

ВОЗНИКНОВЕНИЕ ГРАФАНОПОДОБНЫХ СТРУКТУР В ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИ ГИДРОГЕНИЗОВАННОМ ГРАФИТЕ

А.М. Ильин, Н.Р. Гусейнов, И.А. Цыганов, Р.Р. Немкаева

Национальная нанолaborатория открытого типа, КазНУ им. аль-Фараби, г.Алматы

Тонкие образцы высокоориентированного пиролитического графита, обработанные в электролитической ячейке, исследованы методами оптической и электронной микроскопии и Раман-спектроскопии. Раман – спектры свидетельствуют о том, что в результате электролитической гидрогенизации формировалась графановая структура, вклад которой заметно уменьшался после термообработки при 400°C. Построены компьютерные модели графана и методом МО ЛКАО рассчитаны его структурные и энергетические характеристики.

1 Введение

В настоящее время уже хорошо известен графен – аллотропная модификация углерода, имеющая 2D кристаллическую структуру, построенную из гексагонов, который был экспериментально получен сравнительно недавно, в 2004 году [1]. Научная и технологическая важность графена связана с сочетанием уникальных физических и механических свойств. Графен является исключительно перспективным материалом для техники уже ближайшего будущего. В настоящее время графен является источником неиссякаемого интереса исследователей во всем мире. В частности, огромный интерес вызывает возможность создания на его основе электронных устройств с легко контролируемыми физическими свойствами и характеристиками. В этом отношении перспективными являются системы использующие функционализацию графена, например атомами других элементов. Определенная сложность связана с инертностью электронной структуры поверхности графена (sp^2) в результате чего энергии связи многих элементов с поверхностью графена близки к нулю. О существенных успехах в этой области сообщалось в недавних работах [2,3], где была показана возможность контроля электронных свойств графена с помощью его гидрогенизации при использовании ионно-плазменных методов обработки графеновых образцов. Композиция из графена и связанного с его поверхностью водорода получила название *графан*. В отличие от графена, электронная структура графана показывает существенный вклад sp^3 и является диэлектрическим материалом, причем ширина запрещенной зоны зависит от уровня гидрогенизации. Графан и графаноподобные материалы также представляют большой интерес как безопасные и емкие носители водорода для транспорта на водородном топливе. Поэтому в настоящей работе сделана попытка выяснить возможность формирования графаноподобных и графановых структур методом электролитического насыщения водородом графитовых образцов.

2 Компьютерное моделирование и эксперимент

2.1 Компьютерное моделирование

На рисунке 1 представлены компьютерные модели графена и графана, иллюстрирующие основные структурные особенности этих материалов. Рисунок 1,а показывает идеальную структуру графена, отвечающую электронной структуре sp^2 , рисунок 1,б показывает рассчитанную и оптимизированную структуру графана (использование термина графан предполагает, что все р-связи графена насыщены водородом), рисунок 1(с) иллюстрирует структуру неидеального графана, когда можно выделить отчетливый графановый кластер, сформировавшийся на поверхности графена, с вкладом конфигурации sp^3 . Квантово-механический расчет (МО ЛКАО) показывает, что графан имеет 3D структуру, при этом в каждом гексагоне три атома углерода поднимаются над плоскостью исходного графена и три

атома опускаются ниже нее на 0.35 \AA в соответствии с направлениями связей С–Н. Кроме того, расчет показывает, что сама конфигурация листа графана в целом может также существенно отличаться от плоской (рис.1b).

