

Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова»

**На правах рукописи**



**Куркина Ирина Ивановна**

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

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель  
д-р физ.-мат. наук Антонова И.В.

**Якутск - 2019**

<b>Введение</b> .....	4
<b>Глава 1 Свойства новых материалов, полученных на основе графена</b> .....	13
1.1 Графен и соединения графена .....	13
1.2 Фторированный графен: получение, свойства, применение .....	18
1.2.1 Методы создания фторированного графена .....	19
1.2.2 Структура и свойства фторированного графена .....	26
1.2.2 Применение фторированного графена .....	34
1.3 Некоторые применения графена (структуры, демонстрирующие отрицательное дифференциальное сопротивление) .....	35
1.4 Суспензии для печатной электроники .....	40
<b>Выводы к главе 1. Постановка цели и задач</b> .....	47
<b>Глава 2 Методика эксперимента</b> .....	49
2.1 Создание и подготовка образцов. ....	49
2.1.1 Создание графеновой суспензии .....	49
2.1.2 Фторирование графеновой суспензии .....	52
2.1.3 Создание пленок фторированного графена и структур .....	52
2.2. Методы, использованные для исследования полученных пленок и структур .....	53
<b>Глава 3. Структурные и электрические свойства пленок фторированного графена</b> .....	59
3.1. Структурные свойства .....	59
3.1.1 Доказательства протекания реакции фторирования графеновых частиц .....	59
3.1.2 Морфология поверхности частично фторированных графеновых пленок .....	65
3.2 Электрические свойства .....	71
3.2.1 Ступенчатое увеличение тока и отрицательное дифференциальное сопротивление при низкой степени фторирования .....	71
3.2.2 Резистивный эффект для пленок фторированного графена .....	78
3.2.3 Диэлектрические свойства пленок .....	88
<b>Результаты и выводы главы 3</b> .....	92
<b>Глава 4. Структуры, созданные методом 2D печати, и перспективы их использования для гибкой электроники</b> .....	95
4.1 Пленки, созданные из суспензии фторированного графена, при растягивающих деформациях(изгиб) .....	96
4.2 Изолирующие пленки ФГ в полностью напечатанных кросс-бар структурах Ag/ФГ/Ag102	
<b>Результаты и выводы главы 4</b> .....	105
<b>Заключение</b> .....	107
<b>Список публикаций по теме диссертации</b> .....	109
<b>Список литературы</b> .....	110

## **Обозначения и сокращения, принятые в рукописи**

**АСМ** – Атомно-силовая микроскопия

**ВАХ** – Вольт-амперная характеристика

**ВОПГ** – Высокоориентированный пиролитический графит

**ДМФ (DMF)** - диметилформамид

**ГКТ** – графеновая квантовая точка

**ГСР** - Графеновая сверхрешетка

**ИКФР (FTIR)** – Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье

**КРС** – Комбинационное рассеяние света

**МДМ** - металл/диэлектрик/металл

**МДП** – металл/диэлектрик/полупроводник

**ОДС** – Отрицательное дифференциальное сопротивление

**ПИ** – полиимид, полиимидная пленка

**ПЭМ** – Просвечивающая электронная микроскопия

**ПЭТ** – полиэтилентерефталат, полиэтилентерефталатовая пленка

**РФЭС** – Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

**СЭМ** – Сканирующая электронная микроскопия

**ФГ** – Фторированный графен

**iTO** – планарный (в плоскости) поперечный оптический фонон

**LO** – (перпендикулярный слоям) продольный оптический фонон

**Q-DLTS** – зарядовая спектроскопия глубоких уровней

**WSL** – лестница Ванье-Штарка

## **Введение**

**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 материалом,

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 °С [2]. Применение фторированного графена в полевых транзисторах на графене увеличивает подвижность носителей до 760-3000 см<sup>2</sup>/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 см<sup>2</sup>/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 [8-10], который сделал процесс фторирования более безопасным и быстрым. Данный метод имеет проблему, который состоит в том, что плавиковая кислота травит широко используемую подложку SiO<sub>2</sub> 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<sup>-2</sup>), наиболее низкие токи утечки ( $\sim 10^{-7}$ - $10^{-8}$  А/см<sup>2</sup>) и наиболее высокие значения напряженности поля пробоя ( $\sim 10^7$ - $10^8$  В/см<sup>2</sup>)). 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 pH (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  $\sim 2$  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 рисунков, 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.

# Глава 1 Свойства новых материалов, полученных на основе графена

## 1.1 Графен и соединения графена

Для создания зонной теории графита (1947 г.) потребовалась умозрительная модель углеродного листа [11] и в 1962 г. эта модель была названа *графеном* [12]. Графен - это один слой атомов углерода, плотно упакованных в структуре бензольных колец. Модель графена широко используется для описания свойств многих материалов на основе углерода, в том числе графита, фуллеренов, нанотрубок и т.д. [13]. Атомы углерода в графене располагаются в одной плоскости, на расстоянии 0,142 нм друг от друга, в узлах шестиугольных ячеек (рис.1.1). Каждый атом в такой решетке связан с тремя соседними атомами ковалентными химическими  $\sigma$ -связями с  $sp^2$ -гибридизацией, а четвертый валентный электрон включен в сопряженную  $\pi$ -систему графена. Таким образом, три связи, расположенные в плоскости, задают геометрическую структуру графена, а четвертая – его уникальные электрические свойства.

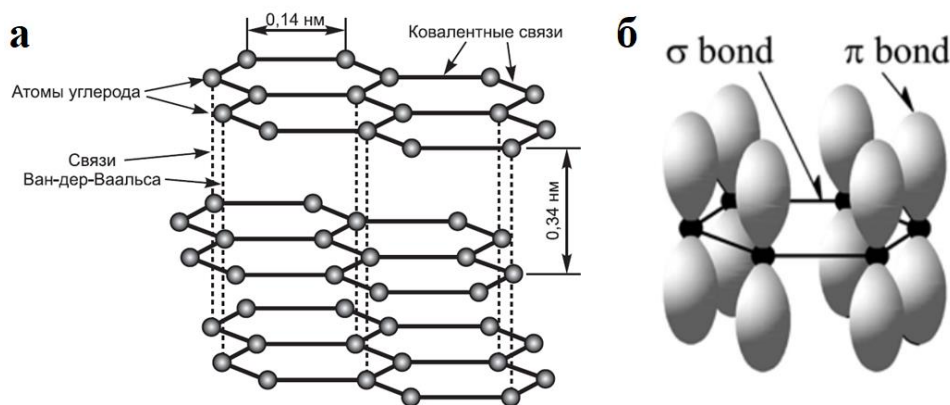


Рис. 1.1. а) Графеновые слои в графите, гексагональная форма углерода [14]; б) Схематичное представление  $\sigma$ -связей в плоскости и  $\pi$ -орбиталей, перпендикулярных плоскости графеновых листов [15]

Структура графена ответственна за его высокую удельную площадь поверхности  $\sim 2630 \text{ м}^2/\text{г}$  [16] и хорошую электрическую проводимость. Электроны и дырки в зоне проводимости и валентной зоне связаны зарядовым сопряжением [13]. Посредством эффекта электрического поля тип носителей может быть изменен с электронного на дырочный. В

электрических полях, ограниченных пробоем диэлектрика, можно достигать концентраций носителей  $n$  до  $10^{13}$  см<sup>-2</sup>. При этом во всем интервале концентраций сохраняется высокая подвижность носителей (до 20000 см<sup>2</sup>/В·с), слабо зависящая от температуры [13]. Как следствие, баллистический транспорт субмикронного масштаба реализуется даже при комнатной температуре. Подвижность носителей в графеновых пленках при комнатной температуре, обусловленная рассеянием на примесях или нановолнистостью кристалла, имеет огромный потенциал для роста и по экспериментальным оценкам ограничена величиной 200000 см<sup>2</sup>/В·с, обусловленной фононным рассеянием [17]. Модуль Юнга или модуль упругости монослойных графеновых мембран равен  $340 \pm 50$  Н/м или  $E = 1.0 \pm 0.1$  ТПа и прочность на разрыв бездефектного графена определена как  $\sigma \sim 42$  Н/м. Несмотря на невероятную прочность, графен обладает гибкостью и может подвергаться 20%-й деформации без нарушения кристаллической решетки [18]. Для подвешенной монослойной графеновой «частицы», полученной с использованием механического расслоения значение теплопроводности составило около 5000 1/Вт·К [19, 20]. Для графена была экспериментально обнаружена постоянная прозрачность ( $\sim 97,7\%$ ) в видимом диапазоне и коэффициент пропускания, линейно уменьшающийся с количеством слоев для  $n$ -слойного графена [21]. Непрозрачность увеличивается с толщиной графена, так что каждый графеновый слой добавляет по 2,3 %.

Отдельные попытки изучения графена прослеживаются с 1859 г [22], более интенсивно его стали изучать в конце 70-х годов прошлого века, когда углерод осаждался в виде тонких графитовых слоев на поверхностях переходных металлов [23, 24]. В 1975 году на поверхности монокристаллической платины синтезировали малослойный графит с использованием методов химического разложения, но он не был обозначен как графен из-за отсутствия методов характеристики [25]. В те периоды его электрические свойства никогда не исследовались из-за трудности изоляции

и переноса графена на изоляционные подложки. К тому же в работах Ландау [26] и Пайерлса [27], вышедших в 1935-1937 гг., было теоретически доказано, что получение двумерных кристаллов экспериментально невозможно в силу термодинамической неустойчивости, т.е. не может быть упорядочения (кристаллографического или магнитного) на больших расстояниях при любой конечной температуре [28]. Решить проблему неустойчивости двумерных кристаллов и изоляции графена смогли в 2004 году А. Гейм, К. Новоселов и соавт., которые изложили свои результаты в работе [13] по изоляции графена на подложке  $\text{SiO}_2$  и измерению его электрических свойств. Они экспериментально получили графен механическим расщеплением графита (методом скотча, как его называли) и исследовали его уникальные свойства. Получение высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) требует температур порядка 3300 К, тогда как расщепление на подложку проводится при температуре на порядок ниже температуры выращивания, поэтому двумерные пленки графена получаются стабильными [29]. При синтезе графена методами снизу вверх тепловые флуктуации подавляются за счет взаимодействия с трехмерной матрицей (подложкой) [28].

Метод скотча является довольно простым и гибким, поскольку позволяет работать со всеми слоистыми кристаллами, в которых связи между слоями гораздо слабее связей в плоскости. Механическое или химическое расслоение успешно использовано для получения  $\text{BN}$  [30],  $\text{MoS}_2$  [30, 31],  $\text{NbSe}_2$  [30],  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [32] и др. Эпитаксиальный рост был использован для получения монослоев нитрида бора [33, 34]. Фактически открытие графена привело к созданию целого класса принципиально новых двумерных материалов с уникальными свойствами [28]. Электронное ограничение в двух измерениях придает 2D материалам интригующие электронные свойства, что стимулировало разработку электронных устройств следующего поколения [35]. Кроме того, большая удельная поверхность 2D-материалов мотивирует их использование в поверхностно-активных приложениях, таких как катализ

и зондирование. Атомная толщина и высокая анизотропия обеспечивают двумерным материалам превосходную механическую гибкость и оптическую прозрачность, которые предоставляют большие возможности для разработки основанных на 2D материалах (опто-)электронных устройств и носимых гибких устройств. Разнообразные 2D материалы могут быть собраны для формирования гетероструктур без ограничений по согласованию решеток и совместимости обработки, предлагая синергетические эффекты, которые будут полезны широкому спектру приложений [35]. Предполагается формирование ван-дер-Ваальсовых гетероструктур, в которых различные 2D слои, имеющие сильную ковалентную связь в плоскости, переносят друг на друга, и в вертикальном направлении слои удерживаются достаточно слабыми силами ван-дер-Ваальса [36]. Первые созданные гетероструктуры включали в себя слои гексагонального нитрида бора (hBN) и графена [37, 38, 39, 40, 41]. На некоторых вертикальных гетероструктурах со слоями графена и hBN были продемонстрированы нелинейные ВАХ, в которых наблюдались области отрицательного дифференциального сопротивления [42]. Нелинейные характеристики при комнатных температурах делают эти структуры интересными для практических приложений. С 2013г. начали появляться работы, посвященные гетероструктурам, использующим слои дихалькогенидов переходных металлов ( $\text{NbSe}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ,  $\text{TaS}_2$  и др.) [43-46]. В настоящее время создано и исследовано несколько типов таких гетероструктур, и они уже показали огромный потенциал развития данного направления [47]. Перекрытие между электродами стока, истока и затвора в вертикальных гетероструктурах приводит к взаимной экранировке электрических полей, что ухудшает подпороговые характеристики транзисторов, их быстродействие и несколько уменьшает отношение  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  [48]. Был предложен новый вариант латерального транзистора с использованием туннельно-прозрачного барьера, встроенного в планарный канал из графена [49, 50]. Это может быть просто щель размером несколько нанометров, полоска hBN или другого материала, создающего барьер для



движения носителей, т.е. создание латеральных гетероструктур [47]. Использование такой структуры позволяет существенно улучшить параметры транзисторов, но реализация туннельно-прозрачного барьера является относительно сложной задачей с технологической точки зрения. Получение точного контроля состава 2D материала, толщины, латеральных размеров, кристаллических фаз, легирования, дефектов, деформаций, вакансий и свойств поверхности имеет первостепенное значение для раскрытия корреляции между их структурными особенностями и свойствами.

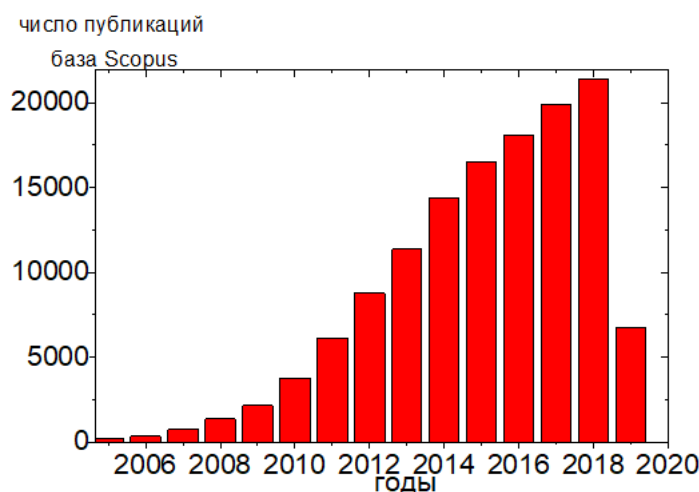


Рис.1.2. Динамика развития исследований графена согласно базе данных Scopus на 21 марта 2019

Исследования графена превратились в обширную область, в которой ежегодно публикуется около десяти тысяч статей по широкому кругу вопросов, связанных с графеном [36]. Видно (рис. 1.2), что число публикаций, найденных по ключевому слову «graphene» в базе данных Scopus, продолжает со временем расти.

Графен можно рассматривать как молекулу, которую можно химически модифицировать и получать новый материал с другим химическим составом и интересными свойствами [28]. В зависимости от окружения электронная конфигурация атома углерода (имеющего четыре валентных электрона) может значительно изменяться, позволяя ему связываться с другими атомами. Соединение атомов углерода с кислородом образует оксид графена (ОГ), который может быть охарактеризован как один монослой графита со

случайно распределенными  $sp^2$  и  $sp^3$  областями, содержащими гидроксильные (-ОН), эпоксидные (= О), карбонильные (-С = О) и карбоксильные (-СООН) функциональные группы. Химический состав и гетерогенность оксида графена все еще широко обсуждаются [51]. ОГ является диэлектриком, присутствие кислородных групп на поверхности ОГ обеспечивает замечательный гидрофильный характер и аналогичную химическую реакционную способность, но приводит к нестабильности материала, который меняет свои свойства под действием тока, света, температуры (уже при  $100^\circ\text{C}$ ). Графан и фторографен получаются путем присоединения атомов водорода и фтора к атомам углерода графена, соответственно. Их структуры схожи, они сохраняют гексагональную симметрию графена, но атомы углерода переходят в  $sp^3$  гибридизацию при полной функционализации и  $sp^2$  и  $sp^3$  области распределяются при частичной функционализации, изменяются локальная структура и электронные свойства. Открывается запрещенная зона, ширина которой характеризуется степенью функционализации. Для графана ширина запрещенной зоны была теоретически рассчитана как 3,5 - 5,7 эВ, для фторографена 3,1 - 7,5 эВ [51]. Графан обладает однородной структурой, но при температурах чуть выше комнатной становится нестабильным веществом, быстро теряя атомы водорода. Фторографен является не только термически, но и химически стабильным. Обладая перечисленными свойствами, он является самой интересной из производных графена в качестве диэлектрической пары проводящему графену в приложениях.

### *1.2 Фторированный графен: получение, свойства, применение*

Фторированный графен, восходящий член семейства графена, объединяет двумерную слоистую структуру, широкую запрещенную зону, высокую стабильность и привлекает значительное внимание из-за его уникальной наноструктуры и связей углерод-фтор. Фторированный графен интересен по следующим причинам. Во-первых, атом F имеет более высокую

электроотрицательность (4) по сравнению с атомами углерода С (2,5), водорода Н (2,2) и кислорода О (3,4), благодаря чему фторированный графен обладает большим потенциалом для использования в качестве атомарно тонкого изолятора или туннельного барьера в гетероструктурах [52]. Во-вторых, фторированный графен проявляет несколько видов связей С-Ф из-за разницы в электроотрицательности (1,5) атомов С и F: ионные, полуионные и ковалентные, - которые контролируются условиями фторирования [52]. В третьих, характер связи С-Ф, отношение С/Ф и конфигурация в значительной степени определяют электрическую, электронную, оптическую, химическую (электрохимическую), магнитную структуры, стабильность и гидрофобность фторированного графена. Таким образом, понимание структуры фтор-углерод является основополагающим для контроля свойств и разработки применения фторированного графена.

### *1.2.1 Методы создания фторированного графена*

Фторирование  $sp^2$ -углерода датируется десятилетия назад, сначала объемного графита [53-55], а затем фуллеренов [56] и углеродных нанотрубок [57-59]. Фторид графита привлекает интерес для технологических применений, в качестве смазочного материала [60] и катодного материала [55], и в результате существуют многочисленные экспериментальные [55, 61, 62] и теоретические [63, 64] исследования, описывающие синтез и свойства фторида графита. Основной строительный блок фторидов графита называется монофторидом графита  $(CF)_n$  или монофторидом углерода, а с появлением графена один слой полностью фторированного графена стали называть фторографеном  $(C_1F_1)$ , соединения с нестехиометрическим составом  $(C_1F_x, x < 1)$  – частично фторированным графеном или просто фторированным графеном (ФГ). Фторирование графена позволяет открыть запрещенную зону и настраивать ее ширину степенью фторирования, что позволяет использовать фторографен в современной электронике. Как показывают эксперименты [65] даже относительно малое упорядоченное

покрытие фтором может открыть заметную запрещенную зону в графене. Поэтому одностороннее фторирование должно быть достаточным для значительного изменения транспортных свойств устройств на основе графена. В частности, технология создания запрещенной зоны с помощью химической модификации является привлекательной, поскольку она является масштабируемой и недорогой [66].

Присоединение атомов фтора к углеродным атомам с  $sp^2$  гибридизацией изменяет их состояние на  $sp^3$  гибридизацию (рис. 1.3 а и б), что существенно влияет на электронные свойства и локальную структуру материала, но сохраняет двумерную гексагональную симметрию. Такие структурные изменения приводят к открытию нулевой запрещенной зоны графена в точке К и приводят к потере  $\pi$ -сопряженного электронного облака выше и ниже плоскости графена. Было показано, что подвижность носителей заряда для фторографена на 3 порядка меньше по сравнению с графеном, а фторографен ведет себя как изолятор с минимальной прямой запрещенной зоной в точке Г (рис. 1.3 в, г) [67].

Получение фторированного графена или фторографена в основном основано на двух стратегиях: (а) жидкофазное или механическое расслоение объемных графитовых материалов, содержащих атомы фтора, такие как коммерческий фторид графита (подход сверху вниз) и (б) фторирование графеновых слоев с помощью фторирующих агентов (подход снизу вверх). В таблице 1.1 представлены условия синтеза обоих подходов.

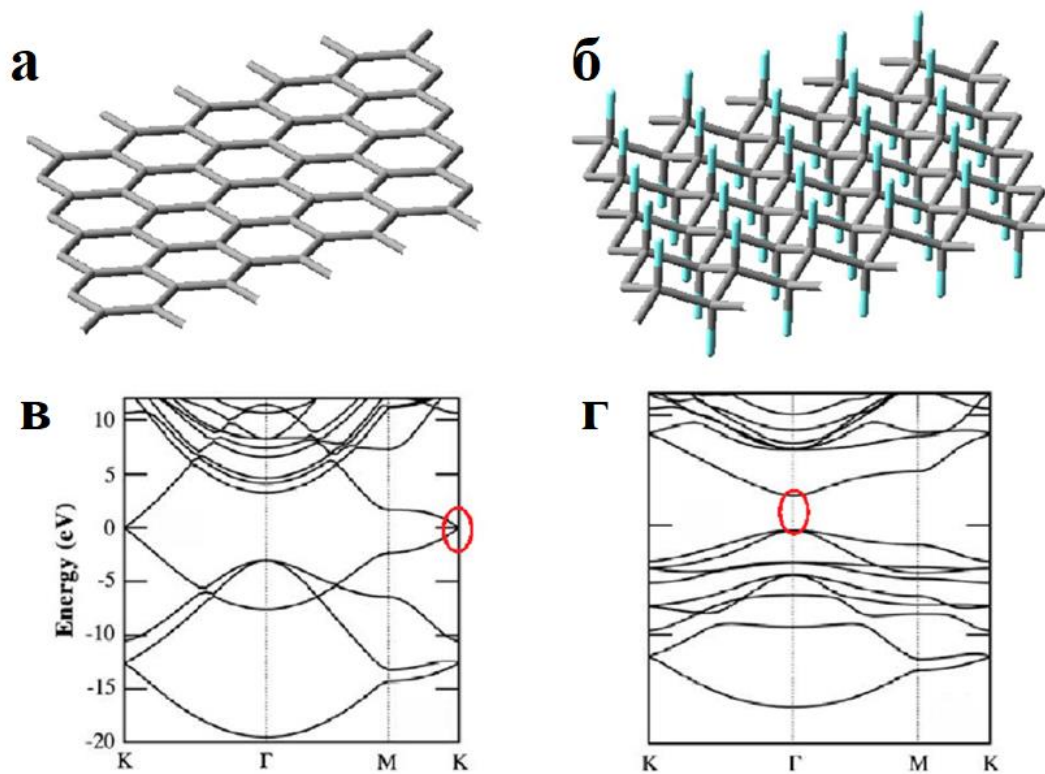


Рис. 1.3 а) гексагональная структура  $sp^2$  углерода в графене; б) Изменение до  $sp^3$  углерода во фторографене в конформации стула. Электронная зонная структура графена (в) и фторографена (г). Графен имеет нулевую запрещенную зону в точке К, у фторированного графена открывается запрещенная зона с минимальным значением в несколько эВ в точке Г (запрещенные зоны обозначены красными овалами) [67].

Таблица 1.1. Методы синтеза и условия создания фторированного графена

Метод	Материал на основе графена	Фторирующий агент / растворитель при эксфолиации	F/C отношение	Температура реакции	Время реакции	Источник
<b>Снизу вверх</b>						
Прямое газофазное фторирование	Графеновые мембраны	XeF <sub>2</sub>	≈ 0–1,00	70 °С 200°С	≈ 1h–2 недели ≈ несколько часов	[2]
	Графеновые пленки		≈ 0,25 – 1,00	30°С	≈ 30-1200 с	[65]
	Графеновые слои		-	350°С	≈ 1-5 дней	[68]
	Эпитаксиальный графен		≈ 0,06–0,07		120 с	[69]
	ОГ	F <sub>2</sub>	≈ 0–1,02	От КТ до 180°С	20 мин	[70]
	ВОПГ		≈ 0,70	600°С	36-48 ч.	[71]
Фторирование в плазме	CVD-гарфен	SF <sub>6</sub> плазма	-	КТ	6 с, 5 – 300 с	[72] [73]
	Эпитаксиальный графен		- ≈ 0,10 -	КТ КТ 60°С	30 с	[74] [75] [76]
	ВОГ		≈ 0,17-0,27	КТ	-	[77]
	Графен (мех. расслоен.)	CF <sub>4</sub> плазма	- -	КТ	10с 10-30с	[78] [75]
	Графеновые слои		- -	КТ	45мин 10с	[79]
	CVD-гарфен		≈ 0,274-0,056 менее 0,1 при 15 мин	От КТ до 200 °С КТ	1-30 мин 3-20 мин	[80] [81]
	Графен		≈ 0,17 для 3 мин	КТ	0,5-30 мин	[82]
	ВОГ	Ar/F <sub>2</sub> плазма	≈ 0,20 для 45 мин	300-450°С	1-45 мин	[83]
	Гидротермальное фторирование	ОГ дисперсия	HF (40wt%)	0,09-0,32	150-180 °С	10-30ч
ОГ пленки		трифторид диэтиламиносеры	0,03-0,04 220,04-0,05	0 °С или КТ	17ч	[85]

		DAST		или 50 °C		
	ОГ	безводный BF <sub>3</sub> -эфир	0,39	60 °C	24ч	[86]
Прямое фторирование в жидкости	Пленки графена и мультиграфена	HF водный раствор (1 - 5 wt%)	-	КТ или от 0 до 70	1 – 5 мин 1– 20 мин	[87, 9, 88]
	Графит	ClF <sub>3</sub>	-	КТ	5 часов	[89]
Фотохимический синтез	CVD-гарфен	СУТОР	-	КТ	-	[90]
	ОГ	HF водный раствор	~0,5	КТ	48ч	[91]
Электрохимический синтез	Графит	HF водный раствор (50wt%)	0,1	КТ	6000 с	[92]
<b>Сверху вниз</b>						
Ультразвуковое расслоение	Фторированный графит	Сульфанол	1,00	50 °C 80 °C	1 ч 2 недели – для осаждения частиц	[93]
	Фторированный графит	Бромид 1-бутил-3-метилимидазолия	0,25 или 0,50	КТ	3 ч	[94]
	Фторированный графит	NMP	0,78 – 0,31	КТ	16-100 ч	[95]
	Фторированный графит	Хлороформ или ацетонитрил	≈ 0,90	КТ	6 ч	[96]
	Фторированный графит	цетилтриметиламмоний бромид и допамин	0,25	КТ	10 мин	[97]
Расслоение модифицированных методом Хаммерса	Полимер фторированного графита	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,07–0,36	50 °C	2 ч	[98]
Термическое расслоение	Фторированный ВОПГ (CF <sub>0,57</sub> )	-	0,03–0,40	480 °C	30 мин	[99]
Механическое расслоение	Фторид графита	-		КТ		[2, 100]

КТ – комнатная температура

Первые экспериментальные работы по синтезу фторографена появились только в 2010 году. Вышла серия статей, в которых фторированный графен был получен химическим [93] и механическим [2, 100] расслоением фторида графита, то есть подходами, которые были успешно применены для получения графена из графита. Стоит отметить, что при механическом расслоении фторографена от фторографита однослойные пленки фторографена получались небольшими (микроскопическими), дефектными и в очень маленьких количествах. Такой подход трудно масштабировать для потенциальных приложений, но его можно использовать при создании образцов для физических экспериментов [67]. Монослои фторографена получают хрупкими и склонными к разрыву. Также среди первых методов появилось прямое газофазное фторирование с использованием  $\text{XeF}_2$  в качестве фторирующего агента в инертной атмосфере при различных температурах [21, 68] или при комнатной температуре (30 °C) [65]. Фторирование ВОПГ фтористым газом  $\text{F}_2$  при высокой температуре (600 °C) и последующим химическим расслоением дает нестехиометрический фторографен ( $\text{C}_1\text{F}_{0,7}$ ) [71]. Следует отметить, что фторирование графена, выращенного CVD-методом на меди дает одностороннее частичное фторирование графена с доминирующей стехиометрией  $\text{C}_1\text{F}_{0,25}$  [65]. Несмотря на перестраиваемое отношение F/C, крупномасштабное производство фторографена ограничено высокотемпературным фторированием и дорогостоящим  $\text{XeF}_2$ . Фторирование графена с использованием  $\text{F}_2$  ограничено требованиями специального оборудования и опасностями для окружающей среды (высокая токсичность и коррозия), также плохим контролем характера связи C-F (полуионные или ионные связи) и невысоким коэффициентом F/C.

Фторированный графен также можно получить фторированием листов графена или оксида графена (моно- или многослойных) в плазме, содержащей  $\text{CF}_4$  [77, 78],  $\text{SF}_6$  [74, 75],  $\text{XeF}_2$  [2, 65, 69, 101], и  $\text{Ar/F}_2$  [82] в качестве фторирующих агентов. Содержание фтора в полученном



фторированном графене можно варьировать, изменяя время обработки плазмой, а также фторирующий агент. Степень фторирования, как правило, не превышает ~30%. Фторирование в плазме неизбежно повреждает углеродную структуру графена путем строгой ионной бомбардировки при относительно высокой температуре. Кроме того, производство ограничено, поскольку синтез сильно ограничен областью, обрабатываемой плазмой, и дорогостоящим оборудованием.

В 2012 г. R. Ruoff и сотрудники [90] разработали универсальный и экологически чистый подход для селективного или структурированного фторирования графена (на подложке  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) с использованием фторполимера СУТОР в сочетании с лазерным облучением. Метод является локальным, фторирование (одностороннее) происходит только в выбранном месте облучения лазером и подходит для конкретных задач.

Фторированный графен можно отслаивать от фторида графита в различных растворителях с/без поверхностно-активных веществ с помощью ультразвука [94, 97, 102] или механического расслоения [103]. Фторографен может быть получен в виде коллоидных суспензий путем химического расслоения объемного фторида графита в присутствии сульфолана [93], диметилформамида (ДМФА) [104] или N-метил-2-пирролидона (NMP) [95]. В этом процессе молекулы растворителя интеркалируют между слоями, ослабляя взаимодействия ван-дер-Ваальса между соседними слоями и облегчая расслоение фторида графита в коллоидный фторографен. Химическое расслоение позволяет получать большое количество фторографена. Однако образуются полидисперсные системы, содержащие одно- и малослойный фторографен. Тем не менее, технологичность обработки коллоидного фторографена может быть выгодной в области покрытий, особенно большой площади, полимерных нанокомпозитов и т. д [67]. Фторированный графен с составами  $\text{CF}_{0.25}$  и  $\text{CF}_{0.5}$  был получен путем расслаивания фторида графита в жидкостях с ионами фтора, как сообщено Zheng et al. [94]. Многослойный полуионный фторированный графен был

получен путем однокомпонентного синтеза с использованием жидкого  $\text{CF}_3$  и графита (5 часов). Полученный материал затем расслаивался на однослойные и двухслойные пленки [89, 105]. Расслоение при комнатной температуре может сохранить больше исходных атомов фтора. Полярные молекулы более эффективны для интеркаляции, чем неполярные молекулы. Кроме того, высокая температура, длительное время и высокое давление облегчают отслаивание одно- или многослойного фторированного графена. Однако C-F-связи фторированного графена могут быть частично восстановлены во время высокотемпературного расслоения.

Фторсодержащий многослойный графен (10 мас.%, т.е. 6,6 атом.%) был синтезирован с использованием процесса дугового разряда, в котором полый графитовый стержень заполнен порошкообразным фторидом графита [106]. Содержание фтора в графеновой матрице также может быть настроено химической реакцией оксида графена с плавиковой кислотой [84]. Фторирование оксида графена может быть осуществлено, подвергая оксид графена безводным HF-парам при различных температурах [91] или фотохимически при комнатной температуре с использованием HF-раствора [107]. Водный раствор плавиковой кислоты применялся в [9, 87, 88] для фторирования графена и малослойного графена (6 нм), полученных электростатическим методом на  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  подложках.

### *1.2.2 Структура и свойства фторированного графена*

Геометрическая структура полностью фторированного графена (фторографена,  $\text{C}_1\text{F}_1$ ) может быть выведена из структуры объемного монофторида графита  $(\text{CF})_n$ . Было показано, что фторид графита состоит из слабосвязанных слоев фторированного графена, и его наиболее стабильная конформация «стул» (предсказанная для монокристалла) содержит бесконечный массив с ковалентными связями C-F [108, 63] (Рис. 1.4 а), что согласуется с моделью, предложенной Touhara et al. в экспериментах по рентгеновской порошковой дифракции [109]. Однако, в течение многих лет

также считалось, что он содержит уложенные структуры «лодок», как это было предсказано из измерений второго момента ЯМР (Рис. 1.4 в) [110]. Различные последовательности укладки  $(CF)_n$  очень близки по энергии, что указывает на то, что в структуре  $(CF)_n$  может наблюдаться статистическое распределение различных последовательностей. На рис. 1.4 б и г представлены конформации «стула» и «лодки» для фторографена. При расчетах электронных, оптических и других свойств фторографена обычно считается наиболее устойчивой конформация «стула» ввиду ее высокой симметрии. При этом другие геометрические конфигурации незначительно отличаются от значений, рассчитанных для конформации «стула» [111]. Такая конформация «стула» соответствует элементарной ячейке, состоящей из двух атомов фтора и двух атомов углерода (пространственная группа  $R\bar{3}M1$  (164) или  $D3d$ ) с векторами трансляции  $a_1=d(\sqrt{3}/2, 1/2, 0)$  и  $a_2=d(\sqrt{3}/2, -1/2, 0)$ . Экспериментальное значение постоянной решетки для полностью фторированного графена  $C_1F_1$  однозначно не определено. В первых экспериментальных работах Nair R.R. и др. [2] определили ее как 2,48 Å, что на 1% больше значения графеновой постоянной решетки 2,46 Å. Cheng S.-H. и др. [71] – как 2,57 Å, что больше графеновой уже на 4,5 %, для частично фторированного графена в этой работе нашли значение ~2,52 Å. Вероятно, в последнем случае большее значение постоянной решетки говорит о многослойности фторированного графена с постоянной решетки, близкой к структуре  $(C_2F)_n$  с  $a = b = 2,5$  Å [109]. Увеличение единичной ячейки и постоянной решетки фторографена ожидаемо, поскольку атомы углерода, образующие связи С-С, преобразуются из конфигурации  $sp^2$  в  $sp^3$  во время процесса фторирования, сопровождающегося увеличением длины связи С-С от 1,42 Å (усредненная 1,37 Å) для графена до 1,4-3 Å [67] для фторированного графена в зависимости от типа связи.

