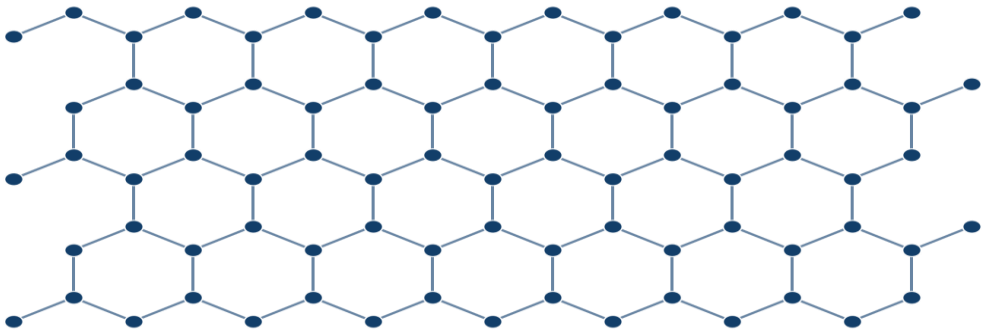
Д2. Графен: құрылымы, қасиеттері және алу тәсілдері

Академиялық дәріс



Графеннің атомдық құрылымының сызбалық көрінісі

Дәрістің мақсаты мен құрылымы

Мақсат

Графеннің атомдық және электрондық құрылымын түсіндіріп, оның қасиеттерінің құрылымға тәуелділігін және негізгі алу технологияларының артықшылықтары мен шектеулерін салыстыру.

01

1. Анықтамасы және даму тарихы

02

2. sp^2-тор және электрондық құрылым

03

3. Механикалық, электрлік, жылулық қасиеттер

04

4. Механикалық/сұйық фазалық қабыршақтау

05

5. CVD, GO және rGO тәсілдері

06

6. Талдау, қолдану, ғылыми шектеулер

Графен дегеніміз не?

Ғылыми анықтама

• Графен — sp^2-гибридтелген көміртек атомдарының екіөлшемді, алтыбұрышты тордан тұратын бір атомдық қабаты.

• Графит — өзара әлсіз қабатаралық әсерлесетін графен қабаттарының жиынтығы.

• Қабат саны, ақаулар мен химиялық топтар қасиеттерді өзгертеді.

Номенклатура

• Бірқабатты графен (SLG).

• Екіқабатты және азқабатты графен (FLG).

• Графен оксиді (GO) — оттекті топтары бар туынды.

• Тотықсыздандырылған графен оксиді (rGO) — ақаулары мен қалдық оттегі сақталуы мүмкін материал.

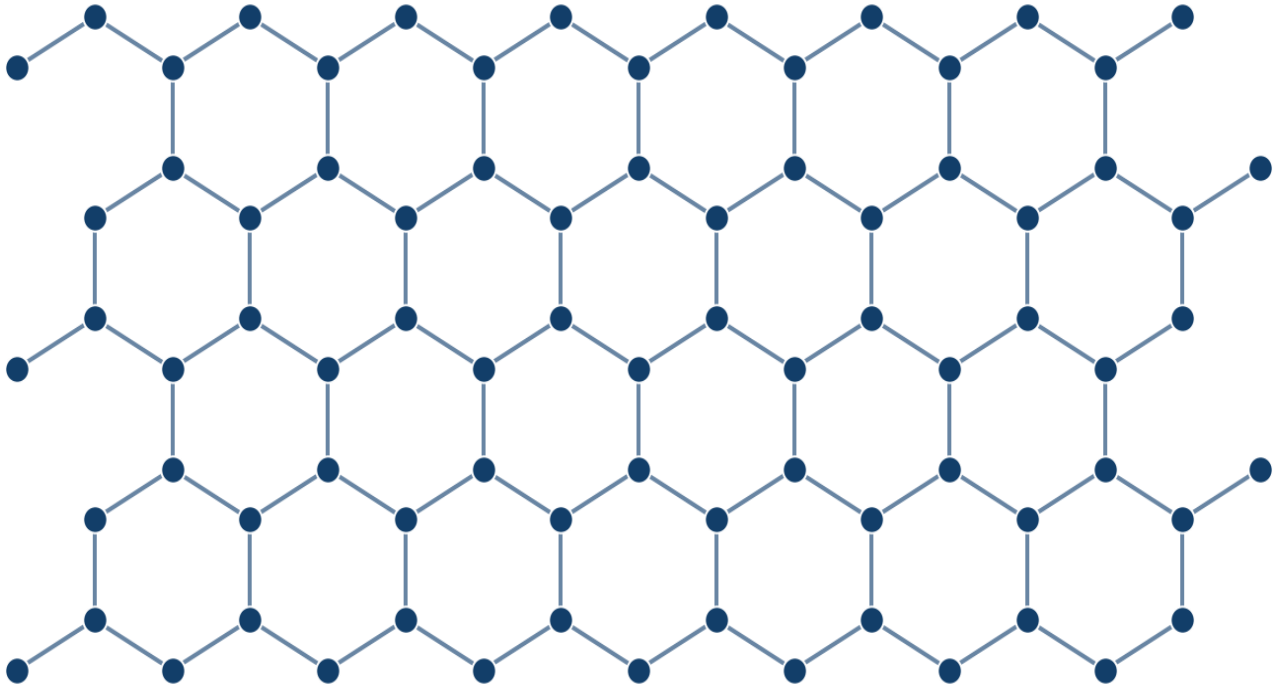
Novoselov et al., Science (2004), DOI: 10.1126/science.11028963

