

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.72:535.37

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕНГМЮРОВСКИХ ПЛЕНОК  
ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА

© 2019 г. Р. Х. Джанабекова<sup>а</sup>, Е. В. Селиверстова<sup>а,\*</sup>, А. Ж. Жумабеков<sup>а</sup>, Н. Х. Ибраев<sup>а,\*\*</sup>

<sup>а</sup>Институт молекулярной нанофотоники, Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан

\*e-mail: genia\_sv@mail.ru

\*\*e-mail: niazibrayev@mail.ru

Поступила в редакцию 04.04.2018 г.

Изучено влияние давления переноса ленгмюровских пленок восстановленного оксида графена (rGO) на их структурные, оптические и электрофизические свойства. При исследовании физико-химических свойств монослоев rGO на поверхности субфазы установлено, что монослой rGO на поверхности субфазы находится преимущественно в жидком состоянии. Рост поверхностного давления в пленке приводит к сближению частиц rGO и их контакту друг с другом с последующим перекрытием и сминанием отдельных листов. Как показали электронно-микроскопические исследования, при переносе монослоев на твердые подложки rGO образует равномерные островковые пленки с четко различимыми кластерами, плотность которых увеличивается с ростом поверхностного давления. Синтезированные пленки rGO обладают высокой прозрачностью в видимой области спектра – от 87 до 96%. Наиболее оптимальными электрофизическими и проводящими параметрами обладают ЛБ пленки, перенесенные на твердые подложки при более низком значении поверхностного давления. Представленные данные могут быть использованы при разработке технологии получения прозрачных наноразмерных пленок восстановленного оксида графена и его производных для молекулярной электроники и фотовольтаики.

*Ключевые слова:* пленки Ленгмюра–Блоджетт, восстановленный оксид графена, давление переноса, структура, оптические свойства, электрофизические свойства

DOI: 10.1134/S0044453719020109

Графен и его модифицированные производные, подобно другим наноструктурам, проявляют зависимость свойств от размеров и морфологии. 2D-графен демонстрирует различные свойства по сравнению со своей 1D-формой, т.е. углеродными нанотрубками. 2D-структура графена делает его более совместимым с планарными подложками, что может являться жизнеспособной альтернативой для замещения кремния. Кроме того, 2D-структура графеновых слоев и их атомные размеры наделяют их необычными свойствами [1]. Высокая удельная проводимость и высокое отношение площади поверхности к объему являются наиболее выдающимися характеристиками слоистых наноструктур графена [2]. Кроме того, в работах [1, 3] было показано, что графен обладает высокой удельной поверхностью, высокой подвижностью электронов и более высоким окислительным потенциалом, чем Pt, которая является традиционным материалом, используемым в солнечных ячейках, сенсibilизованных красителями. Благодаря многообразию существующих форм графена можно улучшить необходимые параметры электродов съема в солнечных ячейках.

Например, восстановленный оксид графена (rGO) имеет поверхностные дефекты решетки, что предполагает более высокую каталитическую активность, нежели полностью восстановленный бездефектный графен [4, 5]. Это делает его более перспективным для использования в качестве проводящих слоев в различных элементах молекулярной электроники и фотовольтаики. В этом аспекте исследование условий получения твердых пленок rGO с прогнозируемыми свойствами является актуальным.

С помощью технологии Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) возможно осуществлять последовательное осаждение листов rGO и, таким образом, контролировать толщину пленки. Это позволит управлять прозрачностью, проводимостью и сопротивлением пленок, делая ленгмюровские пленки графена перспективными с точки зрения оптимизации их оптоэлектронных свойств для наноструктур и элементов солнечных ячеек. Несмотря на популярность графена и пленок на его основе, в настоящее время опубликовано не очень много работ, посвященных исследованию влия-

ния различных условий получения методом ЛБ графеновых пленок на их свойства.