Химические связи обычно определяются электроотрицательностью между двумя связанными атомами. При фторировании графена с С-С связями обычно происходят два конкурирующих реакционных процесса:

(1) радикалы фтора реагируют с графеном с образованием ковалентных связей С-Ф, в которых  $sp^3$ -гибридизованные атомы С соединены с атомами F и (2) радикалы фтора взаимодействуют с графеном с образованием полуионных связей С-Ф, в которых  $sp^2$ -гибридизованные атомы С соединены с атомами F [52].

Sato et. al. [112] экспериментально подтвердили существование полуионных связей С-Ф в интеркалированных соединениях фтор-графита. Ли и др. [89] синтезировали фторированный графен с полуионными связями посредством одностадийного жидкофазного фторирования. Кроме того, на основе теоретических расчетов также сообщалось о полуионных связях С-Ф в интеркалированных соединениях фтор-графита и фторированном графене [113, 114]. Однако длина полуионных и ионных связей С-Ф никогда не была экспериментально определена [67, 114-116]. Полуэмпирический результат показан на рис. 1.5.

Присутствие и процент ковалентных, полуионных или ионных связей С-Ф во фторированном графене исследуют с помощью инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR ИКФР) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Согласно ИКФР, ФГ проявляет сильную полосу при  $1260\text{ см}^{-1}$ , что объясняется колебаниями растянутой ковалентной связи CF [68, 79]. Эта ИК особенность связи CF может быть эффективно использована для непосредственного мониторинга хода реакции с получением ФГ [117, 118]. Фторированный графен демонстрирует уменьшение полосы, обусловленной колебаниями растянутых *полуионных* CF-связей ( $\sim 1084 - 1112\text{ см}^{-1}$ ) и увеличение полосы, обусловленной колебаниями растянутых *ковалентных* CF связей ( $\sim 1212\text{ см}^{-1}$ ) при увеличении времени экспозиции или обработки [119, 95] (рис.1.6 а, б).

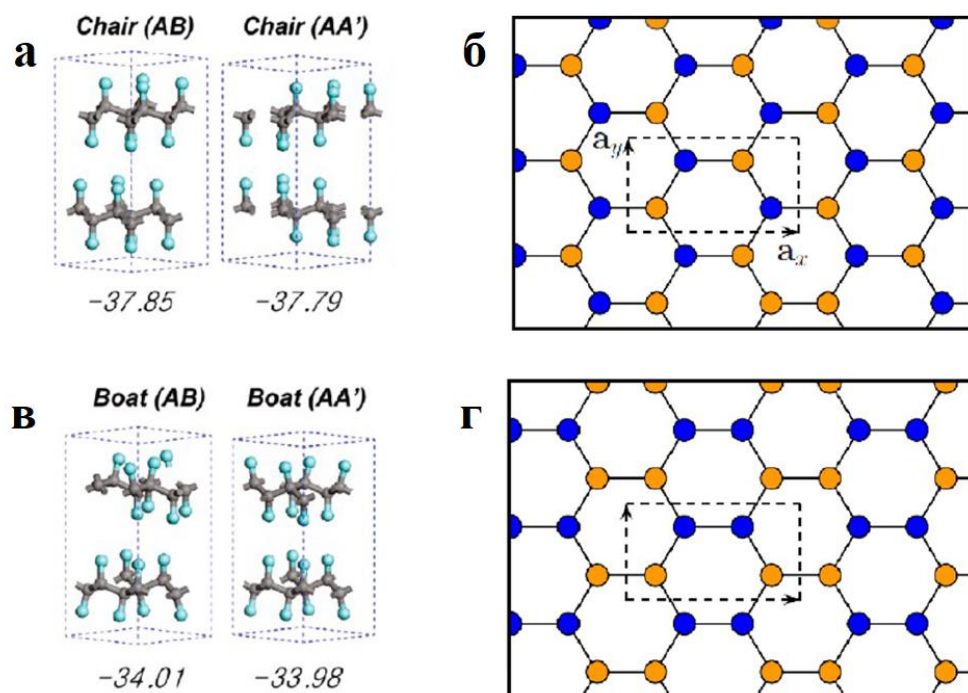


Рис.1.4 Структурные модели фторида графита (GGA DFT вычисления, серым и голубым цветом указаны углерод и фтор, соответственно [108]) в конформации «стула» (а) и «лодки» (в). Числа под каждой структурой показывают рассчитанную теплоту образования (в ккал/моль). Структурные модели фторографена (суперячейка, используемая для вычисления упругих констант обозначена пунктиром, синим и оранжевым обозначено присоединение атомов фтора с верхней и нижней стороны графена [120]) в конформации «стула» (б) и «лодки» (г).

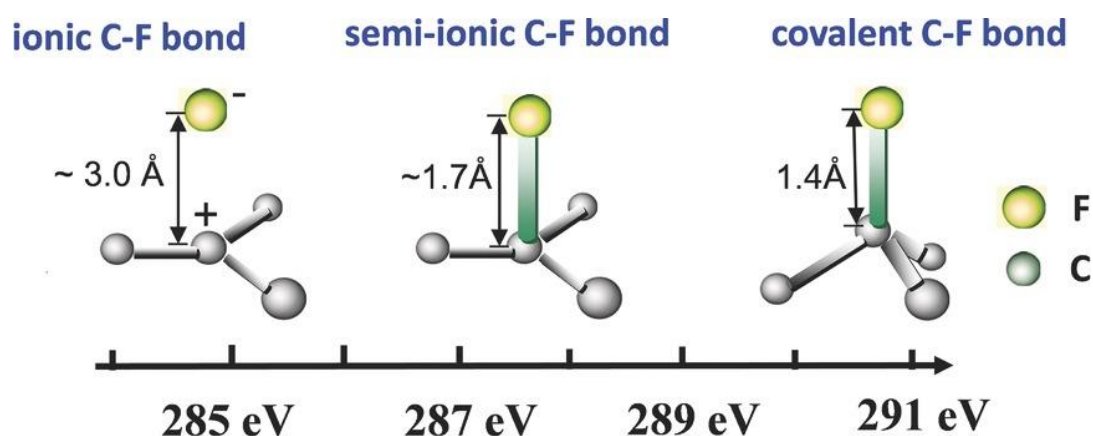


Рис. 1.5 Длина C-F связи и положение характеристических пиков C-F связи в C1s РФЭС [52]

Экспериментальные инфракрасные активные моды для C-F-растянутых связей хорошо согласуются с теоретическими расчетами [121]. Wang и др. [119] обнаружили, что связи C-F показывают частичное превращение от полуионной природы к ковалентной с увеличением отношения F/C фторированного графена, которое контролируется временем экспозиции в атмосфере XeF<sub>2</sub> (рис.1.6 а). Feng W. и др. [96] обнаружили частичное превращение ковалентных связей в полуионные связи C-F во фторированном графене, полученном путем эксфолиации в хлороформе из-за образования водородных связей C-H...F между молекулами хлороформа и F-атомами фторированного графита [70, 122]. Кроме того, низкая температура отслаивания может способствовать появлению связей Csp<sup>2</sup>-F [122]. Предыдущие исследования показали, что частичное превращение между ионными (полуионными) и ковалентными связями может быть вызвано взаимодействием между связями C-F и другими молекулами или материалами. Важно отметить, что природа связи C-F оказывают значительное влияние на свойства фторированного графена, такие как работа выхода [75], реакционная активность [123] и электрохимические характеристики [124]. Стоит отметить, что при увеличении степени фторирования в спектрах КРС фторографена можно заметить увеличение линии D (1350 см<sup>-1</sup>), происходящей от дефектов или sp<sup>3</sup>-связи углерода, проявление на линии G (~ 1587 см<sup>-1</sup>) плеча D' (~ 1618 см<sup>-1</sup>) и уменьшение интенсивности 2D-линии (рис. 1.6 в, г). После длительного для своего метода времени фторирования характерные линии комбинационного рассеяния sp<sup>2</sup> графена полностью исчезают. Это указывает на то, что ароматическое π-электронное облако полностью разрушается из-за двусторонней функционализации графенового листа [65]. Как правило, это происходит, при полном двустороннем фторировании [119].

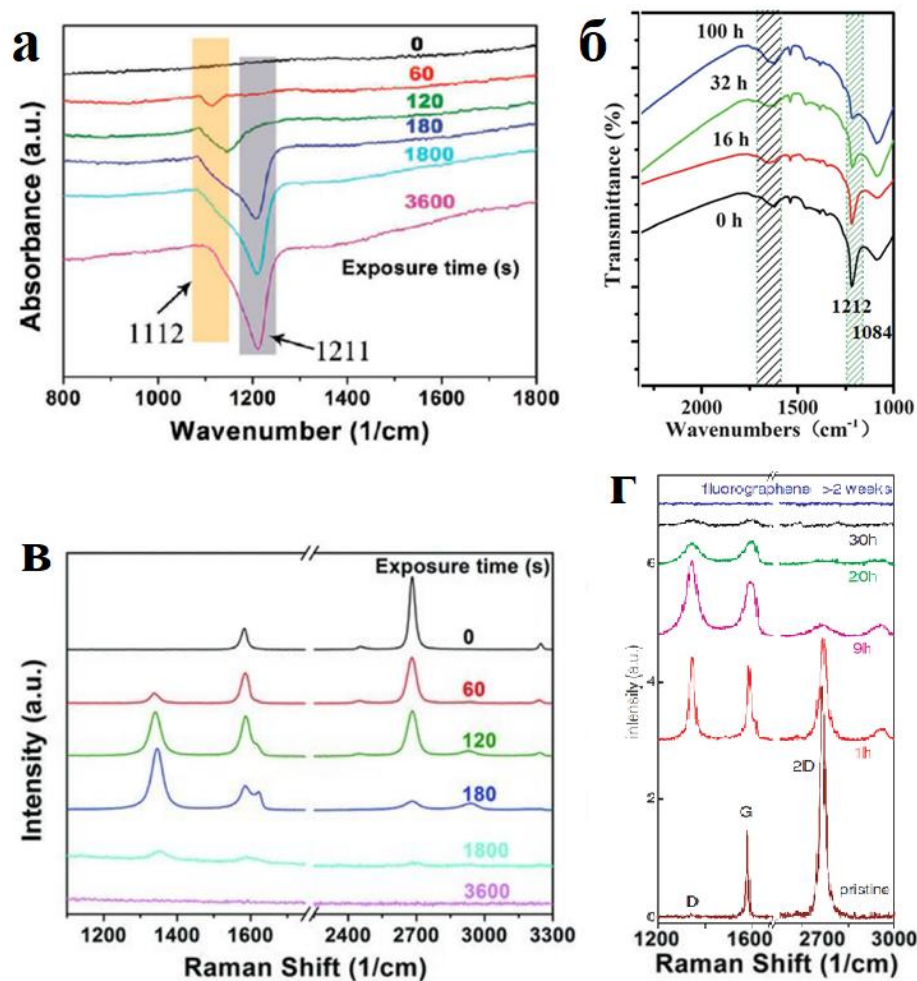


Рис. 1.6 Эволюция ИК спектров (а) и спектров КРС (в) фторированного графена в зависимости от времени экспозиции  $\text{XeF}_2$  [119]. Эволюция ИК спектров (б) фторированного графена в NMP [95], при различном времени ультразвуковой обработки. Эволюция КРС спектров (г) для графеновой мембраны, подвергнутой воздействию атома F [2]

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) является мощным методом, обеспечивающим информацию об элементном составе и типах связи С-Ф. Согласно данным РФЭС во фторированном графене наблюдаются пик С 1s и F 1s. Пик С 1s можно разложить на следующие пики, относящиеся к связям С-С ( $\sim 284,7$  эВ), С-СF ( $\sim 285,6$ - $286,9$  эВ), СF-СF<sub>2</sub> ( $\sim 289,9$  эВ), С-Ф<sub>2</sub> ( $\sim 292,1$  эВ) и С-Ф<sub>3</sub> ( $\sim 293,7$  эВ) [84]. Что касается спектров F 1s, положение пика постепенно смещается от 685,5 эВ (полуионная связь С-Ф) до 687,5 эВ (ковалентная) при увеличении времени фторирования [119]. Стоит отметить, что в РФЭС спектрах фторированного графена,

соотношение F/C которого определено как близкое к 1 (CF) и выше [2, 65, 70], наблюдаются пики CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>. Возможность появления таких связей обусловлена наличием структурных дефектов в графене, таких как вакансии, границы зерен, края, которые позволяют большому количеству связей C заканчиваться фтором. Характерные значения ИК и РФЭС пиков связей C-F во фторированном графене приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2. Сравнение связей C-F во фторированном графене, синтезированном различными методами

Метод	Материалы метода		Положение пика в ИК (см <sup>-1</sup> )		Положение пика в РФЭС (эВ)		Лит.
	Графен-основанный исходный материал	Фторирующий агент/растворитель при расслоении	Ковалентная связь C-F	Полуионная связь C-F	Ковалентная связь C-F	Полуионная связь C-F	
Прямое газофазное фторирование	CVD-графен	XeF <sub>2</sub>	1211	1112	F 1s 687,5	F 1s 685,5	[119]
	ОГ	F <sub>2</sub>	1221	1150	C 1s 289.7	C 1s 288.0	[70]
	ВОГ	F <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> смешанный газ	1212	1113	C 1s 289.3	C 1s 288.5	[125]
Фотохимический синтез	ОГ	HF раствор	1212	1149	C 1s 291.2	C 1s 290.3	[107]
Гидротермальное фторирование	графен	ClF <sub>3</sub>	1225	1107-1120	C 1s 289.4 F 1s 689,6	C 1s 288.1 F 1s 686,8	[105]
УЗ химическое расслоение	Фторографит	NMP	1212	1084	C 1s 290.8	-	[126]
		хлороформ	1216	1143	C 1s 289.9 F 1s 689,0	C 1s 288.4 F 1s 688,1	[96]
Термическое расслоение	ФГО		-	-	C 1s 290.3	C 1s 288.4	[127]
Прямое фторирование в жидкости	Графен, электростатика	HF раствор			C 1s 288 F 1s 687,5	C 1s 284 F 1s 685,5	[88]



Исследование химической связи ФГ продемонстрировало, что характер СF-связи зависит от локальной концентрации и расположения видов фтора, реагируя на состояния связи фтора на графене и формирование полуионных, ковалентных и промежуточных связей [113]. Кроме того, теоретические расчеты показали, что прочность связи С-F изменяется с содержанием фтора в структуре FG. В системах с низким содержанием фтора энергия диссоциации СF-связи низкая, достигает  $49,6 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ , тогда как в полностью фторированной структуре она составляет  $112,3 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$  [128].

Структурные свойства фторографена исследуются с помощью атомно-силовой (АСМ), просвечивающей электронной (ПЭМ) и сканирующей электронной (СЭМ) микроскопии. ПЭМ и СЭМ предоставляют значительную информацию о морфологии ФГ. ПЭМ доказала прозрачность ФГ (один или несколько слоев) с латеральными размерами в диапазоне между 200 нм и 2 мкм [2, 93]. Для оценки толщины одного слоя ФГ использовалась АСМ, с помощью которой была определена толщина в диапазоне 0,67-0,87 нм [93, 71]. Экспериментальные значения были подтверждены теоретическими расчетами, которые обеспечивали толщину монослоя и двухслойных ФГ 0,62 нм и 1,24 нм, соответственно [93, 108].

Фторирование влияет на механические свойства графена из-за наличия связей С-F. Nair et al. [2] измеряли модуль упругости  $E$  и прочность на разрыв  $\sigma$  фторографена с использованием АСМ. Фторографен показал более низкую  $E$  ( $100 \pm 30 \text{ Н/м}$ ) и более низкую  $\sigma$  ( $\approx 15 \text{ Н/м}$ ), чем у графена ( $E$  и  $\sigma$  графена  $E = 340 \pm 50 \text{ Н/м}$  и  $\sigma = 42 \pm 4 \text{ Н/м}$ , соответственно) [2, 18]. Интересно, что упругая деформация  $\sigma / E$  фторографена показала маленькое изменения в сравнении с графеном из-за отсутствия структурных дефектов при фторировании [2]. Однако экспериментальный модуль Юнга составлял приблизительно половину теоретического значения ( $226 \text{ Н/м}$ ) [120].

### *1.2.2 Применение фторированного графена*

Соединения ФГ могут быть использованы в качестве прекурсоров для приготовления графена [129, 130, 104], а также тонких проводящих углеродных слоев на диэлектрической подложке [131, 132].

Фторирование существенно меняет оптические и электрические свойства графена [2], открывая новые перспективы для использования материалов на основе графена в нанoeлектронике и нанофотонике. Фторированный графен является одним из самых тонких изоляторов. Его рассматривают в электронных приложениях в качестве диэлектрического материала затвора и модифицированных слоев в органических полевых транзисторах (FET) [3, 133]. Фторографен успешно использовали в качестве слоя пассивации в самоорганизующихся графеновых транзисторах, улучшая их работу [4]. Применение фторированного графена в полевых транзисторах на графене увеличивает подвижность носителей до  $760\text{-}3000\text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  [3, 4]. Возможность настройки запрещенной зоны графена фторированием была использована при изготовлении транзистора с одним атомным слоем [80]. Селективное фторирование после соответствующей маски CVD-выращенного графена приводило к одному графеновому листу с областями, имеющими различные запрещенные зоны (и, следовательно, проводимость), причем каждая область на листе имела функциональность в зависимости от ее запрещенной зоны. Также экспериментально монослои FG успешно используются для изготовления транзисторных структур [100, 134]. ФГ использовался в нанoeлектронике на основе Ge из-за его изолирующих и в то же время диффузионных барьерных свойств. Проблема окисления Ge была решена после покрытия Ge-подложки эпитаксиальным графеном и последующим фторированием [76]. Кроме того, теоретическое исследование углеродных нанолент, расположенных между диэлектрическими барьерами ФГ [135] или углеродными наноточками в матрице ФГ [136], показывает зависимость ширины энергетического зазора гибридов графен-фторографен от размера графитовых областей.

Пленки фторсодержащего графена, полученные различными методами, в настоящее время используются для широкого спектра биологических и медицинских применений [137], а в случае слабофторированных графеновых суспензий - для модификации электродов в литий-ионных батареях [138, 139]. С ультратонкой двумерной слоистой структурой фторированный графен и фторографен считаются наиболее перспективными  $CF_x$  для достижения теоретической емкости из-за их перестраиваемых коэффициентов  $F/C$  и характера C-F связей, благоприятных для диффузионной кинетики ионов лития и большой удельной поверхности. В последнее время во многих исследованиях основное внимание уделялось работе батареек  $Li/CF_x$  с использованием фторированного графена или фторографена в качестве материала катода [96, 140-142].

### *1.3 Некоторые применения графена (структуры, демонстрирующие отрицательное дифференциальное сопротивление)*

Отрицательное дифференциальное сопротивление (ОДС) является важным физическим свойством, проявляющимся в возникновении на вольт-амперной характеристике участка, где напряжение  $V$  уменьшается при увеличении протекающего тока  $I$  ( $dV/dI=R<0$ ). Нелинейные элементы с таким свойством являются активными элементами, роль которых может сводиться к частичной компенсации потерь в цепи, появлению другого состояния устойчивого равновесия (переключение) или возникновению колебаний (генерация). ОДС наблюдается в различных системах, включая проводящие полимеры, органические полупроводники, газовые среды, халькогенидные стекла и др. В электронике элементы с ОДС широко используются в высокоскоростных приложениях, таких как высокочастотные генераторы (до ТГц), высокоскоростные переключатели, частотные умножители, активные фильтры и др. [143, 144].

Первые графеновые устройства с ОДС состояли из нанолент или p-n переходов в графене или двуслойном графене [145-147]. Были теоретически

[148-152] и экспериментально [42, 153-155] продемонстрированы многочисленные структуры на основе графена с ОДС на вольт-амперных характеристиках (ВАХ).

Наличие ОДС создает пик в вольт-амперных характеристиках, который определяется отношением пикового тока к току за пределами области ОДС (ток долины), известный как отношение пика к долине (PVR). Для обеспечения достаточной мощности для нагрузочной способности в ОДС устройствах пиковый ток должен быть максимальным, в то время как для обеспечения минимального энергопотребления ток долины должен быть минимальным. Отношение пика к долине PVR необходимо сделать максимальным. Несколько работ с использованием молекулярных электронных устройств [156, 157] сообщали об относительно высоком значении PVR до отношения  $10^3$  для самособирающихся монослоев, однако твердотельные электронные устройства [155, 158-160] обусловленные резонансным туннелированием, были ограничены гораздо более низкими значениями. F. Al-Dirini и др. [161] по результатам квантового моделирования показали, что PVR может быть увеличен до  $10^3$  для планарного резонансного туннельного диода с графеновой квантовой точкой (ГКТ). Барьеры в таком устройстве вводили путем создания изолирующих траншей между графеновой квантовой точкой и графеновыми электродами. Рассогласование в размерах ГКТ и графеновых электродах ведет к увеличению PVR, как утверждают авторы.

Резонансное туннельное устройство содержит два важных компонента: барьер, через который проходят электроны, и область, в которой они резонируют. Барьером может быть изолятор, нанесенный на графен, или двумерный материал, такой как гексагональный нитрид бора (hBN), выращенный поверх него [42, 153-155]. Оба подхода приводят к вертикальному устройству, которое требует вертикальной укладки нескольких слоев графена (рис. 1.7). Более того, введение множественных барьеров для реализации двухбарьерных резонансных туннельных диодов

(DB-RTD) [162], которые обычно достигают более сильного резонанса, значительно увеличивает сложность процесса изготовления. Параллельное или последовательное соединение между несколькими устройствами также очень сложно из-за вертикальной архитектуры устройств. Вертикальные ванн-дер-Ваальсовы транзисторные структуры из двух слоев графена разделенных диэлектриком являются единственными системами, в которых стабильно наблюдается и изучается ОДС в графене. Для таких структур ОДС наблюдалось с диэлектриком на основе двуокиси гафния ( $\text{HfO}_2$ ) [154, 153], гексагонального нитрида бора (hBN) [42, 155] и нитрида кремния ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) [153]. Для создания таких устройств авторам приходилось укладывать слои вертикально в сложную конфигурацию.

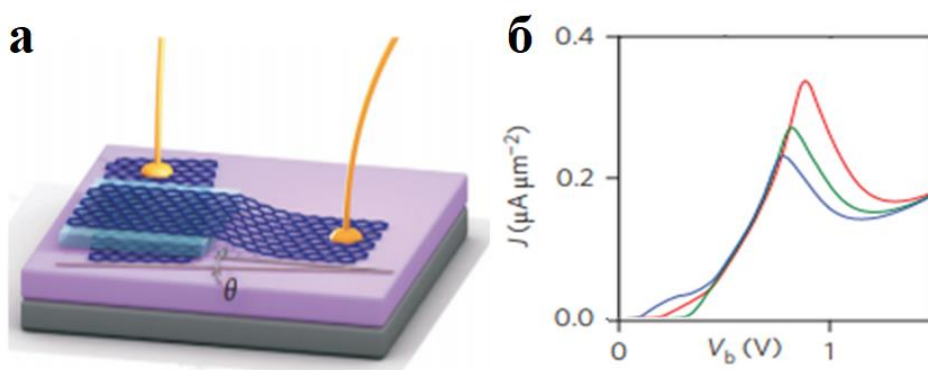


Рис. 1.7 а) схема устройства графен/hBN/графен; б) Экспериментальные зависимости плотности тока от напряжения смещения устройства при 2К при различном напряжении затвора  $V_g$  (красная, зеленая и синяя линии для +40 В, 0 В, -40 В, соответственно) [155]

Хорошо известно, что в полупроводниковых гетероструктурах передача через барьер сильно зависит, фактически экспоненциально убывает, от ширины и высоты барьера, поскольку внутри барьера волновое число чисто мнимое и соответствует быстро исчезающему распространению [148]. Передача может быть равна 1 только в многослойных структурах, в которых слой-ямы зажаты между барьерами, и только когда энергия электронов равна резонансному уровню квантовой ямы. Этот эффект называется резонансным туннелированием и имеет очень важные применения в высокоскоростных устройствах, таких как резонансные туннельные диоды и полупроводниковые каскадные лазеры [148]. Туннелирование через барьер в

графене описывается механизмом туннелирования Клейна, также известным как парадокс Клейна, и обусловлено уравнением Дирака для безмассовых фермионов. В графене, в отличие от полупроводниковых гетероструктур, если баллистические электроны нормально налетают на барьер, передача равна 1 независимо от высоты и ширины барьера, так как распространение электронов не затухает внутри области барьера [163]. Таким образом, с точки зрения значения передачи барьер в структурах на основе графена эквивалентен более сложному резонансному туннельному устройству на основе гетероструктур, изготовленных из обычных полупроводников.

Структуры на основе графена являются хорошими кандидатами для туннельных устройств по сравнению с другими обычными полупроводниками благодаря регулируемым электрическим свойствам, таким как перестраиваемая энергетическая запрещенная зона и большая плотность носителей. Интересно, что эти новые структуры благодаря более высокой плотности тока и удивительному межзонному туннелированию являются полезными структурами для устройств на основе ОДС [152].

Для разработки устройств на основе ОДС полезна следующая концепция. Сверхрешетки графена (ГСР) (графен под внешним периодическим потенциалом) обладают удивительными свойствами: суперколлимацией электронного пучка (которая не наблюдалась в первичном графене), анизотропной перенормировкой групповой скорости носителей, дополнительными точками Дирака и мини-зонами [152]. В графеновых сверхрешетках интерференция волнового пакета электронов приводит к локализованным состояниям Ванье-Штарка (WS) электрона [164, 152]. Прикладывая достаточно большое напряжение смещения к ГСР, электронная энергетическая зона наклоняется, что разбивает мини-зону на лестницу Ванье-Штарка (WSL) и приводит к подавлению передачи. Sattari-Esfahlan S. M. и др. [152] исследовали влияние структурных параметров на транспортные характеристики ГСР, зонная структура которой представлена на рис.1.8 а, и вид устройства - на рис.1.8 б. Они показали, что поведение

ОДС сильно зависит от параметров устройства. Число периодов  $N$  ГСР образует  $N$  делокализованных состояний и приводит к появлению плоской мини-зоны с  $N - 1$  острием в профиле передачи. При отсутствии напряжения смещения образуются мини-зоны. Однако расположение энергии и ширина окон передачи не зависят от  $N$ . Посредством напряжения смещения наблюдается первоначальное увеличение тока с увеличением напряжения смещения, так называемый режим транспорта мини-зоны. При подаче достаточного напряжения смещения образуются WSL, которые приводят к пространственно ограниченному резонансным модам, которые проявляются в виде эквидистантных пиков в профиле передачи, что приводит к резонансной связи WSL и последующему резонансному туннелированию (рис. 1.8 в). В случае  $N=30$  видно, что многопиковое ОДС появляется с аналогичным значением PVR 3,4 [152]. Такое поведение может быть реализовано в проектировании многозначной памяти.

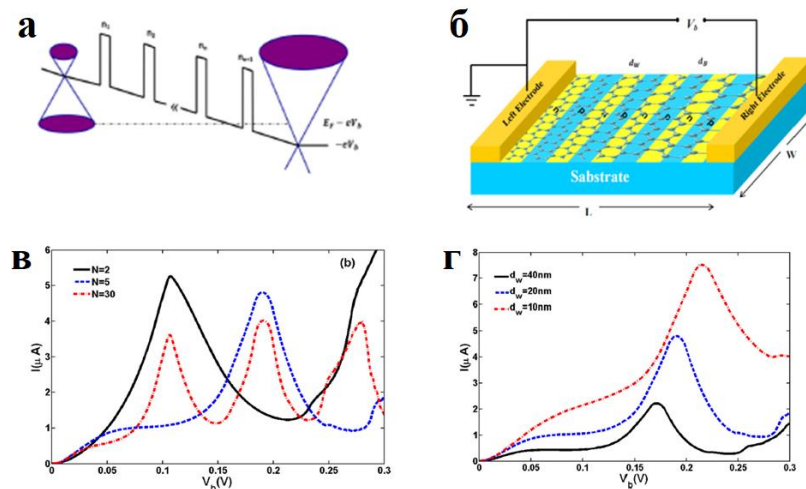


Рис.1.8 (а) Зонная диаграмма и (б) вид структуры графеновой сверхрешетки; (в) ВАХ ГСР с различными периодами  $N$  и  $d_w = 20$  нм,  $d_b = 10$  нм; (г) ВАХ ГСР с разной шириной ям  $d_w$  и  $d_b = 10$  нм,  $N=5$ , ширина запрещенной зоны графена на подложке  $\Delta=100$ мэВ, высота барьера  $U_B=200$  мэВ [152]

На рис. 1.8 г представлены вольт-амперные характеристики устройства для разных значений ширины ямы  $d_w$  с определенным значением ширины тонкого барьера  $d_b$ . Для более широких ям соответствующие пиковые значения тока меньше, чем для более тонких ям. Кроме того, смещение пиков

на вольт-амперной кривой наблюдается в сторону большего напряжения смещения с уменьшением ширины ям. Такое поведение можно объяснить красным смещением резонансных энергий с увеличением ширины ям. В случае более широких ям более низкие смещения необходимы для выравнивания резонансных состояний, поэтому ток достигает пика быстрее, чем ток более тонких ям.

#### *1.4 Суспензии для печатной электроники*

Будущие технологии развиваются в направлении гибкой электроники, разрабатываемой для датчиков и дисплеев гаджетов, текстильной или носимой электроники, широкого спектра био- и медицинских применений и т. д. Процессы печати привлекли большое внимание благодаря их совместимости с гибкими подложками, технической возможности для крупномасштабного производства и низкой стоимости, возможности использовать перспективные для приложений материалы.

Быстрорастущий рынок гибкой и портативной электроники требует новых материалов, свойства которых были бы подходящими для реализации печати на гибких подложках. С помощью жидкофазного расслоения можно получать суспензии графена [28], фторированного графена [93, 95], с технологией химического окисления и расслоения можно получать оксид графена [28]. Также как и графен, расслоением 3D материалов можно получить суспензии BN, MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> [30]. В настоящее время разработаны методы создания суспензий для печатных технологий и обсуждаются перспективы такого подхода для изготовления гетероструктур [165-167].

Переход от суспензий к чернилам сопровождается решением ряда проблем. Создание наноматериалов, пригодных для печати, является сложной задачей, так как реологические свойства чернил (плотность ( $\rho$ ), поверхностное натяжение ( $\gamma$ ) и вязкость ( $\eta$ )) оказывают сильное влияние на процесс печати [168]. Эти свойства, наряду с размером сопла ( $a$ ), должны быть тщательно оценены и настроены для надлежащего образования и выброса капель из сопел [169]. Эти параметры могут быть сгруппированы в



безразмерные числа показателей качества, такие как число Рейнольдса  $Re = \rho v a / \eta$ , число Вебера  $We = v^2 \rho a / \gamma$ , где  $v$  [м/с] - скорость капли, и число Онезорге  $Oh = (We)^{1/2} / Re = \eta / (\gamma \rho a)^{1/2}$  [170-171]. Во время печати за основной каплей могут следовать вторичные (спутниковые) капли [172-174]. Этого следует избегать при печати по требованию. Для оптимизации чернил используют показатель  $Z = 1 / Oh$ , значение которого должно входить в диапазон  $1 < Z < 14$  для образования капель без спутников [171, 165].

Морфологические свойства (латеральные размеры, толщины) чешуек, диспергированных в чернилах должны быть ограничены. Для получения ровных и тонких пленок толщина частиц должна быть несколько нанометров, а латеральные размеры частиц зависят от размера сопла, через которое будут проходить чернила [165]. Было найдено [175], что ограничение латеральных размеров дисперсных наноматериалов до  $\sim 1/50$  диаметра сопла может в значительной степени уменьшить такие вредные эффекты, способствующие нестабильной печати, как кластеризация частиц на краю сопла (вызывает отклонение траектории капель) и образование агломератов (в конечном счете, блокирующих сопло). Производитель *FUJIFILM* системы точного нанесения материалов DMP-2850 с диаметром сопла 21 мкм в рекомендациях по созданию жидких чернил говорит о размерах частиц не более 0,2 мкм, т.е. размеры частиц не должны превышать 1/100 диаметра сопла [176].

