

05;06;11;12

## Свободные графеновые пленки из терморасширенного графита

© А.Т. Дидейкин, В.В. Соколов, Д.А. Саксеев, М.В. Байдакова, А.Я. Вуль

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: dideikin@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 25 февраля 2010 г.)

Предложен метод получения свободных графеновых пленок с использованием интеркаляции кристаллического графита и его последующего терморасширения. Приведены результаты исследования терморасширенного графита, полученного СВЧ-облучением с помощью растровой электронной микроскопии, и показано наличие в нем фрагментов свободных графеновых пленок. Сделан вывод о возможности получения указанным методом графена, пригодного для экспериментальных исследований.

Графеном называется плоский одиночный слой атомов углерода с  $sp^2$ -гибридизацией электронных оболочек. Интерес к исследованию этой новой углеродной наноструктуры возник в 2004 г., когда впервые была экспериментально продемонстрирована устойчивость графена в свободном состоянии [1], что противоречило существовавшим теоретическим представлениям, предполагавшим обязательное искривление одноатомного слоя, подобно тому как это происходит в углеродных нанотрубках.

Существенным было то, что уже в этой первой публикации была обнаружена высокая подвижность носителей заряда при комнатной температуре, достигающая  $10^4 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  и значительно превышающая подвижность носителей заряда основного материала современной электроники — кремния. Последующие экспериментальные исследования подтвердили возможность рассмотрения носителей заряда в графене, как не имеющих массы фермионов Дирака [2] и привели к наблюдению квантового эффекта Холла при комнатной температуре [3]. Предполагается, что благодаря уникальному закону дисперсии электронов графен позволит создать электронные приборы сверхвысокого быстродействия, в первую очередь транзисторы терагерцового диапазона частот [4].

Исследование свойств графена и его практическое использование в настоящее время сдерживается отсутствием технологии получения этого материала в виде слоев или пленок значительной (более  $100 \times 100 \mu\text{m}$ ) площади. Здесь следует отметить, что даже авторы пионерской работы [1] не проявляют оптимизма по поводу развития технологии графена достаточно большой площади и наиболее близким по времени применением графена считают композиционные материалы [4].

Большинство выполненных к настоящему экспериментальных исследований было проведено на образцах графена, изготовленных механическим расслаиванием высокоориентированного пиролитического графита (НОРГ) [1] или методом термодеструкции полупроводникового карбида кремния SiC в высоком вакууме или нейтральной атмосфере (см., например, [5]). С помощью

первого метода не удается получать графеновые пленки с линейными размерами больше нескольких микрометров из-за концентрации механических напряжений, превышающих пределы прочности пленки, второй связан с ограничениями, накладываемыми на качество применяемого карбида кремния, а также не позволяет отделить полученный графен от подложки.

Ряд предложенных в последнее время методов получения графена, основанных на химическом осаждении углерода из газовой фазы на поверхность переходных металлов, не позволяет сформировать протяженные (более нескольких микрометров) участки графена однородной структуры, что определяется размером кристаллитов, формирующих поверхность металла. Кроме того, возникают сложности при отделении слоя графена от подложки [6].

По этим причинам применение кристаллического графита в качестве исходного материала остается одним из перспективных методов получения графена, поскольку устраняет необходимость создания условий для направленной кристаллизации углерода, являющейся составной частью других методов, таким образом, получение графена сводится к отделению пленки из нескольких атомных слоев от массива графита.

Для предотвращения фрагментации отделяемой пленки, которая ограничивает размеры однородных частиц графена получаемых традиционным механическим методом, может быть применена химическая интеркаляция, приводящая к образованию соединений внедрения графита. Молекулы интеркалирующего вещества проникают между графеновыми слоями, образуя кристалл графита, что приводит к увеличению межслойных расстояний и ослаблению связей между соседними слоями [7]. Дальнейшее разделение интеркалированного графита на графеновые слои может осуществляться не только механически, но и за счет интенсивного перевода вещества, располагающегося между слоями в газовую фазу, например в процессе быстрого нагревания. Указанный способ хорошо известен и используется в технологии промышленного производства терморасширенного графита (ТРГ) [8].

В настоящей статье приведены результаты исследования возможности получения свободных пленок графена в процессе термического расширения интеркалированного кристаллического графита.