В настоящей работе исследованы условия формирования устойчивых монослоев и получения тонких твердых пленок на основе rGO методом ЛБ, а также их влияние на структурные, оптические и электрофизические свойства твердых ЛБ пленок.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были использованы дисперсии восстановленного оксида графена (rGO, Sigma Aldrich) в хлороформе. Хлороформ марки ч.д.а. непосредственно перед использованием был очищен встряхиванием с  $H_2SO_4$ , сушкой над хлоридом кальция и перегонкой. Дисперсия rGO была приготовлена следующим образом: к 1 мг rGO добавляли 1 мл растворителя, полученную дисперсную систему обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 20 минут. Далее раствор помещали в лабораторную центрифугу на 1 час и обрабатывали при скорости 3800 об./мин. Полученный декантат использовали для получения ленгмюровских пленок. Качество полученной дисперсии определяли по распределению размеров графеновых частиц в растворе на анализаторе Zetasizer nano (Malvern). Как показали измерения, средний размер частиц rGO до обработки ультразвуком был равен 1200 нм. После 10 минут диспергирования размер частиц варьировался от 200 до 300 нм. При этом преобладают частицы с размером 300 нм (около 45%), и примерно по 30% частиц диаметром 250 и 220 нм. При дальнейшем диспергировании в течение 40 минут размер частиц в растворе изменяется незначительно.

Исследуемые монослои формировали на поверхности раздела фаз вода-воздух методом растекания из раствора в ванне Ленгмюра–Блоджетт (KSV NIMA Medium). В качестве субфазы использована деионизованная вода, очищенная при помощи системы очистки воды AquaMax. Удельное сопротивление воды было равно 18.2 МΩ/см. Поверхностное натяжение воды составляло 72.8 мН/м при рН 5.6 и температуре 22°C. Перенос монослоев rGO на твердые подложки осуществляли методом вертикального лифта по методу ЛБ при различных значениях поверхностного давления ( $\pi$ ): 10; 20 и 34 мН/м. Толщина пленок была равна 1 монослою, перенесенному по Z-типу (подложка движется сквозь монослой снизу-вверх). Сжатие монослоя происходило при скорости барьеров 5 мм/мин, движение подложки – 2 мм/мин, время стабилизации монослоя – 30 мин. В качестве твердых подложек были использованы кварцевые стекла и стеклянные подложки, покрытые слоем ФТО. Во время переноса монослоев был оценен коэффи-

циент переноса пленки, который был равен почти 1.

Морфология пленок rGO на поверхности стекол с ФТО-покрытием исследовалась на электронном сканирующем микроскопе TESCAN Mira-3. Оптические свойства пленок исследованы с помощью спектрофотометра Cary-300 (Agilent).

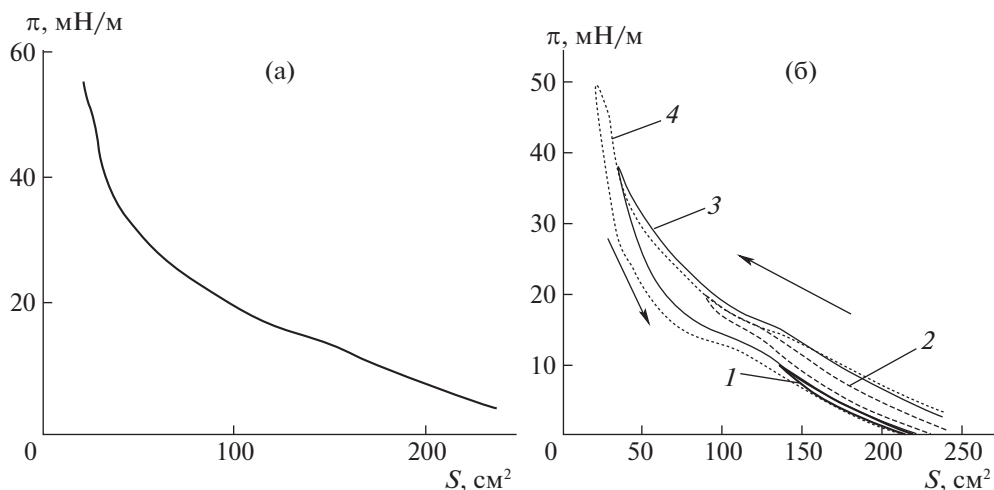
При исследовании влияния давления переноса на электрофизические свойства пленок восстановленного оксида графена были проведены измерения на потенциостате-гальваностате J-30 (Элинс, Россия). Образцы освещали светом ксеноновой лампы с мощностью 100 мВт/см<sup>2</sup>. Регистрация фототока производилась в стационарном режиме при нулевом потенциале смещения. Амплитуда прикладываемого сигнала была равна 25 мВ, а диапазон частот сканирования от 1 МГц до 100 мГц. В качестве электролита между электродами использовали Iodolyte H30 (Solaronix, Швейцария). В качестве образца сравнения использовали пленку Pt, нанесенную электрохимическим осаждением из водного раствора  $H_2PtCl_6$  (10 мМ) и KCl (10 мМ) [6].

