

АНДАТПА

«6D074000 – Наноматериалдар и нанотехнологиялар» білім беру бағдарламасы бойынша
философия докторы (Ph.D.) дәрежесіне ізденіс

ЕРЛАНҰЛЫ ЕРАСЫЛ

КӨМІРТЕГІ НАНОҚАБЫРҒАЛАРЫН СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Жұмыс газ разряд көзі мен субстраттардың әртүрлі түрлерін пайдалана отырып, газ фазасынан плазма-химиялық тұндыру (PECVD) әдісімен көміртегі наноқабырғаларын (КНҚ) синтездеуге, сондай-ақ КНҚ физика-химиялық қасиеттерін зерттеуге арналған.

Зерттеу өзектілігі. Нанотехнологиялардың дамуымен наноматериалдар, атап айтқанда көміртекті наноқұрылымды материалдар барған сайын әртүрлі практикалық қолданбаларды табуда және өнеркәсіптің әртүрлі салаларына, атап айтқанда медицина, электроника, энергетика, мұнай-газ өнеркәсібі, құрылыс, аэроғарыш, машина жасау және басқа салаларда белсенді түрде енгізілуде.

Көміртекті наноқабырғалар (КНҚ) - субстраттарда тік тұрған және лабиринт тәрізді құрылымды құрайтын өздігінен ұйымдастырылған нанографен парақтарынан тұратын көміртектің аллотропты модификацияларының бірі. Жақында, 2002 жылы ашылғанына қарамастан, олар соңғы екі онжылдықта бүкіл әлем бойынша көптеген ғалымдардың назарын аударды, бұл КНҚ арналған басылымдар мен патенттердің күрт өсуімен дәлелденді.

Олардың ерекше морфологиясына байланысты болашақ құрылғылар үшін КНҚ функционалдығына көп көңіл бөлінді. Үлкен бетінің ауданы шамамен $1000 \text{ м}^2/\text{г}$, жоғары кеуекті микроқұрылымы және үлкен өткізгіштігі бар КНҚ отын ұяшықтарында, литий-ионды батареяларда, фотоэлектрлік құрылғыларда, күн батареяларында, жұқа пленкалы транзисторларда, газ сенсорларында, автоэмиссиялық құрылғыларда, жарық сіңіргіштерде, жақсартылған биосенсорларда, суперконденсаторларда және тіндік инженерия жақтауларында қолдануға арналған перспективалы материал болып табылады.

Алайда, наноиндустрияны дамытудың осы кезеңінде наноматериалдарды, соның ішінде КНҚ, ең тиімді және энергияны аз жұмсайтын әдістерді алу маңызды шарттардың бірі болып табылады, бұл наноқұрылымды материалды синтездеу кезінде шығындарды үнемдеуге әкеледі. Сонымен қатар, КНҚ пленкаларының синтез процесін және соңғы морфологиясын басқару қиын міндет болып қала береді, атап айтқанда, қажетті морфологиясы мен физика-химиялық қасиеттері бар КНҚ алу. Осыған байланысты әртүрлі наноқұрылымды материалдарды алу үшін кеңінен қолданылатын плазмалық технологиялар белсенді дамып келеді. Материалтану және берілген қасиеттері бар наноматериалдарды алу саласындағы плазмохимиялық технологиялардың мүмкіндіктері өте перспективалы және әрі қарай зерттеуді қажет етеді.

Көптеген эксперименттік жұмыстарда КНҚ синтезі үшін әртүрлі типтегі газ разрядының плазмасы (жоғары жиілікті сыйымдылық разряды, жану разрядының плазмасы, аса жоғары жиілікті плазма, атмосфералық қысым плазмасы, аралас разряд) әмбебап орта ретінде қолданылады, мұнда разряд параметрлерінің өзгеруі арқылы морфология мен қасиеттерді дәл бақылау, сондай-ақ зерттеу мақсатында синтез процесін басқарудың бірқатар мүмкіндіктері пайда болады және алынған материалдың өсу механизмін түсінуге мүмкінлік бар.

