

УДК 538.9

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ ГРАФЕНА В ПРИСУТСТВИИ ПАРОВ АЦЕТОНА

П. А. Пивоваров, В. Д. Фролов, Е. В. Заведеев, В. И. Конов

Исследовано изменение свойств графена, выращенного методом химического осаждения из газовой фазы (CVD), при удалении водного адсорбата с интерфейса графен-SiO₂/Si подложка при помощи органического вещества – ацетона. Обнаружено, что действие паров ацетона приводит к подавлению процесса структурирования графена под действием низкоинтенсивного наносекундного лазерного излучения (длина волны $\lambda = 532$ нм). Установлено снижение работы выхода электронов в графене на ~ 0.2 эВ, предположительно, вследствие уменьшения толщины слоя водяного адсорбата на указанной границе.

Ключевые слова: графен, органический адсорбат, лазерное воздействие.

В силу особенности технологии изготовления образцов графена – механического переноса графеновой пленки (выращенной методом химического осаждения (CVD) или эксфолиацией графита) на подложку в условиях воздушной среды, образцы графена практически неизбежно и неконтролируемо содержат водный адсорбат на границе графен–подложка. Как показал анализ, проведенный на основе первых принципов, присутствие водного адсорбата существенно влияет на электронные состояния графена, в том числе на работу выхода электронов [1, 2]. Варьировать электронные свойства графена можно, например, изменяя толщину слоя адсорбата на его поверхности. Как показано в [3, 4], чем тоньше слой адсорбата, тем меньше работа выхода электронов в графене. Экспериментально это было осуществлено в наших работах по облучению графена низкоинтенсивными (плотность энергии излучения $E \sim 0.04\text{--}0.08$ Дж/см² при пороге лазерной абляции графена ~ 0.25 Дж/см²) наносекундными лазерными импульсами [5–7]. Вследствие локального нагрева водного адсорбата на границе графена с подложкой лазерным излучением, под графеновой пленкой образуются водяные пары,

ИОФ РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: p_pivovarov@hotmail.com, frolov@ran.gpi.ru.

которые вытесняются на периферию области облучения. В результате в зоне лазерного облучения слой водяного адсорбата становится тоньше, и на поверхности графеновой пленки возникают микроямки (кратеры) глубиной ~ 2 нм. Работа выхода электронов здесь заметно (до ~ 50 мэВ) отличается в меньшую сторону от исходного значения. Еще один способ модификации электронных свойств графена – это замещение одного типа адсорбата другим, т.к. по данным работ [1, 2] степень воздействия адсорбата на электронные свойства графена определяется дипольным моментом молекул адсорбата, как неорганических, так и органических. Ранее, в работе [8], мы исследовали возможности замещения слоя водного адсорбата на границе графен–подложка органическим адсорбатом – этанолом и лазерного воздействия на такие структуры. Этанол, как полярная жидкость (дипольный момент молекулы этанола $\mu_E = 1.69$ D), способен до $\sim 95\%$ растворяться в другой полярной жидкости – воде ($\mu_W = 1.86$ D). Эксперименты показали, что замещение водного адсорбата этанолом вызывает уменьшение работы выхода относительно исходного уровня на ~ 50 мэВ, таким образом устанавливая работу выхода ближе к значениям, характерным для “идеального” графена. При этом в зоне лазерного воздействия наблюдается также дополнительное локальное уменьшение работы выхода на ~ 50 мэВ относительно исходного значения.

В настоящей работе мы исследуем, к каким результатам приводит замещение водного адсорбата другим полярным органическим веществом – ацетоном (дипольный момент молекулы ацетона $\mu_A = 2.84$ D, в отличие от этанола, выше, чем у воды). Ацетон при нормальных условиях – летучая жидкость, во всех соотношениях полностью смешивается с водой и, что важно, образует с водой бинарный азеотроп, т.е. смесь двух жидкостей, состав которой не меняется при испарении (в отличие от смеси этанола с водой, в которой спирт испаряется интенсивней, чем вода). Отметим, что свойство ацетона “захватывать” с собой воду при испарении используется для сушки материалов.

