

# Электронно-стимулированное восстановление оксида графита

В. М. Микушкин<sup>1)</sup>, А. С. Крюков

Физико-технический институт им. Иоффе РАН, 194021 С. Петербург, Россия

Поступила в редакцию 30 июля 2015 г.

Методом оже-электронной спектроскопии исследовано изменение элементного состава нанопленки оксида графита под действием малоинтенсивного пучка электронов, не вызывающего нагрева облучаемой области. Обнаружен процесс нетермического электронно-стимулированного восстановления оксида графита, осуществляющийся в результате возбуждения электронной системы материала.

DOI: 10.7868/S0370274X1519008X

Восстановительные процессы играют важную роль в управлении свойствами оксидов. Так, термическое восстановление оксида графита (GO), а также оксида графена широко используется для модификации физических свойств этих материалов, в частности для увеличения проводимости при сохранении прозрачности [1–4]. Частично восстановленные пленки GO применяются при разработке прозрачных проводников и гибких дисплеев [4, 5]. Термическое восстановление открывает перспективы контролируемого управления шириной запрещенной зоны GO в широком оптическом диапазоне вплоть до полного ее закрытия [6, 7]. В последние годы появились работы, в которых была продемонстрирована возможность локального восстановления GO в результате разогрева с помощью достаточно мощного лазерного излучения [8–11] или плотного электронного пучка [12] облучаемых участков пленки. Так, в работе [12] с использованием плотного пучка ( $12 \text{ нА}/1 \text{ нм}^2 = 12000 \text{ А}/\text{см}^2$ ) электронного нанозонда с энергией 20 кэВ было получено микроскопическое литографическое изображение на пленке оксида графена толщиной в несколько атомных слоев. Недостатком процесса термического восстановления GO является высокое дефектообразование вследствие отрыва атома углерода от слоя GO удаляемой кислородной группой, связанной с этим атомом. В проблеме получения графена термическим восстановлением оксида графена (монослойного GO) этот недостаток считается принципиальным [4, 13]. Поэтому актуальной представляется задача поиска и исследования нетермических восстановительных процессов, развивающихся по иным механизмам и приводящих к удалению кислородных групп без нарушения

целостности углеродного слоя GO. Интересной в этом отношении является работа [14], в которой сообщалось о наблюдении признаков фотостимулированного восстановления пленки GO под действием УФ-излучения ртутной лампы. В настоящей работе продемонстрирована возможность эффективного восстановления оксида графита малоинтенсивным пучком электронов, не вызывающим сколько-нибудь заметного нагрева облучаемой области.

В работе использовалась пленка GO, приготовленная группой проф. А.Я. Вуля (ФТИ им. А.Ф. Иоффе) на поверхности пластины кремния посредством испарения капли коллоидного раствора [15]. Исходный материал синтезировался окислением природного кристаллического графита перманганатом калия в среде серной кислоты в присутствии нитрата натрия. Более подробное описание технологии изготовления пленок GO приведено в работе [16]. По данным сканирующей электронной микроскопии, полученным в работе [15], пленка состоит из чешуек с характерными латеральными размерами в сотни микрон и с толщиной, не превышающей 20 нм. Элементный состав пленки характеризуется высоким содержанием кислорода:  $[\text{O}]/[\text{C}] = 0.4/0.6$ . В ее химическом составе доминируют гидроксильная (C–OH) и эпоксидная (C–O–C) кислородные группы при полном отсутствии неокисленных атомов углерода ( $sp^2$ -фазы) [15]. Таким образом, особенностью исследованной пленки является ее полное окисление.

Пленка GO была помещена в электронный спектрометр LHS-11 (Leybold-AG) с высоким базовым вакуумом ( $P \sim 2 \cdot 10^{-10}$  торр) и подвергнута облучению малоинтенсивным (15–250 нА) пучком электронов с энергией  $E_0 = 1500 \text{ эВ}$ . Размер облучаемой области был установлен достаточно большим ( $\sim 1 \text{ мм}^2$ ), чтобы уменьшить выделяемую мощность (2–40 мВт/см<sup>2</sup>) и исключить сколько-нибудь замет-