Жоғарыда айтылғандарға байланысты КНҚ синтез процесін, өсу және қалыптасу механизмін зерттеу, морфологияны басқару, олардың қасиеттерін зерттеу нанотехнология мен материалтану саласындағы іргелі және қолданбалы мәселелерді шешудің өте *өзекті* міндеті болып табылады деген қорытынды жасауға болады.

Зерттеу мақсаты. әр түрлі разрядты көздер мен субстраттарды қолдана отырып, PECVD әдісімен КНҚ синтезі және олардың физика-химиялық қасиеттерін зерттеу.

Зерттеу объектісі: КНҚ және PECVD синтез технологиялары болып табылады.

Зерттеу пәні. Әртүрлі плазма көздерін, атап айтқанда жоғары жиілікті сыйымдылықты разрядты (ССР) плазманы, жоғары жиілікті индукциялық разрядты (ICP) плазманы, аса жоғары жиілікті разрядты радикалды инъекциялық (RI) плазманы пайдалана отырып, PECVD әдісімен КНҚ синтезі, берілген морфологиясы бар КНҚ, КНҚ қасиеттерін зерттеу.

Мақсатқа жету үшін келесі міндеттер қойылды:

1. ССР - PECVD әдісімен КНҚ синтездеуге арналған эксперименттік қондырғыны әзірлеу, синтездің оңтайлы шарттарын анықтау және алынған КНҚ морфологиялық және құрылымдық қасиеттерін зерттеу;

2. ICP-PECVD әдісімен КНҚ синтездеу процесін зерттеу және алынған үлгілердің физика-химиялық қасиеттерін сипаттау;

3. RI-PECVD әдісіне негізделген алюминий оксидінің нано-кеуекті мембранасының бетіндегі КНҚ синтезі және алынған үлгілерді талдау;

4. ССР- PECVD және RI-PECVD әдістерімен берілген морфологиямен КНҚ алу.

Зерттеу әдістері. Жұмыс мақсатына жету және қойылған міндеттерді орындау үшін плазманың да, алынған материалдың да қасиеттерін зерттеудің келесі әдістері қолданылды: плазманы оптикалық диагностикалау әдісі, атап айтқанда оптикалық-эмиссиялық спектрометрия, КНҚ морфологиялық сипаттамаларын талдау әдістері сканерлеуші электрондық микроскоп (Quanta 3D 200I SEM Fei, SU8200 Fe SEM Hitachi High-Technologies Corporation, SEM, ZEISS Crossbeam 540), оптикалық микроскопы (Leica DM 6000m), зондты сканерлеу микроскопы (NTegra Thermo), трансмиссиялық электронды микроскоп (TEM, JEOL JEM - 1400 Plus), құрылымдық сипаттау әдістері: жарықтың комбинациялық шашырау спектрометрі (Solver Spectrum, NT-MDT, 473 НМ лазерлік толқын ұзындығы бар Ресей және 514,5 НМ лазерлік толқын ұзындығы бар LabRAM Horiba Evolution & Omega Scope), рентгендік фотоэлектрондық спектрометр (XPS, NEXSA, Thermo Scientific) және ультракүлгін фотоэлектрондық спектрометр (UPS, NEXSA, Thermo Scientific), оптикалық қасиеттерді зерттеу әдісі-UV-Vis спектрофотометрі (Lambda1050, PerkinElmer Ltd), электрлік қасиеттерді зерттеу әдістері - Ван-дер-Пау холл эффектінің өлшеу жүйесі (HMS-5500, Escoria), төрт зондты өлшеу жүйесі (RM3000, Jandel) және термоэлектрлік өлшемдер, sem негізіндегі энергетикалық дисперсиялық рентгендік спектроскопия әдісі, элементтік құрамды анықтауға арналған ZEISS Crossbeam 540, бағдарламалық жасақтаманы қолдана отырып, Минковскийдің фракталдық талдауы мен функционалдығына негізделген морфологияны сипаттау әдістері Gwyddion сияқты аналитикалық жабдықты пайдаланылды.