Для печати рекомендуется использовать жидкости с рН в диапазоне 4-9. Жидкости за пределами этого диапазона могут вызвать коррозию и повредить печатающую головку [176]. Так же чернила на основе суспензий должны иметь низкую скорость испарения и высокую температуру кипения. Для успешной печати необходимо, чтобы раствор был стабильным. Для этого нужно, чтобы свободная энергия смешения Гиббса  $\Delta G_{mix}$  была равна нулю или отрицательна [177, 171]  $\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T \Delta S_{mix} \leq 0$ , где  $T$  - температура,  $\Delta H_{mix}$  - энтальпия смешения и  $\Delta S_{mix}$  - изменение энтропии [178, 177]. Как известно [178, 179] изменение энтропии  $\Delta S_{mix}$  мало для графена, следовательно, для диспергирования и стабилизации графена в растворителях энтальпия

смешения  $\Delta H_{\text{mix}}$  должна быть очень маленькой, чтобы выполнялось условие  $\Delta G_{\text{mix}} \leq 0$ . Это может быть достигнуто путем выбора растворителя, поверхностная энергия которого очень близка к энергии графена [178, 180]. Было выяснено, что энтальпия смешения  $\Delta H_{\text{mix}}$  сводится к минимуму при поверхностной энергии, равной  $\sim 68$  мДж/м<sup>2</sup> [180]. Однако поверхностная энергия не является идеальным параметром качества растворителя, то есть не все растворители с поверхностной энергией близкой к 68 мДж/м<sup>2</sup> будут расслаивать графит до графена и сохранять суспензию стабильной. В этом случае более полезными будут параметры растворимости Хансена [177], которые являются квадратными корнями дисперсионного, полярного и водородного компонентов, составляющих плотность энергии когезии (отношение энергии испарения к молярному объему вещества ( $E/V_{\text{мол}}$ )) материала и обозначаются, соответственно,  $\delta_D$ ,  $\delta_P$  и  $\delta_H$ . Параметр растворимости  $\delta_T$ , который называют параметром Хильдебранда, является значением квадратного корня из плотности энергии когезии. Хансеном предложена трехмерная концепция параметра растворимости  $\delta_T$ , в которой каждый из типов взаимодействия представлен в единой форме как компонент

$$\text{общего параметра растворимости, } \delta_T = \sqrt{E/V_{\text{мол}}} = \sqrt{\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2}.$$

Основной вклад в межмолекулярное взаимодействие вносят дисперсионные силы ( $\delta_D$ ). Наличие дисперсионных связей обусловлено флуктуациями атомных диполей, образованных положительно заряженными ядрами и вращающимися вокруг них отрицательно заряженными электронами. Полярное взаимодействие ( $\delta_P$ ) обусловлено наличием диполей – постоянных или наведенных в слабополярных молекулах постоянными диполями другого вещества. Водородная составляющая ( $\delta_H$ ) обусловлена водородными связями, которые способны образовывать группы, являющиеся акцепторами протона. К таковым относятся группы –ОН, –СООН, –NH<sub>2</sub>, –NH–, =СО и др. Дисперсная концентрация становится максимальной в растворителях, где все параметры Хансена соответствуют параметрам графена. Это

продемонстрировано на рис. 1.9 [181], где показаны четко определенные пики, ограниченные гауссовыми функциями. Эти данные свидетельствуют о том, что графен описывается параметрами Хансена  $\delta_{D,G} \approx 18 \text{ МПа}^{1/2}$ ,  $\delta_{P,G} \approx 9.3 \text{ МПа}^{1/2}$ ,  $\delta_{H,G} \approx 7.7 \text{ МПа}^{1/2}$  и параметром Хильдебранда  $\delta_{T,G} \approx 23 \text{ МПа}^{1/2}$  [181].

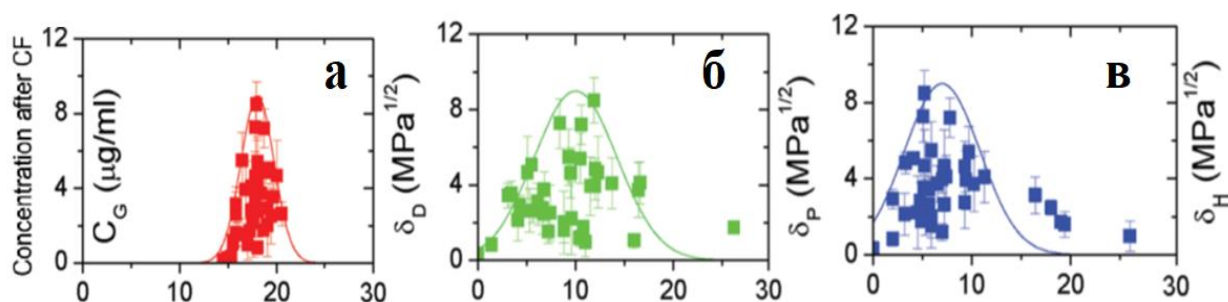


Рис. 1.9 Концентрация диспергированного графена в зависимости от (а) дисперсионных, (б) полярных и (в) водородных связей параметров растворимости Хансена.

Таблица 1.3 Параметры растворимости Хансена и параметр Хильдебранда графита и некоторых растворителей, в которых были получены стабильные дисперсии графена

	$\delta_D$	$\delta_P$	$\delta_H$	$\delta_T$
Параметры для успешного диспергирования графита [181]	18.0	9.3	7.7	23
NMP [181, 178]	18	12.3	7.2	23
DMF [181, 182]	17.4	13.7	11.3	24.9
1,2-Дихлорбензол [181, 183]	19.2	6.3	3.3	20.5
Циклопентанон (CPO) [181]	17.9	11.9	5.2	22.1
Циклогексанон [181]	17.8	8.4	5.1	20.3

Данные о параметрах растворимости Хансена растворителей взяты из [184]. В приведенной у растворителей литературе описано диспергирование графена в этих растворителях.

В таблице 1.3 представлены параметры растворимости Хансена графита и некоторых растворителей, в которых были получены дисперсии графена. Таким образом, растворители, эффективные при диспергировании графена и получении стабильных суспензий могут быть выбраны на основе их параметров растворимости Хансена, параметра Хильдебранда и поверхностного натяжения  $\gamma$  (или  $E_S = \gamma S$ ). Кроме того, открывается большая возможность смешивания растворителей для получения подходящего растворителя с нужными параметрами. Добавление NMP даже в небольшой концентрации, а также добавление этанола стабилизируют раствор графена в воде [165]. Этанол позволяет регулировать поверхностное натяжение суспензии в широких пределах. Этилцеллюлоза является еще одним часто используемым стабилизатором для подавления кластеризации частиц суспензии [165]. Также для стабилизации суспензий используют поверхностно-активные вещества (ПАВ), специальные добавки, ускоряющие высыхание напечатанных слоев, гигроскопические добавки, предотвращающие испарение воды и закупоривание дюзов принтера [165]. Очевидно, что эти добавки, в конечном счете, могут влиять на проводимость напечатанных слоев и подвижность носителей заряда в них, что ограничивает допустимые концентрации добавок [165].

Для создания чернилами с помощью печатной технологии электронных схем, которые содержат в себе пассивные и активные элементы, необходимы три вида материалов с разной электропроводностью: проводники, полупроводники и диэлектрики. Для увеличения срока службы напечатанных устройств необходимы защитные покрытия, помимо создания функциональных материалов.

До настоящего времени было создано несколько видов чернил на основе наноматериалов: органические полупроводники [185, 186], металлические наночастицы [1, 187], углеродные нанотрубки [188-191] и графеновые частицы [192, 193]. Все эти наноматериалы имеют либо проводящие, либо полупроводниковые свойства. К тому же имеют некоторые ограничения. Например, органические полупроводники [194] имеют низкую подвижность

носителей ( $10^{-1}$  см<sup>2</sup>/В·с) и низкий срок службы. Металлические наночастицы [195, 196] чаще всего основаны на дорогостоящих материалах, которые не стабильны в большинстве растворителей (вода, изопропиловый спирт, ацетон и др.), что требует стабилизирующих агентов [168, 197]. После печати чернила на основе металлических наночастиц склонны к окислению. Углеродные нанотрубки могут быть как металлическими, так и полупроводниковыми [198]. Это стало основным ограничением для практических применений, которое требует селективного роста [199] или процесса сортировки для их разделения [200], чтобы полностью использовать их электронные свойства.

Графен находится в центре постоянно расширяющейся области исследований [29]. Графен получают многими методами, но расслоение в жидкой фазе идеально подходит для производства чернил для струйной печати [192]. Графен является гидрофобным материалом, и для получения стабильных суспензий, как говорилось выше, необходимы органические растворители или ПАВ. Слои, полученные из таких суспензий, требуют последующего отжига при высоких температурах (250 – 400 °С), что может помешать использованию графеновых суспензий для печати на гибких подложках, которые не могут выдерживать таких температур. Графеновые суспензии на водной основе требуют введения стабилизирующих и специальных добавок, чтобы графен не выпадал в осадок. Обычно графеновые чернила на водной основе включают в себя не менее десяти различных добавок [165].

Большинство работ сосредоточено на создании чернил для струйной печати с проводящими свойствами. Тем не менее, важна разработка оптимального диэлектрика для активных компонент на графене. Транспорт носителей в графеновых пленках происходит на границах раздела с диэлектриком или полупроводником. Следовательно, качество такого интерфейса и взаимодействие с соседними диэлектрическими слоями (рассеяние носителей заряда) определяют производительность устройства

[201]. Разработка диэлектрических материалов, которые могут обеспечить высокопроизводительную работу устройства, хорошие механические свойства и низкотемпературное изготовление очень важна, поскольку тонкая пленка графена чувствительна к поверхностным состояниям диэлектрических слоев.

Потенциальными диэлектрическими материалами для графена считаются оксид графена, графан, гексагональный нитрид бора и фторографен. Оксид графена является гидрофильным материалом, поэтому его суспензию легко получить в воде. Исходный оксид графена имеет диэлектрические свойства, но его трудно использовать в качестве диэлектрических слоев, так как свойства его легко изменяются при отжиге выше 100 °С, при пропускании тока, интенсивном освещении и других воздействиях вследствие частичного восстановления [165]. Восстановленный оксид графена широко используется в качестве проводящих слоев. Графан также является не стабильным материалом, который начинает терять атомы водорода уже при комнатной температуре. 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 см<sup>2</sup>/В·с при комнатной температуре [6, 7]. Это демонстрирует его как хороший диэлектрик для графена на твердой подложке. Прочность hBN остается одной и той же, по крайней мере, до 9 слоев, тогда как прочность графена резко уменьшается с увеличением толщины. Упругие деформации hBN ~ 8% и практически не изменяются с уменьшением толщины. Фторографен является стабильным до температур 400 °С [2]. Применение фторированного графена в полевых транзисторах на графене увеличивает подвижность носителей до 760-3000 см<sup>2</sup>/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]. Фторированный графен прекрасно подходит в качестве диэлектрика графену на гибкой и твердой подложке.

### ***Выводы к главе 1. Постановка цели и задач***

В главе приведен обзор работ по созданию фторографена и результатов исследования химического состава в зависимости от условий создания. Приводятся методы исследования, которыми чаще всего характеризуются суспензии и пленки фторированного графена. Описаны свойства графена, фторографена и некоторых гетероструктур на основе этих материалов, в частности, вертикальные транзисторные гетероструктуры на основе графена демонстрирующие отрицательное дифференциальное сопротивление. Например, отрицательное дифференциальное сопротивление стабильно наблюдается только в вертикальных транзисторных гетероструктурах на основе графена. Теоретически было показано, что возможно создание сверхрешеток на основе графена, демонстрирующих ОДС, величина и положение которого зависят от параметров этой сверхрешетки, таких как ширина ямы и барьера, количество периодов, ширина запрещенной зоны и т.д. Также в обзоре описаны основные проблемы, существующие при изготовлении суспензий в целом и суспензий для печатной электроники в частности. Особый упор делается на обсуждение такой важной задачи как создание диэлектрических пленок, которые могут обеспечить качественную границу графен/диэлектрик, так как транспорт носителей в графене происходит на границах раздела.

Исходя из вышесказанного, целью научной работы является разработка простого и общедоступного метода фторирования суспензии графена и определение взаимосвязи между степенью фторирования суспензии графена и свойствами пленок и структур, получаемых из этих суспензий. Особое внимание было направлено на изучение возможностей применения диэлектрических и высокоомных пленок ФГ для современной наноэлектроники и, в частности, для печатной и гибкой электроники. Одной

из задач работы было создание структур методом 2D печати и их тестирование. Определение изменений электрических характеристик пленок и структур, созданных из суспензии ФГ с разной степенью фторирования, при растягивающих деформациях, возникающих при изгибе, позволило оценить перспективы использования ФГ для гибкой электроники.



## Глава 2 Методика эксперимента

В настоящей главе приведено описание способов создания исследуемых образцов – это исходная графеновая суспензия, фторированная графеновая суспензия, пленки и слои фторированного графена на твердых и гибких подложках, структуры на основе ФГ.

### 2.1 Создание и подготовка образцов.

#### 2.1.1 Создание графеновой суспензии

В настоящем исследовании графеновая суспензия создавалась с использованием коммерчески доступного очищенного природного графита фирмы *Aldrich* и химически чистого или особо чистого N,N-диметилформамида (ДМФ) для микроэлектроники. Графит смешивали с ДМФ в соотношении 2 мг/мл для интеркалирования молекул ДМФ между графитовыми слоями. Диметилформамид обеспечивает высокую концентрацию графеновых листов и стабильность суспензии. Условия дальнейших этапов создания исходной графеновой суспензии меняются для трех видов суспензий Г-1, Г-2 и Г-3 (таблица 2.1).

Таблица 2.1 Условия создания исходной графеновой суспензии

	Г-1	Г-2	Г-3
УЗ	~1000Вт, 22 кГц, 6 ч	~350Вт, 22 кГц, 9 ч	~ 30Вт, 44 кГц, 20 ч
ЦФ	3000 об/мин	10000 об/мин, 15 и 30 мин	10000 об/мин, 15 мин
фильтрация	-	-	0,4 мкм

Для графеновой суспензии Г-1 была проведена ультразвуковая (УЗ) обработка при большой мощности ~ 1000Вт и частоте 22 кГц в течение порядка 6 часов с последующим центрифугированием (ЦФ) на 3000 об/мин.

Для графеновой суспензии Г-2 УЗ-обработка проходила в течение 9 ч при малой мощности ~ 350Вт и частоте 22 кГц с последующим ЦФ для разделения фаз с графеновыми и неразделенными графитовыми частицами при 10000 об/мин, время ЦФ составляло 15 мин и 30 мин. В дальнейшем использовалась надосадочная жидкость с мелкими частицами.

Для графеновой суспензии Г-3 УЗ-обработка проходила в течение 20 ч при мощности  $\sim 30$ Вт и частоте 44 кГц с последующим ЦФ в течение 15 минут на 10000 об/мин. Следующим этапом создания Г-3 было фильтрование этой суспензии через мембранный фильтр с размерами пор 0,4 мкм.

Исходные размеры графеновых частиц уменьшаются от суспензии Г-1 к Г-3 от латеральных размеров 1-2 мкм, с толщиной 20-70 нм до размеров менее 400 нм с толщиной порядка 10 нм.

Для графеновых суспензий были проведены исследования зависимости сопротивления пленки от времени отжига при фиксированной температуре (рис.2.1 а) и от температуры при фиксированном времени отжига (рис.2.1 б). Было выявлено, что сопротивление уменьшается в среднем в 50-60 раз при отжиге при температуре 250-300°C в течение 5-10 минут в связи с испарением ДМФ и лучшим прилеганием слоев графитовых частиц, но остается по-прежнему высоким единицы МОм – сотни или, в лучшем случае, десятки кОм. Для получения сопротивления в десятки кОм необходимо пленки с толщиной несколько десятков нанометров отжигать не менее 15 минут при температуре 250-300°C. С учетом экспериментальных данных АСМ-измерений толщин пленок были построены зависимости плотности тока от толщины графеновой пленки (рис.2.1 в). Значения токов взяты из измерений после отжига 15 минут при температуре 250°C. Кроме того, была исследована подвижность носителей в пленке графена на РЕТ подложке в конфигурации Ван дер Пау (рис.2.1 г). Подвижность в такой пленке составила 0,9 см<sup>2</sup>/В·с, слоиое сопротивление 144 кОм/кв и проводимость 3,47 См/см. Низкая подвижность носителей связана с относительно большой толщиной частиц суспензии.

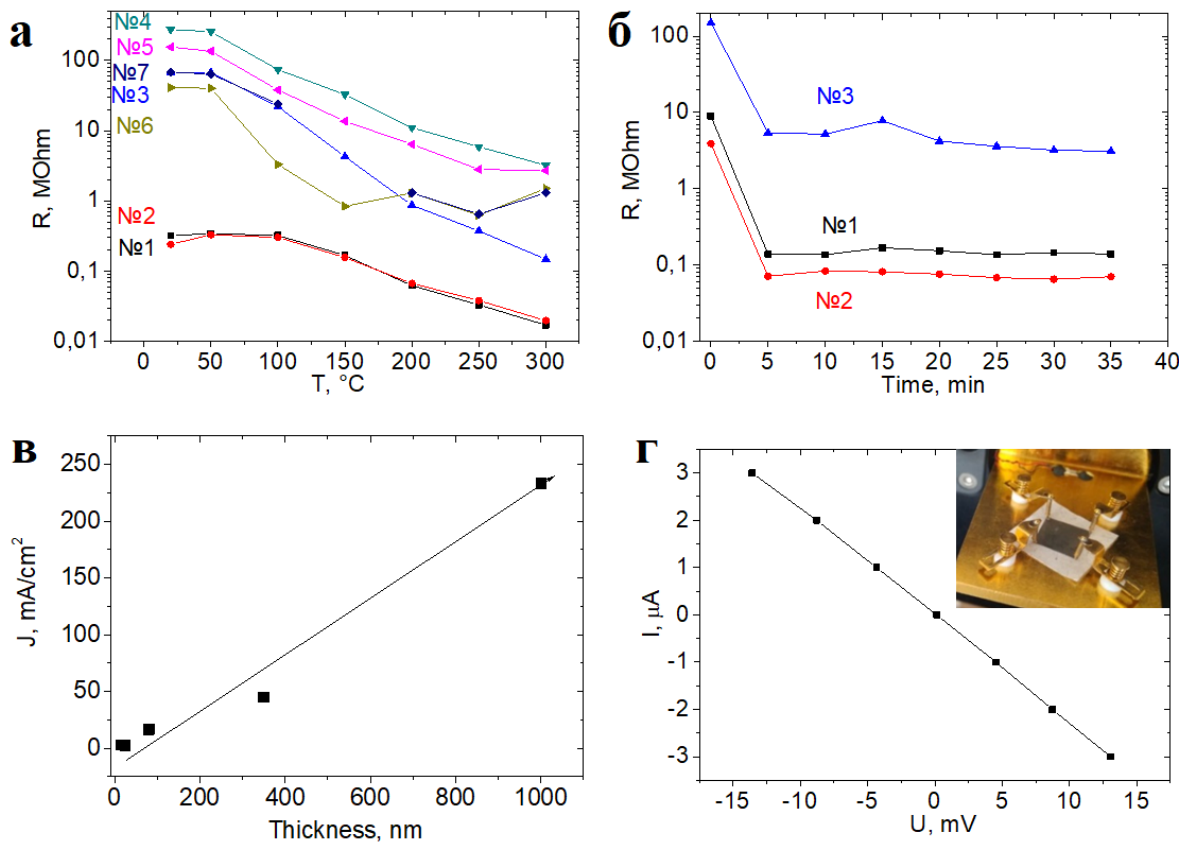


Рис. 2.1 а) Зависимость сопротивления графеновой пленки от температуры отжига с фиксированным временем отжига 5 минут. №1 – №7 образцы с разной толщиной пленок; б) Зависимость сопротивления графеновой пленки от времени отжига при фиксированной температуре отжига 250 °C; в) Зависимость плотности тока при напряжении 3 В от толщины графеновой пленки, отожженной 15 мин при  $T = 250$ °C.; г) Линейная ВАХ, полученная при измерениях проводимости и подвижности носителей заряда в графеновой пленке на подложке РЕТ путем измерения эффекта Холла в конфигурации ван дер Пау. На вставке приведена фотография образца, установленного в держатель для измерений.

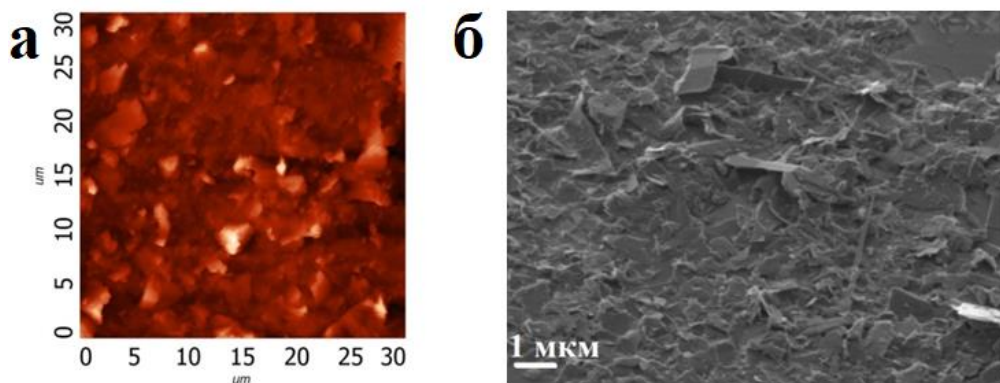


Рис 2.2 АСМ (а) и СЭМ (б) изображения пленок, созданных из исходной графеновой суспензии.

### *2.1.2 Фторирование графеновой суспензии*

Для процесса фторирования использовался водный раствор плавиковой кислоты (HF 3,5%), который смешивали с одной из исходных графеновых суспензий Г-1, Г-2 или Г-3. Варьировали время фторирования до нанесения на подложку. Фторированную графеновую суспензию, созданную из соответствующей исходной графеновой суспензии, будем называть ФГ-1, ФГ-2 и ФГ-3. Пленки, созданные из фторированной графеновой суспензии, приобретают диэлектрические свойства по достижению ими степени фторирования ~30 %. Для пленок, созданных из ФГ-1, ФГ-2 и ФГ-3, время фторирования, при котором суспензии доходят до этой степени фторирования, соответственно, 70-80 дней, 7-12 дней и 1-3 дня. Изменения в процессе фторирования и изменение латеральных размеров и толщин более подробно будут обсуждаться в главе 3.1.2.

Для создания чернил на основе фторированной графеновой суспензии, последнюю дополнительно подвергали ЦФ при 14000 об/мин в течение 7 минут и замене растворителя на воду. После нескольких циклов получали фторированную графеновую суспензию на водной основе с рН не ниже 4. Фторированную графеновую суспензию на водной основе можно использовать в качестве чернил для струйной печати после смешивания с этиленгликолем для увеличения вязкости.

### *2.1.3 Создание пленок фторированного графена и структур*

Для получения пленок из фторированной графеновой суспензии небольшая часть суспензии, обрабатываемой в водном растворе HF, наносилась на кремниевую подложку методом спин-процесса, каплей или с помощью струйного принтера Dimatix FUJIFILM DMP-2831, оснащенного печатающей головкой DMC-11610 с 16 носителями сопел диаметром около 20 мкм.

При нанесении на кремниевую подложку диоксид кремния предварительно стравливается с подложки  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , так как  $\text{SiO}_2$  реагирует с

плавиковой кислотой. После травливания диоксида кремния подложка кремния имеет полное смачивание. Суспензии, наносимые каплями, полностью растекались по поверхности Si. Полученные пленки фторографена на Si после их полного высыхания промывались в дистиллированной воде для удаления остаточной плавиковой кислоты и органической компоненты суспензии и подвергались термической обработке для удаления воды.

С использованием чернил на основе фторированной графеновой суспензии было создано два типа структур: кроссбар-структуры Ag/FG/Ag и пленки ФГ на структурах гребенчатых конденсаторов. Напечатанные кроссбар-структуры состояли из пересекающихся контактных полос, состоящих из серебряных частиц со слоевым сопротивлением 2,5 Ом/кв, разделенных между собой ФГ пленкой с толщиной 15 – 40 нм (10, 20 и 30 печатных проходов). Размер напечатанной ФГ пленки составлял 300×300 мкм, площадь перекрытия серебряных контактов 100×100 мкм. Структуры гребенчатого конденсатора с размерами порядка 1,2 x 1,8 мм печатали серебряными чернилами с помощью струйного устройства DMP-2831. Поверх напечатанной структуры наносили суспензию фторированного графена с разной степенью фторирования. После просушивания на таких образцах измеряли электрические характеристики (емкость или сопротивление) до и после изгибов с помощью специального устройства.

## *2.2. Методы, использованные для исследования полученных пленок и структур*

**Оптическая микроскопия.** Исследования пленок и структур проводились на оптическом микроскопе Nikon eclipse LV100 с видеокамерой и ПО Altami, с помощью которых можно было сделать снимки внешнего вида пленок и структур с увеличением от 50 до 1000 раз, произвести расчет площади контактов или размеров образцов.

**Атомно-силовая микроскопия (АСМ).** Исследование морфологии поверхности и определение толщины пленок проводили на модуле атомно-

силовой микроскопии установки Ntegra Spectra в полуконтактном и контактном режиме. Контактный режим работы позволял проводить помимо измерений высоты измерения методом латеральных сил, полуконтактный – методом отображения фазы. Режим латеральных сил и отображения фазы позволяет подчеркивать особенности рельефа поверхности.

Физические основы метода латеральных сил заключаются в следующем. При сканировании по методу постоянной силы перпендикулярно продольной оси кантилевера помимо изгиба кантилевера в нормальном направлении происходит также и его торсионный изгиб. Он обусловлен моментом силы действующей на зонд. Для малых отклонений угол закручивания пропорционален поперечной (латеральной) силе. Торсионное закручивание кантилевера измеряется оптической следящей системой микроскопа. При сканировании гладкой поверхности с участками с различными коэффициентами трения угол скручивания меняется на каждом участке. Это позволяет проводить измерения локальной силы трения.

Для измерения методом отображения фазы в процессе колебаний кантилевера кончик зонда касается поверхности образца и испытывает не только отталкивающие, но и адгезионные, капиллярные и ряд других сил. В результате взаимодействия зонда с поверхностью образца происходит сдвиг не только частоты, но и фазы колебаний. Если поверхность образца является неоднородной по своим свойствам, соответствующим будет и фазовый сдвиг. Распределение фазового сдвига по поверхности будет отражать распределение характеристик материала образца. Метод отображения фазы позволяет получать ценную информацию в широкой области применений, в некоторых случаях отображая неочевидные контрасты свойств материалов.

**Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).** Исследование морфологии поверхности, определение толщины пленок и характерных размеров чешуек суспензии или доменов пленок проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOLJSM-7800F с энергией первичных электронов 1-6 кэВ. На рентгеновском энергодисперсионном анализаторе EDS elemental

analysis, который является приставкой к СЭМ определялся элементный анализ образцов.

**Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР, HRTEM).** Исследование особенностей структуры образцов проводилось с использованием просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения JEOL-4000EX и JEOL-2200 FS (200 кВ ускоряющее напряжение). Для исследования HRTEM суспензию графена наносили по каплям на тонкие (10 нм) углеродные пленки и затем сушили в течение нескольких часов.

**Спектроскопия комбинационного рассеяния света (Рамановская спектроскопия).** Исследование химического состава строения образцов методом комбинационного рассеяния света проводили на установке Ntegra Spectra с длиной волны возбуждающего полупроводникового лазера 532 нм (2,33 эВ). Как правило, мощность лазера на образце не превышала значения 2,6 мВт. Диаметр сфокусированного пучка лазера составлял не больше 1 мкм. При необходимости спектры КРС обрабатывались в программе Origin для разложения основного пика на составляющие.

**Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.** Определение элементного состава и прямое доказательство фторирования в результате химической функционализации проводили на установке рентгеновского фотоэлектронного спектрометра с высоким пространственным и энергетическим разрешением PHI XPS Versaprobe 5000 и специализированной РФЭС-установке «SSC Riber» (Surface Science Centre Riber). Степень фторирования оценивали по данным РФЭС спектров двумя методами: 1) по соотношению площадей пиков F1s к C1s (C-C составляющая, 284,7 эВ) и 2) по соотношению площадей пиков деконволюции спектра C1s, связанных со F и C соотношением  $x_{tot} = S_{C-F} / (S_{C-C} + S_{C-CF} + S_{C-F})$ . Среднее значение, полученное из этих двух методов, принималось в качестве значения степени фторирования данной пленки.

**ИК-спектроскопия.** Анализ и идентификацию химических веществ в образце проводили с помощью инфракрасного спектрометра с преобразованием Фурье Varian 7000 FTIR.

**Зарядовая релаксационная изотермическая спектроскопия глубоких уровней (Q-DLTS, Charge deep level transient spectroscopy).**

Метод основывается на измерениях переходного процесса захваченного заряда после приложения напряжения или света на материал. Содержит информацию об энергии активации, сечении захвата, плотности состояний. По сравнению с широко используемым методом емкостной спектроскопии измеряется захваченный заряд, а не емкость. Это дает возможность исследовать структуры, которые обедняются при комнатной или низкой температуре, позволяет исследовать диэлектрические материалы, в которых высокочастотная емкость не зависит от поверхностных состояний и ловушек (электрически активных центров) внутри полупроводника. Измерение Q-DLTS использует импульсы циклического смещения для изменения состояния центров захвата заряда. Во время первой части цикла центры захвата заполняются путем применения прямого импульса к образцу. В следующей части цикла захваченный заряд испускается, изменяя смещение образца до нуля.

Алгоритм DLTS цикла, используемый в настоящей системе, отличается от типичного. Обычно период времени  $\Delta t$  (или скоростное окно  $\tau_m$ ) фиксируется, пока температура образца сканируется для получения спектра DLTS. Альтернативный алгоритм, используемый в настоящей системе, получает спектр, сканируя скоростное окно  $\tau_m$ , сохраняя при этом температуру образца постоянной. Если мы сохраним отношение  $t_2/t_1 = \alpha$  постоянным, и изменим  $\tau_m = t_1(\alpha - 1)/t_2(\alpha)$ , то функциональная зависимость  $\Delta Q(\tau_m)$  имеет максимум, который можно использовать для определения параметров центра захвата.

Измеренное значение сигнала Q-DLTS можно записать в виде



$\Delta Q = Q(t_2) - Q(t_1)$ , где  $t_1$  и  $t_2$  - времена от начала разряда. Заряд  $\Delta Q$ , протекающий через цепь в течение периода времени  $\Delta t = t_2 - t_1$ , измеряется как функция параметров импульса смещения, температуры (фиксированной) и скоростного окна  $\tau_m = (t_2 - t_1) / \ln(t_2 / t_1)$ . Диапазон напряжения смещения можно задавать от -13 до +13 В, диапазон скоростного окна  $\tau_m$  - от  $3 \times 10^{-6}$  до 200 секунд, диапазон устанавливаемой температуры от 80 до 500 К. Чувствительность по току в данном методе составляла 1 пА, по заряду -  $5 \times 10^{-16}$  Кл (в диапазоне скоростного окна 10-1000 мкс). Наличие в спектрах  $\Delta Q(\tau_m, T)$  пиков указывает на наличие уровней энергии в изучаемых структурах. Концентрацию центров захвата можно получить из спектров Q-DLTS  $\Delta Q(\tau_m)$ , которые выполняются в изотермических условиях (при комнатной температуре), по формуле  $N_t = 4\Delta Q_{\max} / qA$ , где  $\Delta Q_{\max}$  - максимальное значение сигнала DLTS,  $q$  - заряд электрона,  $A$  - площадь контактов. Максимум в  $\Delta Q(\tau_m)$  происходит в скоростном окне, равном скорости эмиссии ловушек, т.е.  $\ln(\alpha) / (\alpha - 1) t_1 = e_{p(n)}$ . Скорость эмиссии ловушек можно найти без использования температурного сканирования (которое занимает значительное время). Величина  $\tau_m(T)$  связана со скоростью выброса носителей заряда  $e_{p(n)}$  из заряженных центров, величиной сечения захвата носителей  $\sigma$ , температурой  $T$  и энергией активации  $E_a$  с ловушки до ближайшей зоны следующим соотношением:

$$\tau_m^{-1} = e_{p(n)} = \sigma \Gamma_{p(n)} T^2 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

$$\Gamma_{p(n)} = 2 \times 3^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2\pi}{h^2}\right)^{3/2} k^2 m^*_{p(n)}$$

где  $e_{p(n)}$  - скорость выброса носителей  $p(n)$  дырок (электронов) из квантовых точек,  $\sigma$  - сечение захвата,  $T$  - температура,  $E_a$  - энергия активации (разница между уровнем энергии захваченных носителей и уровнем проводимости (или валентной зоны) изучаемого образца),  $h$  - постоянная Планка,  $k$  - постоянная Больцмана,  $m^*$  - эффективная масса носителей заряда  $\Gamma_{p(n)}$  - эффективная плотность состояний.

Для графена как двумерного материала зависимость  $\tau_m$  от температуры имеет вид

$$\tau_m^{-1} = e_{p(n)} = \sigma v_F N_C \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.1)$$

$$N_C = 4 \frac{E}{2\pi \hbar^2 v_F^2} = 4 \frac{\sqrt{n_s}}{2\sqrt{\pi}}$$

где  $\sigma$  – сечение захвата,  $v_F$  – скорость Ферми носителей заряда в графене вблизи точки пересечения зон ( $\sim 10^6$  м/с),  $n_s$  – плотность носителей заряда,  $N_C$  – эффективная плотность состояний в зоне проводимости графена.

