

УДК 539.25

ЭВОЛЮЦИЯ МЕХАНИЗМОВ ПЛАЗМЕННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА ГРАФЕНА

© 2020 г. В. П. Афанасьев^a, *, Г. С. Бочаров^a, А. С. Грязев^a, А. В. Елецкий^a,
П. С. Капля^c, О. Ю. Ридзель^{a, b}

^aНациональный исследовательский университет “МЭИ”, Москва, 111250 Россия

^bVienna University of Technology, Vienna, 1040 Austria

^cЯндекс, Москва, 119021 Россия

*e-mail: v.af@mail.ru

Поступила в редакцию 10.08.2019 г.

После доработки 30.09.2019 г.

Принята к публикации 30.09.2019 г.

Исследуется динамика спектров рентгеновской фотоэлектронной эмиссии в области 1s-линии углерода с ростом температуры обработки образцов оксида графена. Установлено, что с увеличением степени восстановления оксида возрастает роль механизма, связанного с потерями энергии на возбуждение π -плазмонных колебаний, возникающих при наличии в углеродном образце sp^2 -связей. Анализ спектров показывает, что π -плазмонный пик проявляется в спектрах образцов, отожженных при температурах, превышающих 200°C. При определении дифференциальных сечений неупругого рассеяния электронов учитывали различие потерь энергии в приповерхностных слоях образцов и однородном массиве, удаленном от поверхности. Полученные спектры сравнивали со спектрами многослойного графена и пиролитического графита. Показано, что анализ оксида графена методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии дает картину в нанометровом масштабе. Полученные данные могут заметно отличаться от данных спектроскопии комбинационного рассеяния, соответствующих миллиметровому масштабу.

Ключевые слова: оксид графена, термическое восстановление в среде инертных газов, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, дифференциальные сечения неупругого рассеяния электронов.

DOI: 10.31857/S1028096020040020

ВВЕДЕНИЕ

Графен обладает уникальными физико-химическими характеристиками, что открывает широкие возможности для использования этого материала в электронике, электрохимии, солнечной энергетике и других высокотехнологичных областях. Получение графена в количествах, необходимых для удовлетворения технологических потребностей, является в настоящее время проблемой. Один из наиболее перспективных способов решения этой задачи основан на процедуре восстановления графена из его оксида [1–4]. Существуют два подхода, один из которых основан на использовании химических восстановителей (перекиси водорода, гидразина и других), а в другом применяют процедуру термического восстановления. Оба подхода приводят к сопоставимым результатам, однако второй подход более привлекателен, поскольку при его использовании не требуется применение вредных реагентов. В этой

связи представляет интерес исследование динамики физико-химических характеристик образцов в результате их обработки при различных температурах. Подобную задачу ставили многие авторы, они использовали различные экспериментальные методы исследования. Так, в [5] для установления характера проводимости образцов оксида графена, восстановленного при различных температурах, проводили измерения эффекта Холла. Авторы [3, 4] для изучения динамики термического восстановления оксида графена использовали рентгенодифракционный анализ. Авторы [6] методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) исследовали эволюцию химического состава образцов оксида графена, подвергаемых термообработке, а рентгенодифракционный анализ выявил структурные изменения многослойного оксида графена. Динамику спектров РФЭС и других физико-химических характеристик термически восстановлен-