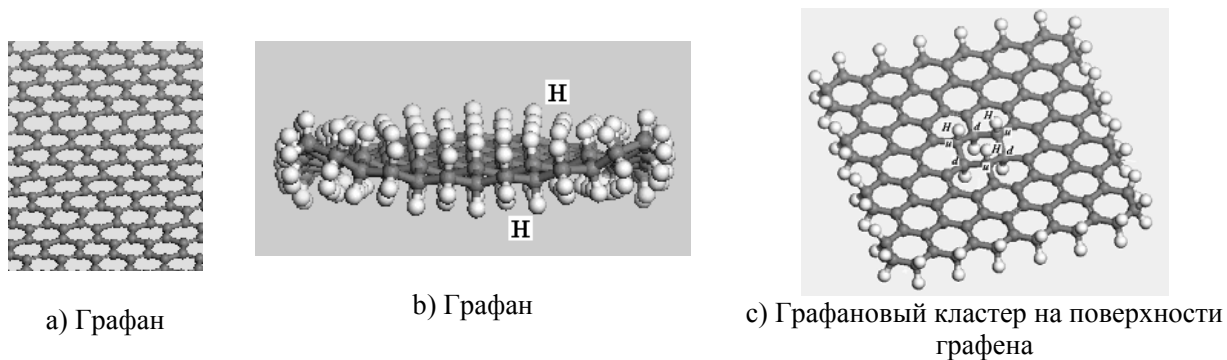


Рис.1. Компьютерные модели графена и графана

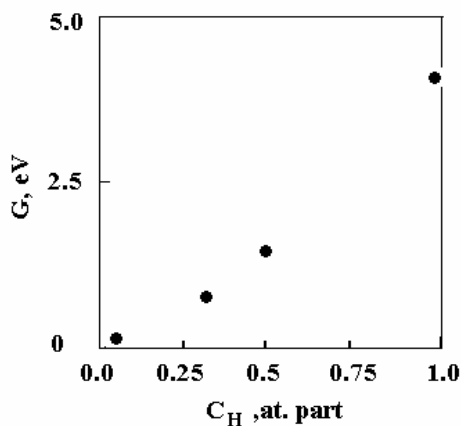
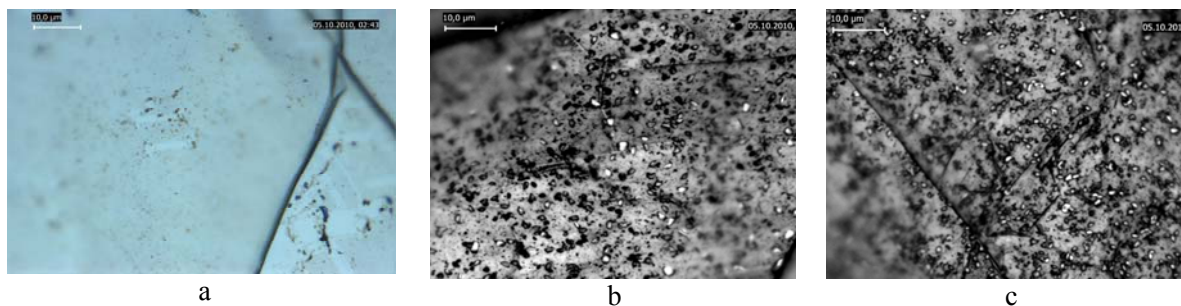


Рис.2. Рассчитанная зависимость ширины запрещенной зоны графана от концентрации водорода

На рисунке 2 приведена рассчитанная (МО ЛКАО) зависимость ширины запрещенной зоны графаноподобного материала от содержания водорода. Для предельного случая $C_H = 1$, когда на каждый атом углерода в структуре графана приходится атом водорода, ширина запрещенной зоны составляет 4.3 эв.

2.2 Эксперимент

Ультратонкие графитовые образцы (≤ 1 мкм) для исследований готовились из высокоориентированного пиролитического графита, методом механического расщепления, использованным в [1], после чего они очищались и производилось их насыщение водородом в электролитической ячейке, где графитовые образцы служили катодом. Легирование водородом производилось при одинаковых прочих условиях, в течение различного времени. Исследование гидрогенизованных образцов проводилось с использованием электронного микроскопа SEM (Quanta 3D 200i dual system), оптической микроскопии (Leika DM 6000 M) и Рамановской спектроскопии (NT-MDT NTegra Spectra).



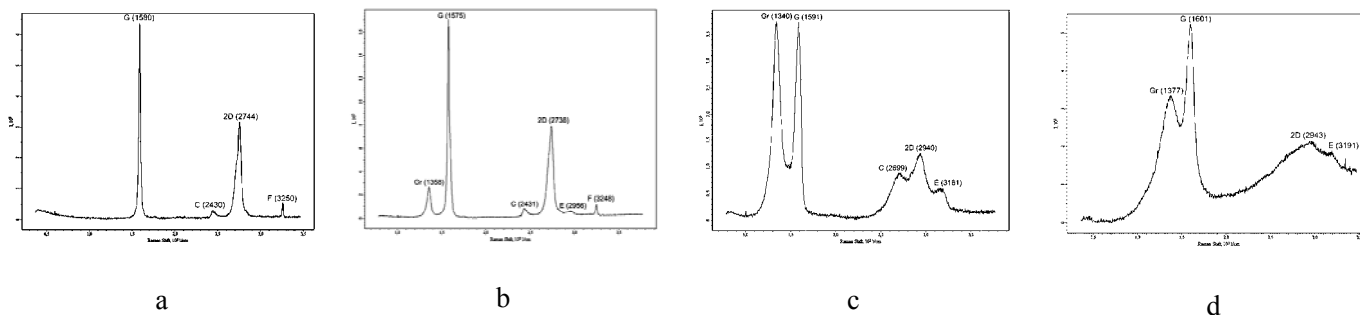
(a) : исходный образец, (b) – (c) увеличение времени гидрирования от 4 до 10 минут