Эксперимент. Экспериментальные образцы представляли собой поликристаллические графеновые листы, выращенные CVD методом на медной фольге и перенесенные на подложку SiO_2/Si . Толщина пленки SiO_2 на кремнии составляла ~ 300 нм. Для экспериментов были использованы области 3–6-слойного графена, отобранные с помощью микрорамановской спектроскопии. Замещение водного адсорбата осуществлялось выдерживанием образца в парах ацетона в течение 20 дней. Экспериментальные образцы были подвергнуты облучению лазерными импульсами с длиной волны 532 нм в заданных 5×5 точках поверхности графена. Излучение было сфокусировано в пятно диаметром ~ 0.5 мкм по уровню $1/e$ с помощью оптического тракта сканирующего зондового

микроскопа (СЗМ) Ntegra Spectra M. Более подробно параметры лазерного излучения описаны в [7]. Методами СЗМ также осуществлялся in-situ контроль результатов лазерных воздействий с использованием кремниевого зонда с Pt покрытием (Pt/Si зонд). Для характеристики работы выхода электронов из графена использовалась сканирующая кельвин-микроскопия (СКМ), которая позволяет регистрировать поверхностный потенциал на исследуемой поверхности. Пространственное разрешение метода с использованием кремниевого кантилевера, покрытого платиной, составляло ~ 50 нм, точность измерения потенциала ~ 1 мВ. Лазерное воздействие и измерения в СЗМ проводились на воздухе при комнатной температуре и относительной влажности 30%–60%.

На рис. 1 представлены карты рельефа поверхности и поверхностного потенциала 3–6-слойного CVD графена. На карте рельефа наблюдаются кристаллиты с характерным размером 1–10 мкм (см. рис. 1(a)).

Как видно на рис. 1(a), обнаружение сформированных кратеров на фоне развитого рельефа поверхности поликристаллического CVD графена затруднено, в отличие от случая монокристаллических листов графена, полученных методом эксфолиации [7]. Несмотря на сложный рельеф поверхности, карта распределения потенциала (рис. 1(б)) позволяет однозначно выявлять места модификации CVD графена под действием лазерного облучения. В данном случае в местах лазерного воздействия наблюдается локальное возрастание поверхностного потенциала (соответственно, уменьшение

