

УДК 539.213.2

А. В. Кухто¹, А. В. Мисевич², А. Е. Почтенный²¹Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета²Белорусский государственный технологический университет**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР
НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА**

В статье изучалась проводимость на постоянном токе пленок, приготовленных из графеновых нанопластинок, а также графеновых нанопластинок, покрытых наночастицами меди, кобальта, оксида железа (Fe_3O_4 , магнетит), и графеновых нанопластинок, добавленных в полимер полиэтилендиокситиофен:полистиролсульфонат (PEDOT:PSS). Показано, что пленочные структуры на основе нанопластинок графена, в том числе содержащие наночастицы меди и кобальта, обладают металлическим характером проводимости, а пленочные структуры на основе графена, содержащие наночастицы магнетита, имеют полупроводниковый характер проводимости. Установлено, что формирование пленок на основе графена с наночастицами магнетита в магнитном поле приводит к переходу диэлектрик – металл, что может быть обусловлено спиновыми эффектами в графене. Показано, что адсорбированный кислород в пленочных структурах на основе графена играет роль центров рассеяния, уменьшающих подвижность носителей и, как следствие, проводимость.

Ключевые слова: графен, наночастицы, магнетит, проводимость на постоянном токе.

A. V. Kukhto¹, A. V. Misevich², A. E. Pochtenny²¹Research Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University²Belarusian State Technological University**ELECTRICAL PROPERTIES OF FILM STRUCTURES
BASED ON GRAPHENE**

The paper studied the dc conductivity of films made from graphene nanoplates and graphene nanoplates coated nanoparticles of copper, cobalt, iron oxide (Fe_3O_4 , magnetite) and graphene nanoplates added to poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate polymer (PEDOT:PSS). It is shown that the film structures based nanoplates graphene, including those containing cobalt and copper nanoparticles exhibit metallic character of conductivity and film structures based on graphene containing magnetite nanoparticles possess semiconductor character of conductivity. It was found that the formation of graphene-based films with nanoparticles of magnetite in the magnetic field leads to the insulator-metal transition that may be due to spin effects in graphene. It is shown that oxygen adsorbed in graphene based structures acts as scattering centers and reduce the mobility of carriers and the conductivity.

Key words: graphene, nanoparticles, magnetite, dc conductivity.

Введение. Чистый графен обладает уникальными электрическими, механическими и термическими свойствами, однако получение и использование такого графена трудоемко и дорого [1]. Нанопластинки графена получают намного проще и дешевле с помощью многочисленных химических и физических методов, хотя их свойства значительно уступают свойствам чистого графена. Для улучшения характеристик и получения более разнообразных свойств представляет интерес создание нанопластинок графена, покрытых металлическими либо полупроводниковыми наночастицами [2, 3].

В данной статье представлены результаты электрофизических исследований пленок, приготовленных из графеновых нанопластинок, а также графеновых нанопластинок, покрытых наночастицами меди, кобальта, оксида железа

(Fe_3O_4 , магнетит), и графеновых нанопластинок, добавленных в полимер полиэтилендиокситиофен:полистиролсульфонат (PEDOT:PSS). Цель исследования – изучить особенности проводимости на постоянном токе указанных пленочных структур и определить, какое влияние на их проводимость оказывают состав, условия получения и адсорбированный из окружающей среды кислород.

Основная часть. Нанопластинки графена получены физическим способом и не содержат примесей и химических дефектов. Наночастицы осаждались на поверхность графена в процессе соответствующих реакций в Институте физико-химических проблем БГУ. Наночастицы меди и оксида железа сферические, диаметром 13,5 и 20 нм соответственно. Наночастицы кобальта – двух типов: сферические с диаметром

5 нм и продолговатые длиной до 50–100 нм. Пленки на основе графена толщиной 100–500 нм получены путем осаждения эмульсии в смеси воды и изопропанола на керамические подложки со встречно-штыревой системой никелевых электродов и последующей сушкой в вакуумном шкафу при температуре 100°C. Пленки графена с наночастицами оксида железа формировались как в магнитном поле 0,15 Тл (перпендикулярно поверхности пленки), так и без него. Размер частиц и состав дисперсной фазы исследовался с использованием электронного микроскопа (ТЕМ) LEO-906 с разрешением 0,1 нм при 100 кВ и LEO-1455VP.