Қорғауға шығарылатын ережелер:

– қосымша плазма көздерін пайдаланбай, ССР-PECVD әзірленген энергия тиімді әдісіне негізделген КНҚ синтезінің оңтайлы параметрлері 500 °С температурада, Ar 7-8 sccm реакциялық газы үшін газдар ағыны және құрамында көміртегі бар газ CH₄ 0,7-1 sccm, синтез уақыты 20-25 мин және разряд қуаты 8-15 Вт болғанда және жоғары жиілікті газдың қуатын одан әрі ұлғайту болып табылады. разряд (100 Ваттқа дейін) көп қабатты графеннің пайда болуына әкеледі;

– AR:CH₄ (89,1:9,9%) және H₂ 20 sccm және 5 sccm қоспасының шығынымен 800 °С температурада және 140 Вт разряд қуатында ICP-PECVD әдісімен кварцтық субстраттарда 10 мин қадаммен 30-дан 60 мин-ға дейін КНҚ синтездеу уақытын ұлғайту 60 нм биіктіктегі лабиринттік КНҚ морфологиясын өзгертеді (синтез уақыты кезінде 30-40мин) биіктігі 190 нм (синтез уақыты 50-60 мин болған кезде) жапырақ-тәріздіге дейін, бұл КНҚ кристалдылығының жоғарылауына, атап айтқанда G Раман спектрінің FWHM 37,84-тен 33,27 см-ге дейін тарылуына, IG/ID қатынасының 0,92-ден 1,59-ға дейін және графитация дәрежесінің 41% - дан 52% - ға дейін ұлғаюына әкеледі %, сондай-ақ, беттік кедергіні 2000-нан 600-ге дейін төмендету Ω / \square және жартылай өткізгіштік қасиеттерін p-түрінен (30-40 мин) n-түріне (50-60 мин) өзгерту;

– RI-PECVD әдісімен КНҚ синтездеу процесінде алюминий оксидінің нанопоралық мембранасының қалыңдығының 3 мкм-ден 18 мкм-ге дейін және кеуек диаметрінің 75 нм-ден

200 нм-ге дейін өзгеруі КНҚ биіктігінің 907 нм-ден 85 нм-ге дейін және қабырғалардың орташа ұзындығының 443-тен 314 нм-ге дейін төмендеуіне, сондай-ақ КНҚ кеуек тығыздығының $17\ 32\ \text{мкм}^{-2}$ дейін жоғарылауына әкеледі.

– КНҚ морфологиясы ССР-PECVD әдісімен 11 Вт қуаттылықта, температурсы 460 °С, Ar:CH₄ – 7:0,8 sccm газ қоспасының ағынында және синтездеу уақыты 25 мин кезінде және 400 Вт қуаттылықта RI-PECVD әдісімен, температура 460 °С, CH₄: H₂-50: 100 sccm ағынында синтез уақыты 10 мин кезінде диаметрі 150-200 нм және қалыңдығы 10 мкм алюминий оксидінің нано-кеуекті мембранасының морфологиясын қайталайды.

Диссертациялық жұмысты орындау барысында алынған және белгіленген зерттеудің негізгі нәтижелері:

1. 8-15 Вт разряд қуаты, Ar 7-8 sccm реакциялық газы үшін газ ағыны және құрамында көміртегі бар CH₄ 0,7-1 sccm газы, 500°C температурасы, 10-25 мин синтез уақыты шегінде, плазманың қосымша көздерін пайдаланбай, оңтайлы плазма параметрлері бар КНҚ синтездеудің энергия тиімді ССР-PECVD әдісі әзірленді, бұл сапалы КНҚ алуға мүмкіндік береді. СЭМ, Раман және АСМ нәтижелері бойынша синтез процесінің картасы әзірленді.