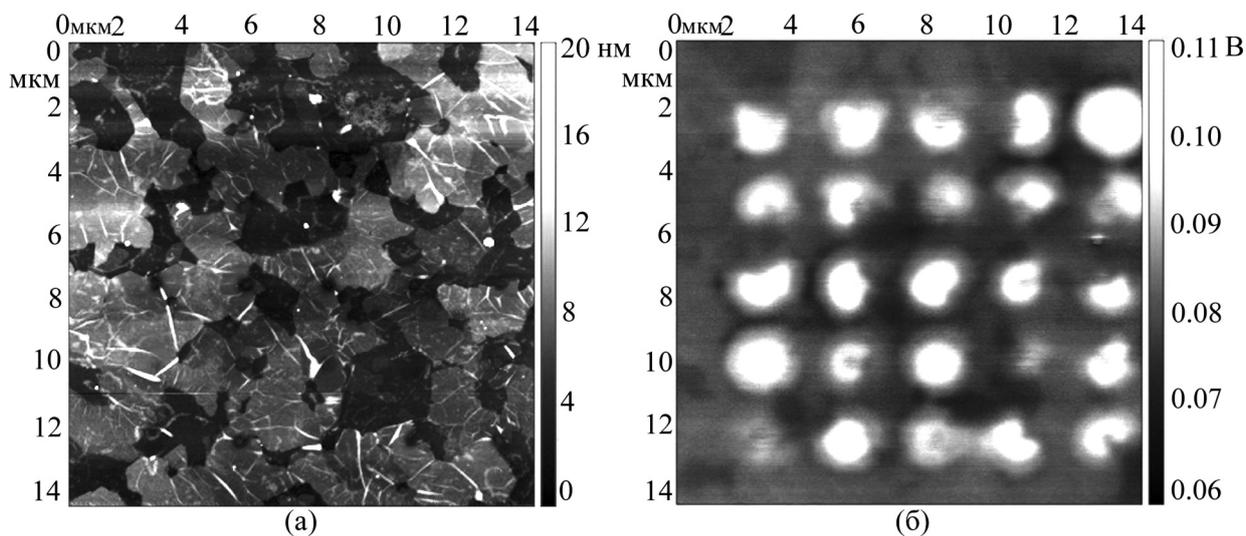


Рис. 1: Карта поверхности исходного CVD графена: (а) рельеф, (б) поверхностный потенциал.

работы выхода электронов), которое в соответствии с предыдущими исследованиями связано с локальным же уменьшением толщины слоя водного адсорбата на границе графен–подложка в зоне лазерного облучения [5]. Характерный размер области с модифицированным потенциалом сопоставим, но превышает размер лазерного пятна (~ 0.5 мкм).

На рис. 2 приведены сравнительные карты распределения поверхностного потенциала в графене после его обработки в парах ацетона.

Картографирование поверхности графена, которое заняло ~ 5 минут после окончания обработки в парах ацетона (рис. 2(а)), показало возрастание среднего уровня поверхностного потенциала по сравнению с исходным уровнем (численные значения потенциалов приведены на рис. 3 ниже). Затем образец подвергался лазерному воздействию сериями импульсов в 5×5 точках кадра сканирования с последующим картографированием (рис. 2(б)). Места лазерного воздействия соответствуют узлам изображенной на карте решетки (белые пунктирные линии). Этот эксперимент занял по времени около 1 часа, определив тем самым длительность выдержки образца на воздухе в этом случае. Средний уровень поверхностного потенциала после 1 часа выдержки на воздухе остался выше, чем в исходном образце. Но главное, образец продемонстрировал полную утерю способности к локальной трансформации поверхностного потенциала под действием лазерного излучения (см. рис. 2(б)). Эта ситуация практически сохранилась и спустя 3 часа выдержки образца на воздухе с последующим лазерным облучением (рис. 2(в)) за исключением, может быть, нескольких точек, где просматриваются слабые следы лазерного воздействия. И, наконец, выдержка образца на воздухе в течение 6 суток восстановила способность графена к локальной трансформации при одновременном понижении поверхностного потенциала (рис. 2(г)). Отмеченные особенности поведения графена, подвергнутого обработке в парах ацетона, представлены на рис. 3 в виде зависимости изменений поверхностного потенциала ΔV от времени выдержки на воздухе τ .

Как следует из приведенной зависимости, средний уровень потенциала исходного образца графена относительно потенциала платины (нулевого уровня на графике) составляет $\Delta V \sim 0.07$ В. После окончания обработки графена в парах ацетона средний уровень потенциала графена поднялся и зарегистрирован на $\Delta V \sim 0.20\text{--}0.22$ В. Учитывая, что работа выхода платинового покрытия зонда СЗМ равна $W_{\text{pt}} \sim 5.3$ эВ, минимальное значение работы выхода графена W_{gr} в данной серии экспериментов, в соответствии с формулой $W_{\text{gr}} = W_{\text{pt}} - e\Delta V$, зарегистрировано на уровне ~ 5.1 эВ (ра-

