СКАНИРУЮЩАЯ РЕЗИСТИВНАЯ МИКРОСКОПИЯ ОКСИДОВ ГРАФЕНА SCANNING RESISTANCE MICROSCOPY OF GRAPHENE OXIDES

УДК 621.385.833, ВАК 05.11.13, DOI: 10.22184/1993-8578.2017.78.7.48.53

Г.Мешков¹, О.Синицына², Ш.Раджабзода³, А.Григорьева³, И.Яминский^{1,2,4} / meshkov@polly.phys.msu.ru, sinitsyna@gmail.com, yaminsky@nanoscopy.net
G.Meshkov¹, O.Sinitsyna², Sh.Rajabzoda³, A.Grigoryeva³, I.Yaminsky^{1,2,4}

С помощью сканирующей резистивной микроскопии измерена локальная электропроводность оксидов графена, выращенных методом локального анодного окисления на поверхности графита и полученных химическим методом. Скорость роста оксида на поверхности графита контролировалась величиной электрического напряжения между иглой и образцом. Для слоев оксида, выращенных при низких напряжениях, обнаружена существенная пространственная неоднородность электропроводности. Оксиды графена, полученные при высоких напряжениях и химическим методом, характеризовались однородной локальной электропроводностью.

Using the scanning resistance microscopy, the local electrical conductivity of graphene oxides grown by the local anodic oxidation on the graphite surface and obtained by the chemical method was measured. The growth rate of oxide on the graphite surface was controlled by the magnitude of the electrical voltage between the needle and the sample. For oxide layers grown at low voltages, a significant spatial inhomogeneity of electrical conductivity was observed. Graphene oxides obtained at high voltages and by chemical method were characterized by homogeneous local electrical conductivity.

Перспективным материалом для создания электронного носа на базе резистивных сенсоров, элементов энергонакопителей и суперконденсаторов является оксид графена [1] – нестехиометрическое соединение, которое состоит из частично окисленных графеновых сеток, содержащих эпоксидные, гидроксильные группы, а также карбонильные и карбоксильные группы по краям. При адсорбции молекул происходит перенос заряда на углеродную матрицу оксида графена, что значительно влияет на его электрическую проводимость. Преимущества этого материала: высокое отношение площади поверхности к объему, обеспечивающее высокую чувствительность сенсоров и эффективность энергонакопителей; низкая стоимость; возможность

варьирования физико-химических характеристик (электропроводность, адсорбция), меняя степень окисления. В этой связи интерес представляет изучение пространственных неоднородностей в распределении локальной электропроводности оксидов графена. Для этих целей целесообразно применение сканирующей резистивной микроскопии (СРМ) [2].

Одним из широко используемых в исследовательских целях способов формирования наноструктур является локальное анодное окисление (ЛАО), которое может быть применено для формирования оксида графена на графите и графене [3, 4]. В настоящей работе исследовалась топография и локальная электропроводность выращенных пленок оксида графена. Результаты сравнивались

¹ Физический и химический факультеты, Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова / Departments of Physics and Chemistry, Lomonosov Moscow State University.

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН / Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS.

³ Факультет наук о материалах, Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова / Department of Material Science, Lomonosov Moscow State University.

⁴ Центр перспективных технологий / Advanced Technologies Center.

с данными, полученными для частиц оксида графена, синтезированных химическим методом.

СКАНИРУЮЩАЯ ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

В работе использовался сканирующий зондовый микроскоп "ФемтоСкан" производства "Центра перспективных технологий". Полученные данные обрабатывались и анализировались в программе "ФемтоСкан Онлайн". Исследование топографии поверхности проводилось методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме на воздухе при комнатной температуре. Использовались кантилеверы HR11 с резонансными частотами в 380 и 230 кГц, с радиусом закругления острия около 10 нм. Изображения распределения латеральных сил получены в контактном режиме АСМ с помощью кантилеверов марки CSG11.

Методом СРМ измерения проводились в контактном режиме с постоянной силой. Применялись кантилеверы с золотым проводящим покрытием

CNC/Au11 с жесткостью 1,0 и 1,5 Н/м и с проводящим покрытием из карбида вольфрама FM/W2C11 с жесткостью 6 и 3,5 Н/м. В каждой точке поверхности одновременно с топографией измерялся электрический ток, протекающий через контакт между зондом и образцом. Контактное сопротивление рассчитывалось как модуль отношения напряжения, приложенного между зондом и образцом, к силе тока.

