

13
Однослойные пленки оксида графена на поверхности кремния

© А.Е. Алексенский, П.Н. Брунков, А.Т. Дидейкин, Д.А. Кириленко, Ю.В. Кудашова, Д.А. Саксеев, В.А. Севрюк, М.С. Шестаков

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

(Поступило в Редакцию 19 февраля 2013 г.)

Предложен метод получения однослойных пленок оксида графена большой площади на поверхности подложек из полупроводникового кремния осаждением из водных суспензий. Оксид графена синтезирован из природного кристаллического графита в процессе химического окисления и представляет собой широкозонный диэлектрический материал. Восстановлением пленок оксида графена может быть получен однослойный графен с размером однородных фрагментов до $50\ \mu\text{m}$, что существенно превосходит ранее опубликованные результаты.

Графен представляет собой пленку, состоящую из атомов углерода в состоянии sp^2 гибридизации толщиной в один атом. Этот материал благодаря своим уникальным электронным, оптическим и механическим свойствам представляет собой возможную основу электроники будущего. Он является предметом неослабевающего интереса у исследователей, и число публикуемых работ по теоретическим и экспериментальным исследованиям свойств графена постоянно увеличивается.

Несмотря на значительные успехи в развитии методов получения графена, достигнутые в последние годы, создание технологии воспроизводимого формирования графена на различных подложках по-прежнему остается нерешенной задачей. Технологические ограничения имеющихся методов получения графена или не позволяют получать одиночные слои углеродных атомов большой площади [1], либо приводят к образованию графена с мозаичной структурой, состоящей из взаимно развернутых мелких (около $20\text{--}30\ \text{nm}$) фрагментов [2]. Подобные материалы в литературе называют многослойным графеном и графеновыми пленками, однако из-за высокой концентрации структурных дефектов такие пленки могут использоваться только в качестве прозрачных проводящих покрытий.

Одним из перспективных способов получения графена, позволяющего преодолеть указанные ограничения, является использование химического расщепления природного или пиролитического графита, который уже содержит в своей структуре графеновые листы [3]. Возможность применения подобного расщепления определяется способностью графита к образованию соединений внедрения при проникновении различных окислителей между графеновыми плоскостями, составляющими структуру графита. Это приводит вначале к увеличению расстояния между слоями, а затем и распаду структуры графита на отдельные графеновые пленки, часть из которых содержат всего один слой углеродных атомов, т.е. представляют собой графен. Преимуществом химического расщепления является отсутствие разрывных напряжений, возникающих при механическом методе

и приводящих к ограничению участков получаемого графена размерами $5\text{--}7\ \mu\text{m}$. Таким образом, химический метод потенциально позволяет получать графен, обладающий размерами однородных участков, ограниченными лишь естественной концентрацией дефектов в графите. Известным методом химического расщепления графита является его окисление в жидкой среде с помощью перманганата калия, приводящее к образованию так называемого оксида графита [4]. Оксид графита (гидроокись графита, графитовая кислота) не имеет постоянного состава и при максимальной степени окисления его брутто-формула может варьировать в пределах от C_2O до COH , т.е. представляет собой $(\text{C}_2\text{O})_x(\text{COH})_{x-1}$, где $0 < x < 1$. Каждая частица оксида графита максимальной степени окисления представляет собой одиночный графеновый лист, по обе стороны которого находятся гидроксильные группы и кислород, насыщающие свободные связи углеродных атомов, составляющих структуру графена. Таким образом, этот материал можно называть также оксидом графена [5]. Оксид графена образует устойчивые водные суспензии и легко восстанавливается, частично теряя кислород и гидроксильные группы при сушке, нагреве, при интенсивном освещении и действии химических восстановителей. После полного восстановления оксида графена образуется графен. Это обстоятельство открывает возможность получения графеновых пленок на любых смачиваемых водой подложках путем осаждения пленок оксида графена из водных суспензий и последующего восстановления.

Однако опубликованные результаты исследований, выполненных в целом ряде работ [6], указывают на наличие существенных ограничений, препятствующих созданию технологии получения графена, основанной на использовании оксида графита. Важными препятствиями является необходимость обеспечить условия предельного окисления графита для получения оксида графена. Для этого во время окисления применяется ультразвуковое воздействие, при котором происходит уменьшение размеров частиц получаемого оксида графена до $5\text{--}7\ \mu\text{m}$ [7]. Еще одной проблемой является образование в частицах

оксида графена многочисленных дефектов углеродного слоя, связанное со сменой гибридизации углерода с sp^2 на sp^3 при взаимодействии с кислородом [6]. Указанные обстоятельства существенным образом ограничивают возможности использования оксида графита при получении графена для структур электронных приборов [8].