В качестве исходного материала использовался природный графит (марки ГСМ-1) в виде порошка с характерным размером частиц  $100\ \mu\text{m}$ . Частицы графита имели выраженную кристаллическую структуру и плотную упаковку слоев. Для интеркаляции графита применялась серная кислота.

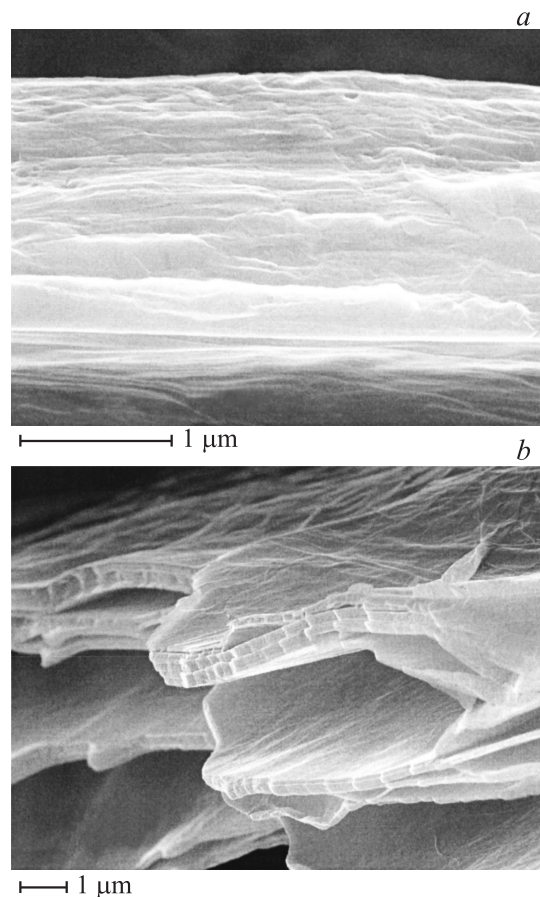
Интеркаляция производилась в соответствии со стандартной технологией производства терморасширенного графита: сушка навески графита при температуре  $110^\circ\text{C}$ , выдержка при комнатной температуре навески графита в емкости, в которой содержится  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с добавками  $\text{KHSO}_4$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  30–60 min в соотношении  $5\ \text{cm}^3$  интеркалата на 1 g графита, декантация интеркалата, промывка осадка водой до  $\text{pH} \sim 6\text{--}7$  с последующим фильтрованием и сушкой при температуре  $110^\circ$ .

При взаимодействии графита с серной кислотой образуется гидролизированный бисульфат графита, состав которого выражается приближенной формулой  $\text{C}_x(\text{HSO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{SO}_4$ . Строение такого соединения определяется сохранением целостности атомных плоскостей графита и внедрением функциональных групп  $\text{HSO}_4$  и молекул  $\text{H}_2\text{SO}_4$  между этими плоскостями при соответствующем увеличении межплоскостного расстояния [7].

На рис. 1 представлено изображение фрагмента боковой поверхности частицы графита ГСМ-1 и интеркалированного графита. Видно, что интеркаляция приводит к появлению трещин на поверхности частиц графита, перпендикулярных направлению  $[0001]$  и началу разделения на слои, сопровождающееся их искривлением. Согласно данным рентгеновского микроанализа, содержание серы в интеркалированном образце достигает 10 wt.%.

Разделение интеркалированного графита на отдельные графеновые плоскости производилось с помощью термообработки, переводящей серную кислоту, находящуюся между плоскостями интеркалированного графита в газовую фазу. Очевидно, что для достижения максимальной степени разделения слоев графита, интеркалированного серной кислотой, температура нагрева должна превышать значение  $327^\circ\text{C}$ , соответствующее температуре кипения серной кислоты максимальной концентрации, а скорость повышения температуры должна быть максимальной, чтобы исключить диффузию паров в направлении, параллельном поверхности графеновых слоев.