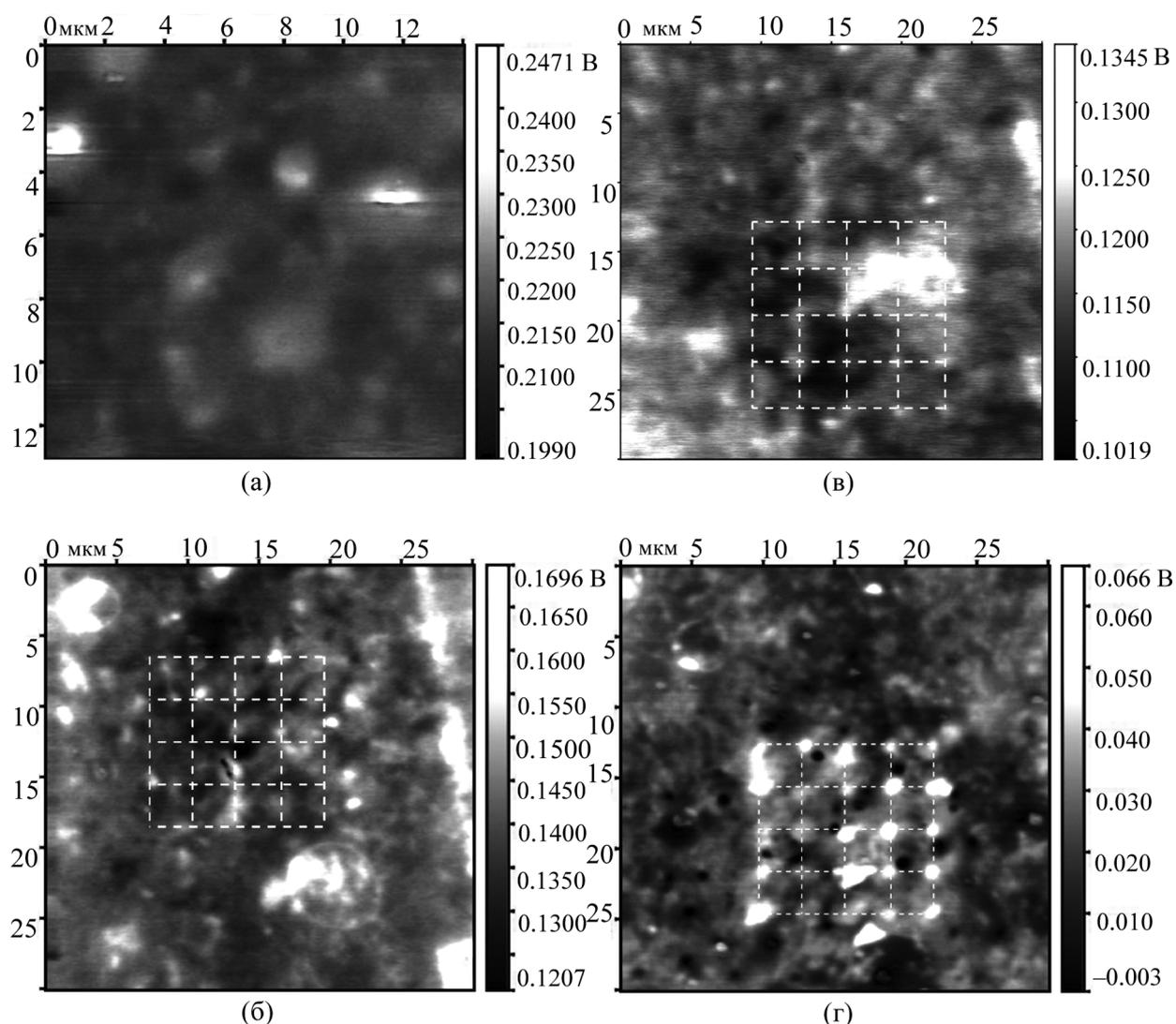


Рис. 2: Карты распределения поверхностного потенциала образца, обработанного в парах ацетона: (а) сразу после обработки в парах ацетона, (б) после выдержки на воздухе в течение 1 часа и лазерного воздействия, (в) после выдержки в течение 3 часов и последующего лазерного воздействия, (г) после выдержки в течение 6 суток и последующего лазерного воздействия. Места воздействий расположены в узлах изображенной на рис. 2((б), (в), (г)) решетки.