2. Синтез уақытына байланысты ICP-PECVD әдісімен кварцты субстраттың бетіне КНҚ тұндыру бойынша эксперименттік жұмыстар жүргізілді. Нәтижесінде алынған КНҚ пленкалары биіктігі 60-тан 190 нм-ге дейінгі тігінен бағытталған көп қабатты графен парақтарынан тұрады. Синтез уақытына байланысты КНҚ пленкаларының морфологиясы лабиринттен (30-40 мин) жапырақшаға (50-60 мин) дейін өзгереді. Үлгілерінің Раман спектрлерін талдау нәтижесінде алынған материалдар КНҚ екенін көрсетті. IG/ID шыңдарының арақатынасы артады, Раман спектрінің G шыңының FWHM талдауы G шыңының $37,84\ \text{см}^{-1}$ -ден $33,27\ \text{см}^{-1}$ -ге дейін тарылуын көрсетеді, бұл өсу уақытының ұлғаюымен алынған КНҚ құрылымының сапасының жақсарғанын көрсетеді. КНҚ морфологиясының материалдың әртүрлі оптикалық, құрылымдық және электрлік қасиеттеріне әсері анықталды. Атап айтқанда, Холл және Зебек үлгілерінің әсерін өлшеу лабиринтті морфологиясы бар КНҚ пленкалары (синтез уақыты 30 және 40 мин) р типті жартылай өткізгіштік қасиеттерді көрсететінін, ал жапырақшалы морфологиясы бар КНҚ пленкалары (синтез уақыты 50 және 60 мин) n өткізгіштік түрін көрсететінін көрсетеді;

3. RI-PECVD әдісі негізінде алюминий оксидінен жасалған нано-кеуекті мембрананың бетінде КНҚ синтездеу бойынша эксперименттік жұмыстар жүргізілді. Алюминий оксиді мембранасының қалыңдығының жоғарылауы КНҚ биіктігінің төмендеуіне әкелетіні анықталды. Құрылымның жетілмегендігін көрсететін D және G (ID/IG) шыңдарының есептік қатынасы нано-кеуекті алюминийдің қалыңдығы 10 мкм және КНҚ биіктігі 334 нм болатын үлгіні қоспағанда, барлық үлгілер үшін бірдей мәндерді көрсетті;

4. Представлены экспериментальные результаты по синтезу УНС с заданной морфологией на поверхности нанопористой мембраны из оксида алюминия с использованием двух различных методов, а именно ССР-PECVD и RI-PECVD. Установлена зависимость воспроизводимости морфологии мембран структурами УНС от времени синтеза методом ССР-PECVD. В случае УНС, выращенных с использованием RI-PECVD, наностенки растут преимущественно вертикально, что объясняется интенсивной инъекцией водородных радикалов, которые предотвращают вторичный рост УНС. Выявлено влияние диаметра пор и толщины мембраны на рост УНС методом RI-PECVD. Екі түрлі әдісті, атап айтқанда ССР-PECVD және RI-PECVD қолдана отырып, алюминий оксидінің нанопоралық мембранасының бетінде берілген морфологиясы бар КНҚ синтезі бойынша эксперименттік нәтижелер ұсынылған. ССР-PECVD әдісімен синтездеу уақытына КНҚ құрылымдарының мембрана морфологиясының репродуктивтілігінің тәуелділігі анықталды. RI-PECVD көмегімен өсірілген КНҚ жағдайында наноқабықтар негізінен тігінен өседі, бұл сутегі радикалдарының интенсивті инъекциясымен түсіндіріледі, бұл КНҚ қайталама өсуіне жол бермейді. RI-PECVD әдісімен кеуек диаметрі мен мембрана қалыңдығының КНҚ өсуіне әсері анықталды.