Для измерения проводимости пленок на постоянном токе был использован электрометр В7-57/1 (Белвар, Минск). Температурные зависимости проводимости исследовались методом циклической термодесорбции [4] в вакууме (10^{-2} Па). Этот метод заключается в следующем. Сначала образец нагревается в вакууме до определенной температуры, что уменьшает концентрацию адсорбированного пленкой кислорода до некоторого фиксированного уровня. Далее образец охлаждается в вакууме, концентрация кислорода в пленке при снижении температуры остается неизменной. В процессе охлаждения измерялась температурная зависимость проводимости. Потом образец нагревался до более высокой температуры, и измерение повторялось, но уже при меньшей концентрации адсорбированного кислорода в пленке. В результате был получен набор температурных зависимостей проводимости, причем концентрация кислорода в пленке в каждом последующем цикле нагревание-охлаждение становилась меньше, чем в предыдущем.

Микрофотограмма нанопластинок графена представлена на рис. 1. Нанопластины имеют типичную ширину 10–20 мкм и толщину до 3 нм.

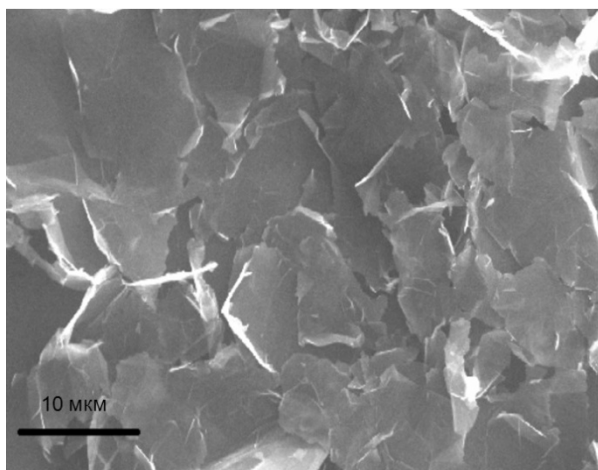


Рис. 1. Микрофотограмма нанопластинок графена

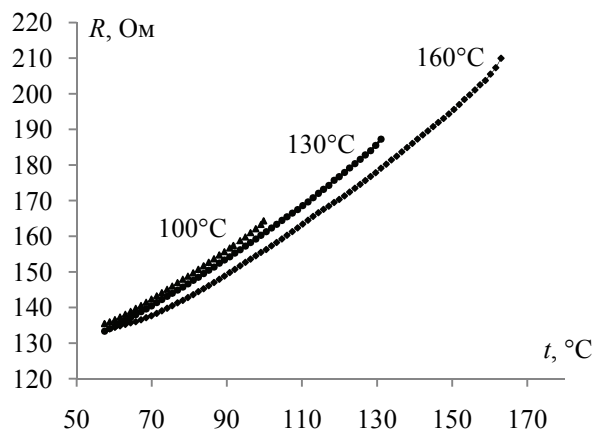
Тестирование пленок методом электронной микроскопии показало, что соответствующие наночастицы физически адсорбируются на поверхности нанопластинок графена хаотически и достаточно равномерно.

Изучить электрические свойства пленочных структур на основе графеновых нанопластинок, добавленных в полимер полиэтилендиоксифен:полистиролсульфонат (PEDOT:PSS), не удалось, так как их проводимость оказалась очень мала.

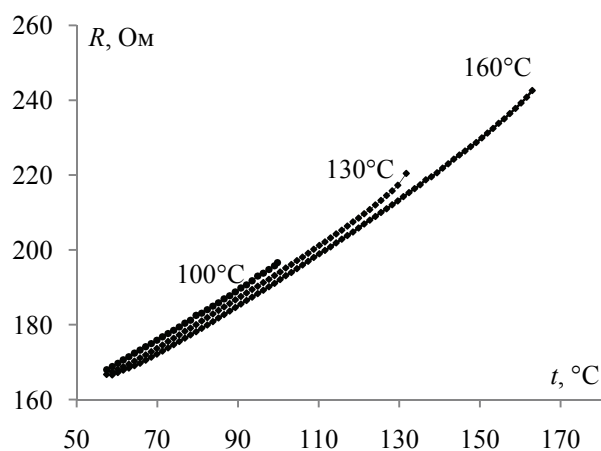
На рис. 2 показаны температурные зависимости сопротивления для пленок на основе графена, графена с наночастицами меди и графена с наночастицами кобальта. Сопротивление пленок графена растет с повышением температуры, причем температурная зависимость сопротивления обладает небольшой суперлинейностью. Такой вид температурной зависимости сопротивления характерен для полуметаллов, содержащих примеси, которые играют роль центров рассеяния носителей заряда. По мере десорбции кислорода сопротивление пленки графена снижается, что может быть обусловлено уменьшением концентрации центров рассеяния и увеличением подвижности носителей заряда.