В соответствии с общепринятой технологией получения терморасширенного графита для термообработки интеркалированный графит обычно помещают в печь с нейтральной атмосферой, разогретую до  $800^\circ\text{C}$ . Указанный способ не позволяет получить максимально возможную скорость повышения температуры из-за низкой теплопроводности газа, заполняющего объем печи. Более высокая скорость нагрева может быть достигнута при непосредственном разогреве частиц графита за счет омического тепловыделения, в частности, в процессе

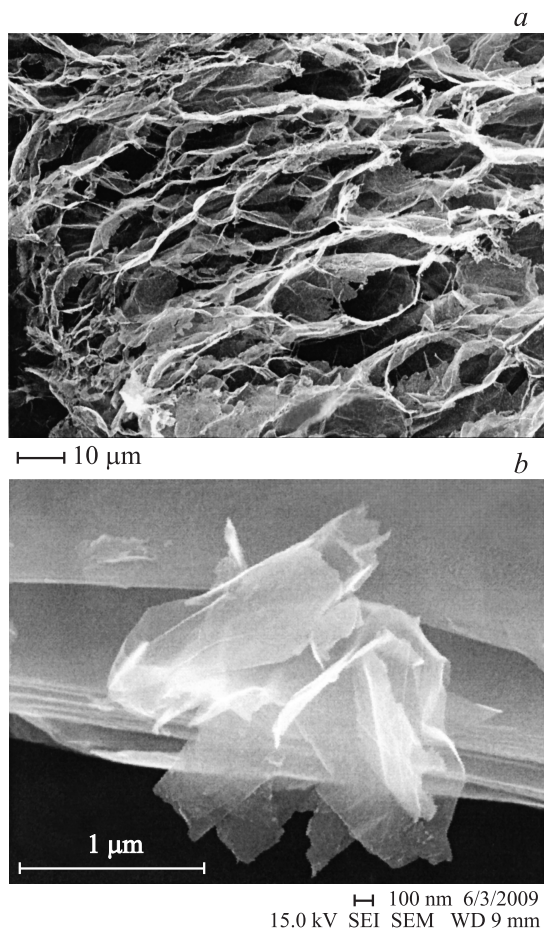


**Рис. 1.** Изображение фрагмента боковых поверхностей частицы графита ГСМ-1 (a) и интеркалированного графита (b). Изображения получены на растровом электронном микроскопе JSM-7001F (JEOL, Япония) с термополюсовым катодом и предельной разрешающей способностью в единицы нанометров.

взаимодействия с высокочастотным электромагнитным полем. Подобный метод термообработки интеркалированного графита ранее был предложен в работе [9].

Именно этот способ СВЧ-термообработки был реализован нами в установке, состоящей из продуваемого аргоном стеклянного сосуда, помещенного в металлический резонатор, соединенный с магнетронным СВЧ-генератором. Частота настройки генератора составляла  $2.4\ \text{GHz}$ , максимальная выходная мощность —  $800\ \text{W}$ . Предварительные оценки показали высокую эффективность поглощения микроволновой энергии частицами интеркалированного графита. Облучение образца сопровождалось его интенсивным свечением. Спектральный состав света, излучаемого образцом, соответствовал температуре  $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ .

Получаемый в процессе обработки микроволновым излучением терморасширенный графит имел, согласно данным микроанализа, небольшое остаточное содержание серы (менее 0.3 wt.%) и насыпную плотность  $2.1\ \text{mg/cm}^3$ .



**Рис. 2.** Изображение образца, полученного после микроволнового облучения графита, интеркалированного  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . *a* — вид боковой поверхности, *b* — фрагмент свободной графеновой пленки.

Изображение образца после обработки представлено на рис. 2. Различимость деталей поверхности на заднем плане изображения, частично закрытой разделенными графитовыми плоскостями на переднем плане, указывает на „прозрачность“ этих плоскостей для вторичных электронов вследствие их малой толщины, ограниченной, по-видимому, несколькими атомными слоями. Протяженность наблюдаемых непрерывных участков графеновых пленок составляет десятки микрометров, что создает принципиальную возможность использовать обработанный микроволновым облучением интеркалированный графит для получения графеновых пленок большой площади.

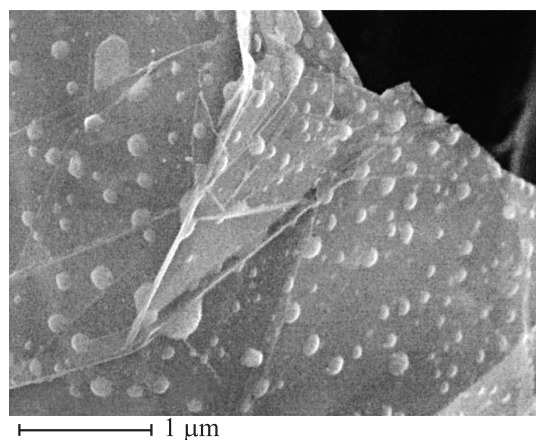
Вместе с тем очевидно отсутствие полного разделения материала на отдельные графеновые плоскости. Удаленные друг от друга в процессе обработки фрагменты графеновых пленок остаются связанными во множестве точек, что позволяет термообработанному материалу оставаться единым целым.

