

06

## Управление шириной запрещенной зоны оксида графита дозированным восстановлением в водороде

© В.М. Микушкин, В.В. Шнитов, С.Ю. Никонов, А.Т. Дидейкин,  
С.П. Вуль, А.Я. Вуль, Д.А. Саксеев, Д.В. Вялых, О.Ю. Вилков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия  
Technische Universität Dresden, D-01062 Dresden, Germany  
Институт физики им. В.А. Фока СПбГУ им. В.И. Вернадского,  
Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: V. Mikoushkin@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 7 мая 2011 г.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с использованием синхронного излучения исследована трансформация химического состава и электронной структуры нанопленок оксида графита, вызванная их отжигом в атмосфере водорода. Установлено, что химическим составом и шириной запрещенной зоны оксида графита возможно управлять, регулируя температуру отжига. При этом свойства оксида графита можно плавно изменять от диэлектрика до проводника.

Исследуемый с 1860 года оксид графита (GO) обладает огромным потенциалом практических приложений благодаря своим уникальным свойствам [1–4]. Среди этих свойств наиболее важным представляется способность легко растворяться в воде с образованием коллоидной суспензии, включающей чешуйки GO [1,2]. Использование водной суспензии позволяет предельно просто получать пленки GO неограниченной площади и любой толщины вплоть до субнанослоев. Исследо-

вания последних десятилетий направлены на разработку прозрачных проводящих пленок и гибких дисплеев [1–3], суперконденсаторов и аккумуляторов [4]. В последние годы интерес к GO резко возрос в связи с проблемой графена [5] и возможностью использования моноатомных и тонких слоев GO в качестве исходного материала для получения графена и графеноподобных пленок путем восстановления GO [1,2]. Столь высокий интерес к GO стимулирует исследования его фундаментальных химических и физических свойств. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и другими методами было установлено, что GO содержит карбоксильные (CO–OH), эпоксидные (C–O–C) и гидроксильные (C–OH) функциональные группы, окаймляющие GO — чешуйки или связанные с их поверхностью [1,6–8]. GO считается диэлектриком. Однако развиваемые в настоящее время технологии восстановления GO отжигом в атмосфере водорода позволяют получать графито- и графеноподобные слои, характеризующиеся высокой проводимостью и шириной запрещенной зоны, приближающейся к нулю. В настоящей работе исследована трансформация химического состава нанопленок GO, обусловленная восстановлением в водороде, и связанное с этим процессом изменение ширины запрещенной зоны. Установлено, что использованные технологии получения и обработки пленок GO позволяют плавно управлять шириной их запрещенной зоны, изменяя свойства от диэлектрика до проводника и позволяя получать полупроводники с желаемой шириной запрещенной зоны.

Оксид графита синтезировался окислением природного кристаллического графита перманганатом калия в среде серной кислоты в присутствии нитрата натрия по методу, аналогичному использованному в работе [9]. Пленки GO получались на поверхности кремниевых подложек выпариванием капли коллоидного раствора GO. Отжиг пленок осуществлялся в кварцевом реакторе, который заполнялся водородом после вытеснения исходной атмосферы потоком аргона. Для экспериментов был изготовлен ряд образцов, отличающихся температурой отжига. Исследование химического состава и электронной структуры было выполнено на Российско-Германском канале вывода синхронного излучения накопительного кольца BESSY (Берлин) [10]. Фотоэлектронные спектры измерялись с помощью полусферического анализатора VG SPECS экспериментальной станции Российско-Германской лаборатории. Полное спектральное энергетическое разрешение составляло  $\Delta E = 0.15$  eV. Энергетическая шкала фотоэлектронных спектров калибровалась по линии Au  $4f_{7/2}$ . Погрешность определения энергий связи электронов

