

Асубаева М.А., Билбаев И.М.,  
Немкаева Р.Р., Гусейнов Н.Р.,  
Кудряшов В.В.

**Исследование оптических и  
структурных характеристик  
ГПМ выращенных CVD  
методом**

В настоящее время получение крупных по площади образцов графена представляет собой важную задачу в связи с широкими потенциальными применениями данного материала, обладающего исключительно высокими физическими показателями. Поскольку микромеханическое отщепление является лабораторным методом получения графена для исследований, предлагаются различные методики контролируемого получения данного материала больших размеров. Одним из таких методов являются метод химического парофазного осаждения (CVD). В данной работе представлены результаты получения графена методом CVD, а также исследования его образцов с помощью оптической микроскопии и рамановской спектроскопии, оптической спектрофотометрии. Кроме того большой интерес вызывают соединения графена с водородом, так называемые графаноподобные материалы. Благодаря возможности контроля запрещенной зоны графаноподобных структур появляется перспектива их использования в электронных приборах. Кроме того, имеется возможность их использования в качестве твердых носителей водорода в водородной энергетике.

**Ключевые слова:** графен, графан, графаноподобные материалы, CVD, оптическая микроскопия, рамановская спектроскопия, оптическая спектрофотометрия

Assubayeva M.A., Bilbayev I.M.,  
Nemkayeva R.R., Guseinov N.R.,  
Kudryashov V.V.

**Optical and structural study of  
graphane-like materials obtained  
by CVD method**

At the moment obtaining of large area graphene samples is an important issue great need due to the wide potential applications of this material with with exceptionally high physical performance. Whereas micromechanical cleavage is a laboratory method for graphene studying, different methods are being offered for controlled obtaining of big sized structures. One of this methods is chemical vapour deposition (CVD). In this paper results of graphene samples production by CVD method, as well as studies of its samples using optical microscopy, Raman spectroscopy, optical spectrophotometry are performed. Furthermore, connection of graphene with hydrogen, named as graphane attracts the great interest. Owing to the ability to control band gap of graphane-like structures there is the perspective of their use in electronic devices. Furthermore, there is the possibility of their use as solid carriers of hydrogen in hydrogen energy.

**Key words:** graphene, grafan, graphane-like materials, CVD, optical microscopy, Raman spectroscopy, optical spectrophotometry

Асубаева М.А., Билбаев И.М.,  
Немкаева Р.Р., Гусейнов Н.Р.,  
Кудряшов В.В.

**CVD әдісімен алынған  
ГПМ-нің оптикалық және  
структуралық сипаттаманың  
зерттеуі**

Қазіргі кезде ауданы үлкен графен үлгілерін алу ерекше физикалық көрсеткіштерге ие болатын материалдарды потенциалды түрде кеңінен қолданылуына байланысты үлкен қажеттілікке ие. Механикалық ажырату графенді алудың зертханалық әдісі болып табылғандықтан зерттеулер үшін берілген үлгіні үлкен өлшемдерде алуды қадағалайтын бірнеше әдістері ұсынылады. Берілген әдістердің бірі ретінде химиялық буфазалық тозаңдандыру (CVD) әдісі болып табылады. Берілген жұмыста графенді CVD әдісімен алу, сонымен қатар, оптикалық микроскопия және Раман спектроскопия, оптикалық спектрофотометрия арқылы зерттелінген графеннің ерекшеліктерінің нәтижелері келтірілген болатын. Сонымен қатар, үлкен қызығушылыққа графеннің сутекпен қосылысы ие, өз кезегінде бұндай материалдар графан тектес материалдар деп аталады. Графен тектес құрылымдардың тиым салу зонасын қадағалау мүмкіндігіне байланысты оларды электрондық қондырғыларда қолданылуы ықтималдылығына ие. Сонымен қатар, оларды сутегі энергетикасында сутекті қатты түрде келетін тасымалдаушылар ретінде қолдану мүмкіндігі орын алады.