Графен ғылымының даму кезеңдері

1940–1990 жж.	Графиттік қабаттардың теориясы және көміртек физикасы
2004	Атомдық жұқа графит қабаттарын бөлу және электр өрісі әсерін көрсету
2008–2009	Механикалық қасиеттерді өлшеу және Cu үстінде ірі ауданды CVD синтезі
2010	Графен зерттеулерінің Нобель сыйлығымен мойындалуы
2010–қазір	Масштабтау, композиттер, мембраналар және электроника

Novoselov et al. (2004); Geim & Novoselov (2007)4

Атомдық құрылым және sp^2-гибридтену



Негізгі ерекшеліктер

• Әр көміртек атомы үш көрші атоммен σ-байланыс түзеді.

• p^z орбитальдары π-электрондардың делокализациясын қамтамасыз етеді.

• C–C арақашықтығы ≈ 0,142 нм.

• Идеал тор — бал ұясы тәрізді гексагональды құрылым.

Графен, графит, GO және rGO

Құрылымдық айырмашылық

• Графен: басым түрде тұтас sp^2-тор.

• Графит: қабатаралық әсерлесетін көп қабат.

• GO: эпоксид, гидроксил, карбоксил және басқа оттекті топтар.

• rGO: GO тотықсыздандырылғаннан кейінгі қалпына келген sp^2-домендер мен сақталған ақаулар.

