

Grafen otrzymywany metodą elektrolityczną na podłożach z węgla krzemu

Beata Stańczyk, Lech Dobrzański, Andrzej Jagoda, Małgorzata Możdżonek, Sathish Natarajan

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01 - 919 Warszawa;
e-mail: Beata.Stanczyk@itme.edu.pl

Streszczenie: W artykule przedstawiono nową technikę osadzania warstw grafenu na podłożach z węgla krzemu metodą elektrolityczną. Polega ona na zastosowaniu jako materiału elektrod grafitu i SiC oraz elektrolitu organicznego poli-styrenosulfonianu sodu (PSS). Widma Ramana osadzanych warstw wskazują na to, że otrzymano grafen. Istnienie wiązań typu C=C potwierdza spektroskopia FTIR. Prowadzono także proces z roztworów na bazie tlenku grafenu. Ponadto w procesie z rozcieńczonym elektrolitem uzyskano rzadką odmianę alotropową węgla krzemu - moissanit, który syntetycznie jest produkowany przede wszystkim na potrzeby przemysłu elektronicznego.

Słowa kluczowe: grafen, metoda elektrolityczna

Graphene obtained by electrolytic method on silicon carbide substrates

Abstract: We present a new electrochemical deposition method of graphene layers on silicon carbide substrates. The technological arrangement was comprised of graphite, SiC electrodes and organic electrolyte, i.e. poly(sodium-4-styrenesulfonate), and in the case of an alternative technique suspension with graphene oxide was applied. Graphene layers consisting of flakes were obtained on SiC electrodes, which was concluded based on a Raman Spectroscopy analysis. Moreover, during the process with diluted electrolyte solution we achieved a rare allotropic form of silicon carbide called moissanit, which is commonly used in electronic applications.

Key words: graphene, electrochemical method

1. Wstęp

Grafen to alotropowa odmiana węgla występująca w postaci pojedynczej, dwuwymiarowej warstwy atomowej. Orbitale atomu węgla występują w hybrydyzacji sp^2 i tworzą sześćoatomowe pierścienie ułożone w siatkę plastra miodu. Grafen charakteryzuje się wyjątkowymi właściwościami. Cechuje go dwustukrotnie większa wytrzymałość mechaniczna niż stal o tej samej grubości. Jest bardzo twardy, a przy tym elastyczny. Posiada wysokie przewodnictwo cieplne (~ 5000 W/mK) i elektryczne, dużą ruchliwość (250000 cm^2/Vs w 300 K) oraz transparentność na poziomie 98 %. Wszystko to czyni ten materiał przydatnym do wielu zastosowań w różnych gałęziach przemysłu elektronicznego, optoelektronicznego, energetycznego czy w medycynie [1 - 2]. Może też zostać wykorzystany do produkcji urządzeń wysokiej częstotliwości, sensorów i biosensorów, kompozytów o określonych parametrach, w bateriach słonecznych oraz jako atrament przewodzący.

Badania nad uzyskaniem grafenu prowadzone są już od 40 lat. Do niedawna jednak nie dawały one zadawalających efektów. Dopiero po roku 2004 grupie naukowców z Andre Geimem i Konstantinem Novoselovem na czele udało się wyizolować grafen, za co w 2010 r. liderzy otrzymali nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki. Od tej pory datuje się znaczący wzrost liczby publikacji i finansowania badań w tej dziedzinie. Obecnie rozwija się techniki otrzymywania grafenu wieloma metodami.

Eksfoliacja mechaniczna - odrywanie za pomocą taśmy klejącej pozwala na uzyskanie warstw grafenowych bardzo dobrej jakości jeżeli chodzi o parametry elektryczne. Nie można jednak tą metodą otrzymać próbek przydatnych do zastosowań praktycznych i opłacalnych finansowo [3 - 4].

Grafen epitaksjalny wytwarza się techniką CVD (*chemical vapor deposition*) - osadzania z fazy gazowej na metalach Cu lub Ni i bezpośrednio na podłożach z węgla krzemu. Pierwsza z tych metod znacząco obniżyła koszty produkcji i pozwoliła uzyskać materiał o odpowiednio dużej powierzchni, ale o jakości nie wystarczającej do zastosowania w elektronice. Na foliach miedzianych lub niklowych grafen ma tendencję do tworzenia ziaren, które się zrastają ze sobą co skutkuje powstaniem niejednorodnej warstwy. Inną metodą CVD bezpośrednio na podłożu SiC uzyskuje się warstwę grafenu, który spełnia wymagania urządzeń elektronicznych. Polega ona na dekompozycji prostego węglowodoru w temperaturze ~ 1600 °C, pod ciśnieniem 50-300 mbar, w atmosferze argonu i dzięki temu ograniczeniu sublimacji krzemu z podłoża SiC [2, 5].

