ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ТЕРМОВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА

Неустроев Е.П., Ноговицына М.В., Соловьева Ю.С., Александров Г.Н., Бурцева Е.К.

Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, http://www.s-vfu.ru

677000 г. Якутск, Российская Федерация

Поступила в редакцию 7.09.2015

Исследуемый оксид графена был получен модифицированным методом Хаммерса. Образцы были подвергнуты термическому восстановлению в диапазоне температур от 200 до 300°C в атмосфере аргона и вакууме. Результаты измерений вольт-амперных характеристик образцов в интервале температур от 80 до 300К показали наличие линейной зависимости логарифма тока от обратной температуры выше 160-180К. При температурах ниже этих значений наблюдается степенная зависимость тока от температуры. В работе сделано предположение, что на электропроводность оксида графена в диапазоне от 10 до 180К оказывают влияние как прыжковый механизмы проводимости Мотта, так и механизм Эфроса-Шкловского. Вклад каждого механизма зависит от условий проведения термического восстановления.

Ключевые слова: **материалы для наноэлектроники, оксид графена, термовосстановление, вольт-амперные характеристики, температурная зависимость сопротивления, механизм электропроводности, термоактивационный механизм, прыжковый механизм с переменной длиной прыжка.**

УДК 53.039

Содержание

1. **Введение (162)**
2. **Материалы и методы (163)**
3. **Результаты (163)**
4. **Обсуждение (164)**
5. **Заключение (165)**

Литература (166)

1. ВВЕДЕНИЕ

Структура оксида графена (ОГ) представляет собой случайным образом распределенные по поверхности подложки небольшие островки графена с sp^2-гибридизированными связями, окруженные обширными областями с sp^3-связями, функционализированные кислородными группами [1]. В процессе восстановления удаляются функциональные кислородные группы (эпоксидные, гидроксильные, карбонильные и карбоксильные) и увеличивается доля кристаллической структуры графена [1]. Одним из простых и эффективных способов восстановления ОГ является термообработка, в результате которой удается снизить электрическое сопротивление ОГ на несколько порядков [1]. Восстановленный оксид графена (ВОГ) уступает по своим электро- и теплопроводящим свойствам графену, но несмотря на это привлекает к себе интерес со стороны многих исследователей. Этот интерес обусловлен возможностями использования ВОГ в качестве прозрачных электродов, фотодетекторов, элементов источников питания и др. [2-6].

Как показано в работах [7-11], в области температур ниже 200К зависимость электропроводности от температуры в ВОГ хорошо согласуется с прыжковым механизмом проводимости с переменной длиной прыжка (VRH). Данный вид транспорта заряда описывается уравнением [12, 13]

$$R = R_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^m, \quad (1)$$

где T – температура, T_0 – характеристическая температура, m зависит от размерности системы и принимает значения 1/3 или 1/4 – двумерных [9, 10] и трехмерных [11] структур, соответственно. Аналогичная зависимость со степенью m = 1/2 наблюдается для механизма Эфроса-Шкловского [8, 11]. При более высоких температурах зависимость сопротивления имеет активационный характер и описывается экспоненциальной зависимостью [7]

$$R = R_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (2)$$

где E_a – энергия активации и k_B - постоянная Больцмана.

При создании электронных приборов на основе ВОГ необходимо знать воздействие внешних факторов на свойства материала. Одним из основных параметров многих приборов является электропроводность. Целью данной работы было исследование воздействия температуры на электропроводность термовосстановленного ОГ, полученного модифицированным методом Хаммерса.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследованный оксид графена был получен модифицированным методом Хаммерса [14]. В качестве исходного сырья для получения суспензии оксида графена был использован графит фирмы *Sigma Aldrich*. Суспензии ОГ были подвергнуты ультразвуковой обработке и центрифугированию. В результате получен однородный раствор со средними латеральными размерами чешуек ОГ в диапазоне 0.4-0.8 мкм. Водный раствор ОГ был нанесен на поверхность SiO_2 толщиной 300 нм и прокатан металлическим стержнем для придания однородности по толщине. Нанесенная таким образом суспензия ОГ выпарена при комнатной температуре в течение суток. Подложкой для SiO_2 являлся кремний *p*-типа проводимости. Термообработки для восстановления были выполнены в диапазоне температур от 200° до 350°*C* длительностью до нескольких часов в атмосфере аргона (**Табл. 1**). Измерения методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КРС) были выполнены с помощью измерительного комплекса "*Интегра Спектра*" компании "*NT MDT*".

