

на правах рукописи

Ирина

КУРКИНА ИРИНА ИВАНОВНА

**ТОНКИЕ ПЛЕНКИ ИЗ СУСПЕНЗИИ ФТОРИРОВАННОГО ГРАФЕНА:
СОЗДАНИЕ, СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Якутск – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова»

Научный руководитель:

Антонова Ирина Вениаминовна, доктор физико-математических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, ведущий научный сотрудник

Официальные оппоненты:

Алексеев Николай Игоревич, доктор физико-математических наук, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В.И. Ульянова (Ленина), Центр микротехнологий и диагностики, ведущий научный сотрудник.

Чернозатонский Леонид Александрович, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Отдел новых методов биохимической физики, главный научный сотрудник.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук

Защита диссертации состоится _____ 2019 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета Д 002.063.02 при Институте общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук по адресу Москва, ул. Вавилова, 38, корп.1, конференц-зал

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук <https://diss.gpi.ru/all/>

Автореферат разослан _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Макаров Вячеслав Петрович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования. В последние десятилетия научный и практический интерес переходит от 3D материалов к 2D материалам, от твердотельной электроники к гибкой электронике. Это обусловлено поиском новых материалов и технологий, направленных на экономически эффективное, крупномасштабное производство электронных компонентов и устройств, которые являлись бы маленькими и легкими, тонкими и гибкими, недорогими и доступными в сегментах рынка большого объема, в которых не требуется высокая производительность кремниевой электроники, а чаще всего это одноразовая электроника, например, RFID-метки, устройства электронного слежения за товарами (EAS), солнечные элементы и др. [1].

Графен находится в центре постоянно расширяющейся области исследований. Оптические, электрические и механические свойства графена идеально подходят для создания микро- и наномеханических систем, прозрачных и проводящих электродов и фотоники. Химическая модификация графена приводит к созданию материалов с широким спектром функциональных свойств, которые зависят от типа модификации и степени функционализации. Фторированный графен представляет собой термически и химически стабильную производную графена. Синтез графена и химически модифицированного графена с разной степенью функционализации позволяет создавать спектр материалов, которые можно использовать в качестве чернил для быстроразвивающейся области печатной электроники. Область электроники, занимающейся созданием электронных схем с помощью печатного оборудования, которое позволяет наносить на поверхность твердых и гибких подложек, таких как бумага или текстиль, специальные чернила (токопроводящие, полупроводниковые, диэлектрические, люминесцентные и т.д.) называется печатной электроникой. Струйная печать – одна из самых популярных технологий создания печатной электроники, является наиболее перспективным методом изготовления носимой электроники благодаря ряду преимуществ, таких как цифровое отображение рисунка схемы и последующее его аддитивное нанесение материалами с оптимальными свойствами, нанесение контролируемого количества материала, уменьшение количества отходов материала, совместимость с различными подложками и достаточно низкая стоимость.

До настоящего времени создано несколько видов чернил на основе таких наноматериалов, как органические полупроводники, металлические наночастицы, углеродные нанотрубки и графеновые частицы. Все эти наноматериалы имеют либо проводящие, либо полупроводниковые свойства. Для создания активных компонентов электроники, основанной на графене, решающее значение имеет разработка высококачественного диэлектрика, совместимого с графеном. Диэлектрик должен удовлетворять следующим требованиям для использования в печатных 2D технологиях: низкие токи утечки, высокая напряженность электрического поля пробоя, низкие величины фиксированных зарядов и низкие плотности заряда, захваченного на границе раздела. Кроме того, переход от объемного материала к двумерному требует от него таких механических свойств, как гибкость, сохранение своих свойств при растяжении. Эти свойства позволяют создавать на основе таких материалов электронику, которую можно использовать для объектов еще не содержащих электронных компонентов (печатные рекламные материалы, электронные

метки) или для разрабатываемых приложений (гибкие смартфоны, электронные схемы на ткани, коже). Ожидается, что переход к неорганическим материалам на основе графена приведет к прорыву в качестве печатной электроники.

Для графеновой электроники в качестве диэлектрика рассматривают гексагональный нитрид бора и производные графена: оксид графена, графан (полностью гидрированный графен), фторографен (полностью фторированный графен). Оксид графена является нестабильным материалов, который меняет свои свойства под действием тока, света, температуры (уже при 100°C). Графан также является нестабильным материалом, который начинает терять атомы водорода уже при комнатной температуре. Фторографен является стабильным до температур 400 °C [2]. Применение фторированного графена в полевых транзисторах на графене увеличивает подвижность носителей до 760-3000 см²/В·с [3, 4], а его механические свойства сходны с графеновыми [2, 4]. Графен и фторированный графен могут выдерживать схожие упругие деформации ~ 14-15% [2]. Нитрид бора является перспективным диэлектриком для графена, он обладает широкой запрещенной зоной (близкой к 6 эВ) и модулем Юнга, значение которого зависит от метода создания [5]. Интерфейс графен/hBN обеспечивает высокую подвижность носителей в графене до 100000 см²/В·с при комнатной температуре [6, 7]. Прочность графена резко уменьшается с увеличением толщины, а прочность hBN остается одной и той же, по крайней мере, до 9 слоев. Упругие деформации hBN ~ 8% и практически не изменяются с уменьшением толщины. Применение этого материала ограничивается его неизменностью свойств при уменьшении толщины.

Сотрудниками Института физики полупроводников СО РАН был предложен подход для фторирования графеновых пленок в водном растворе плавиковой кислоты [8, 9, 10], который сделал процесс фторирования более безопасным и быстрым. Данный метод имеет проблему, который состоит в том, что плавиковая кислота травит широко используемую подложку SiO₂ и медь, на которой растят графен. Для решения этой проблемы необходима разработка метода фторирования, который не использовал бы подложку в процессе фторирования в плавиковой кислоте. Для экономически выгодного производства графеновых материалов для печатной электроники необходимы масштабируемые подходы создания чернил для печати, не требующие длительного времени получения. Возможность печатать чернилами из материалов на основе графена, обладающих проводящими, полупроводниковыми и диэлектрическими свойствами, решило бы проблему совместимости материалов для этого перспективного направления. Схожие упругие деформации графена и фторированного графена делают их подходящей парой для гибкой электроники.

Цель научной работы состоит в разработке метода фторирования частиц графена в суспензии и определении взаимосвязи между степенью фторирования графена в суспензии и свойствами пленок и структур, получаемых из этих суспензий. Особое внимание было направлено на изучение возможностей применения пленок фторированного графена для печатной и гибкой электроники.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

- Разработка методов фторирования графеновых частиц суспензии в водном растворе плавиковой кислоты;
- Изучение зависимостей структурных и электрофизических свойств фторированного графена от степени функционализации;
- Создание структур методом 2D печати и их тестирование;
- Определение изменений электрических характеристик пленок и структур, созданных из суспензии фторированного графена с разной степенью фторирования, при растягивающих деформациях, возникающих при изгибе.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- Определены параметры фторирования графеновых частиц суспензии в водном растворе плавиковой кислоты, вариация которых позволяет контролируемо изменять свойства пленок, полученных из фторированной графеновой суспензии, от проводящих (демонстрирующих отрицательное дифференциальное сопротивление или эффект резистивного переключения) до изолирующих;
- Для пленок с относительно низкой степенью фторирования (~10-25 %) впервые обнаружены участки отрицательного дифференциального сопротивления (ОДС) на вольт-амперных характеристиках (ВАХ), как следствие формирования мультибарьерной системы фторографен/графен. Размеры графеновых областей определяют положение и количество пиков ОДС;
- Обнаружен эффект резистивного переключения на ВАХ пленок, созданных из фторированной графеновой суспензии со степенью фторирования ~25-30 %. Появление эффекта резистивного переключения коррелирует с наблюдением ловушек для носителей заряда в пленках фторированного графена;
- Пленки фторированного графена, созданные из суспензии со степенью фторирования, превышающей 30 %, демонстрируют сверхнизкие величины фиксированных зарядов, низкие токи утечки и высокие значения напряженности электрического поля пробоя, причем лучшие значения достигнуты для структур, созданных с помощью 2D струйной печати.
- Пленки, созданные из частично фторированной графеновой суспензии, при растягивающих деформациях, возникающих при изгибе, начинают менять свои свойства при радиусах изгиба менее 2 мм (растягивающие деформации более 2-4 %), а при радиусе изгиба 1 мм ($\epsilon_{\max} \sim 2,5$ %) диэлектрические пленки незначительно меняют свою емкость (3-4 %), а сопротивление высокоомных пленок увеличивается в пределах 14-28% ($\epsilon_{\max} \sim 10$ %). Относительно большой разброс в изменении сопротивления определяется структурой пленки, когда базальные плоскости частиц фторированного графена имеют разную ориентацию относительно поверхности пленки.

Практическая значимость работы.

