



# МЕТОДЫ НАНОСКОПИИ ДЛЯ НАПРАВЛЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ 2D-СТРУКТУР И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

## METHODS OF NANOSCOPY FOR DIRECTIONAL MODIFICATION OF NANOSCALE 2D STRUCTURES AND DETERMINATION OF THEIR PHYSICAL-CHEMICAL AND ELECTROPHYSICAL CHARACTERISTICS

УДК 621.385.833; ВАК 05.11.13; DOI: 10.22184/1993-8578.2018.83.3.246.249

А.Ахметова<sup>1,3</sup>, Г.Мешков<sup>1</sup>, О.Синицына<sup>1,2</sup>, И.Яминский<sup>1,2,3</sup> / yaminsky@nanoscopy.ru  
A.Akhmetova<sup>1,3</sup>, G.Meshkov<sup>1</sup>, O.Sinitsyna<sup>1,2</sup>, I.Yaminsky<sup>1,2,3</sup>

Рассмотрены методы локальной модификации углеродной поверхности с помощью атомно-силовой микроскопии на воздухе и сканирующей капиллярной микроскопии в растворах электролитов. Отмечено, что применение сканирующей зондовой микроскопии позволяет определить строение, физико-химические и электрофизические характеристики 2D-структур с пространственным разрешением до единиц и долей нанометра.

Methods for local modification of the carbon surface using atomic force microscopy in air and scanning capillary microscopy in electrolyte solutions are considered. It is noted that the use of scanning probe microscopy makes it possible to determine the structure, physical-chemical and electrophysical characteristics of 2D structures with a spatial resolution up to units and fractions of a nanometer.

Сканирующая зондовая микроскопия включает в себя большое число методов как изучения наноструктур, так и направленной модификации их физико-химических и электрофизических свойств. Наноразмерные 2D-структуры являются перспективной основой для создания высокоэффективных энергонакопителей и катализаторов с использованием углеродных материалов и биополимеров.

Для направленной модификации углеродной поверхности авторами использованы методы атомно-силовой микроскопии во влажной среде и сканирующей ион-проводящей микроскопии в электролите. Модификация углеродной поверхности под действием отрицательного электрического напряжения, приложенного к зонду атомно-силового микроскопа, происходит

за счет локального анодного окисления [1]. Эффективность этого процесса во многом зависит от условий окружающей среды, в основном, от влажности воздуха. В более сухом воздухе для инициирования локального анодного окисления приходится увеличивать разность потенциалов между зондом и поверхностью углеродного материала. Типичное значение рабочих напряжений для типичных лабораторных условий находится в диапазоне от 2 до 8 В.

Существенный интерес для решения задач энергоэффективных технологий представляет создание методом литографии наноструктурированной поверхности большого масштаба, состоящей из графита и оксида графита [2]. Для этого нами создана экспериментальная установка по химической модификации поверхности углеродных материалов методом

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова (Москва, Россия) / Lomonosov Moscow State University (Moscow, Russia).

<sup>2</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН (Москва, Россия) / Institute of Organoelement compounds RAS (Moscow, Russia).

<sup>3</sup> Центр перспективных технологий (Москва, Россия) / Advanced Technologies Center (Moscow, Russia).