Спектры комбинационного рассеяния (КРС) были измерены при длине волны возбуждения 514 нм. Мощность излучения в пучке не превышала 2-3 мВт для предотвращения перегрева образца. Также поверхности образцов были изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения *Jeol JSM 7800F*. Измерения электрических параметров были выполнены на установке *ASEC-03* двухзондовым методом в интервале температур от 80 до 300К. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) ОГ были измерены в диапазоне напряжений от -10 до +10 В после восстановления в интервале температур от 80 до 300К. До восстановления образцы проявляли диэлектрические свойства с сопротивлениями больше 10 ГОм. В качестве контактов использована серебряная паста.

Таблица 1

Условия обработки образцов

№ образца	температура обработки, °C
OG-6	200
OG-1, OG-2, OG-3, OG-7	250
OG-4, OG-5	350

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

На **рис. 1***a* показана граница раздела ОГ/SiO_2, полученная с помощью электронного микроскопа, для образца OG-7. Из результатов

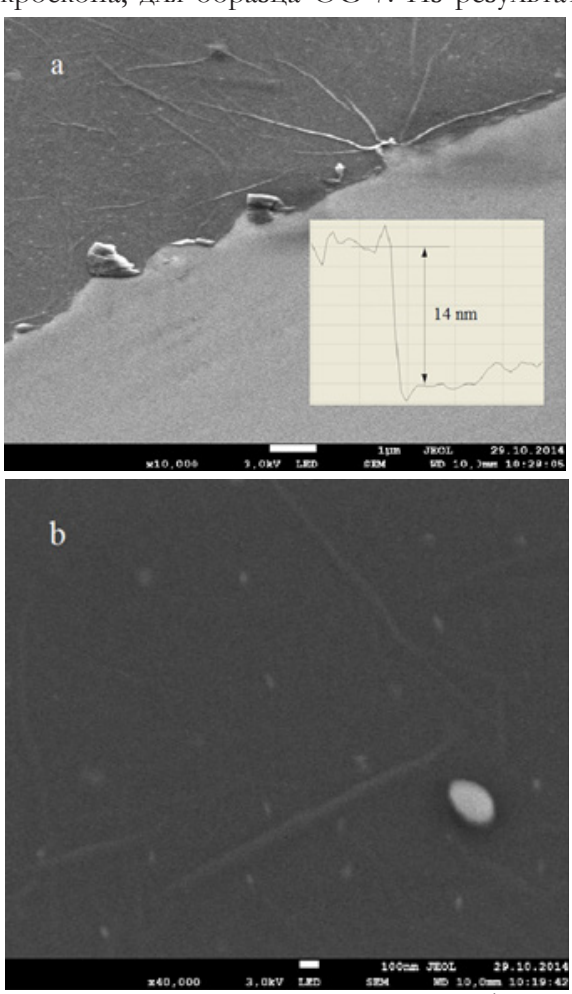

Рис. 1. *Изображение границы раздела ОГ/SiO_2(a) и увеличенное изображение поверхности (b) образца OG-7 после восстановления, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа. На вставке рисунка показано усредненное значение высоты ступеньки на границе ОГ/SiO_2, измеренное с помощью АСМ.*

измерений следует, что ОГ представляет собой пленку относительно равномерной толщины. Измерения толщины образцов с помощью атомно-силовой микроскопии показали, что толщина пленок ОГ после восстановления уменьшается от 10-20 нм до 5-6 нм. Как видно из рис. 1*b* доменная структура на поверхности ОГ не проявляется. Это означает, что размеры чешуек графена не превышают 10 нм.