<sup>1)</sup>e-mail: V.Mikoushkin@mail.ioffe.ru

ный ее нагрев. Элементный состав контролировался непосредственно в облучаемой области в процессе облучения методом электронной оже-спектроскопии (ЭОС). Использовался полусферический дефлектор, работающий в счетном режиме с постоянным относительным энергетическим разрешением ( $\Delta E/E = \text{const}$ ). Энергия оже-электронов отсчитывалась от уровня Ферми. Поэтому для получения оже-энергий относительно уровня вакуума необходимо из приведенных в работе значений вычесть работу выхода спектрометра ( $e\phi = 4.7$  эВ), которая определялась калировкой по фотоэлектронной линии золота  $\text{Au}4f_{7/2}$ .

Рис. 1 демонстрирует ОКVV оже-электронный спектр исходной необлученной пленки GO за вы-

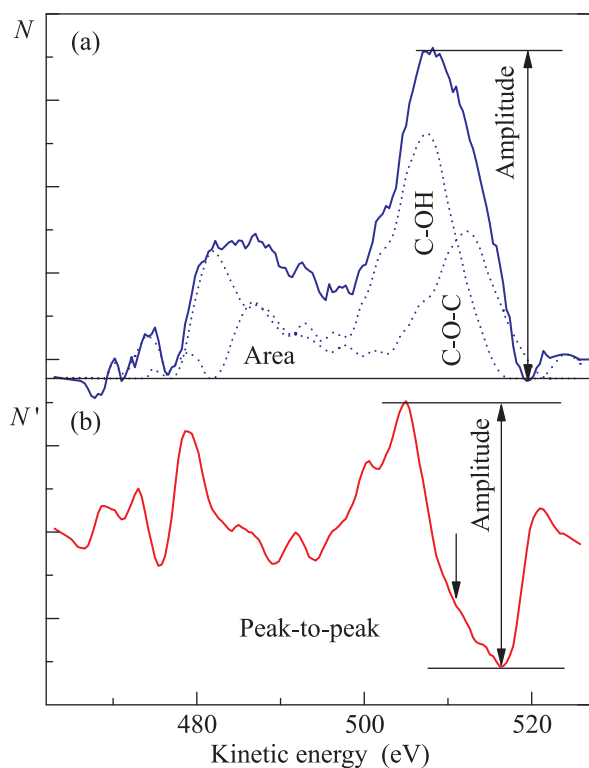


Рис. 1. (Цветной онлайн) ОКVV оже-электронный спектр необлученной пленки GO без фона (a) и его первая производная (b). Энергия электронов возбуждающего пучка  $E_0 = 1500$  эВ. Исходный спектр (a) разложен на составляющие, соответствующие гидроксильной (C–OH) и эпосидной (C–O–C) кислородным группам

четом фона (a) и его первую производную (b). На рис. 1b показана амплитуда дифференциального спектра “peak-to-peak”, обычно используемая для характеристики интенсивности оже-линии. Площадь под кривой исходного (“истинного”) спектра (Area)

также использовалась в работе для измерения его интенсивности. Исходный спектр разложен на составляющие (пунктирная кривая), соответствующие основным кислородным группам: гидроксильной и эпосидной. Способ разложения подробно описан в нашей предыдущей работе [15], посвященной исследованию химического состава пленок GO.

В табл. 1 приведены энергии оже-переходов углерода (СКVV) и кислорода (ОКVV) основных функциональных групп, которые определялись как традиционно, по минимуму первой производной дифференциального спектра (верхняя строка), так и по положению максимума исходного спектра (нижняя строка).

**Таблица 1.** Энергии оже-переходов в основных кислородных группах GO, определенные по минимуму первой производной дифференциального спектра (верхняя строка) и по положению максимума исходного спектра (нижняя строка)

	СКVV, эВ	ОКVV, эВ	
C–OH	$268.0 \pm 0.5$	$511.2 \pm 0.3$	[15]
	$261.6 \pm 0.5$	$507.4 \pm 0.3$	
C–O–C	$271.5 \pm 0.5$	$516.3 \pm 0.3$	[15]
	$265.0 \pm 0.5$	$512.2 \pm 0.3$	
“CO–OH”	$276.2 \pm 0.5$	–	[15]
“H <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub> ” в GO		$503.7 \pm 0.5$	