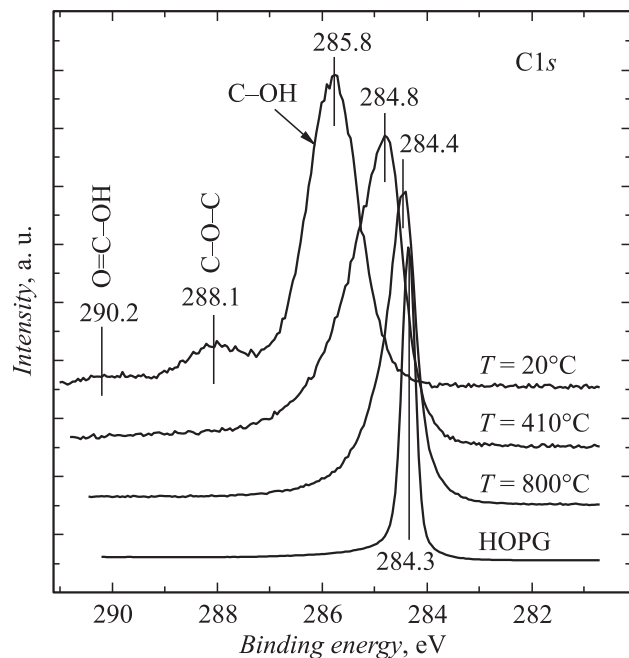
внутренних уровней не превышала величины  $\delta E_b = 0.05$  eV. Очистка поверхности образцов от адсорбированных атмосферных молекул осуществлялась длительной выдержкой в высоком вакууме. Для образца, отожженного в водороде при высокой температуре  $T = 800^\circ\text{C}$ , было показано, что примененный способ очистки по эффективности близок очистке прогревом в вакууме до температуры  $450\text{--}500^\circ\text{C}$ , который приводит к полному удалению адсорбированных кислородосодержащих молекул.

Для обеспечения заведомо равномерного гидрирования и исключения фотостимулированной статической зарядки приготавливались тонкие пленки GO. Их толщина ( $l$ ) оценивалась по отношению интенсивностей ( $I_{GO}$  и  $I_G$ ) C1s линий пленок GO и массивного пирографита, измеренных в одном эксперименте:

$$l = \lambda_{GO} \cdot \ln \left( 1 - \frac{I_{GO}/\lambda_{GO}}{I_G/\lambda_G} \right)^{-1}, \quad (1)$$

где  $\lambda_{GO}$  и  $\lambda_G$  — длины свободного пробега C1s фотоэлектронов в GO и пирографите. При энергии квантов  $h\nu = 450$  eV кинетическая энергия этих фотоэлектронов ( $E_k \sim 160$  eV) близка к минимуму известной универсальной зависимости  $\lambda(E_k) \sim 1$  nm. Проведенная оценка толщины показала, что приготовленные пленки действительно оказались тонкими, состоящими для разных образцов от двух до нескольких монослоев.

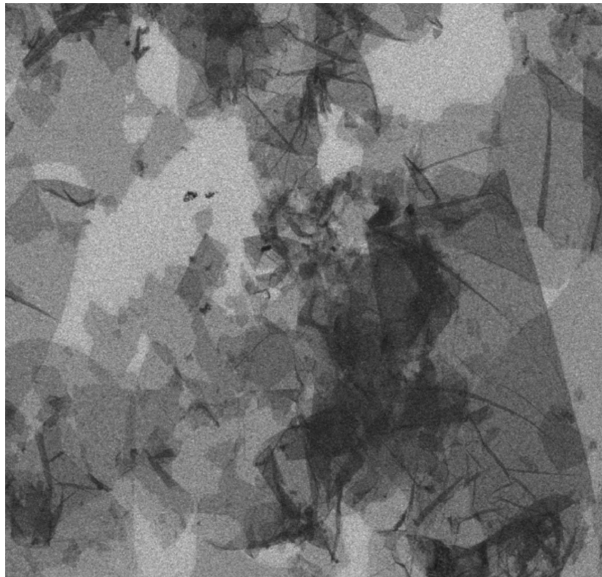
Рис. 1 демонстрирует фотоэлектронные спектры внутренней C1s оболочки углерода, измеренные при облучении образцов квантами с энергией  $h\nu = 450$  eV. На рисунке приведены спектры высокоориентированного пиролитического графита (HOPG), пленки исходного GO и пленок, отожженных при температурах  $T = 410$  и  $800^\circ\text{C}$ . В спектре пленки исходного GO наблюдаются пики, соответствующие трем функциональным группам GO: O=C–OH ( $E_B = 290.2$  eV), C–O–C ( $E_B = 288.1$  eV), C–OH ( $E_B = 285.8$  eV). Соответствующие энергии связи C1s электрона близки значениям, полученным ранее в работах [1,6–8], хотя отличия достигают  $0.2 \div 0.5$  eV. В спектре необработанного GO практически отсутствует вклад  $sp^2$  состояния углеродного листа, что говорит о высокой эффективности использованного способа окисления. Другой его особенностью является в несколько раз меньший вклад карбоксильных (CO–OH) и, особенно, эпоксидных (C–O–C) групп, чем в спектрах GO из работ [1,6–8]. Поскольку эти группы локализируются



**Рис. 1.** C1s фотоэлектронные спектры HOPG, пленки исходного GO и пленок GO, отожженных при разных температурах. Энергия фотонов  $h\nu = 450$  eV.