Нами был предложен способ получения оксида графена, не предусматривающий применения ультразвука. В его основу положен метод окисления кристаллического графита перманганатом калия в среде серной кислоты и присутствии нитрата натрия, известный как метод Хаммерса [4]. В качестве исходного продукта использовался природный кристаллический графит марки ГСМ-1 со средним размером частиц 0.5 mm. Режимы окисления и концентрации реагентов были изменены таким образом, чтобы обеспечить наиболее полный переход исходного графита в оксид графена.

Для получения окиси графита порция концентрированной серной кислоты помещалась в стеклянный химический стакан, снабженный магнитной мешалкой и помещенный в водяную баню с добавлением льда. Затем в кислоту добавляли NaNO_3 и порошок графита. После перемешивания в течение продолжительного времени к реакционной массе присыпали кристаллический перманганат калия KMnO_4 . Время дозирования составляло около 1 h. После этого реакционную смесь нагревали до температуры не более 40°C и в течение 20 min добавляли объем воды, равный объему реакционной смеси. Разбавленную смесь выдерживали 30 min при температуре 70°C , и затем добавляли объем воды, аналогичный предыдущему, а также небольшое количество 3% перекиси водорода для обесцвечивания избыточного перманганата. Полученную смесь немедленно фильтровали на бумажном фильтре под вакуумом.

Отфильтрованный продукт промывали большим объемом деионизованной воды и повторно фильтровали на бумажном фильтре под вакуумом. При добавлении к промытому продукту деионизованной воды образовывалась коричнево-желтая суспензия с концентрацией окиси графена около 1%. Небольшое количество не полностью окисленного исходного графита легко отделяется от конечной суспензии центрифугированием.

Для исследования структуры частиц оксида графена методом просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) капли полученной водной суспензии наносились на поверхность стандартных углеродных сеток с круглыми отверстиями диаметром $D \approx 1-3 \mu\text{m}$ и высушивались для получения свободной пленки по методике, использованной в работе [9].

Метод осаждения однослойных пленок из водной суспензии оксида графена на поверхность кремниевых подложек был впервые предложен в работе [10]. Идея метода заключается в формировании однослойной пленки, состоящей из фрагментов оксида графена на границе раздела двух жидкостей различной плотности, и последующий перенос этой пленки на поверхность подложки.

Вначале приготавливалась суспензия оксида графита в смеси воды и метанола. Для этого суспензия оксида

графена осаждалась с помощью центрифугирования. Избыток воды удаляли декантацией. К концентрированной суспензии приливали метанол в количестве, отмеренном в соответствии с требуемыми параметрами получаемой пленки. Полученную смесь перед использованием вновь перемешивали с минимальной скоростью, чтобы избежать разрушения крупных фрагментов пленок оксида графена.

Подложки из стандартного полупроводникового кремния обезжиривались последовательным кипячением в органических растворителях и далее обработкой в смеси раствора аммиака NH_4OH и перекиси водорода H_2O_2 ; в деионизованной воде им придавались гидрофильные свойства. Далее в цилиндрический стеклянный сосуд, установленный для защиты от вибраций на массивном основании, наливали деионизованную воду в таком количестве, чтобы расстояние от поверхности до дна превышало длину подготовленной подложки. Далее на поверхность воды добавляли несколько капель подготовленной суспензии в смеси воды и метанола для образования тонкой пленки, содержащей частицы оксида графена на поверхности. Соотношение концентрации частиц оксида графена в смеси вода-метанол, суммарный объем капель и диаметр сосуда подбирались таким образом, чтобы частицы располагались на границе раздела вода-водный раствор метанола в виде однослойной непрерывной пленки. Немедленно после окончания дозирования суспензии оксида графена в метаноле подготовленную кремниевую подложку располагали вертикально, закрепив за верхний край, осторожно погружали приблизительно на $2/3$ ее длины в емкость с водой, содержащей на поверхности сформированную пленку. Далее с помощью механического привода подложку поднимали в вертикальном направлении с постоянной скоростью около 2 mm/min до выхода нижнего края подложки из воды. После формирования пленок образцы выдерживались в течение 1 h на воздухе для окончательной сушки.