Из формулы (2.1) видно, что зависимость логарифма  $\tau_m$  от обратной температуры  $1/T$  либо  $1000/T$  должна аппроксимироваться прямой с наклоном, пропорциональным величине энергии активации  $E_a$ . Наличие в спектрах нескольких пиков, также как и наличие нескольких наклонов при аппроксимации  $\tau_m$ , указывает на наличие в исследуемой системе нескольких уровней энергии.

**Методы измерения электрических характеристик.** Измерения вольт-амперных характеристик высокоомных образцов и исследование изменений сопротивления после деформации при изгибе проводили на установке для измерения диодных и транзисторных характеристик на основе пикоамперметра Keithley 6485. Температурные зависимости тока проводили на установке электрофизических измерений ASEC-03 при температурах 80 – 400 К. Для исследования подвижности, определения поверхностной концентрации и типа носителей заряда использовали геометрию Ван дер Пау на установке Eсорia EPS-300.

Измерения вольт-фарадных характеристик проводили на установке для измерения составляющих комплексной проводимости в широком диапазоне частот с использованием LCR-метра E4980AL, 20 Гц – 1 МГц, Keysight.

## **Глава 3. Структурные и электрические свойства пленок фторированного графена**

В данной главе представлены результаты исследования взаимодействия графеновой суспензии в диметилформамиде с водным раствором плавиковой кислоты. Было установлено, что происходит частичное фторирование чешуек суспензии, при котором элементы суспензии расслаиваются, и идет уменьшение их размеров и толщин. С увеличением продолжительности фторирования процесс сопровождается одновременным переходом чешуек от проводящего состояния к диэлектрическому. Было установлено, что пленки из фторированной графеновой суспензии демонстрируют довольно большие пробивные напряжения, сверхнизкие плотности зарядов в пленке и на границе с кремниевой подложкой в структуре металл-диэлектрик-полупроводник.

### *3.1. Структурные свойства*

#### *3.1.1 Доказательства протекания реакции фторирования графеновых частиц*

При приготовлении графеновой суспензии варьировались некоторые параметры подготовки, например, мощность ультразвука, концентрация очищенного природного графита в растворе или время и количество оборотов в минуту при центрифугировании, конечная фильтрация суспензии. На рис.3.1 представлены оптические фотографии исходной суспензии, суспензий ФГ-3, фторированных 6 часов, 2 дня и 5 дней. Увеличение времени фторирования приводило к увеличению прозрачности суспензии благодаря росту степени фторирования. Это позволяло визуально контролировать процесс фторирования.

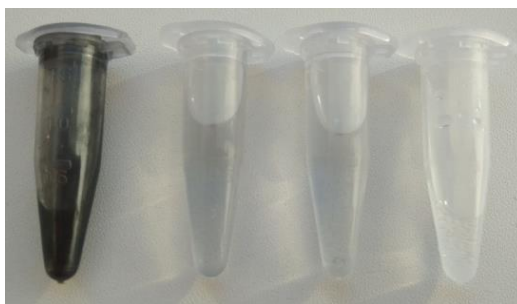


Рис.3.1 Фотография пробирок с исходной графеновой суспензией Г-3, суспензией ФГ-3 фторированной 6 часов, 2 дня и 6 дней слева направо, соответственно.

Доказательства реакции фторирования графеновых частиц основаны на данных методов КРС, РФЭС, ИК-спектроскопии.

Спектры комбинационного рассеяния света исходной графеновой суспензии и суспензии, фторированной разное время, представлены на рис.3.2. Спектр исходной графеновой суспензии (на рис. 3.2 «1. без обработки») содержит основные линии КРС графена:

G полоса ( $1597\text{ см}^{-1}$ ), связанная с двукратно вырожденными планарной поперечной и продольной оптическими ( $i\text{TO}$  и  $\text{LO}$ ) фононными модами ( $E_{2g}$  симметрия) в центре зоны Бриллюэна, т.е. возникающая за счет колебаний в плоскости слоев;

D полоса ( $\sim 1350\text{ см}^{-1}$ ), происходит с участием одного  $i\text{TO}$  фонона и одного дефекта, т.е. происходит от колебаний углеродных атомов с  $sp^3$ -гибридизацией, обусловленной разупорядочением решетки графена и/или присоединением функциональных групп;

2D полоса ( $\sim 2700\text{ см}^{-1}$ ), являющаяся обертоном линии D, происходит с участием двух планарных поперечных оптических ( $i\text{TO}$ ) фононов вблизи точки K и допускается в спектрах комбинационного рассеяния второго порядка графена без какой-либо разупорядоченности или дефектов [202], то есть является двухфононной модой второго порядка, которая связана с упорядочением системы.

Следует ожидать, что при увеличении степени фторирования графеновых пленок на спектрах комбинационного рассеяния пики, характерные для графена, полностью исчезнут. Это указывает на то, что

ароматическое  $\pi$ -электронное сопряжение полностью разрушается из-за двусторонней функционализации графенового листа [119]. Наличие в спектрах КРС полосы D+G и широкой полосы G указывают на высокую степень структурного разупорядочения. При степени фторирования  $\sim 25-30\%$  в спектрах КРС наблюдается исчезновение всех полос КРС, связанных со фторированной графеновой пленкой. Электрические свойства фторированных пленок при этом переходят от проводящего состояния к диэлектрическому, и в зонной структуре открывается запрещенная зона. Исчезновение или полное затухание полос КРС с увеличением степени фторирования характерно для фторированного графена [65, 119].

Спектры КРС фторированной пленки дополнительно содержат линии, происходящие от взаимодействия молекул DMF или их составляющих [A1]. В спектрах наших образцов эти линии были на  $1450$  и  $2972\text{ см}^{-1}$  вследствие различной деформации молекул DMF. Линии около  $1450\text{ см}^{-1}$  и  $2972\text{ см}^{-1}$  происходит из-за деформационных и валентных колебаний углерод-водородных связей  $\text{C-H}$ , соответственно [203]. Для фторирования используем водный раствор плавиковой кислоты. Реакция HF с водой происходит с ионизацией молекул HF ( $\text{HF}_2^-$ ). Мы предполагаем, что электроотрицательный атом F молекул HF взаимодействует в первую очередь с атомами углерода внешних графеновых слоев, проникая вдоль плоскостей интеркалированных DMF внутрь графеновых пленок с увеличением времени фторирования. Линии КРС, индуцированные DMF при этом ослабевают. Присутствие воды в растворе способствует разложению DMF на составные части и выделению тепла в процессе разложения. Благодаря выделяющемуся теплу реакция фторирования усиливается. Фторирование графена приводит к локальному изменению гибридизации атомов углерода, изменению постоянной решетки, возникновению механических деформаций, что приводит к дальнейшему проникновению HF-содержащего раствора в графеновые пленки, распространению реакции фторирования внутри частиц и дополнительному расслоению частиц.

При фторировании графеновой суспензии с мелкими частицами предположительно идет взаимодействие атомов фтора с атомами углерода внешних графеновых слоев тонких пленок с образованием структуры, подобной структуре алмаза (ультратонкая алмазоподобная пленка), только вместо водорода присоединены атомы фтора F. Стоит отметить, что связь C–F сильнее, чем связь C–H, а связь F–F в F<sub>2</sub> (HF<sub>2</sub><sup>-</sup>) намного слабее, чем связь H–H в H<sub>2</sub>, таким образом, фторирование графена более выгодно, чем его гидрирование [136]. Для алмазных структур предсказывают интересные механические и электронные свойства, например, прямую запрещенную зону и модуль Юнга равный 715 Н/м [204].

Спектры ИКФР, полученные в режиме поглощения для нескольких фторированных пленок приведены на рис. 3.3. На спектрах отчетливо видны пики ИК поглощения при 1107, 1166 и 1230 см<sup>-1</sup>. Когда атом фтора присоединяется через sp<sup>3</sup>-гибридизацию, связь C–F считается ковалентной связью с пиком поглощения при 1221 см<sup>-1</sup> [70] или 1260 см<sup>-1</sup> [67]. Для фторографена, расслоенного с помощью N-метил-2-пирролидона [95], наблюдали пики при 1212 и 1084 см<sup>-1</sup>, соответствующие вибрациям растяжения C–F ковалентной связи и вибрациям растяжения C–F полуионной связи, соответственно. Исследование ИКФР спектров образцов с увеличением времени фторирования [119] показало постепенный сдвиг полосы поглощения от 1120 см<sup>-1</sup> к 1211 см<sup>-1</sup>.

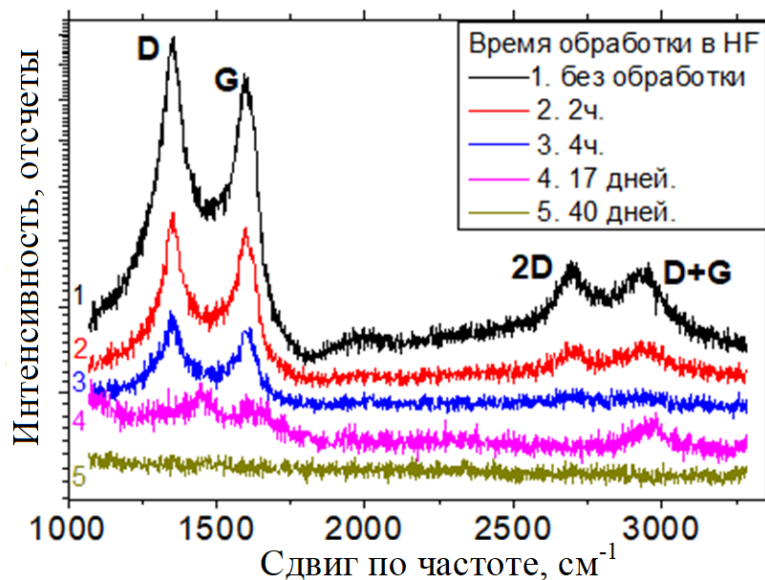


Рис. 3.2 Эволюция спектров комбинационного рассеяния графеновых пленок в зависимости от времени обработки в водном растворе HF. Спектр 1 соответствует исходной пленке графена Г-1 до обработки в HF, спектры 2, 3, 4, 5 соответствуют пленкам, обработанным 2 часа, 4 часа, 17 дней и 40 дней.

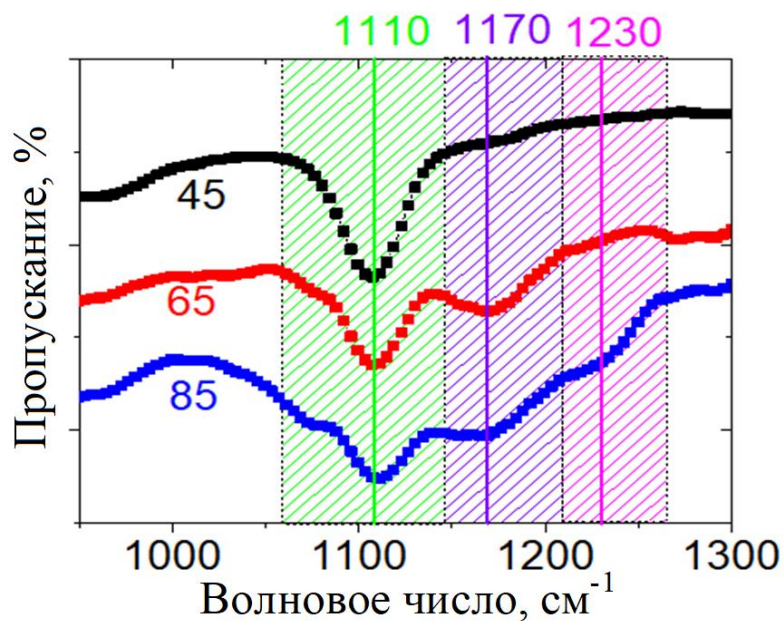


Рис. 3.3. Спектры ИКФР некоторых фторированных пленок. Продолжительность времени обработки (в днях) приведена на рисунке в качестве параметра.

Доказательством фторирования исследуемых пленок также служат спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). РФЭС спектры, соответствующие углероду и фтору, показаны на рис.3.4 для пленок, обработанных в HF 7 дней ( $CF_{0.1}$ ). Сигнал от фтора F 1s был обнаружен в области энергий 686,4 эВ. Это положение пика соответствует  $sp^3$ -гибридизированным химически связанным ионам фтора [2, 75] с полуионной связью. Энергетическое положение и форма пиков свидетельствуют о частичном фторировании частиц суспензии. Разложение C 1s пика углерода показано на рисунке 3.4 (а). Появление наблюдаемых пиков приписывается к C-C (284,7 эВ), C-CF ( $sp^3$ -C, 285,7 эВ) и C-F (288,8) связям [65, 84]. Пик C-CF относится к  $sp^3$ -гибридизированному атому углерода [84, 70].

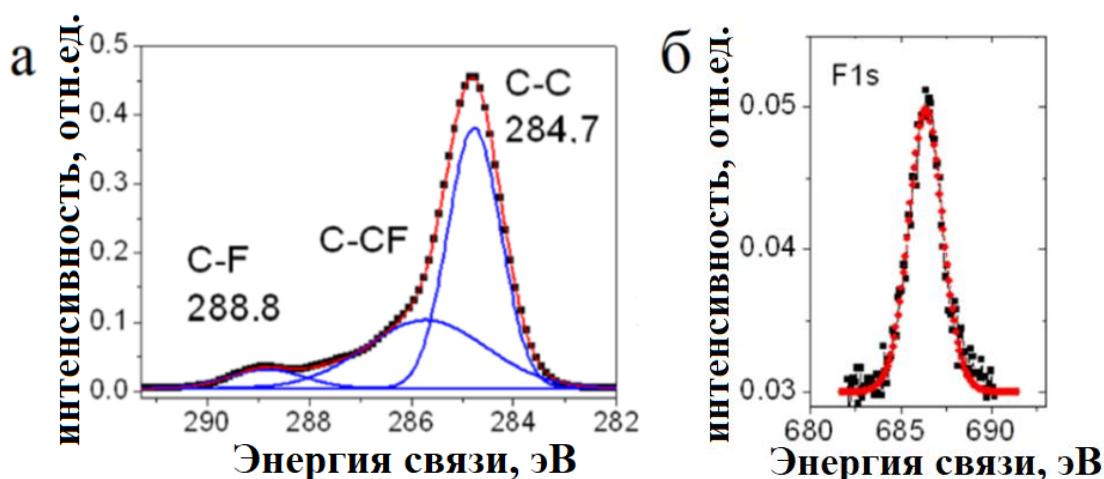


Рис. 3.4 (а) РФЭС-спектр C 1s пленки, сформированной из суспензии ФГ-2, обработанной в водном растворе HF в течение 7 дней (кривая с фигурами), и результат разложения пика на составляющие (сплошные кривые); (б) РФЭС-спектр F 1s, соответствующий фтору [А4].

Пики  $C-F_2$  и  $C-F_3$ , часто встречающиеся во фторографене, для которого определяют соотношение F/C как 1, для наших пленок ФГ не обнаруживаются. Появление данных пиков связывают с дефектной структурой графена из-за чего возможно присоединение нескольких атомов F к атому C. По-видимому, пленки ФГ, созданные из суспензии, обладают малодефектной структурой. Аналогичные спектры с более высокой



интенсивностью пика F 1s наблюдались для более фторированных пленок. Соотношение между площадями под пиками, вызванными углеродом и фтором для пленок ФГ-1, ФГ-2 и ФГ-3, обработанных в HF-содержащем растворе, соответствуют формулам от  $CF_{0.02}$  до  $CF_{0.42}$ .

Наиболее важным доказательством фторирования графена является переход пленки, созданной из фторированной графеновой суспензии, из проводящего состояния в диэлектрическое. Более подробно электрические свойства будут обсуждаться в главе 3.2.

### *3.1.2 Морфология поверхности частично фторированных графеновых пленок*

Морфология поверхности фторированных графеновых пленок была исследована методами АСМ, СЭМ и ПЭМ. Характерные размеры частиц в сформированных пленках и толщины пленок зависят от условий создания исходной графеновой суспензии и продолжительности времени обработки суспензии в водном растворе HF. Толщины пленок ФГ-1 уменьшаются с увеличением продолжительности обработки, как 150-100 нм после обработки 25 дней, 80-50 нм после обработки 40 дней, 20-50 нм после обработки 80-120 дней. Пленки ФГ получаются однородными по толщине, с шероховатостью порядка 1-2 нм. Пленки ФГ-2 имели стабильную толщину ~15 нм и шероховатость поверхности ~1 нм уже после 7 дней фторирования (рис.3.5). Если исходную графеновую суспензию фильтровали через мембранный фильтр с размерами пор 0,4 мкм, то фторирование таких суспензий проходило за время 1-3 дня (ФГ-3), толщины пленок зависели от поверхности подложки и объема капли. Пленки ФГ-3 имели шероховатость поверхности порядка 10-15 нм. Чаще всего суспензии ФГ-3 использовали в качестве чернил для струйной печати. Толщина печатных слоев составляла 20-40 нм.

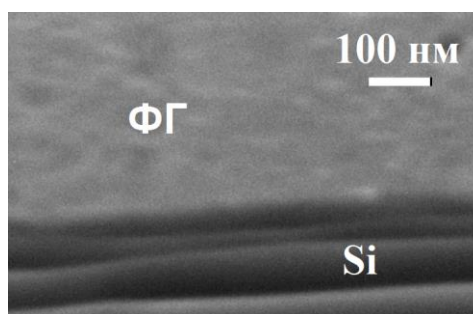


Рис. 3.5 СЭМ-изображение края подложки с пленой ФГ-2 из графеновой суспензии, обработанной в водном растворе HF 21 день. Масштабная шкала равна 100 нм

Нами было обнаружено, что от размеров и толщин частиц исходной графеновой суспензии зависит продолжительность фторирования графеновой суспензии. В случае ФГ-1 при фторировании в водном растворе HF происходит расслоение элементов суспензии и уменьшение их размеров (рис. 3.6 а, г, д). Видно, что процесс расслоения частиц можно разделить на несколько этапов: I - до 20 дней, II - от 20 до 80 дней и III – более 80 дней. Эти интервалы коррелируют с изменением электрических свойств пленок, полученных из суспензий. Время фторирования этапа I необходимо для перехода пленок из проводящего состояния в изолирующее. Переход был определен путем достижения постоянной емкости в режиме накопления основных носителей в полупроводнике при измерении вольт-фарадных характеристик (у структур МДП с ФГ пленкой в качестве диэлектрика). На этапе II диэлектрические свойства пленок улучшаются. Согласно измерению вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик пленок ФГ в этом временном интервале наблюдалось уменьшение тока утечки через пленку и плотности заряда в пленках на границе раздела с кремниевой подложкой. Дальнейшее увеличение времени обработки в водном растворе HF (этап III) привело к некоторому ухудшению свойств пленки: слабое увеличение тока утечки через пленку и величины заряда в пленке.

В случае суспензии ФГ-2 также видно уменьшение размеров частиц фторированной графеновой суспензии с увеличением времени фторирования (рис.3.6 б). Но, так как размеры и толщины исходных частиц были меньше,

фторирование происходит быстрее, и пленка, созданная из суспензий ФГ-2, переходит в диэлектрическое состояние уже через 7-10 дней фторирования.

Дальнейшее уменьшение размеров (менее 400 нм) и толщин исходных частиц приводит к времени фторирования 1-3 дня, но фторирование происходит без видимых процессов уменьшения размеров частиц фторированного графена (рис.3.6 в). Уменьшение размеров исходных графеновых частиц позволяет ускорить процесс фторирования суспензии. Таким образом, выбирая суспензии с определенными размерами исходных частиц, можно контролируемо управлять временем фторирования, и, в зависимости от назначения пленок ФГ, выбирать тот или иной режим фторирования.

ПЭМ-изображения пленок демонстрировали темные круглые участки нефторированных графеновых квантовых точек с относительно большими (20-30 нм) и малыми (5-10 нм) размерами. На рис. 3.7 отчетливо видны ГКТ с малыми размерами. Поскольку фторирование начинается с краев частиц, в случае частичного фторирования графеновой суспензии центральная часть частицы (темный центр) остается нефторированной областью (вставка рис. 3.7).

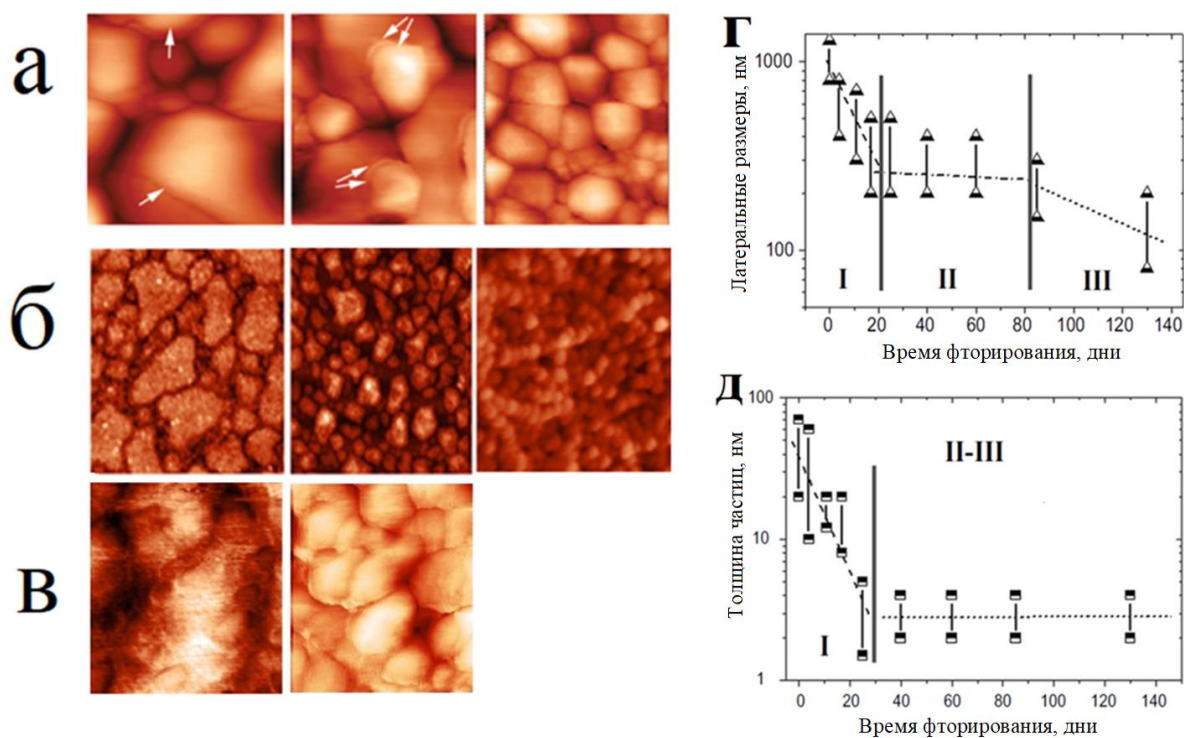


Рис. 3.6 АСМ изображения поверхности пленок, созданных из суспензий ФГ-1 (а), ФГ-2 (б), ФГ-3 (в) с разной степенью фторирования. Видно, что при увеличении длительности фторирования (слева направо) идет расслоение и фрагментация частиц. На (г) и (д) представлена зависимость латеральных размеров и толщин частиц ФГ-1 от времени фторирования [А2].

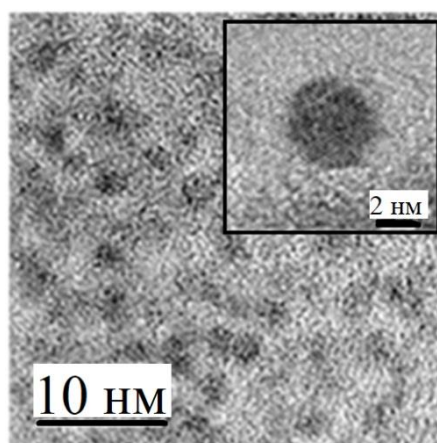


Рис. 3.7 ПЭМ ВР изображение пленки, полученной из ФГ-2 суспензии (степень фторирования ~23 %, время фторирования 20 дней). Вставка: участок поверхности пленки с малослойным графеном, окруженным фторированным графеном [А7].

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 дефектах. С увеличением времени фторирования происходит образование нанорельефа из-за разницы в величине постоянных решеток фторографена и графена (~ 1-2%), идет накопление механических деформаций, что, в конечном итоге, приводит к отколу мелких частиц от более крупной (рис.3.8). В зависимости от степени фторирования нанорельеф образуется либо по всей поверхности частицы, либо с образованием сетчатой структуры. Звено такой сетчатой структуры представляет собой частицу с диаметром основания 70-100 нм и толщиной 2-3 нм (вставка рис. 3.8).

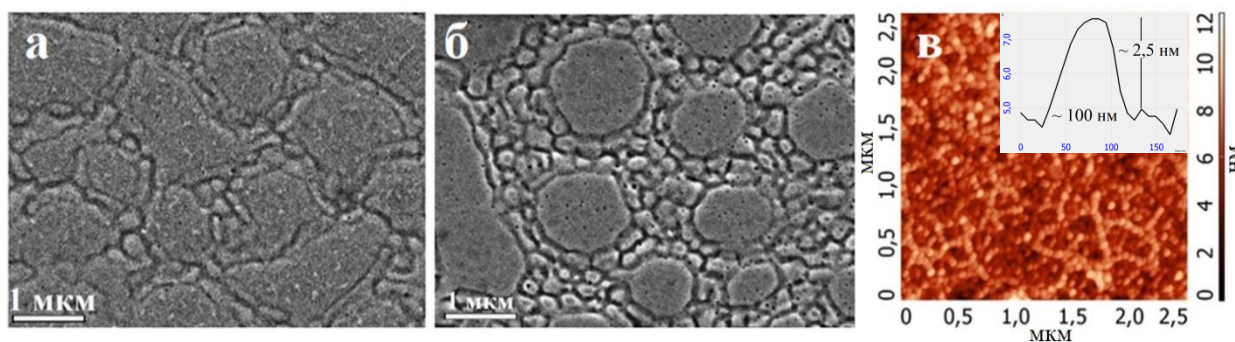


Рис.3.8 СЭМ изображения поверхности пленки ФГ-2 фторированных 7 (а) и 21 (б) день [А5]; в) АСМ изображение пленки, фторированной 30 дней. Вставка: профиль высоты одного звена сетчатой структуры пленок ФГ.

Было исследовано влияние температуры на скорость фрагментации частиц во фторированной суспензии. Температурная обработка фторированной суспензии при температуре ~ 70 °С в течение 3 ч, приводит к распаду частиц на более мелкие частицы с размером 20-80 нм. Вид поверхности пленки до и после нагрева показан на рисунках 3.9. Понятно, что размер мелких частиц на рисунке 3.9 б примерно совпадает с размером нанорельефа на рисунке 3.9 а. Предполагается, что повышение температуры в сочетании с механическими деформациями стимулировали расслоение

крупных частиц на более мелкие. Подобная обработка нефторированных чешуек не приводит ни к какому выраженному эффекту фрагментации.

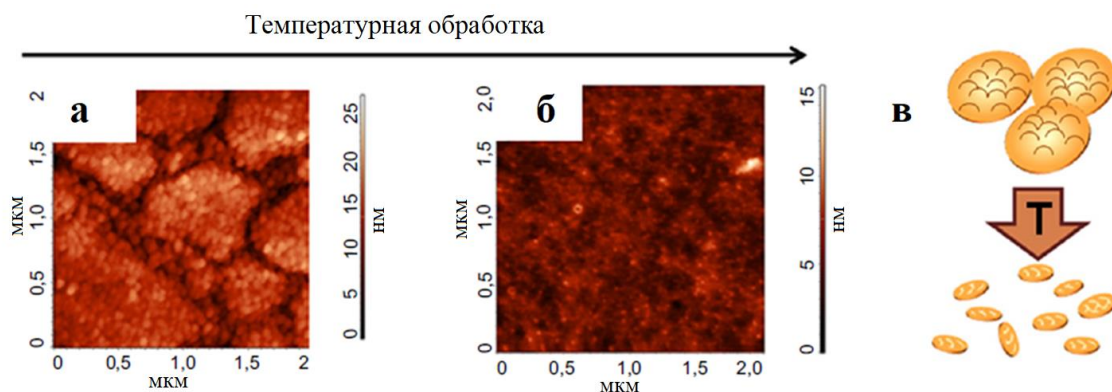


Рис. 3.9 АСМ изображения поверхности пленки, полученной из суспензий ФГ-1 (время фторирования  $\sim 100$  дней) до (а) и после (б) температурной обработки суспензии при  $T=70^\circ$  в течение 3 ч. (с) схематическое изображение предполагаемого распада чешуек суспензии при температурной обработке [A2].

Было изучено влияние нестационарной тепловой обработки (погружение в кипящую воду) на пленку, созданную из суспензии ФГ-1. Сравнивая поверхность пленки до и после обработки (рис. 3.10), можно увидеть, что рельеф пленки после тепловой обработки сглажен путем удаления элементов нанорельефа поверхности.

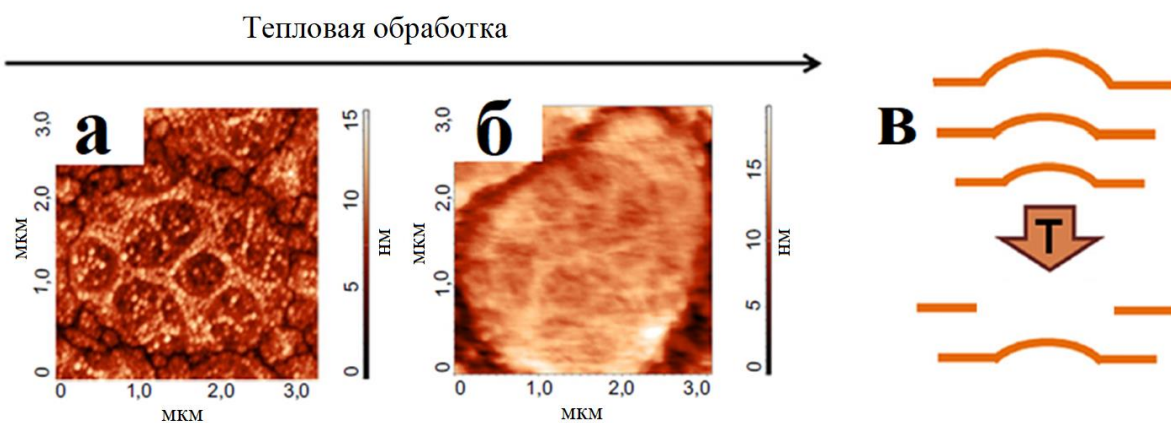


Рис. 3.10 АСМ изображения поверхности пленки до (а) и после (б) нестационарной тепловой обработки в кипящей воде и схематическое представление (в) влияния тепловой обработки на нанорельеф частиц пленки [A2].

Подводя итог, можно суммировать выше сказанное следующим образом. Образование нанорельефа на поверхности чешуек происходит из-за разницы

постоянных решеток графена и фторографена и накопления механических деформаций при повышении степени фторирования. Более крупные частицы расслаиваются на более мелкие частицы, идет уменьшение латеральных размеров и толщин при накоплении механических деформаций или в случае температурной обработки суспензии. При нестационарной тепловой обработки пленок, созданных из суспензий, происходит сглаживание рельефа поверхности пленки.

### *3.2 Электрические свойства*

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 резистивный эффект и 3) со степенью фторирования выше 30%, пленки переходят в диэлектрическое состояние.

#### *3.2.1 Ступенчатое увеличение тока и отрицательное дифференциальное сопротивление при низкой степени фторирования*

Пленки частично фторированного графена были созданы путем химической функционализации графеновых слоев в водном растворе плавиковой кислоты. Пленки фторированного графена представляют собой диэлектрическую матрицу фторированного графена с самоорганизующимися графеновыми островками или графеновыми квантовыми точками (ГКТ). Отрицательное дифференциальное сопротивление (ОДС) возникает в результате формирования мультибарьерной системы в пленках, степень фторирования которых не превышала значения 25%. Экспериментально было выявлено, что положение пика ОДС зависит от степени фторирования. При уменьшении размеров ГКТ (увеличении степени фторирования) в матрице

фторографена на ВАХ пленок появляется несколько пиков ОДС, и положение пиков сдвигается в сторону меньших напряжений смещения.

Структуры на основе графена, которые демонстрируют участки ОДС на ВАХ, были освещены в большей степени в теоретических работах [148-152], и в меньшей степени в экспериментальных [42, 153-155]. Теоретически ОДС предсказали в однобарьерных и мультибарьерных графеновых структурах, нанолентах, р-п переходах, в двуслойном графене и графеновых сверхрешетках при наличии постоянного электрического поля, в графеновых резонансных туннельных диодах. Участки ОДС наблюдались экспериментально для вертикальных ван-дер-Ваальсовых транзисторных структур из двух слоев графена разделенных диэлектриком на основе двуокиси гафния ( $\text{HfO}_2$ ) [154, 153], гексагонального нитрида бора ( $\text{hBN}$ ) [42, 155], нитрида кремния ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) [153]. 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. В нашем случае формируется мультибарьерная структура фторографен/графен во всех исследованных пленках, но параметры, такие как размеры барьеров и квантовых ям изменяются в зависимости от степени фторирования.

Вольт-амперные характеристики с участками ОДС были измерены для пленок, созданных из фторированной графеновой суспензии, в латеральной конфигурации (рис.3.11). Повторные измерения показали повторяемость такой особенности ВАХ.