преимущественно на краях GO-чешуек [1], можно сделать вывод об их относительно больших размерах.

Вывод о размерах чешуек исследуемых пленок подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии (SEM). На рис. 2 приведено SEM изображение одной из тонких пленок GO на поверхности кремния. Наиболее светлые участки соответствуют непокрытой поверхности кремния. Следующие за ними по яркости области, как показано в [9], представляют собой пленку оксида графита, содержащего один слой атомов углерода. Более темные участки представляют собой области перекрытия двух и более подобных пленок. Анализ SEM изображений дает средний характерный размер чешуйки (около  $30 \mu\text{m}$ ), который превышает размеры аналогичных объектов, известные из литературных данных [11].

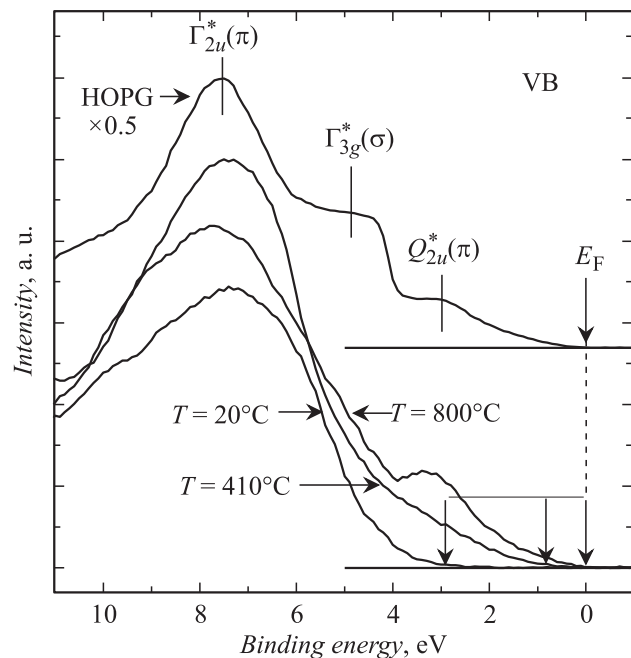


10  $\mu\text{m}$  10/15/2009  
1.00 kV SEI SEM WD 10 mm

**Рис. 2.** SEM изображение пленки оксида графита на поверхности кремния.

Из рис. 1 видно, что оксидные группы исчезают при увеличении температуры отжига, а вклад  $sp^2$  состояния увеличивается, что свидетельствует об эффективном восстановлении углеродных листов по всему объему GO-пленок. В пленке, подвергнутой отжигу при температуре  $T = 800^\circ\text{C}$ , вклад  $sp^2$  состояния полностью доминирует. Наблюдаемая асимметрия обусловлена появлением нового состояния, по энергетическому положению соответствующего C–H связи [12], которое указывает на частичное гидрирование пленки. Учитывая ее толщину, составляющую около двух–трех моноатомных слоев углерода, можно сделать вывод о получении в настоящей работе частично гидрированной графеноподобной пленки, или графаноподобной пленки [2].

Для характеристики физических свойств исследуемых пленок были измерены фотоэлектронные спектры валентной зоны, которые приведены на рис. 3. Энергия облучающих квантов ( $h\nu = 130\text{ eV}$ ) была выбрана достаточно большой, чтобы указанные спектры отражали



**Рис. 3.** Фотоэлектронные спектры валентной зоны НОРГ, пленки исходного ГО и пленок ГО, отожженных при разных температурах. Энергия фотонов  $h\nu = 130$  eV.

плотность состояний валентной зоны. На этом же рисунке представлен спектр пирографита. Видно, что вершина его валентной зоны почти совпадает с уровнем Ферми. В то же время спектр необработанного ГО демонстрирует большой зазор ( $2.7$  eV) между краем валентной зоны и уровнем Ферми ( $VB-E_F$ ), являющейся частью широкой запрещенной зоны  $E_g > 2.7$  eV, типичной для диэлектриков и широкозонных полупроводников.