Kolejnym sposobem uzyskiwania grafenu jest synteza chemiczna. Proces ten obejmuje utlenianie grafitu do tlenku grafitu np. metodą Hummersona, następnie jego eksfoliację do tlenku grafenu za pomocą sonikacji i w ostatecznym etapie jego redukcję termiczną lub chemiczną wykorzystując np. hydrazynę. Technologią tą uzyskuje się płatki grafenowe, które nakładane na podłoża mogą mieć różne aplikacje, również elektroniczne.

W literaturze pojawiła się także informacja o metodzie eksfoliacji elektrolitycznej, której podstawą są elektrody grafitowe i elektrolity pochodzenia organicznego [6]. Otrzymane w ten sposób płatki grafenowe na anodzie należy po oczyszczeniu oraz odpowiedniej obróbce przenieść na właściwe podłoże.

W artykule opisano metodę otrzymywania grafenu metodą elektrolityczną z wykorzystaniem jako materiału elektrod prętów grafitowych i płytek podłożowych z węgla krzemu, oraz jako elektrolitu polimeru organicznego. Proponowana przez nas modyfikacja polega na wykorzystaniu płytki SiC jako anody, na której bezpośrednio w wyniku rozkładu polimeru ma odkładać się warstwa grafenu. Jako podstawową metodę diagnostyczną zastosowano pomiary spektroskopii ramanowskiej. Szczegółowy opis dotyczący powstawania poszczególnych pasm i ich dokładna analiza jest przedstawiony m.in. w artykułach L. M. Malarda z 2009 r. [10] oraz K. Grodeckiego pt. „Spektroskopia ramanowska grafenu” z 2013 r. [11].

2. Opis eksperymentu.

Osadzanie elektrochemiczne warstw grafenowych wykonano bezpośrednio na podłożach z węgla krzemu. Do tego celu użyto jako materiału katody prętów grafitowych o średnicy 6 mm i długości 20 mm (czystości 5n, firmy Sigma Aldrich), a jako anodę zastosowano płytki SiC-4H firmy CREE o wymiarach 15 x 20 mm typu n i typu p. Powierzchnia dodatniej elektrody SiC była aktywowana przed procesem w roztworze HF:H₂O /1:10. Elektrolit stanowił roztwór polimeru soli sodowej polistyrenosulfonianu (PSS), jego stężenie molowe zmieniano od 0,001 do 0,004 mol/dm³. Ogniwo elektrolityczne zasilane było źródłem prądowym. Procesy prowadzone były przez 1, 2, 3, i 4 godziny, z maksymalnym prądem 500 μ A. Odległość między elektrodami wynosiła 25 mm. Analogiczne procesy prowadzone były na płytkach SiC typu p i n,

porównywano również jakość osadzanych warstw na stronie krzemowej i węglowej. Jakościowe oznaczenie stron wykonano metodą utleniania w piecu PEO 603. Podjęto również próbę osadzania grafenu na listkach miedzianych. Przeprowadzono także proces elektrolityczny, w którym jedną ze stron płytki SiC pokryto warstwą niklu o grubości \sim 80 nm [7]. Tak przygotowaną anodę zanurzono w roztworze elektrolitu organicznego PSS i zawieszinie tlenku grafenu w alkoholu etylowym. Katodą natomiast był nadal pręt grafitowy.

