

## АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD)  
по специальности «6D074000 – Наноматериалы и нанотехнологии»

**ЕРЛАНҰЛЫ ЕРАСЫЛ**

### СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТЕН И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

**Общая характеристика работы.** Работа посвящена синтезу углеродных наностен (УНС) методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD) с использованием различных видов газоразрядного источника и подложек, а также изучению физико-химических свойств УНС.

**Актуальность темы.** С развитием нанотехнологий, наноматериалы, в частности углеродные наноструктурированные материалы, всё чаще находят различное практическое применение и активно внедряются в различные отрасли индустрии, в частности, в медицине, электронике, энергетике, нефтегазовой промышленности, строительстве, аэрокосмической отрасли, машиностроении и других областях.

Углеродные наностены (УНС) являются одной из аллотропных модификаций углерода, которые состоят из самоорганизованных листов нанографена, вертикально стоящих на подложках и образующих лабиринтообразную структуру. Несмотря на то, что УНС были открыты совсем недавно, в 2002 году, за последние два десятилетия они привлекли огромное внимание большинства ученых во всем мире, об этом свидетельствует резкий рост количества публикаций и патентов, посвященных УНС.

В последнее время значительное внимание было сосредоточено на функциональности УНС для будущих устройств из-за их уникальной морфологии. Благодаря большой площади поверхности около 1000 м<sup>2</sup>/г, высокопористой микроструктуре и большой токопроводящей способности, УНС представляет собой многообещающий материал для применения в топливных элементах, литий-ионных батареях, фотоэлектрических устройствах, солнечных элементах, тонкопленочных транзисторах, газовых сенсорах, автоэмиссионных устройствах, поглотителях света, улучшенных биосенсорах, суперконденсаторах и каркасах для тканевой инженерии.

Однако, на данном этапе развития nanoиндустрии, одним из важнейших условий является получение наноматериалов, в том числе и УНС, наиболее эффективными и менее энергозатратными методами, что приведет к экономии средств при синтезе наноструктурированного материала. Кроме этого, управление процессом синтеза и конечной морфологией пленок УНС остается сложной задачей, в частности, получение УНС с необходимой морфологией и физико-химическими свойствами. В этой связи активно развиваются плазменные технологии, которые широко применяются для получения различных наноструктурированных материалов. Возможности плазмохимических технологий в области материаловедения и получения наноматериалов с заданными свойствами очень перспективны и требуют дальнейшего исследования.

Во многих экспериментальных работах для синтеза УНС используют плазму газового разряда различного типа (высокочастотный емкостный разряд, плазма тлеющего разряда, сверхвысокочастотная плазма, плазма атмосферного давления, комбинированный разряд) в роли универсальной среды, где с помощью вариаций параметрами разряда возникает ряд возможностей управления процессом синтеза в целях прецизионного контроля морфологии и свойств, а также исследования механизма роста получаемого материала.

В связи с вышеизложенным можно сделать заключение, что исследование процесса синтеза, механизма роста и формирования УНС, управление морфологией, изучение их свойств является весьма **актуальной** задачей для решения как фундаментальных, так и прикладных задач в нанотехнологии и материаловедении.

**Цель работы.** синтез УНС методом PECVD с использованием различных видов газоразрядного источника и подложек и изучение их физико-химических свойств.

**Объектами исследования** являются УНС и технологии синтеза PECVD.

**Предмет исследования.** Синтез УНС методом PECVD с использованием различных источников плазмы, в частности плазма высокочастотного емкостного разряда (ССР), плазма высокочастотного индукционного разряда (ICP), плазма с инъекцией радикалов сверхвысокочастотного разряда (RI), исследование свойств УНС, УНС с заданной морфологией.

Для достижения поставленной цели поставлены следующие **задачи**:

1. Разработка экспериментальной установки для синтеза УНС методом ССР- PECVD, определение оптимальных условий синтеза и изучение морфологических и структурных свойств полученных УНС;

2. Исследование процесса синтеза УНС методом ICP-PECVD и характеристика физико-химических свойств полученных образцов;

3. Синтез УНС на поверхности нанопористой мембраны из оксида алюминия на основе метода RI-PECVD и анализ полученных образцов;

4. Получение УНС с заданной морфологией методами ССР- PECVD и RI-PECVD.