Следует отметить, что ГО, синтезированный в настоящей работе, характеризуется значительно более широкой запрещенной зоной, чем исследованный в работах [13,14], возможно, из-за концентрирования оксидных групп не на краях, а на поверхности чешуек. В этих работах методами фотоэлектронной и оптической адсорбированной спектроскопии были получены значения  $VB-E_F = 1.7$  eV и  $E_g = 1.78 \pm 0.04$  eV со-

ответственно. Близость этих значений говорит о том, что ГО является широкозонным полупроводником *n*-типа, у которого примесный уровень очень близко примыкает к дну зоны проводимости, и что измеряемый методом фотоэлектронной спектроскопии зазор между краем валентной зоны ГО и уровнем Ферми с точностью до 0.1 eV равен ширине запрещенной зоны:  $(V_B - E_F) \sim E_g$ . Из рис. 3 видно, что запрещенная зона сужается при увеличении температуры отжига. При температуре  $T = 800^\circ\text{C}$  край валентной зоны надвигается на уровень Ферми, что указывает на появление у пленки металлической проводимости.

Сравнение спектральных особенностей восстановленной пленки и пирографита также свидетельствует о близости электронной структуры этих объектов. На рис. 3 приведены обозначения максимумов плотности электронных состояний графита, взятые из работ [13,15]. Видно, что отжиг ГО при высокой температуре приводит к восстановлению плотности состояний графита и, прежде всего,  $Q_{2u}^*(\pi)$  состояния. Это происходит в результате разрыва химических связей с функциональными группами и восстановления  $\pi$ -электронной системы.

Таким образом, было установлено, что полученные в работе пленки оксида графита характеризуются относительно большими размерами чешуек, очень низким содержанием карбоксильных групп и высоким содержанием гидроксильных групп, локализованных преимущественно на поверхности углеродных слоев. По-видимому, в результате такого химического строения ширина запрещенной зоны полученного оксида графита достигает величины  $E_g \sim 2.7 \text{ eV}$ , значительно превышающей известные для ГО значения. Было установлено, что увеличением температуры отжига возможно уменьшать ширину запрещенной зоны, плавно перекрывая весь оптический спектр, включая его фиолетовую и инфракрасную области, и в конечном итоге получать материал с высокой проводимостью. Наконец, исследование электронной структуры и толщины восстановленных отжигом образцов свидетельствует о получении в настоящей работе частично гидрированной графеноподобной пленки толщиной около двух–трех монослоев углерода.

Работа выполнена при поддержке Российско-Германской лаборатории синхротрона BESSY II, Министерства образования и науки Российской Федерации (программа „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.“, ГК № 02.740.11.0108, № 14.740.11.0593) и программы президиума РАН „Квантовая физика конденсированных сред“.

## Список литературы

- [1] *Stankovich S., Dikin D.A., Piner R.D.* et al. // *Carbon*. 2007. V. 45. P. 1558.
- [2] *Wu Y.H., Yu T., Shen Z.X.* // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 108. P. 071301.
- [3] *Becerril H.A., Mao J., Liu Z.* et al. // *ACS NANO*. 2008. V. 2 (3). P. 463.
- [4] *Dikin D.A., Stankovich S., Ximney E.J.* et al. // *Nature*. 2007. V. 448. P. 457.
- [5] *Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V.* et al. // *Science*. 2004. V. 306. P. 666.
- [6] *Jeong H.-K., Colakerol L., Jin M.H.* et al. // *Chem. Phys. Lett.* 2008. V. 460. P. 105.
- [7] *Yang D., Velamakanni A., Bozoklu G.* et al. // *Carbon*. 2009. V. 47. P. 145.
- [8] *Lee D.W., De Los Santos V.L., Seo J.W.* et al. // *J. Phys. Chem. B*. 2010. V. 114. P. 5723.
- [9] *Dideykin A., Aleksenskiy A.E., Kirilenko D.* et al. // *Diam. Relat. Mater.* 2011. V. 20. P. 105.
- [10] *Fedoseenko S.I., Vyalikh D.V., Iossifov I.E.* et al. // *Nucl. Instr. Meth. A*. 2003. V. 505. P. 718.
- [11] *Park S., Ruoff R.S.* // *Nature Nanotechnology*. 2009. V. 4. P. 217.
- [12] *Okpalugo T.I.T., Papakonstantinou P., Murphy H.* et al. // *Carbon*. 2005. V. 43. P. 153.
- [13] *Jeong H.K., Yang Ch., Kim B.S.* et al. // *EPL*. 2010. V. 92. P. 37005.
- [14] *Jeong H.K., Jin M.H., So K.P.* et al. // *Appl. Phys.* 2009. V. 42. P. 065418.
- [15] *Willis F., Fitton B., Painter G.S.* // *Phys. Rev. B*. 1974. V. 9. P. 1926.