

## Пленки оксида графена, напечатанные на твердых и гибких подложках, для широкого спектра приложений

© И.В. Антонова<sup>+,\*</sup>, И.А. Котин<sup>+</sup>, В.И. Попов<sup>□</sup>, Ф.Д. Васильева<sup>+□</sup>,  
А.Н. Капитонов<sup>□</sup>, С.А. Смагулова<sup>+□</sup>

<sup>+</sup> Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

<sup>\*</sup> Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

<sup>□</sup> Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, 677000 Якутск, Россия

E-mail: antonova@isp.nsc.ru

(Получена 2 февраля 2016 г. Принята к печати 10 февраля 2016 г.)

Проведено сравнение структуры пленок, полученных из чернил оксида графена на водной основе методом 2D печати на разных подложках, включая гибкие. Показано, что нанесение тонкой пленки из поливинилового спирта, обеспечивающей гидрофильность подложек, приводит не только к более равномерному нанесению чернил, но и к более плотной структуре пленки с меньшим рельефом поверхности. Обработка суспензии оксида графена блендером позволяет дополнительно уменьшить размер частиц суспензии, в результате чего улучшается структура и уменьшается рельеф поверхности пленки в целом. Сравнение электрических свойств пленок на кремнии с разными покрытиями, обеспечивающими гидрофильность подложек, показало, что свойства структур значительно зависят от типа покрытий, которые могут приводить к смене типа проводимости кремниевой подложки и легированию пленки оксида графена. При толщине пленок из оксида графена не более 25 нм заметные токи ( $> 1$  мкА) появляются в пленках при напряжениях выше 1–1.5 В. Слои оксида графена перспективны для защитных и изолирующих покрытий, сенсоров, а в случае восстановления для прозрачных электродов.

### 1. Введение

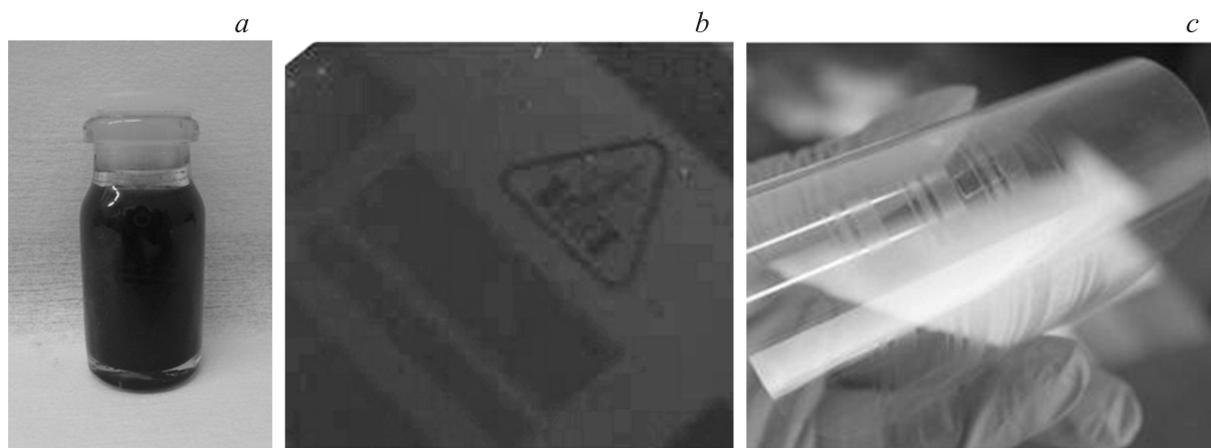
Печатная электроника предлагает привлекательную альтернативу традиционным технологиям, основанным на литографии, возможностью создания дешевых, гибких устройств, с широким спектром, как правило, бытовых применений [1–3]. Функциональные свойства напечатанных слоев задаются чернилами, осаждаемыми на подложку, создавая активные или пассивные устройства, такие как тонкопленочные транзисторы, резисторы, солнечные элементы, светоизлучающие диоды и сенсоры [2,3].

Графен крайне привлекателен как проводящий компонент для печати электронных устройств из-за высокой проводимости, химической стабильности и гибкости проводящих пленок [4]. Графеновые чернила обеспечивают альтернативу традиционным углеродным чернилам, которые показывают ограниченную проводимость и совместимость со струйной печатью. На основе модифицированного графена, и оксида графена, в частности, могут быть получены изолирующие, полупроводниковые слои, а также различные активные функциональные материалы [5]. Среди различных подходов для получения графена химическое расслоение графита имеет важные преимущества, такие как недорогие исходные материалы, возможность использования в гибкой и/(или) прозрачной электронике и совместимость с аддитивными печатающими методами. В настоящее время только получение оксида графена является хорошо отработанной и дешевой технологией. Возможность восстановле-

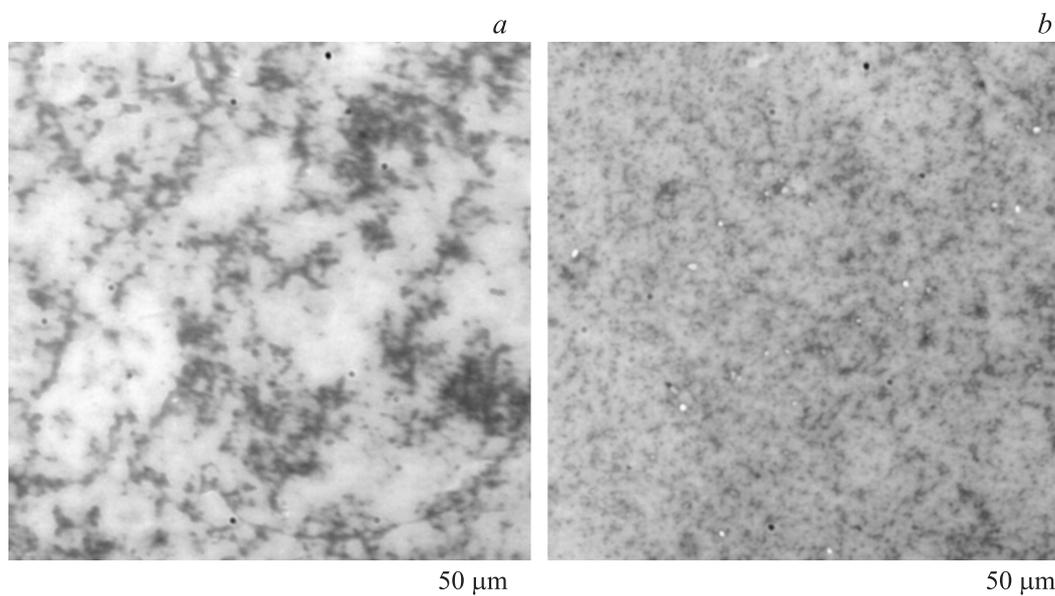
ния оксида графена значительно расширяет спектр его возможных применений. В настоящее время продемонстрированы возможности печатных технологий восстановленным оксидом графена для создания электродов органических тонкопленочных транзисторов, сенсоров, антенн и других приложений [6–8].