В спектрах комбинационного рассеяния для всех исследованных образцов проявляются типичные для ВОГ пики *D* и *G* с максимумами в окрестности 1350 и 1600 см$^{-1}$, соответственно. Спектры КРС для образца OG-1 до и после восстановления показаны на **рис. 2**. Пик *D* обусловлен разупорядочением кристаллической решетки и образованием sp^3-связей, пик *G* - наличием sp^2-связей углерода в решетке графена [15, 16]. Отношения интенсивностей пиков I_D/I_G, измеренное в разных точках образца до и после восстановления (при температуре 250°C), приводит к незначительному уменьшению среднего значения отношения от 0.95 до 0.90. В то же время ширина на полувысоте пика увеличивается примерно в 1.2 раза.

ВАХ образца OG-1 после восстановления длительностью 1 ч представлены на рисунке **рис. 3**. Вольт-амперные характеристики для всех исследованных образцов имели линейный вид, что говорит об омическом характере контактов. Разница в значения величины тока при температурах 80 и 300К зависит от степени

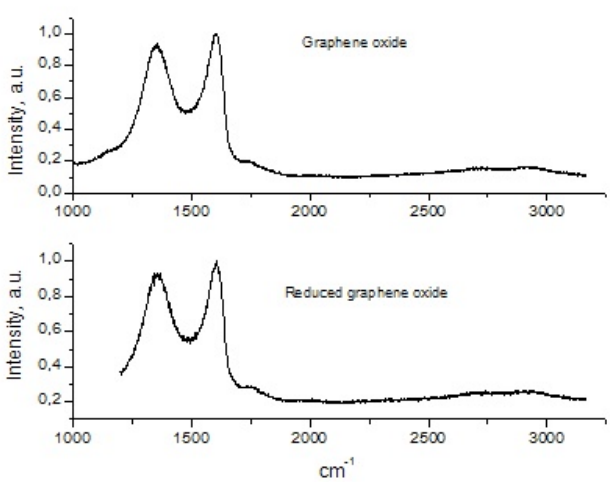

Рис. 2. *Спектры комбинационного рассеяния ОГ для образца OG-1 до и после восстановления в атмосфере аргона при температуре 250°C длительностью 30 минут.*

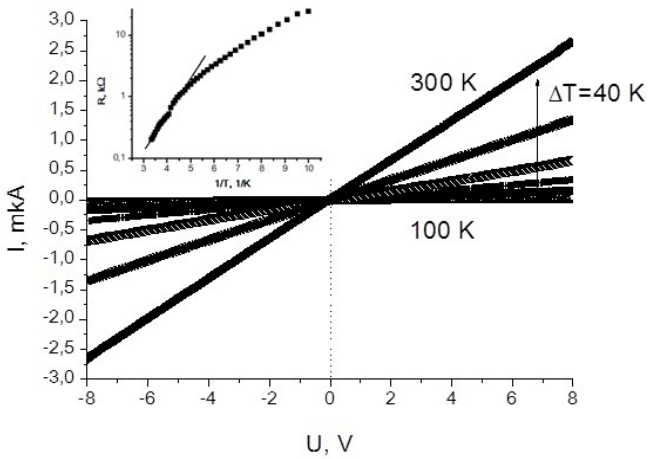

Рис. 3. *Вольт-амперные характеристики образца OG-1 после восстановления длительностью 90 минут. На вставке рисунка – зависимость логарифма сопротивления от обратной температуры. Линия соответствует активационному механизму электропроводности при температурах выше 200°C.*

восстановления и составляет примерно два порядка. Слоевое сопротивление образцов составляло от нескольких единиц до нескольких десятков кОм на квадрат в зависимости от условий восстановления. На вставке рисунка показана зависимость логарифма сопротивления от обратной температуры для образца OG-1. На рисунке можно выделить два участка. В высокотемпературной части характеристики от комнатной до 180-220К наблюдается линейная зависимость. При более низких температурах зависимость отличается от линейной.