Жұмыстың жаңалығы. Жұмыстың жаңалығы мен өзіндік ерекшелігі-бұл бірінші рет:

- Бұл қосымша плазма көздерін пайдаланбай, ССР-PECVD негізіндегі КНҚ синтезінің энергияны үнемдейтін әдісін әзірледі.
- ICP-PECVD әдісімен КНҚ синтездеу уақытының алынған материалдың морфологиясының лабиринттен жапырақшаға өзгеруіне әсері зерттелді.
- RI-PECVD әдісімен КНҚ синтезінде алюминий оксидінің нано-кеуекті мембранасының қалыңдығы мен кеуек диаметрінің биіктікке, қабырғаның орташа ұзындығына, кеуек тығыздығына әсері анықталды.
- КНҚ алюминий оксидінің нано-кеуекті мембранасының морфологиясын қайталау үшін ССР-PECVD және RI-PECVD әдістерінің синтез параметрлері анықталды.

Жұмыстың ғылыми-практикалық маңыздылығы плазма физикасы, химия, материалтану, электроника және нанотехнология салаларында халықаралық ғылыми қоғамдастықтың жоғары қызығушылығымен расталады. Алынған нәтижелер нанотехнологияларды дамыту үшін құндылық болып табылады, атап айтқанда арзан өнімді алуға әкелетін арзан КНҚ синтездеу технологиясын әзірлеу және берілген морфологиясы бар КНҚ практикалық қолдану үшін материалды алу қолданбалы есептерді шешуге мүмкіндік береді, атап айтқанда суперконденсаторлар үшін электродтар ретінде және күн батареяларында, газ датчиктерін, фотодетекторларды, биосенсорларды және радиацияға төзімді оптоэлектрондық құрылғылар жасауға қолданыс таба алады. Плазманың параметрлері мен қасиеттерінің синтезделген КНҚ әсерін, өсу механизмін және КНҚ түзілуін зерттеу және наноматериалдың физика-химиялық қасиеттерін талдау одан әрі практикалық қолдану үшін маңызды.

Ұлттық деңгейде осындай зерттеулердің қажеттілігі Қазақстанның ғылыми-технологиялық және индустриялық-инновациялық дамуының басым бағыттары болып табылатын энергетика, электроника, плазмалық технологиялар, нанотехнологиялар және наноматериалдар (көміртекті наноматериалдар) сияқты салаларда жұмыс нәтижелерін кеңінен қолданумен байланысты.

Алынған нәтижелердің сенімділігі мен негізділігі талдаудың дәл және заманауи әдістерін, сондай-ақ ғылыми әдісті қолдана отырып расталады. Дұрыстығы мен қайталануын қамтамасыз ету үшін барлық эксперименттер бірнеше параллельде жүргізілді, ал нәтижелер жоғары импакт-факторы бар журналдарда және Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым және жоғары білім саласындағы сапаны қамтамасыз ету комитеті (ҚР ҰӘҚ ҒЖБССҚК) ұсынған басылымдарда, жақын және алыс шетелдердің халықаралық ғылыми конференцияларының еңбектерінде жарияланымдармен расталды, сондай-ақ Қазақстан Республикасының пайдалы моделіне алынған патент.

Жарияланымдар. Зерттеу нәтижелері бойынша Web of Knowledge (Web of Science, АҚШ) және Scopus (Elsevier, Нидерланды) халықаралық ақпараттық ресурсына кіретін импакт-факторы бар журналдарда 11 мақала, ҚР ҰӘҚ ҒЖБССҚК ұсынған журналдарда 2 мақала, ҚР пайдалы моделіне 1 патент, "Белая книга по нанотехнологиям" кітабында 2 жұмыс жарияланды, Халықаралық ғылыми конференциялар материалдарындағы 11 жұмыс.