Зависимости, полученные для пленок на основе графена, графена с наночастицами меди и кобальта, являются линейными в координатах проводимость – температура (рис. 3). Наличие в составе пленок графена наночастиц меди и кобальта существенно не влияет на характер получаемых температурных зависимостей сопротивления и проводимости, а лишь приводит к более слабой температурной зависимости электрофизических свойств, что может быть связано с инъекцией носителей заряда (электронов) из указанных наночастиц, уменьшающей температурный коэффициент сопротивления.

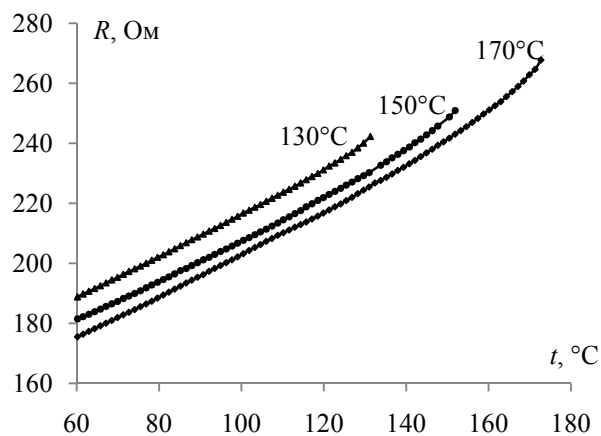
На рис. 4 представлены температурные зависимости проводимости и сопротивления пленок графена с наночастицами оксида железа, сформированными без магнитного поля и в магнитном поле. Эти результаты показывают, что магнитное поле, приложенное к образцам в процессе получения, очень сильно влияет на электрические свойства пленок. Пленки графена с наночастицами оксида железа, сформированные без магнитного поля, имеют активационный характер температурной зависимости проводимости, причем десорбция кислорода приводит к незначительным колебаниям энергии активации проводимости в пределах 0,029–0,034 эВ. Пленки графена с наночастицами оксида железа, сформированные в магнитном поле, имеют температурные зависимости проводимости, подобные тем, что показаны на рис. 3 для пленок на основе графена, графена с наночастицами меди и кобальта.



a



b



v

Рис. 2. Температурные зависимости сопротивления пленки на основе графена (а), графена с наночастицами меди (б) и кобальта (в), измеренные при охлаждении образца в вакууме. Возле каждого графика указана температура начала охлаждения

Таким образом, магнитное поле, действующее в процессе получения пленок с наночастицами оксида железа, вызывает в этих пленках переход диэлектрик – металл.

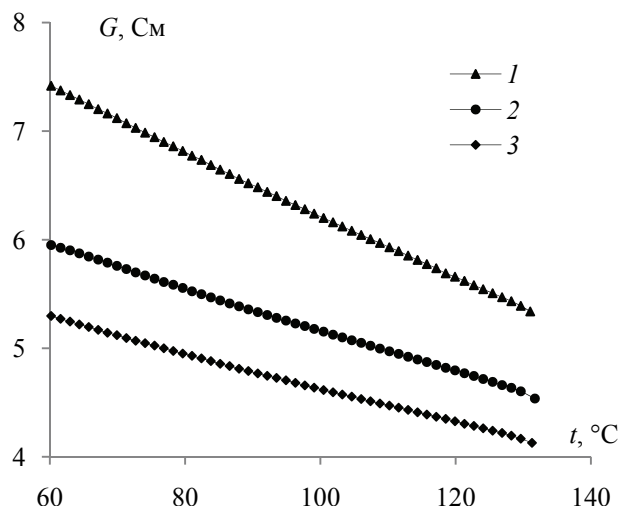
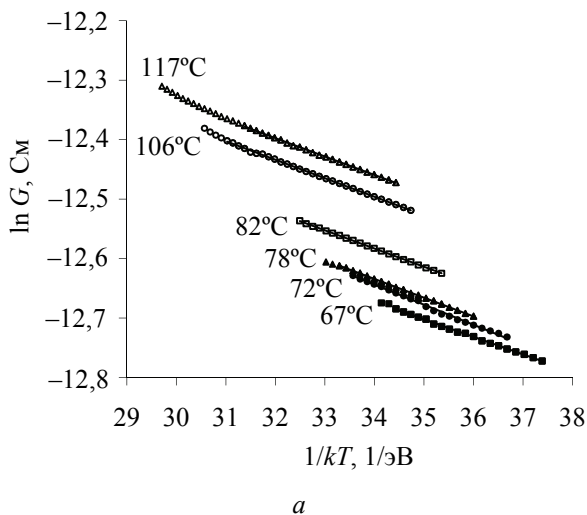
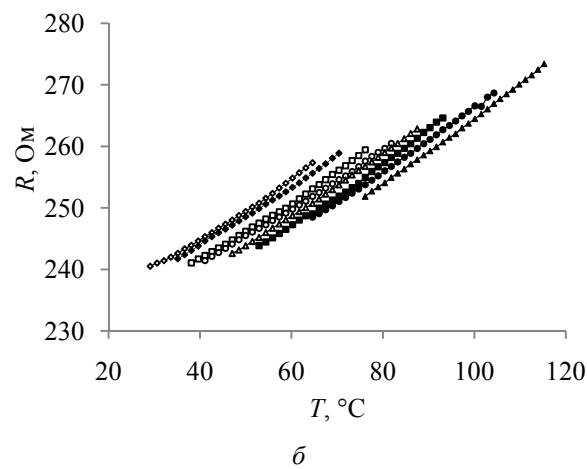


