

13

Электронно-стимулированное восстановление поверхности оксида графита

© В.М. Микушкин, А.С. Крюков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: V.Mikoushkin@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 4 ноября 2015 г.

Методом оже-электронной спектроскопии *in situ* исследована начальная стадия восстановления оксида графита (GO) под действием малоинтенсивного пучка электронов, который не приводит к нагреву облучаемой области. Обнаружено, что эта стадия развивается со скоростью, в десятки раз большей скорости последующего восстановления. Показано, что быстрая стадия связана с удалением кислородных групп с поверхности GO. Определены эффективные поперечные сечения начального и последующего этапов восстановления GO электронами с энергией 1500 eV: $\sigma_{in} \sim 0.5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ и $\sigma_{av} \sim 1.2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ соответственно.

Термическое восстановление оксида графита (GO) и оксида графена (монослойного GO) широко используется для модификации физических свойств этих материалов, в частности для увеличения проводимости при сохранении прозрачности [1–4]. В разной степени восстановленные пленки GO применяются при разработке гибких дисплеев [4,5] и электродов литий-ионных батарей [6]. В последние годы появились работы, в которых с помощью интенсивного лазерного излучения [7–10] или плотного электронного пучка [11] осуществляются локальный разогрев и восстановление GO с целью получения литографического изображения. Термическое восстановление открывает перспективы контролируемого

управления шириной запрещенной зоны GO в широком оптическом диапазоне вплоть до полного закрытия зоны [12,13]. Однако высокое дефектообразование ограничивает перспективу применения термически восстановленного оксида графена в электронике [4,14]. Поэтому поиск и исследование нетермических восстановительных процессов, развивающихся без нарушения целостности углеродного каркаса GO, представляется актуальной задачей. В недавней работе [15] был обнаружен нетермический процесс восстановления пленки многослойного GO малоинтенсивным пучком электронов. Этот процесс связан с возбуждением электронной системы материала. Было установлено, что при увеличении дозы облучения содержание кислорода экспоненциально уменьшается во всем исследованном диапазоне, за исключением области наименьших доз, соответствующей восстановлению поверхности GO. В данной работе подробно исследована именно эта начальная стадия нетермического процесса электронно-стимулированного восстановления поверхности GO и показано, что ее скорость в десятки раз превышает скорость последующего восстановления объемных слоев GO.

Исследовалась та же многослойная пленка GO, что и в работах [15,16]. Пленка была изготовлена группой проф. А.Я. Вуля (ФТИ им. А.Ф. Иоффе) на поверхности пластины кремния испарением капли коллоидного раствора GO. Исходный материал синтезировался окислением природного кристаллического графита перманганатом калия в среде серной кислоты в присутствии нитрата натрия. Более подробное описание технологии получения пленок GO приведено в работе [17]. По данным сканирующей электронной микроскопии, полученным в работе [16], пленка состоит из чешуек с характерными латеральными размерами сотни микрон и толщиной, не превышающей 20 nm. По данным электронной оже-спектроскопии (ЭОС) элементный состав пленки характеризуется высоким содержанием кислорода: $[O]/[C] = 0.4/0.6$. На рис. 1 приведены оже-спектр $CKVV$ (a) и его первая производная (b) исходной практически немодифицированной пленки GO. Вертикальными линиями отмечены энергии оже-переходов дифференциального спектра. Исходный спектр разложен на составляющие, соответствующие основным функциональным группам пленки. Процедура разложения подробно описана в работе [16]. Видно, что в химическом составе пленки доминируют гидроксильная (C–OH) и эпоксидная (C–O–C) кислородные группы при практически полном отсутствии областей неокисленных атомов углерода (sp^2 -фазы). Таким образом, особенностью исследованной пленки было ее полное окисление.