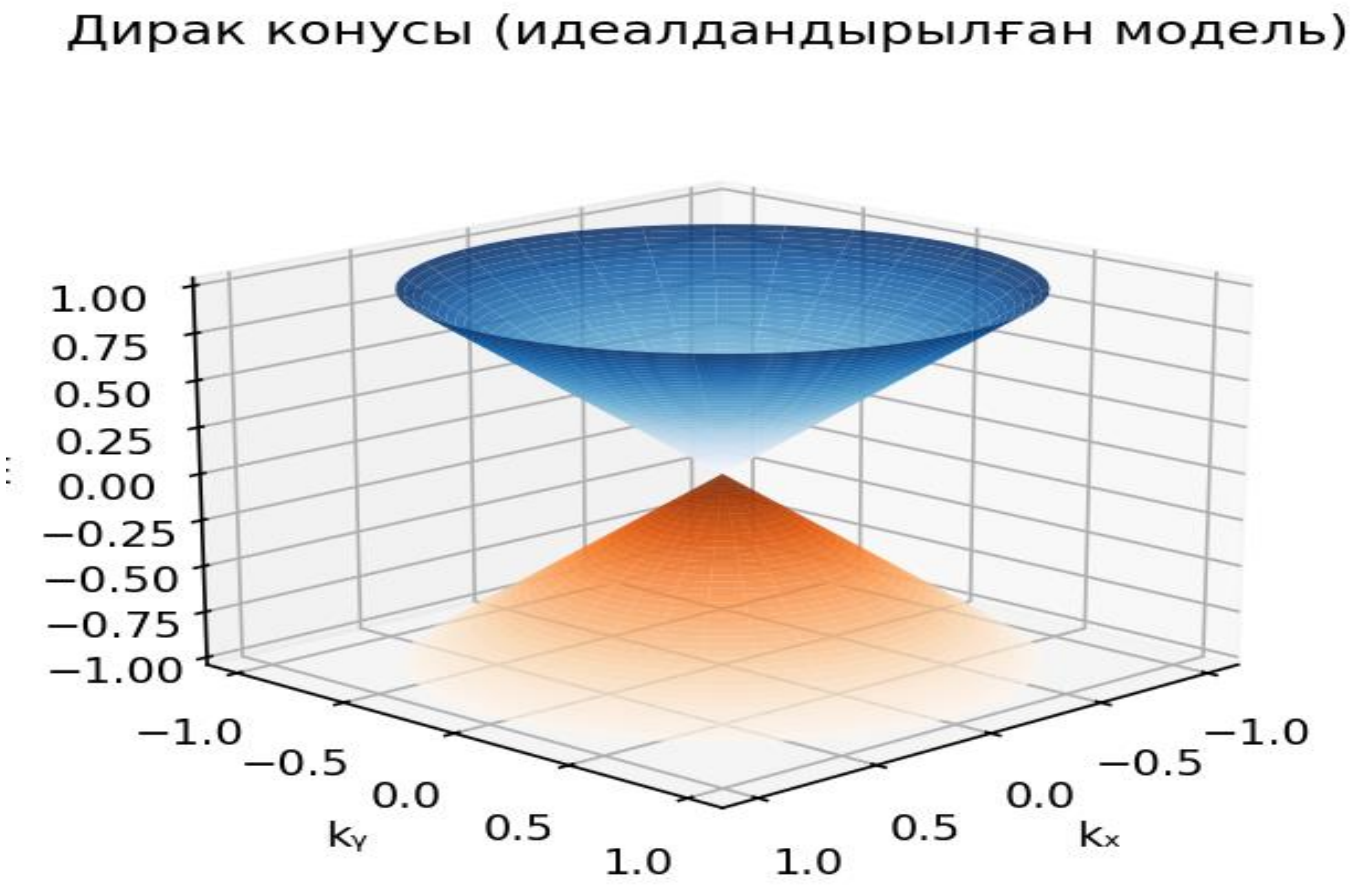
Ғылыми ескерту

• GO мен rGO-ны ақаусыз графенмен теңестіруге болмайды.

• Оттекті топтар дисперсиялануды арттырып, электрондық өткізгіштікті төмендетуі мүмкін.

• C/O қатынасы, қабат саны және ақаулар әр синтез үшін жеке анықталады.

Электрондық құрылым: Дирак конустары



Идеал бірқабатты графен

• Валенттік және өткізгіштік зоналар K нүктесі жанында түйіседі.

• Төмен энергияда дисперсия жуық түрде сызықтық.

• Тасымалдаушылардың концентрациясы электр өрісі арқылы реттеледі.

• Қоспалар, деформация және ақаулар нақты үлгінің электрлік сипаттамасын өзгертеді.

E ≈ ± ħvF|k| — Дирак нүктесі жанындағы жуықтау

Novoselov et al., Science (2004)7

Электрлік қасиеттер және тасымал

Электрөткізгіштік

• Жоғары қозғалғыштық ақауы аз және дұрыс дайындалған үлгілерде байқалуы мүмкін.

• Өткізгіштік тасымалдаушы концентрациясына, қоспаларға, температураға және контактіге тәуелді.

• GO көбіне электр оқшаулағышқа жуық; rGO өткізгіштігі тотықсыздандыру дәрежесіне тәуелді.

Негізгі қатынастар

• $\sigma = ne\mu$ (қарапайым бір тасымалдаушы моделі).

• $R_{\square} = 1/(\sigma t)$ — тиімді үшөлшемді қабат моделі қолданылғанда.