Жұмысты апробациялау. Нәтижелер келесі халықаралық конференцияларда баяндалды және талқыланды: International conference on Advanced Energy materials (AEM-2018), Surrey, UK 10-12 September 2018; First Annual Meeting of Kazakh Physical Society, Astana, Kazakhstan, 10-13 October 2018; "Фараби Әлемі" студенттер мен жас ғалымдардың халықаралық конференциясы, Алматы, Қазақстан, 8-11 сәуір 2019ж; Second annual meeting of Kazakh Physical Society Almaty, Kazakhstan, June 6-8, 2019; International Conference on Applied Surface Science 2019 (ICASS), Pisa, Italy 17-20 June 2019; XXXIV International conference on Phenomena in ionized gases (XXXIV ICPIG) Sapporo, Hokkaido, Japan 14-19 July 2019; The 7th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems (INESS-2019) Almaty, Kazakhstan, August 7-9, 2019; International workshop "Recent Advanced in Plasma Physics and technology" dedicated to the memory of academician Fazylkhan Baimbetov, Almaty, Kazakhstan, December, 19-21 2019; Студенттер мен жас ғалымдардың халықаралық ғылыми конференциясы, "ФАРАБИ ӘЛЕМІ", Алматы, 8-11 сәуір 2020ж.; Scientific-Coordination Session on "Non-Ideal Plasma Physics" Moscow, Russia, December 16-17, 2020; 7th Nano Today conference

Guangzhou, China, November 16-18, 2021; 20th International Congress on Plasma Physics, Gyeongju, Korea from November 27 to December 2, 2022; 25th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC25), Kyoto, Japan, May 21-26, 2023; Third annual meeting of Kazakh Physical Society Kurchatov, Kazakhstan, June, 7-11, 2023. Сондай-ақ эксперименттік нәтижелер ҚР ҰҒА академигі, ф.-м. ғ. д., әл-Фараби атындағы ҚазҰУ физика-техникалық факультетінің проф. Т.С. Рамазанов бастаған тозаңды плазм және плазмалық технологиялар зертханасының апта сайынғы ғылыми семинарларында талқыланды, және ғылыми кеңесшілер проф. М.Т. Ғабдуллин (Қазақстан-Британ техникалық университеті, Қазақстан), проф. М. Хори (Нагоя Университеті, Жапония) және коллобораторлар: проф. Хироки Кондо (Нагоя Университеті, Жапония), проф. А.Н. Жұмабеков (Назарбаев Университеті, Қазақстан) және проф. В.В. Брус (Назарбаев Университеті, Қазақстан).

Автордың жеке үлесі Ұсынылған зерттеу нәтижелері, атап айтқанда ССР-PECVD негізіндегі эксперименттік қондырғыны және КНҚ синтездеу әдісін әзірлеу, әртүрлі синтез әдістерімен КНҚ синтездеу процесін зерттеу және алынған материалдардың қасиеттерін зерттеуді автор жүргізді. Міндеттер қою және алынған эксперименттік нәтижелерді талқылау ғылыми кеңесшілермен бірлесіп жүргізілді. Е. Еранұлының барлық мақалаларында бірінші автор немесе корреспондент-автор болып табылады, осылайша аталған барлық ғылыми еңбектерді дайындауда негізгі үлес қосты.

Тақырыптың ғылыми-зерттеу жұмыстарының жоспарымен және әртүрлі мемлекеттік бағдарламалармен байланысы. Жұмыс қолданбалы ғылыми-зерттеу жұмыстарының жоспарларына сәйкес орындалды: ҚР БҒМ ҒК гранты AP08856684 "Плазмалық ортадағы көміртекті наноқабырғаларды синтездеу, олардың қасиеттерін зерттеу және практикалық қолдану" 2020-2022жж.; ҚР ҒЖБМ ҒК гранты AP19676443 "Көміртекті наноқабырғалар негізінде био-, фото - және газға сезімтал сенсорларды жасау" 2023-2025жж.