Для оценки каталитической активности пленок rGO был использован потенциостат (ЭЛИНС, Россия) и стандартная трехэлектродная ячейка. Противоположным электродом служила платиновая фольга, а в качестве электрода сравнения использовали AgCl. Измерения проводились в электролите 0.1 М NaOH. При измерении величины фототока поверхность пленок освещали модулированным по интенсивности излучением ксеноновой лампы мощностью 35 мВт/см<sup>2</sup>.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для изучения условий формирования устойчивых монослоев rGO на поверхность субфазы наносили 25 мкл дисперсии rGO. Как показали измерения, нанесение меньшего количества исследуемого вещества приводит к формированию неравномерного монослоя. Зарегистрированные  $\pi$ – $A$ -изотермы показали (рис. 1а), что поведение монослоев rGO заметно отличается от поведения ленгмюровских пленок однослойного оксида графена (SLGO) и оксида графена, допированного азотом (NGO) [7, 8].

В частности, для пленок rGO наблюдается очень непродолжительная газовая фаза (приблизительно до 1 мН/м) даже для минимального количества нанесенного вещества. Жидко-растянутая фаза [9] наблюдается в диапазоне давлений от 1 до 20 мН/м. При давлениях выше 20 мН/м монослой переходит в жидко-конденсированную фазу. Явного коллапса, характерного для поверхностно-активных веществ, не наблюдалось. Однако при давлениях выше 40 мН/м, кривая изо-



**Рис. 1.** Изотерма сжатия монослоев rGO на поверхности субфазы (а) и кривые гистерезиса сжатия монослоев rGO (б) до различных значений поверхностного давления: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 38, 4 – 50 мН/м.  $S$  – площадь монослоя.

термы изменяет наклон, что свидетельствует об изменении структуры ленгмюровской пленки. При этом на поверхности субфазы визуально различимы складки в монослое около барьеров.

Далее была исследована стабильность монослоев rGO методом слежения за изменением поверхностного давления и площади монослоя при постоянном поверхностном давлении  $\pi$  в течение 30 мин [10]. Были выбраны следующие значения  $\pi$ , равные: 10 и 20 мН/м – жидкорастянутая фаза монослоя; 38 и 50 мН/м – соответствующие разным плотностям жидко-конденсированной фазы. Ленгмюровские пленки формировали на поверхности водной субфазы методом растекания из дисперсии rGO в хлороформе. Результаты показали, что при  $\pi = 10$  и 20 мН/м со временем наблюдается небольшое отклонение от заданного значения поверхностного давления в сторону понижения на 0.01–0.02 мН/м, при этом площадь монослоя, соответственно, уменьшается на 15 и 14 см<sup>2</sup>. При 38 мН/м происходит отклонение от заданного значения  $\pi$  на 0.05 мН/м. Через 13 мин наблюдения поверхностное давление изменяется в пределах 0.2 мН/м. Площадь монослоя в течение 30 мин уменьшается на 3.2 см<sup>2</sup>. При 50 мН/м поверхностное давление уже за 7 мин уменьшается на 0.5 мН/м, при этом площадь монослоя уменьшилась на 3.2 см<sup>2</sup>.

