

СИНТЕЗ В ПЛАМЕНИ ГРАФЕНОВЫХ СЛОЕВ ПРИ НИЗКОМ ДАВЛЕНИИ

© 2015 г. Н. Г. Приходько^{1,2*}, З. А. Мансуров¹, М. Ауелханкызы¹,
Б. Т. Лесбаев¹, М. Нажипкызы¹, Г. Т. Смагулова¹

¹Институт проблем горения, Алматы

²Алматинский университет энергетики и связи

*E-mail: nik99951@mail.ru

Поступила в редакцию 26.05.2014

Приведены результаты исследования синтеза графеновых слоев на никелевой подложке в пламени предварительно перемешанной бутан-кислородной смеси с добавлением бензола при давлении 40–100 Торр. Установлено, что температура 900–950°C и время экспозиции 0.5 мин достаточны для синтеза графеновых слоев на никелевой подложке. Показано, что при давлении в системе 45–55 Торр наблюдается преимущественное образование однослойного графена. Установлено, что при давлении 90 Торр и времени экспозиции подложки в пламени 0.5 мин можно также получать однослойные графены, но с меньшим выходом, чем при 45–55 Торр. Определено, что степень дефектности графенов уменьшается при меньшей экспозиции и достигает минимального значения, равного $I_D/I_G = 0.36$.

Ключевые слова: графен, слои графена, пламя, горение, бутан, давление, бензол, раман-спектр.

DOI: 10.7868/S0207401X15090113

ВВЕДЕНИЕ

Предыстория изучения графена уходит в далекое прошлое. Еще в 1859 г. Бенджамин Броди наблюдал новую форму углерода, полученную в результате воздействия на графит сильной кислотой [1]. Броди назвал полученную суспензию “углеродной кислотой”, а новую форму углерода с молекулярным весом 33 – “графон”. В настоящее время мы знаем, что он получил и наблюдал суспензию кристалликов оксидов графита [2]. В последующем столетии вышло всего несколько работ, описывающих слоистую структуру оксида графита, но примечательно то, что было доказано существование отдельных атомных плоскостей последнего. В 1948 г. Руесс и Фогт наблюдали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) чешуйки оксида графита толщиной в несколько нанометров, полученные после испарения капельки суспензии, нанесенной на сетку ПЭМ [3]. В 1962 г. Хофманн и Бохм исследовали чешуйки восстановленного оксида графита в поисках наиболее тонких слоев и определили, что некоторые из них являются монослойными [4]. Можно считать, что в этой работе впервые наблюдали графен, так как именно Бохм и его коллеги в 1986 г. ввели термин “графен” как комбинацию слова “графит” с суффиксом, указывающим на полициклические ароматические углеводороды [5].

Все исследования получаемых тонких пленок графита были направлены в основном на их визуализацию без каких-либо указаний на замечательные свойства графена. С проведенных Геймом и Новоселовым исследований электронных свойств одного слоя графита, полученного микромеханическим расслоением графита, начинается новый этап в изучении графена [6]. Именно они показали уникальные электронные свойства графена, что дало новый толчок ученым для дальнейшего его исследования. Графен – однослойная двумерная углеродная структура, поверхность которой регулярным образом выложена правильными шестиугольниками со стороной 0.142 нм и с атомами углерода в вершинах. Он обладает высокой электро- и теплопроводностью, способностью присоединять радикалы различной природы и менять свойства в зависимости от их природы, чрезвычайно высокой подвижностью носителей заряда, высокой упругостью и хорошими электромеханическими характеристиками [6–8]. Все это делает его незаменимым материалом для использования в качестве основы для новых наноматериалов с улучшенными механическими, электрическими и теплофизическими характеристиками, а также в качестве элемента наноэлектронных устройств.

В настоящее время для синтеза слоев графена применяются разнообразные методы: жидкофаз-

ное расслоение графита, его окисление и синтез методом химического осаждения паров, эпитаксиальное выращивание графена на металлической поверхности, термическое разложение карбида, получение графена в электрической дуге [8]. Однако эти методы очень трудоемки и требуют много времени для синтеза графенов. Поэтому поисками новых, более быстрых и менее трудоемких методов синтеза графенов занимаются многие исследовательские лаборатории.

