

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

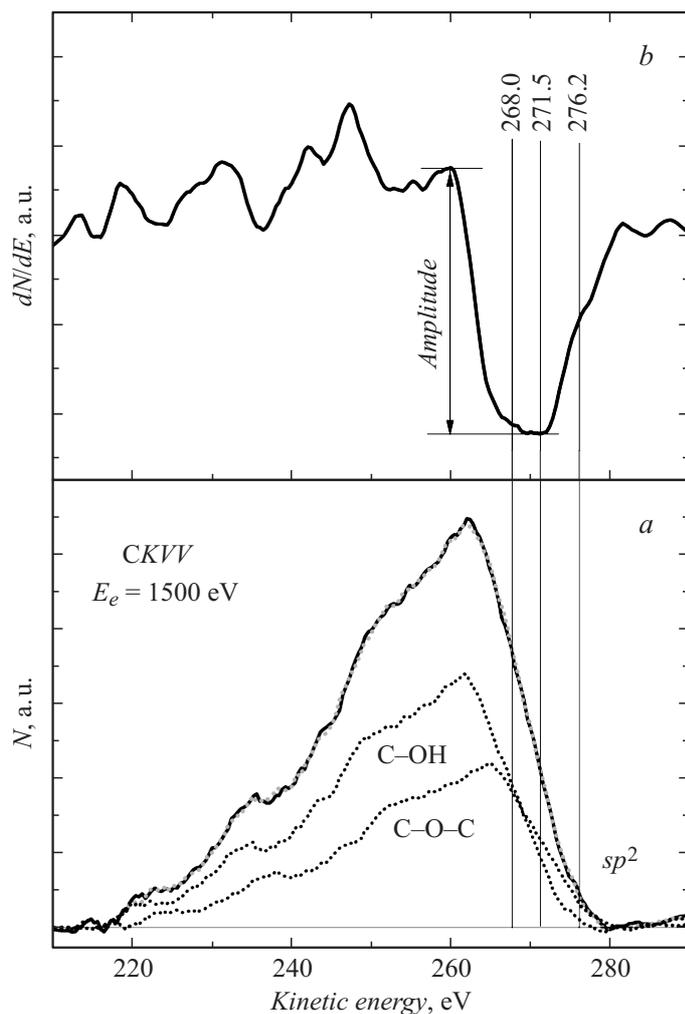
Поступило в Редакцию 4 ноября 2015 г.

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.

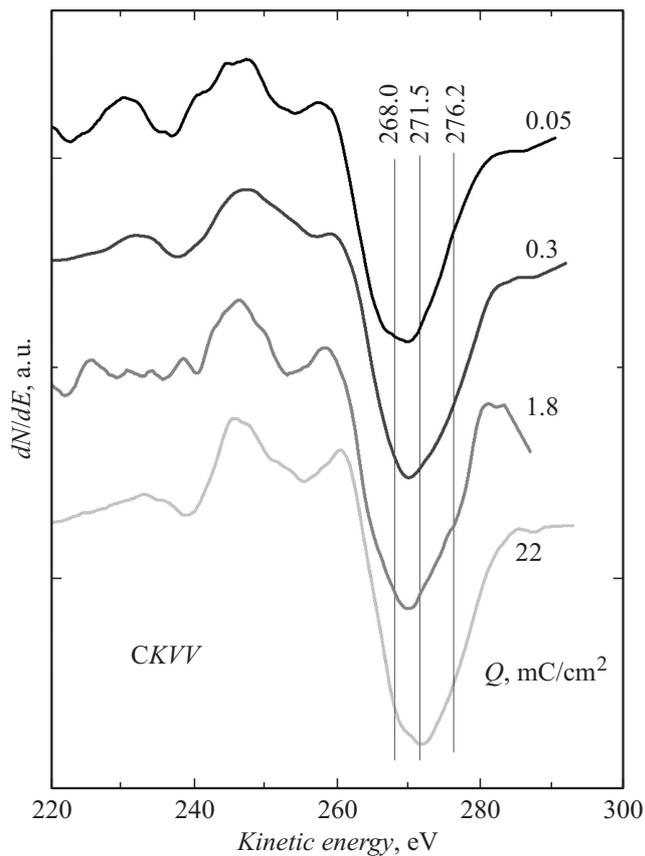


**Рис. 1.** Оже-электронный спектр СКVV необлученной пленки GO без фона (a) и его первая производная (b). Энергия электронов возбуждающего пучка  $E_0 = 1500$  eV. Исходный спектр (a) разложен на составляющие, соответствующие гидроксильной (C–OH) и эпоксидной (C–C–C) кислородным группам.

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 ( $\sim 1$  mm<sup>2</sup>), чтобы уменьшить выделяемую мощность ( $2-40$  mW/cm<sup>2</sup>) 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<sub>7/2</sub>.

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/cm<sup>2</sup>), 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 ( $268.0 \text{ eV}$ ) и о появлении вклада  $sp^2$ -фазы ( $276.2 \text{ eV}$ ), 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.

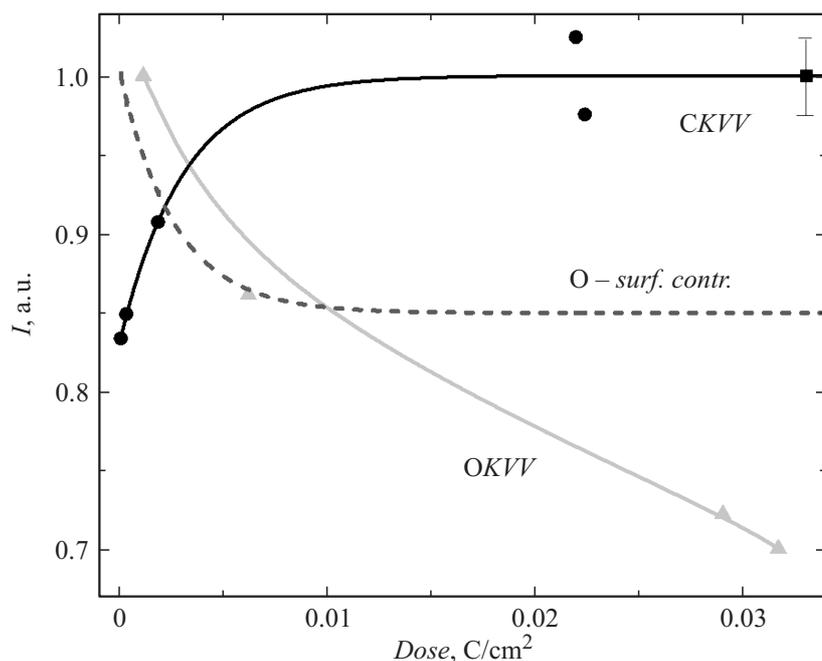
Более детальный количественный анализ интенсивности углеродного сигнала СКVV позволяет выявить дозозависимость его амплитуды реак-to-реак, приведенная на рис. 3. Эта зависимость демонстрирует быстрый рост с выходом на экспоненциальное насыщение. На том же рисунке приведена дозозависимость интенсивности 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,  $\sigma$  — 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.