**Түйін сөздер:** графен, графан, графан тәрізді материалдар, CVD, оптикалық микроскопия, раман спектроскопиясы, оптикалық спектрофотометрия

**ИССЛЕДОВАНИЕ  
ОПТИЧЕСКИХ И  
СТРУКТУРНЫХ  
ХАРАКТЕРИСТИК ГПМ  
ВЫРАЩЕННЫХ CVD  
МЕТОДОМ****Введение**

Графен – это кристаллическая система, состоящая из единичного слоя графита, элементарной структурной единицей которого является гексагональная ячейка, по своей геометрии напоминающей пчелиные соты. Графен вызывает большой интерес из-за его уникальных электронных, оптических свойств, так же как химических, тепловых и механических свойств [1]. Максимальная подвижность электронов в графене, по сравнению со всеми другими известными материалами, делает его перспективным для использования в самых различных приложениях, в частности, как будущую основу нанoeлектроники и возможную замену кремния в интегральных микросхемах. Электронные свойства графена зависят в большой степени от числа слоев графена. Графен может быть получен механическим расщеплением графита, химическим расщеплением, тепловым разложением SiC, химическим парофазным осаждением (CVD), а также диффузионным методом. Несмотря на значительный прогресс в синтезе графена, производство с прецизионным контролем толщины остается значительной проблемой.

Поскольку получение графена микромеханическим методом низко продуктивно, в связи с небольшими размерами получаемых образцов, то взамен него предлагаются иные способы получения материала. Одними из таких методов являются химическое парофазное осаждение [2]. Этот метод представляет интерес, поскольку получаемые при этом образцы по своим характеристикам не уступают графену, полученному методом «липкой ленты».

Существует ряд проблем, затрудняющих широкое применение графена в электронике, одно из которых отсутствие запрещенной зоны, что делает его идеальным проводником. В связи с этим, в настоящее время целью многих исследователей является создание возможности контроля над электронными свойствами графена. В 2006 году в работе Sofo et al (Sofa) [3], было теоретически предсказано существование соединения с водородом, получившее название графан. Предполагалось, что графан, как полностью гидрогенизованный единичный слой графена, обладает свойствами диэлектрика с рассчитанной

шириной запрещенной зоны (3,5эВ). В 2009 году графан был впервые экспериментально получен при обработке графеновой мембраны в аргон-водородной плазме. Все графен-водородные системы, с частично покрытой водородом поверхностью графена называют «графаноподобными» структурами. Было также установлено, что ширину запрещенной зоны в графане можно контролировать уровнем гидрогенизации графенового образца. Из этого следует, что помимо перспективности как материала будущей электроники графаноподобные системы рассматриваются в качестве возможных безопасных, легких, надежных и твердых носителей связанного водорода, которые возможно применять в водородной энергетике, в частности в транспортных системах. Однако, возникает проблема экономичного производства графаноподобных материалов больших размеров. Для того, чтобы избежать применения дорогих ионно-плазменных методов гидрогенизации, в данной работе рассмотрен новый метод производства графана и графаноподобных материалов путем электролитической обработки графита, графена и малослойного графена.

Для более полного изучения оптических свойств возникала необходимость переноса графеновых структур на стеклянные подложки.

В ходе эксперимента был выбран новый вид травителя, благодаря которому удалось избежать значительных повреждений графена и малослойных графеновых структур. Все данные подстверждались методами оптической микроскопии, Рамановской спектроскопии, оптической спектрофотометрии.

### CVD метод получения графена

В ходе эксперимента была изготовлена установка, принципиальная схема которой представлена на рисунке 1. Пары бензола, находящиеся в сосуде ( $C_6H_6$ ), отделена вентилем от реакционной камеры, нагреваемая резистивным методом подложка (Ni) помещается в кварцевую трубку, в которую напускается инертный газ - аргон (Ar), соединятся с сосудом ( $C_6H_6$ ) и с реакционной через вентили. В качестве прекурсора был выбран бензол, поскольку его молекулярная структура близка к структуре получаемого графена. Для увеличения количества ионизированных молекул бензола используется ультрафиолетовое облучение ( $\lambda \approx 220$  нм), обеспечиваемое УФ лампами по всей окружности кварцевой трубки. В качестве подложки была выбрана никелевая фольга поскольку для данной установки рост графена на ней осуществляется наиболее оптимально.