На рис. 1, *a* представлено изображение фрагмента образца свободно подвешенной пленки оксида графена в отверстии углеродной сетки, полученное методом ТЕМ. Картина дифракции электронов с энергией 80 keV от верхнего участка пленки (рис. 1, *c*) имеет отчетливые точечные рефлексы с монотонной зависимостью их интенсивности от угла наклона плоскости образца, что в соответствии с результатами, представленными в работе [11], свидетельствует о низкой концентрации структурных дефектов в пленке и ее однослойном строении. Линейная зависимость интенсивности на изображениях Z-контраста (HAADF-STEM) от числа слоев, наблюдаемая на профиле (рис. 1, *b*), построенном в направлении АВ (рис. 1, *a*), позволяет определять число слоев в пленках оксида графита по данным изображениям. Таким образом, более светлый участок пленки в центре состоит из двух перекрывающихся слоев [9].

На рис. 2, *a* представлено изображение пленки оксида графита на поверхности кремниевой подложки, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM). Для формирования пленки использовалась

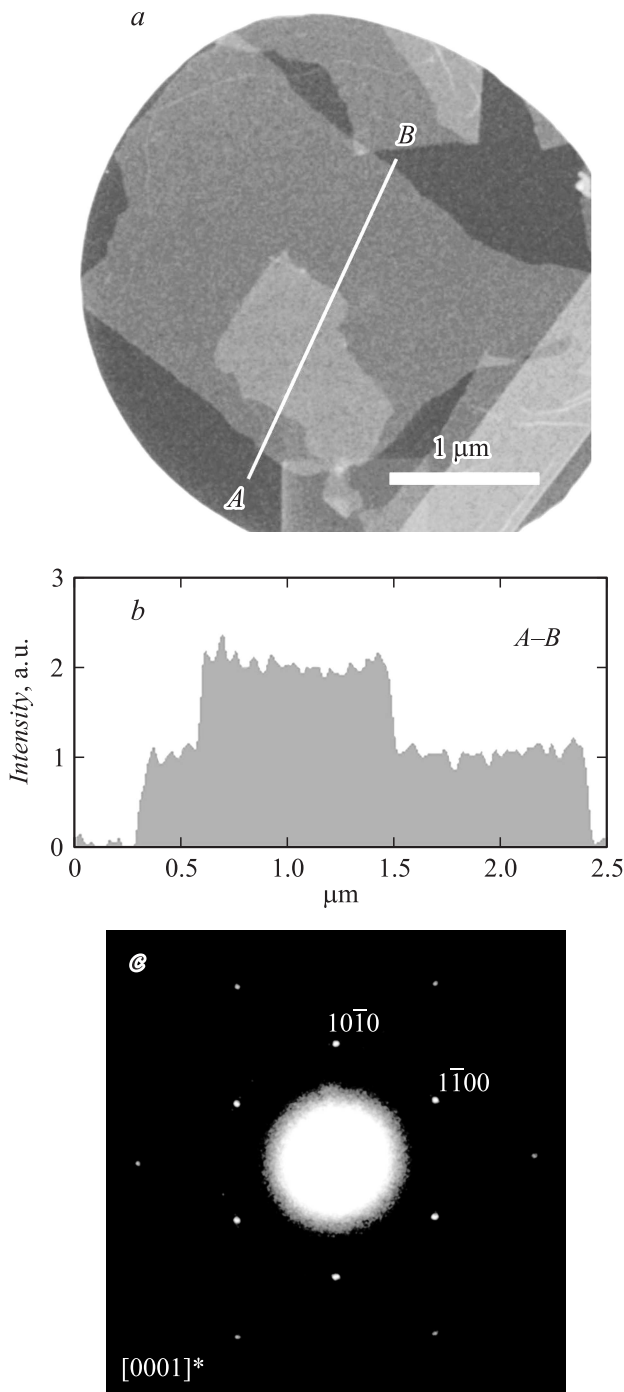


Рис. 1. Результаты исследования свободной пленки оксида графена методом ТЕМ: *a*) — изображение перекрывающихся фрагментов свободной пленки оксида графена в отверстии углеродной сетки, полученное в режиме Z-контраста (HAADF-STEM); *b*) — профиль интенсивности рассеяния электронов, построенный в направлении, указанном линией на рис. *a*; *c*) — картина дифракции электронов с энергией 80 кэВ от однослойного участка пленки оксида графена.

