



УТВЕРЖДАЮ
Директор ИФМ УрО РАН,
академик РАН
Мушников Н. В.

2019 г.

Отзыв ведущей организации

на диссертацию Куркиной Ирины Ивановны «Тонкие пленки из супензии фторированного графена: создание, свойства и перспективы применения», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Актуальность темы диссертации

Диссертационная работа Куркиной И.И. посвящена определению взаимосвязи между степенью фторирования графена в супензии и свойствами пленок и структур, получаемых из этих супензий, и разработке метода фторирования графеновых частиц в жидкой фазе. Актуальность диссертационной работы определяется необходимостью новых функциональных и диэлектрических материалов для развивающихся направлений гибкой и печатной электроники и созданием качественных границ раздела графен/диэлектрик для создания электронных компонентов. Проблемы, решаемые в диссертационной работе, изучаются мировым научным сообществом, и определенного ответа пока не дано, какой же диэлектрический материал будет превосходно сочетать в себе свойства для создания качественных границ с графеном, как проводящим материалом, на твердых и гибких подложках, для тонкопленочной и печатной электроники. В диссертационной работе Куркиной И.И. представлены определенные свойства пленок фторированного графена, некоторые из них продемонстрированы впервые, например, отрицательное дифференциальное сопротивление (ОДС) для пленок, созданных из супензии фторированного графена. Разработанный метод фторирования графеновых частиц позволяет создавать материал с варьируемыми свойствами, который, в том числе, можно использовать в качестве чернил для печатной электроники.

Структура и основное содержание работы

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы, включающего 216 источников. Диссертационная работа иллюстрирована 40 рисунками и 8 таблицами. Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи. Кратко рассмотрено состояние вопроса, сформулированы защищаемые положения, научная новизна и практическая значимость, описан вклад автора в решение поставленных задач. Первая глава диссертации носит обзорно-аналитический характер. В ней рассмотрены основные свойства графена и его соединений, методы создания фторированного графена,

структура, свойства и применение фторированного графена. Также анализируются структуры, содержащие слои графена и демонстрирующие ОДС. Описаны основные проблемы, существующие при изготовлении супензий в целом и для печатной электроники в частности. Как итог, обоснован выбор основных направлений исследования, экспериментальных методик и обоснована цель исследования.

Во второй главе описаны объекты исследований и методики измерений. В третьей и четвертой главе представлены основные результаты экспериментальных исследований. В третьей главе описаны изменения структурных и электрических свойств фторированной супензии и пленок, полученных из нее, в зависимости от степени фторирования. В четвертой описано создание структур методом 2D печати с использованием супензий фторированного графена в качестве чернил, и исследование структур с пленками фторированного графена при растягивающих деформациях, возникающих при изгибе.

Научная новизна результатов диссертационной работы

1. Разработан метод фторирования графеновых частиц супензии в водном растворе плавиковой кислоты, который позволяет контролировать время и степень фторирования (отношение F/C) до ~ 42%. В результате из супензии были получены тонкие пленки фторированного графена, свойства которых контролируются меняться 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 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 супензии 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 супензия 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. Установлено, что пленки, созданные из фторированной графеновой супензии, 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.

Достоверность результатов и обоснованность выводов

Достоверность полученных результатов и обоснованность выводов обеспечивается применением апробированных методов синтеза, использованием современных методов аттестации полученных материалов и измерения электрофизических свойств и публикациями в реферируемых журналах.

Практическая значимость полученных результатов

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 фотографена, 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.

Замечания по диссертационной работе

1. В диссертации уделено недостаточно большое внимание проведенным исследованиям с использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Вместе с тем, методика РФЭС могла бы помочь лучше понять процесс фторирования. Также для полного понимания процессов фторирования исходного графена не хватает обсуждения обзорных спектров РФЭС.
2. Исследуемые в диссертации пленки фторированного графена являются неупорядоченными системами, в которых (например, в аморфных полупроводниках) эффекты переключения и отрицательного дифференциального сопротивления наблюдались ранее. Диссертация выиграла бы, если бы были рассмотрены основные механизмы протекания тока в таких системах.
3. В тексте диссертации и автореферата встречаются грамматические ошибки, например, на стр.6. «Данный метод имеет проблему, который состоит...»