- Разработан новый простой метод получения фторированной графеновой суспензии, который позволяет контролируемо варьировать время фторирования от 60-80 дней (медленное фторирование) до 1-3 дней (быстрое фторирование) до появления у пленок, созданных на их основе, диэлектрических свойств. Толщина частиц суспензий, полученных медленным фторированием, уменьшается в процессе фторирования до 2 нм. Частицы суспензий, полученные

быстрым фторированием, остаются относительно толстыми (до 5-10 нм). Это позволяет выбирать время фторирования в зависимости от требуемых параметров пленок фторированного графена;

- Варьируя степень фторирования можно настраивать свойства пленок от ВАХ, демонстрирующих участки ОДС (что перспективно для создания генераторов высокой частоты, элементов логических и запоминающих устройств) через эффект резистивного переключения (широко исследуемый для создания энергонезависимой мемристорной памяти) до изолирующих слоев (перспективных для создания диэлектрических слоев и защитных покрытий);

- Фторированные графеновые суспензии перспективны в качестве материалов чернил для струйной печати компонентов электронных схем на твердых и гибких подложках. В качестве диэлектрических слоев **напечатанные** слои демонстрируют наилучшие показатели (низкие величины фиксированных зарядов ($\sim 10^{10}$ см⁻²), наиболее низкие токи утечки ($\sim 10^{-7}$ - 10^{-8} А/см²) и наиболее высокие значения напряженности поля пробоя ($\sim 10^7$ - 10^8 В/см²)). Такие параметры достигаются за счет более однородной структуры пленок ФГ, формируемых при струйной печати. Вышеперечисленные свойства делают фторированную графеновую суспензию перспективной для создания диэлектрических слоев и защитных покрытий в различных гетероструктурах, в качестве подзатворного диэлектрика для транзисторных структур;

- Продемонстрированные в работе возможности выдерживать изгиб без серьезных изменений в свойствах до определенного радиуса изгиба и значения растягивающих деформаций обеспечивают фундамент для использования пленок фторированного графена как перспективного материала для гибкой электроники.

Методология и методы исследования включают в себя изготовление исходной графеновой суспензии, фторирование графеновой суспензии в водном растворе плавиковой кислоты, и создание пленок нанесением на гибкие и твердые подложки, либо печатью на 2D струйном принтере фторированной графеновой суспензии. Для использования в качестве чернил фторированная графеновая суспензия проходила процедуру оптимизации параметров: доведение до приемлемого рН (4-5), увеличение вязкости. Для исследования материалов применялась следующая совокупность методов: оптическая, сканирующая электронная (СЭМ), просвечивающая электронная (ПЭМ) и атомно-силовая (АСМ) микроскопии, спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), зарядовая спектроскопия глубоких уровней (Q-DLTS), а также методы исследования электрических свойств.

Положения, выносимые на защиту:

1. Метод фторирования графеновых частиц суспензии в водном растворе плавиковой кислоты позволяет контролируемо варьировать степень фторирования частиц суспензии, свойства пленок, полученных из суспензий, и время, необходимое для создания изолирующих пленок.

2. Структуры, созданные на основе пленок из графеновой суспензии со степенью фторирования ~ 10 - 25% , демонстрируют на вольт-амперных характеристиках участки с отрицательным дифференциальным сопротивлением (ОДС). Размеры графеновых областей определяют положение и количество пиков ОДС.

3. При средних степенях фторирования пленок (25-30%) наблюдается эффект резистивных переключений, появление которого коррелирует с наблюдением ловушек для носителей заряда в пленках фторированного графена. Механизм эффекта резистивного переключения связан с ионизацией функциональных групп молекул ДМФ, содержащихся в составе пленок.

4. Пленки из графеновой суспензии со степенью фторирования превышающей 30%, перспективны для использования в качестве диэлектрических и защитных слоев гетероструктур, создаваемых, в частности, с использованием 2D печатных технологий. Полностью напечатанные структуры с кросс-бар архитектурой демонстрируют наиболее низкие токи утечки, ультранизкий заряд и высокую напряженность электрического поля пробы.

5. Свойства пленок, созданных из фторированной графеновой суспензии, начинают меняться при радиусе изгиба ~ 2 мм под действием растягивающих деформаций, возникающих при изгибе. Структурные особенности высокоомных пленок, созданных из фторированной графеновой суспензии, определяют значительный разброс в изменениях сопротивлений (14-28 %) при циклических измерениях.

Достоверность результатов обеспечивается воспроизводимостью результатов, высоким уровнем используемого экспериментального оборудования, применением современных методов обработки при анализе результатов, согласованностью экспериментальных данных с результатами моделирования, непротиворечивостью с результатами других научных исследований. Публикации в рецензируемых рейтинговых журналах и обсуждение материалов на конференциях подтверждает высокую значимость и достоверность полученных данных.

Апробация результатов. Материалы диссертации были представлены устными и стендовыми докладами на Всероссийской конференции с международным участием «Сильно коррелированные двумерные системы: от теории к практике» (Якутск, 2018), II международной научно-практической конференции «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение» (Тамбов, 2017), Второй и третьей всероссийской конференции «Графен: 2D молекула и кристалл» (Новосибирск, 2017, 2019), Young scientists summer school «Nanocarbon for optics and electronics» (Kaliningrad, 2016), «Конференции и школе молодых ученых по актуальным проблемам физики полупроводниковых структур» (Новосибирск, 2014) и опубликованы в 9 статьях рецензируемых журналов, 8 из которых входят в базы данных Web of Science или Scopus.

Личный вклад автора. Результаты, представленные в диссертации, получены лично автором либо при ее непосредственном участии. Исследования, проводимые на установке электрофизических измерений, зарядовой спектроскопии глубоких уровней Q-DLTS и на системе, интегрирующей методы атомно-силовой микроскопии и оптической микро- и спектроскопии комбинационного рассеяния света Integra Spectra проводились соискателем лично и в полном объеме. Обработка результатов исследования и анализ литературных данных по теме диссертации выполнены лично автором. Постановка задач, обсуждение результатов и их интерпретация, а также подготовка материалов для публикации в научных журналах проводились соискателем совместно с научным руководителем и соавторами статей.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 15 научных работ: из них 9 статей в рецензируемых отечественных и иностранных журналах, 6 тезисов в материалах международных и отечественных научных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 131 страницах, содержит 40 рисунок, 8 таблиц. Работа состоит из 4 глав (гл.1 обзор литературы, гл.2 методика эксперимента, гл.3 экспериментальная часть, гл.4 анализ и обсуждение перспективных направлений использования полученных результатов), выводов и списка цитируемой литературы (216 наименований).

Диссертационная работа выполнена в ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова» в период 2014-2018 г.г. в соответствии с планом научно-исследовательской работы учебно-научно-технологической лаборатории «Графеновые нанотехнологии», в рамках гос. задания №16.8286.2017/ИТР и в ФГБУН Институте физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН в рамках проектов РФФИ № 15-32-5008 мол_нр и № 17-32-50033 мол_нр.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулирована цель и определены задачи, изложены новизна, теоретическая и практическая значимость результатов, приведены формулировки основных положений, выносимых на защиту.

В главе 1 - Свойства новых материалов, полученных на основе графена - приведен обзор основных работ, посвященных свойствам графена и фторированного графена, используемым методам создания фторированного графена и его применениям. Одна из подглав отведена явлению отрицательного дифференциального сопротивления и структурам, демонстрирующим ОДС. В другой подглаве описаны основные проблемы, существующие при изготовлении суспензий в целом и для печатной электроники в частности. Как итог, обоснован выбор основных направлений исследования, экспериментальных методик и обоснована цель исследования.

В главе 2 – Методика эксперимента – описываются методы создания исследуемых материалов: исходной графеновой суспензии, фторированной графеновой суспензии и способы получения тонких пленок на твердых и гибких подложках; используемое оборудование и методики исследования. В качестве основных методов создания графеновой суспензии используется ультразвук, центрифугирование, фильтрование. Фторирование происходит в водном растворе плавиковой кислоты (3-3,5%). Пленки фторированного графена (ФГ) получали путем нанесения на гибкие и твердые подложки или с помощью печати фторированной суспензией на 2D струйном принтере Dimatix FUJIFILM DMP-2831. Для использования суспензии фторированного графена в качестве чернил для струйной печати ее подвергали центрифугированию с последующей заменой растворителя до тех пор, пока суспензия не будет доведена до нейтрального pH. В качестве основных методов исследования в работе используется оптическая микроскопия, СЭМ (JEOL JSM-7800F), ПЭМ (JEOL-4000EX, JEOL-2200 FS), АСМ (Ntegra Spectra), спектроскопия КРС (Ntegra Spectra), РФЭС (SSC Riber instrument (Surface Science Centre Riber)), зарядовая спектроскопия Q-DLTS. Для проведения электрофизических измерений были использованы установка для измерения диодных и транзисторных характеристик на основе

пикоамперметра Keithley, модель 6485, установка для измерения составляющих комплексной проводимости в широком диапазоне частот с использованием LCR-метра E4980AL, 20 Гц – 1 МГц, Keysight и установка электрофизических измерений.

В главе 3 - Структурные и электрические свойства пленок фторированного графена – описаны экспериментальные результаты исследования структурных и электрических свойств пленок, созданных из фторированной графеновой суспензии в зависимости от степени фторирования.