Данная работа направлена на исследование структурных и диэлектрических свойств напечатанных слоев оксида графена на разных твердых и гибких подложках с различными дополнительными гидрофильными покрытиями. Получено, что пленки имеют наиболее плотную структуру и меньший рельеф поверхности при нанесении их на пленку из поливинилового спирта. Обработка суспензии оксида графена блендером позволяет дополнительно уменьшить размер частиц суспензии, в результате чего уменьшается шероховатость поверхности пленки. Исследование вольт-амперных характеристик показало, что для слоев толщиной  $\sim 25$  нм токи утечки через пленку остаются менее 1 мкА при напряжениях до 1–1.5 В.

В качестве исходного сырья для получения суспензии оксида графена использовали графит фирмы Sigma Aldrich. Измерения размеров исходных частиц графита показали, что их толщина составляет  $\sim 0.15$  мм, латеральные размеры  $\sim 0.6$  мм. Суспензия оксида графена (ОГ) получена окислением графита модифицированным методом Хаммерса с использованием серной кислоты и перманганата калия. После получения водной суспензии ОГ, ее центрифугирования и фильтрации получались чернила, которые и были использованы для печати.



**Рис. 1.** *a* — чернила из оксида графена, использованные для печати. Содержание графена 2 мг/мл. Примеры пленок из ОГ, напечатанных на подложках SiO<sub>2</sub>/Si (*b*) и PET (*c*).



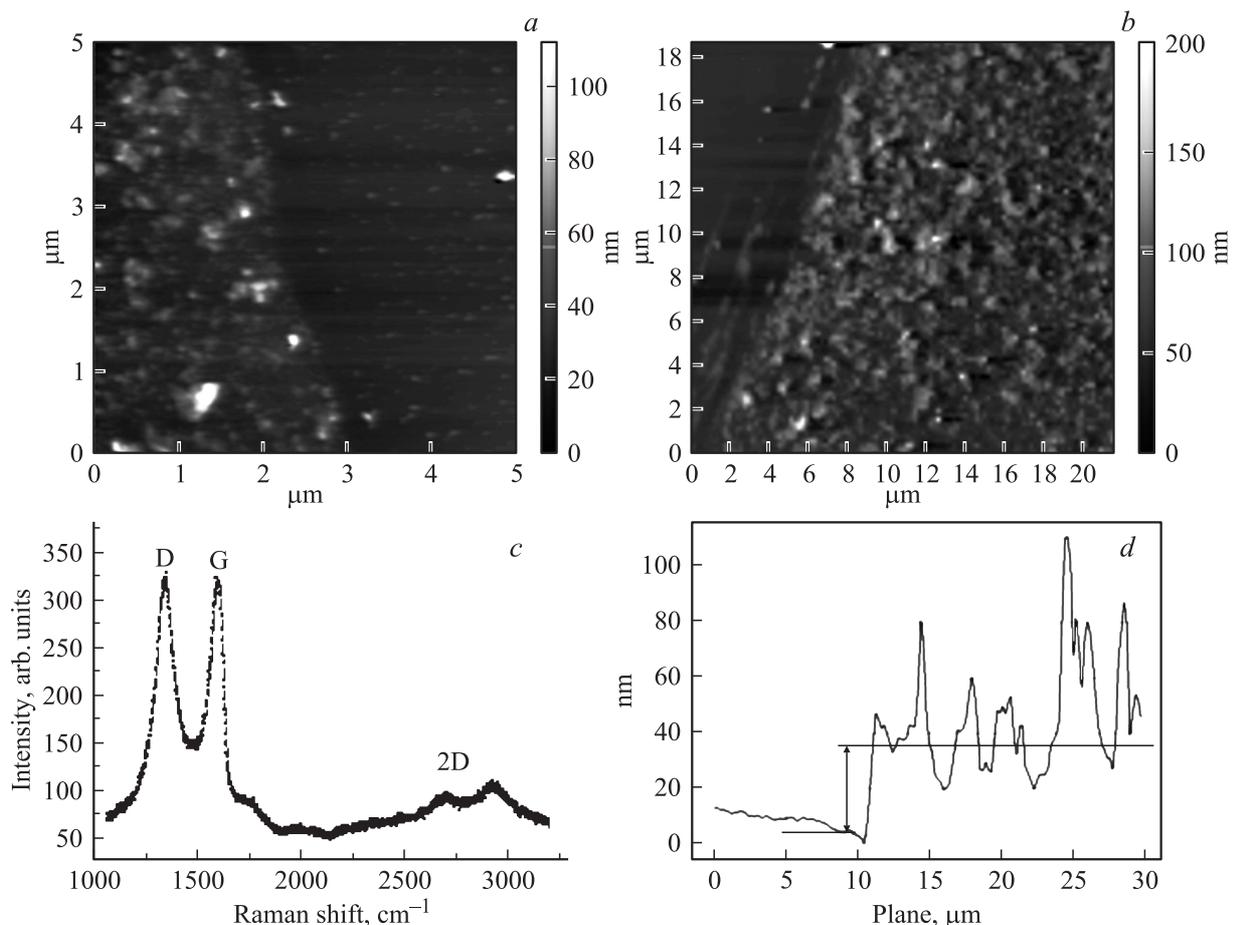
**Рис. 2.** Два слоя ОГ, напечатанных на подложке SiO<sub>2</sub>/Si без дополнительной обработки (*a*), на подложке SiO<sub>2</sub>/Si, покрытой монослоем APTES (*b*).