Заключение

Результаты диссертационной работы являются новыми, имеют научную и практическую значимость. Полученные данные о взаимосвязи между степенью фторирования графеновых частиц супензии и свойствами пленок и структур, получаемых из этих супензий вносят вклад в развитие физики конденсированного состояния, а именно в экспериментальное изучение физической природы свойств неорганических соединений и диэлектриков в зависимости от их химического состава и исследование физических свойств неупорядоченных неорганических систем. Диссертация Куркиной И. И. представляет собой целостную завершенную научно-исследовательскую работу. Автореферат правильно отображает содержание диссертации. По теме диссертации опубликовано 15 научных работ, в том числе 8 статей, индексируемых Web of Science или Scopus, и 6 тезисов докладов на международных и российских конференциях.

Представленная диссертация Куркиной И. И. «Тонкие пленки из супензии фторированного графена: создание, свойства и перспективы применения» удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям и заслуживает присуждения степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Диссертация обсуждалась в ИФМ УрО РАН на объединенном семинаре лабораторий рентгеновской спектроскопии и углеродных наноматериалов 16 июня 2019 г. Отзыв на диссертационную работу Куркиной Ирины Ивановны «Тонкие пленки из супензии фторированного графена: создание, свойства и перспективы применения» утвержден Ученым советом ИФМ УрО РАН 13 ноября 2018 г. (протокол № 16)

Главный научный сотрудник лаборатории
рентгеновской спектроскопии ИФМ УрО РАН,
доктор физ.-мат. наук, профессор

Э.З. Курмаев

И.о. ученого секретаря ИФМ УрО РАН,
кандидат физ.-мат. наук

С.В. Гудина

Сведения о ведущей организации

по диссертации Куркиной Ирины Ивановны «Тонкие пленки из суспензии фторированного графена: создание, свойства и перспективы применения», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

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

Краткое наименование: ИФМ УрО РАН

Почтовый адрес: 620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18

Тел.: (343)374-02-30

E-mail: physics@imp.uran.ru

<http://www.imp.uran.ru/>

Основные научные направления

1. Электронная структура, межэлектронные взаимодействия и физические свойства переходных металлов, сплавов и соединений на их основе.
2. Магнитные структуры, спиновый транспорт и методы направленной модификации физических свойств в функциональных магнитных материалах.
3. Физические основы диагностики сложных систем из металлических материалов и изделий.
4. Дислокационные структуры, фазовые переходы и физико-механические свойства сталей и сплавов цветных металлов, интерметаллидов и композитов.
5. Атомно-структурные превращения, нелинейные явления и неравновесные процессы в конденсированных средах.

Публикации в сфере исследований, которым посвящена диссертация

1. D. W. Boukhvalov, I. S. Zhidkov, A. I. Kukharenko, A. I. Slesarev, A. F. Zatsepin, S. O. Cholakh and E. Z. Kurmaev, Stability of boron-doped graphene/copper interface: DFT, XPS and OSEE studies, *Applied Surface Science*, 441 (2018) 978.
2. Danil W. Boukhvalov, Ernst Z. Kurmaev, Ewelina Urbańczyk, Grzegorz Dercz, Agnieszka Stolarczyk, Wojciech Simka, Andrey I. Kukharenko, Ivan S. Zhidkov, Anatoly I. Slesarev, Anatoly F. Zatsepin, Seif O. Cholakh, Atomic and electronic structure of graphene oxide/Cu interface, *Thin Solid Films* 665 (2018) 99.

3. D.W. Boukhvalov, P.F. Bazylewski, A.I. Kukharenko, I.S. Zhidkov, Yu. S. Ponosov, E.Z. Kurmaev, S.O. Cholakh, Y.H. Leef, G.S. Chang, Atomic and electronic structure of a copper/graphene interface as prepared and 1.5 years after, *Applied Surface Science* 426 (2017) 1167.
4. Sai Sunil Kumar Mallineni, Danil Boukhvalov, Ivan Zhidkov, Andrey I Kukharenko, A I Slesarev, Anatoly Zatsepin, S O Cholakh, Apparao M. Rao, Steve Serkiz, Sriparna Bhattacharya, Ernst Kurmaev and Ramakrishna Podila, Influence of dopants on the impermeability of graphene, *Nanoscale*, 9 (2017) 6145.
5. Niloofar Ketabi, Tristan de Boer, Mehmet Karakaya, Jingyi Zhu, Ramakrishna Podila, Apparao M. Rao, Ernst Z. Kurmaev and Alexander Moewes, Tuning the electronic structure of graphene through nitrogen doping: experiment and theory, *RSC Adv.* 6 (2016) 6.

И.о. ученого секретаря ИФМ УрО РАН,
кандидат физ.-мат. наук

С.В. Гудина