Доказательства протекания реакции фторирования графеновых частиц основаны на данных методов КРС, РФЭС, ИК-спектроскопии. При исследовании спектров КРС пленок, созданных из частично фторированной графеновой суспензии, наблюдалось уменьшение интенсивности характерных линий и последующее их исчезновение с увеличением степени фторирования в связи с полным разрушением π -электронного сопряжения графенового листа из-за двусторонней функционализации и открытием запрещенной зоны. ИК-спектроскопия подтверждает наличие связей углерода со фтором, обусловленных колебаниями растянутых полуионных (~ 1107 - 1170 см^{-1}) и ковалентных (1230 см^{-1}) CF-связей. Линии углерода и фтора наблюдались на РФЭС спектрах (рис.1). Пики, при разложении C 1s пика углерода, можно приписать к связям C-C (284,7 эВ), C-F (288,8 эВ) и C-CF (sp^3 , 285,7 эВ) (рис.1 а). Появляется пик F 1s при 686,4 эВ (рис.1 б). Степень фторирования оценивали по данным РФЭС спектров двумя методами: 1) по соотношению площадей пиков F 1s к C 1s (C-C составляющая, 284,7 эВ) и 2) по соотношению площадей пиков деконволюции спектра C 1s, связанных со F и C по формуле $x_{\text{tot}} = S_{\text{C-F}} / (S_{\text{C-C}} + S_{\text{C-CF}} + S_{\text{C-F}})$. Среднее значение, полученное из этих двух методов, принималось в качестве значения степени фторирования данной пленки.

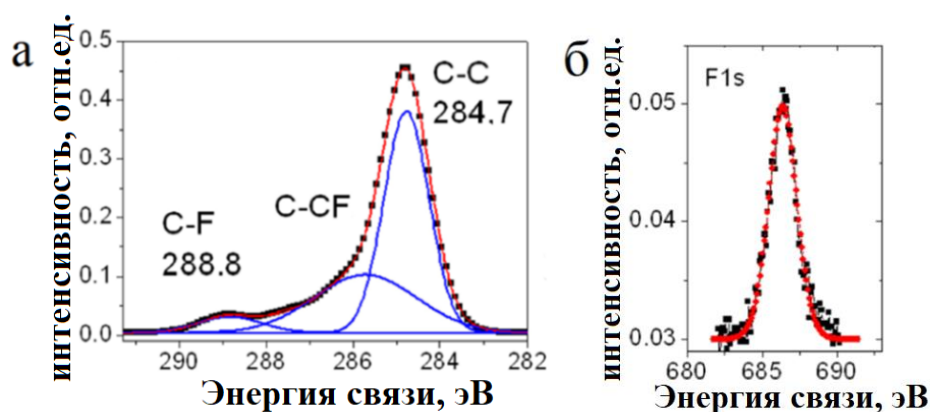


Рис. 1. (а) РФЭС-спектр C 1s пленки, сформированной из суспензии, обработанной в водном растворе HF в течение 7 дней (кривая с фигурами), и результат разложения пика на составляющие (сплошные кривые); (б) РФЭС-спектр F 1s, соответствующий фтору [А6].

Наиболее важным доказательством фторирования графена является переход пленки, созданной из фторированной графеновой суспензии, из проводящего состояния в диэлектрическое. Более подробно электрические свойства будут обсуждаться ниже.

Морфология поверхности фторированной графеновой пленки была исследована методами АСМ, СЭМ и ПЭМ (рис.2, 3). Характерные размеры частиц в сформированных пленках зависят от условий создания первоначальной графеновой суспензии и продолжительности времени

обработки суспензии в водном растворе HF. На рис.2 а представлено АСМ изображение поверхности пленки ФГ. Пленки, созданные из фторированной графеновой суспензии, представляют собой матрицу фторированного графена (светлые области на рис.2 б) со встроенными графеновыми областями (графеновыми квантовыми точками (ГКТ), темные области на рис.2 б). На вставке рис.2 б приведено изображение поверхности пленки с одной ГКТ, окруженной фторированным графеном. По данным ПЭМ изображений с высоким разрешением размеры ГКТ 6 нм для степени фторирования 15% и 3–5 нм для степени фторирования 21-23 %. С увеличением степени фторирования происходит уменьшение размеров ГКТ и, тем самым, увеличение размеров фторированных областей.

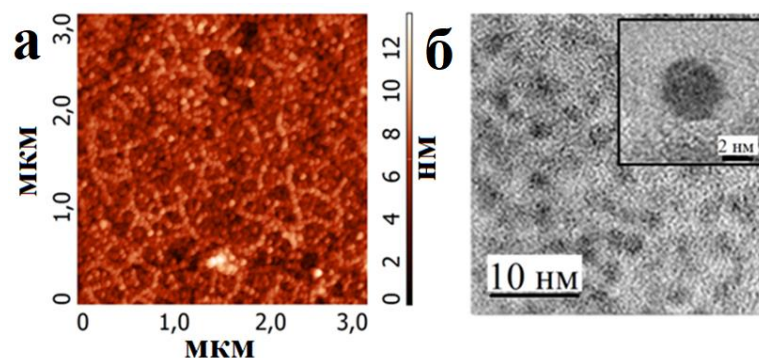


Рис. 2. (а) АСМ изображение поверхности пленки, созданной из частично фторированной графеновой суспензии; (б) ПЭМ изображение с высоким разрешением пленки, полученной из суспензии ФГ. Степень фторирования 23 %. Вставка: участок поверхности пленки с малослойным графеном, окруженный фторированным графеном [А3].

В случае медленного (длительного, 60-80 дней) фторирования происходит расслоение частиц с уменьшением их размеров и толщины (рис.3). Пленки ФГ получаются однородными по толщине, с шероховатостью порядка 1-2 нм. При использовании исходной графеновой суспензии с малыми (< 0,4 мкм) размерами графеновых частиц возможно быстрое фторирование (1-3 дня), но с уменьшением времени фторирования частицы не успевают расслаиваться (процессов уменьшения размеров и толщины не наблюдается). Пленки, созданные из графеновой суспензии после быстрого фторирования, имеют шероховатость поверхности порядка 10-15 нм. Таким образом, выбирая исходный размер частиц, можно контролируемо управлять временем фторирования, и, в зависимости от назначения пленок ФГ, выбирать тот или иной режим фторирования. Пленка, созданная из фторированной графеновой суспензии, является поликристаллической. Монокристаллическую часть такой поликристаллической пленки, принято называть доменом. Образование связей С-Ф начинается преимущественно с краев графеновых частиц, на границах доменов и на дефектах. С увеличением времени фторирования происходит образование нанорельефа, накопление механических деформаций, что, в конечном итоге, приводит к расслоению крупной частицы на более мелкие (рис.3 б). В зависимости от степени фторирования нанорельеф образуется либо по всей поверхности частицы, либо с образованием сетчатой структуры (см. рис. 2 а и 3 а). Звено такой сетчатой структуры представляет собой частицу с диаметром основания 70-100 нм и толщиной 2-3 нм.

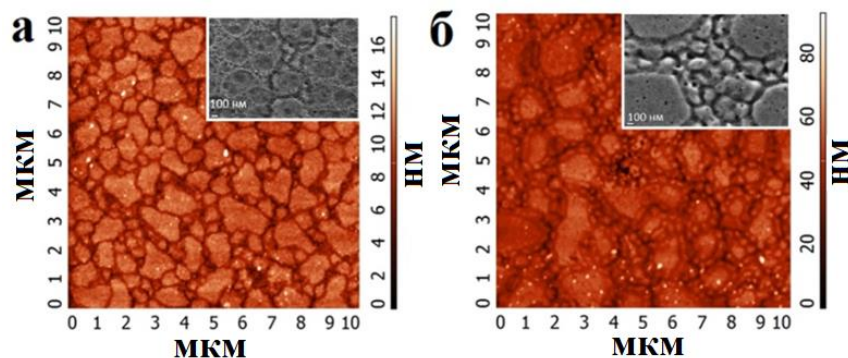


Рис. 3. АСМ изображения графеновых пленок, фторированных 7 (а) и 22 (б) дня. На вставках СЭМ изображения пленок.

Электрические свойства пленок, созданных из частично фторированной графеновой суспензии, исследованы в зависимости от степени фторирования пленок. Полученные экспериментальные результаты позволяют разделить пленки на три группы: 1) с низкой степенью фторирования (10-25 %), демонстрируют участки ОДС на ВАХ; 2) со средней степенью фторирования (25-30 %), на ВАХ наблюдается биполярный эффект резистивного переключения; 3) со степенью фторирования выше 30%, пленки переходят в диэлектрическое состояние.

Начнем обсуждение с пленок со степенью фторирования 10-25 %. В связи с низкой степенью фторирования в пленке образуются узкие области фторированного графена, которые выступают барьерами для носителей зарядов. Образуется мультибарьерная система фторографен/графен. На ВАХ пленок наблюдаются участки с отрицательным дифференциальным сопротивлением и ступенчатое увеличение тока (рис.4). Структуры на основе графена, которые демонстрируют участки ОДС на ВАХ, были рассмотрены в большей степени в теоретических работах и в меньшей степени в экспериментальных. Теоретически ОДС предсказали в однобарьерных и многобарьерных графеновых структурах, р-п переходах, в двуслойном графене и графеновых сверхрешетках [11] при наличии постоянного электрического поля. Участки ОДС наблюдались экспериментально для вертикальных Ван-дер-Ваальсовых транзисторных структур из двух слоев графена разделенных диэлектриком на основе двуокиси гафния (HfO_2) [12, 13], гексагонального нитрида бора (hBN) [14,15], нитрида кремния (Si_3N_4) [13]. Для создания таких устройств авторам приходилось укладывать слои вертикально в сложную конфигурацию. В отличие от этих структур мы наблюдали ОДС в пленках фторированного графена, измеренных в латеральной конфигурации (рис.4 а, б). Высоту потенциального барьера можно оценить по энергии активации температурной зависимости сопротивления. Как показано ниже (рис. 5 б), зависимость от температуры сопротивления пленки, созданной из фторированной графеновой суспензии со средней степенью фторирования, хорошо описывается формулой термической активации $j = j_0 \exp(E_a/kT)$ с $E_a=0,48$ эВ [A7]. Предполагается, что эта энергия активации связана с преодолением носителями потенциальных барьеров в пленке.