Содержание оксида графена варьировалось от 2 до 4 мг/мл. Латеральный размер чешуек ОГ в суспензии составлял менее 1 мкм, а средняя толщина чешуек  $\sim 1.5$  нм. Важно отметить, что при хранении чернила оставались стабильными (не происходило расслоение раствора) в течение, как минимум, нескольких месяцев. Фотография чернил из оксида графена приведена на рис. 1, *a*, а на рис. 1, *b, c* — напечатанные слои на твердой и гибкой подложке. Динамическое значение вязкости использованного раствора с содержанием ОГ 2 мг/мл составило 1.6 мПа · с.

Для печати был использован струйный принтер EPSON (Epson Stylus Photo R220). После небольшой переделки подающего диск устройства, на данном принтере можно было печатать на твердых и на гибких подложках. Диаметр сопла составлял 20 мкм. Перед

печатью суспензия была отфильтрована на трековой мембране с диаметром пор 400 нм.

Печать проводилась на пластинах кремния *p*-типа проводимости и окисленного кремния (SiO<sub>2</sub>/Si, толщина окисла 300 нм). Так как печать осуществлялась чернилами на водной основе, на поверхность Si и SiO<sub>2</sub>/Si для обеспечения адгезии к подложке (гидрофильности подложки) наносился либо монослой (3-аминопропил)триметоксисилана (химическая формула H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, APTES), либо тонкая пленка поливинилового спирта (PVA). Для гидрофильного кремния нанесение APTES или PVA необходимо, так как поверхность кремния после очистки быстро покрывается слоем естественного окисла. APTES образует монослой на поверхности в результате присоединения данных молекул к атомам кремния. Группы NH<sub>2</sub>- дают *n*-тип



**Рис. 3.** *a, b* — АСМ изображения поверхности пленки из 5 и 16 напечатанных слоев на подложке АPTES/SiO<sub>2</sub>/Si; *c* — спектр КРС, снятый на пленке из 16 слоев; *d* — изменение рельефа поверхности вблизи края напечатанной пленки из 16 слоев.

легирования для приповерхностного слоя. В результате, как будет показано далее, на кремнии *p*-типа проводимости формируется тонкий слой *n*-типа, т.е. формируется *p-n*-переход. PVA — синтетический полимер с молекулярной массой 13 000 и химической формулой (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>*n*</sub>,

Из гибких подложек для печати были использованы следующие пленки: (1) полиэтилентерефталата (PET) с адгезивным покрытием для печати чернилами на водной основе (Lomond, для струйных принтеров) и (2) PET с тонкой пленкой поливинилового спирта (толщина ~ 20 нм) также для улучшения адгезии. Обозначим эти пленки как PET-1 и PET-2 соответственно.

В целом нанесение на подложки покрытия, обеспечивающего их гидрофильность, приводило к более равномерному нанесению чернил при печати. На рис. 2 представлены оптические изображения поверхности окисленного кремния со слоем оксида графена, полученного после печати двух слоев на SiO<sub>2</sub> с нанесенным монослоем АPTES и без него. Видно, что подготовка поверхности приводит к более равномерному распределению частиц ОГ.

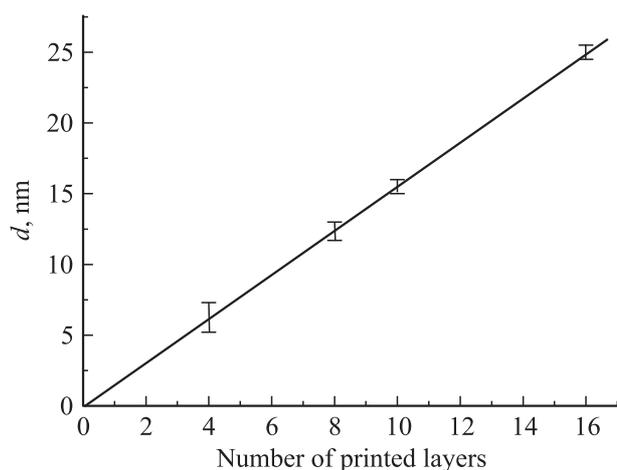
Для исследования структуры пленок были использованы сканирующий электронный микроскоп (СЭМ),

атомно-силовой микроскоп, а также метод комбинационного рассеяния света (КРС). Использовались сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) на JEOL JSM-7800F, атомно-силовой микроскоп (АСМ) Solver Next-011 (NT-MDT). Измерения спектров КРС проводились на установке INTEGRA Spectra при длине волны возбуждения лазера 532 нм. Для измерения вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик к пленкам создавались омические контакты из серебряной пасты, и затем для диагностики пленки использовался комплекс определения электрофизических параметров материалов на основе пикоамперметра Keithley 6485 и измерителя иммитанса E7-12. Измерения вязкости проводились с использованием вибрационного вискозиметра SV-10.

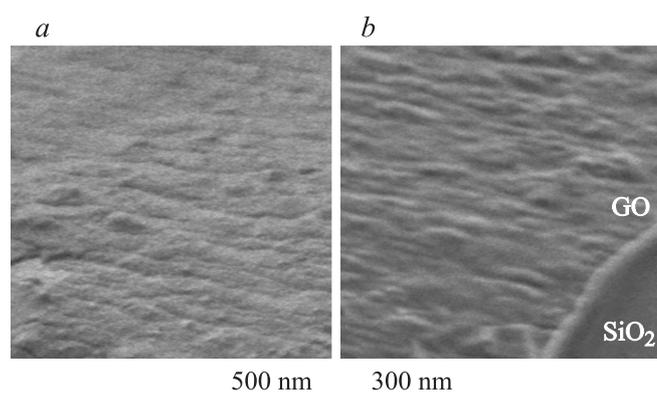
## 2. Результаты и их обсуждение

### 2.1. Структурные свойства и параметры напечатанных слоев оксида графена

На рис. 3 представлены АСМ изображения поверхности пленки из 5 и 16 печатных слоев на подложке АPTES/SiO<sub>2</sub>/Si, а также спектры КРС и изменение



**Рис. 4.** Зависимость толщины пленки, по данным АСМ, от количества напечатанных слоев без учета вклада в толщину вертикально расположенных частиц, дающих пики при измерении рельефа поверхности.



**Рис. 5.** Изображение поверхности пленки из GO на подложках PET и SiO<sub>2</sub>/Si, полученное на сканирующем электронном микроскопе. Полосы на поверхности соответствуют направлению движения печатающей головки.