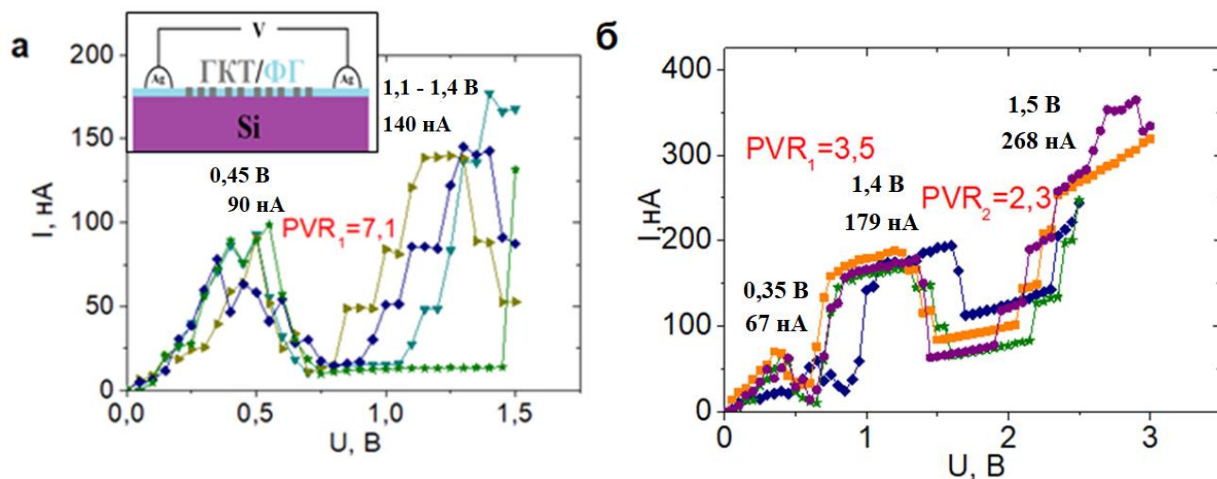


Рис.3.11 Вольт-амперные характеристики пленок, созданных из частично фторированной графеновой суспензии со степенью фторирования 10% (а) и 17% (б). На вставке (а) представлена схема измерения в латеральной конфигурации [А4].

Размеры графеновых квантовых точек влияют на число участков с ОДС (рис. 3.11 а, б) и положение пиков ОДС (рис. 3.12). В случае слабого фторирования  $\sim 10\%$  размеры частиц, рассчитанными по измерениям АСМ, находились в пределах 0,8-1,1 мкм, с размерами графеновых областей 200-300 нм и фторированных участков  $\sim 100$  нм. В таких пленках наблюдался один участок с ОДС (рис. 3.11 а), максимум которого находился при напряжении смещения  $\sim 0,45$  В и имел отношение пика к долине  $PVR_1 \sim 7$ . В случае более сильного фторирования  $\sim 17-23\%$  уменьшаются размеры частиц до 400-100 нм и размеры ГКТ до 50-30 нм. На ВАХ наблюдается несколько участков ОДС (рис. 3.11 б), положение максимума первого пика сдвигается в сторону меньших напряжений смещений  $\sim 0,35$  В, а  $PVR_1$  падает в 2 раза  $\sim 3,5$ . Положение максимума второго пика находится примерно при  $\sim 1,4$  В с  $PVR_2 \sim 2,3$ . Как видно из рисунка, ток выходит на насыщение и ОДС имеет плато в своем максимуме. Также можно заметить, что значение тока в максимуме второго «пика» находится на одном уровне со ступенькой в районе 2,1-2,3 В. Вероятно, происхождение этих двух пиков ОДС имеют разную природу.

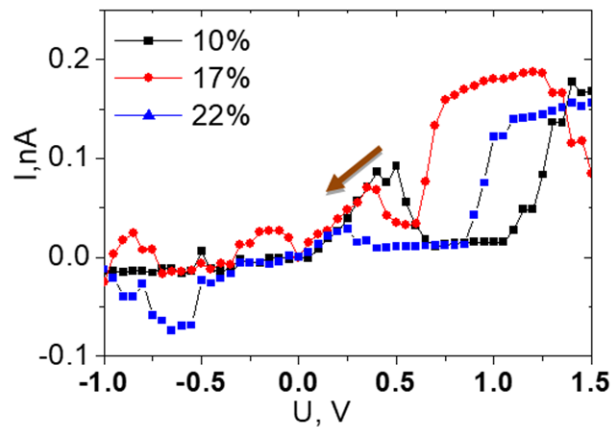


Рис.3.12 Сдвиг положения пика ОДС при увеличении степени фторирования

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 [155] и структурах полевых транзисторов на графене [42, 153, 154]. 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 [153]. Также есть сообщения о резонансном туннелировании дираковских фермионов через барьер диэлектрика (hBN) толщиной несколько атомных слоев [42, 155]. Резонанс возникает, когда электронные спектры двух электродов выровнены. В [154] 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 [154]), 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 (рис.3.13) [A5].

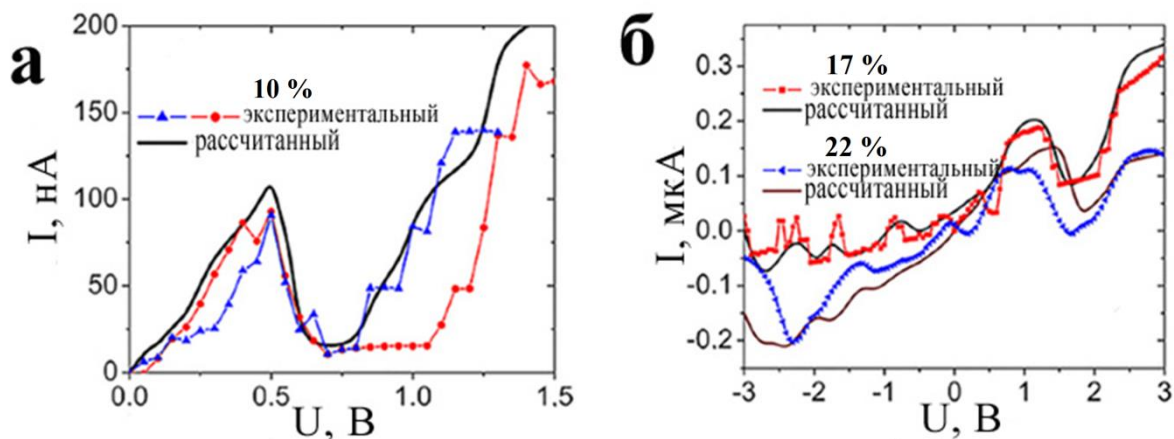


Рис. 3.13 Измеренные (линии с фигурами) и рассчитанные (сплошные линии) ВАХи пленок, созданных из фторированной графеновой суспензии со степенью фторирования 10 % (а), 17 % и 22 % (б) [A5].

Происхождение пиков ОДС в рамках этой модели связано с образованием мультибарьерной структуры, где барьером служит диэлектрический фторографен, ямой – проводящий графен. Высоту потенциального барьера графен-фторографен можно оценить по энергии активации температурной зависимости сопротивления, которая равна  $\sim 0,5$  эВ. Как показано ниже (рис. 3.18), 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]. 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 Ваннье-Штарка) могут вносить свой вклад в проявление ОДС.

Важно отметить, что отрицательное дифференциальное сопротивление наблюдается только для пленок фторированного графена, созданных из суспензий. Вероятно, имеет большое значение перекрытие мелких частиц суспензии в пленке и образование барьеров не только в латеральном направлении, но и вертикальном, причем в вертикальном направлении барьеры имеют меньшую величину (рис.3.14).

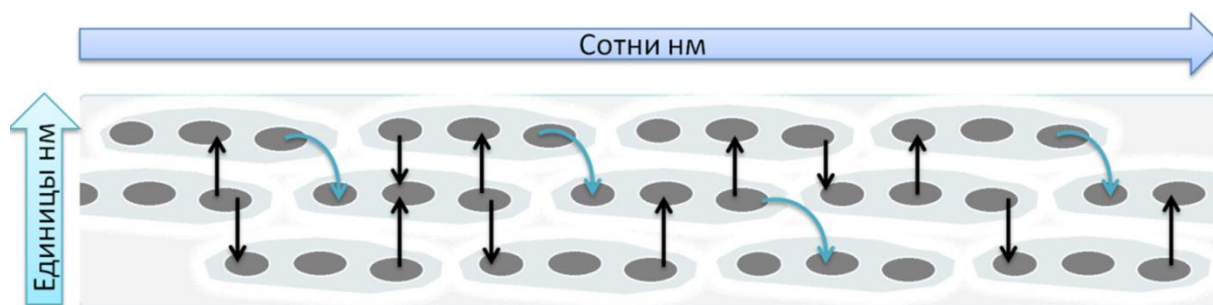


Рис. 3.14 .(а) Схема укладки частиц в пленке фторированного графена, созданного из суспензии и (б) схема переноса носителей заряда между графеновыми областями фторированной пленки

Для наших структур мы наблюдали ступенчатое увеличение тока (рис. 3.15). Мы полагаем, что это явление связано с локализованными уровнями в наших пленках. Зарядовая спектроскопия частично фторированных пленок показывает, что при прикладывании напряжения наблюдаются до шести локализованных состояний с различными энергетическими уровнями в пленках, созданных из фторированной графеновой суспензии [A7, A6]. Вероятное объяснение этого явления в туннелировании носителей между дискретными уровнями соседних ГКТ через барьер ФГ. Учитывая наличие локализованных состояний в нашей пленке, не стоит исключать прыжковый

перенос носителей через локализованные состояния. К тому же пленка фторированного графена, по-видимому, является неупорядоченной системой, в которой отсутствует дальний порядок. Как известно, в таких системах преобладает механизм прыжковой проводимости. Н. Lv и др. [205] связывают дискретное увеличение проводимости с образованием филамента в резистивном материале и уменьшением потенциального барьера, характеризующего расстояние между формирующимся филаментом и противоположным электродом. Стоит отметить, что для пленок, степень фторирования которых находится в диапазоне 25-30 %, наблюдается резистивный эффект (подробнее в главе 3.2.2).

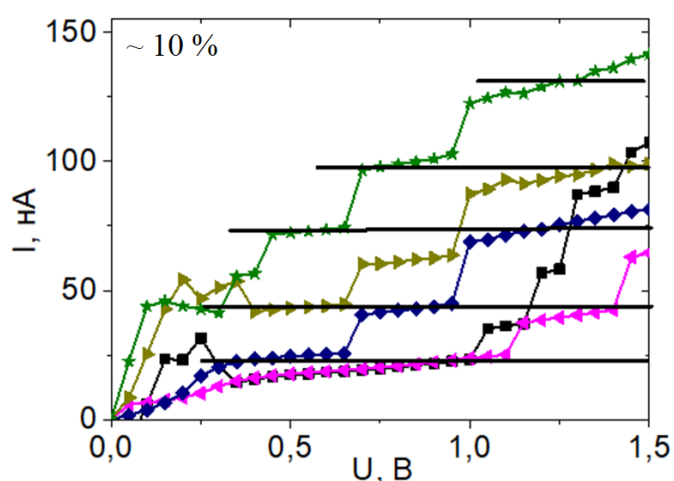


Рис.3.15 Дискретное изменение тока в пленках со степенью фторирования не более 25%.

Неожиданно было обнаружить на экспериментальных ВАХ отрицательные токи при положительных напряжениях, с повторением измеряемых данных (рис.3.16). Как уже сообщалось ранее, при приложении напряжения к пленкам, созданным из фторированной графеновой суспензии, наблюдаются локализованные состояния с различными дискретными уровнями энергии для электронов и дырок с высокой плотностью. Исходя из этой информации, можно сделать вывод, что при повторных измерениях наблюдается эмиссия дырок с уровней размерного квантования, которые участвуют в токе. Направление тока изменяется с увеличением напряжения.

Другими словами, иногда дырки являются доминирующими носителями для образования тока, что приводит к отрицательным значениям тока при положительных напряжениях [A5]. Как видно из рис. 3.16 отрицательный ток быстро выходит на насыщение (плато) и снова растет, выходя на положительные значения.

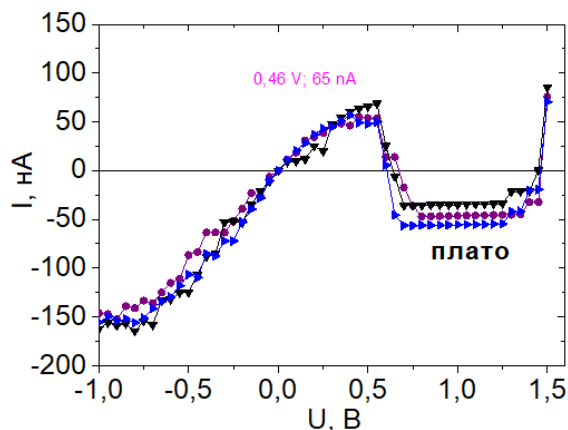


Рис.3.16 ВАХ графеновой пленки с ГКТ во фторированной матрице. Кривые соответствуют измерениям на одном образце.

Пленки, созданные из фторированной графеновой суспензии, демонстрируют на ВАХ ступенчатое увеличение тока и отрицательное дифференциальное сопротивление. Методом зарядовой спектроскопии Q-DLTS были выявлены локализованные состояния в пленках фторированного графена, которые приводят к ступенчатому увеличению тока на ВАХ. Происхождение ОДС связываем с мультибарьерной структурой пленки, в которой фторированные частицы перекрываются в латеральном и вертикальном направлении. При малых напряжениях смещения перенос носителей заряда, вероятно, происходит в режиме туннелирования, при увеличении напряжения преобладает прыжковая проводимость.

### 3.2.2 Резистивный эффект для пленок фторированного графена

При исследовании пленок, полученных из фторированной суспензии со степенью фторирования 25–30 %, обнаружен эффект переключения сопротивления (рис.3.17). Отношение токов в высокоомном и низкоомном

состоянии составляет 1-2 порядка и наблюдается при латеральных и вертикальных измерениях на пленке из частично фторированной суспензии. Эффект резистивного переключения, обнаруженный на данных пленках, является биполярным. Напряжение переключения составляет как правило 1,2 – 1,7 В при вертикальной конфигурации (рис.3.17 б). Относительно высокое напряжение переключения в случае латеральной конфигурации (~ 4 В) определяется относительно большим расстоянием между контактными площадками 200-500 мкм (рис.3.17 а). Было выявлено, что для появления обратимого резистивного эффекта необходимо наличие органических добавок в исходной графеновой суспензии. Если таких добавок нет, то резистивного эффекта не наблюдается (рис.3.17 в). Было проведено исследование и выявлено, что при фторировании графеновой суспензии, которая изначально была создана в органическом растворителе диметилформамиде (FG-DMF), резистивный эффект наиболее выражен в сравнении с исходным растворителем N-метилпирролидоном (FG-NMP) и без использования растворителей (FG) (электрохимическое расслоение графита). Также было замечено, что на резистивный эффект влияет материал металлических контактов при измерении. Как видно на рис.3.17 (в) фторированная пленка, созданная из исходной графеновой суспензии в ДМФ в сочетании с золотыми контактами, демонстрирует наибольшую величину эффекта резистивного переключения.

Исследование вольт-амперных характеристик показывает, что длительное применение электрического поля с напряженностью, превышающей  $1,2 \times 10^6$  В см<sup>-1</sup> (> 6 В для пленки с толщиной 50 нм), приводит к высокопроводящему состоянию. Используя это, нам удалось изучить отличительные особенности пленки в состоянии низкого удельного сопротивления. Отжиг при температурах 130-150 °С в течение 10 мин позволяет пленке переключиться в состояние с высоким сопротивлением. После такого отжига обратимое переключение сопротивления наблюдалось снова.

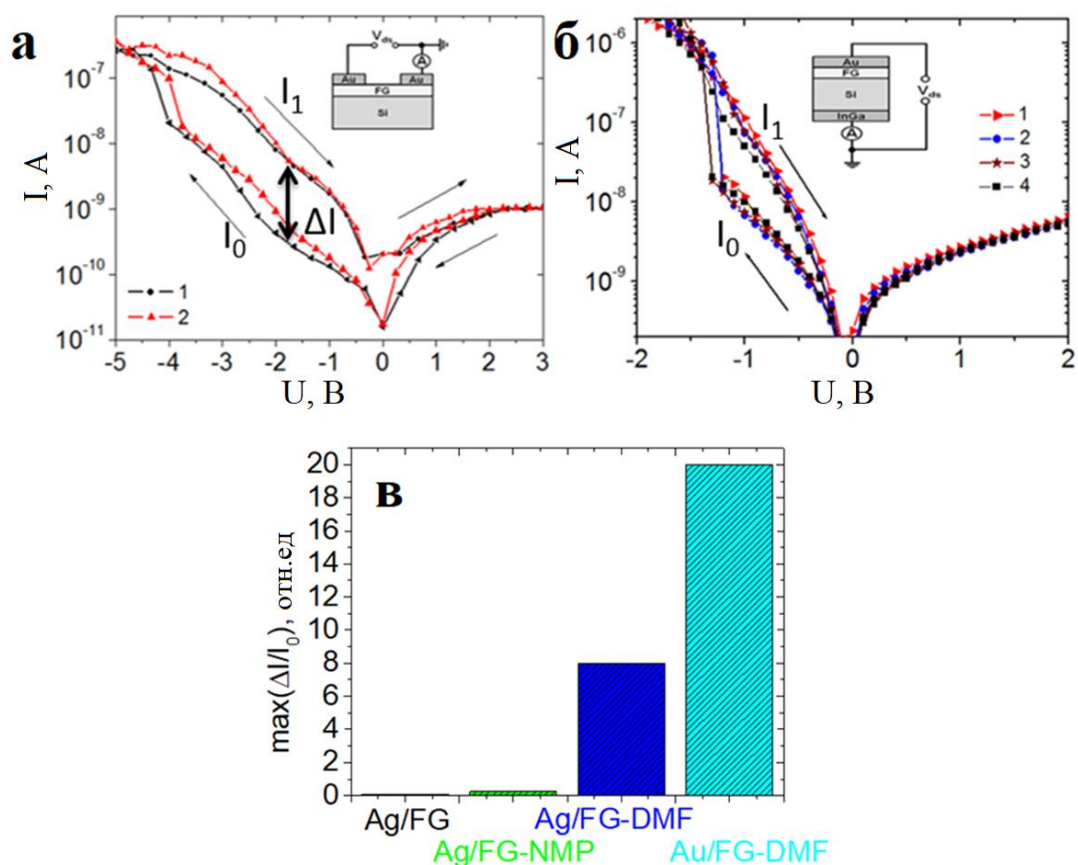


Рис.3.17 Эффект резистивного переключения в пленках частично фторированного графена с латеральной (а) и вертикальной (б) конфигурацией контактов [A3]; (в) Влияние наличия органических составляющих фторированной суспензии и материала контактов на величину резистивного эффекта.

Рисунок 3.18 демонстрирует температурные зависимости тока через пленку с толщиной 50 и 100 нм при двух напряженностях электрического поля. Для относительно низкой напряженности электрического поля (кривая 1, высокоомное состояние), в интервале температур от 250 до 330 К, ток описывается уравнением  $j = j_0 \exp(E_a/kT)$ , где  $E_a$  - энергия активации преодоления носителями потенциальных барьеров в пленке,  $k$  - постоянная Больцмана. Полученное значение  $E_a$  составляет 0,48 эВ для пленки толщиной 100 нм. Для относительно высокой напряженности электрического поля (кривая 2, состояния с низким сопротивлением), энергия активации  $E_a$  для обеих пленок составляет 0,09 эВ в интервале температур от 150-170 до 330 К. При более низких температурах ток снова близок к константе. Особенно



отчетливо наблюдается для пленки с толщиной 50 нм. Безактивационный ток через пленку, скорее всего, связан с миграцией носителей (туннелированием) через уровни ловушек в запрещенной зоне ФГ или графеновых областях. Увеличение значения тока в состоянии низкого сопротивления по сравнению с состоянием высокого сопротивления однозначно доказывает введение новых ловушек под высоким напряжением.

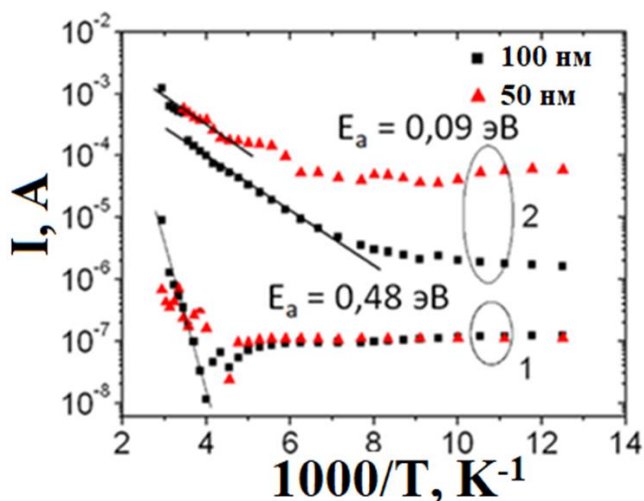


Рис 3.18 Температурные зависимости тока через фторированную графеновую пленку на подложке p-Si при напряженности электрического поля  $5 \times 10^5 \text{ В см}^{-1}$  (1) и  $2,5 \times 10^6 \text{ В см}^{-1}$  (2), измеренная в вертикальной конфигурации. Линии соответствуют энергии активации 0,48 эВ (1) и 0,09 эВ (2) [A3].

Методом зарядовой спектроскопии QDLTS были исследованы ловушки для электронов и дырок в частично фторированных графеновых пленках в состояниях низкого и высокого сопротивления. Начнем с Q-DLTS исследования пленок в состоянии низкого сопротивления. В случае подложки p-Si пики, связанные с основными носителями в подложке (дырками) (рис.3.19 а) и неосновными носителями (электронами) (рис.3.19 б), были обнаружены в спектрах. Соответствующие зависимости Аррениуса и энергии активации, вычисленные из них, показаны на рис.3.18 (в). Группа линий с одинаковым наклоном и энергией активации, которая обозначена как  $E_1$ , соответствует основным носителям в области температур 200-330 К. При более низких температурах наблюдаемый пик в спектрах Q-DLTS перестает сдвигаться при изменении температуры.

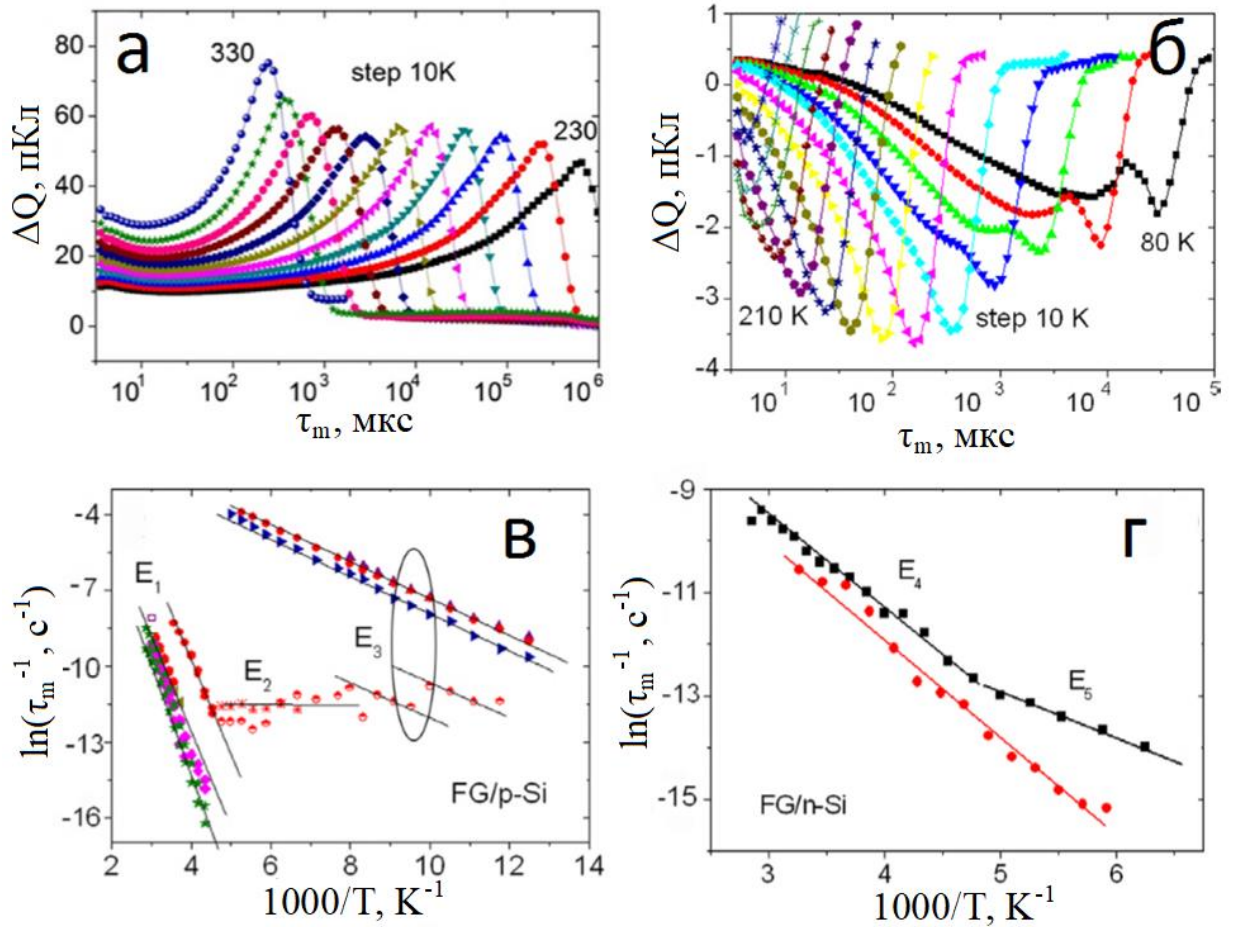


Рис.3.19 а) Q-DLTS спектры для FG/p-Si структуры в состоянии низкого сопротивления, связанные с дырками, которые соответствуют энергиям активации носителей  $E_1$  и  $E_2$  (постоянное напряжение -4 В и амплитуда заполняющего импульса составляет 5 В). б) Q-DLTS спектры для той же структуры, связанной с неосновными носителями (электроны), которые соответствуют энергии активации носителя  $E_3$  (постоянное напряжение 2 В, амплитуда заполняющего импульса составляет -3 В). в) зависимости Аррениуса для структур FG/p-Si с энергией активации  $E_1 = 0,34$  эВ,  $E_2 = 0$  эВ,  $E_3 = 0,08$  эВ; Измерения проводились как в латеральной (по одной линии в группе  $E_1$  и  $E_3$ ), так и в вертикальной конфигурациях. Точность определения энергии составляет 0,02 эВ. Различные линии (точки) соответствуют измерениям на разных образцах. г) Аррениусы для структур FG/n-Si с энергией активации  $E_4 = 0,15$  эВ,  $E_5 = 0,12$  эВ [A3].

Это соответствует безактивационной эмиссии носителей (точки, обозначенные  $E_2$  на рисунке 3.19 в) из ловушек в пленках ФГ, что хорошо согласуется с температурной зависимостью тока на рисунке 3.18. Группа линий  $E_3$  на рис. 3.19 (в) соответствует неосновным носителям в области температур 220 – 80 К. Для обеспечения ввода обоих типов носителей в исследуемые пленки ФГ при прикладываемом напряжении различных полярностей мы использовали n-Si. В таком случае также наблюдался один пик в спектрах Q-DLTS, связанный с захватом и эмиссией электронов из ловушек в пленках ФГ, с энергией  $E_4$  и  $E_5$  (рис. 3.19 г).

Ловушки в пленках фторированного графена в состоянии высокого сопротивления были изучены методом Q-DLTS. На рисунке 3.20 представлены спектры Q-DLTS и зависимости Аррениуса для структур FG/p-Si. Был обнаружен только один тип энергии активации со значением  $E_{01}=0,5$  эВ. Другие каналы релаксации носителей тока оказались безактивационными. Для структур FG/n-Si наблюдается только безактивационный выброс носителей.

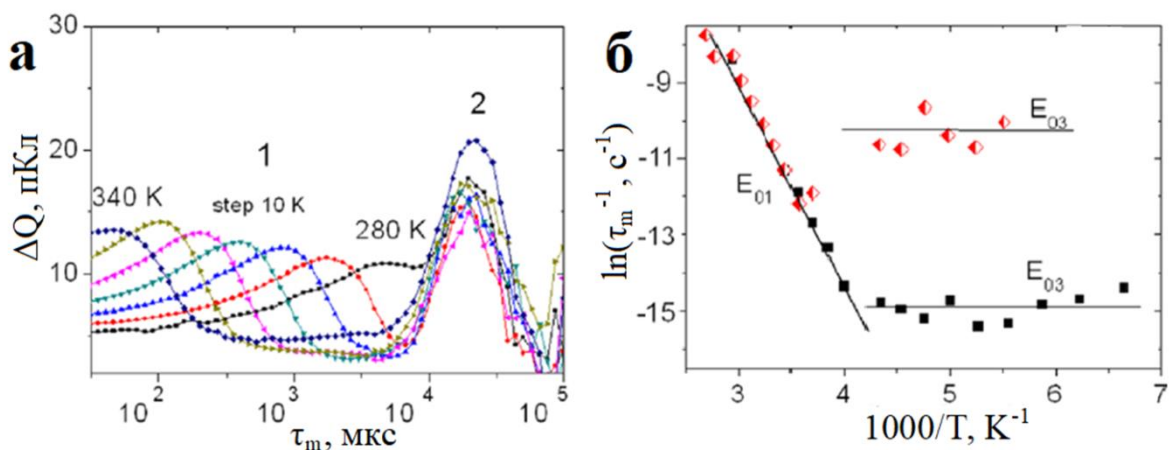


Рис.3.20 а) Q-DLTS спектры для FG/p-Si структур в состоянии высокого сопротивления, связанные с дырками с энергией активации носителей  $E_{01}$  (1) и  $E_{03}$  (2); используемые напряжения  $U = 1, \Delta U = -2$  В; б) Зависимости Аррениуса для исследуемых структур, по которым вычисляются энергии активации  $E_{01}$  и  $E_{03}$ . Различные линии  $E_{03}$  соответствуют измерениям на различных контактах [A3].

Безактивационный процесс эмиссии носителей с различными временами выбросов, скорее всего, соответствуют туннелированию носителей через барьер с различными параметрами (высота барьера и/или толщина). Параметры всех найденных ловушек приведены в таблице 3.2. Плотность центров захвата носителей вычислялась по формуле  $N_t = 4\Delta Q_{\max}/qA$ , где  $\Delta Q_{\max}$  - максимальное значение сигнала DLTS,  $q$  - заряд электрона,  $A$  - площадь контактов. Максимум в  $\Delta Q(\tau_m)$  происходит в скоростном окне, равном скорости эмиссии ловушек, т.е.  $\tau_m^{-1} = e_{p(n)}$  при комнатной температуре.

Таблица 3.2 Параметры ловушек, определенные методом Q-DLTS, для пленок ФГ, лежащих на p- и n- кремниевых подложках (энергия активации  $E_a$  и плотность  $N$ ), диапазон температур наблюдения ловушек и время эмиссии неравновесных носителей из ловушек при комнатной температуре

Структура	Энергия активации $E_a$	Плотность центров захвата $N_t, \text{см}^{-2}$	Диапазон температур, К	Время эмиссии при 300 К, с
Состояние высокого сопротивления				
FG/p-Si	Ловушки для дырок			
	$E_{01}=0,50$ эВ	$9.6 \times 10^{12}$	350–280	$10^{-3}$
	$E_{02}=0,00$ эВ	$6.8 \times 10^{12}$	270–150	$10^{-2}$
	Ловушки для электронов			
	$E_{03}=0,00$ эВ	$7.9 \times 10^{12}$	350–150	0.3
FG/n-Si	Ловушки для дырок			
	$E_{04}=0,00$ эВ	$6.5 \times 10^{11}$	300–160	$10^{-2}$
Состояние низкого сопротивления				
FG/p-Si	Ловушки для дырок			
	$E_{01}=0,38$ эВ	$6 \times 10^{10}$	320–280	$10^{-4}$
	$E_{02}=0,00$ эВ	$3 \times 10^{10}$	270–200	$10^{-2}$
	Ловушки для электронов			
	$E_{03}=0,08$ эВ	$2 \times 10^{10}$	210–80	$<10^{-6}$
FG/n-Si	Ловушки для электронов			
	$E_{04}=0,15$ эВ	$1.4 \times 10^{12}$	350–200	$10^{-4}$
	$E_{05}=0,12$ эВ	$1.4 \times 10^{12}$	200–150	

Одним из наиболее важных параметров материала для резистивной памяти является время переключения из состояния с высоким сопротивлением в состояние с низким сопротивлением. Измерения Q-DLTS позволяют напрямую определить времена эмиссии носителей (релаксации неравновесных зарядов) из указанных ловушек. Эти времена являются одним из параметров процесса переключения. Время эмиссии (релаксации) неравновесных носителей определяется позицией соответствующего максимума Q-DLTS пика на спектре. В таблице 3.2 показано время эмиссии носителей для всех обнаруженных ловушек, измеренных при комнатной температуре (300 К). Можно видеть, что среди прочего есть центр  $E_3$ , для которого время эмиссии  $10^{-6}$  с при 200 К. Увеличение  $T$  приводит к смещению пика Q-DLTS к более низкому значению  $\tau_m$ . Наличие сигнала  $\Delta Q$  связанного с пиком  $E_3$  наблюдается при комнатной температуре, но используемая методика Q-DLTS не в состоянии оценить параметры процесса перезарядки. Аппроксимация температурной зависимости времени эмиссии до комнатной температуры позволяет оценить время эмиссии как 700 нс при 300 К. Также стоит отметить, что значения энергий активации с этой ловушки, полученные методом Q-DLTS и температурной зависимости тока, практически совпадают и равны 0,08 эВ и 0,09 эВ, соответственно.