ЛОКАЛЬНОЕ АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ

ЛАО поверхности выполнялось в контактном режиме при приложении разности потенциалов между зондом и образцом от 3 до 9 В (образец заряжен положительно), сила воздействия зонда на поверхность выбиралась в диапазоне 1–10 нН в зависимости от особенностей используемого кантилевера, скорость движения зонда – 2 мкм/с. Относительная влажность воздуха – около 60%.

Использовались проводящие кантилеверы с золотым покрытием CNC/Au11 и CSG11Au со средней

A promising material for the creation of an electronic nose based on resistive sensors, elements of accumulators and supercapacitors is graphene oxide [1], a non-stoichiometric compound that consists of partially oxidized graphene grids containing epoxy, hydroxyl groups, and carbonyl and carboxyl groups at the edges. When molecules are adsorbed, the charge is transferred to the carbon matrix of graphene oxide, which significantly affects its electrical conductivity. Advantages of this material: high surface-to-volume ratio, which provides high sensitivity of sensors and efficiency of energy storage; low cost; the possibility of varying the physical-chemical characteristics (electrical conductivity, adsorption) by changing the degree of oxidation. In this connection, it is of interest to study spatial inhomogeneities in the distribution of the local electrical conductivity of graphene oxides. For these purposes, the use of scanning resistance microscopy (SRM) is appropriate [2].

One of the widely used methods for the formation of nanostructures is local anodic oxidation (LAO), which can be used to form graphene oxide on graphite and graphene [3, 4]. In this paper, the topography and local electrical conductivity of grown graphene oxide films were studied. The results were compared with the data obtained for graphene oxide particles synthesized by the chemical method.

SCANNING PROBE MICROSCOPY

The FemtoScan scanning probe microscope produced by the Advanced Technologies Center was used in the project. The received data were processed and analyzed in the FemtoScan Online software. Surface topography was studied by atomic force microscopy (AFM) in the tapping mode in air at room temperature. The cantilevers HR11 with resonant frequencies of 380 and 230 kHz were used, with a tip radius of about 10 nm. Images of the distribution of lateral forces were obtained in the

AFM contact mode with the help of CSG11 cantilevers.

By the SRM method, the measurements were carried out in a contact mode with a constant force. Cantilevers CNC/Au11 with a gold conductive coating and a stiffness of 1.0 and 1.5 N/m and FM/W2C11 with conductive coating of tungsten carbide and a stiffness of 6 and 3.5 N/m were used. At each point of the surface, simultaneously with the topography, an electric current was measured, flowing through the contact between the probe and the sample. The contact resistance was calculated as a modulus of the ratio of the voltage applied between the probe and the sample to the current.

LOCAL ANODIC OXIDATION

LAO of the surface was performed in contact mode when a potential difference from 3 to 9 V was applied between the probe and the sample (the sample was positively charged), the probe's impact on the surface was selected in the range of 1–10 nN depending on the

Рис.1. Топография (а) и карта локальной электропроводности (б) поверхности графита
Fig.1. Topography (a) and map of local electrical conductivity (b) of the graphite surface

жесткостью 0,03 и 0,11 Н/м с радиусом закругления острия около 35 нм. Перед экспериментом проводящее покрытие удалялось непосредственно с кончика острия путем трения о поверхность. Увеличение расстояния между электродами (краями проводящего покрытия на зонде и поверхностью графита) приводило к частичному окислению поверхности с формированием структур оксида графена и оксида графита вместо полного окисления с образованием газообразных оксидов углерода и ямок травления. Локальному окислению подвергалась поверхность свежесколотого высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) с мозаичностью $0,8^\circ$ производства "Атомграф-кристалл".

ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ ОКСИДА ГРАФЕНА, ПОЛУЧЕННОГО ХИМИЧЕСКИМ СИНТЕЗОМ

Образец оксида графена, предоставленный А.Григорьевой (ФНМ МГУ им. М.В.Ломоносова), получен по методу Тура [5]. Концентрация оксида графена в растворе диметилформамида – 0,001 г/мл. Образцы для зондовой микроскопии готовились на поверхности слюды с напыленным проводящим слоем (Cr – 5 нм, Au – 50 нм).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТА

Основные дефекты, наблюдаемые в топографии на поверхности сколов ВОПГ – это ступени

features of the cantilever used, the probe movement speed was $2 \mu\text{m/s}$. Relative air humidity was about 60%.