рельефа поверхности вблизи края пленки из 16 слоев. Печать проводилась с периодическим (через 2–3 слоя) подсушиванием напечатанного слоя для удаления воды. Получилось, что в обоих случаях пленка была сплошной. В напечатанных слоях чешуйки оксида графена располагаются случайным образом, образуя значительный рельеф поверхности (до 200 нм).

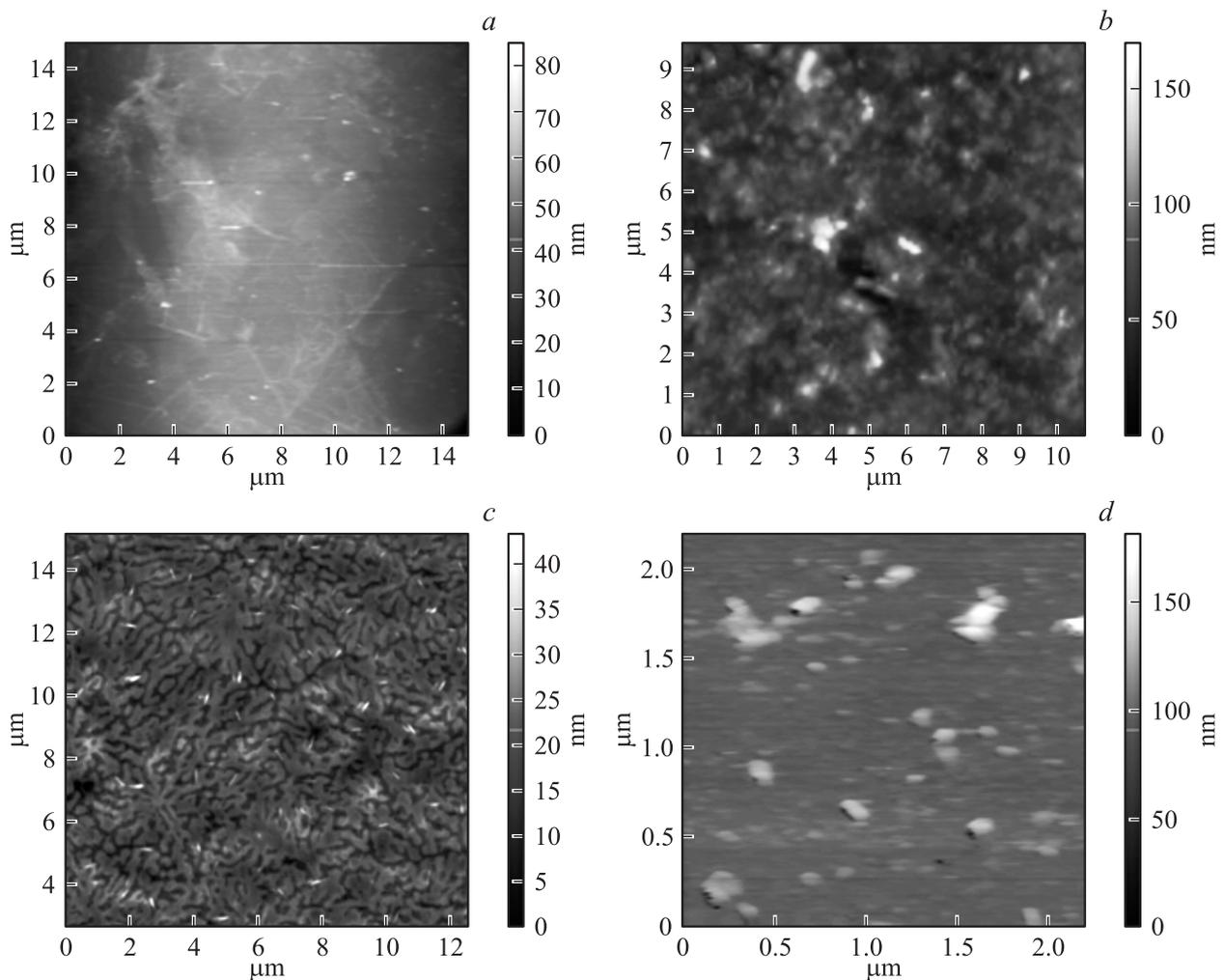
Спектры КРС, представленные на рис. 3, с, являются типичными для ОГ. В окисленном графене у некоторых атомов углерода появляется четвертая ковалентная связь с атомом кислорода в результате перехода атома углерода из состояния  $sp^2$ - в состоянии  $sp^3$ -гибридизации. Образование участков с состоянием  $sp^3$ -гибридизации вносит вклад в разупорядочение кристаллической решетки идеального графена, что отражается в появлении пика D, уширении пика G и уменьшении интенсивности пика 2D.

Зависимость толщины пленки ОГ от количества напечатанных слоев, по данным АСМ, представлено на рис. 4. Толщина определялась без учета выбросов, связанных с вертикально расположенными чешуйками. Средняя толщина одного напечатанного слоя составляет 1.6 нм, что согласуется со средней толщиной отдельных чешуек ОГ в суспензии.

На рис. 5 представлены изображения поверхности напечатанных слоев на гибкой и твердой подложках, полученные с помощью СЭМ. Полосы, видимые на поверхности, соответствуют направлению печати и связаны с такой особенностью работы струйного принтера, когда расстояние между отдельными соплами в печатающей головке несколько больше, чем размер капель.

На рис. 6 приведены изображения поверхности, полученные с помощью АСМ для той же суспензии, но нанесенной на поверхность каплями, и слоев, напечатанных на разных подложках. Слой, полученный из капли, выглядит совершенно иначе, чем напечатанные слои. Этот слой более плотный с гладкой поверхностью, что связано, скорее всего, с действием капиллярных сил, а при высыхании капли — сил ван-дер-Ваальса между отдельными частицами суспензии в пленке. В результате на поверхности не видно отдельных чешуек, а удалить или нарушить такие слои трудно. Значительный рельеф поверхности (пики до 100–200 нм, рис. 6, b) и, как следствие, относительно рыхлую структуру имеют напечатанные пленки, что должно сказаться на электрофизических свойствах ОГ и на проводимости при восстановлении слоев. Такая структура наблюдалась на подложках Si и SiO<sub>2</sub>/Si с монослоем АРТЕС на поверхности и на гибкой подложке PET-1. Совершенно другая структура пленки обнаружена для пленки ОГ на гибкой подложке PET-2 и на кремниевых подложках с тонкой пленкой PVA на поверхности, АСМ изображение поверхности этой пленки представлено на рис. 6, с. Пленка имеет гофрированную поверхность и в то же время существенно более плотно и ровно прилегающие слои ОГ. По-видимому, благодаря водорастворимому покрытию PVA на подложке, вода из наносимых при печати слоев взаимодействовала с PVA, и в результате чешуйки ОГ капиллярными силами хорошо притянуты друг к другу. Пленка ОГ, напечатанная на подложке PVA/Si, также имеет более плотную структуру по сравнению с АРТЕС/Si. И только отдельные относительно крупные частицы увеличивают рельеф поверхности. Таким образом, использование покрытия из поливинилового спирта, нанесенного на любые подложки, способствует получению при печати чернилами на водной основе более плотной и ровной пленки ОГ.