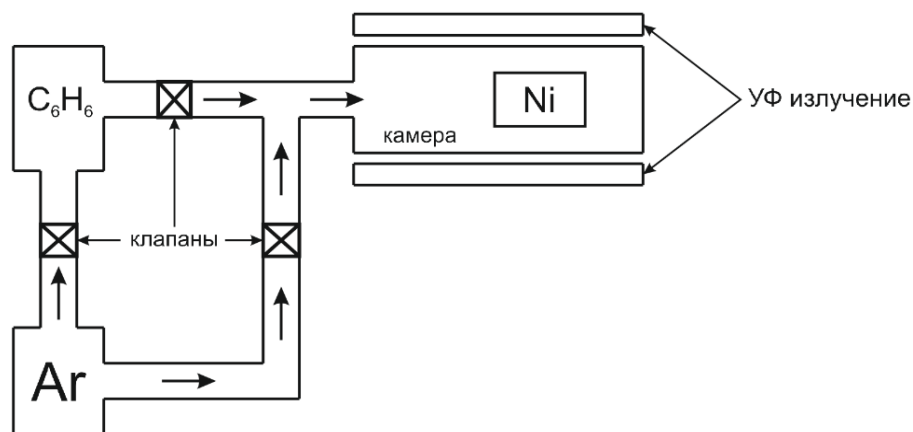
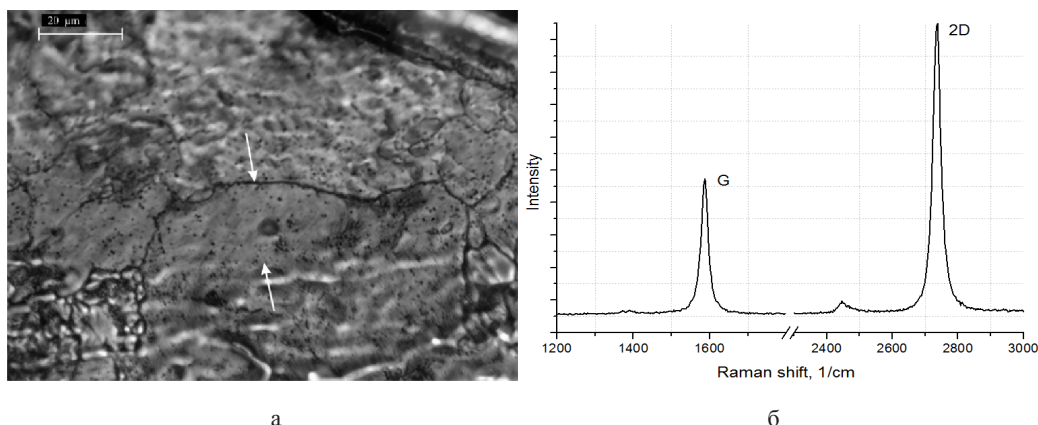


Рисунок 1 – Принципиальная схема CVD установки (КазНУ им. аль – Фараби, ННЛОТ)

Первоначально производился напуск аргона в течение 4.5 – 5 минут для очистки реакционной камеры от присутствующего в ней воздуха; в это время осуществлялся нагрев подложки, для ее очистки от примесей; затем производился напуск бензола. После ряда проведенных экспериментов, было выяснено, что наиболее оптимальным режимом является напуск бензола от 10 до 15

секунд при концентрации  $\sim 5\%$ , и нагрев никеля до  $\sim 800$  °С. Эксперименты проводились при ультрафиолетовом излучении с мощностью, необходимой для активации бензола для объема реакционной трубки ( $\sim 4$  л). В результате эксперимента были получены графеновые наноструктуры, оптическое изображение и рамановский спектр которых представлены на рисунке 2.



**Рисунок 2** – Графеновые слои, полученные при 15 секундах напуска бензола, а - оптическая микрофотография графеновых слоев на Ni подложке (LeicaDM 6000M, КазНУ им. аль – Фараби, ННЛЮТ) (Тонкие слои графена обозначены стрелками); б – Рамановский спектр графена на Ni (NTegraSpectra,  $\lambda=473$  nm, КазНУ им. аль – Фараби, НЛИП)

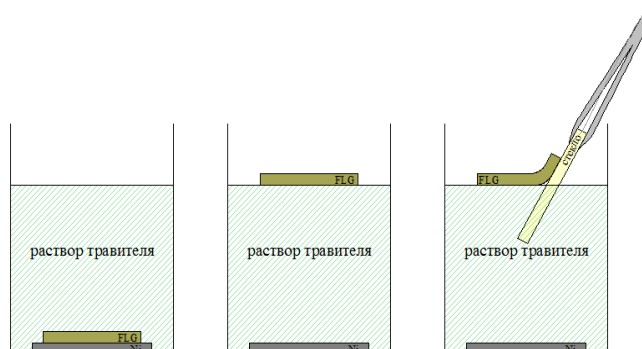
По полученным результатам мы можем утверждать, что предложенный нами метод позволяет получать тончайшие графеновые слои больших площадей, по свойствам ничем не уступающим графену, полученному методом микромеханического отщепления.