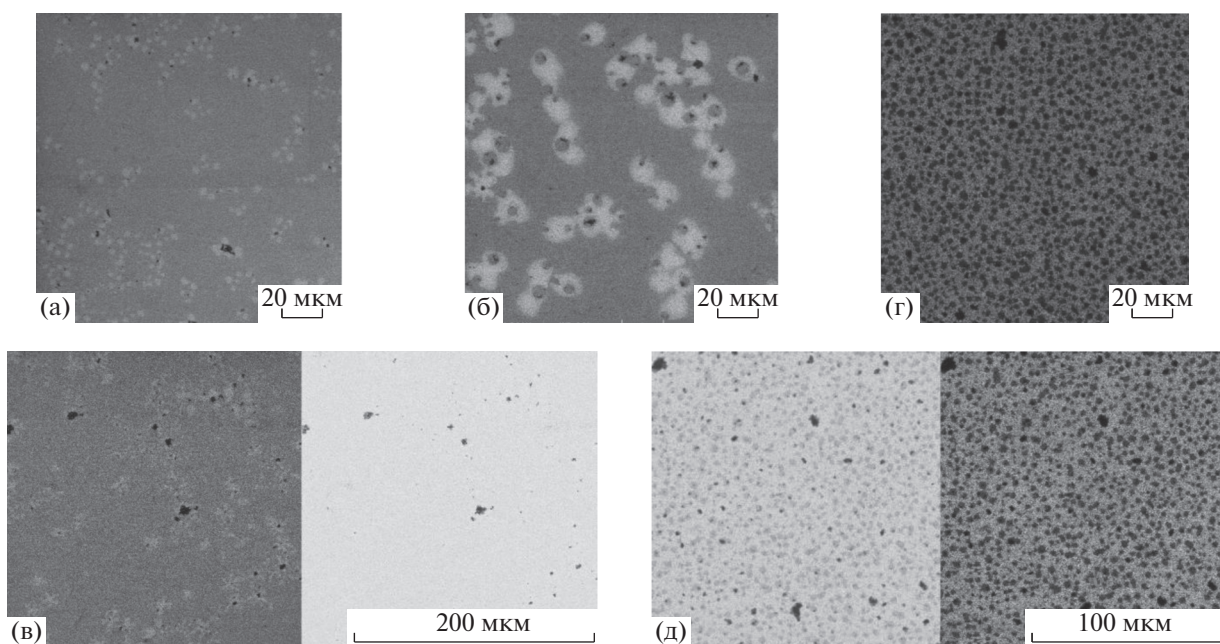
Таким образом, видно, что при давлении 50 мН/м монослой rGO нестабилен. Небольшие колебания поверхностного давления с течением времени, зарегистрированные при  $\pi = 10$ , 20 и 38 мН/м свидетельствуют о том, что частицы rGO находятся в термодинамическом равновесии с субфазой и микроокружением.

Также стабильность монослоев rGO на поверхности раздела вода–воздух была изучена пу-

тем измерения кривых сжатия/декомпрессии монослоев до определенного значения  $\pi$  и при неоднократном сжатии пленок (рис. 1б). Для измерения всех кривых на поверхности субфазы наносили одинаковый объем раствора, равный 20 мкл. Как видно из рисунка, наименьшие изменения площади пленки происходят при ее сжатии до 10 мН/м (кривая 1). Наибольшие изменения площади монослоя происходят при сжатии пленок до 38 и 50 мН/м, когда монослой переходит в жидко-конденсированное состояние [9].

Полученные данные свидетельствуют о том, что при начальном сжатии пленки частицы rGO достаточно далеки друг от друга, и возвращаются в свое первоначальное местоположение при декомпрессии монослоя. С ростом поверхностного давления частицы сближаются друг с другом, и, как это было показано в работах [11, 12], контактируют друг с другом. При этом, скорее всего, происходит перекрывание и сминание отдельных листов восстановленного оксида графена. Такое взаимодействие частиц rGO является обратимым, поскольку измеренные кривые неоднократного сжатия монослоя до 10, 20 и 38 мН/м накладываются друг на друга.