Спектры КРС для 16 слоев ОГ на подложке PET-1 и отдельно для этой подложки приведены на рис. 7, a. Видно, что спектр КРС для напечатанных слоев ОГ складывается из спектров КРС ОГ и подложки. Аналогично выглядят спектры КРС для напечатанных слоев ОГ на подложках PVA/PET-2.

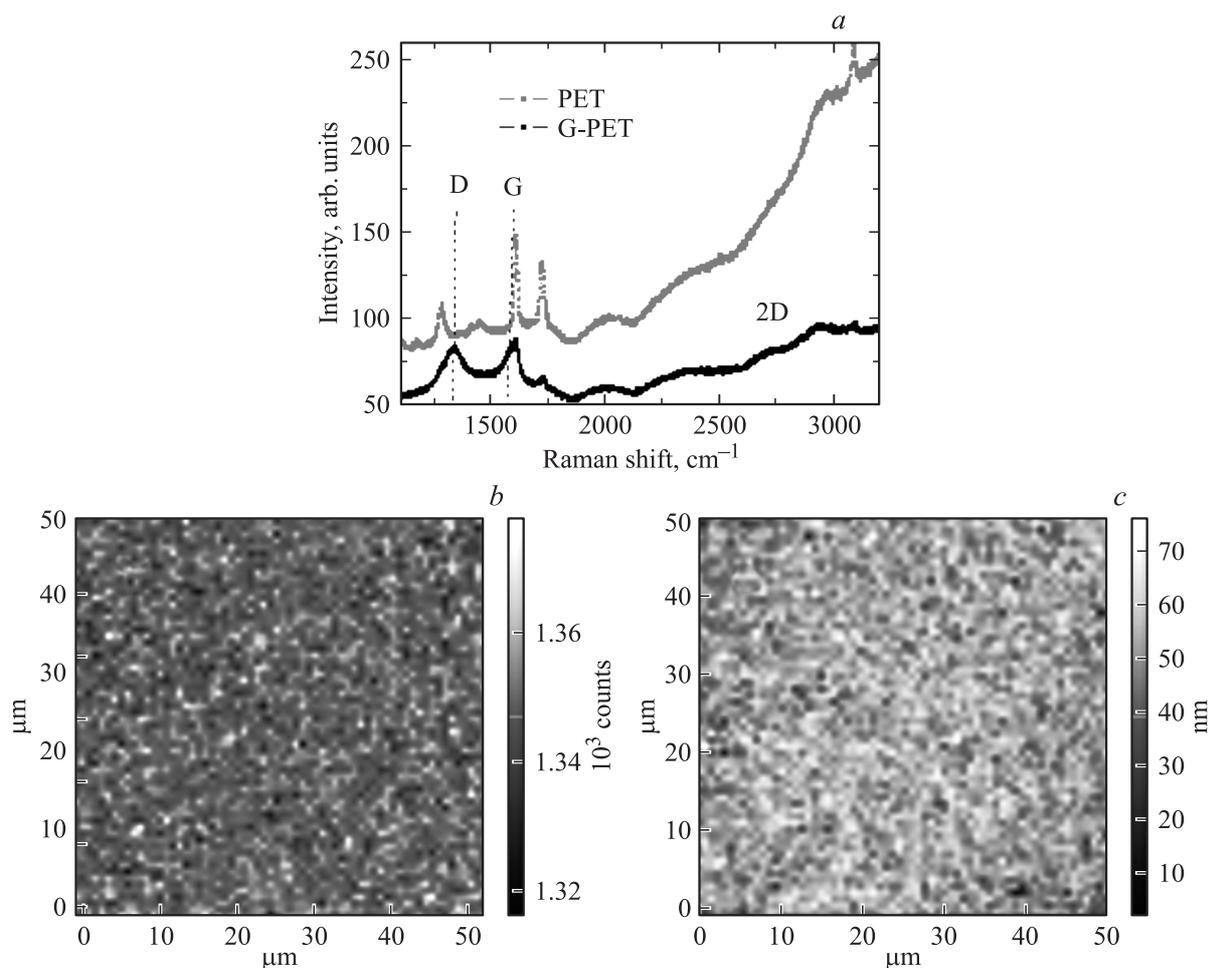


**Рис. 6.** АСМ изображения поверхности пленки, полученной из суспензии оксида графена, (а) нанесенных каплями, 15 напечатанных слоев на гибкой подложке PET-1 (b) и (c) PET-2 с пленкой из поливинилового спирта толщиной 20 нм и (d) 20 слоев на PVA/Si.

Были сняты карты КРС для двух основных пиков D и G, наблюдаемых на спектрах КРС для оксида графена (рис. 7 *b, c*) на подложке APTE/SiO<sub>2</sub>/Si. Хорошая однородность расположения пиков на карте площадью 50 × 50 мкм говорит об однородности напечатанной пленки и отсутствии дефектов пленки и посторонних включений.

Для проверки качества адгезии слоев, нанесенных каплями или напечатанных на разных гибких и твердых подложках, была предпринята попытка удаления слоев с поверхности твердых и гибких подложек. Оказалось, что в случае нанесения каплями силы ван-дер-Ваальса, возникающие между тонкими листиками ОГ и подложкой, приводят к тому, что слои не возможно удалить химическими методами, путем обработки ультразвуком или другими обработками. Аналогично вели себя слои, полученные на пленках ПВА на кремнии или SiO<sub>2</sub>/Si и на гибких подложках. Многократные сгибания подложек не приводили к механическим разрушениям напечатанных слоев.