Conductive cantilevers CNC/Au11 and CSG11Au with a gold coating and average stiffness of 0.03 and 0.11 N/m with a tip radius of about 35 nm were used. Before the experiment, the conductive coating was removed directly from the point of the tip by rubbing against the surface. Increasing the distance between the electrodes (the edges of the conductive coating on the probe and the surface of the graphite) led to partial oxidation of the surface with the formation of graphene

oxide and graphite oxide structures instead of complete oxidation with formation of gaseous carbon oxides and etching pits. The surface of freshly cleaved highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) with the mosaicism of 0.8° produced by Atomgraf-crystal was subjected to local oxidation.

PREPARATION OF GRAPHENE OXIDE SAMPLES OBTAINED BY CHEMICAL SYNTHESIS

A sample of graphene oxide provided by A.Grigorieva (Lomonosov Moscow State University), was obtained by the Tour method [5]. The concentration of graphene

oxide in a solution of dimethylformamide is 0.001 g/ml. Samples for probe microscopy were prepared on the surface of mica with a deposited conductive layer (Cr – 5 nm, Au – 50 nm).

RESULTS OF PROBE MICROSCOPY OF GRAPHITE SURFACE

The main defects observed in topography on the surface of the cleaved HOPG are the cleavage steps, edge and screw dislocations with the Burgers vector perpendicular to the basal plane, grain boundaries.

According to the SRM data, the contact resistance for graphite and

скола, краевые и винтовые дислокации с вектором Бюргерса, перпендикулярным базисной плоскости, межзеренные границы.

По данным СРМ, сопротивление контакта для графита и кантилевера зависело как от исходного состояния проводящего покрытия на острие, так и от износа зонда и варьировалось в диапазоне от 1 МОм до 1 ГОм. На изображениях, полученных методом СРМ, выявляются все элементы топографии с резким изменением рельефа. Характерной особенностью также является вариация сопротивления атомных террас: террасам с большей высотой соответствует меньшее сопротивление (рис.1). Данный эффект объясняется гистерезисом области контакта при изменениях силы давления зонда при прохождении резких особенностей рельефа, на которых обратная связь не обеспечивает постоянства силы воздействия зонда на поверхность. В местах прохождения межзеренных границ локальное электрическое сопротивление падает относительно атомных террас, что позволило оценить линейные размеры кристаллитов (1,5–10 мкм).

ТОПОГРАФИЯ И ЛОКАЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПЛЕНОК ОКСИДА ГРАФЕНА, ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ ЛАО

Анализ данных АСМ для окисленных участков методом ЛАО позволил выделить два этапа частичного окисления поверхности графита в зависимости от приложенного напряжения. При низких напряжениях (менее 4–6 В) высота

Рис.2. Окисленный участок на графите при напряжении 4 В: а – топография; б – профиль поверхности; с – 3D-карта локальной электропроводности

Fig.2. Oxidized area on graphite at voltage of 4 V: a – topography; b – surface profile; c – 3D map of local electrical conductivity

поверхности практически не меняется, но увеличивается коэффициент трения между зондом и поверхностью в 1,5–2 раза. При повышении напряжения увеличение высоты поверхности происходит неоднородно, образуются отдельные выпуклые точки и линии. При дальнейшем увеличении напряжения

cantilever depended both on the initial state of the conductive coating on the tip and on the wear of the probe and varied in the range from 1 MΩ to 1 GΩ. The images obtained by the SRM reveal all the elements of topography with a sharp change in the relief. A characteristic feature is also the variation in the resistance of atomic terraces: terraces with a higher height correspond to a lower resistance (Fig.1). This effect is caused by the hysteresis of the contact area when the impact of the probe changes during the passage of sharp relief features, on which the feedback does not ensure the constancy of the force of the probe's

impact on the surface. At the locations of the grain boundaries, the local electric resistance decreases relative to the atomic terraces, which allowed to estimate the linear dimensions of the crystallites (1,5–10 μm).