4. ОБСУЖДЕНИЕ

С помощью формулы (2) рассчитаны энергии активации E_a в высокотемпературной части зависимости сопротивления от температуры. Найденные значения энергии активации находятся в диапазоне от 0.032 до 0.12 эВ (**табл. 2**). Как следует из данных таблицы 2, величина энергии E_a монотонно убывает с увеличением времени восстановления ОГ (образцы OG-2 и OG-4). Также установлено, что повышение температуры восстановления до 350°C приводит к более быстрому уменьшению энергии активации до значений 0.03-0.04 эВ (образцы OG-4, OG-5). Наблюдаемые эффекты можно объяснить переходами между состояниями, находящимися вдали от уровня Ферми, возможно межзонными переходами, или состояниями, образованными

Таблица 2

Изменение энергии активации при температурах выше180К, изменение коэффициента линейности *b* при различных степенях *m* в диапазоне температур Δ*T*, характеристическая температура Эфроса-Шкловского T_0 и длина локализации зарядовых состояний ξ.

Sample	Activation energy E_a, eV	Time of reduction, h	linearity coefficient, b			ΔT, K	T_0, K	ξ, nm
			m = 1/4	m = 1/3	m = 1/2			
OG-1	0.12	1.5	0,99877	0,99893	0,99901	80-180	8913	1.5
OG-2	0.07	0.5	0,99893	0,99875	0,99824	80-150		
OG-2	0.06	1	0,99960	0,99960	0,99938	80-180		
OG-2	0.046	1.5	0,99902	0,99933	0,99975	90-180	5200	2.5
OG-3		0.5	0,99883	0,99875	0,99824	80-150		
OG-3		1.5	0,9996	0,9996	0,99836	80-180		
OG-4	0.04	0.5	0,99872	0,99899	0,99937	90-175	3100	4.3
OG-4	0.032	1	0,99894	0,99918	0,99952	100-175	2304	5.8
OG-5	0.045	0.5	0,99862	0,99898	0,99948	85-180	2206	6.1
OG-6	0.044	1	0,99879	0,99890	0,99877	80-200		

функциональными группами кислорода. Как известно, восстановление ОГ сопровождается уходом различных функциональных групп кислорода, которые могут приводить как к уменьшению ширины запрещенной зоны [17], так и к трансформации дефектно-примесной структуры [1].

Низкотемпературные зависимости сопротивления от температуры отличаются от линейной (вставка рис. 3). Для анализа механизма проводимости в этом диапазоне температур (Δ*T*) построены зависимости логарифма сопротивления от T^{-m}, где m = 1/4, 1/3 и 1/2, в соответствие с формулой (1), и определены коэффициенты линейности (*b*) этих зависимостей. Полученные результаты приведены в **Таблице 2**. Из анализа этих данных следует, что при температурах обработки 200 и 250°*C* с увеличением времени восстановления происходит переход от зависимости *R*(*T*) со степенью 1/3 к зависимости 1/2. Такой переход соответствует изменению прыжкового механизма транспорта заряда с переменной длиной прыжка в двумерных структурах к механизму Эфроса-Шкловского [12, 13]. При температуре восстановления 350°*C* уже получасовая термообработка приводит к зависимости со степенью 1/2. Оценка характеристической температуры T_0 из формулы (1) дает величину 2300К. T_0 связан с длиной локализации зарядовых состояний ξ с помощью выражения [12]:

$$T_0 = \frac{2,8e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 k_B \xi}, \qquad (3)$$

где ε_0 – электрическая постоянная и ε – диэлектрическая проницаемость материала. Для оксида графена ε равняется 3.5 [8]. Расчет длины локализации ξ по формуле (3) дает величину от 4.3 до 6.1 нм для образцов, восстановленных при температуре 350°*C* и менее 2.5 нм при *T* = 250°*C*. Эти данные согласуются с данными КРС, в которых наблюдается уменьшение отношения интенсивностей, что свидетельствует об уменьшении количества краевых дефектов, обусловленных увеличением размеров доменов графена [16]. В то же время увеличивается ширина *D* линии, связанная с ростом разупорядочения решетки при термической обработке [16].