Экспериментально было выявлено, что положение пика ОДС зависит от степени фторирования (рис.4 в). При увеличении степени фторирования появляется несколько пиков ОДС на ВАХ, и положение первого пика смещается в сторону меньшего напряжения смещения. При размерах ГКТ 200-300 нм (степень фторирования ~10%) на ВАХ наблюдается один пик ОДС при

0,45 В (рис.4 а), при размерах ГКТ 50-30 нм (степень фторирования ~17%) наблюдаются 2 пика ОДС при 0,35 В и 1,4 В (рис.4 б).

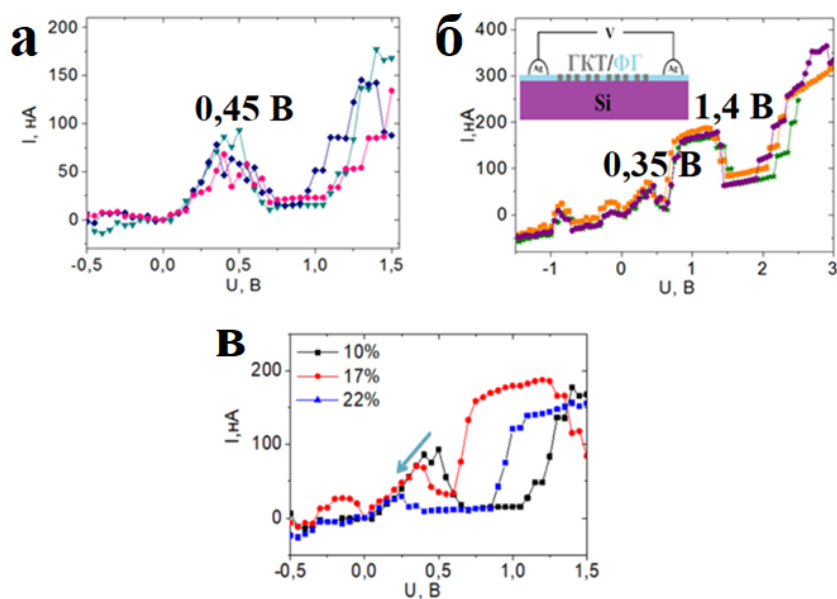


Рис. 4. Экспериментальные ВАХ с ОДС пленок: (а) размер частиц ~ 1 мкм, степень фторирования ~10% и размер графеновых островков 200-300 нм; (б) размер частиц ~ 0,4 мкм, степень фторирования ~17% и размер графеновых островков ≤ 50 нм [A5, A6]; в) сдвиг положения пика ОДС при увеличении степени фторирования.

Работа традиционных устройств ОДС (диоды Эсаки, диоды Ганна) обычно основана на квантовом туннелировании или междолинном переносе носителей. Описывают несколько механизмов появления ОДС в экспериментально полученных вертикальных гетероструктурах [15] и структурах полевых транзисторов на графене [12, 13, 14]. Механизм появления ОДС в структурах полевых транзисторов на графене связывают с амбиполярным поведением транспорта графена, т.е с конкуренцией между электронной и дырочной проводимостью по мере увеличения напряжения смещения [12]. Также есть сообщения о резонансном туннелировании дираковских фермионов через барьер диэлектрика (hBN) толщиной несколько атомных слоев [13, 15]. Резонанс возникает, когда электронные спектры двух электродов выровнены. В [14] механизм, лежащий в основе ОДС, был объяснен с использованием стандартной диффузионно-дрейфовой модели, по которой ток стока зависит от плотности носителей и скорости дрейфа, и ОДС объясняется конкуренцией этих двух величин при увеличении напряжения стока. Во-первых, общее количество носителей в канале уменьшается (1), (если графеновый полевой транзистор смещен надлежащим образом [14]), и, во-вторых, скорость дрейфа увеличивается вследствие увеличения электрического поля (2). Эффект (1) благоприятствует явлению ОДС, тогда как эффект (2) противостоит ему.

Вольт-амперные характеристики наших структур достаточно качественно были описаны с применением одномерной модели яма/барьер для решения эффективного двумерного гамильтониана Дирака [A5]. Происхождение пиков ОДС в рамках этой модели связано с образованием мультибарьерной структуры. Появление периодической структуры приводит к появлению мини-зоны проводимости в зонной структуре пленки. Увеличение первоначального тока происходит из-за образовавшейся мини-зоны, в которой снимается вырождение энергии

посредством напряжения смещения, что приводит к серии дискретных уровней и резонансному туннелированию между ними. После того, как все локальные уровни квантовых ям окажутся ниже дна проводимости эмиттера, происходит падение тока до значений тока долины. С помощью численных расчетов можно прогнозировать и моделировать структуры с заданными параметрами. Резонансное туннелирование является одним из фундаментальных механизмов появления ОДС. Однако, некоторые другие механизмы (например, мини-зоны проводимости и запрещенные зоны, лестница Ванье-Штарка) могут вносить свой вклад в проявление ОДС.

Для наших структур мы наблюдали дискретное увеличение проводимости (см. рис.4 а, б, область ВАХ после ОДС). Мы полагаем, что ступенчатое увеличение тока связано с локализованными уровнями в наших пленках. Зарядовая спектроскопия фторированных пленок показывает, что при прикладывании напряжения наблюдаются до шести локализованных состояний с различными энергетическими уровнями в пленках, созданных из фторированной графеновой суспензии [А7, А6]. Предположительно, обнаруженные уровни связаны с уровнями размерного квантования ГКТ с разными размерами.

На вольт-амперных характеристиках пленок ФГ со степенью фторирования $\sim 25\text{--}30\%$ мы наблюдали эффект переключения сопротивления (рис. 5 а). Отношение токов в высокоомном и низкоомном состояниях составляет 1-2 порядка и наблюдается при латеральных и вертикальных измерениях. Переход к низкоомному состоянию происходит при напряжении $-1,5$ В в вертикальной конфигурации и при -4 В в латеральной. Обратный переход происходит путем изменения полярности приложенного напряжения. Эффект резистивного переключения, обнаруженный на данных пленках, является биполярным. Температурная зависимость тока через пленку ФГ с толщиной 50 и 100 нм представлена на рис.5 б при напряженности электрического поля 5×10^5 В см $^{-1}$ (1) и $2,5 \times 10^6$ В см $^{-1}$ (2), измеренная в вертикальной конфигурации. Энергии активации носителей в пленках, оцененные из этих зависимостей, $E_a = 0,48$ эВ для высокоомного состояния (I_0) и $E_a = 0,09$ эВ для низкоомного состояния (I_1).

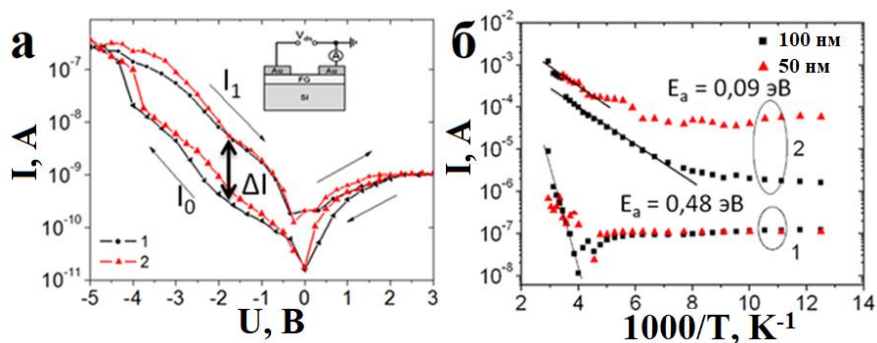


Рис. 5. (а) ВАХ пленки ФГ при латеральных измерениях. Для отрицательной ветви напряжения показано абсолютное значение тока; (б) Температурные зависимости тока через фторированную графеновую пленку толщиной 50 и 100 нм на подложке p-Si при напряженности электрического поля 5×10^5 В см $^{-1}$ (1) и $2,5 \times 10^6$ В см $^{-1}$ (2), измеренная в вертикальной конфигурации. Линии соответствуют энергии активации 0,48 эВ (1) и 0,09 эВ (2) [А7].

С помощью зарядовой спектроскопии QDLTS были исследованы электрически активные центры, находящиеся в пленках фторированного графена в состояниях низкого и высокого

сопротивления (рис.6). Время эмиссии дырок/электронов τ_m из ловушек в объем материала находится по формуле [16]:

$$\tau_m^{-1} = \sigma v_F N_C \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (1),$$

где σ - сечение захвата носителя, v_F - скорость Ферми в окрестности каждой из точек К зонной структуры графена ($v_F = 10^6$ м·с⁻¹), T – температура, E_a - энергия активации, k - постоянная Больцмана, плотность состояний в проводящей зоне графена рассчитывается по формуле:

$$N_C = 4 \frac{E}{2\pi\hbar^2 v_F^2} = 4 \frac{\sqrt{n_s}}{2\sqrt{\pi}} \quad [17],$$

где n_s - плотность носителей заряда, \hbar - приведенная постоянная Планка.