Рис. 3. Температурные зависимости проводимости пленок на основе графена (1), графена с наночастицами меди (2) и кобальта (3), измеренные при охлаждении в вакууме от 130°C



a



б

Рис. 4. Температурные зависимости проводимости и сопротивления пленок графена с наночастицами оксида железа, сформированными без магнитного поля (а) и в магнитном поле (б), измеренные методом циклической термодесорбции

Физическую природу этого перехода можно объяснить, если учесть, что значения энергии активации проводимости в пленках графен – Fe_3O_4 , полученных в присутствии магнитного поля, характерны для магнетита. Самым простым объяснением наблюдаемого эффекта могло бы быть предположение, что получение пленок графен – Fe_3O_4 в отсутствие магнитного поля приводит к формированию непрерывного проводящего кластера из чешуек графена, тогда как в присутствии магнитного поля формируется структура, состоящая из конгломератов графеновых чешуек, разделенных наночастицами магнетита. Однако изучение методом электронной микроскопии поверхности пленок графен – Fe_3O_4 , полученных в присутствии и отсутствии магнитного поля, показывает, что поверхностная структура этих пленок очень похожа, хотя в присутствии магнитного поля структура становится более рыхлой. Таким образом, предположение о формировании в магнитном поле структуры, состоящей из конгломератов графеновых чешуек, разделенных наночастицами магнетита, не является достаточно вероятным.

Более вероятным объяснением наблюдаемого эффекта является предположение о частичной переориентации электронных спинов в графене под действием магнитного поля. На рис. 5 показаны диаграммы, объясняющие переход диэлектрик – металл в пленках графен – Fe_3O_4 . В пленках, полученных в отсутствие магнитного поля, электроны, переходя через границу раздела графен – Fe_3O_4 , вынуждены преодолевать потенциальный барьер, равный половине ширины запрещенной зоны магнетита, что и приводит к активационному характеру температурной зависимости проводимости. Магнитное поле, действующее в процессе формирования пленки, способствует перераспределению электронов в энергетическом спектре графена. Доля электронов, спины которых сонаправлены с магнитным полем, увеличивается, и эти электроны занимают состояния в полосе энергий в окрестности уровня Ферми. Ширина этой полосы определяется не только тепловой энергией, но и энергией, затрачиваемой магнитным полем на переориентацию спина электрона. Вследствие ферромагнитной природы Fe_3O_4 после снятия магнитного поля перераспределенное состояние электронных спинов сохраняется. В итоге, в пленках графен – Fe_3O_4 , полученных в присутствии магнитного поля, электроны, которые оказались перераспределены в графене на состояния с энергией выше дна зоны проводимости магнетита, обеспечивают электронный безактивационный перенос, а электроны, перераспределенные в графене на уровне ниже потолка валентной зоны магнетита, обеспечивают дырочный безактивационный перенос.