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, из полученных результатов следует, что механизм проводимости в оксиде графена, полученном химическим методом и термовосстановленном в диапазоне температур 200-350°С в области температур выше 180К, определяется активационный механизмом. Причем энергия активации зависит от степени восстановления, что возможно связано с уменьшением ширины запрещенной зоны. В диапазоне температур 100-180К проявляются прыжковый механизм проводимости с переменной длиной прыжка в двухмерных структурах и, в образцах с более высокой степенью восстановления (более длительные обработки и более высокая температура восстановления), - механизм Эфроса-Шкловского. Для данного случая проведена оценка размеров доменов

графена, которые достигают 6.1 нм при восстановлении при T = 350°*C* и 2.5 нм при T = 250°*C*. Полученные результаты могут быть использованы при создании прозрачных электродов, фотодетекторов на основе ВОГ, источников питания, работающих в условиях низких температур.

Работа выполнена по программе государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации высшим учебным заведениям и научным организациям в сфере научной деятельности на 2014 г.(ГЗ МОН РФ).

ЛИТЕРАТУРА

1. Pei S, Cheng Hu-M. The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 2012, 50(9):3210-3228.
2. Park W, Hu J, Jauregui LA, Ruan X, Chen YP. Electrical and thermal conductivities of reduced graphene oxide/polystyrene composites. *Applied Physics Letters*, 2014, 104:113101(1-4).
3. Zhu M, Li X, Guo Y, Li X, Sun P, Zang X, Wang K, Zhong M, Wud D, Zhu H. Vertical junction photodetectors based on reduced graphene oxide/silicon Schottky diodes. *Nanoscale*, 2014, 6:4909-4914.
4. Lee Yu-Ying, Tu Kun-Hua, Yu Chen-Chieh, Li Shao-Sian, Hwang Jeong-Yuan, Lin Chih-Cheng, Chen Kuei-Hsien, Chen Li-Chyong, Chen Hsuen-Li, and Chen Chun-Wei. Top Laminated Graphene Electrode in a Semitransparent Polymer Solar Cell by Simultaneous Thermal Annealing/Releasing Method. *AcsNano*, 2011, 5(8):6564-6570.
5. El-Kadya MF, Ihns M, Li M, Hwanga JY, Mousavi MF, Chaneya L, Lecha AT, and Kaner RB. Engineering three-dimensional hybrid supercapacitors and micro supercapacitors for high-performance integrated energy storage. *PNAS*, 2015, 112(14):4233-4238.
6. Obreja VVN. Supercapacitors specialities - Materials review. Review on Electrochemical Storage Materials and Technology. *AIP Conf. Proc.*, 2014, 1597:98-120.
7. Muchharla B, Narayanan TN., Balakrishnan K, Ajayan PM, Talapatra S. Temperature dependent electrical transport of disordered reduced graphene oxide. *2D Materials*, 2014, 1:011008(1-5).
8. Joung D, Khondaker SI. Efros-Shklovskii variable-range hopping in reduced graphene oxide sheets of varying carbon sp^2 fraction. *Physical Review D*, 2012, 86:235423 (1-8).
9. Eda G, Mattevi C, Yamaguchi H, Kim HK, Chhowalla M. Insulator to Semimetal Transition in Graphene Oxide. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113:15768-15771.
10. Kaiser AB, Gómez-Navarro C, Sundaram RS, Burghard M, Kern K. Electrical Conduction Mechanism in Chemically Derived Graphene Monolayers. *Nano Letters*, 2009, 9(5):1787-1792.
11. Venugopal G, Krishnamoorthya K, Mohanc R, Kim SJ. An investigation of the electrical transport properties of graphene-oxide thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 132:29-33.
12. Шкловский БИ, Эфрос АЛ. *Электронные свойства легированных полупроводников*. М., Наука, 1979, 416 с.
13. Мотт Н, Девис Э. *Электронные процессы в некристаллических веществах. Т.1.* М., Мир, 1982, 368 с.
14. Alexandrov GN, Smagulova SA, Kapitonov AN, Vasil'eva FD, Kurkina II, Vinokurov PV, Timofeev VB, Antonova IV. Thin Partially Reduced Oxide–Graphene Films: Structural, Optical, and Electrical Properties. *Nanotechnologies in Russia*, 2014, 9(7-8):363-368.
15. Dıez-Betriu X, Alvarez-Garcıa S, Botas C, Alvarez P, Sanchez-Marcos J, Prieto C, Menendezb R, de Andres A. Raman spectroscopy for the study of reduction mechanisms and optimization of conductivity in graphene oxide thin films. *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1:6905-6912.
16. Kudin KN, Ozbas B, Schniepp HC, Prud'homme RK, Aksay IA, Car R. Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets. *Nano Letters*, 2008, 8(1):36-41.
17. Huang H, Li Z, She J, Wang W. Oxygen density dependent band gap of reduced graphene oxide. *J. Appl. Phys.,* 2012, 111:054317(1-4).