Рис.3. Типичные микроснимки поверхностей образцов, подвергавшихся гидрогенизации

На рисунке 3 представлены изображения образцов после гидрогенизации, полученные с использованием оптической микроскопии. Отчетливо видны различия во внешнем виде исходных образцов и легированных водородом за различное время. На поверхности гидрогенизованных образцов видны островковые образования, плотность которых увеличивается с временем электролитической обработки.

Анализ изображений рисунка 3 показал, что содержание оптически отличающейся субстанции на фоне графитовой подложки для случаев (b) и (c) различается в два раза.

На рисунке 4 представлены рамановские спектры от исследованных образцов. Исходное состояние (рис.4,a) характеризуется двумя интенсивными пиками G (1580 см^{-1}) и 2D (2700 см^{-1}), которые связаны с E_{2g} модой в плоскости и рассеянием второго порядка, соответственно [2,3]. G. После электролитической обработки раман спектры существенно меняются. Появились три новых пика при 1340 , 1620 и 2920 см^{-1} , которые наблюдаются во всех спектрах от гидрогенизованных образцов. Представленные на рисунке 4 b,c рамановские спектры показывают, что при увеличении степени насыщения водородом растут интенсивности этих пиков, которые согласно данным оригинальных работ [1-3] связаны с наличием графеновой структуры. Спектр, приведенный на рисунке 4,d получен от гидрогенизованного образца (c), после термической обработки при 400°C и иллюстрирует уменьшение графеновой составляющей, свидетельствуя об обратимости процесса электролитического формирования графаноподобных структур.



Спектр a)- исходное состояние, b) и c) получены от гидрогенизованных образцов, графеновый пик растет с увеличением времени легирования. Спектр (d) получен от образца (c) после термического отжига при $T = 400^\circ\text{C}$.

Рис.4. Типичные рамановские спектры от исследованных образцов

Таким образом, в работе показано, что графеновые структуры можно создать при электролитическом легировании водородом ультратонких слоев графита.

Литература

1. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D, Zhang Y, Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* 306, 666 (2004)

2. Elias, D. C., Nair, R. R., Mohiuddin, T. M. G., Morozov, S. V., Blake, P., Halsall, M. P., Ferrari, A. C., Boukhvalov D. W., Katsnelson M. I., Geim A. K., Novoselov K. S. Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane. *Science* 2009, 323, 610–613.

3. Luo Zh., et al. Thickness-Dependent Reversible Hydrogenation of Graphene Layers. *NANO*, 2009, V.3, N 7, 1781-1788.

ГРАФАН ҰҚСАСТЫ ҚҰРЫЛЫМДАРДЫҢ ЭЛЕКТРОЛИТТІК СУТЕКТЕНДІРІЛГЕН ГРАФИТІНДЕ ПАЙДА БОЛУЫ

А.М. Ильин, Н.Р. Гусейнов, И.А. Цыганов, Р.Р. Немкаева

Электролиттік ұяшығында өндірілген жоғары бағытталған пиролиттік графиттің нәзік үлгілері оптикалық және электрондық микроскопия әдістерімен және Раман – спектроскопиясымен зерттелді. Раман – спектрлер куәландырады: электролиттік сутектендіру нәтижесінде графан құрылымы қалыптасады, 400⁰С жылу өңдеулерден кейін бұл құрылымның үлесі елеулі азаяды. Графанның компьютерлік үлгілері құрастырылды, құрылымдық және энергетикалық мінездемелері МО ЛКАО әдісімен есептелді.

FORMATION OF GRAPHAN-LIKE STRUCTURES IN GRAPHITE HYDROGENATED

A.M. Ilyin, N.R. Guseinov, I.A. Tsyganov and R.R. Nemkaeva

Thin graphite specimens, processed in electrolysis cell have been investigated by optical and electron microscopy and Raman-spectroscopy. The Raman spectra show in specimens hydrogenated the essential contribution of graphan related peak, which decreased by heating at 400⁰С . Computer simulation and quantum-mechanical calculation (MO LCAO) were used for estimation some structural and electronic properties.