При электронном облучении наблюдалось уменьшение интенсивности оже-линии кислорода, что свидетельствует об удалении кислородных групп из пленки и о ее восстановлении. Динамика этого процесса иллюстрируется зависимостью интенсивности оже-линии от плотности дозы облучающих электронов (рис. 2b). Из рисунка видно, что интенсивность peak-to-peak уменьшается почти в два раза в диапазоне очень малых доз облучения, не превышающих нескольких десятков мКл/см<sup>2</sup>. Интенсивность же линии углерода в процессе облучения пленки в первом приближении остается неизменной. Это означает, что атомы углеродного слоя не образуют свободные комплексы с кислородными группами и что углеродный слой в основном остается неповрежденным. Указанные факты позволяют говорить об обнаружении эффективного нетермического восстановления GO малоинтенсивным электронным пучком. Механизм восстановления, очевидно, включает локальное возбуждение валентных электронов кислородной группы и связанных с ней атомов углерода, последующий переход такой квазимолекулярной группы в отталкивательное состояние и удаление кислородной группы. Поскольку удаление группы атомов – про-

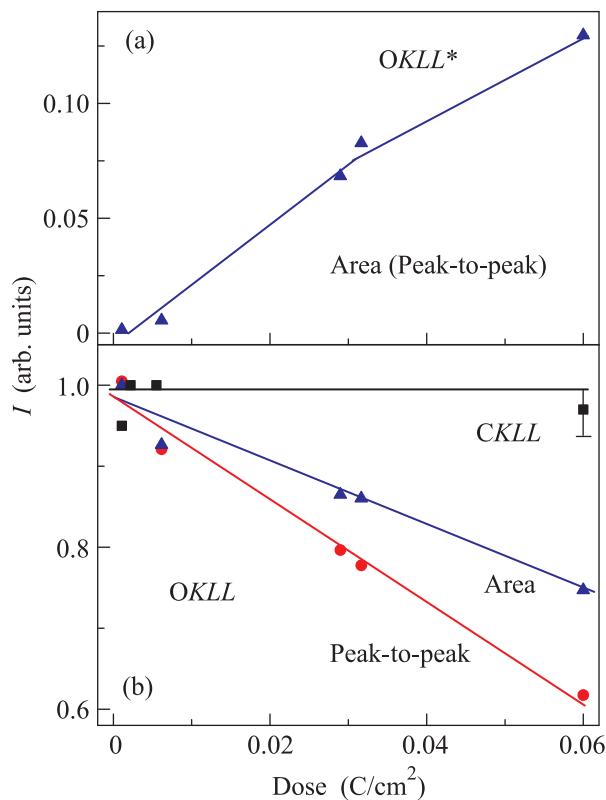


Рис. 2. (Цветной онлайн) (а) – Зависимость относительной разности площади и амплитуды  $OKVV$ -спектров от плотности дозы электронного облучения. (б) – Дозовые зависимости амплитуды первой производной (Peak-to-peak)  $OKVV$  и  $CKVV$  оже-электронных спектров GO (кружки). Дозовая зависимость площади под кривой (Area) исходного  $OKVV$  оже-спектра GO (треугольники)

процесс, медленный в шкале электронных возбуждений, можно сделать вывод об относительно большой длительности связанного с ним электронного возбуждения.

Наблюдаемое в работе уменьшение на 40% содержания атомов кислорода невозможно объяснить одним только отрывом относительно слабо связанного «эпоксидного» кислорода, составляющего не более 20% всего кислорода исходного материала [15]. Следовательно, процесс электронно-стимулированного восстановления обусловлен также и удалением гидроксильных групп, характеризующихся большей энергией активации [17, 18]. Иными словами, в материале нет функциональных групп, не удаляемых электронным облучением. Поэтому при увеличении дозы облучения за пределы исследованного диапазона восстановление пленки должно продолжаться. На рис. 3 приведена дозовая зависимость интенсивности (peak-to-peak)  $OKVV$