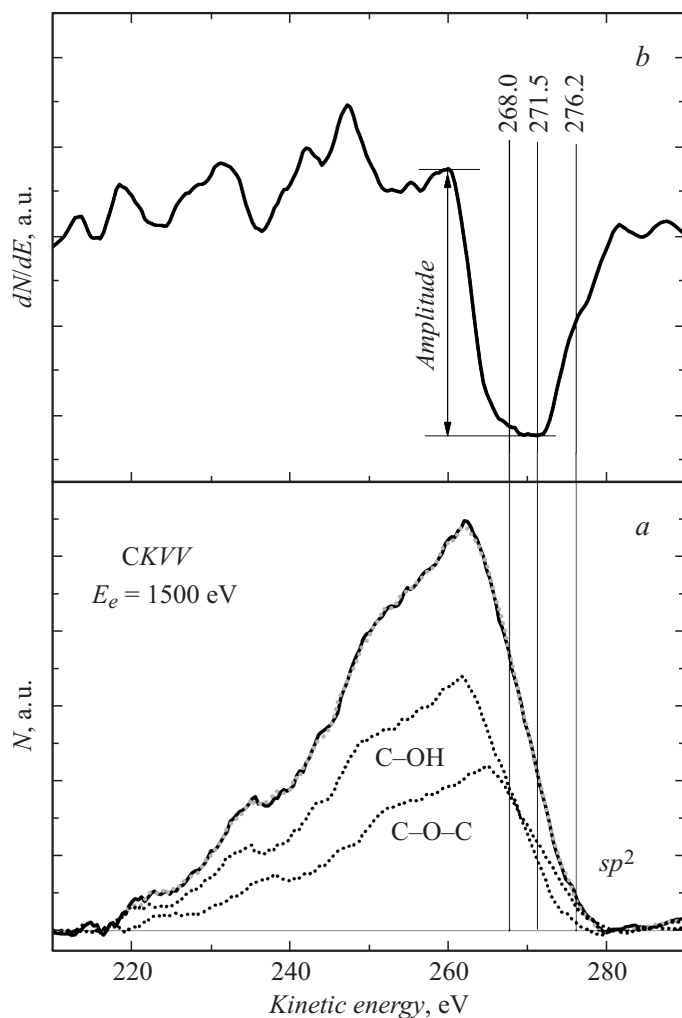


Рис. 1. Оже-электронный спектр СКVV необлученной пленки GO без фона (a) и его первая производная (b). Энергия электронов возбуждающего пучка $E_0 = 1500$ eV. Исходный спектр (a) разложен на составляющие, соответствующие гидроксильной (C–OH) и эпоксидной (C–C–C) кислородным группам.

Пленка GO была подвергнута облучению малоинтенсивным пучком электронов с энергией $E_0 = 1500$ eV в высоковакуумной ($P \sim 2 \cdot 10^{-10}$ Torr) камере электронного спектрометра LHS-11 (Leybold-AG). Ток пучка изменялся от 15 nA в начальной стадии до 250 nA в стадии медленных изменений элементного состава. Размер облучаемой области оценивался по пятну на сцинтилляторе и был установлен достаточно большим (~ 1 mm²), чтобы уменьшить выделяемую мощность ($2-40$ mW/cm²) и исключить сколько-нибудь заметный ее нагрев. Элементный состав контролировался непосредственно в облучаемой области в процессе облучения методом ЭОС. Для этого использовался полусферический дефлектор, работавший в счетном режиме с постоянным относительным энергетическим разрешением ($\Delta E/E = \text{const}$). Энергия оже-электронов отсчитывалась от уровня Ферми, положение которого относительно уровня вакуума ($e\phi = 4.7$ eV) определялось калибровкой по фотоэлектронной линии золота Au4f_{7/2}.

Измерения спектров были осложнены быстрым изменением состава пленки в начальной стадии облучения. Но замедлить эти изменения еще большим уменьшением тока пучка было невозможно из-за увеличения статистического разброса точек спектра. Поэтому динамика быстрой стадии восстановления была изучена по значительно более интенсивной и контрастной линии углерода SKVV. Интенсивность углеродной линии, на первый взгляд, не может изменяться, поскольку абсолютное содержание атомов углерода остается неизменным в процессе восстановления [15]. Однако такое изменение все же происходит в результате удаления поверхностного слоя кислородных функциональных групп и уменьшения ослабления углеродного сигнала этим слоем. Поэтому динамику удаления кислородных функциональных групп с поверхности, как оказалось, можно контролировать по увеличению интенсивности углеродного сигнала.