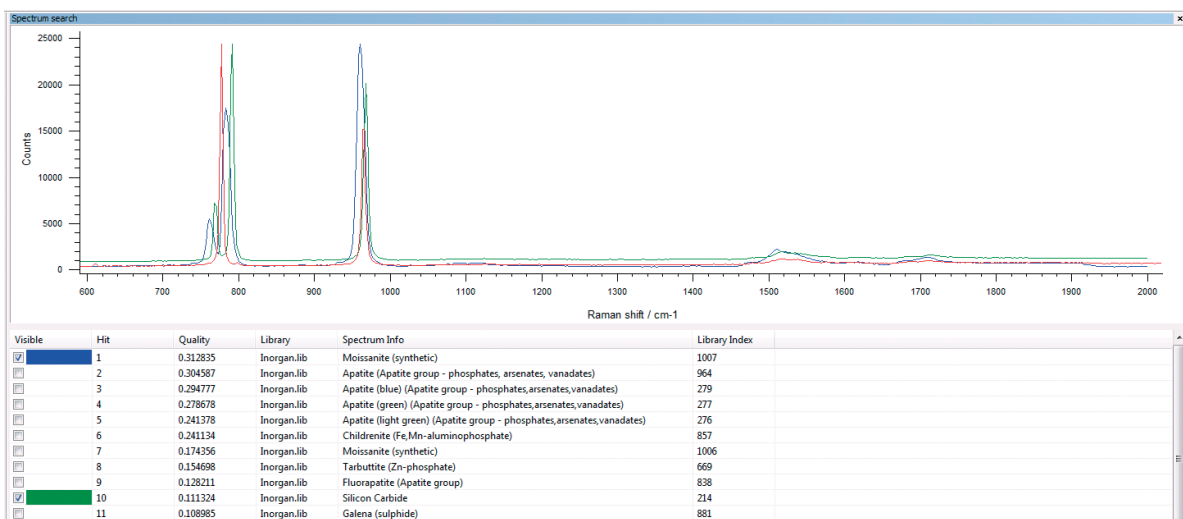
Jakość uzyskiwanych warstw była weryfikowana za pomocą pomiarów ramanowskich wykonanych spektrometrem Renishaw inVia Raman Microscope. Źródło promieniowania stanowił laser o długości fali 532 nm (Nd: YAG 532 nm).

3. Omówienie wyników i wnioski

3.1. Elektrolityczne osadzanie warstw grafenowych z elektrolitów organicznych

Elektroliza jest procesem zachodzącym przy powierzchni elektrod. Polega ona na odkładaniu się substancji pochodzących z elektrolitu na elektrodach w wyniku przepływającego prądu. Pod wpływem przyłożonego napięcia rozkładający się polimer dyfundował do anody i tworzył na niej warstwę sfunekjonalizowanego grafenu. W przypadku elektrolitycznego osadzania warstw grafenowych zastosowano elektrolit polistyrenosulfonianu sodu (PSS) w trzech stężeniach C_m : 0,001, 0,002, 0,004 M, katodę - czysty grafit oraz anodę - płytkę SiC typu n oraz p. Po przeprowadzeniu elektrolizy próbki zostały poddane pomiarom spektroskopii ramanowskiej.

Próbki uzyskane w procesie elektrolizy przy stężeniu elektrolitu 0,001 M po analizie widma ramanowskiego nie wykazywały cech warstwy grafenowej, nie obserwowane były nawet piki pochodzące od grafitu (Rys. 1). Znalezione zostały jedynie sygnały pochodzące od poli-

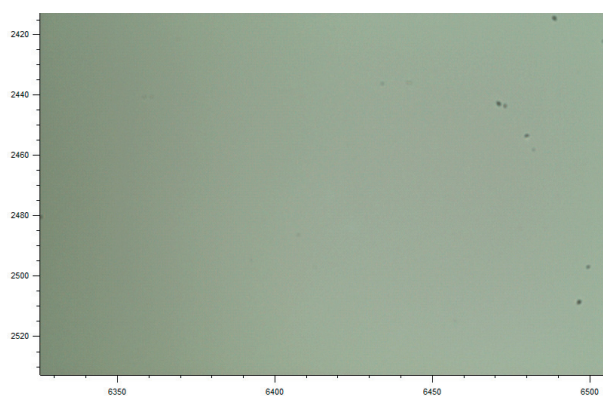


Rys. 1. Widmo ramanowskie warstwy otrzymanej w wyniku procesu elektrolitycznego w roztworze elektrolitu PSS o $C_m = 0,001$.

Fig. 1. Raman spectrum of layer obtained as a result of electrolytic process in PSS solution with $C_m = 0.001$

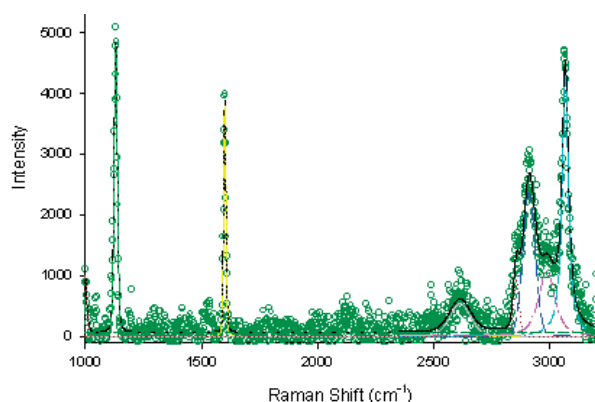
krystalicznego SiC. Dopasowanie widma na podstawie istniejącej bazy danych pozwoliło na zidentyfikowanie rzadkiej odmiany alotropowej węgla krzemu – moissanitu. Przesunięcia ramanowskie (Rys. 1) wskazujące na istnienie warstwy moissanitu wynoszą: 761, 783, 960 cm^{-1} [8 - 9]. Na widmie obserwowane są również piki przy wartościach 770, 792, 968 cm^{-1} , które są charakterystyczne dla SiC. Moissanit krystalizuje w jednym z trzech układów: regularnym, heksagonalnym i trygonalnym. Największe znaczenie jubilerskie mają bezbarwne kryształy krystalizujące w układzie heksagonalnym. Minerale ten określany jest jako nowa imitacja diamentu. Syntetycznie jest produkowany przede wszystkim na potrzeby przemysłu elektronicznego. Cechuje się twardością porównywalną do diamentu (w skali Mohsa na poziomie 9,25). Modyfikacja parametrów procesu polegająca na zmianie natężenia prądu i czasu elektrolizy nie wpływała na jakość i rodzaj uzyskiwanych warstw.