Исследования синтеза графенов в пламени, проведенные при атмосферных условиях [9–12], показали его перспективность в связи с такими качествами последнего, как непрерывность, простота и быстрое время синтеза. В работах [11, 13] З.А. Мансуровым с соавт. была предложена схема сажеобразования, дополненная стадией образования графена, что подтверждается экспериментальными данными [9–11].

В данной работе представлены результаты по исследованию синтеза графенов в пламени при низком давлении, которые ранее не проводились. Они представляют определенный интерес и дополняют пробел в этой области знаний.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования синтеза слоев графенов в пламени проводили при давлении 40–100 Торр в пламени предварительно перемешанной бутан-кислородной смеси с добавлением бензола. Для этой цели горелка помещалась в трубу из кварцевого стекла, в которой создавалось пониженное начальное давление в 5 Торр. Исследования проводили при следующих условиях: расход бутана — 450 см³/мин, расход кислорода — 740 см³/мин, расход бензола — 70–120 см³/мин, что соответствовало соотношению C/O = 0.8–0.9. Температура пламени в зоне синтеза графенов находилась в пределах 900–950°C и контролировалась хромель-алюмелевой термопарой. В качестве подложки применяли никелевую пластинку с ориентацией поверхности (111) толщиной 0.2 мм, предварительно обработанную в 20%-ном растворе HNO₃ в течение 30 мин.

Пластинку размещали вертикально по отношению к оси пламени в центральной части. Подложку вводили в пламя при полной стабилизации горения и выдерживали от 0.5 до 3 мин. По истечении заданного времени подложку выводили из пламени, горение прекращали и давление поднимали до атмосферного. Полученные на никелевой подложке образцы графенов не отделяли и не подвергали очистке, а исследовали их на подложке в том виде, как они были образованы в пламени. Образцы углеродных структур, синтезированных на никелевых каталитических подложках, были исследованы на раман-спектрометре (NTEGRA Spectra

Raman, $\lambda = 473$ нм, сигнал с площади диаметром 80 нм), в оптическом (DFC 490), атомно-силовом (NTEGRA Force Microscope) и сканирующем (Quanta 3D200i) микроскопах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что механизмы образования углеродных структур в продуктах горения богатых предварительно смешанных пламен при низком и атмосферном давлении различны [14]. При атмосферном давлении предпочтение отдается процессу образования углеродных структур из ацетилена, так как более тяжелые ацетиленовые углеводороды и полициклические ароматические углеводороды (ПЦАУ) появляются позднее основной массы углеродных структур [14]. При низком давлении процесс образования углеродных структур предшествует образованию полициклических ароматических углеводородов. Горение углеводородного топлива при низком давлении характеризуется также пониженным процессом сажеобразования и наличием несгоревшего топлива, подвергающегося пиролизу на подложке, что имеет положительное влияние на синтез графенов. С уменьшением давления тепловая ширина фронта пламени увеличивается примерно обратно пропорционально давлению. Таким образом, при низком давлении реакционная зона, где имеет место процесс начала формирования ПЦАУ, более расширена, что создает большую поверхность для синтеза графеновых слоев.

Как известно, в типичном спектре графена присутствует три пика: пик *D* при 1351 см⁻¹, пик *G* при 1580 см⁻¹ и пик 2*D* при 2700 см⁻¹ [9, 10]. Соотношение между интенсивностью *G*-пика (*I_G*) и 2*D*-пика (*I_{2D}*) дает оценку числа слоев (*I_G/I_{2D}*) [10]. Для однослойного графена это соотношение меньше единицы. Соотношение между интенсивностью *D*-пика (*I_D*) и *G*-пика (*I_G*) дает оценку дефектности графеновых слоев (*I_D/I_G*) [10].