**Методы исследования.** Для достижения цели работы и выполнения поставленных задач применены следующие методы исследования как свойств плазмы, так и получаемого материала: метод оптической диагностики плазмы, в частности оптико-эмиссионная спектроскопия, методы анализа морфологических характеристик УНС с использованием аналитического оборудования, такого как сканирующий электронный микроскоп (Quanta 3D 200i SEM FEI, SU8200 FE SEM Hitachi High-Technologies Corporation, SEM, ZEISS Crossbeam 540), зондовый сканирующий микроскоп (NTegra Thermo), оптический микроскоп DM 6000M (Leica), просвечивающий электронный микроскоп (ТЕМ, JEOL JEM - 1400 Plus), методы структурной характеристики: спектрометр комбинационного рассеяния света (Solver Spectrum, NT-MDT, Россия с длиной волны лазера 473 нм и LabRAM Horiba Evolution & Omega Scope с длиной волны лазера 514,5 нм), рентгеновский фотоэлектронный спектрометр (XPS) (NEXSA, Thermo Scientific) и ультрафиолетовый фотоэлектронный спектрометр (UPS, NEXSA, Thermo Scientific), метод исследования оптических свойств -спектрофотометр UV-Vis (Lambda1050, PerkinElmer Ltd), методы изучения электрических свойств - система измерения эффекта Холла Ван-дер-Пау (HMS-5500, Escoria), четырехзондовая система измерения (RM3000, Jandel) и термоэлектрические измерения, метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на основе SEM, ZEISS Crossbeam 540 для определения элементного состава, методы характеристики морфологии на основе фрактального анализа и функционалов Минковского с использованием программного обеспечения Gwyddion.

**Положения, выносимые на защиту:**

– оптимальные параметры синтеза УНС на основе разработанного энергоэффективного метода ССР-PECVD, без использования дополнительных источников плазмы, являются при температуре 500 °С, поток газов для реакционного газа Ar 7-8 sccm и углеродосодержащего газа CH<sub>4</sub> 0,7-1 sccm, при приделе времени синтеза 20-25 мин и мощности разряда 8-15 Вт, а дальнейшее увеличение мощности высокочастотного разряда (до 100 Вт) приводит к формированию многослойного графена;

– увеличение времени синтеза УНС от 30 до 60 мин с шагом 10 мин на кварцевых подложках методом ICP-PECVD при температуре 800<sup>0</sup>С и мощности разряда 140 Вт с расходом смеси Ar:CH<sub>4</sub> (89,1:9,9%) и H<sub>2</sub> 20 sccm и 5 sccm изменяет морфологию УНС от лабиринтной с высотой 60 нм (при времени синтеза 30-40мин) к лепестковой с высотой 190 нм (при времени синтеза 50-60 мин), что приводит к повышению кристалличности УНС, в частности, к сужению FWHM рамановского пика G с 37,84 до 33,27 см<sup>-1</sup>, увеличению соотношения I<sub>G</sub>/I<sub>D</sub> от 0,92 до 1.59 и степени графитации от 41 % до 52 %, а также к уменьшению поверхностного сопротивления с 2000 до 600 Ω/□ и изменению полупроводниковых свойств от *p*-типа (30-40 мин) к *n*-типу (50-60 мин);

– изменение толщины нанопористой мембраны оксида алюминия с 3 мкм до 18 мкм и диаметра пор с 75 нм до 200 нм в процессе синтеза УНС методом RI-PECVD приводит к уменьшению высоты УНС с 907 нм до 85 нм и средней длины стенок с 443 до 314 нм, а также к увеличению плотности пор УНС с 17 до 32 мкм<sup>-2</sup>;

– морфология УНС повторяет морфологию нанопористой мембраны оксида алюминия диаметром пор 150-200 нм и толщиной 10 мкм при синтезе методом CCP-PECVD при мощности 11 Вт, температуре 460 °С, в потоке газовой смеси Ar:CH<sub>4</sub> – 7:0,8 sccm и времени синтеза 25 мин и методом RI-PECVD при мощности 400 Вт, температуре 460 °С, в потоке CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub> – 50:100 sccm при времени синтеза 10 мин с использованием в качестве подложки нанопористой мембраны.