Płytki SiC użyte do elektrolizy w środowisku roztworu PSS o stężeniu 0,002 M nie pokryły się żadną warstwą. Dalsze próby zatężania elektrolitu do wartości 0,004 M (proces 6 i 7) doprowadziły do otrzymania na anodzie (której typ przewodnictwa był odpowiednio dla



Rys. 2. Zdjęcie warstwy uzyskanej w wyniku elektrolizy nr 7 w PSS o $C_m = 0,004\text{M}$.

Fig. 2. Picture of layer obtained as a result of electrolytic process number 7 in PSS solution with $C_m = 0.004$

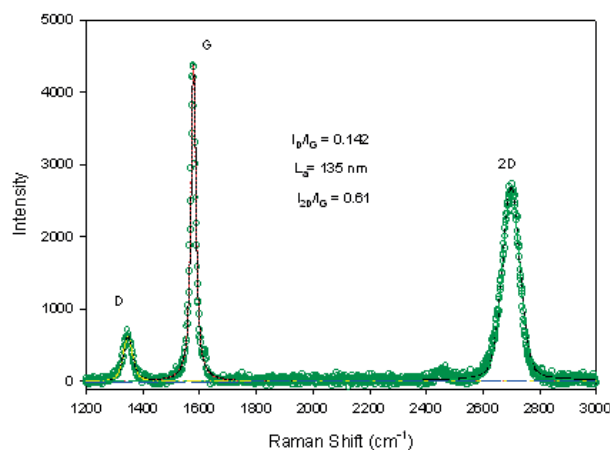


Rys. 3. Widmo ramanowskie dla warstwy osadzonej podczas elektrolizy nr 6, przy użyciu elektrolitu PSS o $C_m = 0,004$.

Fig. 3. Raman spectrum of layer obtained during electrolytic process number 6 using PSS solution with $C_m = 0.004$.

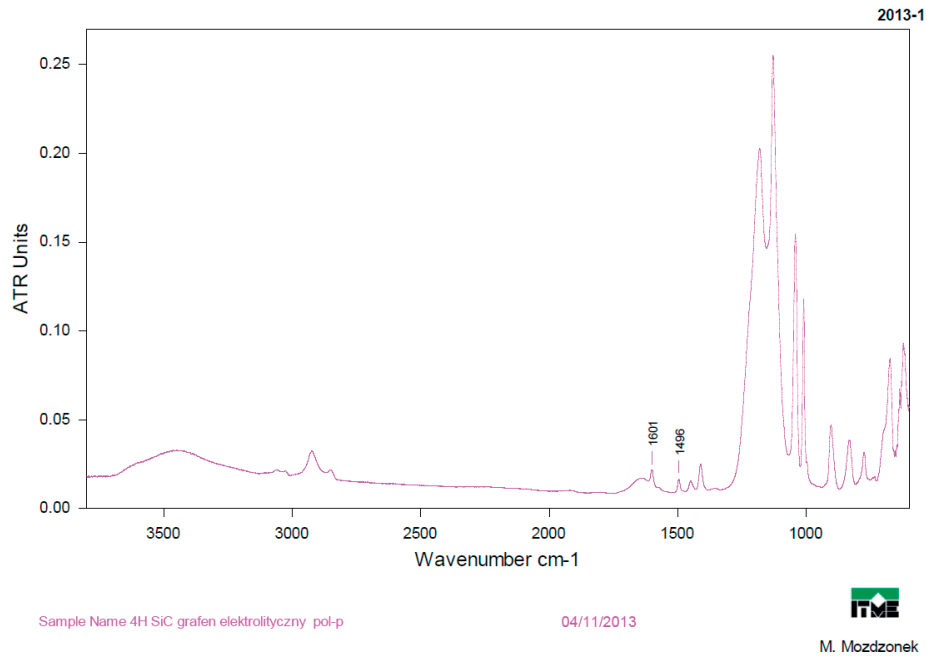
6 „p” i dla 7 „n”) - jednorodnej ciągłej warstwy (Rys. 2). Uzyskane z nich widma Ramana charakteryzowały się dużą fluorescencją tła co wskazuje na istnienie warstwy pochodzenia organicznego. Po usunięciu tła zakłócającego odczyt, uzyskano widmo przedstawione na Rys. 3. Analiza widm nie potwierdziła jednak obecności modów grafenowych w tych próbkach. Widoczne są natomiast pasma odpowiadające materiałowi podłoża SiC.