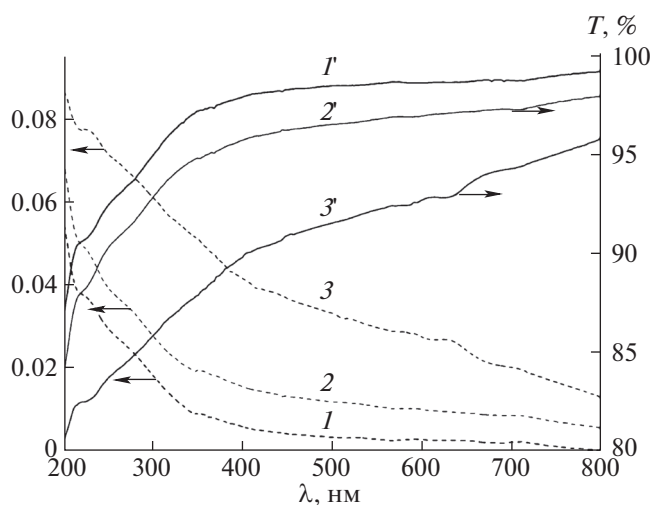
Кривые многократного сжатия, зарегистрированные для rGO, отличаются от данных, полученных для NGO и SLGO, где повторное сжатие ведет к уменьшению площади пленки. Это связано с тем, что частицы rGO благодаря удалению и при восстановлении кислородсодержащих групп в структуре являются более гидрофобными [12, 13], по сравнению с NGO и SLGO. И их взаимодействие будет обусловлено преимущественно  $\pi\pi^*$ -сопряжением целых листов графена, что требует значительного перекрытия и наложения частиц друг на друга.



**Рис. 2.** СЭМ-изображения ЛБ-пленки rGO, перенесенной при различном поверхностном давлении, мН/м: а, б – 10; в – 20; г, д – 35. Изображения б и д получены с помощью BSE- и SE-детекторов.

Были получены СЭМ-изображения ЛБ-пленок восстановленного оксида графена. Измерения показали, что на твердых подложках rGO образует равномерные островковые пленки с четко различимыми кластерами (рис. 2). Характерно, что на изображениях, полученном с помощью BSE-детектора, в пленке, приготовленной при  $\pi = 10$  мН/м, на снимках практически отсутствуют участки с многослойной структурой (рис. 2г).

С ростом поверхностного давления плотность кластеров увеличивается (рис. 2в и 2г). При этом структура пленки образована частицами диаметром 2–4 мкм. Характерно, что пространство между этими микрочастицами занимают также частицы rGO. В пленках, приготовленных при 35 мН/м, увеличивается плотность многослойных структур. Таким образом, как показал анализ СЭМ-изображений и данных гистерезиса, при сжатии монослоя происходит сближение частиц rGO между собой. Это приводит не к сминанию частиц и образованию “морщин” и “складок”, как это было предположено выше, а к наложению частиц друг на друга и образованию многослойных частиц в пределах монослоя.



**Рис. 3.** Спектры поглощения (кривые 1, 2 и 3) и пропускания (кривые 1', 2' и 3') ЛБ-пленок rGO, полученных при различных давлениях, мН/м: 1, 1' – 10; 2, 2' – 20; 3, 3' – 35.

Далее было изучено влияние давления переноса ЛБ-пленок rGO на их оптические свойства. В спектрах поглощения пленок rGO проявляется широкая полоса поглощения с максимумом на 230 нм и неявно выраженным плечом около 270 нм (рис. 3). Как известно, полоса поглощения на 230 нм сформирована переходами между орбиталями  $\pi\pi^*$ -природы в ароматических связях C–C, тогда как плечо около 300 нм связано с  $n \rightarrow \pi^*$ -переходами в C=O-связях [12].

Как видно из кривых 1 и 2, двукратное увеличение давления переноса монослоя приводит к увеличению оптической плотности пленки на 60%. Для пленки, полученной при 35 мН/м поглощательная способность образца в полосе поглощения графена увеличивается еще на 65%. Как и в случае с пленками SLGO [14, 15] пленки