На основании исследований по фазовому переходу углерод–никель с формированием графеновых слоев на поверхности подложки, приведенных в работах [15–17], и ранее полученных результатов было установлено, что для образования слоистых графеновых пленок предпочтительно применять никелевую подложку с ориентацией плоскостей (111). Медная подложка в вакууммированной среде при наших условиях эксперимента проявляет каталитическое свойство дожигания углеродной структуры, оседающей на ее поверхности, что препятствует формированию графенов. Наблюдается также способность графеновых слоев, изгибаясь, повторять рельеф подложки и покрывать ее дефекты непрерывным слоем.

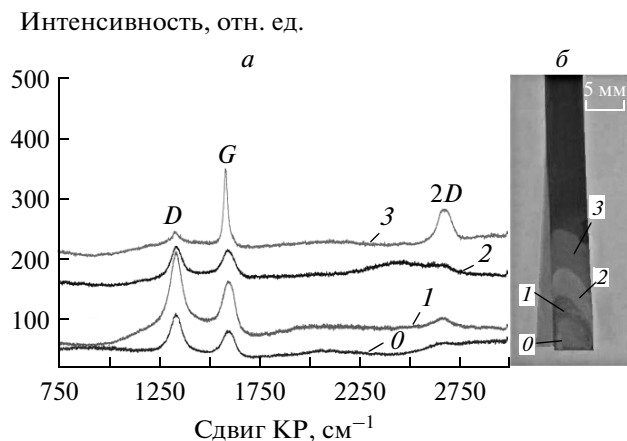


Рис. 1. Раман-спектры углеродных структур по зонам 0, 1, 2, 3 (а) и фото никелевой подложки (б) с указанием соответствующих зон сформированных углеродных структур ($P = 90$ Торр, $C/O = 0.8$, $T = 900$ °С, $t = 0.5$ мин).

Исследования показали, что формирование графеновых слоев при низком давлении происходит в предсажевой зоне, как и при атмосферном давлении, что было показано в работе [11]. На рис. 1 представлены раман-спектры (а), характеризующие углеродные структуры, формирующиеся на никелевой пластинке в зонах 0, 1, 2, 3 (б). В зонах 0, 1 и 2 (рис. 1а и б) наблюдается аморфная углеродная структура, а в зоне 3 синтезируются графеновые слои. При этом зона формирования графенов при низком давлении более расширена, чем при атмосферном, и при 40 Торр составляет примерно 5 мм. Выше зоны 3 формируется сажевая структура (рис. 1б).

Анализ результатов исследований синтеза графенов при различном давлении при времени экспозиции 3 мин показал, что с увеличением давления при одних и тех же условиях эксперимента наблюдается рост числа слоев графена на никелевой подложке. При этом в исследованном диапазоне давления 40–100 Торр максимальное число слоев графена не превышало трех, что определя-

Таблица 1. Значения отношений I_G/I_{2D} и I_D/I_G раман-спектров графенов, полученных в бутан-кислородном пламени с добавлением бензола при $C/O = 0.8$ и $t = 3$ мин

Давление, Торр	I_G/I_{2D}	I_D/I_G	Количество слоев
45	0.99–1.27	0.6–0.69	1–2
55	0.58–1.25	0.49–0.73	1–2
60	1.1–1.25	0.67–0.77	2–3
65	1.2–1.35	0.6–0.75	2–3
90	1.27–1.33	0.63–0.78	2–3

лось по соотношению интенсивностей пиков I_G/I_{2D} . В [18] показано, что соотношение интенсивностей пиков $I_G/I_{2D} = 1.3$ соответствует трем слоям графена, а в работе [19] установлено, что значение $I_G/I_{2D} = 1.8–2.4$ соответствует 5–10 слоям графена. Для монослойного графена это соотношение меньше единицы [18, 20]. Установлено, что при давлении в системе 45–55 Торр наблюдается преимущественное образование однослойного графена. Результаты по анализу раман-спектров полученных графеновых слоев представлены в табл. 1. Степень дефектности графена, определяемая соотношением I_D/I_G , находится в пределах 0.49–0.78.