• Өлшеу: төртзондты әдіс, Hall эффекті, I–V сипаттамалар.

• Мәндерді қабат саны, субстрат пен температурасыз салыстыру қате.

Механикалық беріктік және серпімділік

Тәжірибелік нәтиже

Lee және әріптестері AFM наноиндентациясы арқылы еркін тұрған бірқабатты графен мембранасының серпімділігін зерттеген.

≈ 1,0 ТПа

Юнг модулі, идеалға жақын бір қабат

≈ 130 ГПа

Ішкі беріктік, ақаусыз қабатқа арналған бағалау

340 Н/м

Екіөлшемді серпімді қаттылық

Ескерту: макроскопиялық пленка мен композиттің беріктігі ақауларға, қабаттардың байланысына және өндіріс тәсіліне тәуелді.

Lee et al., Science 321, 385–388 (2008), DOI: 10.1126/science.11579969

Жылулық және оптикалық қасиеттер

Жылу өткізгіштік

• Еркін тұрған бірқабатты графенде өте жоғары жылуөткізгіштік өлшенген.

• Balandin et al. (2008): шамамен 4,8–5,3 × 10^3 Вт/(м·К) — зерттелген ерекше үлгі мен әдіс жағдайында.

• Субстрат, ақаулар, шекаралар және температура нәтижені өзгертеді.

Оптикалық қасиеттер

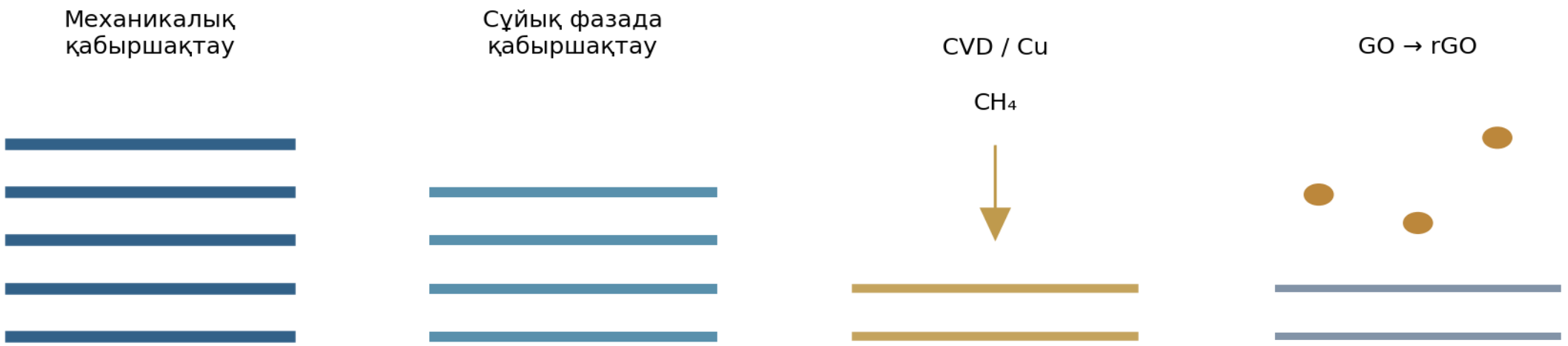
• Бірқабатты графеннің көрінетін жарықты жұтуы ≈ 2,3% (идеалға жақын еркін қабат).

• Мөлдір электродтар, фотодетекторлар, оптоэлектроника үшін қызықты.

• Нақты пленканың мөлдірлігі оның қабат санына, қоспасына және ақауына тәуелді.

Balandin et al., Nano Lett. (2008), DOI: 10.1021/nl0731872

Графенді алу әдістерінің жіктелуі



Top-down тәсілдер

Графиттен қабаттарды бөлу: механикалық және сұйық фазада қабыршақтау; графитті тотықтыру және GO-ны тотықсыздандыру.

Bottom-up тәсілдер

Субстрат бетінде көміртек прекурсорларынан графен өсіру: CVD, эпитаксия және басқа әдістер.

Механикалық қабыршақтау

Әдістің мәні

• Графит қабаттарын адгезиялық таспамен немесе басқа механикалық әсермен бөлу.

• Одан кейін жұқа қабаттарды Si/SiO_2 сияқты субстратқа көшіру.