Интенсивность углеродного сигнала определялась по амплитуде реак-to-реак дифференциального спектра SKVV (рис. 1, b). Предварительно спектр сглаживался так, чтобы уменьшить не только статистический разброс точек, но и модуляцию, связанную с вкладом различных функциональных групп. На рис. 2 представлено семейство дифференциальных спектров SKVV, измеренных в области малой плотности доз облучения ($Q = 0.05-22$ mC/cm²), соответствующей начальной стадии восстановления пленки GO. Приведенные спектры выглядят близкими по форме и амплитуде. Тем не менее их сопоставление свидетельствует о некотором перераспределении вкладов основных функциональных

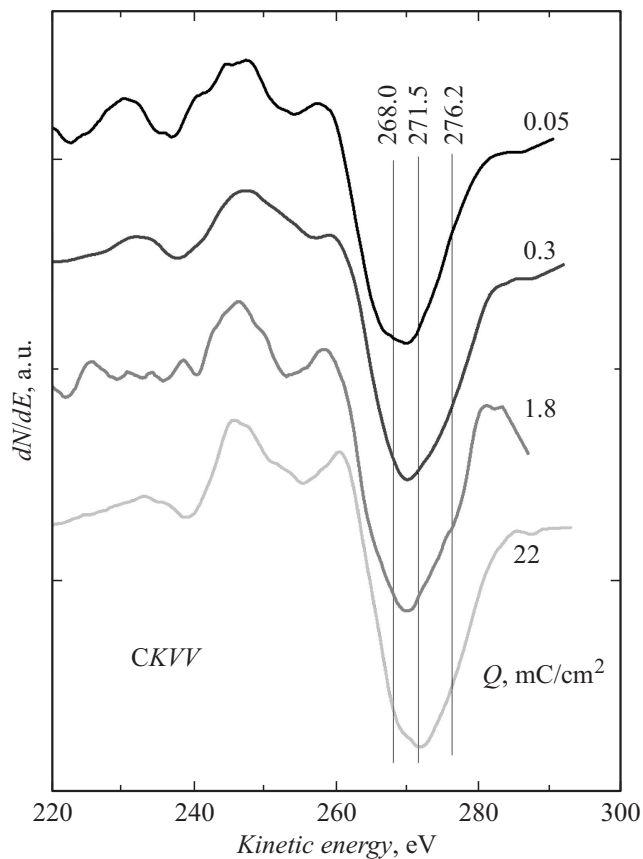


Рис. 2. Дифференциальные оже-электронные спектры СКVV пленки GO, измеренные при ее облучении потоком электронов с дозой Q . Энергия облучающих электронов $E_0 = 1500 \text{ eV}$, ток пучка электронов $i = 15 \text{ nA}$.

групп, а именно об уменьшении доли гидроксильной группы (268.0 eV) и о появлении вклада sp^2 -фазы (276.2 eV), т.е. фрагментов углеродного каркаса без функциональных групп. Поскольку гидроксильные группы доминируют на исходной поверхности GO [16], появление sp^2 -фазы указывает на восстановление поверхности GO.

Более детальный количественный анализ интенсивности углеродного сигнала СКVV позволяет выявить дозозависимость его амплитуды реак-to-реак, приведенная на рис. 3. Эта зависимость демонстрирует быстрый рост с выходом на экспоненциальное насыщение. На том же рисунке приведена дозозависимость интенсивности кислородного сигнала ОКVV. В кислородной зависимости виден излом, указывающий на более быстрое убывание кислородных групп в начальной стадии восстановительного процесса в области доз $Q < 0.01 \text{ C/cm}^2$. Совпадение областей быстрого изменения кислородного и углеродного сигналов подтверждает предположение о том, что рост углеродного сигнала обусловлен уменьшением его ослабления в быстро удаляемом слое кислородных групп поверхности пленки.

Учитывая экспоненциальный характер ослабления углеродного СКVV сигнала в поверхностном кислородном слое, можно связать относительную толщину этого слоя с амплитудой углеродного сигнала I_C

$$\frac{d_x}{d_0} = \ln \frac{I_{C \max}}{I_C} : \ln \frac{I_C}{I_{C \min}}, \quad (1)$$

где d_0 — исходная толщина поверхностного кислородного слоя, d_x — толщина поверхностного кислородного слоя в процессе восстановления, I_C — интенсивность СКVV линии углерода, $I_{C \max}$, $I_{C \min}$ — максимальная и минимальная интенсивности СКVV линии углерода. В соответствии с (1) увеличению относительной интенсивности углеродной амплитуды от 0.83 до 1.0 (рис. 3) соответствует уменьшение толщины кислородного слоя от d_0 до нуля.