**Основные результаты исследования,** полученные и установленные в ходе выполнения диссертационной работы:

1. Разработан энергоэффективный CCP-PECVD метод синтеза УНС с оптимальными параметрами плазмы, в пределах мощности разряда 8-15 Вт, потока газов для реакционного газа Ar 7-8 sccm и углеродосодержащего газа CH<sub>4</sub> 0,7-1 sccm, температуры 500 °С, времени синтеза 10-25 мин, без использования дополнительных источников плазмы, который дает возможность получать качественные УНС. По результатам СЭМ, КРС и АСМ была разработана карта процесса синтеза.

2. Проведены экспериментальные работы по осаждению УНС на поверхности кварцевой подложки методом ICP-PECVD в зависимости от времени синтеза. В результате полученные пленки УНС состоят из вертикально ориентированных многослойных листов графена высотой от 60 до 190 нм. В зависимости от времени синтеза морфология пленок УНС изменяется от лабиринтной (30-40 мин) до лепестковой (50-60 мин). Анализ спектров КРС образцов показал, что полученные материалы представляют собой УНС. Отношение пиков I<sub>G</sub>/I<sub>D</sub> увеличивается, анализ FWHM пика G спектра КРС показывает сужение пика G с 37,84 см<sup>-1</sup> до 33,27 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует об улучшении качества структуры полученных УНС с увеличением времени роста. Выявлено влияние морфологии УНС на различные оптические, структурные и электрические свойства материала. В частности, измерения эффекта Холла и Зеебека образцов показывают, что пленки УНС с лабиринтной морфологией (время синтеза 30 и 40 мин) проявляют полупроводниковые свойства p-типа, тогда как пленки УНС с лепестковой морфологией (время синтеза 50 и 60 мин) проявляют n-тип проводимости.

3. Проведены экспериментальные работы по синтезу УНС на поверхности нанопористой мембраны из оксида алюминия на основе метода RI-PECVD. Установлено, что увеличение толщины мембраны оксида алюминия приводит к уменьшению высоты УНС. Расчетное соотношение пиков D и G (I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>), которое указывает на степень несовершенства структуры, показало одинаковые значения для всех образцов, за исключением образца, где толщина нанопористого алюминия составляет 10 мкм, а высота УНС составляет 334 нм.

4. Представлены экспериментальные результаты по синтезу УНС с заданной морфологией на поверхности нанопористой мембраны из оксида алюминия с использованием двух различных методов, а именно CCP-PECVD и RI-PECVD. Установлена зависимость воспроизводимости морфологии мембран структурами УНС от времени синтеза методом CCP-PECVD. В случае УНС, выращенных с использованием RI-PECVD, наностенки растут преимущественно вертикально, что объясняется интенсивной инжекцией водородных радикалов, которые предотвращают вторичный рост УНС. Выявлено влияние диаметра пор и толщины мембраны на рост УНС методом RI-PECVD.

**Новизна работы.** Новизна и оригинальность работы заключается в том, что в ней впервые:

– Разработан энергоэффективный метод синтеза УНС на основе CCP-PECVD без использования дополнительных источников плазмы.

– Исследовано влияние времени синтеза УНС методом ICP-PECVD на изменение морфологии получаемого материала с лабиринтной к лепестковой.

– Установлено влияние толщины нанопористой мембраны оксида алюминия и диаметра пор при синтезе УНС методом RI-PECVD на высоту, среднюю длину стенок плотность пор.

– Определены параметры синтеза методов CCP-PECVD и RI-PECVD для которых синтезированы УНС повторяют морфологию нанопористой мембраны оксида алюминия.