Warstwę z płatkami grafenowymi uzyskano po modyfikacji podłoża polegającej na nałożeniu 80 nm warstwy Ni na tylnej powierzchni płytki SiC – anody. Frontem była ona ustawiona do elektrody grafitowej. Zabieg ten zmniejszył izolacyjność podłoża. Zmienił on parametry procesu o $\sim 50\%$. Stężenie elektrolitu wynosiło 0,004 M. Po 4 godzinach, na anodzie pojawiła się warstwa, której jakość została zweryfikowana za pomocą spektroskopii Ramana i udokumentowana w widmie przedstawionym na Rys. 4. W spektrum ramanowskim bardzo wyraźnie zaznaczony jest pik D przy długości 1350 cm^{-1} o intensywności poniżej 700 a.u., G przy 1590 cm^{-1} , i 2D odpowiadający 2700 cm^{-1} . Pik D informuje o zdefektowaniu grafenu. Stosunek intensywności I_D/I_G , który wynosi dla tej próbki 0,142 i jest miarą objętości defektów wskazuje, że otrzymane płatki są dobrej jakości. Obliczono także wielkość $L_D = 135$ nm, która jest dwukrotnie wyższa niż dla grafenu uznawanego za dobry (L_D - defekt spacing na poziomie 60 nm). Kolejny, wyznaczony na podstawie widma stosunek $I_{2D}/I_G = 0,61$ potwierdza istnienie od 5 do 10 warstw grafenowych (przy założeniu, że ułożenie jest bernalowskie ABAB). Dla grafenu idealnego wynosi on 2, natomiast dla płatkowego RGO - 0,4. Określono szerokości połówkowe pików D, G, 2D. Są one równe odpowiednio 39, 21, 72 cm^{-1} i świadczą o dobrej strukturze materiału [10]. Powstała warstwa nie jest jednak ciągła w całej powierzchni płytki, a w pozostałym obszarze daje silną fluorescencję tła w widmie Ramana, pochodzącą od elektrolitu organicznego. Obserwuje się również pasma charakterystyczne dla SiC.