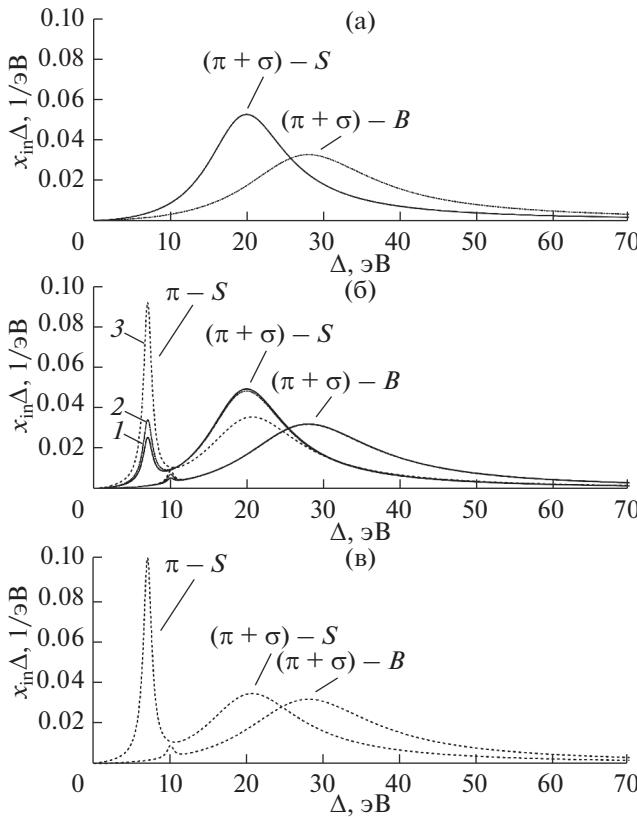


Рис. 1. Сечения неупругого рассеяния электронов в образцах, подвергшихся термообработке при температурах: а – от 20 до 170°C; б – 200 (1), 300 (2), 400 (3); в – выше 600°C.

ного оксида изучали в [7]. Основное внимание было уделено исследованию вклада плазмонных колебаний в спектры РФЭС образцов, подвергнутых обработке при различных температурах.

Традиционные методы РФЭС-анализа материалов, получаемых в процессе отжига оксида графена, как правило, ограничиваются анализом пика, обусловленного электронами, вышедшим в вакуум без потерь энергии. При таком подходе не рассматривают вклад в спектры РФЭС электронов, которые в процессе прохождения через материал испытывают упругие и неупругие соударения с атомами среды. В настоящей работе наряду с анализом 1s-пика углерода, обусловленного фотоэлектронами, вышедшими в вакуум и не испытавшими неупругие соударения, подробно исследуется область спектра, соответствующая электронам, испытавшим неупругое и упругое рассеяние. Анализ этой области позволяет определить сечения неупругого рассеяния $x_{in}(\Delta)$ ($\Delta = E_0 - E$), их особенности, характеризующие исследуемый образец. Применительно к различным углеродным материалам в [8] установлена однозначная связь функции $x_{in}(\Delta)$ с аллотропной разновидностью углерода. Положения пиков ха-

рактерных потерь энергии различаются для каждой аллотропной модификации. На графике функции потерь энергии обычно наблюдается π -плазмонный пик в области 6–7 эВ. Он отсутствует только на кривой алмаза. Этот пик обусловлен sp^2 -связями. На кривой алмаза π -мода отсутствует в области низких потерь энергии вследствие sp^3 -гибридизации. В [9] представлены спектры характеристических потерь энергии электронов, прошедших сквозь однослойный, двухслойный, пяти- и десятислойный графен. В случае однослойного и двухслойного графена толщина мишени значительно меньше длины свободного пробега между неупругими соударениями, и в первом приближении можно считать, что представленные спектры совпадают с сечениями $x_{in}(\Delta)$. Можно сказать, что в рамках погрешности спектры характеристических потерь энергии электронов в пяти- и десятислойном графене обладают такими же особенностями, как и сечения $x_{in}(\Delta)$. Энергия $(\pi + \sigma)$ - и π -плазмонных колебаний изменяется от значений 15 и 5 эВ, характерных для однослойного графена, до значений 27 и 7 эВ, присущих графиту (рис. 1).

В настоящей работе исследована пространственная локализация различных потерь энергии: восстановлены дифференциальные сечения элементарного акта неупругого рассеяния электрона в приповерхностном слое мишени $x_{inS}(\Delta)$ и однородном массиве, удаленном от поверхности $x_{inB}(\Delta)$. Функции $x_{inB}(\Delta)$ и $x_{inS}(\Delta)$ определяются потерями энергии движущегося в образце фотоэлектрона на возбуждение плазменных колебаний, рождение электронно-дырочных пар и ионизацию. Основное внимание уделено нахождению функций $x_{inB}(\Delta)$ и $x_{inS}(\Delta)$ для образцов, термически обработанных в различных режимах, и последующему определению аллотропной разновидности углеродного материала.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве исходного материала использовали оксид графена, полученный методом Хаммерса [10]. Исходный материал представлял собой многослойную бумагоподобную пленку толщиной 40–60 мкм, составленную из большого количества фрагментов оксида поперечником в несколько микрометров. Пленку нарезали на образцы размером 30 × 15 мм, которые подвергались термообработке и дальнейшим исследованиям. Термическую обработку образцов оксида графена проводили в высокотемпературной печи установки Planar GROW-2S. Образцы помещали в кварцевую емкость длиной 20 см, шириной 3 см и глубиной 2.5 см, которую вводили в камеру печи. Нагрев печи и термообработку образцов осуществляли в условиях медленной прокачки аргона со