Тем не менее в образце обнаруживается некоторое количество фрагментов свободных пленок графена, со-

стоящих, по-видимому, всего из нескольких атомных слоев (рис. 2, *b*), на что указывает их сравнительная прозрачность для вторичных электронов. Наблюдаемые на „прозрачных“ поверхностях складки и отклонение их формы от идеально плоской, даже на ограниченных участках, свидетельствует в пользу теоретических предположений о неустойчивом состоянии свободных пленок графена с малым числом слоев.

Подробное изучение сформировавшихся фрагментов графеновой пленки (рис. 3) позволяет обнаружить замкнутые объемы в виде „пузырей“ на тех участках, которые, очевидно, состоят из нескольких атомных слоев. Такие особенности, по-видимому, связаны с тем, что количества интеркалирующего вещества, проникшего в межслоевое пространство, недостаточно для полного разделения графеновых пленок. Это указывает на то, что степень интеркаляции, получаемая в соответствии с общепринятой технологией для производства термо-расширенного графита, ниже предельно возможной, поскольку оптимизирована для получения сохраняющего целостность пористого материала. По всей видимости, она может быть повышена выбором более жестких условий обработки, например, в соответствии со способом, изложенным в [10].

Таким образом, показана возможность получения свободных графеновых пленок в процессе термического расширения интеркалированного графита при электромагнитном облучении СВЧ-диапазона. Наблюдаемые особенности структуры графеновых пленок, образующихся при термическом расширении графита, указывают на возможность создания метода получения свободных пленок графена, состоящих из нескольких атомных слоев (в том числе из одного) с поперечными размерами в несколько десятков микрометров, пригодных для исследования их механических, оптических и электронных свойств. Основой такого метода может стать термическое расширение интеркалированного графита при СВЧ-облучении. При этом интеркалирование графита следует



**Рис. 3.** Изображение фрагмента образца терморасширенного графита с неполным разделением графеновых плоскостей.

проводить в более жестких условиях, чем те, что соответствуют общепринятой промышленной технологии.

Авторы благодарят А.Е. Алексенского, С.П. Вуль за помощь в приготовлении образцов и полезные обсуждения.

Работа поддержана РФФИ (проект № 08-08-00983-а), программой фундаментальных исследований президиума РАН „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“, ФАНИ (ГК № 02.740.11.0108). Микрофотографии получены на оборудовании ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“.

## Список литературы

- [1] *Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A.* // Science. 2004. Vol. 306. P. 666–669.
- [2] *Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Katsnelson M.I., Grigorieva I.V., Dubonos S.V., Firsov A.A.* // Nature. 2005. Vol. 438. P. 197–200.
- [3] *Novoselov K.S., Jiang Z., Zhang Y., Morozov S., Stormer H., Zeitler U., Maan J.C., Boebinger G.S., Kim P., Geim A.K.* // Science. 2007. Vol. 315. P. 1379.
- [4] *Geim A.K., Novoselov K.S.* // Nature Materials. 2007. Vol. 6. P. 183–190.
- [5] *Emtsev K.V., Bostwick A., Horn K., Jobst J., Kellogg G.L., Ley K., McChesney J.L., Ohta T., Reshanov S.A., Rohrl J., Rotenberg E., Schmid A.K., Waldmann D., Weber H.B., Seyller T.* // Nature Materials. 2009. Vol. 8. P. 203–207.
- [6] *Winterlin J., Bocquet M.-L.* // Surface Sci. 2009. Vol. 603. N 10–12. P. 1841–1852.
- [7] *Уббелюде А.Р., Льюис Ф.А.* График и его кристаллические соединения. М.: Мир, 1965. 256 с.
- [8] *Avdeev V.V., Martynov I.U., Nikol'skaya I.V., Monyakina L.A., Sorokina N.E.* // J. Phys. and Chem. of Solids. 1996. Vol. 57. N 6–8. P. 837–840.
- [9] *Tryba B., Morawski A.W., Inagaki M.* // Carbon. 2005. Vol. 43. P. 2397–2429.
- [10] *Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Г. Брауэра; пер. с нем. М.: Мир, 1985. Т. 3. 392 с.*