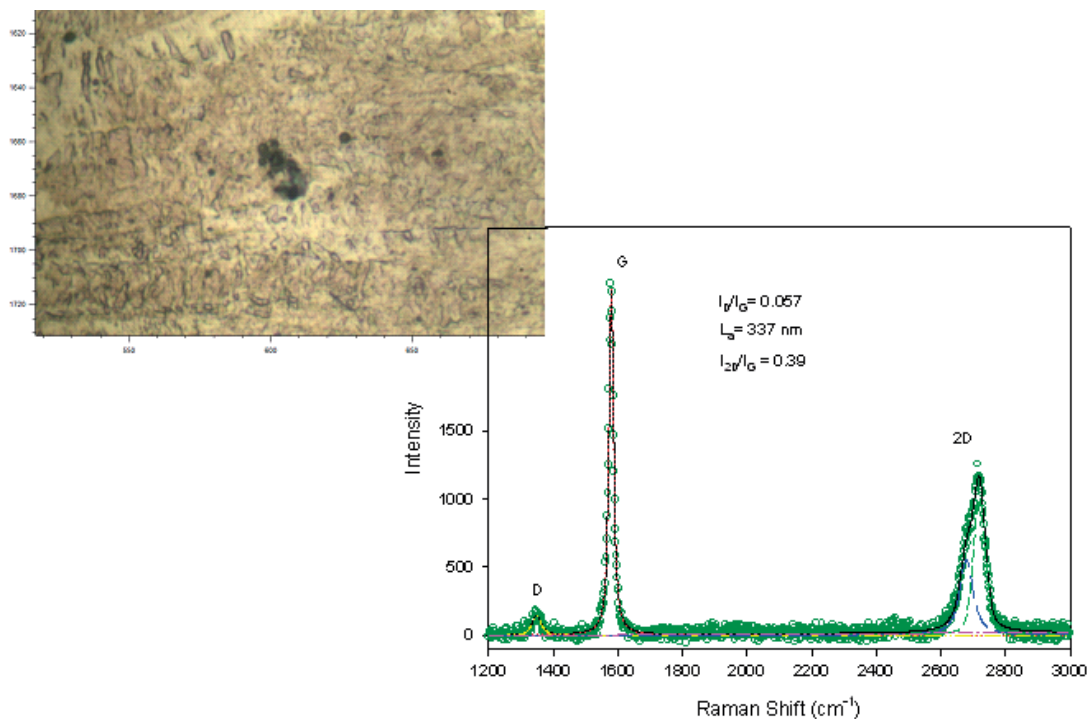


Rys. 4. Widmo ramanowskie dla warstwy osadzonej podczas elektrolizy, przy użyciu elektrolitu PSS o $C_m = 0,004$.

Fig. 4. Raman spectrum of layer obtained during electrolytic process using PSS solution with $C_m = 0.004$



Rys. 5. Widmo absorpcji z zakresu podczerwieni dla warstwy osadzonej podczas elektrolizy, przy użyciu elektrolitu PSS o $C_m = 0,004$.
Fig. 5. FTIR absorption spectrum of layer deposited during electrolytic process using PSS solution with $C_m = 0.004$



Rys. 6. Zdjęcie listka Cu z nałożoną elektrolitycznie warstwą oraz jego widmo Ramana.
Fig. 6. Image of Cu electrode with layer deposited on top of it and its Raman spectrum.

Próbka poddana została analizie za pomocą FTIR (spektroskopii w podczerwieni) (Rys. 5). W widmie absorpcji zidentyfikowano pasma przy 1601 i 1496 cm^{-1} pochodzące od drgań charakterystycznych dla wiązań typu C=C. Pozostałe piki wskazują na istnienie grup typu C-H; C-O-H; O-H. Wiązania te mogą pochodzić od sfunkcjonalizowanego grafenu, ale również od zanieczyszczeń organicznych elektrolitu.

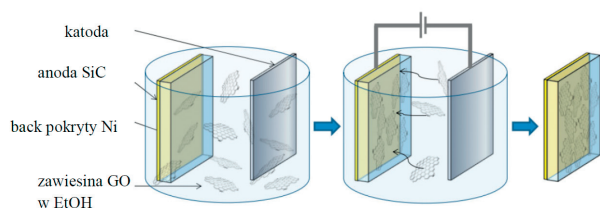
W ramach eksperymentu przeprowadzono także elektrolizę w roztworze 0,004 M PSS, jako materiał elektrod wykorzystując grafit i listek miedziowy jako anodę. Spowodowało to, że przy niskim napięciu równym 0,79 V uzyskano prądy rzędu 500 μA . Proces prowadzono tylko 1 godzinę. Już po tym krótkim czasie na anodzie pojawił się czarny osad, który został zdiagnozowany za pomocą pomiarów spektroskopowych (Rys. 6).

Z analizy widma ramanowskiego wyznaczono stosunek intensywności I_{2D}/I_G , który jest na poziomie 0,39. Wartość ta jest typowa dla RGO. Obliczono także $L_D = 337$ nm, stosunek intensywności pików $I_D/I_G = 0,057$ oraz szerokości połowkowe pasma $D = 35,5$, $G = 17,5$ i $2D = 43,5$ cm^{-1} [10]. Wszystkie te wartości wskazują, że osadzone płatki są dobrej jakości, bez defektów.

3.2. Elektrolityczne osadzanie warstw z elektrolitów na bazie grafenu

W wyniku przeprowadzenia procesu elektrolitycznego z roztworu na bazie grafenu w alkoholu etylowym otrzymano SiC pokryty warstwą tlenku grafenu. Procesy prowadzono przez 4 i 3 h. Podłoże SiC było modyfikowane, jak w poprzednim przypadku 80 nm warstwą Ni nakładaną na odwrócić, na stronie krzemowej. Zastosowanie tego zabiegu pozwoliło na uzyskanie przy tych samych wartościach napięcia znacząco różnych wartości natężenia prądu od 40 do 400 μA . Schemat tego procesu przedstawiono na Rys. 7.