• Оптикалық микроскопия, AFM және Raman арқылы тексеру.

Артықшылық және шектеу

• Жоғары сапалы, ақауы аз шағын үлгілер алуға жарамды.

• Фундаменталды физика, тәжірибелік прототиптер үшін тиімді.

• Өнімділігі төмен, ірі аумаққа масштабтау күрделі.

• Қабат саны мен ластану дәрежесін тексеру қажет.

Сұйық фазада қабыршақтау (LPE)

Технологиялық кезеңдер

• Графитті таңдалған еріткішке немесе БАЗ ерітіндісіне енгізу.

• Ультрадыбыстық әсер не ығысу күшімен қабаттарды ажырату.

• Центрифугалау арқылы ірі бөлшектерді бөлу.

• Дисперсия концентрациясын және қабат қалыңдығын талдау.

Технологиялық бағалау

• Көлемді дисперсия және сия алу мүмкін.

• Қабат саны, латералдық өлшем және ақаулар бойынша кең таралу болады.

• Ұзақ сонкация жапырақшаларды ұсақтауы мүмкін.

• Еріткіштің қауіпсіздігі мен қалдығын ескеру керек.

Химиялық булық тұндыру (CVD)

1

Cu фольганы дайындау

2

Қыздыру және газ ортасын орнату

3

CH_4 ыдырауы және бетте өсу

4

Суыту және пленканы көшіру

Неліктен Cu?

- Cu-та көміртектің ерігіштігі төмен болғандықтан, өсу көбіне бетке шоғырланады.
- Тұтас үлкен ауданды жұқа пленкалар алуға қолайлы.
- Субстратқа көшіру кезіндегі жарықтар, қалдықтар және дән шекаралары қасиетті төмендетуі мүмкін.

Li et al., Science (2009), DOI: 10.1126/science.1171245

Графен оксидін алу және тотықсыздандыру

GO алу логикасы

• Графиттің химиялық тотығуы аралық графит оксидін түзуі мүмкін.

• Суда қабыршақтау арқылы GO дисперсиясын алуға болады.

• Құрамдағы оттекті топтар XPS/FTIR арқылы бағаланады.

• Күшті тотықтырғыштармен жұмыс қатаң қауіпсіздік ережесін талап етеді.

rGO алу және айырмашылық

• Химиялық, термиялық немесе электрохимиялық тотықсыздандыру қолданылады.

• Оттектің бір бөлігі жойылып, sp^2-домендердің байланысы артады.

• Бастапқы тор толық қалпына келмеуі мүмкін; rGO ≠ ақаусыз графен.

• Таңдау мақсатқа тәуелді: электрод, сорбент, композит, жабын.

Алу тәсілдерін ғылыми салыстыру

Әдіс	Негізгі артықшылық	Басты шектеу	Қолдану бағыты
Қабыршақтау	Кристалдық сапасы жоғары	Өнімділігі төмен	Физика
LPE	Дисперсия және көлем	Қабат/өлшем таралуы	Сия, композит
CVD / Cu	Үлкен ауданды пленка	Көшіру және шығын	Электроника
GO → rGO	Функционалдық топтар	Қалдық ақаулар	Сорбент, электрод

Материалды таңдауда тек шығым емес, сапа, бағасы, экологиялығы және соңғы қолдану талаптары ескеріледі.

