

10. Graphene Based Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review / Y. Shao [et al.] // *Electroanal.* – 2010. – Vol. 22. – P. 1027–1036.
11. Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications / H. Wang [et al.] // *ACS Catal.* – 2012. – Vol. 2. – P. 781–794.
12. Atmospheric adsorption on pristine and nitrogen-doped graphene: doping-dependent, spatially selective / E.A. Kolesov [et al.] // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2020. – Vol. 53. – P. 045302.
13. Current annealing and electrical breakdown of epitaxial graphene / S. Hertel [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – Vol. 98. – P. 212109.
14. Ferrari, A.C. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene / A.C. Ferrari, D.M. Basko // *Nat. Nanotech.* – 2013. – Vol. 8. – P. 235–246.
15. Beams, R. Raman characterization of defects and dopants in graphene / R. Beams, L. G. Cançado, L. Novotny // *J. Phys. Cond. Matt.* – 2015. – Vol. 27. – P. 083002.
16. Translucency of Graphene to van der Waals Forces Applies to Atoms/Molecules with Different Polar Character / Francesco Presel [et al.] // *ACS Nano.* – 2019. – Vol. 16. – P. 12230–12241.
17. Balandin, A. A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials / A. A. Balandin // *Nat Mater.* – 2011. – Vol. 10. – P. 569–581.
18. Effect of graphene-substrate conformity on the in-plane thermal conductivity of supported graphene / Hong Goo Kim [et al.] // *Carbon.* – 2017. – Vol. 125. – P. 39–48.
19. Correlation of p-doping in CVD Graphene with Substrate Surface Charges / S. Gonszewski [et al.] // *Sci Rep.* – 2016. – Vol. 6. – P. 22858.
20. Synchrotron X-ray standing wave Characterization of atomic arrangement at interface between transferred graphene and α -Al₂O₃(0001) / Shiro Entani [et al.] // *Surface Science* – 2021. – Vol. 704. – P. 121749.
21. Two-Dimensional Water Diffusion at a Graphene–Silica Interface / DaeEung Lee [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – Vol. 18. – P. 6634–6642.
22. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene/ F. Schedin [et al.] // *Nat Mater.* – 2007. – Vol. 6. – P. 652–655.
23. Electrostatic interactions between graphene layers and their environment / J. Sabio [et al.] // *American Physical Society.* – 2008. – Vol. 77. – P. 19–15.
24. Effect of graphene-substrate conformity on the in-plane thermal conductivity of supported graphene / Hong Goo Kim [et al.] // *Carbon.* – 2017. – Vol. 125. – P. 39–48.

**ВЛИЯНИЕ АНОДНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА МОРФОЛОГИЮ
ПОЛУЧАЕМЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ ОДНОСЛОЙНОГО CVD-ГРАФЕНА
КОБАЛЬТОВЫХ НАНОСТРУКТУР В КАТОДНОМ РЕЖИМЕ
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ**

**А. О. Конаков¹, А. А. Харченко², Ю. А. Федотова²,
А. К. Федотов², С. А. Воробьева¹**

¹⁾ *Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская 14, 220006 Минск, Беларусь, e-mail: artjom7777@gmail.com*

²⁾ *Научно-исследовательский институт ядерных проблем БГУ, ул. Бобруйская 11,
220006 Минск, Беларусь*

Исследовано влияние анодных импульсов на морфологию кобальтовых наноструктур, полученных на поверхности однослойного CVD-графена в катодном гальваностатическом режиме осаждения. Показано, что основной размер частиц кобальта, электроосажденных в катодном гальваностатическом режиме с анодными импульсами (реверсивный режим), по сравнению с катодным гальваностатическим режимом

без анодных импульсов уменьшается в 3,5 раза, плотность распределения частиц на поверхности CVD-графена увеличивается в 9 раз, размер частиц уменьшается в 2 раза.

Ключевые слова: наноструктуры; кобальт; однослойный CVD-графен; электрохимическое осаждение; СЭМ; EDX-анализ.