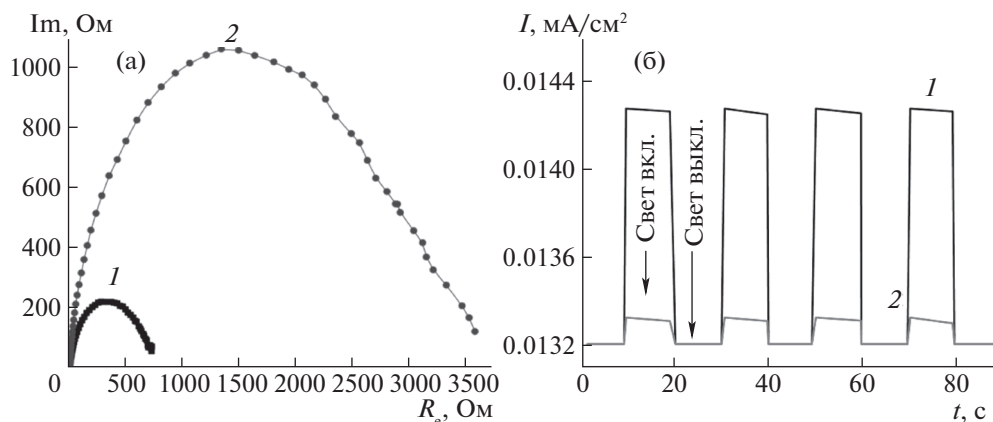


Рис. 4. Спектры импеданса пленок (а) и фотоиндуцированный ток пленок rGO (б), осажденных при различных давлениях, мН/м: 1 – 10; 2 – 35.

восстановленного оксида графена прозрачны в диапазоне длин волн от 400 до 800 нм. Так, наибольшей прозрачностью обладает пленка, полученная при 10 мН/м ( $T$  колеблется от 97 до 99%, кривая 1). Покрытие, нанесенное при 35 мН/м пропускает от 88 до 95% падающего света. Данные показатели выше, чем для пленок, полученных нами для SLGO [7, 14] и NGO [8].

При исследовании электрофизических и электротранспортных свойств ЛБ-пленок восстановленного оксида графена были получены годографы импеданса, показанные на рис. 4.

На основе полученных спектров импеданса для пленок были рассчитаны: эффективная скорость рекомбинации  $k_{\text{eff}}$ , эффективное время жизни электрона  $\tau_{\text{eff}}$ , сопротивление электронного транспорта в пленке оксида графена  $R_w$ , сопротивление переноса заряда, связанное с рекомбинацией электрона  $R_k$  [16, 17] (таблица 1). Из результатов видно, что наилучшими электротранспортными свойствами обладает пленка, осажденная при давлении 10 мН/м. Для нее наблюдается минимальное значение сопротивления электронного транспорта и более короткое эффективное время жизни электрона 0.01 с. Сопротивление электронному транспорту во всех пленках варьируется от 21 до 25 Ом. Полученное значение согласуется со значениями, приведенными в работе [18] для пленки графена. Большая часть электронов возвращается в электролит, не приняв участия в процессе протекания тока через пленку [18] несмотря на то, что время жизни диффузии электронов в ЛБ-пленках оксида графена на порядок больше, чем в пленке Pt. Высокое сопротивление переносу носителей заряда в ЛБ-пленках оксида графена может быть связано с тем, что отсутствует достаточно хороший контакт между отдельными частицами восстановленного

оксида графена на поверхности FTO, что было подтверждено данными СЭМ.

По мнению авторов работы [16] величина  $R_k$  является ключевой характеристикой фотокаталитической активности наноструктур. Чем меньше величина сопротивления  $R_k$  тем выше его фотокаталитическая активность. Так, для пленки rGO, осажденной при давлении 10 мН/м сопротивление электронному транспорту  $R_k$  составляет порядка 700 Ом, что почти в 5 раз меньше, чем для пленок, осажденных при давлении 35 мН/м. Полученные данные свидетельствуют о значительной зависимости электротранспортных характеристик ЛБ-пленок rGO от условий их приготовления.

Как видно из рис. 4б, наибольшая величина фототока индуцируется при облучении пленок rGO, нанесенных при 10 мН/м. Пленки, перенесенные при 35 мН/м, генерируют ток в несколько раз хуже. Это может быть связано с тем, что данные пленки обладают неупорядоченной структурой, где обеспечивается недостаточный контакт между частицами восстановленного оксида графена. Так, при давлениях переноса 10 мН/м, как показали изображения СЭМ, частицы в пленке расположены друг от друга достаточно далеко. В то же время, в пленках, перенесенных при 35 мН/м, частицы налагаются друг на друга с об-

Таблица 1. Электрофизические параметры различных электродов

Образец	$k_{\text{eff}}, \text{c}^{-1}$	$\tau_{\text{eff}}, \text{c}$	$R_k, \text{Ом}$	$R_w, \text{Ом}$
Pt	4000	0.00025	17	26
10 мН/м rGO	93	0.01	723	21
35 мН/м rGO	21	0.047	3570	25

разованием многослойных кластеров и увеличению сопротивления в пленке.