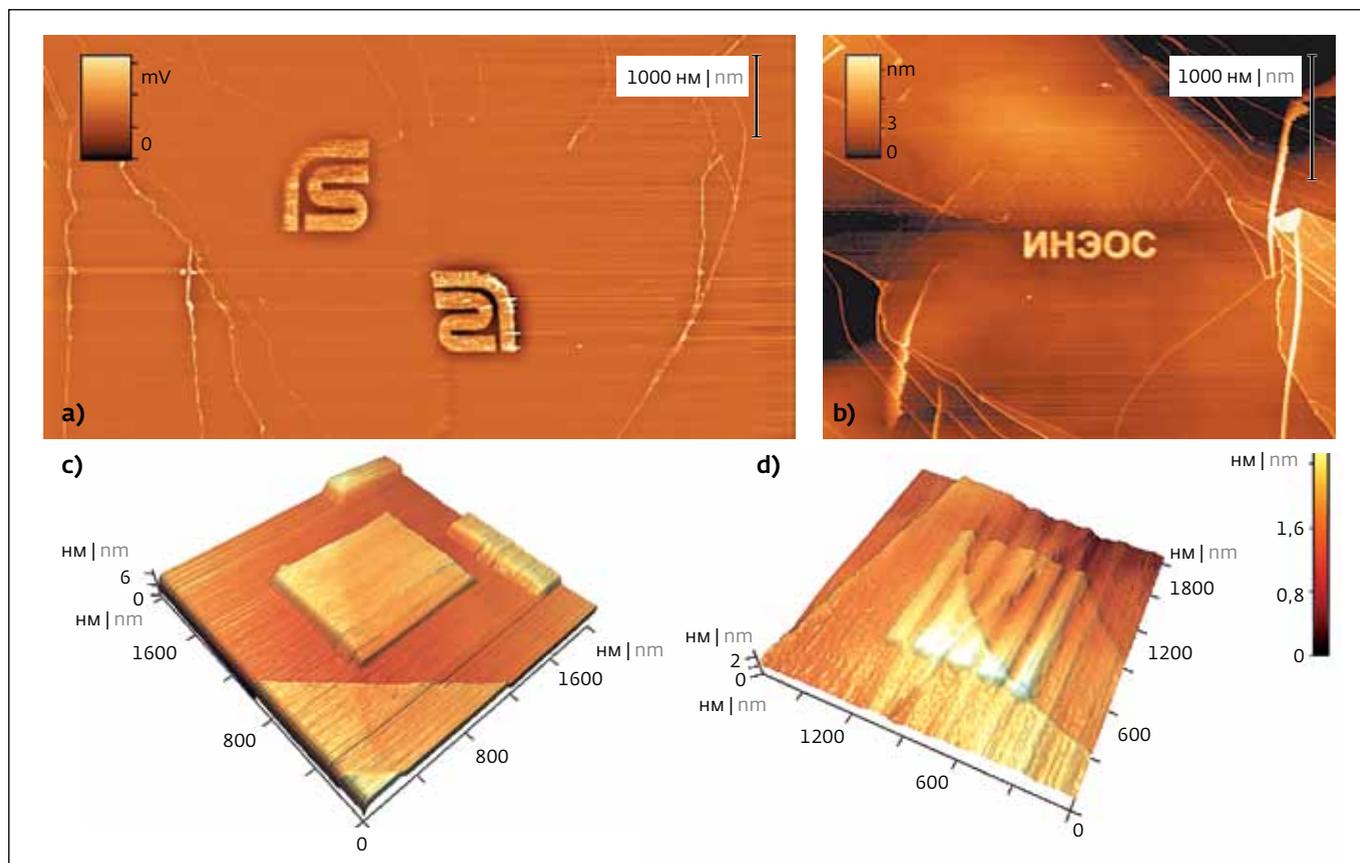


Рис.1. Примеры литографических рисунков на поверхности графита: а – окисленные участки в виде прямой и перевернутой стилизованной эмблемы FS; б – аббревиатура ИНЭОС, сформированная локальным анодным окислением; в – трехмерное изображение атомной террасы; г – трехмерное изображение прямоугольных полосок

Fig.1. Examples of lithographic patterns on surface of graphite: а – oxidized areas in form of straight and inverted stylized emblem; б – abbreviation, formed by local anodic oxidation; в – 3D image of the atomic terrace; г – 3D image of rectangular strips

локального анодного окисления в системе с контролируемыми внешними параметрами (температура, влажность, состав воздушной атмосферы) с помощью атомно-силового микроскопа "ФемтоСкан" [3].

Примеры литографических рисунков приведены на рис.1.

Новым направлением химической модификации углеродных материалов (графита, графена)

Scanning probe microscopy involves a large number of methods both in the study of nanostructures and in the directional modification of their physical-chemical and electrophysical properties. Nanoscale 2D structures are a promising basis for the creation of high-performance energy storage and catalysts using carbon materials and biopolymers.

For directional modification of the carbon surface, the authors

used atomic force microscopy in a moist medium and scanning ion conductance microscopy in an electrolyte. Modification of the carbon surface under the influence of a negative electrical voltage applied to the probe of an atomic force microscope occurs due to local anodic oxidation [1]. The effectiveness of this process depends largely on the environmental conditions, mainly on the humidity of the air. In drier air, to initiate local anodic oxidation, it

is necessary to increase the potential difference between the probe and the surface of the carbon material. A typical value of the operating voltages for typical laboratory conditions is in the range from 2 to 8 V.