Используя формулу (1), энергия активации E_a может быть получена из зависимостей Аррениуса, построенных в координатах $\ln(\tau_m^{-1})$ от $1/T$. Время эмиссии носителей из ловушек определяется из максимального положения соответствующего пика τ_m . Наибольший интерес представила ловушка в состоянии низкого сопротивления с энергией активации 0,08 эВ (рис.6 б), отсчитанной от зоны проводимости кремниевой подложки, и минимальным временем релаксации неравновесных носителей 700 нс при комнатной температуре. Значения энергий активаций, полученные из температурной зависимости тока (0,09 эВ) и методом QDLTS (0,08 эВ), для этой ловушки практически совпадают.

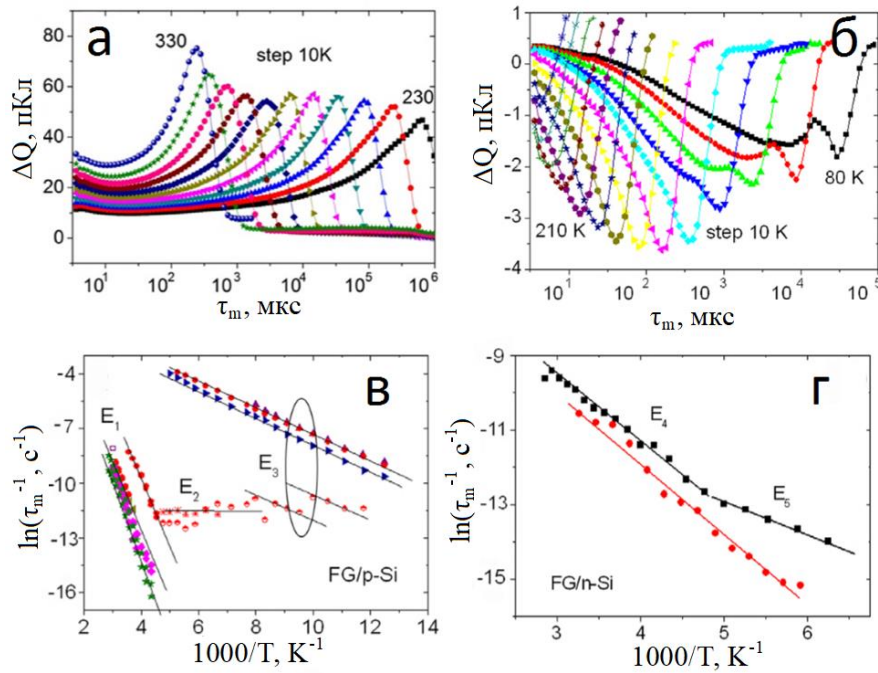


Рис. 6. Спектры Q-DLTS основных (а) и неосновных (б) носителей в пленке в состоянии низкого сопротивления. Зависимости Аррениуса, рассчитанные по спектрам Q-DLTS фторированной пленки на подложке p-Si (в) и n-Si (г) [A7]. Энергии активации, найденные по наклону зависимостей Аррениуса, равны $E_1=0,34$ эВ, $E_2=0$ эВ (безактивационный процесс), $E_3=0,08$ эВ, $E_4=0,15$ эВ, $E_5=0,12$ эВ. Данные для линий E_1 и E_3 получены от вертикальных и латеральных измерений.

Было выявлено, что для появления обратимого резистивного эффекта необходимо наличие органических добавок, в частности, диметилформаида (DMF), который используется для создания исходной графеновой суспензии, и следы которого присутствуют после ее фторирования в водном растворе плавиковой кислоты. При использовании исходной графеновой суспензии без

органических добавок, например, полученной электрохимическим способом, резистивного эффекта не наблюдалось.

Сопротивление пленок ФГ, степень фторирования которых достигла ~ 30%, резко возрастает за счет уменьшения размеров и толщин фторированных частиц в процессе фторирования. Формируются пленки с однородным распределением частиц и шероховатостью поверхности ~ 2 нм, размеры графеновых квантовых точек уменьшаются с образованием широких диэлектрических каналов фторированного графена. Для структур металл-диэлектрик-полупроводник (МДП), где диэлектриком служила пленка фторированного графена, были измерены вольт-фарадные характеристики. Максимальная напряженность электрического поля, которую могла выдержать пленка, или напряженность пробоя была $\sim(1-3) \cdot 10^6$ В/см. По вольт-фарадным характеристикам были вычислены диэлектрические проницаемости пленок в зависимости от времени фторирования. Для пленки фторированного графена с графеновыми квантовыми точками и степенью фторирования ~25% получена относительная диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 2,7$, которая уменьшается до 1,1 для однородно фторированной графеновой пленки с увеличением продолжительности фторирования. В работе [3] аналогичные измерения, выполненные на многослойных структурах (до 10 монослоев) из фторографена, дали значение диэлектрической проницаемости $\epsilon = 1,2$.

Для того чтобы оценить потенциальные возможности фторированных пленок в качестве диэлектрических слоев в приборных тонкопленочных структурах, мы провели анализ вольт-фарадных характеристик МДП структур с ФГ пленками с целью оценки фиксированного заряда (Q_f) в пленке и плотности заряда (Q_{it}), захваченного на границе раздела с кремнием ФГ/Si, где Si выступал в качестве полупроводниковой подложки. Значения Q_f и Q_{it} рассчитывались по напряжению плоских зон и напряжению, соответствующему выходу уровня Ферми в кремнии к середине запрещенной зоны. Значения Q_f и Q_{it} уменьшались с увеличением степени фторирования и для степени ~ 34 % достигли значений $\sim 4 \times 10^{10}$ см⁻² и $\sim 2 \times 10^{10}$ см⁻², соответственно. Эти ультранизкие значения Q_f и Q_{it} делают пленки перспективными для приложений в качестве диэлектрических пленок.

Суммируя все данные, приведенные в гл.3, можно заключить следующее. Пленки, созданные из частично фторированной графеновой суспензии, представляют собой матрицу фторированного графена (со степенью фторирования до ~ 42 %) со встроенными графеновыми областями (графеновыми квантовыми точками). При фторировании на поверхности графеновых частиц появляется нанорельеф, в местах максимальных деформаций происходит расслоение крупных частиц на более мелкие. С увеличением степени фторирования происходит уменьшение размеров ГКТ и увеличение размеров фторированных областей. Такое изменение в строении наночастиц и морфологии поверхности влияет на электрические свойства материала (рис.7). При степени фторирования 10-25 % на ВАХ пленок можно наблюдать участки отрицательного дифференциального сопротивления. Поликристаллические пленки при этом представляют собой мультibarьерную систему фторографен/графен, с которой связано появление ОДС. При повышении степени фторирования до 25-30 % на ВАХ наблюдается биполярный эффект резистивного переключения, который коррелирует с присутствием ловушек для носителей заряда

во фторированных пленках. При дальнейшем увеличении степени фторирования свыше 30% пленка проявляет стабильные диэлектрические свойства, превосходящие по параметрам другие диэлектрические материалы. Было установлено из вольт-фарадных характеристик, что значение диэлектрической проницаемости пленок ϵ уменьшается от 2,7 до 1,1 с увеличением продолжительности фторирования от 25 до 80 дней. Таким образом, значение диэлектрической проницаемости 1,1 достигается при степени фторирования выше 30%. Пленки ФГ демонстрируют низкие значения фиксированного заряда Q_f и плотности заряда, захваченного на границе раздела с кремнием $Q_{it} \sim 5 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ и $\sim 4 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, которые при увеличении времени фторирования уменьшаются до значений $\sim 5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ и $2 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, соответственно. Этот факт подтверждает, что качество полученных диэлектрических пленок может быть повышено за счет увеличения продолжительности обработки. Также исследования показали, что пленки ФГ толщиной 50 нм могут выдерживать напряженность поля пробоя $\sim 10^6 \text{ В/см}$, что несколько хуже, чем для напечатанных пленок ФГ, как будет показано ниже.

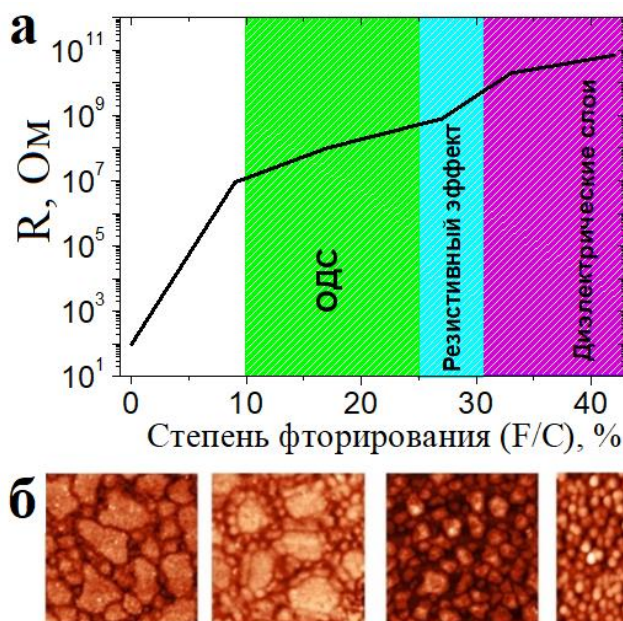


Рис. 7. (а) Сопротивление в зависимости от степени фторирования ФГ пленок с указанием областей с различными электрическими свойствами; (б) Морфология поверхности с увеличением степени фторирования 8%, 17 %, 30 % и 36%, соответственно слева направо на рисунке [A2]

В данной главе также определены критические параметры исходных графеновых суспензий, которые характеризуют параметры пленок, созданных из фторированной графеновой суспензии, такие как размеры и толщины графеновых частиц и растворитель, в котором создается графеновая суспензия. Подбирая размеры исходных графеновых частиц, мы можем контролируемо менять скорость фторирования, и, тем самым, получать суспензии фторированного графена за 60-80 дней с малыми толщинами частиц, т.е. получать пленки ФГ с меньшей шероховатостью (1,5 - 2 нм). Или получать суспензии фторированного графена за 1-3 дня, но с частицами большей толщины, т.е. получать пленки ФГ с большей шероховатостью (10-15 нм). Можно варьировать режимы получения в зависимости от планируемого применения пленки ФГ.