На рис. 3 пунктирной кривой обозначен вклад поверхностного кислородного слоя, оцененный по возрастанию углеродного сигнала СКVV, в динамику убывания кислорода, описываемую интенсивностью линии кислорода ОКVV. Иными словами, пунктирной кривой обозначена расчетная дозозависимость содержания кислорода в предположении, что восстанавливается только поверхностный кислородный слой. В оценке вклада использовалась длина свободного пробега электрона в GO $\lambda_{СКVV} = 1.7 \text{ nm}$, полученная из данных работы [18] и известная толщина слоя GO, равная 1 nm. За толщину поверхностного преимущественно гидроксильного слоя —ОН принималось 2/5 полной толщины слоя GO на том основании, что исследуемый слой GO преимущественно состоит из пяти атомных слоев (Н—О—С—О—Н). Модельная кривая качественно описывает быструю фазу изменения

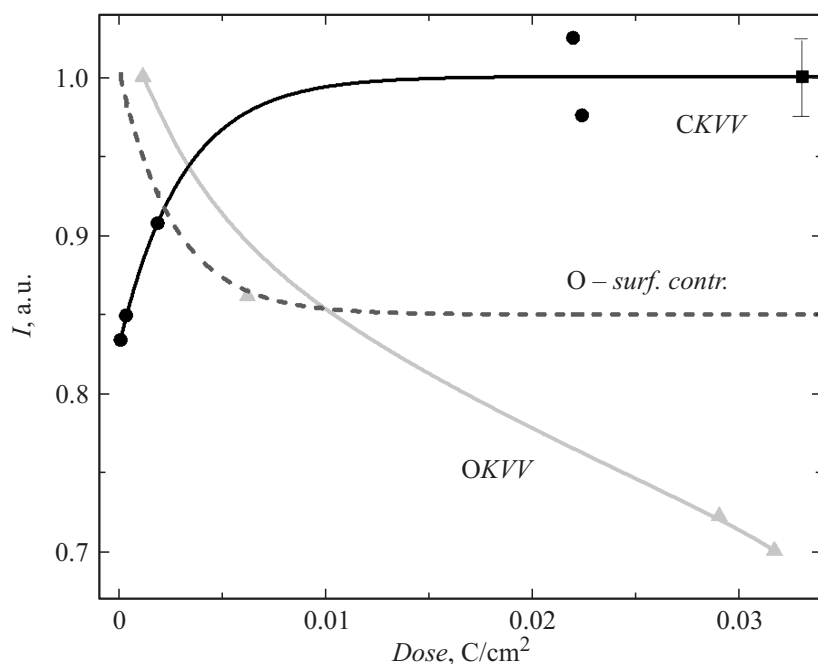


Рис. 3. Зависимости амплитуды первой производной (peak-to-peak) спектров СКVV (кружки) и ОКVV (треугольники) пленки GO от плотности дозы электронного облучения. Пунктирной кривой обозначен расчетный вклад поверхностного кислородного слоя в уменьшение общего содержания кислорода.

амплитуды кислородного сигнала. Таким образом, анализ области предельно малых доз облучения позволил описать динамику быстрой стадии восстановления GO в результате удаления кислородных групп поверхности. Очевидно, что именно этот процесс будет определять скорость восстановления монослойного оксида графена.

Скорость электронно-стимулированного восстановления можно охарактеризовать эффективным поперечным сечением взаимодействия ударяющего электрона с атомами GO, в результате которого происходит разрыв химической связи и удаление кислородной группы. Это сечение характеризует вероятность отрыва кислородной группы одним ударяющим электроном и описывает уменьшение концентрации кислорода GO