Повышение числа слоев на подложке с ростом давления можно объяснить ростом процесса сажеобразования при одних и тех же условиях эксперимента. Исходя из этого, было сделано предположение, что с уменьшением времени нахождения подложки в пламени при более высоком давлении можно уменьшить число слоев, образующихся на подложке. С целью проверки этого предположения была проведена серия экспериментов при давлении 90 Торр и времени экспозиции 0.5, 1.0, 1.5 и 2.0 мин. Анализ полученных результатов показал, что при времени экспозиции 0.5 мин наблюдается формирование однослойного графена, характерный раман-спектр которого приведен на рис. 2а. На рис. 2б представлено изображение пленки графена на никелевой подложке, полученное в оптическом микроскопе. Область, выделенная на рис. 2б, исследована в сканирующем электронном микроскопе и показана на рис. 2в. Исследование оптического и СЭМ-снимков указывает на наличие волнистой структуры поверхности образца графена и ее дефектность.

При времени экспозиции более 0.5 мин и давлении 90 Торр наблюдается преимущественное образование более одного слоя графена, характерный раман-спектр которого приведен на рис. 3а. На рис. 3б и в приведены изображения многослойного графена на никелевой подложке, полученные соответственно на оптическом и атомно-силовом микроскопах. На изображении размером 10×10 мкм² участка никелевой подложки с ориентацией Ni(111), полученном в атомно-силовом микроскопе (рис. 3в), и на изображении оптического микроскопа (рис. 3б) видно, что поверхность графеновой пленки имеет складки и неровности, которые повторяют рельеф кристаллической поверхности никеля. Характеристики раман-спектров полученных графеновых слоев представлены в табл. 2.

Анализ результатов показал, что при давлении 90 Торр на формирование графенов в большей степени влияет повышенный процесс сажеобразования по сравнению с сажеобразованием при 45 Торр. При этом на подложке преимущественно