скоростью 50 см³/мин (приведено к нормальным условиям) при давлении аргона до 10 Торр. Рентгеновские фотоэлектронные спектры измеряли на установке Kratos Axis Ultra DLD. Обзорные спектры измеряли в режиме энергии пропускания $E_{\text{pass}} = 160$ эВ, а спектры потерь энергии в области, примыкающей к пику C1s, и спектры потерь вместе с пиком C1s – при $E_{\text{pass}} = 40$ эВ. Одновременно в держатель загружали по четыре образца. Съемку спектров выполняли с использованием монохроматической AlK_α-линии. Спектры образцов, термическую обработку которых проводили при 200°C и ниже, измеряли с нейтрализатором, поскольку происходила их зарядка. Образцы, отожженные при более высоких температурах, обладали хорошей проводимостью, поэтому при измерении их спектров РФЭС нейтрализатор не использовали.

МЕТОДИКА ТЕОРЕТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СПЕКТРОВ РФЭС

Дифференциальную по энергии и углам плотность потока фотоэлектронов $Q(\tau, \Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$ будем искать, используя представление парциальных интенсивностей [11]:

$$Q(\tau, \Delta, \mu_0, \mu, \varphi) = Q_0(\tau, \mu_0, \mu, \varphi) \delta(\Delta) + \sum_{k=1}^{\infty} Q_k(\tau, \mu_0, \mu, \varphi) x_{\text{in}}^k(\Delta), \quad (1)$$

где $x_{\text{in}}^k(\Delta) = \int_0^\Delta x_{\text{in}}(\Delta - \varepsilon) x_{\text{in}}^{k-1}(\varepsilon) d\varepsilon$ – вероятность потерять энергию Δ в результате k последовательных актов неупругого рассеяния, $\tau = z/l_{\text{tot}}$, $l_{\text{tot}}^{-1} = l_{\text{in}}^{-1} + l_{\text{el}}^{-1}$, l_{in} и l_{el} – средние длины свободного пробега между неупругими и упругими столкновениями электрона соответственно, z – толщина слоя, $\theta_0 = \arccos \mu_0$, $\theta = \arccos \mu$ – полярные углы влета и вылета частиц, отсчитываемые от нормали к поверхности мишени, φ – азимутальный угол.

Переход к описанию энергетических спектров рентгеновской фотоэлектронной эмиссии, возникающей в неоднородных (с точки зрения процессов неупругого рассеяния) мишнях, выполним в соответствии со схемой, представленной на рис. 2. В приповерхностном слое работают законы потерь энергии, которые описываются сечением $x_{\text{in}}(\Delta)$. В однородном массиве под поверхностью слоем потери энергии соответствуют функции $x_{\text{in}}(\Delta)$. Плотности потока фотоэлектронов Q_S и Q_B определяются на основе уравнений (2)–(4) в [12], но величина Q_S вычисляется с использованием неупругого сечения $x_{\text{in}}(\Delta)$ и с учетом конечной толщины слоя τ_S , а Q_B – с использованием неупругого сечения $x_{\text{in}}(\Delta)$, однородный слой B

