосфере возгоняемых паров ароматических углеводородов, включая нафталин. Углеродная сетка молекулярной структуры ароматических углеводородов совпадает с графеновой углеродной сеткой. Полученные пленочные структуры исследовались методом атомно-силовой микроскопии и обнаружены ленты графена и углеродные нанотрубки. При изучении спектра ЭПР углеродной пленки на подложке из стекла было установлено, что пленка состоит из одной довольно интенсивной линии, характерным для графена. Кроме того имеется вклад ЭПР линии от нанотрубок. Приводятся результаты исследований полученных образцов по этой методике и их обсуждения.

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

Введение

Графен обладает рядом интересных свойств позволяющих рассматривать его как потенциально перспективный материал для наноэлектроники, оптоэлектроники, водородной энергетики и других применений [1-3].

Уже предложено достаточное количество разнообразных методик получения графенов. Но заслуживающих внимание имеется несколько методов получения графенов. Так, химики из университета Уоллонгонга (University of Wollongong) осуществили довольно простой способ получения углеродных листов в один атом. При этом они использовали дистиллированную воду с добавкой раствора аммиака. Повышенная рН раствора привела к увеличению электростатического заряда на поверхности углеродных «чешуек» и последующему их отталиванию. Ученые из США и Южной Кореи предложили дешевый способ получения графена из сухого льда. Графит и сухой лед перетирают между шарами из нержавеющей стали в течение двух дней, после чего графит перемалывается и после растворения в полярных растворителях – воде, метаноле и диметилфокси-

де «хлопья» распадаются в плоские конгломераты толщиной не более 5 монослоев. Для получения графеновых пленок большей площади, полученные растворы осаждали на силиконовых платах и нагревали до 900⁰С. При нагревании края нанослоев теряли карбоксильные группы и плотно сшивались с соседними хлопьями. Намечаются общие подходы в методах получения нанотрубок и графенов и различаются они соответствующим подбором материала подложек и некоторыми отличиями в условиях осаждения пленок.

Один из методов получения наноуглеродных структур в виде углеродных нанотрубок магнетронным распылением на наш взгляд представляет интерес. Этот метод изложен в патенте Московского инженерно-физического института [4]. Он открывает возможность получения тонких пленок методом магнетронного распыления графитовой мишени с пластинами катализатора из иттрия, никеля, кобальта и железа. В результате получают до 40% по массе углеродные, многослойные нанотрубки. В качестве подложек использованы сапфир, никель, фианит, фторопласт, стекло и др.

Нами эта методика была выбрана за основу с дальнейшей трансформацией на получение графеновых структур, путем подбора не только подложек, но и соответствующими условиями проведения магнетронного разряда с

помощью ароматических углеводородов.

Плазменные технологии играют огромную роль в деле получения необходимой продукции для использования в науке и технике. Существенной составной частью плазменной нанотехнологии является магнетронная технология создания углеродных пленок [5-6].

В работе рассматривается новая методика получения графеновых структур, входящих в состав углеродных пленок, образующихся при магнетронном распылении воздействию на возгоняемые пары ароматических углеводородов [7] и исследование его парамагнитных свойств.

Методика эксперимента

При наличии на дне камеры нескольких граммов нафталина давление в камере составляло $5 \cdot 10^{-3}$ Торр, после напуска аргона давление уменьшалось до $6 \cdot 10^{-2}$ Торр. При этих условиях возбуждался магнетронный разряд при напряжении 200-300В и токе 150мА. В качестве подложек использовались стекло, кварц, никель и нержавеющая сталь Х18Н10Т и др. Напыление проводилось от 30 минут до трех часов. В результате формировались углеродные пленки, содержащие графеновые структуры, нанотрубки и др.



Рис. 1 – Общий вид модернизированной установки ВУП-2

Измерения проводились при комнатной температуре в атмосфере воздуха на спектрометре ЭПР, работающем в 3-х см. диапазоне длин волн. Максимальная чувствительность спектрометра составляла $5 \cdot 10^9$ спин/образец при 100 кГц модуляции магнитного поля.