изложенная выше методика переноса пленки оксида графена, сформированной на границе раздела жидкостей. Наиболее светлые участки изображения соответствуют

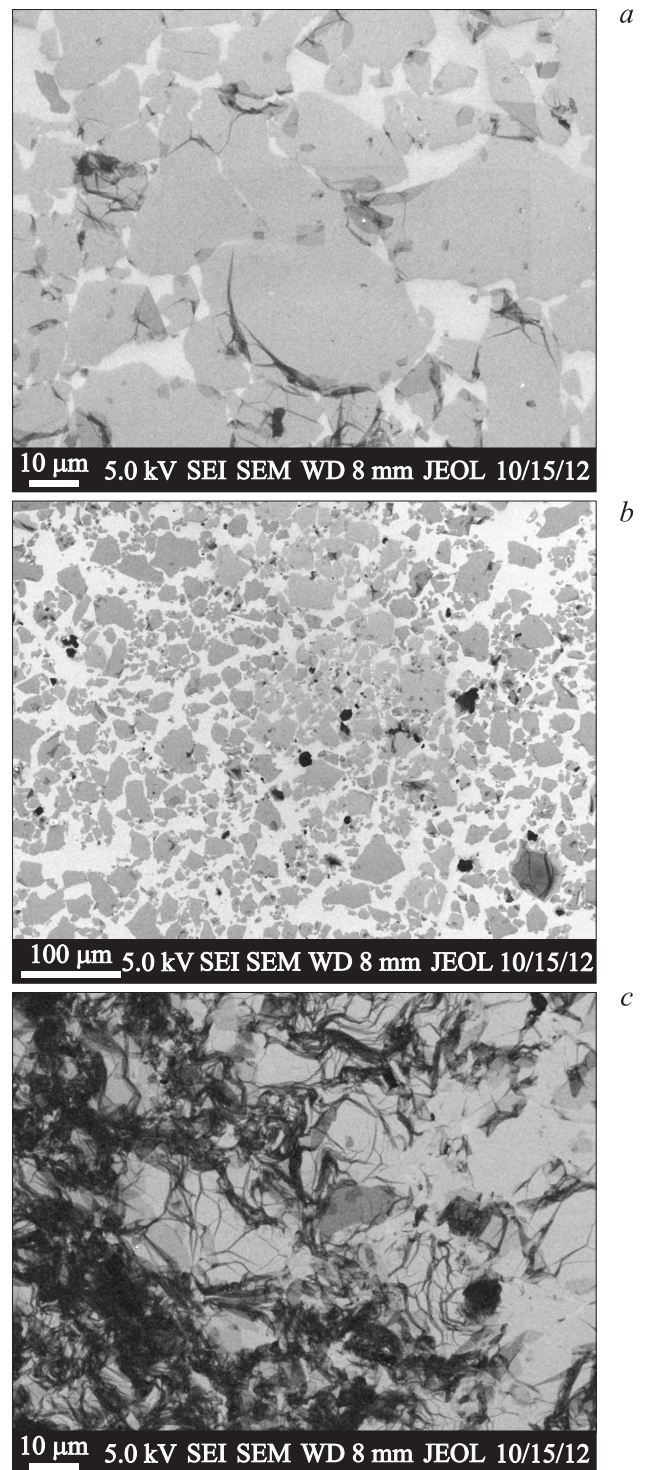


Рис. 2. Изображение пленок оксида графена на поверхности кремниевых подложек, полученные методом SEM: *a*) — однослойная пленка, полученная переносом с границы раздела жидкостей разной плотности; *b*) — пленка, полученная аналогичным методом при уменьшенной в 2 раза концентрации частиц при уменьшенном в 10 раз увеличении; *c*) — многослойная пленка оксида графена, полученная из суспензии с концентрацией частиц, увеличенной в 5 раз, по отношению к рис. *a*.

свободной поверхности кремния. Более темные участки соответствуют однородным фрагментам оксида графена, располагающимся на поверхности подложки. Участки частичного наложения двух и более однородных частиц оксида графена отображаются дискретными уровнями градации яркости в соответствии с приведенными выше результатами, полученными на подвешенных пленках оксида графена с помощью ТЕМ. Размер частиц оксида графена, составляющих пленку, достигает $50\ \mu\text{m}$. При этом доля мелких фрагментов с размером менее $10\ \mu\text{m}$ сравнительно невелика и может быть снижена дополнительным фракционированием суспензии частиц оксида графена. Наблюдаемое соприкосновение краев фрагментов пленки обусловлено уровнем концентрации частиц оксида графена на границе раздела жидкостей и может быть устранено при ее уменьшении. Это следует из SEM-изображения поверхности образца пленки оксида графена, полученной при сниженной вдвое концентрации суспензии оксида графена, использованной для ее формирования (рис. 2, *b*).

Указанный результат противоречит предположению о наличии зарядов противоположных знаков, сосредоточенных на краях частиц оксида графена, объясняющего соприкосновение фрагментов пленки, сделанному в работе [12]. По-видимому, соприкосновение краев частиц оксида в однослойных пленках, получаемых переносом с границы раздела жидкостей, возникающее при определенных концентрациях частиц, обусловлено только силами Ван-Дер-Ваальса. При повышении концентрации частиц оксида графена в суспензии более чем в 3 раза относительно уровня, использованного при получении пленок из соприкасающихся фрагментов, получаемые пленки приобретают многослойную структуру с перекрывающимися фрагментами. По-видимому, соприкосновение краев частиц оксида в однослойных пленках, получаемых переносом с границы раздела жидкостей, возникающее при определенных концентрациях частиц, обусловлено только силами Ван-Дер-Ваальса. При повышении концентрации частиц оксида графена в суспензии более чем в 3 раза относительно уровня, использованного при получении пленок из соприкасающихся фрагментов, получаемые пленки приобретают многослойную структуру с перекрывающимися фрагментами. При этом частицы оксида графена в верхних слоях образуют хаотично расположенные складки, как видно из SEM-изображения на рис. 2, *c*. Аналогичной структурой обладают пленки, получаемые при высыхании капли водной суспензии оксида графена с подобной концентрацией, нанесенной непосредственно на кремниевую подложку. Это обстоятельство позволяет сделать вывод об относительно слабом взаимодействии частиц оксида графена по сравнению с взаимодействием между поверхностью кремния и оксидом графена, наблюдаемом в однослойных пленках. Последнее указывает также на то, что для формирования гладких однослойных пленок оксида графена сильное взаимодействие с подложкой является необходимым фактором.

Для определения толщины пленки оксида графена использовался метод атомно-силовой микроскопии (AFM).

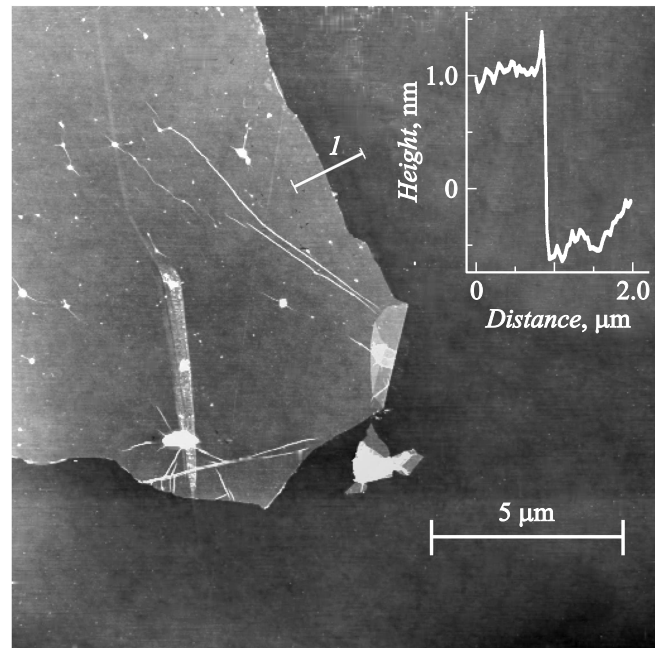


Рис. 3. Результаты исследования пленок оксида графена на кремниевой подложке, полученные методом AFM. Представлено изображение края частицы оксида графена на поверхности кремния. На врезке — профиль ступени, образованной пленкой оксида графена, построенный в направлении, обозначенном отрезком 1.

На рис. 3 представлены AFM-изображение фрагмента однослойной пленки оксида графена на кремниевой подложке и профиль высот вдоль обозначенного отрезка. Величина ступени, образованной краем пленки оксида графена на кремниевой подложке, составляет $h = 1.8\ \text{nm}$, что существенно превышает оценку толщины частицы оксида графена, составляющую $h_{\text{GO}} \approx 0.9\ \text{nm}$. Причина подобного расхождения может заключаться в различии механических свойств кремния и оксида графена, проявляющемся при полуконтактном методе, используемом в AFM-измерениях, а также собственном движении гибкой пленки оксида графена при взаимодействии с AFM-зондом. Сходными эффектами обусловлены различия между расчетными величинами ($0.332\ \text{nm}$) и данными AFM ($1.0\ \text{nm}$) при измерении толщины графена.

Электрическое сопротивление пленок измерялось с помощью прижимных контактов круглой формы с минимальным расстоянием $l = 5\ \mu\text{m}$. Обеднение поверхности кремниевых подложек позволяло устранить влияние объемной проводимости кремния на результаты измерения сопротивления пленок. Измеренное сопротивление однослойных пленок оксида графита превышало $10^{12}\ \Omega/\text{sq}$, что согласуется с представлением о соответствии электронной структуры оксида графена широкозонному диэлектрику с $E_g \approx 3.2\ \text{eV}$.

Восстановление пленок оксида графена на кремниевых подложках производилось нагревом в атмосфере водорода до $T = 800^\circ\text{C}$. После восстановления

сопротивление пленок составляло около $7 \cdot 10^4 \Omega/\text{sq}$, что в пересчете на удельную проводимость для эффективной толщины пленки $d = 0.5 \text{ nm}$ соответствует $\sigma = 1.5 \cdot 10^3 \text{ S/m}$. При этом наблюдалась строгая линейная зависимость тока от приложенного напряжения в диапазоне 0–5 V. Полученное значение проводимости намного выше характерного для пленок восстановленного оксида графита ($2 \cdot 10^2 \text{ S/m}$) [10] значения, однако их сопротивление существенно превышает минимальную величину для высоколегированного графена ($30 \Omega/\text{sq}$) по данным, приведенным в обзоре [3]. Такое различие, по-видимому, обусловлено неполным восстановлением оксида графена, а также частичным гидрированием получаемого графена в ходе термического отжига в водороде [13].

Полученные результаты указывают на возможность получения проводящих углеродных пленок со структурой однослойного графена и изменяемой в широких пределах величиной проводимости. Размеры однородных фрагментов полученных пленок позволяют непосредственно производить измерения из электрических характеристик и создавать структуры электронных приборов на их основе.

Авторы благодарят А.Я. Вуля за поддержку работы и полезные обсуждения.

Работа выполнена в рамках проекта ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ (Соглашение № 8683 от 21.09.2012) и при частичной поддержке РФФИ (РФФИ-офи_м–12-03-12020/12). При выполнении работы использовалось оборудование регионального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“.

Список литературы

- [1] Allen M.J., Tung V.C., Kaner R.B. // Chem. Rev. 2010. Vol. 110. N 1. P. 132.
- [2] Bae S., Kim H., Lee Y., Xu X., Park J.-S., Zheng Y., Balakrishnan J., Lei T., Kim H.R., Song Y.I. // Nat. Nanotechnol. 2010. Vol. 5. N 8. P. 574–578.
- [3] Novoselov K., Fal V., Colombo L., Gellert P., Schwab M., Kim K. // Nature. 2012. Vol. 490. N 7419. P. 192–200.
- [4] Offeman R., Hummers W. // J. Am. Chem. Soc. 1958. Vol. 80. P. 1339–1339.
- [5] Loh K.P., Bao Q., Eda G., Chhowalla M. // Nat. Chem. 2010. Vol. 2. N 12. P. 1015–1024.
- [6] Park S., Ruoff R.S. // Nat. Nanotechnol. 2009. Vol. 4. N 4. P. 217–224.
- [7] Eda G., Fanchini G., Chhowalla M. // Nat. Nanotechnol. 2008. Vol. 3. N 5. P. 270–274.
- [8] Soldano C., Mahmood A., Dujardin E. // Carbon. 2010. Vol. 48. N 8. P. 2127–2150.
- [9] Kirilenko D., Dideykin A., Van Tendeloo G. // Phys. Rev. B. 2011. Vol. 84. N 23. P. 235417.
- [10] Li X., Zhang G., Bai X., Sun X., Wang X., Wang E., Dai H. // Nat. Nanotechnol. 2008. Vol. 3. N 9. P. 538–542.
- [11] Dideykin A., Aleksenskiy A., Kirilenko D., Brunkov P., Goncharov V., Baidakova M., Sakseev D., Vul A.Ya. // Diamond Relat. Mater. 2011. Vol. 20. N 2. P. 105–108.
- [12] Cote L.J., Kim F., Huang J. // J. Am. Chem. Soc. 2008. Vol. 131. N 3. P. 1043–1049.
- [13] Mikoushkin V., Shnitov V., Nikonov S.Y., Dideykin A., Vul' S., Vul' A.Y., Sakseev D., Vyalikh D., Vilkov O.Y. // Tech. Phys. Lett. 2011. Vol. 37. N 10. P. 942–945.