В главе 4 – Структуры, созданные методом 2D печати, и перспективы их использования для гибкой электроники – анализируются перспективы использования

фторированного графена для конкретных приложений и прежде всего в качестве диэлектрических пленок для гетероструктур. Особый акцент сделан на возможности использования пленок фторированного графена для гибкой электроники.

В последнее время традиционные методы печати были применены к новой появляющейся области печатной электроники. Процессы печати привлекли большое внимание благодаря технической возможности для крупномасштабного производства, низкой стоимости, совместимости с гибкими подложками и использованию перспективных для приложений материалов. Благодаря интеграции с функциональными материалами, такими как металлические наночастицы, проводящие полимеры, углеродные нанотрубки, графен и другие двумерные материалы, печатные технологии используются для изготовления различных компонентов печатной и/или гибкой электроники, включая органические светодиоды, тонкопленочные транзисторы, запоминающие устройства, дисплеи, батареи и микроэлектромеханические системы.

Графен перспективен в качестве активного слоя в широком спектре устройств гибкой электроники. Для успешной реализации приборных структур на графене критически важна разработка оптимизированных диэлектриков для активного слоя графена (подзатворные и межслойные диэлектрики, подложка для графена). Транспорт носителей в графеновых пленках происходит на границах раздела с диэлектриком или полупроводником; следовательно, качество такого интерфейса и взаимодействие с соседними диэлектрическими слоями определяют работоспособность устройства. Создание альтернативных 2D диэлектрических материалов является актуальной задачей. Традиционные диэлектрические материалы, такие как SiO_2 и высокодиэлектрические Al_2O_3 , HfO_2 и ZrO_2 при уменьшении толщины демонстрируют некоторые ограничения для использования в гибкой электронике, такие как низкая способность к деформациям, не более 4,6 % (для Al_2O_3), плохая механическая прочность, высокие температуры роста и плохая граница раздела между графеном и диэлектриком [17]. Температуру роста можно понизить, используя метод одноатомного осаждения диэлектрического материала, но значения фиксированного заряда и плотности поверхностных состояний на границе раздела остаются достаточно высокими (10^{11} - 10^{12} см^{-2}). Есть ряд нетрадиционных перспективных диэлектрических материалов, таких как h-BN, оксид графена, фторографен, Y_2O_3 , ионные гели [17]. Механическая прочность при изгибе двух последних материалов не изучена. Оксид графена имеет высокие токи утечки и восстанавливается при повышении тока и температуры, что плохо влияет на его диэлектрические свойства при растягивающих деформациях до 3,5%. Оксид графена является нестабильным диэлектриком, в отличие от гексагонального нитрида бора и фторированного графена. Интерфейс hBN/графен обеспечивает высокую подвижность носителей в графене, но hBN демонстрирует самую низкую способность к деформациям около 1%. Интерфейс ФГ/графен обеспечивает меньшую подвижность носителей в графене, чем интерфейс с hBN, но она достаточно высока, чтобы использовать структуры с интерфейсом ФГ/графен для компонентов электроники. Как будет показано ниже, параметры пленок ФГ (сопротивление или емкость) не изменяются до радиуса изгиба ~ 2 мм. Напечатанные пленки ФГ при этом демонстрируют сверхмалые токи утечки $\sim 10^{-7}$ А/см² и высокую напряженность электрического поля пробоя $\sim 10^7$

$\text{В}\cdot\text{см}^{-1}$, значения фиксированного заряда Q_f и плотности заряда, захваченного на границе раздела Q_{it} доходят до 10^{10} см^{-2} .

Для использования фторированной графеновой суспензии в качестве чернил полученную после фторирования в водном растворе плавиковой кислоты графеновую суспензию необходимо довести до нейтрального pH. Чернилами на основе фторированного графена были напечатаны слои в структурах Ag/FG/Ag с кросс-бар архитектурой (рис.8). Контакты Ag были напечатаны чернилами из серебряных частиц со слоевым сопротивлением 2,5 Ом/кв. На рис.8 а можно увидеть тонкую пленку ФГ (увеличенное место с краем пленки представлено на вставке). По данным АСМ толщина такой пленки (20 проходов) составляет 35 нм. Электрические измерения показали, что в трех типах печатных структур Ag/FG/Ag с толщиной слоя фторографена 20-40 нм (10-30 проходов) токи утечки были меньше 10^{-7} А/см^2 при напряженности поля пробоя больше 10^7 В/см [А1, А3]. Эти значения лучше, чем для пленок ФГ, нанесенных на подложку другими методами, для которых, как было показано выше, напряженность поля пробоя составляла $\sim 10^6 \text{ В/см}$. Значения фиксированного заряда Q_f в пленке и плотности заряда, захваченного на границе раздела с кремнием Q_{it} также были несколько ниже для напечатанных слоев и доходили до значений $\sim 10^{10} \text{ см}^{-2}$. При печати происходит однородное распределение материала, за счет чего достигаются лучшие параметры пленок фторированного графена в качестве диэлектрика.

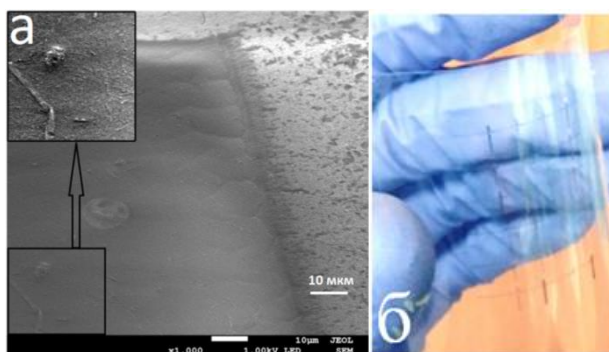


Рис. 8. (а) СЭМ изображение части структуры Ag/FG/Ag. На вставке представлено увеличенное место с краем пленки; (б) Фотография изогнутой ПЭТ подложки с напечатанными структурами с кросс-бар архитектурой.

Графен является перспективным материалом для создания электронных компонентов из-за его уникальных электрических и механических свойств. Модуль Юнга или модуль упругости графена $340 \pm 50 \text{ Н/м}$ или $E = 1.0 \pm 0.1 \text{ ТПа}$ [19]. По исследованиям [2] фторированный графен практически в три раза менее жесткий по сравнению с графеном, его модуль упругости равен $E = 100 \pm 30 \text{ Н/м}$ или 0.3 ТПа . Прочность на разрыв ФГ ($\sigma \sim 15 \text{ Н/м}$) в среднем в 2,5 раза меньше, чем у графена ($\sigma \sim 42 \text{ Н/м}$). Графен и фторированный графен могут выдерживать схожие упругие деформации $\sigma/E \sim 14\text{-}15\%$. Высокая прочность и жесткость фторированного графена, его широкая запрещенная зона (3эВ) и небольшое рассогласование постоянных решеток графена и ФГ ($\sim 1\text{-}2\%$) делает его подходящей парой графену в качестве диэлектрика в схемах гибкой электроники.

Для исследования пленок, созданных из фторированной графеновой суспензии, при растягивающих деформациях, возникающих при изгибе, мы создавали структуры следующим образом. На гибкой подложке: полиимидной (ПИ) или полиэтилентерефталатовой (ПЭТ) пленке -

печатали серебряными чернилами контактную структуру гребенчатого конденсатора (рис.9 а) с размерами порядка 1,2×1,8 мм или 2,0×3,0 мм. Затем создавали пленку ФГ нанесением фторированной графеновой суспензии с разной степенью фторирования на напечатанную структуру и измеряли электрические характеристики (емкость или сопротивление в зависимости от степени фторирования) до и после изгибов. Радиус изгиба меняли от 5 до 1 мм.