Raman спектроскопиясы: құрылымдық сапаны тексеру

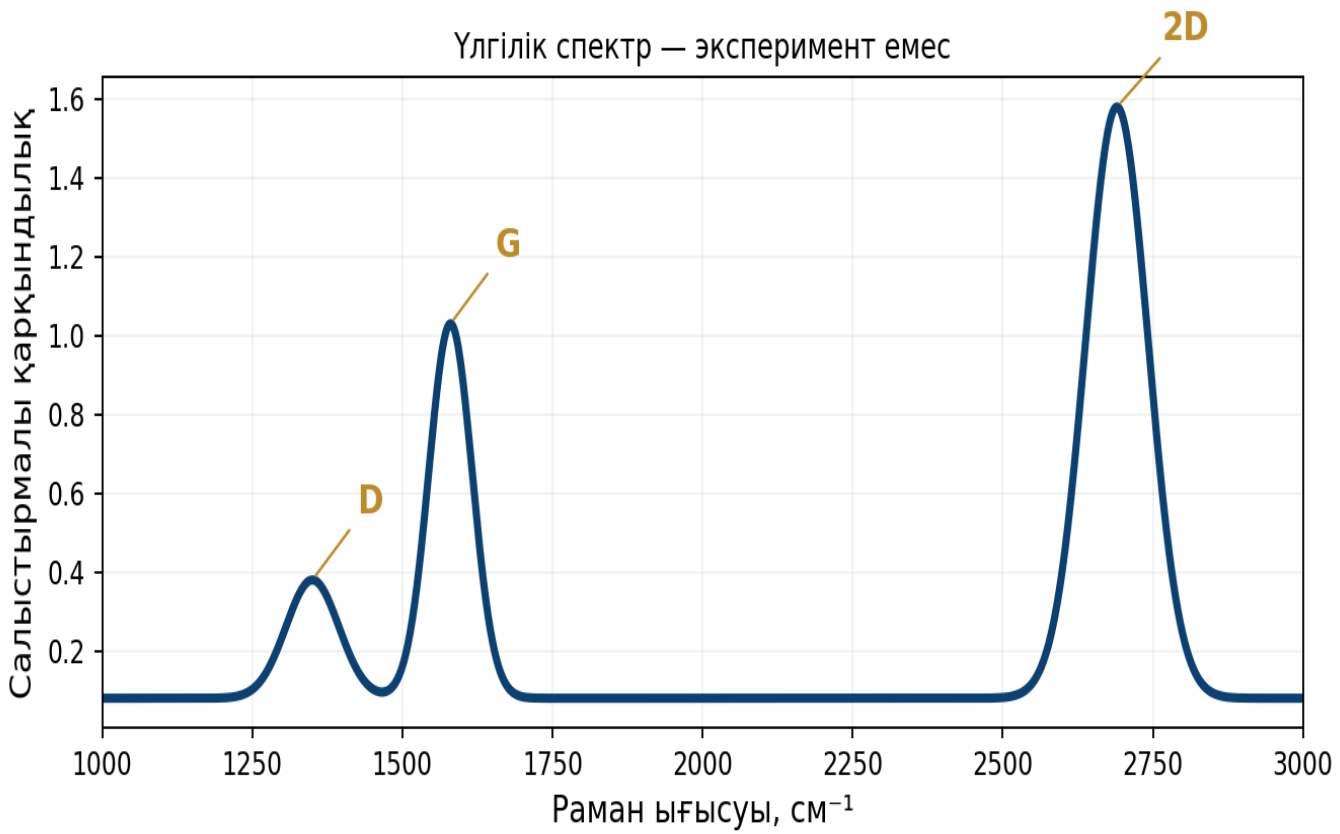


График сызбалық; нақты эксперименттік спектр емес.

Негізгі жолақтар

• D (~1350 см⁻¹): ақаулармен белсенетін жолақ.

• G (~1580 см⁻¹): sp²-көміртектің тербелісі.

• 2D (~2700 см⁻¹): қабат саны мен электрондық құрылым туралы ақпарат.

• I(D)/I(G) және 2D пішіні лазер толқын ұзындығы мен үлгі жағдайына тәуелді.

Ferrari & Basko, Nat. Nanotechnol. (2013), DOI: 10.1038/nnano.2013.467

Графенді сипаттаудың аспаптық әдістері

Құрылым және морфология

• AFM — қабат биіктігі, топография, бүрмелер.

• SEM/TEM — морфология, ақаулар, қабат жиектері.

• Raman — D, G, 2D жолақтары және күйлік айырмашылықтар.

• XRD — графит пен қабатталған туындылардағы реттелу.