An important interest for the problems of energy-efficient technologies is the creation by lithography method of a large-scale nanostructured surface consisting of graphite and graphite oxide [2]. For this purpose, we have created

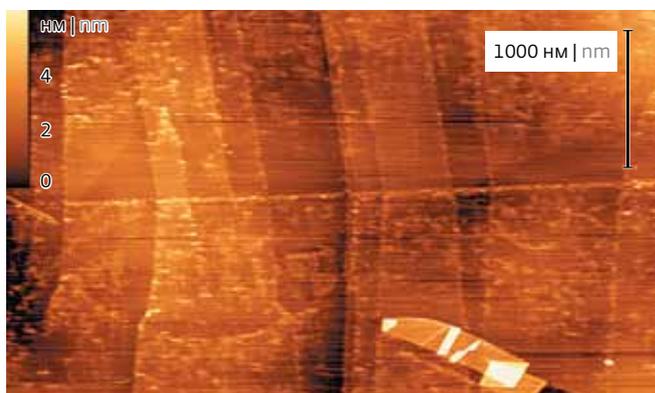


Рис.2. Поверхность графита после электрохимического воздействия при использовании в качестве катода в 10-мМ растворе нитрата лития. Модификация осуществляется преимущественно по дефектам поверхности

Fig.2. Graphite surface after electrochemical exposure when used as cathode in 10 mM lithium nitrate solution. Modification is carried out mainly on surface defects

является сканирующая капиллярная микроскопия. В этом случае адресная доставка реагентов может проводиться с помощью многоканального нанокapилляра [4].

Изучение кинетики интеркаляции и деинтеркаляции ионов лития из материала катода аккумулятора было проведено с помощью сканирующего капиллярного микроскопа, в котором ионы лития подавались через нанокapилляр.

Ранее, в работе [5], был использован метод атомно-силовой микроскопии для наблюдения

интеркаляции серной кислоты с образованием блистеров на поверхности высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) и высокосовершенного пиролитического графита (ВСПГ). Различие ВОПГ и ВСПГ состоит в технологии получения материала. В результате, ВСПГ имеет более совершенную структуру с меньшим содержанием дефектов на поверхности, в том числе ступеней скола. После химического окисления по методу Хаммерса на поверхности ВСПГ, в отличие от ВОПГ, формируются блистеры.

Существенное преимущество сканирующей капиллярной микроскопии состоит в том, что процесс химического окисления можно проводить локальным образом с помощью дополнительного канала нанокapилляра. При этом основной канал нанокapилляра служит в качестве измерительного зонда для записи топографического рельефа окисленной области.

Ранее нами были получены результаты по регистрации локального распределения потенциала поверхности высокоориентированного пиролитического графита методом сканирующей резистивной микроскопии [6]. Данные сканирующей кельвиновской микроскопии подтверждают этот результат.

Установление взаимосвязи между топографией поверхности и ее электрофизическими свойствами с пространственным разрешением на уровне единиц нанометров возможно при использовании совмещенных режимов сканирующей зондовой микроскопии: одновременном

an experimental unit for chemical modification of the surface of carbon materials by the method of local anodic oxidation in a system with controlled external parameters (temperature, humidity, air atmosphere composition) using the FemtoScan atomic force microscope [3].

Examples of lithographic patterns are shown in Fig.1.

A new area of chemical modification of carbon materials (graphite, graphene) is scanning capillary microscopy. In this case, targeted delivery of reagents can be carried out using a multichannel nanocapillary [4].

A study of the kinetics of intercalation and deintercalation of lithium ions from a battery cathode material was carried out using a scanning capillary microscope in which lithium ions were fed through a nanocapillary.

Earlier, an atomic force microscopy method was used in [5] to observe the intercalation of sulfuric acid with the formation of blisters on the surface of highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) and highly annealed pyrolytic graphite (HAPG). The difference between HOPG and HAPG is the technology of obtaining the material. As a result, HAPG has a more perfect structure

with a smaller content of defects on the surface, including the steps of cleavage. After chemical oxidation according to the Hammers method, blisters are formed on the surface of the HAPG, unlike HOPG.