В качестве реперного образца использовались ионы Mn^{2+} в MgO . Сигнал от образца записывался между 3-й и 4-й компонентой шестили-

нейчатого спектра от Mn^{2+} . Образец размером 3x5 мм помещался в ампулу из специального стекла, не дающего сигнала ЭПР. При выполнении резонансных условий путем изменения магнитного поля в определенных пределах появлялся сигнал ЭПР, который детектировался и подавался для распечатки спектра ЭПР на принтер.

Для детального изучения морфологии поверхности применялся метод сканирующей

зондовой атомно-силовой микроскопии (АСМ). В данной части работы получены изображения поверхности нержавеющей стали и тонких слоев углерода на ней.

Более благоприятные условия для образования графена и нанотрубок имеются на подложке из нержавеющей стали в связи с наличием в ней железа. Железо в данном случае явля-

ется катализатором для формирования графеновых лент и углеродных нанотрубок (рис. 2б).

Как следует из рисунка 2б, длина графеновых лент больше 5 мкм. Можно ожидать, что такие длинные ленты найдут широкое применение в нанoeлектронике.

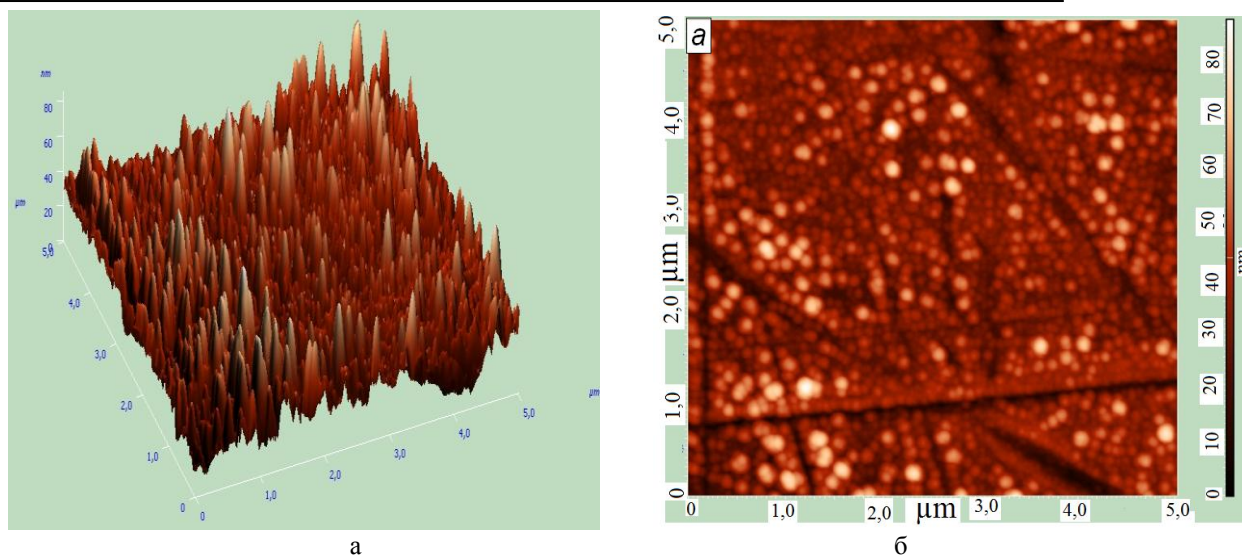


Рис. 2 – Изображения углеродных нанотрубок (а) и графеновых лент (б) с помощью атомно-силовой микроскопии

Ранее было показано [8-10], что в случае многостенных нанотрубок (MWNT) эффективным методом контроля содержания нанотрубок в образце является ЭПР-спектроскопия.