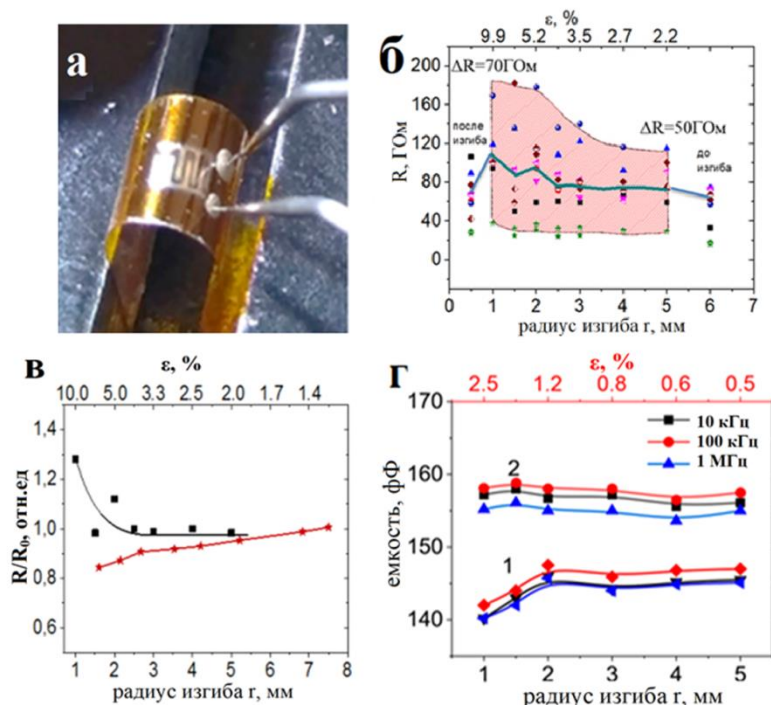


Рис. 9. (а) Фотография исследуемой при изгибе структуры гребенчатого конденсатора с пленкой фторированного графена; (б) Зависимость сопротивления от радиуса изгиба при последовательных циклах изгибов. Заштрихованной областью показана область всех получаемых сопротивлений, жирной кривой – усредненное поведение всех кривых; (в) Относительное изменение сопротивления структуры с пленкой слабофторированного графена на РЕТ подложке в зависимости от радиуса изгиба и величины деформации (два повторных измерения); (г) Емкость структуры с диэлектрической фторированной графеновой пленкой (1) и контрольной структуры без пленки (2) при разных частотах измерения [А1]

Для структур с высокоомными пленками ФГ мы измеряли вольт-амперные характеристики и определяли изменение сопротивления от радиуса изгиба r или растягивающей деформации $\varepsilon = (d+t)/2r$, где d – толщина гибкой подложки (ПИ пленка 50 мкм, ПЭТ - 200 мкм), t – толщина пленки ФГ (10-50 нм по данным АСМ), которой можно пренебречь на фоне подложки. По линейным ВАХ высокоомных ФГ пленок найдены сопротивления пленок. Зависимость сопротивления от радиуса изгиба и растягивающей деформации представлена на рис. 9 б для последовательных циклов изгибов. Сопротивления пленок при повторных измерениях не повторяли друг друга и при малых радиусах изгиба могли либо увеличиваться, либо уменьшаться (рис.9 в). Несмотря на существенный разброс значений сопротивлений (заштрихованная область на рис.9 б), наблюдается тенденция роста сопротивления с уменьшением радиуса изгиба (жирная линия на рис.9 б). Изменения сопротивлений происходят при радиусе менее 2,5 мм (ε более 4%). При радиусах изгиба 10-2,5 мм и растягивающих деформациях $\varepsilon < 4\%$ изменение сопротивления

находилось в районе 3-5 %. Для радиуса 2,5-1 мм и ε в пределах 4-10 % величина изменения сопротивления $\Delta R/R$ достигала 14-28%. Такое неоднозначное поведение высокоомных пленок ФГ связываем с неоднородными деформациями (растяжение, сжатие, сдвиговая деформация), возникающими при изгибе в пленках, образованных из частиц суспензии, в зависимости от расположения частиц в пленке. Неоднородные растягивающие деформации приводят к изменениям в сопротивлениях и электронной структуре пленок, и появлению запрещенной зоны в некоторых областях, что приводит к смене путей протекания тока.

Для диэлектрических пленок измеряли емкость при разных частотах: 10 кГц, 100 кГц и 1 МГц и определяли изменение емкости от r и ε . Изменение емкости структуры с диэлектрической пленкой ФГ было в районе 1-2 % при $2 \leq r \leq 10$ мм и растягивающих деформациях $\varepsilon < 1,2\%$ и увеличилось до 3-4 % для $1 \leq r \leq 2$ мм и ε в пределах 1,2-2,5 % (рис.9 г (1)). Емкость контрольной структуры без ФГ пленки практически не менялась в исследуемом диапазоне (рис.9 г (2)).

Суспензии фторированного графена с разной степенью фторирования перспективны для использования в качестве чернил для печатной электроники на твердых и гибких подложках. Полностью напечатанные структуры Ag/ФГ/Ag с кросс-бар архитектурой с толщинами пленок фторированного графена 20-40 нм демонстрировали низкие токи утечки $\sim 10^{-7}$ А/см², высокую напряженность поля пробоя около 10^7 В/см, которые не менялись при изгибах до радиуса 2 мм, что в соответствии с деформацией $\varepsilon = 5\%$. Для напечатанных структур Ag/ФГ/Ag были получены ультранизкие фиксированный заряд в пленке ФГ $Q_f \sim (0,5-1) \times 10^{10}$ см⁻² и плотности заряда, захваченного на границе раздела с кремнием $Q_{it} \sim (0,5-1) \times 10^{10}$ см⁻². Данные значения меньше, чем величины зарядов определенные для пленок, полученных при нанесении суспензии ФГ другими методами. Сопротивление и емкость высокоомных и диэлектрических пленок ФГ, нанесенных на структуру контактов, не изменялись до радиуса изгиба 2-2,5 мм. В целом измерения, проведенные на структурах с пленками фторированного графена, демонстрируют высокий потенциал пленок ФГ для использования в гетероструктурах гибкой электроники.

В заключении приведены основные результаты и выводы, полученные в диссертации.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан метод фторирования графеновых частиц суспензии в водном растворе плавиковой кислоты, который позволяет контролируемо варьировать время и степень фторирования (отношение F/C) до $\sim 42\%$. В результате из суспензии были получены тонкие пленки фторированного графена, свойства которых контролируемо менялись в широких пределах от проводящих до изолирующих. Показано, что размеры исходных графеновых частиц определяют время фторирования, требуемое для появления у пленок диэлектрических свойств. При уменьшении латеральных размеров частиц от 1,5-2 мкм до 200 - 400 нм время фторирования меняется в пределах от 60-80 дней до 1-3 дней. Дополнительное фрагментирование и расслоение частиц, происходящее в процессе фторирования, обеспечивает получение более однородных по структуре пленок с рельефом менее 2 нм.

2. Экспериментально созданы простые структуры, содержащие пленку фторированного графена с относительно низкой степенью фторирования (до 25%), на вольт-амперных характеристиках которых впервые обнаружены участки отрицательного дифференциального сопротивления. Установлено, что положение и количество пиков ОДС можно контролировать

путем изменения степени фторирования. Это связано с изменением размеров островков графена и ширины барьеров из фторированных областей в мультибарьерной системе графен/фторографен.

3. Обнаружено, что пленки, полученные из фторированной графеновой суспензии со средней степенью фторирования (25-30%), демонстрируют эффекты резистивного переключения величиной 1-2 порядка. Выявлено, что эффект резистивного переключения наблюдается только для фторированных пленок, исходная графеновая суспензия которых создавалась в органических растворителях, таких как диметилформамид. Показано, что эффект резистивных переключений коррелирует с наличием ловушек для носителей заряда в пленке фторированного графена. Механизм переключения сопротивления в пленках фторированного графена связан с ионизацией функциональных групп молекул ДМФ, содержащихся в составе пленки, при приложении напряжения.

4. Показано, что суспензия фторированного графена является перспективной для создания пленок, которые можно использовать в качестве защитных и диэлектрических слоев в гетероструктурах, а также в качестве чернил для создания таких слоев методами 2D печатной электроники. Выявлено, что полностью напечатанные структуры демонстрируют диэлектрические свойства (напряженность поля пробоя около 10^7 В/см, токи утечки через пленку толщиной 20-40 нм $\sim 10^{-7}$ А/см²), превосходящие таковые для пленок фторографена, нанесенных на подложку другими способами (напряженность поля пробоя $\sim 10^6$ В/см, токи утечки $\sim 10^{-6}$ А/см² через пленку толщиной 100 нм). Более высокие характеристики напечатанных слоев связаны с более однородной структурой этих слоев, формируемых путем струйной печати.

5. Установлено, что пленки, созданные из фторированной графеновой суспензии, выдерживают растягивающие деформации, возникающие при изгибе, без заметных изменений своих свойств до радиусов изгиба 2 – 2,5 мм, что соответствовало значениям механических напряжений 1,2 % для изолирующих пленок и 4 % для высокоомных пленок. При радиусе изгиба 1 мм (растягивающие деформации $\varepsilon \sim 2,5\%$) для диэлектрических пленок изменение емкости оставалось незначительным (3-4 %). Для высокоомных пленок увеличение сопротивления при радиусе изгиба 1 мм ($\varepsilon \sim 10\%$) при многократных измерениях лежало в пределах 14-28 %. Разброс в изменении сопротивления связан со структурой пленок, когда разное пространственное расположение плоскостей частиц фторированного графена в пленках приводило к деформациям разного типа. В результате, частицы в пленке, испытывали не только растяжение, но и локальное сжатие или сдвиговые деформации, сопровождаемые изменениями в электронной структуре частиц, сменой путей протекания тока и, как результат, значительным варьированием сопротивления

Основное содержание диссертации изложено в следующих статьях:

A1. Antonova I. V., **Kurkina I. I.**, Gutakovskii A. K., Kotin I. A., Ivanov A. I., Nebogatikova N. A, Soots R. A, Smagulova S. A. Fluorinated graphene suspension for flexible and printed electronics: flakes, films, and heterostructures // **Materials and design**. 2019. Vol. 164. P. 107526. **IF: 4.525**

A2. **Kurkina I. I.**, Antonova I. V., Smagulova S. A. Fluorinated graphene suspension: creation, properties and perspective of application // **AIP Conference Proceedings**. 2018. Vol. 2041. P. 020012. **IF: 0.26**