#### Процесс переноса графена и малослойных графеновых образцов с никелевой на другие типы подложек

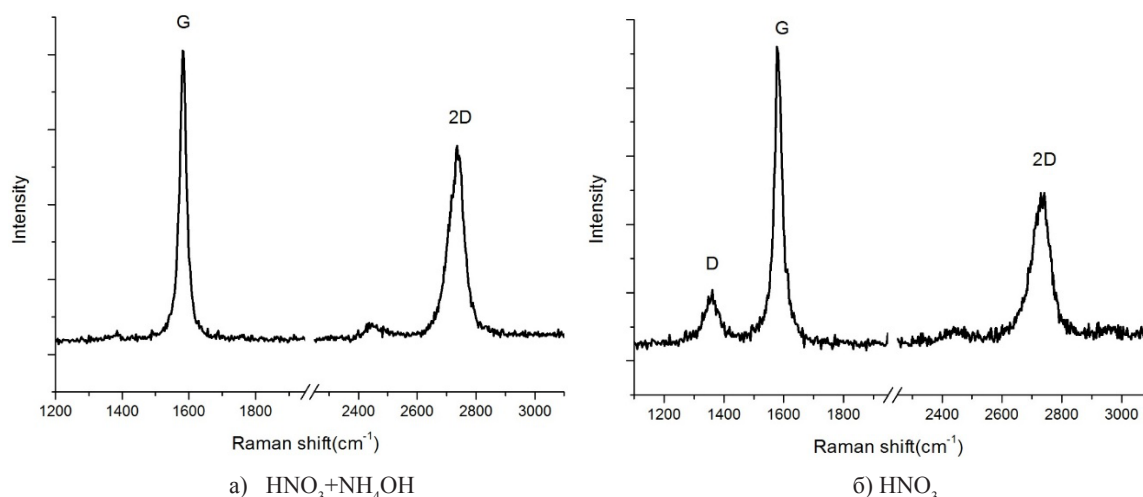
В настоящее время вопрос переноса малослойных графеновых слоев на различные подложки играет не малую роль в изучении и дальнейшем использовании этого исключительного материала в электронике, а также в других сферах промышленности. Стоит вопрос в переносе образцов больших размеров с наименьшим повреждением поверхности.

На рисунке 3 показана схема переноса графеновых образцов на стекло

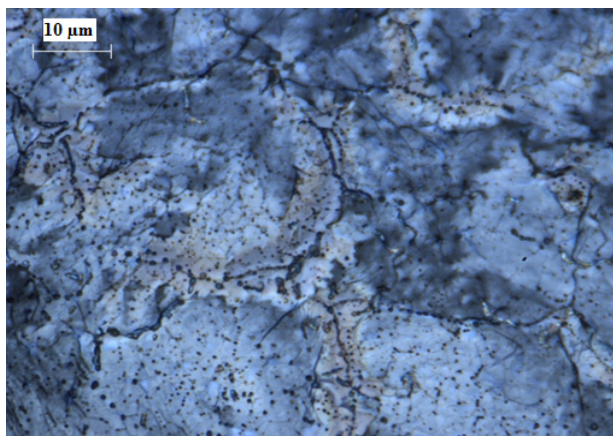
В нашем случае в качестве травителя был выбран раствор состоящий из смеси азотной кислоты ( $\text{HNO}_3$ ) и гидрата аммиака ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Предварительно было проведено множество экспериментов по выделению графена, малослойного графена с применением различных видов травителей. Используемые травители:  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ , смесь растворов  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ . При использовании традиционных травителей таких как  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{HNO}_3$  было замечено образование дефектов в структуре графеновых слоев. Выбор травителя на основе азотной кислоты и гидрата аммиака обосновывался отсутствием дефектов в структуре малослойных графеновых образцов после реакции с травителем и переноса на диэлектрическую подложку. Все результаты были подтверждены соответствующими Рамановскими спектрами (рисунок 4) и оптическими фотографиями (рисунок 5).