Неустроев Ефим Петрович

к.ф.-м.н., доцент

Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Физико-технический институт, кафедра радиофизики и электроники, зав.каф., внс

48, ул. Кулаковского, 677000 Якутск, Россия

+7 914 263 5845, ep.neustroev@s-vfu.ru

Ноговицына Мария Владимировна
зав. лабораторией
Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова
48, ул. Кулаковского, 677000 Якутск, Россия
+7 914 281 3890, marianogavi88@gmail.com

Соловьева Юлия Симоновна
зав. лабораторией
Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова
48, ул. Кулаковского, 677000 Якутск, Россия
+7 914 231 6613

Александров Григорий Николаевич
научный сотрудник
Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова
48, ул. Кулаковского, 677000 Якутск, Россия
+7 964 429 1055

Бурцева Евдокия Константиновна
студент
Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова
48, ул. Кулаковского, 677000 Якутск, Россия
+7 924 868 0254

INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF THE THERMAL REDUCTION GRAPHENE OXIDE FILMS

Efim P. Neustroev, Maria V. Nogovitsyna, Yulia S. Solovyova, Grigory N. Alexandrov, Evdokiya K. Burtseva

North-Eastern Federal University, http://www.s-vfu.ru

677000 Yakutsk, Russian Federation

ep.neustroev@s-vfu.ru, marianogavi88@gmail.com

Abstract. **Graphene oxide under study was obtained by a modified Hummers method. Samples were subjected to thermal reduction in a temperature range from 200 to 300°C in an atmosphere of argon and in vacuum. Results of measurements of volt-ampere characteristics of the samples in a temperature range from 80 to 300K showed the presence of linear dependence of logarithm of current on a reciprocal temperature above 160-180K. At temperatures below these values a power dependence of current on the temperature is observed. In this paper an assumption is made that both a Mott variable-range hopping (VRH) and the Efros-Shklovskii (ES-) VRH mechanism affect the electrical conductivity of graphene oxide in the range from 100 to 180K. A contribution of each mechanism depends on conditions of carrying out the thermal reduction.**

Keywords: **materials for nanoelectronics, graphene oxide, thermal reduction, current-voltage curves, temperature dependence of resistance, mechanism of electrical conductivity, thermal activation mechanism, mechanism of the variable-range hopping**

PACS: 81.05.ue

Bibliography - 17 references *Received 7.09.2015*

RENSIT, 2015, 7(2):162-167 **DOI: 10.17725/rensit.2015.07.162**