Pod wpływem przyłożonego napięcia negatywnie naładowane płatki tlenku grafenu migrują do dodatniej

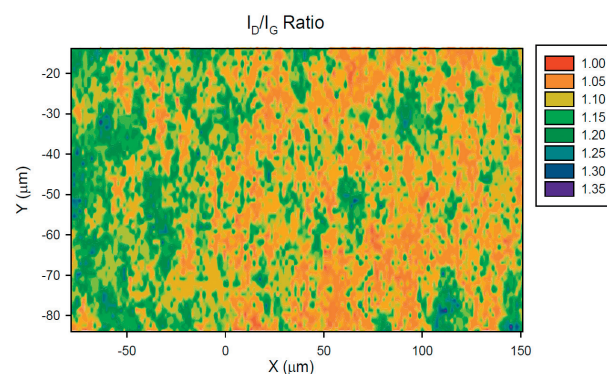


Rys. 7. Schemat elektrolitycznego osadzania warstw grafenowych na metalizowanym podłożu SiC.

Fig. 7. Diagram illustrating electrolytic deposition of graphene flakes on metalized SiC substrate.

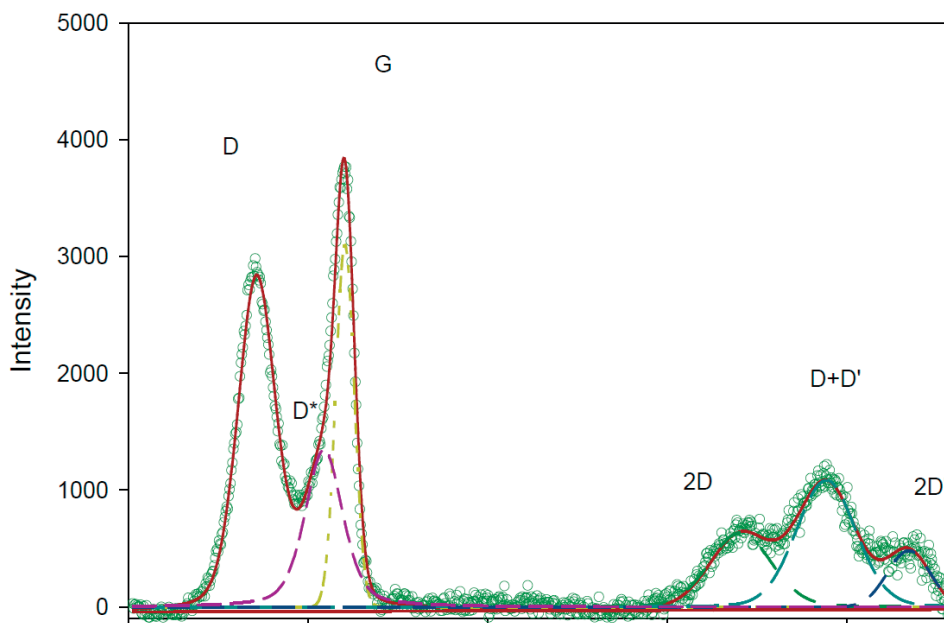
elektrody SiC i pokrywają jej powierzchnię. Proces ten był monitorowany także za pomocą pomiarów spektroskopii Ramana (Rys. 8).

Spektrum przedstawione na Rys. 8 jest obrazem warstwy tlenku grafenu na zmodyfikowanym podłożu SiC na stronie węglowej (z Ni). Analiza widma wykazuje, że uzyskane warstwy nie są doskonałe. W widmie dobrej jakości tlenku grafenu powinno występować ostre pasmo G i szerokie pasmo D, które świadczy o istnieniu tlenku grafenu. Tutaj obserwuje się dodatkowo pośrednie pasmo $D^* \sim 1520$ cm^{-1} , które charakteryzuje zdefektowaną warstwę. Na Rys. 9 przedstawiona jest mapa ilustrująca rozkład intensywności I_D/I_G na powierzchni płytki. Na powierzchni płytki w większości obszarów wielkość ta kształtuje się na poziomie 1. Obszar zielony odpowiada wartości nieco powyżej 1,1 – 1,2 co spowodowane jest prawdopodobnie większą oksydacją i zdefektowaniem tlenku grafenu.



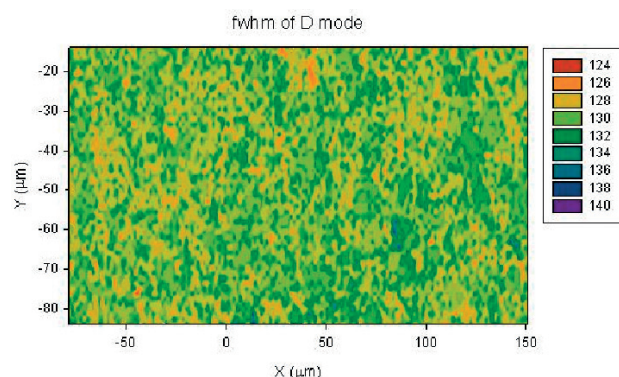
Rys. 9. Mapa obrazująca rozkład stosunku intensywności I_D/I_G dla warstwy osadzonej z elektrolitu na bazie GO.