**Рисунок 3** – Схема переноса малослойного графена с никелевой подложки (КазНУ им. аль – Фараби, ННЛЮТ).



**Рисунок 4** – Рамановские спектры малослойного графена, отделенные от никеля с помощью а) смеси растворов азотной кислоты и гидрата аммиака б) азотной кислоты (NTegraSpectra,  $\lambda=473$  nm, КазНУ им. аль – Фараби, НЛИП)



**Рисунок 5** – Оптическая фотография малослойного графена (Leica DM 6000M, КазНУ им. аль – Фараби, ННЛОТ)

Данный метод деления малослойного графена позволяет переносить на различные подложки образцы больших размеров, полученных CVD и диффузионными методами с наименьшим повреждением. Это позволяет выделять его как наиболее перспективный метод переноса графена, малослойного графена на другие, в частности диэлектрические, подложки.

#### Гидрогенизация графена и малослойных графеновых структур электролитическим методом

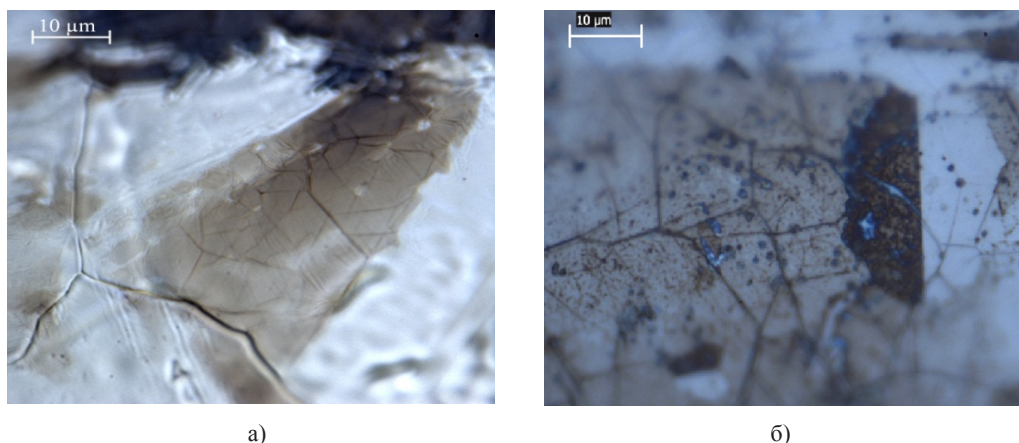
На рисунке 6 показан последний вариант разработанной установки для электролитической гидрогенизации на стекле. Установка для гидрогенизации на стекле представляет собой систему, состоящую из электролитической ячейки

(1), платинового (2) анода и образца малослойного графена (few – layer graphene) большого размера, перенесенного на стекло (3), который впоследствии располагается на держателе (4).

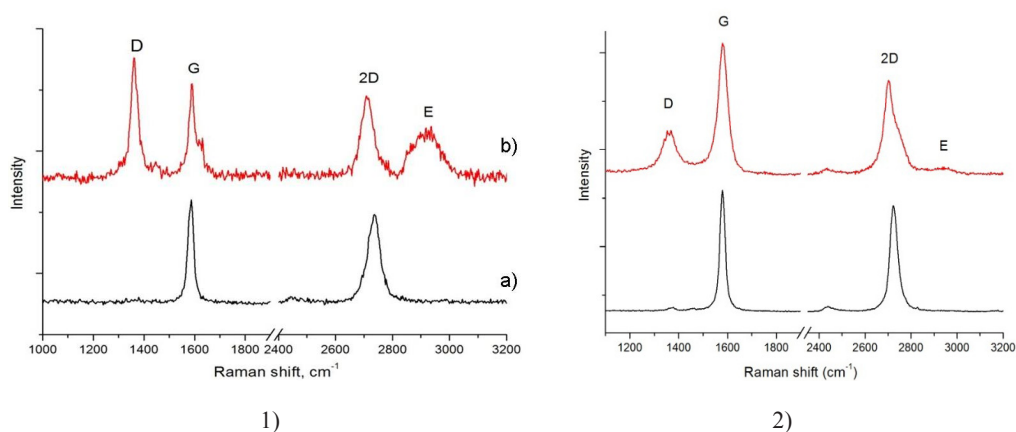


**Рисунок 6** – Установка для гидрогенизации малослойного графена большого размера на стекле (КазНУ им. аль – Фараби, ННЛОТ)

После гидрогенизации наблюдается существенное изменение спектров малослойного графена - происходит падение интенсивности пика 2D и появление двух дополнительных полос D и E, отвечающих за  $sp^3$  гибридные состояния углерода и наличие C-H связей, соответственно. На рисунках ниже мы можем видеть оптические микрофотографии а) до и б) после гидрогенизации (рисунок 7) и Рамановские спектры (рисунок 8) графаноподобной структуры в выделенных областях.