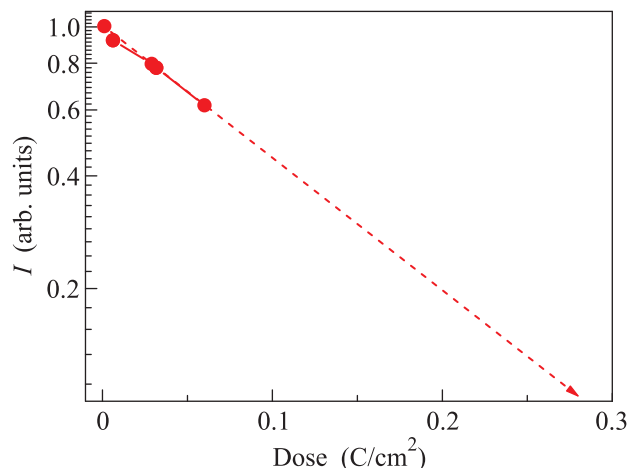


Рис. 3. (Цветной онлайн) Экстраполированная зависимость интенсивности (peak-to-peak)  $OKVV$  оже-спектра пленки GO от плотности дозы электронного облучения ( $E_0 = 1500$  эВ)

оже-спектра пленки GO, экстраполированная в область больших значений. Видно, что при достижении дозы  $0.3 \text{ Кл/см}^2$  содержание кислорода в пленке GO уменьшается на порядок. Отсюда следует вывод о возможности полного восстановления GO малоинтенсивным пучком электронов. Из рисунка также видно, что дозовая зависимость в первом приближении описывается одной экспонентой. Это свидетельствует о доминировании одной эффективной химической фазы, переходящей в другую со скоростью, пропорциональной количеству данной фазы [19].

На рис. 2b приведена дозовая зависимость интенсивности оже-спектра  $OKVV$ , определенная по площади спектра и потому характеризующая содержание кислорода во всех возможных состояниях. Она оказывается слабее дозовой зависимости интенсивности peak-to-peak, определяемой содержанием основных кислородных групп. Зависимость разности этих величин от дозы электронного облучения приведена на рис. 2а. Видно, что в процессе электронного облучения разностная величина возрастает (с некоторым замедлением). Это указывает на образование и накопление неизвестной кислородосодержащей субстанции. Ее примерный  $OKVV$  оже-спектр (Difference), приведенный на рис. 3, был получен вычитанием спектра исходной необлученной пленки (Pristine) из спектра частично восстановленной пленки (Reduced). Энергия оже-перехода неизвестной субстанции ( $503.7$  эВ) оказалась значительно меньше (на 4–5 эВ) соответствующих энергий основных кислородных групп. Такой большой

сдвиг указывает на молекулярную природу обнаруженной субстанции. Ее естественно связать с кислородосодержащими молекулами, десорбция которых наблюдается при термическом восстановлении [17, 18]. Этой субстанцией могут быть молекулы  $H_2O$  и  $O_2$ , физически адсорбированные атомными слоями в межслоевом пространстве GO, получаемые в результате химического взаимодействия отщепленных гидроксильных групп (-OH) и атомов “эпоксидного” кислорода соответственно. Действительно, длина свободного пробега оже-электрона кислорода в GO ( $\lambda_{OKVV} \sim 1.7$  нм), оцененная из данных работы [20], почти в два раза превышает толщину атомного слоя GO, составляющую по данным той же работы 1 нм. Это позволяет получать информацию о двух углеродных слоях GO, включая межслоевое пространство. Таким образом, процесс восстановления GO включает в себя не только отщепление кислородных групп, но и их химическое взаимодействие с накоплением молекулярных продуктов в межслоевом пространстве. Количество накапливаемого материала определяется соотношением скоростей отщепления кислородных групп (интенсивность пучка электронов) и диффузии молекул вдоль атомных слоев.