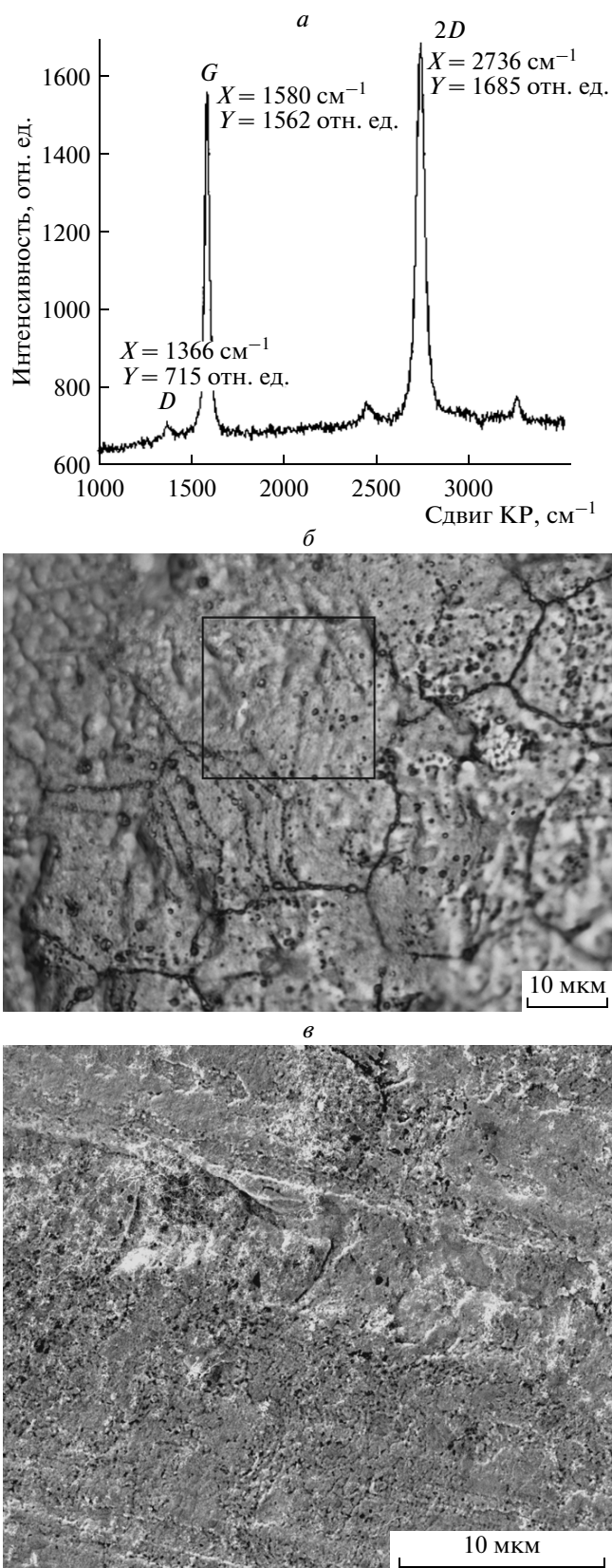


Рис. 2. Раман-спектр однослойного графена (*a*), синтезированного в пламени $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2$ с добавлением бензола на никелевой подложке, и фотографии пленки графена на никелевой подложке, полученные на оптическом (*б*) и сканирующем электронном (*в*) микроскопах ($P = 90$ Торр, $\text{C}/\text{O} = 0.8$, $T = 900^\circ\text{C}$, $t = 0.5$ мин, $I_G/I_{2D} = 0.93$, $I_D/I_G = 0.46$); X – сдвиг КР в $1/\text{см}$, Y – интенсивность в отн. ед.

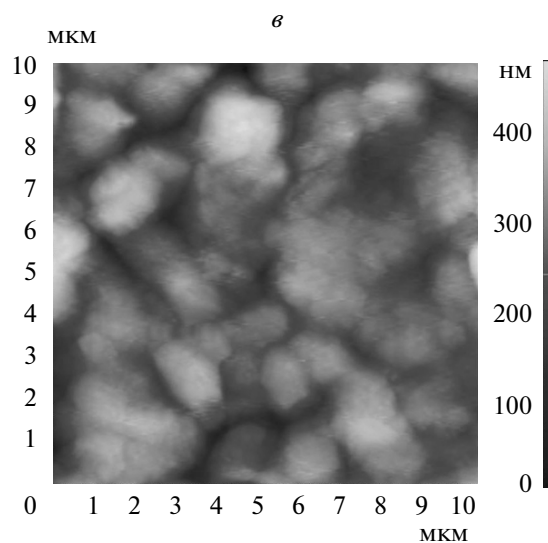
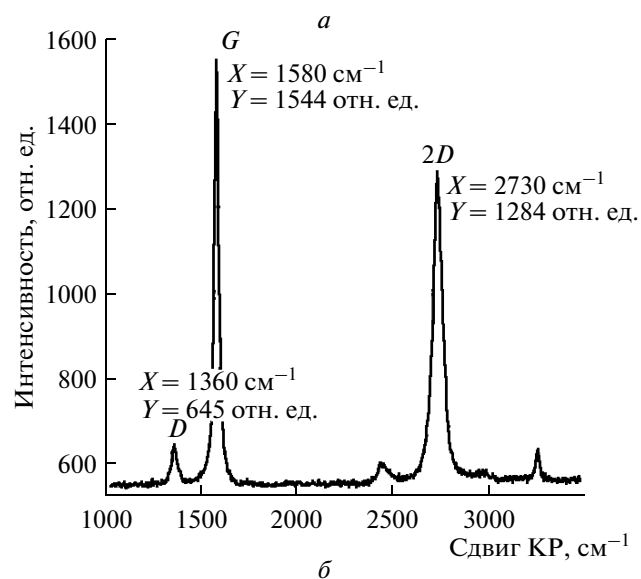


Рис. 3. Раман-спектр многослойного графена (*а*), синтезированного в пламени C_4H_{10}/O_2 с добавлением бензола на никелевой подложке, и изображение пленки из слоев графена на никелевой подложке, полученное на оптическом (*б*) и атомно-силовом (*в*) микроскопах ($P = 90$ Торр, $C/O = 0.8$, $T = 900^\circ C$, $t = 1.5$ мин, $I_G/I_{2D} = 1.2$, $I_D/I_G = 0.42$); X — сдвиг КР в $1/cm$, Y — интенсивность в отн. ед.