TOPOGRAPHY AND LOCAL ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF GRAPHENE OXIDE FILMS OBTAINED BY LAO

Analysis of AFM data for oxidized areas by the LAO method allowed us to distinguish two stages of partial oxidation of the graphite surface depending on the applied voltage. At low voltages (less than

4–6 V), the surface height remains practically unchanged, but the friction coefficient between the probe and the surface increases by a factor of 1.5–2. With increasing voltage, the increase in the surface height occurs non-uniformly, and individual convex points and lines are formed. With a further increase in the voltage to 7–9 V, homogeneous regions are formed, the height of which increases linearly on the voltage. When the height of the oxidized regions is 1–1.5 nm, cracking of the upper carbon layer is observed. It can be assumed that in the first stage of partial oxidation, only

Рис.3. Чешуйка оксида графена, полученная химическим окислением на поверхности слюды, покрытой золотом: а – топография; б – локальная электропроводность

Fig.3. Flake of graphene oxide obtained by chemical oxidation on surface of mica covered with gold: a – topography; b – local electrical conductivity

до 7–9 В формируются однородные области, высота которых растет от напряжения линейно. При достижении высоты окисленных областей 1–1,5 нм наблюдается растрескивание верхнего углеродного слоя. Можно предположить, что на первом этапе частичного окисления происходит только химическая модификация верхнего слоя графита с присоединением кислородсодержащих групп. На втором этапе окисления увеличение высоты поверхности может быть объяснено интеркаляцией молекул воды в межслоевое пространство.

the chemical modification of the upper graphite layer with the addition of oxygen-containing groups occurs. In the second stage of oxidation, an increase in the height of the surface can be explained by the intercalation of water molecules into the interlayer space.

The results of the SRM show that at the first stage of partial oxidation, areas of 10–30 nm in size appear, in which the contact resistance increases by approximately 10 times in comparison with the unoxidized areas of graphite (Fig.2). Such areas occupy less than 50% of the area of the modified surface. It can be assumed that at the first stage of

oxidation the aromatic structure of the graphene grid is destroyed only locally. In other areas, the contact resistance remains the same as for unoxidized graphite.

In the second stage of partial oxidation, when the voltage is increased, the combination of individual sections with an increased contact resistance is observed, and when the height of the oxidized regions is about 1 nm, these areas occupy almost the entire area of the surface being modified. It is interesting to note that with a significant spatial inhomogeneity of the contact resistance of oxidized areas with a height in the range from

Результаты СРМ показывают, что на первом этапе частичного окисления появляются области размером 10–30 нм, в которых контактное сопротивление возрастает приблизительно в 10 раз по сравнению с неокисленными участками графита (рис.2). Такие области занимают менее 50% площади модифицированного участка поверхности. Можно предположить, что на первом этапе окисления ароматическая структура графеновой сетки разрушается только локально. В остальных областях контактное сопротивление остается таким же, как для неокисленного графита.

На втором этапе частичного окисления при повышении напряжения наблюдается объединение отдельных участков с повышенным контактным сопротивлением, и при достижении высоты окисленных областей величины около 1 нм эти участки занимают почти всю площадь модифицируемой поверхности. Интересно отметить, что при существенной пространственной неоднородности контактного сопротивления для окисленных областей с высотой в интервале от 0,3 до 1,0 нм, их топография остается достаточно гладкой со среднеквадратичной шероховатостью на уровне 0,1 нм.

Сравнение данных АСМ и СРМ позволяет сделать предположение, что увеличение расстояния между поверхностным слоем графита и соседним слоем, а, следовательно, и интеркаляция молекул воды, происходят равномерно во всей модифицируемой области, тогда как разрушение ароматической структуры верхнего углеродного слоя носит островковый

0.3 to 1.0 nm, their topography remains fairly smooth with a RMS roughness of about 0.1 nm.

Comparison of the data of AFM and SRM allows to make the assumption that an increase in the distance between the surface layer of graphite and the adjacent layer, and, consequently, the intercalation of water molecules, occur evenly throughout the entire modifiable region, whereas the destruction of the aromatic structure of the upper carbon layer is of an islet character. There were no changes in the nature of the LAO process in the areas of passage of the cleavage steps.

характер. Каких-либо изменений в характере протекания процесса ЛАО в местах прохождения ступеней скола выявлено не было.

ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ЧЕШУЕК ОКСИДА ГРАФЕНА, ПОЛУЧЕННЫХ ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Исследование методом АСМ показало, что размеры чешуек оксида графена в плоскости подложки находились в диапазоне от 400 до 1700 нм, высота чешуек составила 1–15 нм. Поверхность частиц характеризовалась среднеквадратичной шероховатостью 0,5–0,9 нм, содержала выступы с высотой 1–3 нм и размером в плоскости чешуек 50–90 нм. Исследование образцов методом СРМ показало, что контактное сопротивление при прохождении зондом частичек оксида графена увеличивалось с 80 МОм до 3 ГОм, причем пространственное распределение контактного сопротивления являлось однородным (рис.3). По морфологии поверхности и характеру распределения локальной электропроводности оксид графена, полученный химическим методом, близок к слоям оксида графена, формируемым методом ЛАО при высоких напряжениях.

ВЫВОДЫ

В работе установлено, что на начальных этапах формирования оксида графена методом ЛАО происходит островковое окисление поверхности с образованием участков с пониженной локальной электропроводностью. Между этими участками структура верхнего слоя графита сохраняется. При более интенсивном окислении шероховатость

поверхности растёт, и понижение электропроводности наблюдается для всей области модификации, а морфология и локальная электропроводность формируемых слоев оксида графена оказывается близкой к данным параметрам для оксида графена, полученного химическим способом.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 16-33-00866 мол. а Синицыной О.В., № 17-52-560001 Мешкова Г.Б. и № 16-29-06290 Яминского И.В.

ЛИТЕРАТУРА

1. Toda K., Furue R., Hayami S. Recent progress in applications of graphene oxide for gas sensing: A review // *Chimica Acta*. 2015. 878. 43–53.
2. Shvets V.V., Sinitsyna O.V., Meshkov G.B., Yaminsky I.V. On the Contrast of the Terrace Conductivity of Graphite // *Moscow University Physics Bulletin*. 2010. 65 (6). 501–505.
3. Sinitsyna O.V., Meshkov G.B., Yaminsky I.V. A novel tool for the local anodic oxidation of graphite // *Proc. IMechE, Part N: J. Nanoengineering and Nanosystems*. 2010. 224(3–4). 133–138.
4. Byun I., Yoon D., Choi J.S., Hwang I., Lee D.H., Lee M.J., Kawai T., Son Y., Jia Q., Cheong H., Park B.H. Nanoscale Lithography on Monolayer Graphene Using Hydrogenation and Oxidation // *ACS Nano*. 2011. 5(8). 6417–6424.
5. Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L.B., Lu W., Tour J.M. Improved Synthesis of Graphene Oxide // *ACS Nano*. 2010. 4. 4806–4814.

PROBE MICROSCOPY OF GRAPHENE OXIDE FLAKES OBTAINED BY CHEMICAL METHOD

The AFM study showed that the dimensions of flakes of graphene oxide in the substrate plane were in the range from 400 to 1700 nm, the height of the flakes was 1–15 nm. The surface of the particles was characterized by a RMS roughness of 0.5–0.9 nm, contained protrusions with a height of 1–3 nm and a size in the flake plane of 50–90 nm. The study of samples by the SRM method showed that the contact resistance when the probe passed particles of graphene oxide increased from 80 MΩ to

3 GΩ and the spatial distribution of the contact resistance being homogeneous (Fig.3). According to the morphology of the surface and the nature of the distribution of local electrical conductivity, the graphene oxide obtained by the chemical method is close to the layers of graphene oxide formed by the LAO method at high voltages.

CONCLUSIONS

It is established that at the initial stages of formation of graphene oxide by the LAO, island surface oxidation occurs with the formation of areas with a reduced local electrical conductivity. Between

these areas the structure of the top layer of graphite is preserved. With more intense oxidation, the surface roughness increases, and a decrease in the electrical conductivity is observed for the whole modification region. The morphology and local electrical conductivity of the obtained graphene oxide layers are close to those parameters for the graphene oxide obtained by chemical method.

The study was carried out with the financial support of the RFBR in the framework of scientific projects No. 16-33-00866 (O.Sinitsyna), 17-52-560001 (G.Meshkov) and 16-29-06290 (I.Yaminsky). ■