EFFECT OF ANODIC PULSES ON THE MORPHOLOGY OF COBALT NANOSTRUCTURES PRODUCED ONTO THE SURFACE OF MONOLAYER GRAPHENE IN THE CATHODIC MODE OF ELECTRODEPOSITION

A. O. Konakov¹, A. A. Kharchanka², J. A. Fedotova²,
A. K. Fedotov², S. A. Vorobyova¹

¹ *Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
Leningradskaya, 14, 220006 Minsk, Belarus*

² *Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University,
Bobruiskaya str. 11, Minsk, 220006, Belarus*

Corresponding author: A. O. Konakov (artjom7777@gmail.com)

The effect of anode pulses on the morphology of cobalt nanostructures obtained on the surface of monolayer CVD graphene in the cathodic galvanostatic deposition mode is studied. It is shown that the average size of cobalt particles electrodeposited in the cathodic galvanostatic mode with anode pulses (reverse mode) decreases by a factor of 3.5 compared to the cathodic galvanostatic mode without anode pulses, and the distribution density of particles on the surface of CVD graphene increases up to 9 times, while particle size decreases by 2 times.

Key words: nanostructures; cobalt; monolayer CVD graphene; electrochemical deposition; SEM; EDX analysis.

ВВЕДЕНИЕ

Графеновые пленки являются одним из перспективных материалов при создании гибких OLED дисплеев, а также другой электронной техники [1]. Однако низкая проводимость пленок графена не соответствует требованиям микроэлектроники. Для увеличения проводящих свойств графена используют его легирование металлами [1] различными методами: CVD [2], химическим [3], электрохимическим [4] и другими их разновидностями. Наиболее перспективным с точки зрения техники реализуемости и контроля размера частиц, осаждаемых на поверхности CVD-графена, является метод электрохимического осаждения [4]. В работах [5, 6] был получен гибридный материал CVD-однослойный графен – кобальтовые наноструктуры и показано увеличение проводимости в 1,5 раза по сравнению с нелегированным слоем графена [5]. Кроме того, в соответствии с данными, приведенными в вышеуказанных работах, проводимость получаемых гибридных структур сильно зависит от морфологии электроосажденных наноструктур кобальта. По теоретическим оценкам, а также в ходе проведенных экспериментальных работ [5, 6], было показано, что интерес представляют гибридные материалы CVD-графен–наноструктуры кобальта, в которых кобальт осажден в виде частиц наименьшего диаметра с наибольшей плотностью распределения. Одним из просто реализуемых решений для решения данной задачи яв-

ляется электроосаждение в катодном гальваностатическом режиме с анодными импульсами (реверсивный гальваностатический режим) [4]. Исходя из диаграмм Пурбе, окисление кобальта в нейтральных средах происходит при потенциалах выше 1 В по стандартному водородному электроду. Данный факт свидетельствует о том, что при малых анодных потенциалах и плотностях тока растворение кобальта будет происходить без его окисления [7].

В настоящей работе исследовано влияние анодных импульсов в катодном гальваностатическом режиме осаждения на морфологию полученных наноструктур кобальта на поверхности однослойного CVD-графена.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Используемый в работе электролит содержал $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (хч)–1,25 г/л и NaCl (хч)–0,064 г/л. Обработка поверхности CVD-графена (производства МИСиС) заключалась в обдуве его воздухом для удаления пыли. Электрохимическое осаждение кобальта проводили в гальваностатическом и гальваностатическом реверсивном режимах по трехэлектродной схеме на потенциостате ПИ-50-1.1 PRO. Электрод сравнения использовали Ag/AgCl 3,5 М (по KCl), вспомогательный электрод – платиновая фольга. В качестве рабочего электрода использовали однослойный CVD-графен, нанесенный на диоксид кремния/кремниевую подложку. Величины плотностей тока выбирали исходя из данных, полученных в ходе экспериментальных работ [5, 6].