Таблица 2. Значения отношений I_G/I_{2D} и I_D/I_G раман-спектров графенов, полученных в бутан-кислородном пламени с добавлением бензола при $C/O = 0.8$ и $P = 90$ Торр

Экспозиция, мин	I_G/I_{2D}	I_D/I_G	Количество слоев
0.5	0.88–1.53	0.36–0.46	1–3
1.0	1.51–1.80	0.42–0.49	3–5
1.5	1.56–1.62	0.44–0.53	3–5
2.0	1.47–1.62	0.48–0.53	3–5

формируется 3–5 слоев графенов. Однако, уменьшая время экспозиции подложки в пламени до 30 с, можно также получать однослойные графены при давлении 90 Торр. Степень дефектности графенов уменьшается и достигает минимального значения, равного $I_D/I_G = 0.36$, что приближает их по качеству к графенам, получаемым CVD-методом.

ВЫВОДЫ

По анализу результатов исследований по образованию графеновых пленок в бутан-кислородном пламени с добавкой бензола при низком давлении можно сделать следующие выводы:

– показано, что формирование графеновых слоев при низком давлении происходит в предсajeвой зоне, как и при атмосферном давлении, но при этом зона формирования графенов при низком давлении более расширена;

– установлено, что с увеличением давления от 40 до 100 Торр при одних и тех же условиях эксперимента наблюдается рост числа слоев графена с одного до пяти на никелевой подложке;

– определено, что при давлении в системе 45–55 Торр наблюдается преимущественное образование однослойного графена размером 10×10 мкм²;

– установлено, что, уменьшая время экспозиции подложки в пламени до 0.5 мин, можно также получать однослойные графены при давлении 90 Торр;

– определено, что степень дефектности графенов снижается с уменьшением времени экспози-

ции от 3 до 0.5 мин и достигает минимального значения, равного $I_D/I_G = 0.36$.

Авторы выражают благодарность А.А. Захидову, проф. Техасского университета в Далласе (США), за помощь при проведении раман-спектроскопии образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brodie B.C. // Phil. Trans. R. Soc. Lond. 1859. V. 149. P. 249.
2. Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R.S. // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. P. 228.
3. Ruess G., Vogt F. // Monatshefte Chem. 1948. V. 78. P. 222.
4. Boehm H.P., Clauss A., Fischer G.O., Hofmann U.Z. // Anorg. Allgemeine Chem. 1962. V. 316. P. 119.
5. Boehm H.P., Setton R., Stumpp E. // Carbon. 1986. V. 24. P. 241.
6. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al. // Science. 2004. V. 306. P. 666.
7. Geim A.K. // УФН. 2011. V. 181. № 12. С. 1285.
8. Елецкий А.В., Искандарова И.М., Книжник А.А. // УФН. 2011. Т. 181. № 3. С. 233.
9. Li Z., Zhu H., Xie D. et al. // Chem. Comm. 2011. V. 47. P. 3520.
10. Memon N.K., Tse S.D., Al-Sharab J.F. et al. // Carbon. 2011. V. 49. P. 5064.
11. Приходько Н.Г., Лесбаев Б.Т., Аюелханкызы М., Мансуров З.А. // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 1. С. 32.
12. Ossler F., Wagner J., Canton S., Wallenberg L. // Carbon. 2010. V. 48. P. 4203.
13. Мансуров З.А. // J. Mater. Sci. and Chem. Engin. 2014. V. 2. № 1. P. 1.
14. Теснер П.А. // Физики горения и взрыва. 1979. Т. 15. № 2. С. 3.
15. Shelton J.C., Patil H.R., Blakely J.M. // Surf. Sci. 1974. V. 43. P. 493.
16. Isett L.C., Blakely J.M. // Ibid. 1976. V. 58. P. 397.
17. Eizenberg M., Blakely J.M. // Ibid. 1979. V. 82 P. 228.
18. Reina A., Jia X., Ho J. et al. // Nano Lett. 2008. V. 9. P. 30.
19. Robertson A.W., Warner J.H. // Ibid. 2011. V. 11. P. 1182.
20. Chae S.J., Gune F., Kim K.K. et al. // Adv. Mater. 2009. V. 21. P. 2328.