Fig. 9. Distribution of I_D/I_G intensity ratio for layer deposited using electrolyte based on GO.



Rys. 8. Widmo Ramana dla elektrolitycznie osadzonej warstwy przy użyciu zawiesiny tlenku grafenu jako elektrolitu.

Fig. 8. Raman spectrum of electrolytically deposited layer obtained using graphene oxide suspension as electrolyte.



Rys. 10. Mapa obrazująca rozkład FWHD pasma D dla warstwy osadzonej z elektrolitu na bazie GO.

Fig. 10. Distribution of FWHD of D band for layer deposited using electrolyte based on GO.

Na Rys. 10 widoczny jest rozkład wartości szerokości połówkowej FWHD pasma D. Jest on dość jednorodny w obszarze pomiarowym i wynosi $\sim 130 \text{ cm}^{-1}$. Jest to wartość porównywalna do wyników eksfoliowanego tlenku grafenu.

4. Podsumowanie

Metoda elektrochemiczna polegająca na zastosowaniu jako materiału elektrod grafitu-katoda i SiC-anoda oraz elektrolitu organicznego polistyrenosulfonianu sodu (PSS) daje możliwości rozwinięcia nowej techniki osadzania warstw grafenowych bezpośrednio na podłożach z węgla krzemu.

Pod wpływem przyłożonego napięcia rozkładający się polimer migruje do powierzchni anody tworząc na niej warstwy o różnym charakterze. W wyniku licznych modyfikacji polegających na zmniejszeniu izolacyjności i zmiany stężeń elektrolitu, uzyskano grafen w postaci płatków składających się z 5 - 10 warstw, na co wskazują widma Ramana. Istnienie wiązań typu C=C potwierdza również spektroskopia FTIR. Grafen nie utworzył jednorodnej, ciągłej warstwy.

Warstwy osadzono również podczas procesu elektrolitycznego z zawiesin tlenku grafenu. W czasie czterogodzinnego procesu uzyskano warstwę tlenku grafenu, co zostało zweryfikowane za pomocą analizy widma ramanowskiego. Uzyskana w ten sposób warstwa była ciągła i pokrywała całą powierzchnię podłoża z SiC. Metoda elektrolitycznego osadzania warstw może być wykorzystana do pokrywania struktur 3D.

Ponadto podczas przeprowadzanych eksperymentów otrzymano rzadką odmianę alotropową węgla krzemu - moissanit, który syntetycznie jest produkowany przede wszystkim na potrzeby przemysłu elektronicznego.

Podstawowe eksperymenty prowadzące do otrzymania warstw grafenowych na podłożach SiC nie dają informacji o mechanizmie przenoszenia ładunków. Interpretacja taka wymaga specjalnego ukierunkowania badań.

Bibliografia

- [1] Hebda M., Łopata A.: Grafen - materiał przyszłości, *Czasopismo Techniczne Politechniki Krakowskiej*, 2012, 22, 45-53
- [2] Zhu Y., Murali S., et.al.: Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications, *Advanced Materials*, 2010, 22, 35, 3906 – 3924
- [3] Novoselov K., Geim A., et.al.: Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, 2004, 306, 666 - 669
- [4] Dimiev A., Kosynkin D. V., et.al.: Layer-by-layer removal of graphene for device patterning, *Science*, 2011, 331, 1168 - 1172
- [5] Strupiński W. et.al.: Graphene epitaxy by Chemical Vapor Deposition on SiC, *Nano Letters*, 2011, 11, 1786 - 1791
- [6] Wang G., Wang B. et. al.: Highly efficient and large-scale synthesis of graphene by electrolytic exfoliation, *Carbon*, 2009, 47, 3242 – 3246
- [7] Ishikawa R., Ko P. J. et.al.: Electrophoretic deposition of high quality transparent conductive graphene films on insulating glass substrates, *J. Physics.: Conference Series*, 2012, 352, 012003
- [8] Kiefert L., Schmetzer K., Hänni H. A.: Synthetic moissanite from Russia, *J. Gemm.*, 2001, 27, 8, 471 - 481
- [9] Xu J., Mao H., Hemley R. J., Hines E.: The moissanite anvil cell: a new tool for high-pressure research, *J. Phys.: Condens. Matter*. 2002, 14, 11543 – 11548.
- [10] Malard L. M. et.al.: Raman spectroscopy in graphene, *Physics Reports*, 2009, 473, 51 - 87
- [11] Grodecki K.: Spektroskopia ramanowska grafenu, *Materiały Elektroniczne*, 41, (2013), 1, 47 - 53