A significant advantage of scanning capillary microscopy is that the chemical oxidation process can be carried out locally using an additional channel of the nanocapillary. In this case, the main channel of the nanocapillary serves as a measuring probe for recording the topographic relief of the oxidized region.

Earlier, we obtained results on recording the local distribution of the surface potential of highly oriented

измерении топографии образца и распределения нескольких локальных параметров его поверхности (сопротивления растекания, поверхностного заряда, электрического тока и пр.).

Определение локального тока заряда/разряда проведено с помощью сканирующей капиллярной (ион-проводящей) микроскопии. Оценка общего числа циклов заряда/разряда для локальных областей катода с помощью сканирующей зондовой микроскопии показывает, что эта величина составляет 100 и более раз для случая, когда уменьшение тока не превышает 60%.

С помощью разновидностей сканирующей зондовой микроскопии – атомно-силовой микроскопии, сканирующей резистивной микроскопии, кельвиновской микроскопии, сканирующей капиллярной микроскопии – можно получать следующую информацию: топографический рельеф, карту распределения локальной электрической проводимости образца, распределение поверхностного заряда, наличие диэлектрических включений. При этом достигаемое пространственное разрешение составляет единицы и доли нанометра. Модификация углеродной поверхности проводится локальным образом во влажной воздушной среде с помощью зонда атомно-силового микроскопа при приложении к нему отрицательного потенциала. Локальная модификация поверхности углеродных материалов в растворах электролитов проводится с помощью сканирующего капиллярного микроскопа.

pyrolytic graphite by the method of scanning resistance microscopy [6]. The data of scanning Kelvin microscopy confirm this result.

Determination of the relationship between surface topography and its electrophysical properties with spatial resolution at the level of nanometer units is possible when using combined modes of scanning probe microscopy: simultaneous measurement of the sample topography and distribution of several local parameters of its surface (spreading resistance, surface charge, electric current, etc.).

Determination of the local charge/discharge current is carried

out with the help of scanning capillary (ion conductance) microscopy. An estimate of the total number of charge/discharge cycles for local cathode regions by means of scanning probe microscopy shows that this value is 100 or more times for the case when the current decrease does not exceed 60%.

With the help of the different types of scanning probe microscopy – atomic force microscopy, scanning resistive microscopy, Kelvin microscopy, scanning capillary microscopy – the following information can be obtained: topographic relief, local electrical conductivity distribution map,

surface charge distribution, dielectric inclusions. At the same time, the spatial resolution is achieved at the level of units and fractions of a nanometer. Modification of the carbon surface is carried out locally in a moist air medium with the help of an atomic force microscope probe when a negative potential is applied to it. Local modification of the surface of carbon materials in solutions of electrolytes is carried out with the help of a scanning capillary microscope. ■

*The study was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research (project No. 16-29-06290).*

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-29-06290).*

#### ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Yaminsky I., Meshkov G., Akhmetova A. Methods of nanoscopy in the study of carbon materials and biopolymers // NANOINDUSTRY. 2017. No. 4 (75). P. 46–51.
2. Sinitsyna O.V., Akhmetova A.I., Meshkov G.B., Goncharova T.S., Pylev I.S., Smirnova M.E., Belov Yu.K., Yaminsky I.V. Influence of microstructure of graphite precursor on formation of graphite oxide // NANOINDUSTRY. 2018. No. 2 (81). P. 170–172.
3. Sinitsyna O.V., Yaminsky I.V. Etching of graphite with a STM needle // NANOINDUSTRY. 2017. No. 8 (79). P. 38–43.
4. Yaminsky I., Akhmetova A., Meshkov G., Salehi F. Combined capillary and probe microscopy // NANOINDUSTRY. 2018. No. 1 (80). P. 44–48.
5. Sinitsyna O.V., Meshkov G.B., Grigorieva A.V., Antonov A.A., Grigorieva I.G., and Yaminsky I.V. Blister formation during graphite surface oxidation by hummers' method // Beilstein journal of nanotechnology. 2018. No. 9. P. 407–414.
6. Meshkov G.B., Sinitsyna O.V., Rajabzoda Sh.S., Yaminsky I.V. et al. Scanning resistive microscopy of graphene oxides // NANOINDUSTRY. 2017. No. 7 (78). P. 48–53.