**Рисунок 7** – Оптическиемикрофотографииграфаноподобнойструктурыполученнойэлектролитическимметодом (Leica DM 6000M, КазНУ им. аль – Фараби, ННЛОТ)



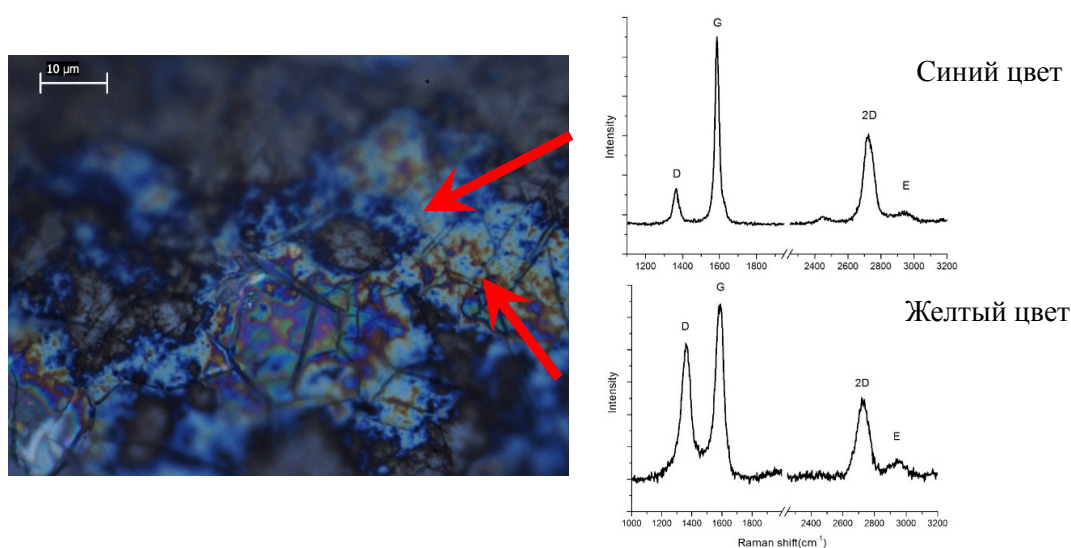
**Рисунок 8** – Рамановские спектры ГПМ в выделенных областях а) до и б) после гидрогенизации, полученных электролитическим методом (NTegraSpectra,  $\lambda=473$  nm, КазНУ им. аль – Фараби, НЛИП)

По полученным данным мы можем судить о наличии графаноподобных структур в материале, полученном электролитическим методом, отличающегося своей простотой, дешевизной и продуктивностью.

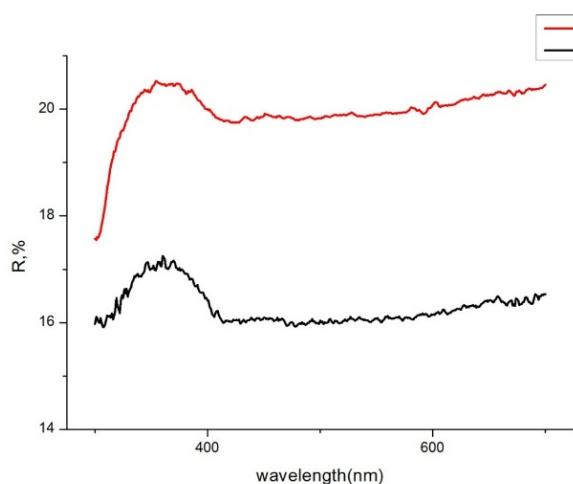
В результате анализа полученных образцов была замечена цветовая корреляция между областями с разной толщиной и рамановскими спектрами гидрогенизованных образцов. На оптических микрофотографиях были выделены области синих, желтых, красных цветов. На рисунке 9 представлена зависимость рамановских спектров от цветовой пигментации образца.