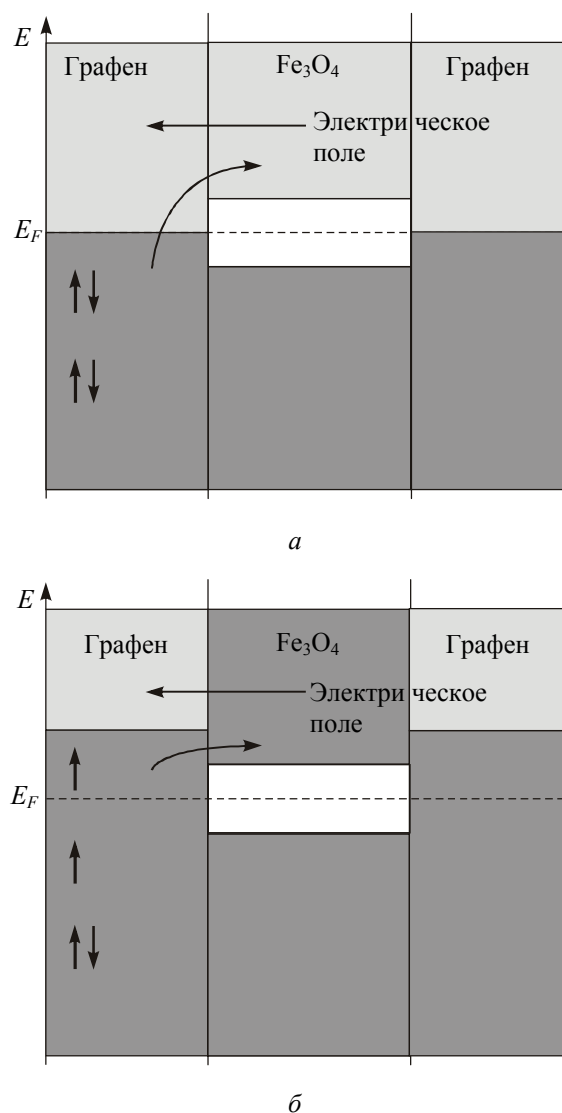


Рис. 5. Схематическое изображение и энергетическая схема нанопластинок графена с наночастицами оксида железа без магнитного поля (а) и в магнитном поле (б)

Заключение. Изучение проводимости на постоянном токе показало, что пленочные структуры на основе нанопластинок графена, в том числе содержащие наночастицы меди и кобальта, обладают металлическим характером проводимости, а пленочные структуры на основе графена, содержащие наночастицы магнетита, имеют полупроводниковый характер проводимости. Установлено, что формирование пленок на основе графена с наночастицами магнетита в магнитном поле приводит к переходу диэлектрик – металл, что может быть обусловлено спиновыми эффектами в графене. Показано, что адсорбированный кислород в пленочных структурах на основе графена играет роль центров рассеяния, уменьшающих подвижность носителей и, как следствие, проводимость.

Литература

1. Geim A. K. Graphene: Status and Prospects // *Science*. 2009. Vol. 324, issue 5934. P. 1530–1534.
2. A study of graphene decorated with metal nanoparticles / K. S. Subrahmanyam [et al.] // *Chemical Physics Letters*. 2010. Vol. 497, issues 1–3. P. 70–75.
3. Graphene non-covalently tethered with magnetic nanoparticles / Robert J. Fullerton [et al.] // *Carbon*. 2014. Vol. 72. P. 192–199.
4. Почтенный А. Е., Мисевич А. В. Влияние адсорбированного кислорода на проводимость пленок фталоцианина свинца // *Письма в ЖТФ*. 2003. Т. 29, вып. 1. С. 56–61.

References

1. Geim A. K. Graphene: Status and Prospects. *Science*, 2009, vol. 324, issue 5934, pp. 1530–1534.
2. Subrahmanyam K. S., Manna Arun K., Pati Swapan K. A study of graphene decorated with metal nanoparticles. *Chemical Physics Letters*, 2010, vol. 497, issues 1–3, pp. 70–75.
3. Fullerton Robert J., Cole Daniel P., Behler Kristopher D., Das Sriya, Irin Fahmida, Parviz Dorsa, Hoque M. N. F., Fan Zhaoyang, Green Micah J. Graphene non-covalently tethered with magnetic nanoparticles. *Carbon*, 2014, vol. 72, pp. 192–199.
4. Pochtenny A. E., Misevich A. V. The effect of adsorbed oxygen on the conductivity of lead phthalocyanine films. *Pis'ma v ZhTF* [Technical Physics Letters], 2003, vol. 29, issue 1, pp. 56–61 (In Russian).

Информация об авторах

Кухто Александр Васильевич – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник. Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета (220030, г. Минск, ул. Бобруйская, 11, Республика Беларусь). E-mail: al.kukhta@gmail.com

Мисевич Алексей Васильевич – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: misevich@rambler.ru

Почтенный Артем Евгеньевич – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: pae@tut.by

Information about the authors

Kukhto Aleksandr Vasil'yevich – PhD (Physics and Mathematics), Leading Researcher. Research Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University (11, Bobruyskaya str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: al.kukhta@gmail.com

Misevich Aliaksei Vasil'yevich – PhD (Physics and Mathematics), Assistant Professor, Assistant Professor, the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: misevich@rambler.ru

Pochtenny Artyom Evgen'yevich – PhD (Physics and Mathematics), Assistant Professor, Assistant Professor, the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pae@tut.by

Поступила 12.03.2016