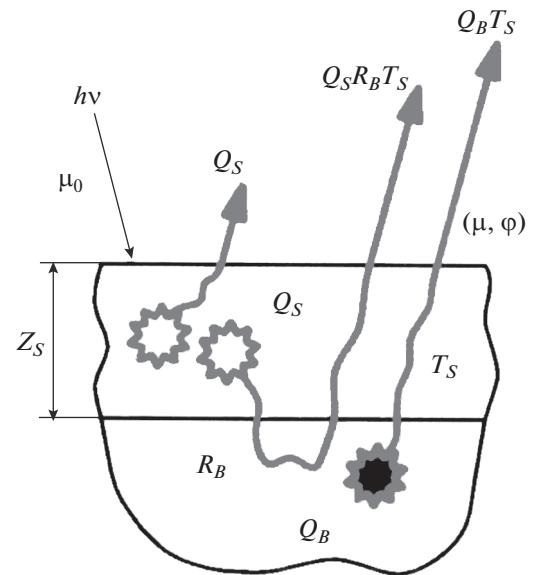


Рис. 2. Механизмы формирования энергетического спектра фотоэлектронов с учетом различий в механизмах потерь энергии в приповерхностном слое (S) и однородном массиве (B).

считается полубесконечным. В соответствии с рис. 2 плотность потока фотоэлектронов определяется формулой:

$$Q \approx Q_S + Q_S \otimes R_B \otimes T_S + Q_B \otimes T_S. \quad (2)$$

Знак \otimes в формуле (2) наряду с интегрированием по угловым переменным включает интегрирование и по энергии. В [12–14] представлена методика расчета величин Q_S , Q_B , R_S , R_B , T_S . Необходимая для идентификации исследуемого образца информация содержится в величинах $x_{\text{in}S}(\Delta)$ и $x_{\text{in}B}(\Delta)$, восстановление которых в настоящей работе выполняли на основе процедуры подбора, описанной в [13]. В [7] исследовали группу образцов оксида графена, подвергшихся термической обработке. Использовали упрощенную теоретическую модель, предполагающую однородный закон потерь энергии по всему образцу.

Используемая в настоящей работе модель учитывает факт различия законов потерь энергии в приповерхностной области и однородном массиве. Как следует из полученных результатов (рис. 1в) [15], наиболее значительные изменения потерь энергии фотоэлектронов наблюдаются в приповерхностной области и затрагивают π-плазмонный механизм во всем массиве образца. Важным результатом является тот факт, что описание сечений $x_{\text{in}S}(\Delta)$ и $x_{\text{in}B}(\Delta)$ в области плазменных потерь энергии выполняется на основе четырех лоренцевских профилей с характерными пиками при энергии 7, 10, 20 и 28 эВ. Никакого заметного смещения указанных четырех пиков с ростом температуры отжига не отмечено.

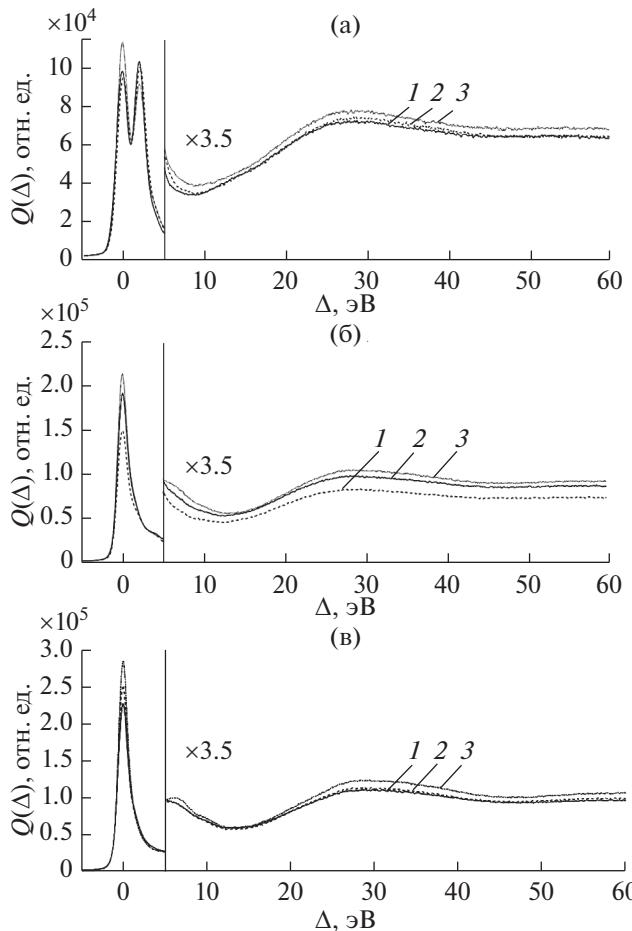


Рис. 3. Экспериментальные спектры РФЭС ($\Delta = E_{\text{Cls}} - E$), полученные для образцов, подвергшихся обработке при температурах: а – 20 (1), 150 (2), 170 (3); б – 200 (1), 300 (2), 400 (3); в – 600 (1), 800 (2), 1000°C (3).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Представленная в работе процедура восстановления элементарных сечений неупругого рассеяния электронов в твердых телах, основанная на методе парциальных интенсивностей [11], позволяет получить удовлетворительное описание энергетических спектров РФЭС 1s-линии углерода и области спектра, примыкающей к 1s-пику и простирающейся в область потерь энергии на 60 эВ. Полученные результаты указывают, что термическая обработка оксида графена приводит к ряду качественных изменений сечений потерь энергии в исследуемом образце вследствие перестройки его электронной подсистемы. Наиболее интересен факт появления π -плазмонного пика в спектрах образцов, отжиг которых проводился при температурах, превышавших 200°C.

В спектрах, представленных на рис. 3, и восстановленных на их основе дифференциальных сечениях неупругого рассеяния $x_{\text{in}}(\Delta)$ (рис. 1) в

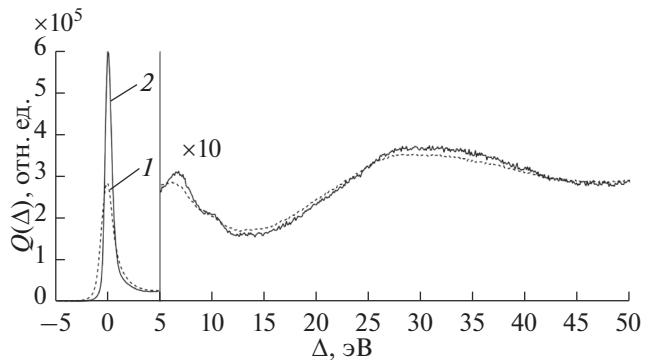


Рис. 4. Сравнение спектров РФЭС ($\Delta = E_{\text{Cls}} - E$) образца оксида графена, отожженного при 1000°C (1), и графитового образца [15] (2).

термически обработанных образцах оксида графена отсутствуют признаки спектров графена. Описание спектров РФЭС образцов, отожженных при температурах 600–1000°C, не потребовало внесения корректировок в сечения $x_{\text{inS}}(\Delta)$ и $x_{\text{inB}}(\Delta)$, что указывает на образование стабильной системы с неизменными свойствами электронной подсистемы. На рис. 4 для сравнения представлены спектры оксида графена образца, отожженного при температуре 1000°C, и пиролитического графита. Они во многом схожи. Наиболее динамичное изменение сечений $x_{\text{inS}}(\Delta)$ и $x_{\text{inB}}(\Delta)$ наблюдается в образцах, отожженных в температурном интервале 200–400°C.

На рис. 5а, б представлена зависимость проводимости образцов и интенсивности плазмонного пика от температуры обработки. Аналогичный вид этих зависимостей указывает на связь интенсивности плазмонного пика с величиной проводимости образца. Такая связь представляется естественной, поскольку обе указанные характеристики определяются концентрацией свободных электронов, которая, естественно, возрастает по мере увеличения температуры термообработки материала. При обработке спектров РФЭС, измеренных с высоким разрешением, хорошо различим пик потерь энергии, соответствующий энергии около 10 эВ. Это возбуждение хорошо просматривается на образцах оксида графена, отожженного при температурах, превышающих 200°C, и графитовых образцах (рис. 3в, 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в настоящей работе результаты уместно сравнить с выводами, следующими из анализа спектров комбинационного рассеяния света (рис. 6). Эти спектры демонстрируют заметное различие образцов отожженного оксида графена и пиролитического графита, но волновые

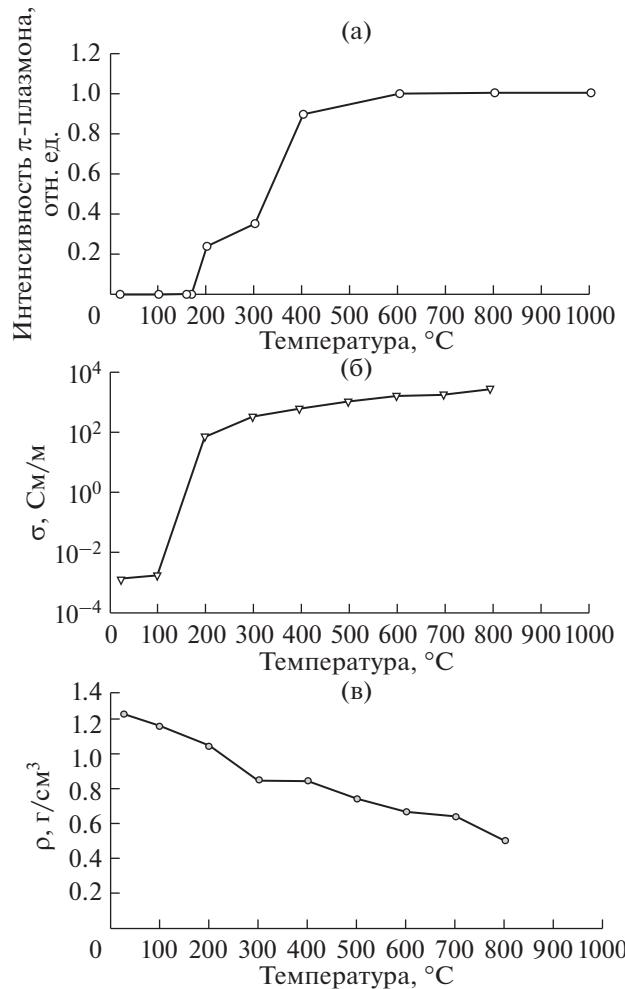


Рис. 5. Зависимости от температуры обработки образцов оксида графена: а – интенсивностей потерь энергии фотоэлектронов на возбуждение π -плазменных колебаний; б – электропроводности; в – плотности образцов.

числа соответствуют миллиметровым длинам волн. Из результатов, представленных на рис. 5, следует, что электронная структура образцов, отожженных при высоких (более 600°C) температурах, соответствует графиту, но плотность, как это следует из рис. 5в, в два–три раза меньше плотности графита. То есть мы имеем дело с пористой структурой, о чем свидетельствует низкая плотность, но рис. 6 указывает, что в наномасштабе это структура графита. Спектры комбинационного рассеяния света накладывают ограничение на размер элементов структуры, указывая, что их величина меньше или порядка длины волны комбинационного рассеяния.

В настоящей работе при обработке спектров РФЭС проанализированы не только пики, обусловленные фотоэлектронами, вышедшиими в вакуум без потерь энергии, но также процессы мно-

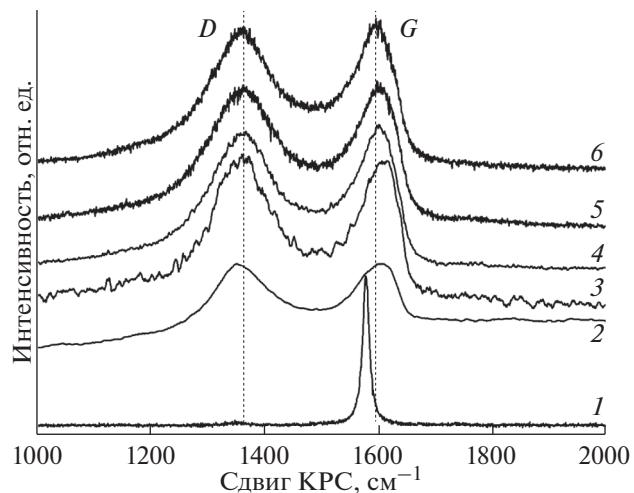


Рис. 6. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) пиролитического графита (1) [16] и образца оксида графена, отожженного при температурах: 100 (2); 200 (3); 300 (4); 500 (5); 600°C (6).