Исследования структуры поверхности и элементного состава образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе LEO-1420 с приставкой RONTEG. Плотность распределения частиц определяли путем подсчета количества частиц при одинаковом увеличении и на одинаковой площади (при увеличении 5000 раз), а затем рассчитывали число частиц металла на поверхности площадью 1 μm^2 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные микрофотографии наночастиц кобальта, осажденных на поверхности графена в гальваностатическом режиме (образец № 1) представлены на рис. а.

Осажденные наночастицы имеют форму тригональной пирамиды с размером от 50 нм до 1,5 μm (рис. в). Основной размер полученных частиц составляет 570 нм. На рис. б представлены типичные СЭМ снимки частиц, полученных в реверсивном гальваностатическом режиме (образец № 2). Осажденные частицы имеют форму многогранных пирамид, размер которых изменяется от 50 до 800 нм, основной размер частиц составляет 160 нм (рис. з).

Сравнительные данные о морфологических характеристиках полученных образцов, а также данные EDX-анализа приведены в таблице.

При осаждении кобальта на поверхность графена в гальваностатическом режиме (образец № 1, таблица) основной размер частиц составляет 570 нм, плотность распределения – 0,16 частиц/ μm^2 . При осаждении кобальта в реверсивном гальваностатическом режиме (образец № 2, таблица) основной диаметр частиц составляет 160 нм, плотность распределения – 1,52 частиц/ μm^2 . По данным EDX содержание кобальта в образце, полученном в гальваностатическом режиме составляет 0,4%, в гальваностатическом реверсивном 1,6 % (таблица).

Полученные данные свидетельствуют о том, что при осаждении кобальта в гальваностатическом реверсивном режиме происходит уменьшение среднего размера частиц в 3,6 раза, увеличение плотности распределения частиц в 9,3 раза и уменьше-

ние дисперсии по размерам примерно в 2 раза. Данные результаты могут описываться с позиции теории мгновенной и прогрессирующей нуклеации [4]. В реверсивном режиме анодный импульс приводит к растворению частиц кобальта. Так как по величине и длительности анодный импульс меньше катодного, то происходит частичное растворение наночастиц кобальта, приводящее к уменьшению их размера.

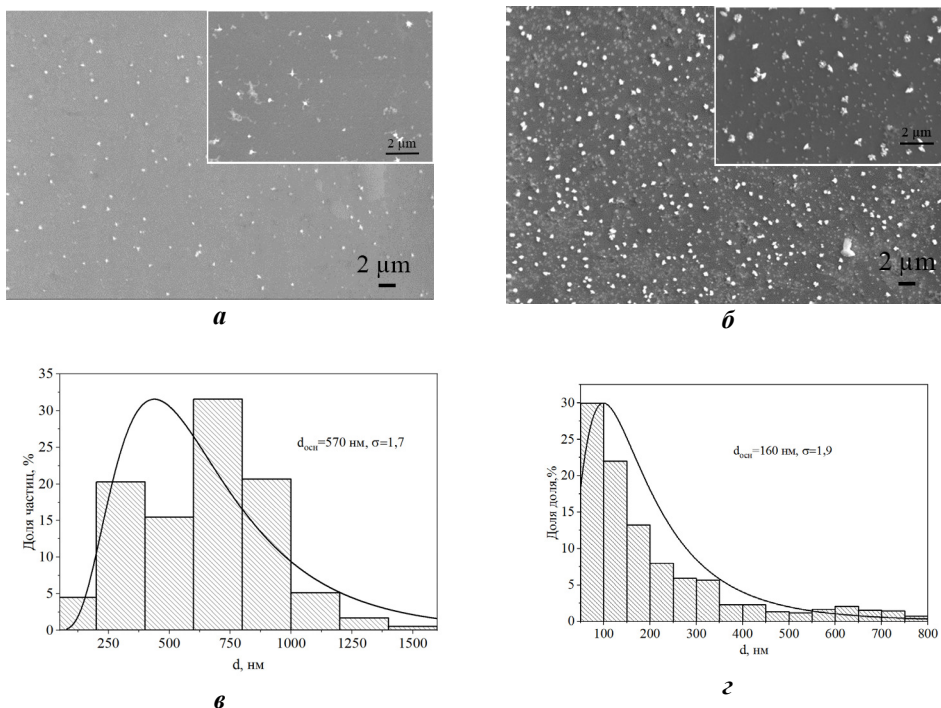


Рисунок СЭМ фотографии поверхности графена, нанесенного на диоксид кремния с электроосажденным кобальтом в гальваностатическом режиме (а), реверсивном режиме (б). Гистограмма распределения частиц по размерам для гальваностатического (в) и реверсивного (г) режима

Сводные данные по плотности распределения и средним размерам частиц кобальта на поверхности однослойного CVD-графена, полученным в гальваностатическом и гальваностатическом реверсивном режимах

№ образца	Условия осаждения	Содержание Co, вес.% (по данным EDX)	$d_{осн}$, нм	Плотность распределения, частиц/мкм ²
Гальваностатический режим				
1	-2,5 мА/см ² , всего 30 с	0,4	570	0,16
Реверсивный гальваностатический режим				
2	-2,5 мА/см ² (5с) - +1,25 мА/см ² (2с), всего 30 с	1,6	160	1,52

При чередовании катодных и анодных импульсов происходит переполяризация поверхности графенового электрода, которая создает предпочтительные условия для зарождения новых частиц, а не роста первичных частиц. В зависимости от величины и длительности соотношения катодных и анодных импульсов, а также природы и состояния поверхности последовательная смена катодных и анодных импульсов может приводить как к уменьшению дисперсии получаемых частиц по размерам, так и к их увеличению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования было изучено электроосаждение наночастиц кобальта на CVD-однослойный графен в гальваностатическом и гальваностатическом реверсивном режимах при заданной плотности тока. Показано, что в реверсивном режиме основной размер частиц уменьшается в 3,5 раза по сравнению гальваностатическим, а плотность распределения увеличивается в 9 раз. При этом дисперсия по размерам уменьшается практически в 2 раза. Использование реверсивного режима осаждения позволяет регулировать морфологию наночастиц кобальта на поверхности графена, что, вероятно, позволит влиять на магнитоэлектрические свойства получаемых композиционных наноструктур.

БЛАГОДАРНОСТИ

Данная работа выполнена в рамках программы ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций», НИР № г.р. 20211729, № г.р. 20212560. Также авторы выражают благодарность С. В. Гусаковой за помощь при проведении электронномикроскопических исследований.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Wassei, B J.K. Graphene, a promising transparent conductor / R.B. Kaner, B J.K. Wassei // *Mater. Today*. – 2010. – Vol. 13, № 3. - P. 52–59.
2. Piszczek, P. Silver Nanoparticles Fabricated Using Chemical Vapor Deposition and Atomic Layer Deposition Techniques: Properties, Applications and Perspectives: Review / P. Piszczek, A. Radtke // *Noble and Precious Metals*; Seehra, MS, Bristow, AD, Eds. – 2018. – P. 187–213.
3. Copper deposition by Dynamic Chemical Plating / G. Stremmsdoerfer [et al.] // *J. Mater. Sci.* – 2003. – Vol. 38, № 15. - P. 3285–3291.
4. Gamburg Y. D., Zangari G. *Theory and practice of metal electrodeposition*. – Springer Science & Business Media, 2011.
5. Влияние магнитных частиц Co-CoO на свойства электропереноса в однослойном графене / Ю.А. Федотова [и др.] // *Физика твердого тела*. – 2020. – Т. 62. – №. 2. – С. 316–325.
6. Влияние электрохимической функционализации графена наночастицами кобальта на электро-транспортные свойства / В. Г. Баев [и др.] // *Актуальные проблемы физики твердого тела*. – 2018. – С. 270–272.
7. Spontaneous formation of hollow cobalt oxide nanoparticles by the Kirkendall effect at room temperature at the water–air interface / M. Varón [et al.] // *Nanoscale*. – 2013. – Vol. 5., №. 6. – P. 2429–2436