Как видно на рис. 6, *b, d* в суспензии ОГ присутствуют крупные частицы, от которых желательно было бы избавиться. Во время изготовления суспензии было обнаружено, что увеличение времени обработки ультразвуком, начиная с некоторого момента, уже не приводило к дальнейшему измельчению и расслоению частиц. В то же время недавно было продемонстрировано, что обработка суспензии в бытовом блендере позволяет значительно уменьшить размеры частиц суспензии [9]. Мы воспользовались этим приемом и провели дополнительную обработку суспензии блендером. Результаты представлены на рис. 8. АСМ изображения пленки, полученной из суспензии до и после блендера, а так же гистограммы распределения частиц по размерам демонстрируют значительное уменьшение частиц. КРС спектры при этом показывают некоторое увеличение соотношения пиков D/G: исходно отношение D/G = 1.02, после 40 мин обработки оно составило 1.12 и практически не изменилось (D/G = 1.13) при увеличении времени обработки до 120 мин. Таким обра-



**Рис. 7.** *a* — спектры КРС для подложки PET-1 и 15 слоев ОГ на этой же подложке. Карты КРС для основных пиков *D* (*b*) и *G* (*c*), наблюдаемых на спектрах КРС для напечатанной пленки из оксида графена (16 слоев) на подложке APTES/SiO<sub>2</sub>/Si.

зом, использование блендера действительно позволило заметно уменьшить размеры чешуек оксида графена, что важно для улучшения качества чернил, используемых для печати.

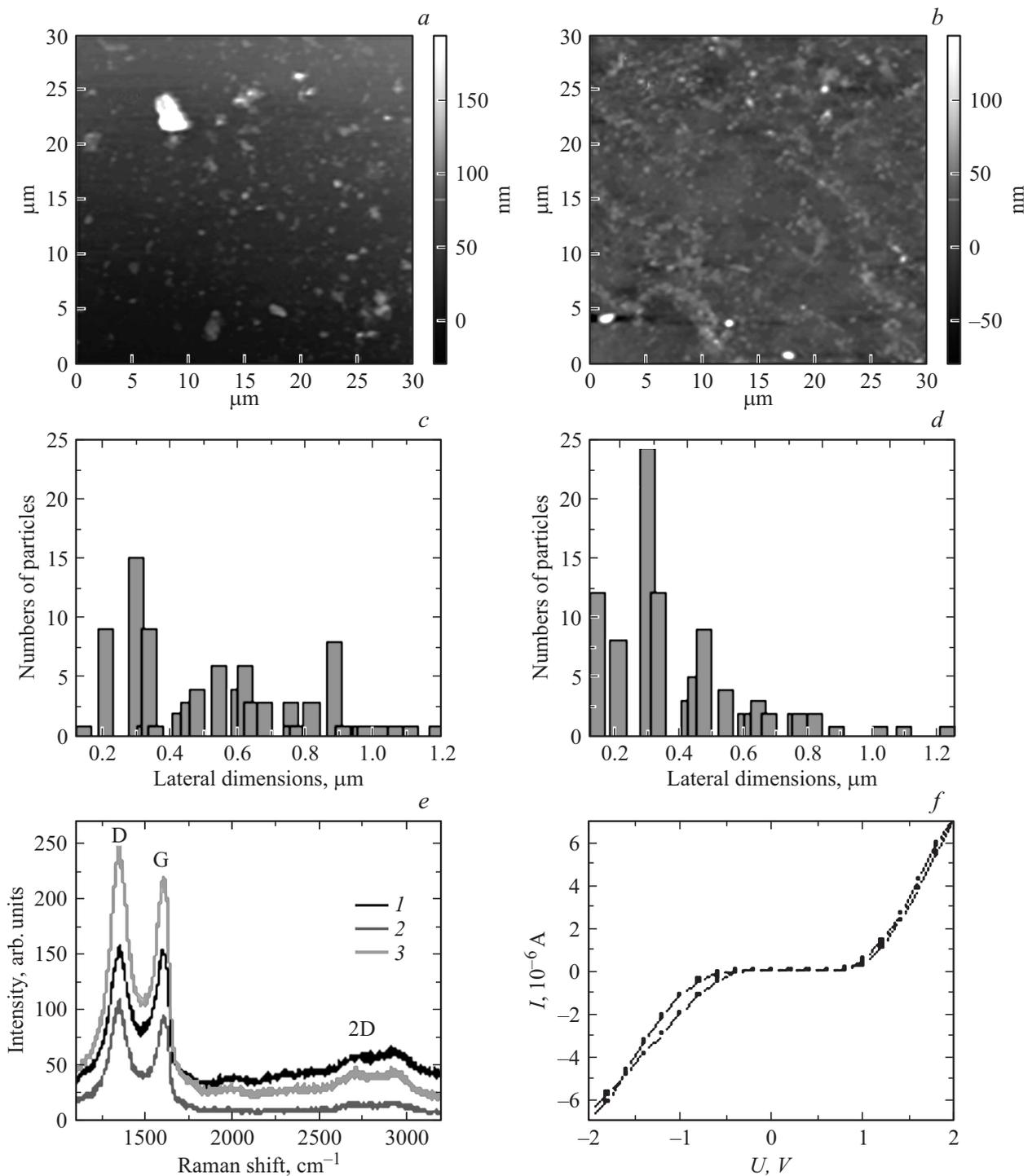
## 2.2. Электрофизические свойства напечатанных пленок ОГ

Рассмотрим электрические свойства напечатанных пленок ОГ и влияние на них дополнительных покрытий на подложках, способствующих более однородному нанесению водного раствора ОГ. Для диагностики пленок были выбраны структуры ОГ на APTES/Si и PVA/Si, на которых были созданы контакты из серебряной пасты и измерены вольт-амперные характеристики. Напряжение прикладывалось либо между двумя контактами на пленке (латеральные измерения), либо между пленкой и кремниевой подложкой (вертикальная конфигурация измерений). На рис. 9 представлены вольт-амперные характеристики для двух типов структур с разной подготовкой поверхности, измеренные в латеральной и вертикальной конфигурациях. Из измерений следует, что

монослой APTES приводит к конверсии типа проводимости приповерхностного слоя кремниевой подложки на *n*-тип проводимости.

В случае нанесения пленки PVA кремниевая подложка свои свойства не меняет. С другой стороны, монослой APTES не растворяется и не изменяется при нанесении на него чернил на водной основе. Пленка PVA (исходная толщина ~ 20 нм) частично растворяется водой. В результате при печати чернилами на водной основе ее толщина уменьшается. Эти обстоятельства затрудняют сравнение изоляционных свойств пленок ОГ на разных дополнительных слоях, обеспечивающих гидрофильность поверхности подложки.