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

Изучение спектра ЭПР образца, проводилось в зависимости от угла между плоскостью подложки относительно направления магнитного поля путем вращения образца. Спектры последовательно снимались при фиксированных углах вращения: 0° , 30° , 60° и 90° . Было установлено, что ширина линии, амплитуда сигнала ЭПР и g-фактор линии меняется при этом незна-

чительно. Это свидетельствует о том, что полученная углеродная пленка в основном имеет аморфную природу.

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

При изучении спектра ЭПР образца было установлено, что он (рисунок 3,4) в основном состоит из одной довольно интенсивной линии с g-фактором равным $g=2,00414 \div 2,00416$. Такое значение g-фактора спектра ЭПР характерно для графена.

При анализе линии ЭПР было установлено, что на прямой, соединяющей экстремумы спектра имеется небольшой изгиб, обусловленный вкладом в суммарную линию линии с дру-

гим g-фактором. В зависимости от угла вращения g-фактор этой линии изменяется от 2,00214 до 2,00244. Такие величины g-фактора характерны для некоторых форм графита, а их зависимость от угла вращения свидетельствует о неко-

торой степени кристалличности графита, входящего в состав углеродной пленки. Количество графита в пленке не велико и составляет 7-10% от количества графена.

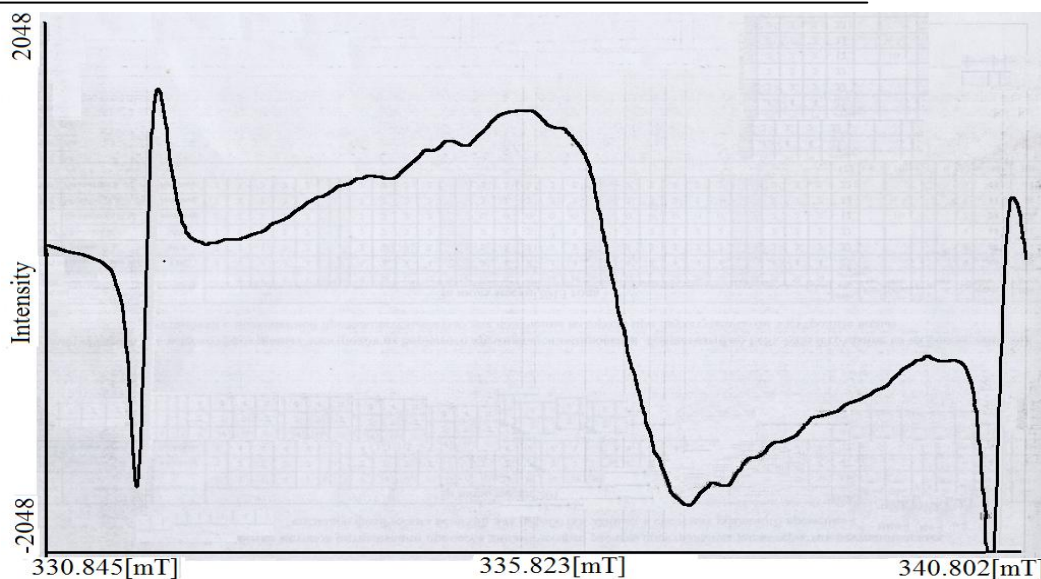


Рис. 3 – Спектр ЭПР углеродных пленок, полученных в магнетронном разряде с нафталином на подложке из стекла. Время напыления 2 часа 40 минут

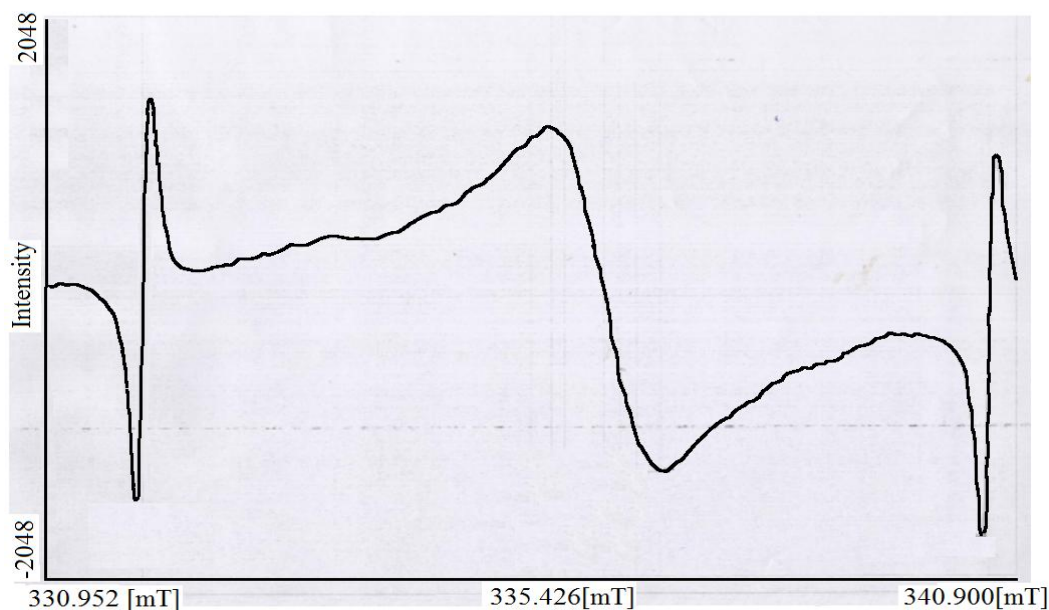


Рис. 4 – Спектр ЭПР углеродных пленок, полученных в магнетронном разряде с нафталином на подложке из стекла. Время напыления 2 часа

В углеродной пленке при небольшом времени напыления из анализа ЭПР спектра установлено, что помимо графена образуются еще углеродные нанотрубки ($g = 2,0037$).

Причем они образуются примерно в равных количествах графеном. Графитовые состояния при этом составляют порядка 10% от их общего количества.

Ширина линии ЭПР углеродной пленки на стекле в этом случае получается больше ($\Delta H = 16,4$ э), чем в первом случае приготовления углеродной пленки.

Возможно, это уширение объясняется диполь-дипольным взаимодействием между графенами и нанотрубками. Амплитуда сигнала от углеродной пленки, нанесенной на алюминий, в 3 раза меньше чем на стекле, а ширина линии составляет 8 и 3э.

На спектре наблюдаются изгибы, позволяющие выделить вклады в суммарную линию от графенов, нанотрубок и графитов в соотношении 2:3:1,4.

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

Заключение

Впервые получены графеновые структуры методом реактивного магнетронного распыления в парах ароматического твердого углеводорода нафталина на различных подложках.

При изучении спектра ЭПР углеродной пленки на подложке из стекла было установлено, что пленка состоит из одной довольно интенсивной линии с g -фактором равным $g = 2,00414 \div 2,00416$, характерным для графена. Кроме того имеется вклад ЭПР линии от нанотрубок.

В углеродной пленке при небольшом времени напыления из анализа ЭПР спектра установлена, что помимо графена образуются еще углеродные нанотрубки ($g=2,0037$). Причем они образуются примерно в равных количествах графеном.

Графитовые состояния при этом составляют порядка 10% от их общего количества.