бота выхода “идеального” 3–6-слойного графена ~ 4.5 – 4.6 эВ [9]). По мере выдержки на воздухе поверхностный потенциал понижается. После выдержки в течение 1 часа поверхностный потенциал упал на ~ 0.07 В, после выдержки в течение 3 часов – еще на ~ 0.03 В, а после выдержки в течение 6 суток практически вернулся к уровню исходного

образца (и даже стал ниже его). Из рис. 3 также видно, что приведенные данные в удовлетворительной степени подчиняются логарифмическому закону $\Delta V \sim \log(\tau)$. Это, в частности, свидетельствует о том, что скорость изменения потенциала $d\Delta V/d\tau = 50/\tau$ в течение первых минут довольно высока, $d\Delta V/d\tau \sim 10$ мВ/мин. При больших длительностях выдержки ΔV выходит на насыщение.

Обсудим теперь поведение графена вне зоны лазерного облучения. Если придерживаться дипольного механизма воздействия адсорбата на работу выхода графена [1, 2], то резонно предположить, что регистрация в СЗМ уровня поверхностного потенциала в необлученной области графена сразу после выдержки образца в парах ацетона на уровне ~ 0.2 В выше, чем для исходного образца, означает отсутствие в этот момент адсорбата ацетона на границе графен–подложка. В противном случае сильнополярные молекулы ацетона ($\mu_A > \mu_W$) должны были вызвать противоположный эффект – понижение поверхностного потенциала. Мы рассматриваем следующий возможный сценарий этого явления.

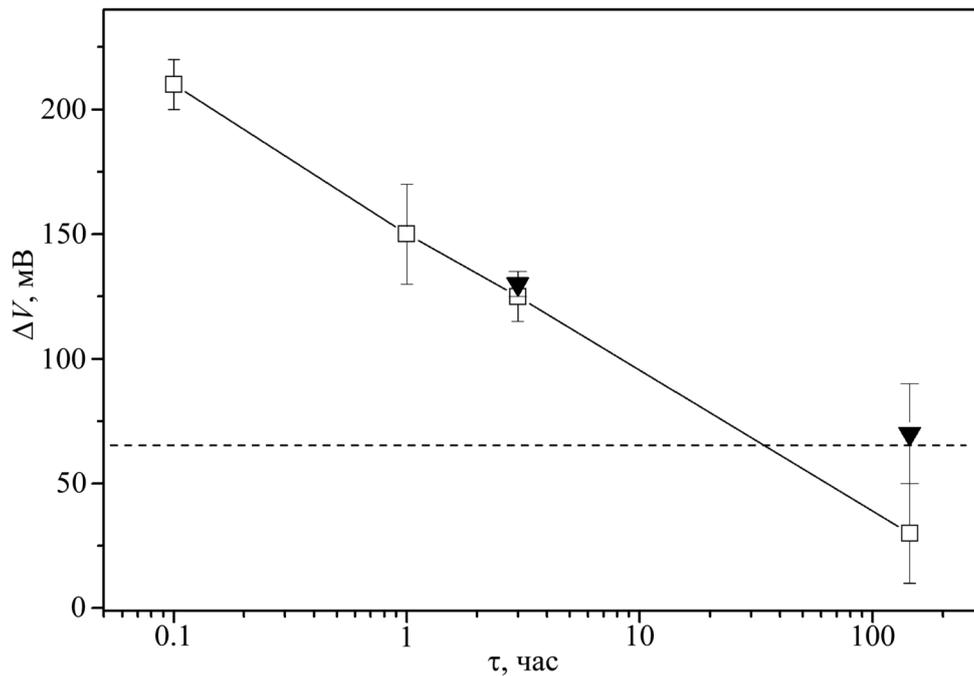


Рис. 3: Зависимость изменения поверхностного потенциала ΔV образца графена, обработанного в ацетоне, от длительности выдержки на воздухе τ для необлученных областей (пустые квадраты) и облученных областей (треугольники). Штриховая линия обозначает средний уровень поверхностного потенциала исходного образца.