гократного упрогого рассеяния вылетающих вторичных электронов на атомных частицах, а также неупругие потери на плазмонных колебаниях. Это позволяет установить взаимосвязь между проводимостью образца и плазмонными колебаниями (их интенсивностью). Измерения показывают, что вклад π -плазмонных колебаний в спектр электронных потерь становится заметным при температурах обработки более 200°C, когда проводимость материала превышает 100 См/м.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Госзаданий № 3.1414.2017/4.6 и 3.7131.2017/6.7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Titelman G.I., Gelman V., Bron S. et al. // Carbon. 2005. V. 43. P. 641.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.10.035>
2. Yin K., Li H., Xia Y. et al. // Nano Micro Lett. 2011. V. 3. № 1. P. 51.
<https://doi.org/10.1007/BF03353652>
3. Jeong H.K., Lee Y.P., Jin M.H. et al. // Chem. Phys. Lett. 2009. V. 470 P. 255.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.01.050>
4. Huh S.H. // Physics and Applications of Graphene – Experiments. Chapter 5. / Ed. Mikhailov S. InTech, 2011. P. 73.
5. Tu N.D.K., Choi J., Park C.R. et al. // Chem. Mater. 2015. V. 27. № 21. P. 7362.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02999>
6. Oh Y.J., Yoo J.J., Kim Y.I. et al. // Electrochim. Acta. 2014. V. 116. P. 118.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.040>

7. Afanas'ev V.P., Bocharov G.S., Eletskii A.V. et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2017. V. 35. № 4. P. 418. <https://doi.org/10.1116/1.4994788>
8. Pauli N., Novak M., Tougaard S. // Surf. Interface Anal. 2013. V. 45. P. 811. <https://doi.org/10.1002/sia.5167>
9. Eberlein T., Bangert U., Nair R.R. et al. // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 233. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.233406>
10. Hummers W.S., Offeman R.E. // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 1339.
11. Werner W.S.M. // Surf. Interface Anal. 1995. V. 23. P. 737. <https://doi.org/10.1002/sia.740231103>
12. Afanas'ev V.P., Kaplya P.S., Lubchenko A.V. et al. // Vacuum. 2014. V. 105. P. 96. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2014.01.010>
13. Afanas'ev V.P., Golovina O.Y., Gryazev A.S. et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2015. V. 33. № 3. P. 310. <https://doi.org/10.1116/1.4907228>
14. Afanas'ev V.P., Gryazev A.S., Efremenko D.S. et al. // Vacuum. 2017. V. 136. P. 146. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.10.021>
15. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy / Ed. Chastain J. Eden Prairie: Physical Electronics, 1995.
16. Bocharov G.S., Eletskii A.V. Physical and chemical characteristics of partially reduced graphene oxide (Poster № 306) // Proceed. Eur. Conf. Graphene. Barcelona, 2017.

Evolution of Plasma Excitation Mechanisms in the Process of Thermal Reduction of Graphene Oxide

V. P. Afanas'ev^{1,*}, G. S. Bocharov¹, A. S. Gryazev¹, A. V. Eletskii¹,
P. S. Kaplya³, O. Yu. Ridzel^{1,2}

¹National Research University "Moscow Power Engineering Institute", Moscow, 111250 Russia

²Vienna University of Technology, Vienna, 1040 Austria

³Yandex LLC, Moscow, 119021 Russia

*e-mail: v.af@mail.ru

The dynamics of X-ray photoelectron emission spectra in the region of 1s carbon line with increasing treatment temperature for graphene oxide samples is studied. It is found that with the increase in the degree of oxide reduction, the role of the mechanism associated with energy losses for the excitation of π -plasmon oscillations arising in the presence of sp^2 -bonds in the carbon sample increases. Spectrum analysis shows that π -plasmon peak appears in the spectra of samples annealed at temperatures exceeding 200°C. When determining the differential cross sections for inelastic electron scattering, the difference in the energy losses in the near-surface layers of the samples and a homogeneous bulk remote from the surface has been taken into account. The obtained spectra are compared with the spectra of multilayer graphene and pyrolytic graphite. The analysis of graphene oxide by X-ray photoelectron spectroscopy is shown to give a picture on a nanometer scale. The data obtained may differ markedly from Raman spectroscopy data corresponding to the millimeter scale.

Keywords: graphene oxide, thermal reduction in inert gas medium, X-ray photoelectron spectroscopy, differential cross sections for inelastic electron scattering.