A3. Antonova I. V., Kotin I. A., **Kurkina I. I.**, Ivanov A. I., Yakimchuk E. A., Nebogatikova N. A., Vdovin V. I., Gutakovskii A. K. and Soots R. A. Graphene/Fluorinated Graphene Systems for a Wide Spectrum of Electronics Application // **Journal of Material Sciences & Engineering**. 2017. Vol. 6. No. 5. P. 1000379. **IF: 5.447**

A4. Иванов А. И., Небогатикова Н. А., **Куркина И. И.**, Антонова И. В. Механизм резистивных переключений в пленках на основе частично фторированного графена // **Физика и техника полупроводников**. 2017. Т. 51. № 10. С.1357-1363. **IF: 0.672**

A5. Antonova I. V., Shojaei S., Sattari-Esfahlan S. M., **Kurkina I. I.** Negative differential resistance in partially fluorinated graphene films // **Applied Physics Letters**. 2017. Vol. 111. No. 4. P.043108. **IF: 3.411**

A6. Antonova I. V., Nebogatikova N. A., Komonov A. I., **Kurkina I. I.**, Smagulova S. A. Film fabricated from partially fluorinated graphene suspension: structural, electronic properties and negative differential resistance // **Nanotechnology**. 2017. Vol. 28. No. 7. P.074001. **IF: 3.446**

A7. **Kurkina I. I.**, Kapitonov A. N., Smagulova S. A., Antonova I. V., Nebogatikova N. A. Resistive switching effect and traps in partially fluorinated graphene films // **Journal of Physics D: Applied Physics**. 2016. Vol. 49. No. 9. P.095303. **IF: 2.588**

A8. Nebogatikova N. A., Antonova I. V., Soots R. A., Vdovin V. I., Prinz V. Ya., **Kurkina I. I.**, Timofeev V. B., Smagulova S. A. Fluorinated graphene suspension for inkjet printed technologies // **Nanotechnology**. 2016. Vol. 27. No. 20. P. 205601. **IF: 3.44**

A9. Nebogatikova N. A., Antonova I. V., Prinz V. Y., Vdovin V. I., Zakirov E. R., Kesler V. G., **Kurkina I. I.**, Aleksandrov G. N., Timofeev V. B., Smagulova S. A. Fluorinated graphene dielectric films obtained from functionalized graphene suspension: preparation and properties // **Physical Chemistry Chemical Physics**. 2015. Vol. 17. No. 20. P.13257-13266. **IF: 4.449**.

Список цитируемой литературы:

1. Kamyshny A., Magdassi Sh. Conductive Nanomaterials for Printed Electronics // *Small*. 2014. Vol. 10. No. 17. pp. 3515-3535.
2. Nair R. R., Ren W., Jalil R., Riaz I., Kravets V. G., Britnell L., Blake P., Schedin F., Mayorov A. S., Yuan S., Katsnelson M. I., Cheng H. M., Strupinski W., Bulusheva L. G., Okotrub A. V., Grigorieva I. V., Grigorenko A. N., Novoselov K. S., Geim A. K. Fluorographene: a two-dimensional counter part of Teflon // *Small*. 2010. Vol. 6. No. 24. pp. 2877–84.
3. Ho K.-I., Huang C.-H., Liao J.-H., Zhang W., Li L.-J., Lai C.-S., Su C.-Y. Fluorinated graphene as high performance dielectric materials and the applications for graphene nanoelectronics // *Scientific reports*. 2014. Vol. 4:5893. pp. 1-7.
4. Ho K.-I., Boutchich M., Su C. Y., Moreddu R., Marianathan E. S., Montes L., Lai C. S. A Self-Aligned High-Mobility Graphene Transistor: Decoupling the Channel with Fluorographene to Reduce Scattering // *Advanced Materials*. 2015. Vol. 27. pp. 6519–6525.
5. Falin A., Cai Q., Santos E. J. G., Scullion D., Qian D., Zhang R., Yang Z., Huang S., Watanabe K., Taniguchi T., Barnett M. R., Chen Y., Ruoff R. S., Li L. H. Mechanical properties of atomically thin boron nitride and the role of interlayer interactions // *Nature communications*. 2017. Vol. 8. pp. 15815-1 – 15815-9.
6. Banszerus L., Schmitz M., Engels S., Dauber J., Oellers M., Haupt F., Watanabe K., Taniguchi T., Beschoten B., Stampfer C. Ultrahigh-mobility graphene devices from chemical vapor deposition on reusable copper // *Science Advances*. 2015. Vol. 1:1500222. No. 6. pp. 1-6.
7. Wang L., Meric I., Huang P. Y., Gao Q., Gao Y., Tran H., Taniguchi T., Watanabe K., Campos L. M., Muller D. A., Guo J., Kim P., Hone J., Shepard K. L., Dean C. R. One-Dimensional Electrical Contact to a Two-Dimensional Material // *Science*. 2013. Vol. 342. No. 6158. pp. 614-617.

8. Способ формирования тонких пленок фторографена: Пат. 2511613 Рос. Федерация: МПК C01B31/04, B82Y40/00 / Небогатикова Н.А., Антонова И.В., Принц В.Я. ; заявитель и патентообладатель ФГБУН Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН (ИФП СО РАН) (RU). - 2012142404/28; заявл. 04.10.2012, опубл. 07.02.2014, Бюл. № 10. – 9 с.
9. Nebogatikova N.A., Antonova I. V., Volodin V. A., Prinz V. Y. Functionalization of graphene and few-layer graphene with aqueous solution of hydrofluoric acid // Physica. E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. 2013. Vol. 52. pp. 106-111.
10. Nebogatikova N. A., Antonova I. V., Prinz V. Ya., Timofeev V. B., Smagulova S. A.. Graphene quantum dots in fluorographene matrix formed by means of chemical functionalization // Carbon, 2014, Vol. 77. pp. 1095-1103;
11. Sattari-Esfahlan S. M., Fouladi Oskuei J., Shojaei S. Robust low-bias negative differential resistance in graphene superlattices // Journal of Physics D: Applied Physics. 2017. Vol. 50. P. 255102;
12. Wu Y., Farmer D. B., Zhu W., Han Sh.-J, Dimitrakopoulos Ch. D., Bol A. A., Avouris Ph., Lin Y.-M. Three-Terminal Graphene Negative Differential Resistance Devices // ACS Nano. 2012. Vol. 6. No. 3. pp. 2610–2616;
13. Britnell L., Gorbachev R. V., Geim A. K., Ponomarenko L. A., Mishchenko A., Greenaway M. T., Fromhold T. M., Novoselov K. S, Eaves L. Resonant tunnelling and negative differential conductance in graphene transistors // Nature Communications. 2013. Vol. 4. P. 1794
14. Sharma P., Bernard L. S., Bazigos A., Magrez A., and Ionescu A. M. Room-Temperature Negative Differential Resistance in Graphene Field Effect Transistors: Experiments and Theory // ACS Nano, 2015, 9 (1), pp 620–625
15. Mishchenko A., Tu J. S., Cao Y., Gorbachev R. V., Wallbank J. R., Greenaway M. T., Morozov V. E., Morozov S. V., Zhu M. J., Wong S. L., Withers F., Woods C. R., Kim Y.-J., Watanabe K., Taniguchi T., Vdovin E. E., Makarovskiy O., Fromhold T. M., Fal'ko V. I., Geim A. K., Eaves L., Novoselov K. S. Twist-controlled resonant tunnelling in graphene/boron nitride/graphene heterostructures // Nature Nanotechnology. 2014. Vol. 9. P. 808–813
16. Lang D. V. Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors // Journal of Applied Physics. 1974. Vol. 45. No. 7. pp. 3023–3032;
17. Güttinger J., Molitor F., Stampfer C., Schnez S., Jacobsen A., Dröscher S., Ihn T., Ensslin K. Transport through graphene quantum dots // Reports on Progress in Physics. 2012. Vol. 75. No. 12. P.126502;
18. Antonova I. V. Non-organic dielectric layers for graphene and flexible electronics. // International Journal of Nanomaterials, Nanotechnology and Nanomedicine. 2016. Vol. 2. pp. 18–24;
19. Lee C., Wei X. D., Kysar J. W., Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene // Science. 2008. Vol. 321. pp. 385-388.

Автор выражает глубокую признательность и благодарность своему научному руководителю д.ф.-м.н. Антоновой Ирине Вениаминовне (ИФП СО РАН, Новосибирск) за интересно поставленную задачу и чуткое руководство, заведующей лабораторией «Графеновые нанотехнологии» (СВФУ, Якутск) к.ф.-м.н. Смагуловой С.А. (СВФУ, Якутск) и коллективу лаборатории, лично Винокурову П.В. за помощь в проведении экспериментов методом QDLTS и Тимофееву В.Б. за проведение СЭМ-измерений, всем своим соавторам, коллективу лаборатории «Физика и технология трехмерных наноструктур» (ИФП СО РАН, Новосибирск) и лично к.ф.-м.н. Небогатиковой Н.А. за обсуждение результатов и ценные советы, Котину И.А. за создание образцов с помощью печатных технологий, Иванову А.И. за помощь в проведении некоторых измерений и советы.

Куркина Ирина Ивановна

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук на тему

**ТОНКИЕ ПЛЕНКИ ИЗ СУСПЕНЗИИ ФТОРИРОВАННОГО ГРАФЕНА:
СОЗДАНИЕ, СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ**