

ФОТОЛИЗ ПЛЕНОК ОКСИДА ГРАФЕНА МОНОХРОМАТИЧЕСКИМ ВАКУУМНЫМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

В.Н. Василец¹⁾, Ю.М. Шульга^{2, 3)}, С.А. Баскаков²⁾, Г.Н. Савенков¹⁾

¹⁾Институт энергетических проблем химической физики имени В.Л. Тальрозе РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия, vvasilets@yandex.ru

²⁾Институт проблем химической физики РАН, 14432 Черноголовка, Московская обл., Россия

³⁾Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский пр. 4, 119049 Москва, Россия

Исследованы процессы фотолиза оксида графена монохроматическим вакуумным излучением резонансной криптоновой лампы с длиной волны 123.6 нм. Изменения состава и электронной структуры пленок оксида графена при фотолизе изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Зависимость поверхностной энергии пленок оксида графена от дозы облучения исследовали методом контактного угла смачивания для воды и глицерина. Показано, что под действием монохроматического излучения с длиной волны 123.6 нм в вакууме происходит частичное восстановление пленки оксида графена в основном за счет отрыва полярных групп С-О. Уменьшение концентрации полярных групп приводит к симбатному уменьшению поверхностной энергии пленки оксида графена за счет уменьшения ее полярной составляющей. При этом происходит также заметное увеличение проводимости пленки при достаточно высоких дозах облучения до значений 0.1 – 0.6 Сименс/см, соответствующих органическим полупроводникам.

Введение

Наиболее оптимальным способом формирования пленок графена для прикладных целей является нанесение и последующее восстановление их из пленок оксида графена (ОГ), обладающих достаточно высокой адгезией и хорошими пленкообразующими свойствами. В связи с этим, для восстановления пленок оксида графена были разработаны химические способы с использованием гидразина, водорода и других химических восстановителей, электрохимические и термические методы (нагрев в вакууме или в атмосфере инертных газов) [1]. Было показано также, что оксид графена можно восстанавливать фотохимически, используя ультрафиолетовое или видимое излучение. Процессы фотовосстановления ОГ при воздействии широкополосного излучения эксимерной ксеноновой лампы с максимумом излучения при 175 нм исследовали авторы [2]. Первые результаты по фотолизу ОГ на подложке Тefлона ФЭП монохроматическим вакуумным ультрафиолетовым излучением были получены нами в [3]. В данной работе подробно исследованы процессы восстановления, а также изменения структуры и свойств ОГ под действием монохроматического вакуумного ультрафиолетового излучения криптоновой лампы с длиной волны 123.6 нм (10.0 эВ) с использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, анализа краевых углов смачивания и электропроводности.

Экспериментальная часть

Оксид графена готовили модифицированным методом Хаммерса. Суспензию ОГ готовили путем смешивания ОГ (100 мг) с водой (100 мл) в стеклянной колбе и последующего ультразвукового облучения в течение 30 мин при мощности 150 Вт. Для удаления крупных частиц суспензию центрифугировали в течение 20 мин при 2700 г. После центрифугирования суспензия имела на просвет однородный коричневый цвет и достаточно долго хранилась без расслаивания. Пленки из наноллистов ОГ на поверхности стекла или лавсановой подложки получали путем микро-

капельного распыления суспензии с помощью аэрографа JAS 1136, снабженного воздушным компрессором Fongda AS-06 при температуре подложки 60°C. Суспензию оксида графена при концентрации в воде 5 мг/мл непосредственно перед нанесением разбавляли в соотношении 1:1 этиловым спиртом и затем диспергировали ультразвуком в течение 10 мин при мощности 150 Вт.

Облучение пленок из наноллистов ОГ производили в вакууме (10^{-5} Па) светом резонансной криптоновой лампы КсР-2А, излучающей монохроматическое излучение с длиной волны 123.6 нм на расстоянии 3 см от окошка лампы. Интенсивность лампы в линии с максимумом при 123.6 нм, которую контролировали «солнечно-слепым» фотодиодом ФД-34 (ГОИ, Санкт-Петербург), составляла $8 \cdot 10^{14}$ квант/(см²·с) или 1.3 мВт/см².

Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировали с помощью спектрометра Kratos AXIS Ultra DLD. Для возбуждения фотоэмиссии использовали монохроматическое Al K_α-излучение мощностью 450 Вт. Область анализа составляла 300x700 мкм².

Удельное сопротивление пленки ОГ до и после ВУФ облучения измеряли стандартным четырехточечным методом.

Поверхностные энергетические характеристики образцов определяли методом краевого угла смачивания. Краевой угол смачивания по воде и глицерину для исследуемых образцов измеряли при комнатной температуре с помощью оптического прибора OCA 20 производства компании Data Physics Instruments GmbH.

Результаты и их обсуждение

Нормированные по пиковой интенсивности спектры С1s для исследованных образцов представлены на рис. 1. Линия С1s исходного образца состоит из 2-х четко выраженных пиков и затянутого плеча со стороны более высоких энергий связи от отмеченных пиков. Пик 1 обусловлен атомами углерода, в ближайшем окружении которого находятся только атомы углерода (С-С). Это пик графеновых кластеров, которые присутствуют

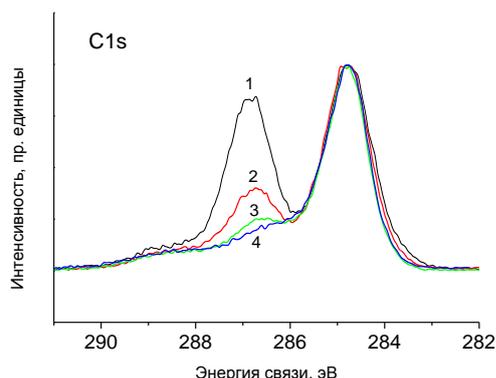


Рис. 1. C1s РФС высокого разрешения образцов, нормированных на пиковую интенсивность. Кривая 1 – исходный образец, кривые 2, 3, 4 – образцы, облученные в течение 60, 120 и 420 мин соответственно

в оксиде графена. Пик 2, приписывают атомам углерода, имеющим одну одинарную связь с атомом кислорода (C-O). Пик 3 связывают с атомами углерода, имеющими двойную связь с атомом кислорода (C=O). Видно, что в результате облучения уменьшается в основном интенсивность пика 2 (C-O). Более точную информацию об изменении интенсивностей отдельных пиков можно получить путем разложения спектра на компоненты. Обычно для описания формы фотоэлектронных пиков используют смешанные гаусс-лоренцевые функции. Однако для пика 1, особенно после длительного облучения, симметричные гаусс-лоренцевые функции дают неудовлетворительное описание. Связано это с тем, что фото-эмиссия с графеновых кластеров сопровождается релаксационными процессами с участием электронов проводимости, что приводит к асимметрии фотоэлектронного пика со стороны больших энергий связи. Для учета асимметрии пика 1 мы использовали гибридную функцию Доньяч-Сунжича (Doniach-Sunjić) зависимости интенсивности линии от энергии, содержащую переменную величину α – параметр асимметрии. Показано, что значение параметра α растет с увеличением времени экспозиции. На рис. 2 представлены результаты разложения пика C1s с учетом асимметрии. Как видно из рис. 2, интенсивность пика C-C растет, а интенсивность пика C-O падает приблизительно в 3 раза с увеличением дозы облучения.

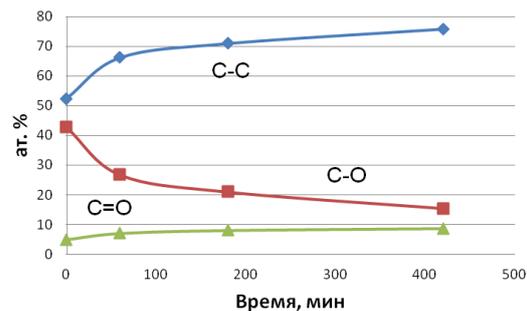


Рис. 2. Зависимости атомных концентраций отдельных групп в спектре C1s пленки оксида графена от дозы облучения

Интенсивность пика 3 практически не меняется. Прямые измерения проводимости показали, что с увеличением времени облучения проводимость возрастает до заметной величины 0.15-0.6 Сименс/м, которая соответствует проводимости органических полупроводников. Величина поверхностной энергии в целом падает с увеличением степени фотолитиза. При этом падение общей поверхностной энергии связано в основном с резким падением ее полярной составляющей, тогда как величина дисперсионной составляющей заметно возрастает.

Заключение

Под действием монохроматического излучения с длиной волны 123.6 нм в вакууме происходит частичное восстановление пленки оксида графена в основном за счет отрыва полярных групп C-O, в которых углерод связан с одним атомом кислорода. Облучение приводит к появлению заметной проводимости при достаточно высоких дозах облучения в диапазоне 0.1-0.6 Сименс/см, отвечающей органическим полупроводникам. Уменьшение концентрации полярных групп приводит также к симбатному уменьшению поверхностной энергии пленки оксида графена

Данная работа была частично выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-03-00069а.

Список литературы

1. Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J.W., Potts J.R., Ruoff R.S. // *Adv. Mater.* 2010. V. 22. P. 3906-3924.
2. Tu Yudi, Nakamoto H., Ichii T., Utsunomiya T., Khatri O., Sugimura H. // *Carbon.* 2016. V. 119. P. 82-90.
3. Шульга Ю.М., Василец В.Н., Баскаков С.А. и др. // *Химия высоких энергий.* 2012. Т. 46. С. 1-5.

PHOTOLYSIS OF GRAPHENE OXIDE FILMS BY MONOCHROMATIC VACUUM ULTRAVIOLET RADIATION.

Victor N. Vasilets¹⁾, Yuri M. Shulga^{2,3)}, Sergey A. Baskakov²⁾, Gennady N. Savenkov¹⁾

¹⁾V.L. Talrose Institute for Energy Problems of Chemical Physics RAS, 142432 Chernogolovka, Moscow region, Russia, vnvasilets@yandex.ru

²⁾Institute of Problems of Chemical Physics RAS, 142432 Chernogolovka, Moscow region, Russia

³⁾National Research Technological University «MISIS», 119049 Moscow, Russia

Photolysis of graphene oxide films was carried out by monochromatic vacuum ultraviolet (VUV) radiation (wavelength 123.6 nm). Chemical composition, conductivity and surface energy was characterized by XPS, four points conductivity method and contact angle measurements depending on VUV dosage. Photo reduction and significant increase of conductivity was observed as a result of VUV irradiation. Reduction of surface concentration of oxygen containing polar groups result in the decrease of surface energy.