при облучении дозой Q

$$[O] = [O]_0 \exp(-Q\sigma/e) = [O]_0^* \exp(-Q/Q^*), \quad (2)$$

где $[O]$ и $[O]_0$ — концентрация и исходная концентрация кислорода в ГО, e — заряд электрона, σ — эффективное сечение, Q^* — критическая плотность дозы, соответствующая уменьшению концентрации кислорода в 2.7 раза. Критическая доза для быстрой фазы восстановления определяется из расчетной дозовой зависимости толщины поверхностного кислородного слоя, а для последующего восстановления — по дозовой зависимости интенсивности линии ОКVV (рис. 3), экстраполированной в область больших доз [15]. В результате получаются следующие эффективные сечения начального и последующего этапов восстановления ГО электронами с энергий 1500 eV: $\sigma_{in} \sim 0.5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ и $\sigma_{av} \sim 1.2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ соответственно. Сравнение сечений показывает, что скорость электронно-стимулированного восстановления поверхности ГО примерно в сорок раз выше скорости восстановления объемных слоев. Это различие связано с тем, что поверхностные кислородные группы удаляются непосредственно в вакуум, а объемные — в межслоевое пространство, в котором происходит накопление кислородосодержащих молекул [15] и, очевидно, повторное окисление.

Таким образом, методом ЭОС было выполнено *in situ* исследование начальной стадии восстановления пленки ГО малоинтенсивным электронным пучком, не приводящим к нагреву облучаемой области. Анализ семейства углеродных спектров показал, что быстрая стадия восстановления ГО связана с отрывом кислородных групп поверхности. Динамику быстро изменяющегося содержания кислорода на поверхности ГО удалось проследить по ослаблению углеродной линии благодаря ее значительно большей интенсивности и контрастности, чем у кислородной линии. Были получены количественные дозовые зависимости общего содержания кислорода и кислорода, покрывающего поверхность ГО. С помощью этих зависимостей определены эффективные поперечные сечения начального и последующего этапов восстановления ГО электронами с энергий 1500 eV. Сравнение сечений показало, что начальная стадия восстановления развивается со скоростью, в десятки раз большей скорости последующего восстановления.

Авторы выражают благодарность А.Т. Дидейкину за предоставленный образец.

Список литературы

- [1] *Stankovich S., Dikin D.A., Piner R.D.* et al. // *Carbon*. 2007. V. 45. P. 1558.
- [2] *Pei S., Cheng H.-M.* // *Carbon*. 2012. V. 50(9). P. 3210.
- [3] *Zhu Y., Murali S., Cai W.* et al. // *Adv. Mater.* 2010. V. 22. P. 3906.
- [4] *Wu Y.H., Yu T., Shen Z. X.* et al. // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 108. P. 071301.
- [5] *Becerril H.A., Mao J., Liu Z.* et al. // *ACS Nano*. 2008. V. 2. P. 463.
- [6] *Sun W., Li H., Wang Y.* // *Rep. Electrochem.* 2015. V. 5. P. 1.
- [7] *Cote L.J., Cruz-Silva R., Huang J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 11027.
- [8] *Zhang Y., Guo L., Wei S.* et al. // *Nanotoday*. 2010. V. 5. P. 15.
- [9] *Sokolov D.A., Rouleau C.M., Geohegan D.B., Orlando T.M.* // *Carbon*. 2013. V. 53. P. 81.
- [10] *Kumar P., Das B., Chitara B.* et al. // *Macromol. Chem. Phys.* 2012. V. 213. P. 1146.
- [11] *Kumar P., Subrahmanyam K.S., Rao C.N.R.* // *Mater. Express*. 2011. V. 1. P. 252.
- [12] *Микушкин В.М., Шнитов В.В., Никонов С.Ю.* и др. // *Письма в ЖТФ*. 2011. Т. 37. С. 1.
- [13] *Acik M., Chabal Y.J.* // *J. Mater. Sci. Res.* 2013. V. 2. P. 101.
- [14] *Soldano C., Mahmood A., Dujardin E.* // *Carbon*. 2010. V. 48. P. 2127.
- [15] *Микушкин В.М., Крюков А.С.* // *Письма в ЖЭТФ*. 2015. Т. 102. С. 497.
- [16] *Mikoushkin V.M., Kriukov A.S., Shnitov V.V.* et al. // *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 2015. V. 199. P. 51.
- [17] *Dideykin A., Aleksenskiy A.E., Kirilenko D.* et al. // *Diamond Relat. Mater.* 2011. V. 20. P. 105.
- [18] *Kolmakov A., Dikin D.A., Cote L.J.* et al. // *Nat. Nanotechnol.* 2011. V. 6. P. 651.