Химиялық және функционалдық талдау

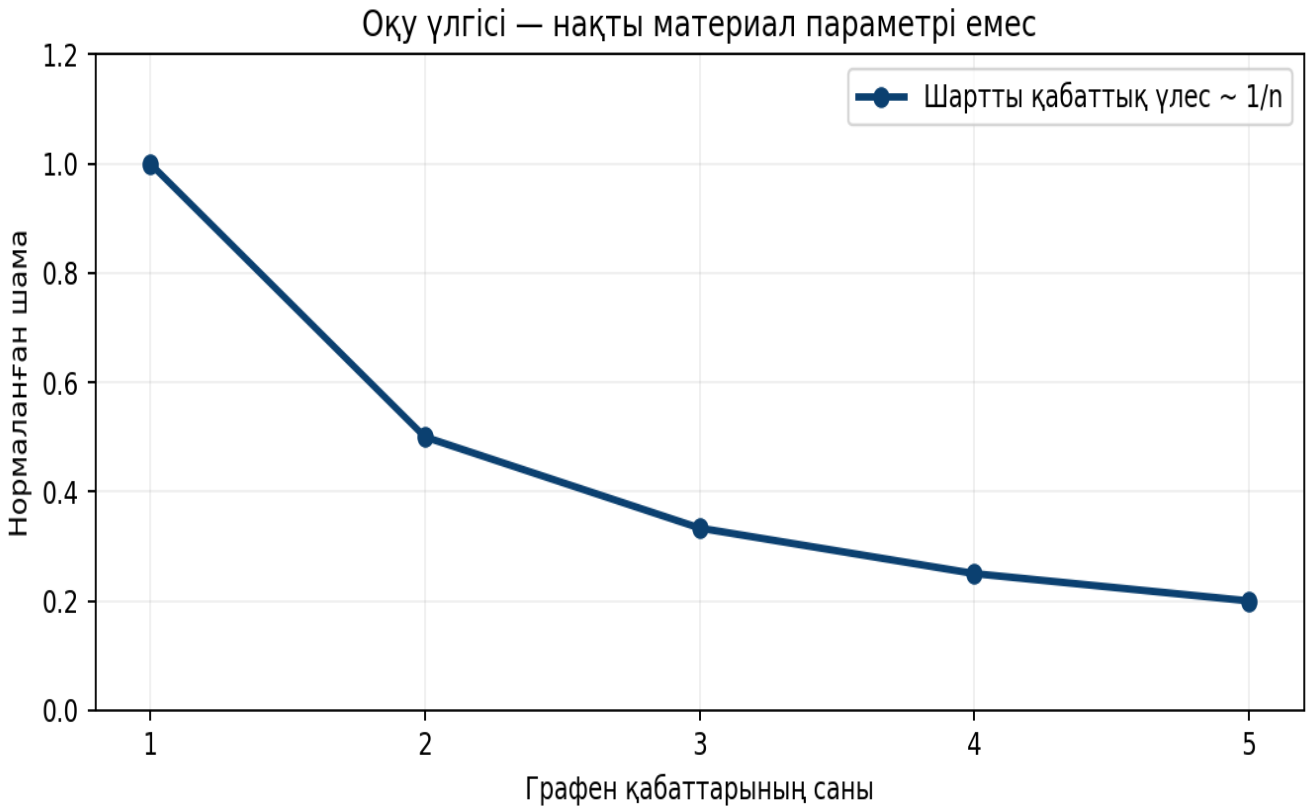
• XPS — көміртек пен оттек химиялық күйлері, C/O қатынасы.

• FTIR — әсіресе GO-дағы функционалдық топтар.

• TGA — тотығу тұрақтылығы мен құрамдағы қосымша заттарды бағалау.

• Төртзондты өлшеу — беттік кедергі; Hall — тасымалдаушы параметрлері.

Қабат санын анықтау: кешенді тәсіл



Сызба — тек сапалық трендтің шартты иллюстрациясы.

Қате тұжырымдардан сақтану

• AFM биіктігін қабаттың дәл геометриялық қалыңдығымен бірдей қабылдауға болмайды.

• Raman 2D жолағының пішіні пайдалы, бірақ допинг/деформация/субстрат әсері бар.

• Электрондық микроскопия және оптикалық контрастпен бірлескен тексеру сенімділікті арттырады.

Графеннің беткі химиясы және дисперсиялануы

Беткі сипаттамалар

• Таза графен бетінде полярсыз аймақтар басым, ал GO құрамында полярлы функционалдық топтар көп.