Литература

1. Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene //Nature Materials. 2007. -V6 (3). -P.183–191.
2. Ткачев С.В., Буслаева Е.Ю., Губин С.П. Графен – новый углеродный наноматериал //Неорганические материалы, 2011, том 47, № 1, с. 5–14
3. Елецкий А.В., Искандирова И.М., Книжник А.А. Графен:методы получения и теплофизические свойства // УФН, -2011, -№3, Т.181, - С.233-268
4. Пат.2355625 Российская Федерация, МПК⁵¹ В8 2В 3/00, С23С. Получение углеродных нанотрубок методом магнетронного распыления на постоянном токе / Антоненко С.В. и Мальцев С.Н.;- №2007127228/02; опублик. 16.07.2007. 5
5. Каштанов П.В., Смирнов Б.М., Хипплер Р. Магнетронная плазма и нанотехнология //Успехи физических наук. -2007, -Т.177,-№5. - С.473-510. №2.
6. Сорокин П.Б., Чернозатонский Л.А. Полупроводниковые наноструктуры на основе графена //УФН, -2013.-
7. Байтимбетова Б.А., Верменичев Б.М. Способ получения углеродных наноструктур путем магнетронного реактивного распыления графита в возгоняемых парах ароматических углеводородов //Патент 2013/0803.1
8. Котосонов А.С., Шило Д.В., Моравский А.П. Магнитные свойства углеродных нанотрубок, полученных методом дугового разряда при различных условиях // Физика твердого тела. – 2002 .-Том 44, №4 -С. 641-642.
9. Рябикин Ю.А., Байтимбетова Б.А., Зашквара О.В., Мансуров З.А. Обнаружение углеродных наноструктур в науглероженной железохромовой шпинели. // Известия высших учебных заведений «Физика». -2007, №1. –С. 87-92.
10. Овчинников А.А., Атражев В.В. Магнитная восприимчивость многослойных углеродных нанотрубок // ФТТ. –1998. –Том 40, №10. –С. 1950-1954.

**RESEARCH ON GRAPHENE, FORMED IN THE VAPOR ATMOSPHERE
AROMATIC HYDROCARBONS, METHOD EPR SPECTRUM****Yu.A. Ryabikin¹, B.A. Baitimbetova², V.M. Vermenichev²**¹Institute of physics and technology, Almaty² K.I.Satpayev Kazakh national technical university, Almaty**Abstract**

The article shows the procedure for the preparation of graphene and carbon nanotubes included in the carbon films formed in simple, organic, reactive magnetron sputtering of graphite in an atmosphere of sublime vapor aromatic hydrocarbons including naphthalene. Net carbon molecular structure of aromatic hydrocarbons coincides with the graphene carbon grid. The resulting film structures were investigated by atomic force microscopy and found a tape of graphene and carbon nanotubes. This investigation has shown that when studying the EPR spectrum of the carbon film on the glass substrate, it was found that the film consists of a fairly intense line characteristic graphene. The evidence from this study suggests that there is a contribution of the EPR line of nanotubes. This paper gives that the results of investigation obtained samples by this technique and discuss them.

**ЭПР СПЕКТРОСКОПИЯ КӨМЕГІМЕН АРОМАТ КӨМІРСУТЕКТЕРДЕН
АТМОСФЕРАЛЫҚ БУДА ГРАФЕНДІ АЛУДЫ ЗЕРТТЕУ****²Б.А.Байтимбетова, Б.М.Верменичев¹, Ю.А.Рябикин¹**²Қ.И. Сатбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық университеті, Алматы,¹аль-Фараби атындағы ҚазҰУ, Алматы,**Аннотация**

Мақалада нафталин, соның ішінде ароматты көмірсутектерді қыратының буларының атмосферада қарапайым, органикалық, реактивті магний тақтың қалыптасуындағы көміртек қаптамасында енгізілген графит және көміртекті нанотүтікшелердің дайындау тәртібін сипаттайды. Хош иісті көмірсутектер молекулалық құрылымы графит көміртегі торымен сәйкес келеді. Бұл қаптама құрылымдар атом күш микроскопия көмегімен графит және көміртегі нанотүтікшелердің құрылымын тапты. Шыныдан жасалған ұлтанды көміртегі қаптама ЭПР спектрін зерттеу кезінде, ол қаптама баған өте қарқынды желісі тән тұрады деп табылды. Сонымен қатар нанотүтікшелердің ЭПР желісінің үлес бар. Бұл әдістер және оларды талқылауға алынған зерттеу үлгілерін нәтижелері.