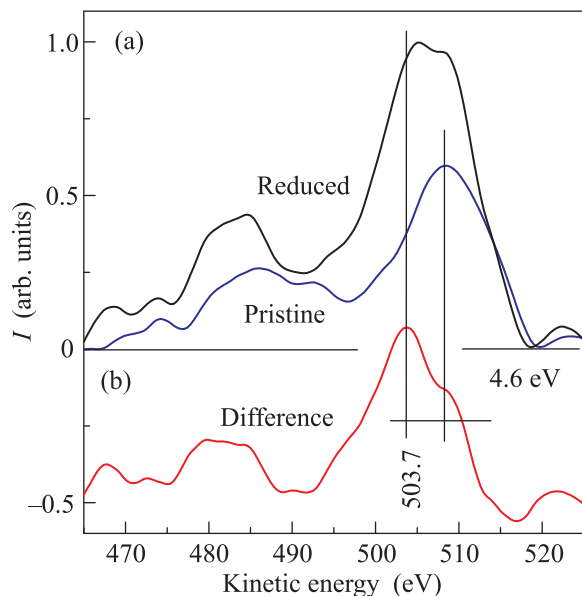


Рис. 4. (Цветной онлайн) OKVV оже-электронные спектры исходной пленки GO (Pristine) и частично восстановленной электронным облучением пленки (Reduced) (a), а также их разность (b)

Неизменная интенсивность линии углерода и постоянная скорость уменьшения интенсивности линии кислорода в процессе облучения пленки GO электронами – картина первого приближения. Бо-

лее детальное исследование самой ранней фазы электронно-стимулированного восстановления обнаруживает некоторые особенности данного процесса. На рис. 5 приведены дозовые зависимости ам-

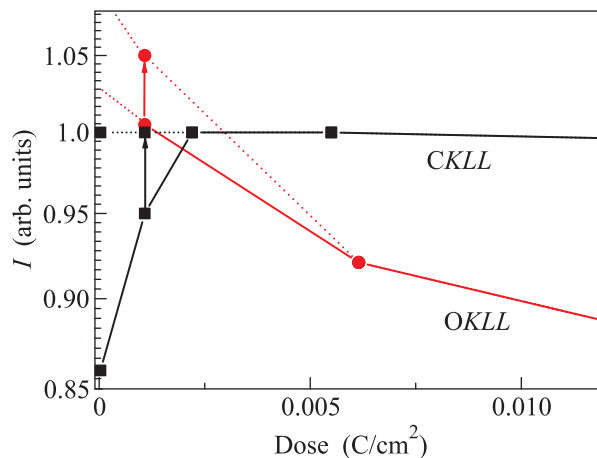


Рис. 5. (Цветной онлайн) Зависимости амплитуды первой производной (peak-to-peak) OKVV- и CKVV-спектров пленки GO от плотности дозы начального этапа электронного облучения ( $E_0 = 1500$  эВ)

плитуды первой производной (peak-to-peak) OKVV- и CKVV-спектров пленки GO на начальном этапе электронного облучения. Здесь можно выделить две особенности. Во-первых, интенсивность линии углерода возрастает на величину (14%), значительно превышающую погрешность измерения. И во-вторых, скорость восстановления на самом раннем этапе оказывается существенно больше среднего значения, что проявляется в изломе дозовой зависимости интенсивности линии кислорода OKVV. Последний эффект усиливается, если скорректировать положение точки на кислородной кривой таким образом, чтобы интенсивность линии углерода была неизменной. Подобная коррекция обоснована отсутствием источников атомов углерода, которые могли бы увеличить содержание этих атомов в пленке. Оба факта (увеличение интенсивности линии углерода и излом на кислородной кривой) объясняются наличием быстрой фазы восстановления, на которой происходит удаление кислородных групп, расположенных на поверхности пленки. При этом высокая скорость восстановления на данном этапе объясняется непосредственным удалением кислородных групп в вакуум без участия диффузионного процесса. Возрастание же интенсивности углеродной группы происходит из-за снижения ослабления оже-сигнала в поверхностном кислородном подслое. Оценка величины такого ослабления показала, что исходный по-

верхностный кислородный подслоя ослабляет углеродный сигнал примерно на 25 %. В оценке использовалась длина свободного пробега электрона в GO  $\lambda_{СКVV} = 1.7$  нм, полученная из данных работы [20]. Приведенный рисунок демонстрирует несколько меньший рост интенсивности оже-линии углерода (14 %) из-за усреднения сигнала в процессе накопления необходимой статистики. Таким образом, анализ области предельно малых доз облучения позволил обнаружить быструю стадию восстановления GO в результате удаления кислородных групп поверхности. Очевидно, что именно этот процесс будет в значительной мере определять скорость восстановления монослойного оксида графена.