• Дисперсия тұрақтылығы еріткішке, pH-қа, иондық күшке және модификацияға тәуелді.

• Жапырақшалардың қайта қабаттасуы қолжетімді ауданды азайтады.

Функционалдандыру

• Коваленттік жол: тордың жергілікті электрондық құрылымын өзгертуі мүмкін.

• Коваленттік емес жол: π–π әсерлесу, полимер/БАЗ адсорбциясы.

• Мақсат: тұрақты дисперсия, селективтілік, композитпен үйлесім.

• Модификациядан кейін Raman, XPS және сорбциялық сынақ қажет.

Графеннің қолданылу бағыттары

Электроника және энергия

• Мөлдір өткізгіш пленка және икемді сенсорлар.

• Суперконденсатор мен батарея электродындағы өткізгіш қоспа.

• Жылу таратуға арналған композиттер.

• Қасиеттер соңғы құрылым мен өндіріс тәсілі арқылы анықталады.

Экология және химия

• GO/rGO негізіндегі сорбенттер және мембраналар.

• Катализатор тасымалдағыштары және композиттік материалдар.

• Су тазарту мен аналитикалық сенсорлар.

• Масштабтау, регенерация, материалдың шайылуы мен қауіпсіздігі бөлек бағаланады.

Есептеу мысалы: үлгінің беттік кедергісі

Берілгені

Біртекті жұқа графен пленкасының төртзондты өлшеуде анықталған беттік кедергісі $R_{□} = 420$ Ом/□. Үлгінің тік төртбұрышты аймағының $L/W = 3$.

Қарапайым модель

$$R = R_{□} \times (L/W) = 420 \times 3 = 1260 \text{ Ом}.$$

Түсіндіру

Бұл өрнек ток біркелкі ағатын, біртекті және контакт кедергісі ескерілмейтін пленкаға арналған. Нақты құрылғыда геометрия мен контактілерге түзету қажет.

Ғылыми зерттеу жоспары: графен пленкасын бағалау

1. Синтез	әдіс, прекурсор, субстрат, жағдай
2. Құрылым	Raman + AFM + микроскопия
3. Химия	XPS/FTIR және ластану
4. Функция	өткізгіштік/адсорбция/механика
5. Сенімділік	қайталаным, қателік, бақылау үлгісі

Негізгі қорытындылар

1. Графеннің маңызды қасиеттерінің негізі — екіөлшемді sp^2-құрылым және электрондардың делокализациясы.

2. Ақау, қабат саны, беттік топтар және субстрат қасиеттерді елеулі өзгертеді.

3. Механикалық қабыршақтау жоғары сапалы үлгіге, CVD — үлкен ауданға, LPE — дисперсияға, GO/rGO — функционалдық материалдарға қолайлы.

4. Raman, AFM, XPS және электрлік өлшеулерді бірлесіп қолдану қажет.

5. Жарияланған рекордтық мәндер барлық графен үлгілеріне бірдей таралмайды.

Бақылау сұрақтары

1. Графеннің графиттен, GO және rGO-дан қандай айырмашылықтары бар?

2. sp^2-гибридтену электрлік қасиеттерге қалай әсер етеді?

3. CVD және механикалық қабыршақтау қандай мақсатта таңдалады?

4. Raman спектріндегі D, G және 2D жолақтары нені сипаттайды?

5. Неліктен графеннің әдебиеттегі рекордтық қасиеттерін кез келген үлгіге көшіруге болмайды?

6. Графен пленкасының сапасын бағалайтын зерттеу жоспарын ұсыныңыз.

Негізгі ғылыми әдебиеттер және DOI

1. Novoselov K.S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. Science, 2004. DOI: 10.1126/science.1102896

2. Lee C. et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. Science, 2008. DOI: 10.1126/science.1157996

3. Balandin A.A. et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. Nano Letters, 2008. DOI: 10.1021/nl0731872

4. Li X. et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. Science, 2009. DOI: 10.1126/science.1171245

5. Ferrari A.C., Basko D.M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. Nature Nanotechnology, 2013. DOI: 10.1038/nnano.2013.46

6. Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene. Nature Materials, 2007. DOI: 10.1038/nmat1849