Помимо изучения зависимости рамановских спектров от зон различных цветов на образце была также измерена зависимость спектров отражения малослойных графеновых структур до и после гидрогенизации. Было замечено,

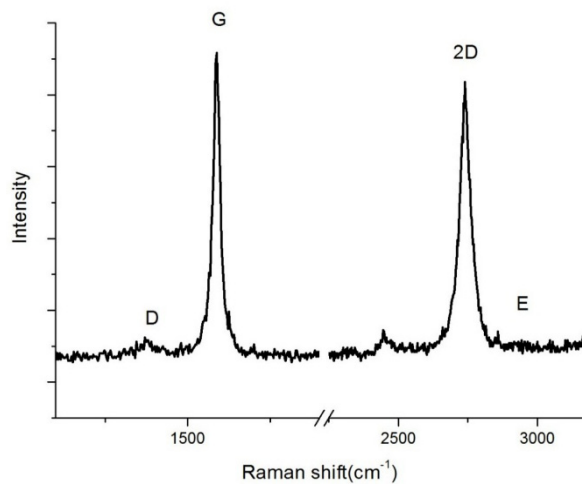
что после гидрогенизации малослойных графеновых структур спектры отражения (рисунок 10) изменился (падение кривой спектра отражения). Предполагается, что изменение спектра отражения является отличительным признаком гидрогенизации образца, т.к. ширина запрещенной зоны графена, малослойного графена и графаноподобных структур различна. Также, результатами компьютерного моделирования, а также в результате наблюдения за поведением тока в ходе эксперимента, было выявлено, что в процессе гидрогенизации малослойного графена полностью гидрогенизованный верхний слой отрывается от всей слоистой графитовой структуры, вследствие чего меняется толщина образца. Это подтверждается рамановскими спектрами гидрогенизованного образца ( $t=10$  мин), которые показывают небольшое появление пика D и CH (рисунок 11).



**Рисунок 9** – Оптическая микрофотография (LeicaDM 6000M, КазНУ им. аль – Фараби, ННЛОТ), а также соответствующие Рамановские спектры графаноподобных структур, полученных электролитическим методом (NTegraSpectra,  $\lambda=473$  nm, КазНУ им. аль – Фараби, НЛИП)



**Рисунок 10** – Оптический спектр поглощения ГПМ до (красный) и после (черный) гидрогенизации. (Shimadzuuv 3600, КазНУ им. аль – Фараби, НЛИП)



**Рисунок 11** – Рамановский спектр блостималой слойного графена после гидрогенизации ( $U=40$ В,  $L=5$ мм,  $t=10$ мин), (NTegraSpectra,  $\lambda=473$  nm, НЛИП, КазНУ)

## Заклучение

В ходе работы была собрана установка для получения графена и малослойных графеновых структур больших размеров на никелевой подложке. Отработаны методики переноса графена на другие подложки, гидрогенизации графена

в электролитической ячейке. Все полученные образцы были изучены с помощью оптической микроскопии, Рамановской спектроскопии, оптической спектрофотометрии. Все данные были собраны и проанализированы с трудами других авторов, занимающихся графеном, графаном, графаноподобными материалами.

**References**

1. Geim A.K, Novoselov K.S. Theriseofgrapheme // NatMater. – 2007. - No 6(3). – P.183-91.
2. Park H.J., Meyer J., Roth S., Skakalova V. Growth and properties of few-layer graphene prepared by chemical vapor deposition // Carbon. – 2010. -Vol.48. – P.1088-1094.
3. Sofo J.O., Ajay S.C., Barber G.D., Graphane: a two dimensional hydrocarbons // Phys.Rev. – 2007. – Vol.B 75. – P. 153401.
4. Ilyin A.M., Nemkaeva R.R., Guseinov N.R., Tsyganov I.A. Theoretical and Experimental Study of Graphane-like Material // Nanomaterials and Energy. – 2012. – V.1, N 2. – P.111-114.
5. Ilyin A.M., Guseinov N.R., Tsyganov I.A. and Nemkaeva R.R. Computer Simulation and Experimental Study of Graphane-Like Structures, Formed by Electrolytic Hydrogenation // Physica E. – 2011. – No 43 (6). – P.1262-1265.