Таким образом, как показали измерения, структурные, оптические и электрофизические свойства ЛБ-пленок на основе восстановленного оксида графена могут быть изменены путем варьирования плотности частиц в пределах монослоя при его переносе на твердые подложки.

Показано, что при переносе монослоев на твердые подложки rGO образует равномерные островковые пленки с четко различимыми кластерами, плотность которых увеличивается с ростом поверхностного давления. В спектре поглощения ЛБ-пленок проявляется полоса в УФ-области с максимумом около 230 нм. Увеличение поверхностного давления переноса монослоя на твердую подложку не влияет на изменение формы полосы поглощения, приводит к росту оптической плотности полосы поглощения восстановленного оксида графена почти в 2 раза. Синтезированные пленки rGO обладают высокой прозрачностью в видимой области спектра – от 87 до 96%. Наиболее оптимальными электрофизическими и проводящими параметрами обладают ЛБ пленки, приготовленные из rGO при давлении переноса 10 мН/м.

Данная работа выполнена в рамках научно-исследовательских грантов AP05132443 и BR05236691, финансируемых Министерством образования и науки Республики Казахстан.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guo C.X., Guai G.H., Li C.M. // Adv. Energy Mater. 2011. V. 1. P. 448.
2. He M., Jaehan J., Feng Q. // J. Materials Chem. 2012. V. 22. № 46. P. 24254.
3. Roy-Mayhew J.D., Bozym D.J., Punckt C., Aksay I.A. // ACS Nano. 2010. V. 4. P. 6203.
4. Whitby R., Gun'ko V.M., Korobeinyk A., Busquets R. et al. // Ibid. 2012. V. 6. № 5. P. 3967.
5. Whitby R.L.D., Korobeinyk A., Gun'ko V.M., Wright D.B. et al. // J. Phys. Chem. C. 2013. № 117. P. 11829.
6. O'Regan B., Gratzel M. // Nature. 1991. V. 353. P. 737.
7. Seliverstova E., Ibrayev N.Kh., Dzhanabekova R.Kh. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 9. P. 1761.
8. Dzhanabekova R.Kh., Seliverstova E.V., Ibrayev N.Kh. // Bull. Karaganda Univer. Phys. series. 2017. № 1(85). P. 8.
9. Adamson A.W. Physical Chemistry of Surfaces. N.Y.: Wiley, 1990. 777 p.
10. Арсланов В.В. // Усп. хим. 2000. Т. 69. № 10. С. 963.
11. Zheng Q., Ip W.H., Lin X., Yousefi N. et al. // ACS NANO. 2011. V. 5. P. 6039.
12. Xiaolin L., Guangyu Z., Xuedong B., Xiaoming S. et al. // Nat. Nanotechnol. 2008. V. 3. P. 538.
13. Sutar D.S., Narayanam Pavan K., Singh G. et al. // Thin Solid Films. 2012. V. 520. P. 5991.
14. Seliverstova E.V., Ibrayev N.Kh., Dzhanabekova R.Kh. // Nanosystems: Phys., Chem., Math. 2016. № 7 (1). P. 65.
15. Seliverstova E., Ibrayev N., Dzhanabekova R., Gladkova V. // IOP Conf. Series: Mat. Sci. Eng. 2016. V. 110. P. 1.
16. Thomas S., Deepak T.G., Anjusree G.S., Arun T.A. et al. // J. Mat. Chem. 2014. № 13. P. 1–7.
17. Adachi M., Sakamoto M., Jiu J., Ogata Yu. et al. // J. Phys. Chem. 2006. V. 110. P. 13872.
18. Cruz R., Pacheco Tanaka D., Mendes A. // Solar Energy. 2012. V. 86. P. 716.