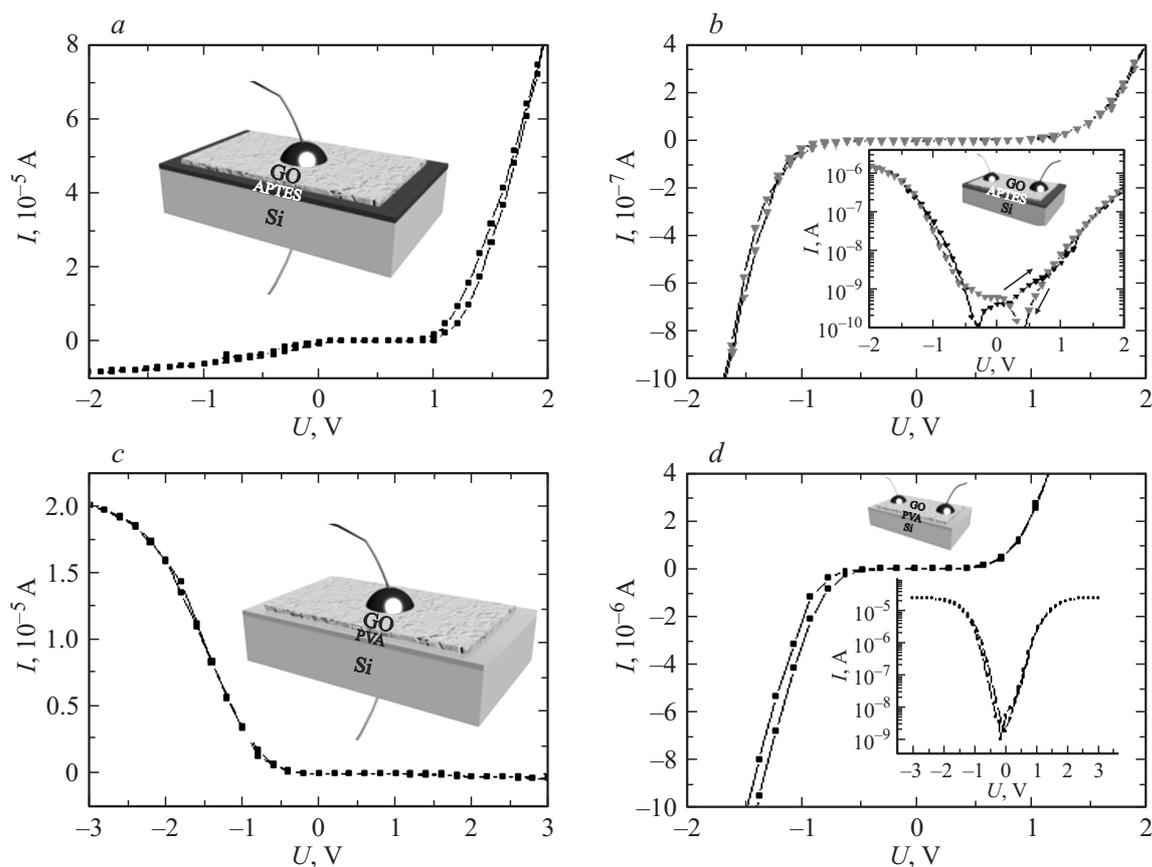
Тем не менее из сравнения токов, измеренных в вертикальной конфигурации, видно, что в случае печати пленки ОГ на подложке PVA/Si токи в несколько раз меньше, несмотря на отсутствие *n-p*-перехода. Более того, для структур ОГ/PVA/*p*-Si в открытом состоянии (отрицательное напряжение) наблюдается насыщение тока. Возможно, сказывается пленка PVA, ограничивающая токи в структуре. Напряженность электрического поля, когда начинает возрастать ток через пленку,



**Рис. 8.** *a, b* — АСМ изображения поверхности и *c, d* — гистограммы распределения частиц по размерам для пленок, полученных (*a, c*) до и (*b, d*) после 120 мин обработки блендером. Площадь для анализа размеров частиц составляла  $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-2}$ . *e* — КРС спектры для пленок, полученных до (1) и после 40 (2) и 120 мин (3) обработки блендером; *f* — вольт-амперные характеристики, измеренные в латеральной конфигурации (расстояние между контактами 1 мм, площадь контактов  $0.8 \text{ мм}^2$ ).

ку толщиной 20–25 нм, в обоих структурах составила  $(4\text{--}5) \times 10^5 \text{ В/см}$ . В случае латеральных измерений токи в пленках ОГ на PVA/Si, наоборот, выше, чем для ОГ на подложке APTES/Si. Более того, вставки с вольт-амперными зависимостями в логарифмическом

масштабе демонстрируют изменения характера этих зависимостей при низких напряжениях — расширяется область напряжений, при которых наблюдаются низкие токи. Это может быть связано с взаимодействием ОГ и подложки APTES/Si. Известно, что использование



**Рис. 9.** Вольт-амперные характеристики для 20 слоев ОГ, напечатанных на подложках (a, b) APTES/Si и (c, d) PVA/Si; a, c — вертикальные и b, d — латеральные измерения. На вставках — те же латеральные вольт-амперные характеристики в логарифмическом масштабе. Площадь контактов составляла  $0.8 \text{ мм}^2$ , расстояние между контактами для латеральных измерений составляло 1 мм в обоих случаях.

подложек с монослоем APTES приводит к *n*-типу легирования графена и аналогично нашим наблюдениям расширился диапазон напряжений с низкими токами [10]. Можно предположить, что легирование имеет место и для напечатанных пленок.

В целом при толщине пленок не более 25 нм заметные токи (более 1 мкА) появляются в пленках при напряжениях выше 1–1.5 В, что соответствует слоевому сопротивлению 10–0.1 МОм/кв. Это достаточно хорошие изолирующие свойства для пленок, созданных из чешуек нанометровых размеров.

Измерения вольт-амперных характеристик для пленок до и после обработки блендером в течение 120 мин, полученных на подложках  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  и Si, показали, что изолирующие свойства этих пленок практически не изменились (рис. 8, g). Токи, полученные в этих пленках, так же как и на рис. 7, лежат в диапазоне единиц микроампер.