**Научно-практическая значимость работы** подтверждается высоким интересом международного научного сообщества, как по физике плазмы, химии, материаловедения, электроники, так и в отрасли нанотехнологий. Полученные результаты представляют ценность для развития нанотехнологий, в частности разработка дешевой технологии синтеза УНС, что приведет к получению более дешевого продукта, и получение материала с заданной морфологией дают возможность решению прикладных задач, в частности для практического применения УНС в качестве электродов для суперконденсаторов и в солнечных элементах, для создания газовых сенсоров, фотодетекторов, биосенсоров и радиационно-стойких оптоэлектронных устройств. Исследование влияния параметров и свойств плазмы на синтезируемые УНС, механизм роста и формирование УНС, и анализ физико-химических свойств наноматериала имеют значимость для дальнейших практических приложений.

Необходимость подобных исследований на национальном уровне связана с широким прикладным применением результатов работы, в таких областях как энергетика, электроника, плазменные технологии, нанотехнологии и наноматериалы (углеродные наноматериалы), которые являются приоритетными направлениями научно-технологического и индустриально-инновационного развития Казахстана.

**Достоверность и обоснованность полученных результатов** подтверждены с использованием точных и современных методов анализа, а также научного метода. Для обеспечения достоверности и воспроизводимости все эксперименты проводили в нескольких параллелях, а результаты подтверждались публикациями в журналах с высоким импакт-фактором и в изданиях, рекомендованных Комитетом по обеспечению качества в сфере науки и высшего образования Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (КОКСНВО МНВО РК), в трудах международных научных конференций ближнего и дальнего зарубежья, а также полученным патентом на полезную модель Республики Казахстан.

**Публикации.** По результатам исследований опубликовано 11 статей в журналах с импакт-фактором, входящих в международный информационный ресурс Web of Knowledge (Web of Science, США) и Scopus (Elsevier, Нидерланды), 2 статьи в журналах рекомендованных КОКСНВО МНВО РК, 1 патент на полезную модель РК, 2 работы в книге «Белая книга по нанотехнологиям», 11 работ в материалах Международных научных конференций.

**Апробация работы.** Полученные результаты докладывались и обсуждались на следующих международных конференциях: 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; Международная конференция студентов и молодых ученых «Фараби Әлемі», Алматы, Казахстан, 8-11 апреля 2019г; 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 Fazylykhan Baimbetov, Almaty, Kazakhstan, December, 19-21 2019; Международная научная конференция студентов и молодых ученых, «ФАРАБИ ӘЛЕМІ», Алматы, 8-11 апреля 2020г.; 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. Также экспериментальные результаты обсуждались на еженедельных научных семинарах лаборатории Пылевой плазмы и плазменных технологии во главе с академиком НАН РК, д.ф.-м.-н., проф. Т.С. Рамазановым физико-технического факультета КазНУ имени аль-Фараби и с научными консультантами проф. М.Т. Габдуллиным (Казахстанско-Британский технический университет, Казахстан) и проф. М. Хори (Университет Нагоя, Япония), и коллабораторами: проф. Хироки Кондо (Университет Нагоя, Япония), проф. А.Н. Джумабеков (Назарбаев Университет, Казахстан) и проф. В.В. Брус (Назарбаев Университет, Казахстан).

**Личный вклад автора** Представленные результаты исследований, в частности разработка экспериментальной установки и метод синтеза УНС на основе ССР-PECVD, исследование процесса синтеза УНС различными методами синтеза и изучение свойств полученных материалов были проведены автором. Постановка задач и обсуждение полученных экспериментальных результатов проводились совместно с научными консультантами. Во всех статьях Ерланулы Е. является первым автором или автором-корреспондентом, таким образом внес основной вклад при подготовке всех указанных научных трудов.

**Связь темы с планом научно-исследовательских работ и различными Государственными программами.** Работа выполнена в соответствии с планами прикладных научно-исследовательских работ: грант КН МОН РК AP08856684 «Синтезирование углеродных наностен в плазменной среде, исследование их свойств и практическое применение» 2020-2022гг.; грант КН МНВО РК AP19676443 «Создание био-, фото- и газочувствительных сенсоров на основе углеродных наностен» 2023-2025гг.