Вытеснение водного адсорбата начинается с образования на границе графен–подложка бинарного азеотропа ацетон–вода. Это происходит путем проникновения ацетона на границу через дефекты графенового листа, а не за счет диффузии молекул ацетона через решетку графена, т.к. размер молекулы ацетона $\sim 7.5 \text{ \AA}$, а атомной ячейки графена $\sim 2.5 \text{ \AA}$. Параллельно происходит испарение через дефекты образованной таким образом бинарной смеси. В результате такой “сушки” большая часть молекул воды вытягивается с интерфейса графен–подложка во внешнюю среду, в процессах приток–отток ацетона наступает динамическое равновесие, и на границе графен–подложка остаются молекулы ацетона. Как только образец переносится на воздух, это равновесие нарушается, стимулируется диффузия молекул ацетона через дефекты решетки графенового листа во внешнюю среду, в том числе за счет их взаимодействия с водяным адсорбатом на внешней поверхности графена и испарения образовавшейся бинарной смеси. В результате молекулы ацетона достаточно быстро уходят с границы графен–подложка. Снижение уровня поверхностного потенциала необлученной области по мере выдержки образца на воздухе указывает на возобновления процесса адсорбции воды на границу графен–подложка.

В рамках изложенной выше гипотезы, поведение графена в зоне лазерного облучения выглядит вполне естественным. Мы исходим из того, что механизм формирования модифицированных областей – локальный нагрев графеновой структуры лазерным излучением, сопровождающийся образованием под графеном паров адсорбата и их вытеснением на периферию лазерного пятна, действует и в рассматриваемом случае. Чем толще слой водного адсорбата, тем заметнее становится модуляция работы выхода графена многоимпульсным лазерным воздействием.

Таким образом, наши эксперименты показали, что ацетон как адсорбат является эффективным веществом для удаления водного адсорбата с внутренней границы графена с подложкой. В результате графен становится близким по своим электронным свойствам к “идеальному” графену на достаточно значительный промежуток времени. Это свойство графена может быть использовано, например, для создания оптических модуляторов.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ № 14-22-00243.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] T. O. Wehling, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, E. E. Vdovin, *Nano Lett.* **8**(1), 173 (2008).

- [2] P. L. F. Karlický, P. Jurečka, M. Kosman, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **135**(16), 6372 (2013).
- [3] J. Shim, C. H. Lui, T. Y. Ko, et al., *Nano Lett.* **12**(2), 648 (2012).
- [4] T. R. J. Bollmann, L. Yu. Antipina, M. Temmen, et al., *Nano Res.* **8**(9), 3020 (2015).
- [5] В. Д. Фролов, Е. В. Заведеев, П. А. Пивоваров и др., *Квантовая электроника* **45**(12), 1166 (2015).
- [6] P. A. Pivovarov, V. D. Frolov, E. V. Zavedeev, et al., *Laser Physics* **26**(8), 084002 (2016).
- [7] V. D. Frolov, P. A. Pivovarov, E. V. Zavedeev, and V. I. Konov, *Optics & Laser Technology* **90**, 216 (2017).
- [8] П. А. Пивоваров, В. Д. Фролов, Е. В. Заведеев, В. И. Конов, *Квантовая электроника* **47**(11), 1017 (2017).
- [9] H. Hibino, H. Kageshima, M. Kotsugi, et al., *Phys. Rev. B* **79**, 125437 (2009).

Поступила в редакцию 3 апреля 2018 г.