Напечатанные слои оксида графена представляют интерес для широкого спектра приложений. Среди них прозрачные электроды [11], защитные и изолирующие покрытия [12], сенсоры газов, влажности, температуры [13,14], радиочастотные идентификаторы и этикет-

ки [15], тонкопленочные аккумуляторы [16] и многое другое. Появление нового класса веществ на основе графена и его химических модификаций, как ожидается, будет для печатной электроники значительным прорывом с точки зрения улучшения рабочих характеристик получаемых приборных структур и значительного расширения спектра применения 2D печатных технологий.

### 3. Заключение

Проведен сравнительный анализ свойств пленок оксида графена, напечатанных на разных твердых и гибких подложках. Показано, что нанесение тонкой пленки из поливинилового спирта для гидрофильности подложек обеспечивает равномерное нанесение чернил, более плотную структуру пленки, меньший рельеф поверхности и лучшую адгезию частиц оксида графена с поверхностью. Обработка суспензии оксида графена блендером позволяет дополнительно уменьшить размер частиц суспензии ОГ, рельефа поверхности пленки. Сравнение электрических свойств пленок на кремнии с разными покрытиями, обеспечивающими гидрофильность подло-

жек, показало, что свойства структур зависят от типа дополнительного покрытия, могут приводить к смене типа проводимости кремниевой подложки и заметно влияют на проводимость пленок. Однако в целом при толщине пленок из оксида графена не более 25 нм слоевое сопротивление составляет 10–0.1 МОм/кв. Слои оксида графена перспективны для защитных и изолирующих покрытий, сенсоров, а в случае восстановления для прозрачных электродов и широкого спектра других приложений.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 15-02-00008.

Авторы благодарны В.Б. Тимофееву (СВФУ им. М.К. Аммосова) за проведение исследования поверхности напечатанных слоев методом сканирующей электронной микроскопии.

## Список литературы

- [1] S. Gambhir, R. Jalili, D.L. Officer, G.G. Wallace. *NPG Asia Materials*, **7**, e 186 (2015).
- [2] D.A. Dikin, S. Stankovich, E.J. Zimney, R.D. Piner, G.H.B. Dommett, G. Evmenenko, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff. *Nature*, **448**, 457 (2007).
- [3] J. Zhao, S. Pei, W. Ren, L. Gao, H.-M. Cheng. *ACS Nano*, **4**, 5245 (2010).
- [4] J. Li, M.C. Lemme, M. Ostling. *Chem Phys. Chem.*, **15**, 3427 (2014).
- [5] M.F. Craciun, I. Khrapach, M.D. Barnes, S. Russo. *J. Phys.: Condens. Matter*, **25**, 423 201 (2013).
- [6] I.K. Moon, J.I. Kim, H. Lee, K. Hur, W.C. Kim, H. Lee. *Sci. Rep.*, **3**, 1112 (2013).
- [7] X. Huang, T. Leng, X. Zhang, J.C. Chen, K.H. Chang, A.K. Geim, K.S. Novoselov, Z. Hu. *Appl. Phys. Lett.* **106**, 202 105, 2015
- [8] D. Kong, L.T. Le, Y. Li, J.L. Zunino, W. Lee. *Langmuir*, **28**, 13 467 (2012).
- [9] E. Varrla, K.R. Paton, C. Backes, A. Harvey, R.J. Smith, J. McCauley, J.N. Coleman. *Nanoscale*, **6**, 11 810 (2014).
- [10] J. Baltazar, H. Sojoudi, S.A. Paniagua, J. Kowalik, S.R. Marder, L.M. Tolbert, S. Graham, C.L. Henderson. *J. Phys. Chem. C*, **116**, 19 095 (2012).
- [11] Г.Н. Александров, С.А. Смагулова, А.Н. Капитонов, Ф.Д. Васильева, И.И. Куркина, П.В. Винокуров, В.Б. Тимофеев, И.В. Антонова. *Рос. нанотехнологии*, **9**, 19 (2014).
- [12] S. Mayavan, T. Siva, S. Sathiyarayanan. *RSC Adv.*, **3**, 24 868 (2013).
- [13] M. Tian, Y. Huang, W. Wang, R. Li, P. Liu, C. Liu, Y. Zhang. *J. Mater. Res.*, **29**, 1288 (2014).
- [14] H. Bi, K. Yin, X. Xie, J. Ji, S. Wan, L. Sun, M. Terrones, M.S. Dresselhaus. *Sci. Rep.*, **3**, 2714 (2013).
- [15] K. Myny, S. Steudel, P. Vicca, M.J. Beenhakkers, N.A.J.M. van Aerle, G.H. Gelinck, J. Genoe, W. Dehaene, P. Heremans. *Sol. St. Electron.*, **53**, 1220 (2009).
- [16] K. Parvez, Z.-S. Wu, R. Li, X. Liu, R. Graf, X. Feng, K. Müllen. *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 6083 (2014).

Редактор Г.А. Оганесян

## Graphene oxide films printed on rigid and flexible substrates for wide spectrum of applications

I.V. Antonova<sup>+,\*</sup>, I.A. Kotin<sup>+</sup>, V.I. Popov<sup>□</sup>,  
F.D. Vasileva<sup>+,□</sup>, A.N. Kapitonov<sup>□</sup>, S.A. Smagulova<sup>+,□</sup>

<sup>+</sup> Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of Russian Academy of Science,  
630090 Novosibirsk, Russia

<sup>\*</sup> Novosibirsk State University,  
630090 Novosibirsk, Russia

<sup>□</sup> Ammosov North-Eastern Federal University,  
677000 Yakutsk, Russia

**Abstract** A comparison of the structures of printed films created from a graphene oxide inks on different substrates, including flexible ones. A thin film of polyvinyl alcohol which provides a hydrophilic of substrates is found to lead to formation of the most consistent films with low roughness. The treatment of graphene oxide suspension by blender allows us to decrease the flake size and film roughness. A comparison of the films on the silicon with different hydrophilic coatings on substrate revealed that the electrical properties strongly depend on the coating type, which can lead to a change in the conductivity type of the silicon substrate and graphene doping. For the graphene oxide film thickness of 25 nm noticeable currents ( $> 1 \mu\text{A}$ ) was observed at voltages higher than 1–1.5 V. The printed graphene oxide layers are promising for protective and insulating coatings, sensors, and in the case of reducing to the transparent electrodes.