Найдено, что эмиссия носителей из основной части ловушек в состоянии высокого сопротивления является процессом безактивационного туннелирования между уровнями в графеновых областях частиц через барьеры фторированного графена. Различные времена эмиссии носителей из ловушек  $E_{02}$ - $E_{04}$  (табл. 3.2) предположительно коррелируют с изменением параметров потенциальных барьеров (высота барьера и/или толщина). Энергию активации ловушек  $E_{01}$  (0,50 эВ) можно, скорее всего, интерпретировать как потенциальный барьер между графеновой и фторированной областями или между пленкой ФГ и валентной зоной кремниевой подложки.

На рис.3.21 представлена зонная диаграмма структуры металл/FG/Si. Как правило, в качестве контактов для таких структур выступало золото. Как известно, работа выхода Au равна 5.3-5.5 эВ. Для кремния сродство к электрону равно 4,05 эВ, положение уровня Ферми для Si с концентрацией носителей  $\sim 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$  оценивается как  $\sim 0,2$  эВ от валентной зоны или зоны проводимости. Ширина запрещенной зоны ФГ зависит от степени фторирования. При степени фторирования, близкой к 25% ( $\text{C}_4\text{F}$ ) ширина запрещенной зоны равна 2,93 эВ [65]. Рассматриваемая пленка имеет степень фторирования 25-30 %, т.е. ширина запрещенной зоны приближается к 3 эВ. Работа выхода фторографена в соответствии с теоретическими исследованиями [65, 206] является 6.0-7.3 эВ. Работа выхода графена, как известно, равна 4,3-4,6 эВ [65]. Экспериментальные исследования переноса заряда в латеральной транзисторной структуре графен/FG/графен наглядно демонстрируют наличие потенциального барьера в таких структурах. Высота последнего оценивалась Моон и др, как 0,26 эВ [207]. Температурная зависимость сопротивления в малослойных фторированных графеновых пленках с квантовыми точками также дает значения потенциальных барьеров 0,12 и 0,35 эВ [9]. На основании приведенных выше параметров, мы предположили, что работа выхода частично фторированного графена имеет меньшее значение по сравнению со фторографеном. В результате, работа выхода может быть оценена как 5,2-5,5 эВ для  $\text{C}_2\text{F}$  (линейное приближение), и смещение зон проводимости  $\Delta E$  на границе FG/Si будет меняться от 0,3 до 0 эВ на рисунке 3.21 (а). Это соответствует формированию обогащённого слоя в Si p-типа или обедненного слоя в Si n-типа. Величину барьера для дырок между графеновыми квантовыми точками и кремниевой подложкой p-типа можно оценить, как 0,34-0,64 эВ. Энергия активации эмиссии дырок, экспериментально полученная методом Q-DLTS для этого случая, равна 0,50 эВ. Эта величина коррелирует с данной оценкой. В этой интерпретации, величина барьера для электронов в структурах FG/p-Si будет выше (0,62 эВ и более) и может наблюдаться только при более высоких температурах. Таким

образом, как видно из данных, приведенных в таблице 3.2, только безактивационный перенос носителей будет происходить в этом случае.

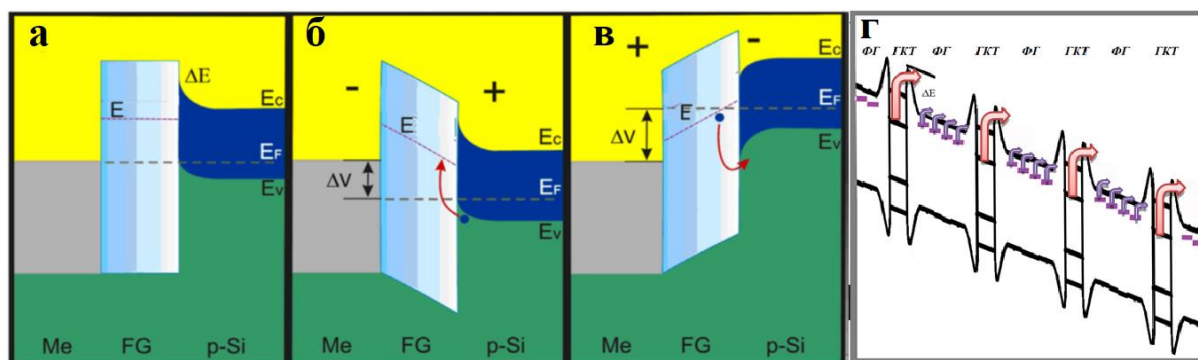


Рис.3.21 Предполагаемая зонная диаграмма структуры металл (Au)/ФГ/p-Si при отсутствии напряжения (а), при отрицательном (б) и положительном (в) потенциале. Для простоты рассматривается только одна ловушка. Для того, чтобы наблюдать электронные ловушки положительная полярность напряжения была приложена к пленке в качестве заполняющего импульса, а отрицательное использовали для эмиссии носителей [А3]; г) Локализованные состояния в пленке фторированного графена и возможные пути дополнительной проводимости

Как уже упоминалось выше, температурные зависимости тока при низких температурах и данные, полученные из Q-DLTS измерений, в состоянии высокой проводимости подтверждают образование ловушек в пленках ФГ. Для формирования системы переключения сопротивления требуются проводящая и изолирующая фазы. В нашем случае графеновые и фторированные области в пленке. Нестехиометрический состав может быть причиной локализованных состояний в изоляторе (рис.3.21 г), что приводит к дополнительной проводимости, включая туннелирование от катода к ловушкам, эмиссию из ловушек в зону проводимости, туннелирование от ловушки до зоны проводимости и прыжковое туннелирование через ловушки. Также, как говорилось выше, эффект переключения не наблюдается у пленок, исходная графеновая суспензия для которых была создана не в растворителе (рис.3.17 в). Поэтому механизм эффекта резистивных переключений предположительно связан с ионизацией функциональных групп молекул ДМФ, содержащихся в составе пленок.

### 3.2.3 Диэлектрические свойства пленок

Широкое применение МДП структур в микроэлектронике, непрерывное совершенствование планарной технологии ставят задачи создания более совершенных диэлектрических слоев, и что не менее важно, устранения отрицательного влияния границы раздела диэлектрик-полупроводник на параметры приборов, использующие МДП структуры (полевые транзисторы с изолированным затвором).

Электропроводность фторированных графеновых пленок зависит от степени фторирования. Пленки, полученные из исходной графеновой суспензии, были проводящими. С увеличением степени фторирования сопротивление начинает возрастать для всех пленок ФГ-1, ФГ-2, ФГ-3 (рис.3.22). Размеры графеновых квантовых точек уменьшаются с образованием широких диэлектрических каналов фторированного графена. Переход пленок в диэлектрическое состояние происходит при степени фторирования около 30 % за счет уменьшения размеров и толщин фторированных частиц в процессе фторирования. Формируются пленки с однородным распределением частиц.

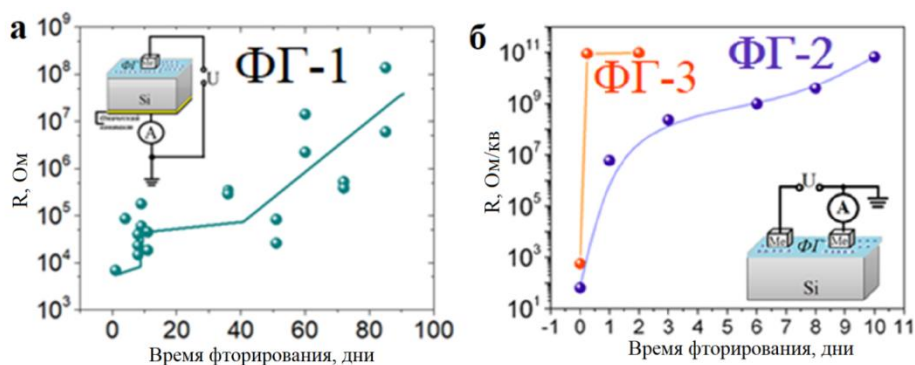


Рис. 3.22 Зависимость сопротивления фторированных пленок ФГ-1 (а), ФГ-2 (б), ФГ-3 (в) от времени фторирования в днях [A9].

Для того чтобы оценить потенциальные возможности фторированных пленок в качестве диэлектрических слоев в приборных тонкопленочных структурах, мы провели анализ вольт-фарадных характеристик структур металл-диэлектрик-полупроводник (МДП) с пленками ФГ с разным временем фторирования (рис.3.23 а). После 40 дней фторирования,



максимальная напряженность электрического поля, или напряженность поля пробоя, которую могла выдержать пленка, была  $\sim 1.2 \times 10^6 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ . Увеличение продолжительности фторирования привело к небольшому увеличению напряженности поля пробоя (до  $3 \times 10^6 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ ).

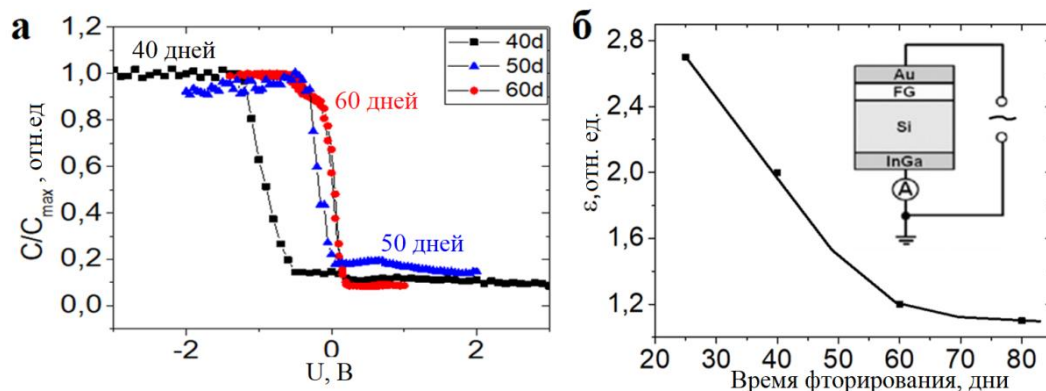


Рис. 3.23 а) Вольт-фарадные характеристики фторированной пленки ФГ-1 после 40, 50 и 60 дней фторирования; б) зависимость диэлектрической проницаемости фторированной пленки от времени фторирования в днях. На вставке представлена схема измерения в вертикальной конфигурации.

Для вычислений диэлектрической проницаемости наших пленок были использованы максимальная емкость (плато) на вольт-фарадных характеристиках  $C_m$  и толщина пленок  $d$ , полученная из СЭМ и АСМ исследований. Хорошо известное уравнение для плоского конденсатора можно записать в виде  $C_m = A\epsilon_0\epsilon_{exp}/d$ , где  $\epsilon_0$  - диэлектрическая проницаемость вакуума,  $A$  - площадь поверхности контакта,  $\epsilon_{exp}$  - экспериментально найденная диэлектрическая проницаемость наших пленок. Значение диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{exp}$  пленок уменьшается от 2,7 до 1,1 с увеличением продолжительности фторирования от 25 до 80 дней (рис.3.23 б). В работе [3] аналогичные измерения, выполненные на многослойных структурах (до 10 монослоев) из фторографена, дали значение диэлектрической проницаемости  $\epsilon = 1,2$ .

Плотность фиксированного заряда ( $Q_f$ ) в пленке и плотность заряда, захваченного на границе раздела с кремнием ФГ/Si ( $Q_{it}$ ), где Si выступал в качестве полупроводниковой подложки, рассчитывались по напряжению

плоских зон и напряжению, соответствующему выходу уровня Ферми в кремнии к середине запрещенной зоны. Параметры пленок ФГ в МДП структурах приведены в таблице 3.3. Для пленок, фторированных в течение 25 дней, значения плотности фиксированного заряда  $Q_f$  и плотность заряда, захваченного на границе раздела с кремнием  $Q_{it}$  оказались, соответственно,  $(4-6) \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$  и  $(3-5) \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . При увеличении времени фторирования, значения плотностей  $Q_f$  и  $Q_{it}$  уменьшаются. В пленке, фторированной 65 дней, были найдены низкие плотности  $Q_f$  и  $Q_{it}$ ,  $\sim 5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$  и  $(1,5-3) \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ , соответственно. Это открытие подтверждает, что качество полученных диэлектрических пленок может быть повышено за счет увеличения продолжительности обработки. Ультранизкие значения  $Q_f$  и  $Q_{it}$  делают фторированный графен перспективным материалом для приложений в качестве диэлектрических пленок в гетероструктурах. В целом полученные значения оказались значительно ниже, чем значения  $Q_f$  и  $Q_{it}$  многих типичных диэлектрических покрытий, используемых в нано- и микроэлектронике. Такие значения можно достичь только в  $\text{SiO}_2$  слоях, имеющих хорошо отработанную технологию получения. Во всех других известных диэлектрических пленках, таких как  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$  и др., фиксированный заряд и плотность заряда, захваченного на границе,  $10^{11}-10^{12} \text{ см}^{-2}$ . Помимо этого, наши пленки выдерживают высокую напряженность электрического поля  $(1-3) \times 10^6 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ . Как видно, несмотря на то, что у наших пленок ФГ не высокая степень фторирования, она отлично показывает себя в качестве диэлектрических слоев.

Таблица 3.3. Диэлектрические свойства пленок ФГ в структурах Me/ФГ/Si

Диэлектрические свойства	ФГ-1, нанесенная на Si: Me/ФГ/Si
Напряженность поля пробоя	$(1-3) \times 10^6 \text{ В/см}$
Фиксированный заряд $Q_f$	$\sim (2-8) \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$
Плотность заряда, захваченного на границе раздела $Q_{it}$	$\sim (1,5-3) \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$

Исследуемые пленки представляют собой неоднородную среду, в которой проводящие области графена включены в диэлектрическую матрицу фторированного графена. Ряд моделей предлагались и использовались для прогнозирования последствий второй фазы на диэлектрические свойства композитов [208]. Среди наиболее известных аналитических подходов, применяемых для исследования эффективных характеристик случайно-неоднородных сред, приближения Максвелла-Гарнетта [209] и эффективной среды [210]. Приближение Максвелла-Гарнетта используется обычно для сред, состоящих из непрерывной фазы - матрицы, в которую погружены не соприкасающиеся друг с другом частицы других фаз. Рассматривая графеновые частицы как включения в матрицу фторографена, мы использовали для расчета степени фторирования приближение Максвелла-Гарнетта:

$$\frac{\varepsilon_{exp} - \varepsilon_{FG}}{\varepsilon_{exp} + 2\varepsilon_{FG}} = v \times \frac{\varepsilon_G - \varepsilon_{FG}}{\varepsilon_G + 2\varepsilon_{FG}}$$

где  $\varepsilon_{exp}$ , как уже говорилось, экспериментально оцененная диэлектрическая проницаемость частично фторированной пленки,  $\varepsilon_G$  и  $\varepsilon_{FG}$  - диэлектрические постоянные графена и фторографена, соответственно, и  $v$  - объем графеновой фракции. Мы рассчитали степень фторирования графена  $(1-v)$ , используя приближение Максвелла-Гарнетта. Стоит отметить, что данный метод определения степени фторирования не является точным, вычисленные значения степени фторирования могут превышать в два раза реальные, вычисленные по спектрам РФЭС.

Пленки ФГ-3 демонстрировали диэлектрические свойства уже после одного дня фторирования, при этом шероховатость поверхности составляла 10-15 нм по данным АСМ. Графеновые частицы суспензии с исходными размерами меньше 400 нм претерпевают деформации и при добавлении водного раствора плавиковой кислоты, когда идет реакция диметилформамида и воды с выделением тепла, начинается фторирование. Мы предполагаем, что частицы суспензии при фторировании в таком режиме

изменяют свою структуру следующим образом. Атомы углерода переходят от  $sp^2$  гибридизации к  $sp^3$  гибридизации, причем С-атомы одной из атомных подрешеток в верхнем слое графена ковалентно (полуковалентно/полуионно) связываются с F-атомами, а С-атомы другой подрешетки ковалентно присоединены к С-атомам соседнего графена (межслойные углерод-углеродные связи). Таким образом, появление диэлектрических свойств за столь короткое время связываем с возможным образованием структуры подобной фторированному монослою алмаза или F-диаману. Диаманом принято называть атомарно тонкий слой алмаза или ультратонкую «алмазную» пленку [211, 212]. Вероятно, в работе [213] представлено первое экспериментальное получение фторированного монослоя алмаза.

### **Результаты и выводы главы 3**

Пленки, созданные из фторированной графеновой суспензии (со степенью фторирования до  $\sim 42\%$ ), представляют собой графеновые области, встроенные в матрицу фторированного графена. При фторировании на поверхности графеновых частиц появляется нанорельеф и в местах максимальных деформаций происходит расслоение крупных частиц на более мелкие. В результате получаются частицы фторографена размером 20-100 нм и толщиной  $\sim 1.5-2$  нм. 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.3.24). При степени фторирования 10-25 % на ВАХ пленок можно наблюдать участки отрицательного дифференциального сопротивления. Поликристаллические пленки при этом представляют собой мультибарьерную 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  $\epsilon_{exp}$  пленок уменьшается от 2,7 до 1,1 с увеличением продолжительности фторирования от 25 до 80 дней. Таким образом, значения диэлектрической проницаемости 1,1 достигается при степени фторирования  $\sim 30\%$ .

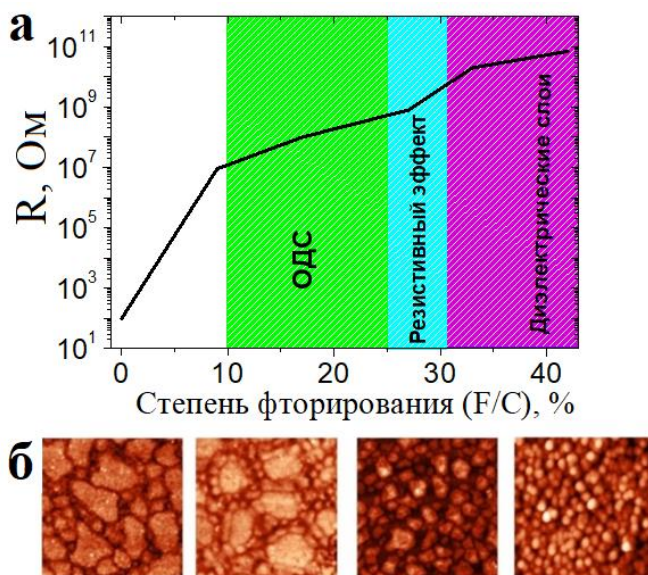


Рис.3.24 (а) Сопротивление в зависимости от степени фторирования ФГ пленок с указанием областей с различными электрическими свойствами; (б) Морфология поверхности с увеличением степени фторирования 8%, 17 %, 30 % и 36%, соответственно слева направо на рисунке [А8].

В качестве параметров фторографена, как диэлектрического материала для гетероструктур, нужно отметить следующее: для пленок, фторированных в течение 25 дней (режим длительного фторирования), значения фиксированного заряда  $Q_f$  и плотности заряда, захваченного на границе раздела с кремнием  $Q_{it}$  были вычислены как  $\sim 5 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$  и  $\sim 4 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ , соответственно. При увеличении времени фторирования до 65 дней, значения  $Q_f$  и  $Q_{it}$  уменьшаются до  $\sim 5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$  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. Полученные значения оказались значительно ниже, чем значения  $Q_f$  и  $Q_{it}$  многих

типичных диэлектрических покрытий, используемых в нано- и микроэлектронике. Также исследования показали, что пленки ФГ толщиной 50 нм могут выдерживать напряженность поля  $\sim 10^6$  В/см. Значения параметров для напечатанных диэлектрических пленок ФГ несколько лучше, чем для пленок, нанесенных на подложку другими методами, как будет показано в гл.4.

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 (1,5 - 2 нм), т.е. получать пленки ФГ с меньшей шероховатостью. 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). Наиболее оптимальным является использование суспензии графена с размерами менее 1 мкм и толщинами менее 10 нм, что позволяет за время 7-10 дней получать суспензию фторографена аналогичную большим временам фторирования. Можно варьировать режимы получения в зависимости от планируемого применения пленки ФГ.

Глава 3 написана по результатам работ [A1, A2, A3, A4, A5, A6, A8] соискателя.

## Глава 4. Структуры, созданные методом 2D печати, и перспективы их использования 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 и систем для печатной и/или гибкой электроники, включая органические светодиоды, дисплеи, тонкопленочные транзисторы, запоминающие устройства, батареи и микроэлектромеханические системы [214]. 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 межслоевые диэлектрики и/или 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 (рассеяние носителей заряда) определяют работоспособность устройства. Традиционные диэлектрические материалы, такие как  $\text{SiO}_2$  и высокодиелектрические  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  при уменьшении толщины демонстрируют некоторые ограничения для использования в гибкой электронике, такие как низкая способность к деформациям, не более 4,6 % (для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), плохая механическая прочность, высокие температуры роста и плохая граница раздела между графеном и диэлектриком [201]. Температуру роста можно понизить, используя метод одноатомного осаждения диэлектрического материала, но значения фиксированного заряда и

плотности заряда, захваченного на границе остаются достаточно высокими ( $10^{11}$ - $10^{12}$  см<sup>-2</sup>). Таким образом, рассеяние на поверхностных фононных модах подавляет преимущество уменьшения кулоновского рассеяния путем диэлектрического экранирования для диэлектриков с высоким  $\epsilon$ . Создание альтернативных 2D диэлектрических материалов является актуальной задачей. Есть ряд нетрадиционных перспективных диэлектрических материалов, таких как h-BN, оксид графена, фторографен, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ионные гели [201]. 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 и могут выдерживать растягивающие деформации около 4 % для высокоомных пленок и 1,2 % для диэлектрических пленок. Пленки ФГ при этом демонстрируют сверхмалые токи утечки  $\sim 10^{-7}$  А/см<sup>2</sup>, ультранизкий фиксированный заряд и плотность заряда, захваченного на границе раздела с кремнием  $\sim 10^{10}$  см<sup>-2</sup>, высокую напряженность электрического поля пробоя  $\sim 10^7$  В·см<sup>-1</sup>.

#### *4.1 Пленки, созданные из суспензии фторированного графена, при растягивающих деформациях(изгиб)*

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.4.1 а, б) с размерами порядка  $1,2 \times 1,8$  мм или  $2,0 \times 3,0$  мм. Затем создавали ФГ пленку 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. На рис.4.1 (в), (г) показаны фотографии структур на ПИ подложке при изгибе (с радиусом изгиба  $r$ ) и во время измерения, соответственно. Структура без пленки ФГ использовалась в качестве образца сравнения.

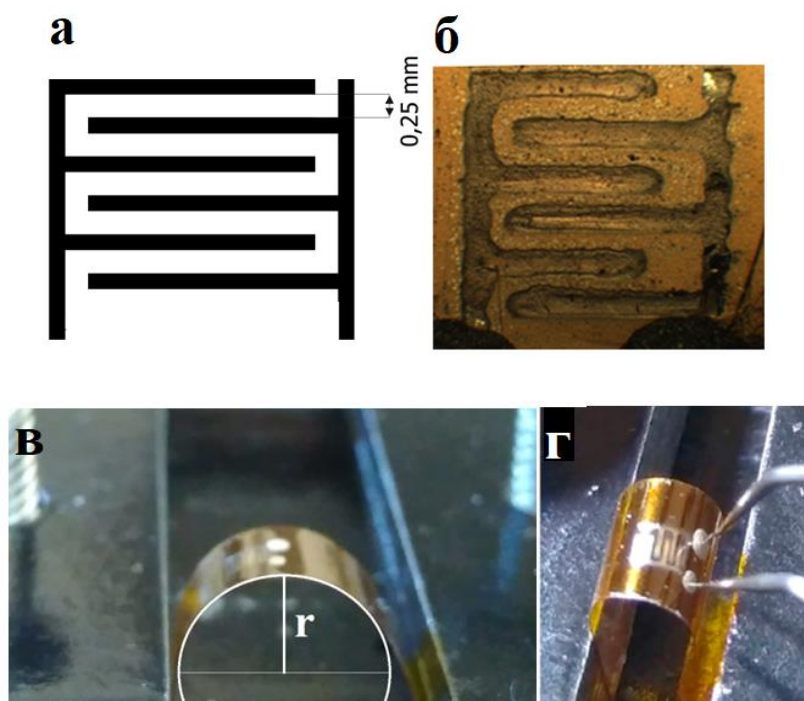


Рис.4.1 а) Схема напечатанной структуры гребенчатого конденсатора, созданной из наночастиц Ag, для исследования свойств пленок ФГ на гибкой подложке; б) Оптическое изображение напечатанной структуры гребенчатого конденсатора с нанесенной сверху пленкой ФГ; в) фотография напечатанной структуры на полиимидной подложке во время изгиба с радиусом  $r$ ; г) фотография структуры на ПИ подложке во время измерения при изгибе [A9].

Для высокоомных пленок были измерены вольт-амперные характеристики (рис.4.2). Измерения образцов проводились при положении контактов, к которым подводились зонды, вдоль и поперек изгиба.

Полученные ВАХи для таких измерений образца, фторированного в течение 6 часов, представлены на рис.4.2 а, б. Как видно из рисунков, положение контактов влияет не значительно на сопротивление структур. Тем не менее, при измерениях поперек изгиба сопротивление в  $\sim 1,3$  больше, а изменения происходят в  $\sim 1,5$  раза большем интервале, чем при измерениях вдоль изгиба. Важно, что после изгибов сопротивление остается примерно на том же уровне, что и до изгиба (рис. 4.2 в), что говорит о сохранении целостности пленки. Из вольт-амперных характеристик были рассчитаны сопротивления и изменения сопротивлений от радиуса изгиба  $r$  или растягивающей деформации  $\varepsilon$ . Если смотреть строго, то деформация описывается формулой  $\varepsilon = (t + d/2r)(1 + 2\eta + \chi\eta^2)/(1 + \eta)(1 + \chi\eta)$  [215], где  $r$  – радиус изгиба,  $t$  – толщина диэлектрического слоя затвора,  $d$  - толщина слоя основной пленки (подложки),  $\eta=t/d$ ,  $\chi=E_d/E_s$ , где  $E_d$  и  $E_s$  – модули Юнга диэлектрической пленки и подложки, соответственно. Для наших образцов  $\eta$  можно считать нулем, так как  $t$  – толщина нашей фторированной пленки, составляет 10-50 нм, а толщина подложки 50 или 200 мкм. В результате, исходя из структурных параметров наших образцов, уравнение, связывающее деформацию с радиусом изгиба, может быть аппроксимировано как

$$\varepsilon = d/2r \cdot 100\% \quad (3.3)$$

Сопротивления пленок при повторных измерениях не всегда повторяли друг друга и при малых радиусах изгиба могли либо увеличиваться, либо уменьшаться (рис. 4.2 г). Не смотря на существенный разброс значений сопротивлений (заштрихованная область на рис. 4.2 в), наблюдается тенденция роста сопротивления с уменьшением радиуса изгиба (жирная линия на рис. 4.2 в). Заметные изменения сопротивления наблюдались при радиусах изгиба  $r < 2,5$  мм (деформации  $\varepsilon > 4\%$ ). Повторные измерения в одной из структур показали (рис. 4.2 в) наличие разброса данных как по начальному и конечному сопротивлению пленок в цикле измерений («ДО» - до изгиба и «ПОСЛЕ» - после изгиба на рис. 4.2 в), так и по значению сопротивления при радиусах изгиба от 5 до 1 мм. При максимальном радиусе

изгиба  $r=1\text{мм}$  ( $\varepsilon =10\%$ ) изменения сопротивлений составляет 14-28%. Многократные изгибы до 10% деформации не приводили к разрушению пленки и не вызывали заметных изменений их свойств после нескольких десятков циклов. Разброс начальных значений сопротивления при больших радиусах изгиба или без изгиба находится в пределах  $\pm 15\%$ , и, скорее всего, связан с высоким удельным сопротивлением фторированных пленок.

Единственные эксперименты по изучению механических свойств фторографена, полученного прямым газофазным фторированием с разложением  $\text{XeF}_2$ , выполнил Nair и соавт. [2]. В этом исследовании, аналогично исследованию механических свойств графена [19], были измерены деформации, при которых происходил разрыв мембраны фторографена. По этим работам модуль Юнга или модуль упругости графена был найден как  $340 \pm 50 \text{ Н/м}$  или  $E = 1.0 \pm 0.1 \text{ ТПа}$  [19] и фторографена, как  $E = 100 \pm 30 \text{ Н/м}$  или  $0.3 \text{ ТПа}$  [2]. Фторированный графен практически в три раза менее жесткий по сравнению с графеном. 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  $\sigma/E \sim 14\text{-}15\%$ .

В нашем случае, когда пленки фторированного графена создавались из суспензии, значение модуля упругости может отличаться от значения, найденного Nair, для фторографена. Изменения сопротивлений при повторных измерениях для 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 (рис. 4.3).

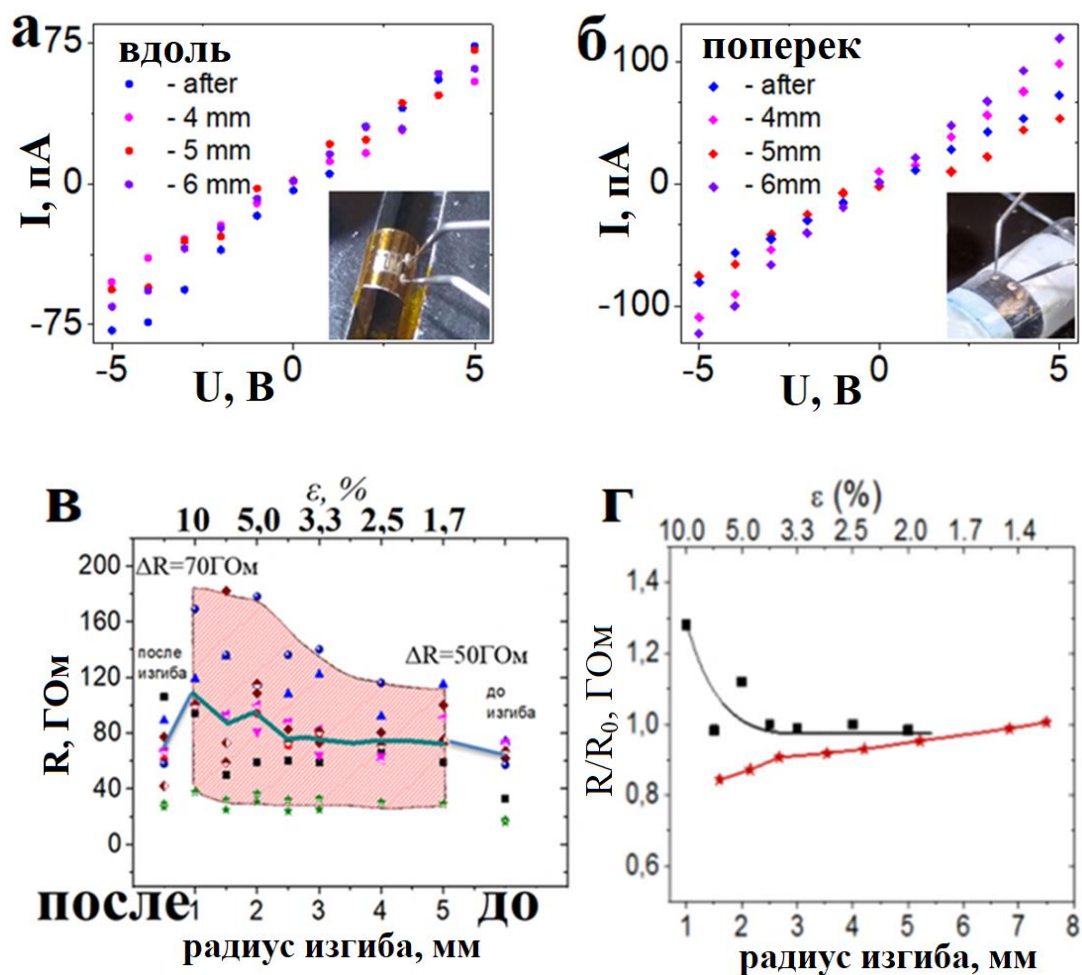


Рис. 4.2 Вольт-амперные характеристики высокоомных пленок ФГ при измерении вдоль (а) и поперек (б) изгиба. Вставки на (а) и (б) демонстрируют положение электродов при измерении; в) Зависимость сопротивления при последовательных циклах изгибов от радиуса изгиба и растягивающей деформации, возникающей при изгибе. Измерения при разных циклах показаны разным цветом отдельными фигурами. Заштрихованной областью показан диапазон всех получаемых сопротивлений, жирной кривой – поведение, усредненное по всем кривым [А8].

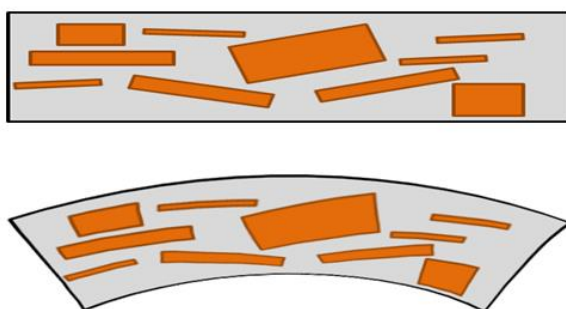


Рис. 4.3 Схематичное изображение пленки ФГ, созданной из частиц суспензии, без изгиба и во время изгиба.