Таким образом, методом ЭОС было выполнено *in situ* исследование изменения элементного состава пленки GO непосредственно в ходе ее облучения малоинтенсивным электронным пучком, не вызывающим нагрева облучаемой области. Обнаружен процесс нетермического электронно-стимулированного восстановления GO, обусловленный локальным возбуждением электронной подсистемы. Этот результат интересен тем, что время жизни такого электронного возбуждения оказывается достаточным для развития связанного с движением ядер относительно медленного диссоциативного процесса. Показано, что восстановление может быть полным и что атомы углеродного слоя практически не образуют свободные комплексы с кислородными группами. В результате углеродный слой в основном остается неповрежденным. Установлено, что процесс восстановления GO в объеме материала включает в себя не только отщепление кислородных групп, но и их взаимодействие с накоплением молекулярных продуктов в межслоевом пространстве. В области предельно малых доз облучения обнаружена быстрая стадия восстановления GO в результате удаления кислородных групп поверхности.

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

1. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Carbon* **45**, 1558 (2007).

2. S. Pei and H.-M. Cheng, *Carbon* **50**(9), 3210 (2012).
3. Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, and R. S. Ruoff, *Adv. Mater.* **22**, 3906 (2010).
4. Y. H. Wu, T. Yu, and Z. X. Shen, *J. Appl. Phys.* **108**, 071301 (2010).
5. H. A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. M. Stoltenberg, Z. Bao, and Y. Chen, *ACS Nano* **2**, 463 (2008).
6. 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, *Письма в ЖТФ* **37**, 1 (2011).
7. M. Acik and Y. J. Chabal, *J. Mat. Sci. Res.* **2**, 101 (2013).
8. L. J. Cote, R. Cruz-Silva, and J. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 11027 (2009).
9. Y. Zhang, L. Guo, S. Wei, Y. He, H. Xia, Q. Chen, H.-B. Sun, and F.-S. Xiao, *Nanotoday* **5**, 15 (2010).
10. D. A. Sokolov, C. M. Rouleau, D. B. Geohegan, and T. M. Orlando, *Carbon* **53**, 81 (2013).
11. P. Kumar, B. Das, B. Chitara, K. S. Subrahmanyam, K. Gopalakrishnan, S. B. Krupanidhi, and C. N. R. Rao, *Macromol. Chem. Phys.* **213**, 1146 (2012).
12. P. Kumar, K. S. Subrahmanyam, and C. N. R. Rao, *Mater. Express* **1**, 252 (2011).
13. C. Soldano, A. Mahmood, and E. Dujardin, *Carbon* **48**, 2127 (2010).
14. V. A. Smirnov, Y. M. Shul'ga, N. N. Denisov, E. I. Kresova, and N. Y. Shul'ga, *Nanotechnologies in Russia* **7**, 156 (2012).
15. V. M. Mikoushkin, A. S. Kriukov, V. V. Shnitov, A. P. Solonitsyna, V. Yu. Fedorov, A. T. Dideykin, D. A. Sakseev, O. Yu. Vilkov, and V. M. Lavchiev, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **199**, 51 (2015).
16. A. Dideykin, A. E. Aleksenskiy, D. Kirilenko, P. Brunkov, V. Goncharov, M. Baidakova, D. Sakseev, and A. Ya. Vul', *Diam. Rel. Mat.* **20**, 105 (2011).
17. I. Jung, D. A. Field, N. J. Clark, Y. Zhu, D. Yang, R. D. Piner, S. Stankovich, D. A. Dikin, H. Geisler, C. A. Ventrice Jr., and R. S. Ruoff, *J. Phys. Chem. C* **113**, 18480 (2009).
18. K. Yin, H. Li, Y. Xia, H. Bi, J. Sun, Z. Liu, and L. Sun, *Nano-Micro Lett.* **3**, 51 (2011).
19. В.М. Микушкин, В.В. Шнитов, *ФТТ* **39**, 187 (1997).
20. A. Kolmakov, D. A. Dikin, L. J. Cote, J. Huang, M. K. Abyaneh, M. Amati, L. Gregoratti, S. Günther, and M. Kiskinova, *Nat. Nanotechnol.* **6**, 651 (2011).