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. Даже небольшое изменение фиксации испытуемой конструкции в держателе приводит к новой реакции на изгиб. Нами были проведены измерения изменений сопротивления для линии Ag, напечатанной на полиимидной подложке толщиной 50 мкм и на ПЭТ подложке толщиной 200 мкм. Было выявлено, что при деформациях при изгибе с радиусом 1 мм сопротивление напечатанных линий оставалось неизменным. Для пленок толщиной 50 и 200 мкм и радиусом изгиба 1 мм величина  $\varepsilon$  растягивающих деформаций составляла 2,5% и 10%, соответственно.

Для диэлектрических пленок, нанесенных на структуру гребенчатого конденсатора, была измерена зависимость емкости от радиуса изгиба  $r$  и растягивающей деформации  $\varepsilon$  при трех значениях частоты 10 кГц, 100 кГц и 1 МГц (рис. 4.4). Видно, что емкость исследуемой структуры без пленки ФГ в исследуемом диапазоне радиусов и деформаций изгиба практически не изменилась (рис. 4.4 серия измерений 2). Напротив, емкость структуры с пленкой ФГ несколько уменьшилась при радиусах изгиба  $r = 2$  мм и деформации при изгибе  $\varepsilon \approx 1,2\%$ .

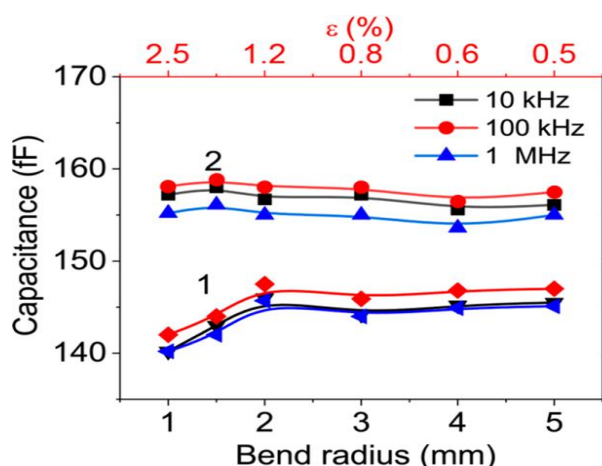


Рис.4.4 Зависимость емкости структуры гребенчатого конденсатора на ПИ подложке без пленки ФГ (2) и с нанесенной сверху пленкой ФГ (1) при трех частотах: 10 кГц, 100 кГц и 1 МГц от радиуса изгиба и растягивающей деформации [A9].

При максимальном радиусе изгиба  $r = 1$  мм ( $\varepsilon = 2,5\%$ ) изменение ёмкости пленок ФГ составило 3-4%. Токи утечки через исследуемые пленки составили порядка нескольких пикоампер при площади контакта  $10^{-3}$  см<sup>2</sup> (плотность тока  $\sim 10^{-8}$  А/см<sup>2</sup>) и не увеличивались при изгибе.

В целом измерения, проведенные на структурах с пленками фторированного графена, демонстрируют высокий потенциал пленок ФГ для использования в гетероструктурах для гибкой электроники. Для сравнения можно привести данные для других диэлектриков, которые использовались в качестве затворных диэлектриков в структурах полевых транзисторов с графеновым каналом на гибких подложках [A9]. Для полевых транзисторов с затвором Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> толщиной 15 нм при радиусе изгиба 1,3 мм (деформация 4,6 %) наблюдается 8,7 %-ное изменение характеристик. Для HfO<sub>2</sub> характеристики оставались неизменными вплоть до деформации 1,75%. В случае, когда использовали h-BN, полевые транзисторы стали неработоспособными примерно при 1% деформации [201]. Таким образом, полученная стабильность характеристик фторсодержащего графена выглядит перспективной для его использования в гибкой электронике. Здесь следует отметить, что степень фторирования изолирующих пленок ФГ обычно невысока - 30–40%, и этот фактор может оказаться определяющим для сопоставления механических свойств графена и фторированного графена.

#### *4.2 Изолирующие пленки ФГ в полностью напечатанных кросс-бар структурах Ag/ФГ/Ag*

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 металл/диэлектрик/металл (МДМ) Ag/ФГ/Ag с кросс-бар архитектурой (рис. 4.5). Контакты Ag были напечатаны чернилами из серебряных частиц со слоевым сопротивлением 2,5 Ом/кв. На рис. 4.5 (а) представлено оптическое изображение кросс-бар структур Ag/ФГ/Ag, на

вставке - схематическое представление структуры. На рис. 4.5 (б) дана фотография серии кросс-бар структур с пленками ФГ, находящимися на изогнутой гибкой подложке полиэтилентерефталата (ПЭТ). Было напечатано три типа пленок с разным количеством проходов 10, 20 и 30. Толщина таких пленок ФГ по данным АСМ составила 20 – 40 нм (10-30 проходов). На рис. 4.5 (в) представлено СЭМ изображение структур, а на рис. 4.5 (г) СЭМ изображение с высоким разрешением места пересечения электродов, где находится пленка ФГ. На вставке (г) виден край пленки толщиной 35 нм (20 проходов). Для кросс-бар структур были измерены вольт-амперные характеристики, типичный вид которых представлен на рис. 4.5 (д). Электрические измерения показали (рис. 4.5 е), что в трех типах печатных структур Ag/ФГ/Ag токи утечки были меньше  $10^{-7}$  А/см<sup>2</sup> при напряженности поля пробоя больше  $10^7$  В/см [А7, А9]. Эти значения лучше, чем для пленок ФГ, нанесенных на подложку другими методами, для которых, как было показано в главе 3.2.3, напряженность поля пробоя составляла  $\sim 10^6$  В/см, а токи утечки варьируются в пределах  $\sim 10^{-5}$ - $10^{-7}$  А/см<sup>2</sup>. Значения фиксированного заряда  $Q_f$  в пленке и плотности заряда, захваченного на границе  $Q_{it}$  также были несколько ниже для напечатанных слоев. При печати происходит однородное распределение материала, за счет чего достигаются лучшие параметры пленок фторированного графена в качестве диэлектрика. Сравнение диэлектрических свойств ФГ пленки, нанесенной на Si и напечатанной на гибкой подложке, представлены в таблице 4.1. Измерения тока в кросс-бар структурах с напечатанными слоями фторированного графена при растягивающих деформациях с радиусом изгиба 2 мм показали, что токи утечки не увеличиваются, но шумы тока становятся более выраженными. При толщине ПЭТ подложки 200 мкм величина растягивающей деформации, возникающей при изгибе, составила 5% (рассчитанной по формуле (3.3)) [А9].

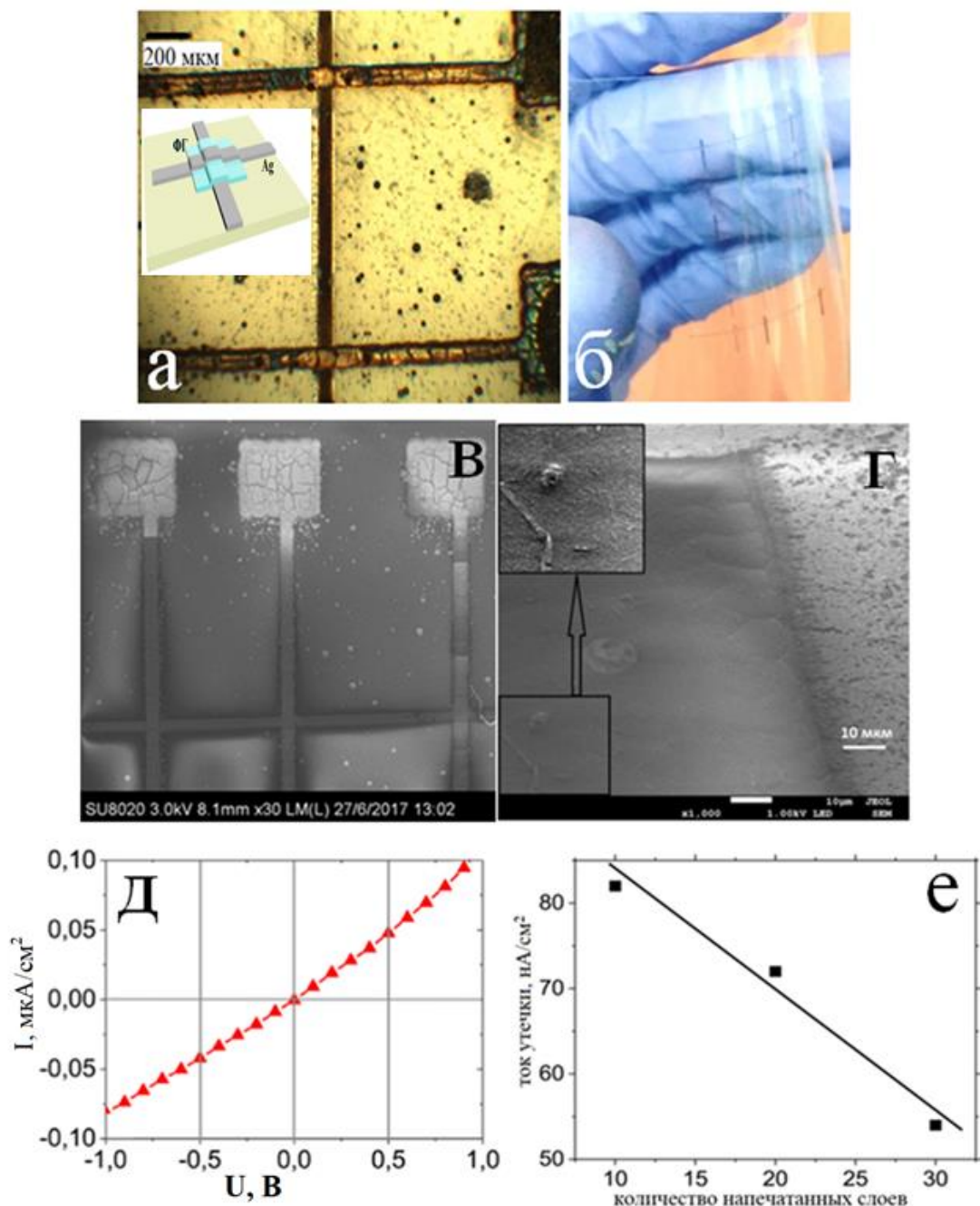


Рис. 4.5 а) Оптическое изображение кросс-бар структур Ag/ΦΓ/Ag. Между двумя пересекающимися электродами Ag напечатана пленка ΦΓ, как показано на вставке схематическим представлением; б) Фотография изогнутой ПЭТ подложки с напечатанными кросс-бар структурами Ag/ΦΓ/Ag; в) СЭМ изображение кросс-бар структур Ag/ΦΓ/Ag; г) СЭМ изображение с высоким разрешением пересечения электродов Ag и, находящейся между ними, пленки ΦΓ толщиной 35 нм (20 проходов). На вставке представлено увеличенное изображение края пленки; д) ВАХ 10-ти напечатанных слоев ΦΓ в структуре Ag/ΦΓ/Ag; е) Зависимость тока утечки от количества напечатанных слоев (толщины) [A7]



Таблица 4.1 Диэлектрические свойства пленок ФГ, нанесенных на Si в структурах Me/ФГ/Si и напечатанных в кросс-бар структурах Ag/ФГ/Ag.

Диэлектрические свойства	ФГ-1, нанесенная на Si: Me/ФГ/Si	Напечатанные слои ФГ-3: Ag/ФГ/Ag
Токи утечки	$\sim 10^{-5}-10^{-7}$ А/см <sup>2</sup>	$\sim 10^{-7}$ А/см <sup>2</sup>
Напряженность поля пробоя	$(1-3)\times 10^6$ В/см	$\sim 10^7$ В/см
Фиксированный заряд $Q_f$	$\sim 4\times 10^{10}$ см <sup>-2</sup>	$\sim 0,5\times 10^{10}$ см <sup>-2</sup>
Плотность заряда, захваченного на границе раздела $Q_{it}$	$\sim 2\times 10^{10}$ см <sup>-2</sup>	$\sim 0,5\times 10^{10}$ см <sup>-2</sup>

Подводя итог, можно сделать следующие выводы. Напечатанные слои фторированного графена в структурах Ag/ФГ/Ag с кросс-бар архитектурой демонстрируют низкие токи утечки, ультранизкий заряд и высокое напряжение пробоя. Значения этих величин превосходят таковые для пленок ФГ, нанесенных на подложку другими методами. Вероятно, это происходит из-за однородного по толщине распределения частиц. Как было выявлено, диэлектрические свойства не ухудшались при изгибе структур до радиуса 2мм (растягивающие деформации 5 %). Сочетание гибкости и диэлектрических свойств делает пленки ФГ подходящими для применения в качестве несущих слоев для графена в интерфейсных разработках гибкой электроники, таких как подзатворный диэлектрик для транзисторных структур и др. В настоящее время других аналогов таких пленок нет.

#### ***Результаты и выводы главы 4***

Суспензии фторированного графена с разной степенью фторирования перспективны для использования в качестве чернил для печатной электроники на твердых и гибких подложках. Дополнительное расслоение и фрагментация частиц в процессе фторирования позволяет получать частицы с латеральными размерами 20 – 100 нм, что удовлетворяет условию, которое гласит, что размер частиц должен быть в 50-100 раз меньше диаметра сопла струйного принтера (20 мкм). Послойное нанесение ФГ позволяет получать

пленки с хорошей однородностью структуры, что положительно сказывается на параметрах пленок ФГ.

С использованием струйной печати были созданы полностью напечатанные структуры Ag/ФГ/Ag с кросс-бар архитектурой, и для толщин пленок фторированного графена 20-40 нм получены следующие параметры: низкие токи утечки  $\sim 10^{-7}$  А/см<sup>2</sup>, высокая напряженность поля пробоя около  $10^7$  В/см, которые не менялись при растягивающей деформации, возникающей при изгибе до радиуса изгиба 2 мм, что в нашем случае соответствует деформации  $\varepsilon = 5\%$ . При использовании печатных технологий для создания МДМ структур со слоем фторографена на кремниевых подложках получены ультранизкие фиксированный заряд в пленке ФГ  $Q_f \sim (0,5-1) \times 10^{10}$  см<sup>-2</sup>, плотность заряда, захваченного на границе раздела с кремнием  $Q_{it} \sim (0,5-1) \times 10^{10}$  см<sup>-2</sup>. Данные значения меньше, чем величины зарядов определенные для пленок, полученных при нанесении суспензии ФГ другими методами, благодаря более однородной структуре пленок, получаемых с помощью 2D печати.

Для высокоомных и диэлектрических пленок ФГ, нанесенных на структуру контактов из серебряных частиц было найдено, что при изгибе до радиуса 2 – 2.5 мм значения сопротивления или емкости слоя ФГ меняются не значительно. Оценка величины растягивающих деформаций, возникающих при таком изгибе для подложек толщиной 50 - 200 мкм составляет  $\sim 1,2 - 4\%$ . Начиная с этих значений соответствующие характеристики (емкость или сопротивление) начинают меняться, достигая изменения емкости 3-4 % ( $\varepsilon = 2,5\%$ ) и изменения сопротивления 14-28 % ( $\varepsilon = 10\%$ ) при максимальном изгибе с радиусом 1 мм. Параметры структур полностью восстанавливаются при снятии деформации.

В целом измерения, проведенные на структурах с пленками фторированного графена, демонстрируют высокий потенциал пленок ФГ для использования в гетероструктурах гибкой электроники.

Глава 4 написана по результатам работ [А7, А8, А9] соискателя.

## *Заключение*

1. Разработан метод фторирования графеновых частиц суспензии в водном растворе плавиковой кислоты, который позволяет контролируемо варьировать время и степень фторирования (отношение F/C) до ~ 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/см<sup>2</sup>), превосходящие таковые для пленок фторографена, нанесенных на подложку другими способами (напряженность поля пробоя  $\sim 10^6$  В/см, токи утечки  $\sim 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup> 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.

## Список публикаций по теме диссертации

A1. 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. pp.13257-13266.

A2. 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.

A3. **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.

A4. 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.

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.

A6. 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.

A7. 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.

A8. **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.

A9. 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.

## Список 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. 8:15815. pp. 1-9.
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 С01В31/04, В82У40/00 / 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. Wallace P.R. The band theory of graphite // *Physical Review*. 1947. Vol. 71. No. 9. pp. 622-634.
12. Boehm H.P., Clauss A., Fischer G.O. and Hofmann U. The Adsorption Behavior of Very Thin Carbon Films // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1962. Vol. 316. pp. 119-127.
13. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films // *Science*. 2004. Vol. 306. No. 5696. pp. 666–669.
14. Алексенко А. Г. Графен [Электронный ресурс]. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний [сайт], 2014. <http://docplayer.ru/53648380-A-g-aleksenko-grafen-2-e-izdanie-elektronnoe.html> (дата обращения 10.04.19).
15. Hass J., de Heer W. A., Conrad E. H. The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2008. Vol. 20:323202. No. 32. pp. 1-27.
16. Stoller M. D., Park S., Zhu Y., An J., Ruoff R. S. Graphene-Based Ultracapacitors // *Nano letters*. 2008. Vol. 8. No. 10. pp. 3498–3502.
17. Morozov S. V., Novoselov K. S., Katsnelson M. I., Schedin F., Elias D. C., Jaszczak J. A., Geim A. K. Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer // *Physical review letters*. 2008. Vol. 100:016602. No. 1. pp. 1-4.
18. 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.
19. Balandin A. A., Ghosh S., Bao W. Z., Calizo I., Teweldebrhan D., Miao F., Lau C. N. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene // *Nano*

- Letters. 2008. Vol. 8. No. 3. pp. 902-907.
20. Ghosh S., Calizo I., Teweldebrhan D., Pokatilov E. P., Nika D. L., Balandin A. A., Bao W., Miao F., Lau C. N. Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits // *Applied Physics Letters*. 2008. Vol. 92:151911. No. 15. pp. 1-3.
  21. Nair R. R., Blake P., Grigorenko A. N., Novoselov K. S., Booth T. J., Stauber T., Peres N. M. R., Geim A. K. Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene // *Science*. 2008. Vol. 320:1308. No. 5881. pp. 1-1.
  22. Brodie B.C. On the Atomic Weight of Graphite // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 1859. Vol. 149. pp. 249-259.
  23. Eizenberg M., Blakely J. M. Carbon monolayer phase condensation on Ni(111) // *Surface Science*. 1979. Vol. 82. No. 1–2. pp. 228–236.
  24. Eizenberg M., Blakely J. M. Carbon interaction with nickel surfaces: monolayer formation and structural stability // *The Journal of Chemical Physics*. 1979. Vol. 71. No. 8. pp. 3467-3477.
  25. Lang B. A LEED study of the deposition of carbon on platinum crystal surfaces // *Surface Science*. 1975. Vol. 53. No. 1. pp. 317–329.
  26. Landau L. D. Zur Theorie der phasenumwandlungen II // *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion*. 1937. Vol. 11. No. 545. pp. 26-35; Ландау Л. Д. К теории фазовых переходов. II // *ЖЭТФ*. – 1937. – Т. 7. – С. 627-632.
  27. Peierls R. E. Bemerkungen über Umwandlungstemperaturen // *Helvetica Physica Acta*. 1934. Vol. 7. pp. 81-83.
  28. Новоселов К. С. Графен: материалы Флатландии // *Успехи физических наук*. 2011. Т. 181. №12. С. 1299-1311.
  29. Geim A. K., Novoselov K. S. The rise of graphene *Nature Mater* // *Nature Materials*. 2007. Vol. 6. pp. 183-191.
  30. Novoselov K. S., Jiang D., Schedin F., Booth T. J., Khotkevich V. V., Morozov S. V., Geim A. K. Two-dimensional atomic crystals // *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*. 2005. Vol. 102. No. 30. pp. 10451-10453.
  31. Mak K. F., Lee Ch., Hone J., Shan J., Heinz T. F. Atomically Thin MoS<sub>2</sub>: A New Direct-Gap Semiconductor // *Physical review letters*. 2010. Vol.



105:136805. pp. 1-4.

32. Teweldebrhan D., Goyal V., Balandin A. A. Exfoliation and Characterization of Bismuth Telluride Atomic Quintuples and Quasi-Two-Dimensional Crystals // *Nano Lett.* 2010. Vol. 10. P. 1209.
33. Nagashima A., Tejima N., Gamou Y., Kawai T., Oshima C. Electronic Structure of Monolayer Hexagonal Boron Nitride Physisorbed on Metal Surfaces // *Physical review letters.* 1995. Vol. 75. No. 21. pp. 3918-3921.
34. Nagashima A., Tejima N., Gamou Y., Kawai T., Oshima C. Electronic states of monolayer hexagonal boron nitride formed on the metal surfaces // *Surface science.* 1996. Vol. 357-358. pp. 307-311.
35. Zhang H. Introduction: 2D Materials Chemistry // *Chemical Reviews.* 2018. Vol. 118. No. 13. pp. 6089–6090.
36. Geim A. K., Grigorieva I. V. Van der Waals heterostructures // *Nature.* 2013. Vol. 499. pp. 419-425.
37. Ponomarenko L. A., Geim A. K., Zhukov A. A., Jalil R., Morozov S. V., Novoselov K. S., Grigorieva I. V., Hill E. H., Cheianov V. V., Fal'ko V. I., Watanabe K., Taniguchi T., Gorbachev R. V. Tunable metal–insulator transition in double-layer graphene heterostructures // *Nature Physics.* 2011. Vol. 7. pp. 958–961.
38. Wang H., Taychatanapat T., Hsu A., Watanabe K., Taniguchi T., Jarillo-Herrero P., Palacios T. BN/Graphene/BN Transistors for RF Applications // *IEEE Electron Device Letters.* 2011. Vol. 32. No. 9. pp. 1209-1211.
39. Britnell L., Gorbachev R. V., Jalil R., Belle B. D., Schedin F., Katsnelson M.I., Eaves L., Morozov S. V., Mayorov A. S., Peres N. M. R., Castro Neto A. H., Leist J., Geim A. K., Ponomarenko L. A., Novoselov K. S. Electron Tunneling through Ultrathin Boron Nitride Crystalline Barriers // *Nano Letters.* 2012. Vol. 12. No. 3. pp. 1707-1710.
40. Britnell L., Gorbachev R. V., Jalil R., Belle B. D., Schedin F., Mishchenko A., Georgiou T., Katsnelson M. I., Eaves L., Morozov S. V., Peres N. M. R., Leist J., Geim A. K., Novoselov K. S., Ponomarenko L. A. Field-Effect Tunneling Transistor Based on Vertical Graphene Heterostructures // *Science.* 2012. Vol. 335. No. 6071. pp. 947-950.

41. Haigh S. J., Gholinia A., Jalil R., Romani S., Britnell L., Elias D. C., Novoselov K. S., Ponomarenko L. A., Geim A. K., Gorbachev R. Cross-sectional imaging of individual layers and buried interfaces of graphene-based heterostructures and superlattices // *Nature Materials*. 2012. Vol. 11. pp. 764-767.
42. 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. 4:1794. pp. 1-5.
43. Kang J., Tongay S., Zhou J., Li J., Wu J. Band offsets and heterostructures of two-dimensional semiconductors // *Applied Physics Letters*. 2013. Vol. 102. No. 1. P. 012111.
44. Choi M. S., Lee G.-H., Yu Y.-J., Lee D.-Y., Lee S. H., Kim P., Hone J., Yoo W. J. Controlled charge trapping by molybdenum disulphide and graphene in ultrathin heterostructured memory devices // *Nature Communications*. 2013. Vol. 4:1624. pp. 1-7.
45. Britnell L., Ribeiro R. M., Eckmann A., Jalil R., Belle B. D., Mishchenko A., Kim Y.-J., Gorbachev R. V., Georgiou T., Morozov S. V., Grigorenko A. N., Geim A. K., Casiraghi C., Castro Neto A. H., Novoselov K. S. Strong Light-Matter Interactions in Heterostructures of Atomically Thin Films // *Science*. 2013. Vol. 340. No. 6138. pp. 1311-4.
46. Gong Y., Lin J., Wang X., Shi G., Lei S., Lin Z., Zou X., Ye G., Vajtai R., Yakobson B. I., Terrones H., Terrones M., Tay B. K., Lou J., Pantelides S. T., Liu Z., Zhou W., Ajayan P. M. Vertical and in-plane heterostructures from WS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> monolayers // *Nature Materials*. 2014. Vol. 13. pp. 1135-1142.
47. Антонова И. В. Вертикальные гетероструктуры на основе графена и других монослойных материалов // *Физика и техника полупроводников*. 2016. Т. 50. № 1. С. 67 – 82.
48. Fiori G., Bruzzone S., Iannaccone G. Very Large Current Modulation in Vertical Heterostructure Graphene/hBN Transistors // *IEEE Transactions on Electron Devices*. 2013. Vol. 60. No. 1. pp. 268-273.
49. Fiori G., Betti A., Bruzzone S., Iannaccone G. Lateral Graphene–hBCN Heterostructures as a Platform for Fully Two-Dimensional Transistors // *ACS*

- Nano. 2012. Vol. 6. No. 3. pp. 2642-2648.
50. Paussa A., Fiori G., Palestri P., Geromel M., Esseni D., Iannaccone G., Selmi L. Simulation of the Performance of Graphene FETs With a Semiclassical Model, Including Band-to-Band Tunneling // *IEEE Transactions on Electron Devices*. Vol. 61. No. 5. pp. 1567-1574.
  51. Georgakilas V., Otyepka M., Bourlinos A. B., Chandra V., Kim N., Kemp K. Ch., Hobza P., Zboril R., Kim K. S. Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications // *Chemical Review*. 2012. Vol. 112. No. 11. pp. 6156-6214.
  52. Feng W., Long P., Feng Y., Li Y. Two-Dimensional Fluorinated Graphene: Synthesis, Structures, Properties and Applications // *Advanced Science*. 2016. Vol. 3. No. 7. pp. 1500413 (1-22).
  53. Ruff O., Bretschneider O., Ebert F. Z. Die Reaktionsprodukte der verschiedenen Kohlenstoffformen mit Fluor II (Kohlenstoff-monofluorid) // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1934. Vol. 217. No. 1. pp. 1-18.
  54. Palin D. E., Wadsworth K. D. Structure of Carbon Monofluoride // *Nature*. 1948. Vol. 162. pp. 925-926.
  55. Lagow R. J., Badachhape R. B., Wood J. L., Margrave J. L. Some new synthetic approaches to graphite-fluorine chemistry // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 1974. No. 12. pp. 1268-1273.
  56. Taylor R., Holloway J. H., Hope E. G., Avent A. G., Langley G. J., Dennis T. J., Hare J. P., Kroto H. W., Walton D. R. M. Nucleophilic substitution of fluorinated C<sub>60</sub> // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1992. Vol. 9. pp. 665-667.
  57. Mickelson E. T., Huffman C. B., Rinzler A. G., Smalley R. E., Hauge R. H., Margrave J. L. Fluorination of single-wall carbon nanotubes // *Chemical physics letters*. 1998. Vol. 296. No. 1-2. pp. 188-194.
  58. Pehrsson P. E., Zhao W., Baldwin J. W., Song C., Liu J., Kooi S., Zheng B. Thermal Fluorination and Annealing of Single-Wall Carbon Nanotubes // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2003. Vol. 107. No. 24. pp. 5690-5695.
  59. Bettinger H. F. Experimental and Computational Investigations of the

- Properties of Fluorinated Single-Walled Carbon Nanotubes // *ChemPhysChem*. 2003. Vol. 4. No. 12. pp. 1283–1289.
60. Fusaro R. L., Sliney H. E. Graphite fluoride (CF<sub>x</sub>)<sub>n</sub> – a new solid lubricant // *Asle Transactions*. 1970. Vol. 13. No. 1. pp. 56–65.
  61. Kamarchik P., Margrave J. L. A study of thermal decomposition of the solid-layered fluorocarbon, poly(carbon monofluoride) // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 1977. Vol. 11. No. 2. pp. 259–270.
  62. Kita Y., Watanabe N., Fujii Y. Chemical composition and crystal structure of graphite fluoride // *Journal of the American Chemical Society*. 1979. Vol. 101. No. 14. pp. 3832–3841.
  63. Charlier J. C., Gonze X., Michenaud J. P. First-principles study of graphite monofluoride (CF)<sub>n</sub> // *Physical Review B*. 1993. Vol. 47. No. 24. pp. 16162–16168.
  64. Zajac A., Pelikán P., Miná J., Noga J., Straka M., Banacký P., Biskupic S. The Structure and Properties of Graphite Monofluoride Using the Three-Dimensional Cyclic Cluster Approach // *Journal of Solid State Chemistry*. 2000. Vol. 150. No. 2. pp. 286–293.
  65. Robinson J. T., Burgess J. S., Junkermeier C. E., Badescu S. C., Reinecke T. L., Perkins F. K., Zalalutdniov M. K., Baldwin J. W., Culbertson J. C., Sheehan P. E., Snow E. S. Properties of Fluorinated Graphene Films // *Nano Letters*. 2010. Vol. 10. No. 8. pp. 3001–3005.
  66. Fuhrer M. S., Lau C. N., MacDonald A. H. Graphene: materially better carbon // *MRS bulletin*. 2010. Vol. 35. No. 4. pp. 289–294.
  67. Karlický F., Datta K. K. R., Otyepka M., Zbořil R. Halogenated Graphenes: Rapidly Growing Family of Graphene Derivatives // *ACS Nano*. 2013. Vol. 7. No. 8. pp. 6434–6464.
  68. Jeon K. J., Lee Z., Pollak E., Moreschini L., Bostwick A., Park C. M., Mendelsberg R., Radmilovic V., Kosteckí R., Richardson T. J., Rotenberg E. Fluorographene: A Wide Bandgap Semiconductor with Ultraviolet Luminescence // *ACS Nano*. 2011. Vol. 5. No. 2. pp. 1042–1046.
  69. Wheeler V., Garces N., Nyakiti L., Myers-Ward R., Jernigan G., Culbertson J., Eddy C., Gaskill D. K. Fluorine Functionalization of Epitaxial Graphene

- for Uniform Deposition of Thin High-Kappa Dielectrics // Carbon. 2012. Vol. 50. pp. 2307–2314.
70. Wang X., Dai Y., Gao J., Huang J., Li B., Fan C., Yang J., Liu X. High-yield Production of Highly Fluorinated Graphene by Direct Heating Fluorination of Graphene-oxide // ACS Applied Materials and Interfaces. 2013. Vol. 5. No. 17. pp. 8294–8299.
  71. Cheng S.-H., Zou K., Okino F., Gutierrez H. R., Gupta A., Shen N., Eklund P. C., Sofo J. O., Zhu J. Reversible Fluorination of Graphene: Evidence of a Two-Dimensional Wide Bandgap Semiconductor. // Physical Review B. 2010. Vol. 81. No. 20. pp. 205435-1 - 205435-5.
  72. Baraket M., Walton S. G., Lock E. H., Robinson J. T., Perkins F. K. The functionalization of graphene using electron-beam generated plasmas // Applied Physics Letters. 2010. Vol. 96. No. 23. pp. 231501-1 - 231501-4.
  73. Bruno G., Bianco G. V., Giangregorio M. M., Losurdo M., Capezzuto P. Photothermally controlled structural switching in fluorinated polyene–graphene hybrids // Physical Chemistry Chemical Physics. 2014. Vol. 16. pp. 13948-13955.
  74. Sherpa S. D., Kunc J., Hu Y., Levitin G., de Heer W. A., Berger C., Hess D. W. Local work function measurements of plasma-fluorinated epitaxial graphene // Applied Physics Letters. 2014. Vol. 104. No. 8. P. 81607.
  75. Sherpa S. D., Levitin G., Hess D. W. Effect of the polarity of carbon-fluorine bonds on the work function of plasma-fluorinated epitaxial graphene // Applied Physics Letters. 2012. Vol. 101. No. 11. P. 111602.
  76. Zheng X., Zhang M., Shi X., Wang G., Zheng L., Yu Y., Huang A., Chu P. K., Gao H., Ren W., Di Z., Wang X. Fluorinated Graphene in Interface Engineering of Ge-Based Nanoelectronics // Advanced Functional Materials. 2015. Vol. 25. No. 12. pp. 1805-1813.
  77. Yu X. X., Lin K., Qiu K. Q., Cai H. B., Li X. J., Liu J. Y., Pan N., Fu S. J., Luo Y., Wang X. P. Increased Chemical Enhancement of Raman Spectra for Molecules Adsorbed on Fluorinated Reduced Graphene Oxide // Carbon. 2012. Vol. 50. pp. 4512–4517.
  78. Chen M. J., Zhou H. Q., Qiu C. Y., Yang H. C., Yu F., Sun L. F. Layer-Dependent Fluorination and Doping of Graphene via Plasma Treatment //

- Nanotechnology. 2012. Vol. 23. No. 11. P. 115706.
79. Bon S. B., Valentini L., Verdejo R., Garcia Fierro J. L., Peponi L., Lopez-Manchado M. A., Kenny J. M. Plasma Fluorination of Chemically Derived Graphene Sheets and Subsequent Modification With Butylamine // *Chemistry of Materials*. 2009. Vol. 21. No. 14. pp. 3433-3438.
  80. Ho K., Liao J., Huang C., Hsu C., Zhang W., Lu A., Li L., Lai C., Su C. One-step formation of a single atomic-layer transistor by the selective fluorination of a graphene film // *Small*. 2014. Vol. 10. No. 5. pp. 989-997.
  81. Wang B., Wang J., Zhu J. Fluorination of Graphene: A Spectroscopic and Microscopic Study // *ACS Nano*. 2014. Vol. 8. No. 2. pp. 1862-1870.
  82. Tahara K., Iwasaki T., Matsutani A., Hatano M. Effect of Radical Fluorination on Mono- and Bi-layer Graphene in Ar/F-2 Plasma // *Applied Physics Letters*. 2012. Vol. 101. No. 16. P. 163105.
  83. Neustroev E. P., Nogovitsyna M. V., Popov V. I., Timofeev V. B. Modification of Thermally Reduced Graphene Oxide by the SF<sub>6</sub>/Ar Plasma Treatment // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2017. Vol. 8. No. 5. pp. 763-768.
  84. Wang Z., Wang J., Li Z., Gong P., Liu X., Zhang L., Ren J., Wang H., Yang S. Synthesis of Fluorinated Graphene with Tunable Degree of Fluorination // *Carbon*. 2012. Vol. 50. pp. 5403–5410.
  85. Gao X., Tang X. S. Effective reduction of graphene oxide thin films by a fluorinating agent: Diethylaminosulfur trifluoride // *Carbon*. 2014. Vol. 76. pp. 133-140.
  86. Samanta K., Some S., Kim Y., Yoon Y., Min M., Lee S. M., Park Y., Lee H. Highly hydrophilic and insulating fluorinated reduced grapheneoxide // *Chemical Communications*. 2013. Vol. 49. No. 79. pp. 8991-8993.
  87. Nebogatikova N. A., Antonova I.V., Prinz V. Ya. Hydrofluoric Acid Modifications of Graphene Films // XII International conference and seminar EDM'2011, Erlagol, Altai, Russia, JUNE 30 - JULY 4 2011.
  88. Небогатикова Н. А., Антонова И. В., Принц В. Я., Володин В. А., Зацепин Д. А., Курмаев Э. З., Жидков И. С., Чолах С. О. Функционализация пленок графена и мультиграфена в водном растворе

плавиковой кислоты // Российские нанотехнологии. 2014. Vol. 9. No. 1-2. pp. 59-65.

89. Lee J. H., Koon G. K. W., Shin D. W., Fedorov V. E., Choi J.-Y., Yoo J.-B.; Özyilmaz B. Property Control of Graphene by Employing “Semi-Ionic” Liquid Fluorination // *Advanced Functional Materials*. 2013. Vol. 23. No. 26. pp. 3329-3334.
90. Lee W. H., Suk J. W., Chou H., Lee J. H., Hao Y. F., Wu Y. P., Piner R., Aldnwande D., Kim K. S., Ruoff R. S. Selective-Area Fluorination of Graphene with Fluoropolymer and Laser Irradiation // *Nano Letters*. 2012. Vol. 12. pp. 2374– 2378.
91. Pu L. Y., Ma Y. J., Zhang W., Hu H. L., Zhou Y., Wang Q. L., Pei C. H. Simple Method for the Fluorinated Functionalization of Graphene Oxide // *RSC Advances*. 2013. Vol. 3. No. 12. pp. 3881–3884.
92. Bruna M., Massessi B., Cassiogo C., Battiato A., Vittone E., Speranza G., Borini S. Synthesis and properties of monolayer graphene oxyfluoride // *Journal of Materials Chemistry*. 2011. Vol. 21. No. 46. pp. 18730-18737.
93. Zboril R., Karlicky F., Bourlinos A. B., Steriotis T. A., Stubos A. K., Georgakilas V., Safarova K., Jancik D., Trapalis C., Otyepka M. Graphene Fluoride: A Stable Stoichiometric Graphene Derivative and Its Chemical Conversion to Grap // *Small*. 2010. Vol. 6. pp. 2885–2891.
94. Chang H. X., Cheng J. S., Liu X. Q., Gao J. F., Li M. J., Li J. H., Tao X. M., Ding F., Zheng Z. J. Synthesis of Wide-Bandgap Fluorinated Graphene Semiconductors // *Chemistry—A European Journal*. 2011. Vol. 17. No. 32. pp. 8896–8903.
95. Gong P. W., Wang Z. F., Wang J. Q., Wang H. G., Li Z. P., Fan Z. J., Xu Y., Han X. X., Yang S. R. One-Pot Sonochemical Preparation of Fluorographene and Selective Tuning of Its Fluorine Coverage // *Journal of Materials Chemistry*. 2012. Vol. 22. No. 33. pp. 16950–16956.
96. Sun C., Feng Y., Li Y., Qin C., Zhang Q., Feng W. Solvothermally exfoliated fluorographene for high-performance lithium primary batteries // *Nanoscale*. 2014. Vol. 6. No. 5. pp. 2634-2641.
97. Wang Z., Wang J., Li Z., Gong P., Ren J., Wang H., Han X., Yang S. Cooperatively Exfoliated Fluorinated Graphene with Full-Color Emission //

- RSC Advances. 2012. Vol. 2. No. 31. pp. 11681–11686.
98. Mathkar A., Narayanan T. N., Alemany L. B., Cox P., Nguyen P., Gao G., Chang P., Romero-Aburto R., Mani S. A., Ajayan P. M. Synthesis of Fluorinated Graphene Oxide and its Amphiphobic Properties // Particle & Particle Systems Characterization. 2013. Vol. 30. No. 3. pp. 266-272.
  99. Dubois M., Guérin K., Ahmad Y., Batische N., Mar M., Frezet L., Hourani W., Bubendorff J., Parmentier J., Hajjar-Garreau S., Simon L. Thermal exfoliation of fluorinated graphite // Carbon. 2014. Vol. 77. pp. 688-704.
  100. Withers F., Dubois M., Savchenko A. K. Electron Properties of Fluorinated Single-Layer Graphene Transistors // Physical review B. 2010. Vol. 82. No. 7. P. 073403.
  101. Lee W. K., Robinson J. T., Gunlycke D., Stine R. R., Tamanaha C. R., King W. P., Sheehan P. E. Chemically Isolated Graphene Nanoribbons Reversibly Formed in Fluorographene Using Polymer Nanowire Masks // Nano letters. 2011. Vol. 11. No. 12. pp. 5461–5464.
  102. Fedorov V. E., Grayfer E. D., Makotchenko V. G., Nazarov A. S., Shin H. J., Choi J. Y. Highly Exfoliated Graphite Fluoride as a Precursor for Graphene Fluoride Dispersions and Films // Croatica Chemica Acta. 2012. Vol. 85. No. 1. pp. 107–112.
  103. Withers F., Russo S., Dubois M., Craciun M. F. Tuning the Electronic Transport Properties of Graphene Through Functionalisation with Fluorine // Nanoscale Research Letters. 2011. Vol. 6:526. pp. 1-11.
  104. Bourlinos A. B., Safarova K., Siskova K., Zboril R. The Production of Chemically Converted Graphenes from Graphite Fluoride // Carbon. 2012. Vol. 50. pp. 1425–1428.
  105. Grayfer E. D., Makotchenko V. G., Kibis L. S., Boronin A. I., Pazhetnov E. M., Zaikovskii V. I., Fedorov V. E. Synthesis, Properties, and Dispersion of Few-Layer Graphene Fluoride // Chemistry—An Asian Journal. 2013. Vol. 8. No. 9. pp. 2015-2022.
  106. Shen B. S., Chen J. T., Yan X. B., Xue Q. J. Synthesis of Fluorine-Doped Multi-layered Graphene Sheets by Arc- Discharge // Rsc Advances. 2012. Vol. 2. No. 17. pp. 6761–6764.



107. Gong P. W., Wang Z. F., Li Z. P., Mi Y. J., Sun J. F., Niu L. Y., Wang H. G., Wang J. Q., Yang S. R. Photochemical Synthesis of Fluorinated Graphene via a Simultaneous Fluorination and Reduction Route. // *RSC Advances*. 2013. Vol. 3. No. 18. pp. 6327–6330.
108. Han S. S., Yu T. H., Merinov B. V., van Duin A. C. T., Yazami R., Goddard W. A. Unraveling Structural Models of Graphite Fluorides by Density Functional Theory Calculations // *Chemistry of Materials*. 2010. Vol. 22. No. 6. pp. 2142–2154.
109. Touhara H., Kadono K., Fujii Y., Watanabe N. On the Structure of Graphite Fluoride // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1987. Vol. 544. No. 1. pp. 7–20.
110. Ebert L. B., Brauman J. I., Huggins R. A. Carbon Monofluoride; Evidence for a Structure Containing an Infinite Array of Cyclohexane Boats // *Journal of the American Chemical Society*. 1974. Vol. 96. No. 25. pp. 7841–7842.
111. Chronopoulos D. D., Bakandritsos A., Pykal M., Zbořil R., Otyepka M. Chemistry, properties, and applications of fluorographene // *Applied materials today*. 2017. Vol. 9. pp. 60-70.
112. Sato Y., Kume T., Hagiwara R., Ito Y. Reversible intercalation of HF in fluorine–GICs // *Carbon*. 2003. Vol. 41. No. 2. pp. 351-357.
113. Zhou S., Sherpa S. D., Hess D. W., Bongiorno A. Chemical Bonding of Partially Fluorinated Graphene // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2014. Vol. 118. No. 45. pp. 26402-26408.
114. Bettinger H. F., Kudin K. N., Scuseria G. E. Structural Models of Fluorine-Graphite Intercalation Compounds from Density Functional Theory // *The Journal of Physical Chemistry A*. 2004. Vol. 108. No. 15. pp. 3016-3018.
115. Cheng H., Sha X., Chen L., Cooper A. C., Foo M., Lau G. C., Bailey III W. H., Pez G. P. An Enhanced Hydrogen Adsorption Enthalpy for Fluoride Intercalated Graphite Compounds // *Journal of the American Chemical Society*. 2009. Vol. 131. No. 49. pp. 17732-17733.
116. Asanov I. P., Bulusheva L. G., Dubois M., Yudanov N. F., Alexeev A. V., Makarova T. L., Okotrub A. V. Graphene nanochains and nanoislands in the layers of room-temperature fluorinated graphite // *Carbon*. 2013. Vol. 59. pp. 518-529.

117. Chronopoulos D. D., Bakandritsos A., Lazar P., Pykal M., Čépe K., Zbořil R., Otyepka M. High-Yield alkylation and arylation of graphene via grignardreaction with fluorographene // *Chemistry of Materials*. 2017. Vol. 29. No. 3. pp. 926–930.
118. Bakandritsos A., Pykal M., Błóński P., Jakubec P., Chronopoulos D. D., Poláková K., Georgakilas V., Čépe K., Tomanec O., Ranc V., Bourlinos A. B., Zbořil R., Otyepka M. Cyanographene and graphene acid: emerging derivatives enabling high-Yield and selective functionalization of graphene // *ACS Nano*. 2017. Vol. 11. pp. 2982–2991.
119. Wang Y., Lee W. Ch., Manga K. K., Ang P. K., Lu J., Liu Y. P., Lim Ch. T., Loh K. P. Fluorinated Graphene for Promoting Neuro-Induction of Stem Cells // *Advanced Materials*. 2012. Vol. 24. No. 31. pp. 4285–4290.
120. Leenaerts O., Peelaers H., Hernandez-Nieves A. D., Partoens B., Peeters F. M. First-Principles Investigation of Graphene Fluoride and Graphane // *Physical Review B*. 2010. Vol. 82. No. 19. P. 195436.
121. Peelaers H., Hernández-Nieves A. D., Leenaerts O., Partoens B., Peeters F. M. Vibrational properties of graphene fluoride and graphane // *Applied Physics Letters*. 2011. Vol. 98. No. 5. P. 051914.
122. Sato Y., Itoh K., Hagiwara R., Fukunaga T., Ito Y. On the so-called “semi-ionic” C–F bond character in fluorine–GIC // *Carbon*. 2004. Vol. 42. No. 15. pp. 3243-3249.
123. Shin D., Lee H. M., Yu S. M., Lim K., Jung J. H., Kim M., Kim S., Han J., Ruoff R. S., Yoo J. A Facile Route To Recover Intrinsic Graphene over Large Scale // *ACS Nano*. 2012. Vol. 6. No. 9. pp. 7781-7788.
124. Delabarre C., Dubois M., Giraudet J., Guérin K., Hamwi A. Electrochemical performance of low temperature fluorinated graphites used as cathode in primary lithium batteries // *Carbon*. 2006. Vol. 44. No. 12. pp. 2543-2548.
125. Ren M., Wang X., Dong C., Li B., Liu Y., Chen T., Wu P., Cheng Z., Liu X. Reduction and transformation of fluorinated graphene induced by ultraviolet irradiation // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015. Vol. 17. No. 37. pp. 24056-24062.
126. Zhang M., Ma Y., Zhu Y., Che J., Xiao Y. Two-dimensional transparent hydrophobic coating based on liquid-phase exfoliated graphene fluoride //

- Carbon. 2013. Vol. 63. pp. 149-156.
127. Gong P., Wang Z., Fan Z., Hong W., Yang Z., Wang J., Yang S. Synthesis of chemically controllable and electrically tunable graphene films by simultaneously fluorinating and reducing graphene oxide // Carbon. 2014. Vol. 72. pp. 176-184.
128. Dubecký M., Otyepková E., Lazar P., Karlický F., Petr M., Čépe K., Banáš P., Zbořil R., Otyepka M. Reactivity of fluorographene: a facile way toward graphene derivatives // The journal of physical chemistry letters. 2015. Vol. 6. No. 8. pp. 1430–1434.
129. Lee J. H., Shin D. W., Makotchenko V. G., Nazarov A. S., Fedorov V. E., Kim Y. H., Yoo J.-B. One-step exfoliation synthesis of easily soluble graphite and transparent conducting graphene sheets // Advanced materials. 2009. Vol. 21. No. 43. pp. 4383–4387.
130. Makotchenko V. G., Grayfer E. D., Nazarov A. S., Kim S. J., Fedorov V. E. The synthesis and properties of highly exfoliated graphites from fluorinated graphite intercalation compounds // Carbon. 2011. Vol. 49. pp. 3233–3241.
131. Okotrub A. V., Asanov I. P., Yudanov N. F., Babin K. S., Gusel'nikov A. V., Nedoseikina T. I., Gevko P. N., Bulusheva L. G., Osváth Z., Bíró L. Development of graphene layers by reduction of graphite fluoride C<sub>2</sub>F surface // Physica Status Solidi B. 2009. Vol. 246. No. 11-12. pp. 2545–2548.
132. Withers F., Bointon T. H., Dubois M., Russo S., Craciun M. F. Nanopatterning of fluorinated graphene by electron beam // Nano Letters. 2011. Vol. 11. pp. 3912–3916.
133. Zhu M., Xie X., Guo Y., Chen P., Ou X., Yu G., Liu M. Fluorographene nanosheets with broad solvent dispersibility and their applications as a modified layer in organic field-effect transistors // Physical Chemistry Chemical Physics. 2013. Vol. 15. No. 48. pp. 20992–21000.
134. Mori T., Kikuzawa Y., Takeuchi H. N-type field-effect transistor based on a fluorinated-graphene // Organic Electronics. 2008. Vol. 9. No. 3. pp. 328–332.
135. Zhang S., Tang S. Structural and electronic properties of hybrid fluorographene graphene nanoribbons: insight from first-principles calculations // The Journal of Physical Chemistry C. 2011. Vol. 115. No. 33. pp. 16644–16651.

136. Ribas M. A., Singh A. K., Sorokin P. B., Yakobson B. I. Patterning nanoroads and quantum dots on fluorinated graphene // *Nano Research*. 2011. Vol. 4. No. 1. pp. 143–152.
137. Jeon I., Ju M.J., Xu J., Choi H., Seo J., Kim M., Choi I. T., Kim H. M., Kim J. C., Lee J., Liu H. K., Kim H. K., Dou S., Dai L., Baek J. Edge-fluorinated graphene nanoplatelets as high performance electrodes for dye-sensitized solar cells and lithium ion batteries // *Advanced Functional Materials*. 2015. Vol. 25. No. 8. pp. 1170–1179.
138. Zhan L., Yang S., Wang Y., Wang Y., Ling L., Feng X. Fabrication of fully fluorinated graphene nanosheets towards high-performance lithium storage // *Advanced Materials Interfaces*. 2014. Vol. 1. No. 4. P. 1300149.
139. Xie J., Li C., Cui Z., Guo X. Transition-metal-free magnesium-based batteries activated by anionic insertion into fluorinated graphene nanosheets // *Advanced Functional Materials*. 2015. Vol. 25. No. 41. pp. 6519–6526.
140. Rangasamy E., Li J., Sahu G., Dudney N., Liang C. Pushing the Theoretical Limit of Li-CFx Batteries: A Tale of Bifunctional Electrolyte // *Journal of the American Chemical Society*. 2014. Vol. 136. No. 19. pp. 6874-6877.
141. Zhan L., Yang S., Wang Y., Wang Y., Ling L., Feng X. Fabrication of Fully Fluorinated Graphene Nanosheets Towards High-Performance Lithium Storage // *Advanced Materials Interfaces*. 2014. Vol. 1. No. 4. P. 1300149.
142. Meduri P., Chen H., Xiao J., Martinez J. J., Carlson T., Zhang J., Deng Z. D. Tunable electrochemical properties of fluorinated graphene // *Journal of Materials Chemistry A*. 2013. Vol. 1. No. 27. pp. 7866-7869.
143. Mizuta H., Tanoue T. *The Physics and Applications of Resonant Tunneling Diodes*. Cambridge: Cambridge University Press., 1995. 256 pp.
144. K R.D. *Tunneling and Negative Resistance Phenomena in Semiconductors*. New York: Pergamon Press, 1977. 230 pp.
145. Nguyen H. C., Nguyen V. L. Tunneling of Dirac electrons through one-dimensional potentials in graphene: a T-matrix approach // *Journal of Physics Condensed Matter*. 2009. Vol. 21. No. 4. P. 045305.
146. Ren H., Li Q.-X., Luo Y., Yang J. L. Graphene nanoribbon as a negative differential resistance device // *Applied Physics Letters*. 2009. Vol. 94. No.

17. P. 173110.
147. Nguyen V. T., Bournel A., Dollfus P. Large peak-to-valley ratio of negative-differential-conductance in graphene p-n junctions // *Journal of Applied Physics*. 2011. Vol. 109. No. 9. P. 093706.
148. Dragoman D., Dragoman M. Negative differential resistance of electrons in graphene barrier // *Applied physics letters*. 2007. Vol. 90. No. 14. P. 143111.
149. Fang H., Wang R., Chen S., Yan M., Song X., Wang B. Strain-induced negative differential resistance in armchair-edge graphene nanoribbons // *Applied Physics Letters*. 2011. Vol. 98. No. 8. P. 082108.
150. Ferreira G. J., Leuenberger M. N., Loss D., Egues J. C. Low-bias negative differential resistance in graphene nanoribbon superlattices // *Physical Review B*. 2011. Vol. 84. No. 12. P. 125453.
151. 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. No. 25. P. 255102.
152. Sattari-Esfahlan S. M., Fouladi-Oskuei J., Shojaei S. Tunable negative differential resistance in planar graphene superlattice resonant tunneling diode // *Journal of Applied Physics*. 2017. Vol. 121. No. 14. P. 144506.
153. Wu Y., Farmer D. B., Zhu W., Han S.-J., Dimitrakopoulos C. D., Bol A. A., Avouris P., Lin Y.-M. Three-Terminal Graphene Negative Differential Resistance Devices // *ACS Nano*. 2012. Vol. 6. No. 3. pp. 2610-2616.
154. Sharma P., Bernard L. S., Bazigos A., Magrez A., Ionescu A. M. Room-Temperature Negative Differential Resistance in Graphene Field Effect Transistors: Experiments and Theory // *ACS Nano*. 2015. Vol. 9. No. 2. pp. 620-625.
155. 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. et al. Twist-controlled resonant tunnelling in graphene/boron nitride/graphene heterostructures // *Nature Nanotechnology*. 2014. Vol. 9. pp. 808–813.
156. Chen J., Reed M. A., Rawlett A. M., Tour J. M. Large On-Off Ratios and

- Negative Differential Resistance in a Molecular Electronic Device // *Science*. 1999. Vol. 286. pp. 1550- 1552.
157. Perrin M. L., Frisenda R., Koole M., Seldenthuis J. S., GilJose A. C., Valkenier H., et al. Large negative differential conductance in single-molecule break junctions // *Nature Nanotechnology*. 2014. Vol. 9. pp. 830-834.
158. Esaki L. New Phenomenon in Narrow Germanium p-n Junctions // *Physical Review*. 1958. Vol. 109. pp. 603-604.
159. Suzuki S., Asada M., Teranishi A., Sugiyama H., Yokoyama H. Fundamental oscillation of resonant tunneling diodes above 1 THz at room temperature // *Applied Physics Letters*. 2010. Vol. 97. No. 24. P. 242102.
160. Ismail K., Meyerson B. S., Wang P. J. Electron resonant tunneling in Si/SiGe double barrier diodes // *Applied physics letters*. 1991. Vol. 59. No. 8. pp. 973-975.
161. Al-Dirini F., Mohammed M. A., Jiang L., Hossain Md Sh., Nasr B., Hossain F., Nirmalathas A., Skafidas E. Negative Differential Resistance in Planar Graphene Quantum Dot Resonant Tunneling Diodes // *2017 IEEE 17th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO)*. 2017. pp. 965-968.
162. Tsu R., Esaki L. Tunneling in a finite superlattice // *Applied Physics Letters*. 1973. Vol. 22. pp. 562-564.
163. Katsnelson M. I., Novoselov K. S., Geim A. K. Chiral tunneling and the Klein paradox in graphene // *Nature physics*. 2006. Vol. 2. pp. 620-625.
164. Wannier G.H. Wave Functions and Effective Hamiltonian for Bloch Electrons in an Electric Field // *Physical Review*. 1960. Vol. 117. No. 2. P. 432.
165. Антонова И. В. Применение материалов на основе графена в 2D печатных технологиях // *Успехи физических наук*. 2017. Vol. 187. No. 2. pp. 220-234.
166. Li J., Lemme M. C., Östling M. Inkjet printing of 2D layered materials // *ChemPhysChem*. 2014. Vol. 15. No. 16. pp. 3427-3434.
167. Withers F., Yang H., Britnell L., Rooney A. P., Lewis E., Felten A., Woods C. R., Sanchez Romaguera V., Georgiou T., Eckmann A., Kim Y. J., Yeates S. G., Haigh S. J., Geim A. K., Novoselov K. S., Casiraghi C.. Heterostructures

- Produced from Nanosheet-Based Inks // Nano letters. 2014. Vol. 14. No. 7. pp. 3987-3992.
168. Singh M., Haverinen H. M., Dhagat P., Jabbour G. E. Inkjet printing-process and its applications // Advanced materials. 2010. Vol. 22. No. 6. pp. 673–685.
  169. Derby B., Reis N. Inkjet Printing of Highly Loaded Particulate Suspensions // MRS bulletin. 2003. Vol. 28. No. 11. pp. 815–818.
  170. Batchelor G. K. In An Introduction to Fluid Dynamics. Cambridge University Press, 1967. 658 pp.
  171. Torrisi F., Hasan T., Wu W., Sun Z., Lombardo A., Kulmala T. S., G.-W. Hsieh, Jung S., Bonaccorso F., Paul Ph. J., Chu D., Ferrari A. C. Inkjet-Printed Graphene Electronics // ACS Nano. 2012. Vol. 6. No. 4. pp. 2992-3006.
  172. Dong H. M., Carr W. W., Morris J. F. An Experimental Study of Drop-On-Demand Drop Formation // Physics of fluids. 2006. Vol. 18. No. 7. P. 072102.
  173. Reis N., Derby B. Ink Jet Deposition of Ceramic Suspensions: Modelling and Experiments of Droplet formation // MRS Online Proceedings Library Archive. 2000. Vol. 625. P. 117.
  174. Jang D., Kim D., Moon J. Influence of Fluid Physical Properties on Ink-Jet Printability // Langmuir. 2009. Vol. 25. pp. 2629–2635.
  175. Van Osch T. H. J., Perelaer J., de Laat A. W. M., Schubert U. S. Inkjet Printing of Narrow Conductive Tracks on Untreated Polymeric Substrates // Advanced Materials. 2008. Vol. 20. No. 2. pp. 343–345.
  176. FUJIFILM URL: [https://www.fujifilmusa.com/shared/bin/Dimatix\\_Materials\\_Printer\\_Jetable\\_Fluid\\_Formulation\\_Guidelines\\_05-13.pdf](https://www.fujifilmusa.com/shared/bin/Dimatix_Materials_Printer_Jetable_Fluid_Formulation_Guidelines_05-13.pdf) (дата обращения: 28.03.2019).
  177. Hansen C. M. Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook. CRC Press Inc.: Boca Raton, FL, 2007. 224 pp.
  178. Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M., Blighe F. M., Sun Z., De S., McGovern I. T., Holland B., Byrne M., Gun'Ko Y. K., et. al. High-Yield Production of Graphene by Liquid-Phase Exfoliation of Graphite // Nature nanotechnology. 2008. Vol. 3. No. 9. pp. 563–568.
  179. Bergin S. D., Nicolosi V., Streich P. V., Giordani S., Sun Z., Windle A. H.,

- Ryan P., Niraj N. P. P., Wang Z.-T., Carpenter L. et al. Towards Solutions of Single-Walled Carbon Nanotubes in Common Solvents // *Advanced Materials*. 2008. Vol. 20. No. 10. pp. 1876–1881.
180. Coleman J. N. Liquid Exfoliation of Defect-Free Graphene // *Accounts of chemical research*. 2013. Vol. 46. No. 1. pp. 14-22.
181. Hernandez Y., Lotya M., Rickard D., Bergin S. D., Coleman J. N. Measurement of Multicomponent Solubility Parameters for Graphene Facilitates Solvent Discovery // *Langmuir*. 2010. Vol. 26. pp. 3208–3213.
182. Blake P., Brimicombe P. D., Nair R. R., Booth T. J., Jiang D., Schedin F., Ponomarenko L. A., Morozov S. V., Gleeson H. F., Hill E. W., Geim A. K., Novoselov K. S. Graphene-Based Liquid Crystal Device // *Nano Letters*. 2008. Vol. 8. No. 6. pp. 1704-1708.
183. Haar S., Gemayel M. E., Shin Y., Melinte G., Squillaci M. A., Ersen O., Casiraghi C., Ciesielski A., Samorì P. Enhancing the Liquid-Phase Exfoliation of Graphene in Organic Solvents upon Addition of n-Octylbenzene // *Scientific Reports*. 2015. Vol. 5. P. 16684.
184. Hansen Solubility Parameters(HSP) Application Notes [Электронный ресурс] [2009]. URL: <http://www.pirika.com/NewHP/Ru1/10ReasonR.html> (дата обращения: 28.03.2019).
185. Ruiz C., García-Frutos E. M., Hennrich G., Gómez-Lor B. Organic Semiconductors toward Electronic Devices: High Mobility and Easy Processability // *The journal of physical chemistry letters*. 2012. Vol. 3. No. 11. pp. 1428–1436.
186. Lupo D., Clemens W., Breitung S., Hecker K. OE-A Roadmap for Organic and Printed Electronics // In: *Applications of Organic and Printed Electronics: A Technology-Enabled Revolution*. New York: Springer, 2013. pp. 1-26.
187. Yang C., Wong Ch. P., Yuen M. M. F. Printed electrically conductive composites: conductive filler designs and surface engineering // *Journal of Materials Chemistry C*. 2013. Vol. 1. No. 26. pp. 4052-4069.
188. Wang C., Takei K., Takahashi T., Javey A. Carbon nanotube electronics – moving forward // *Chemical Society Reviews*. 2013. Vol. 42. No. 7. pp. 2592–2609.



189. Kordás K., Mustonen T, Tóth G., Jantunen H., Lajunen M., Soldano C., Talapatra S., Kar S., Vajtai R., Ajayan P. M. Inkjet printing of electrically conductive patterns of carbon nanotubes // *Small*. 2006. Vol. 2. pp. 1021–1025.
190. Okimoto H., Takenobu T., Yanagi K., Miyata Y., Shimotani H., Kataura H., Iwasa Y. Tunable Carbon Nanotube Thin-Film Transistors Produced Exclusively via Inkjet Printing // *Advanced materials*. 2010. Vol. 22. No. 36. pp. 3981–3986.
191. Takenobu T., Miura N., Lu Sh.-Y., Okimoto H., Asano T., Shiraishi M., Iwasa Y. Ink-Jet Printing of Carbon Nanotube Thin-Film Transistors on Flexible Plastic Substrates // *Applied physics express*. 2009. Vol. 2. No. 2. P. 025005.
192. Capasso A., Del Rio Castillo A. E., Sun H., Ansaldo A., Pellegrini V., Bonaccorso F. Ink-jet printing of graphene for flexible electronics: An environmentally-friendly approach // *Solid State Communications*. 2015. Vol. 224. pp. 53–63.
193. Song D., Mahajan A., Secor E. B., Hersam M. C., Francis L. F., Frisbie C. D. High-Resolution Transfer Printing of Graphene Lines for Fully Printed, Flexible Electronics // *ACS Nano*. 2017. Vol. 11. No. 7. pp. 7431–7439.
194. Paul K. E., Wong W. S., Ready S. E., Street R. A. Additive jet printing of polymer thin-film transistors // *Applied Physics Letters*. 2003. Vol. 83. No. 10. pp. 2070–2072.
195. Dearden A.L., Smith P. J., Shin D.-Y., Reis N., Derby B., O'Brien P. A Low Curing Temperature Silver Ink for Use in Ink-Jet Printing and Subsequent Production of Conductive Tracks // *Macromolecular Rapid Communications*. 2005. Vol. 26. No. 4. pp. 315–318.
196. Gamerith S., Klug A., Scheiber H., Scherf U., Moderegger E., List E. J. W. Direct ink-jet printing of Ag-Cu nanoparticle and Ag-precursor based electrodes for OFET applications // *Advanced Functional Materials*. 2007. Vol. 17. No. 16. pp. 3111–3118.
197. Luechinger N. A., Athanassiou E. K., Stark W. J. Graphene-stabilized copper nanoparticles as an air-stable substitute for silver and gold in low-cost ink-jet printable electronics // *Nanotechnology*. 2008. Vol. 19. No. 44. P. 445201.

198. Jorio A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S. (ed.). Carbon Nanotubes: Advanced Topics In The Synthesis, Structure, Properties and Applications. Springer Science & Business Media, 2007. 720 pp.
199. Harutyunyan A. R., Chen G., Paronyan T. M., Pigos E. M., Kuznetsov O. A., Hewaparakrama K., Min Kim S., Zakharov D., Stach E. A., Sumanasekera G. U. Preferential Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes with Metallic Conductivity // *Science*. 2009. Vol. 326. No. 5949. pp. 116–120.
200. Bonaccorso F., Hasan T., Tan P. H., Sciascia C., Privitera G., Di Marco G., Gucciardi P. G., Ferrari A. C. Density Gradient Ultracentrifugation of Nanotubes: Interplay of Bundling and Surfactants Encapsulation // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010. Vol. 114. No. 41. pp. 17267–17285.
201. Antonova I. V. Non-Organic Dielectric Layers for Graphene and Flexible Electronics // *International Journal of Nanomaterials, Nanotechnology and Nanomedicine*. Vol. 2. No. 1. pp. 18-024.
202. Malard L. M., Pimenta M. A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S. Raman spectroscopy in graphene // *Physics Reports*. 2009. Vol. 473. pp. 51-87.
203. Васильев А.В. Инфракрасная спектроскопия // <http://www.chem.spbu.ru/>. URL: [http://www.chem.spbu.ru/files/Vladimir/Vasiliev/new-277\\_InfraRedSpektr.pdf](http://www.chem.spbu.ru/files/Vladimir/Vasiliev/new-277_InfraRedSpektr.pdf) (дата обращения: 06.05.2019).
204. Chernozatonskii L. A., Mavrin B. N., Sorokin P. B. Determination of ultrathin diamond films by Raman spectroscopy // *Physica Status Solidi B*. 2012. Vol. 249. No. 8. pp. 1550-1554.
205. Lv H., Xu X., Sun P., Liu H., Luo Q., Liu Q., Banerjee W., Sun H., Long Sh., Li L., Liu M. Atomic View of Filament Growth in Electrochemical Memristive Elements // *Scientific Reports*. 2015. Vol. 5. P. 13311.
206. Giovannetti G., Khomyakov P. A., Brocks G., Karpan V. M., van den Brink J., Kelly P. J. Doping Graphene with Metal Contacts // *Physical review letters*. 2008. Vol. 101. No. 2. P. 026803.
207. Moon J. S., Seo H.-Ch., Stratan F., Antcliffe M., Schmitz A., Ross R. S., Kiselev A. A., Wheeler V. D., Nyakiti L. O., Gaskill D. K., Lee K.-M., Asbeck P. M. Lateral Graphene Heterostructure Field-Effect Transistor // *IEEE Electron Device Letters*. 2013. Vol. 34. No. 9. pp. 1190–1192.

208. Dang Z.-M., Yuan J.-K., Zha J.-W., Zhou T., Li S.-T., Hu G.-H. Fundamentals, processes and applications of high-permittivity polymer-matrix composites // *Progress in materials science*. 2012. Vol. 57. No. 4. pp. 660–723.
209. Milton G. W. Bounds on the complex permittivity of a two-component composite material // *Journal of Applied Physics*. 1981. Vol. 52. No. 8. pp. 5286-5293.
210. Li X., Ma H. R. The Bergman spectrum of the effective dielectric constant in two-dimensional media // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1999. Vol. 11. No. 23. pp. 241-246.
211. Чернозатонский Л. А., Сорокин П. Б., Квашнин А. Г., Квашнин Д. Г. Алмазоподобный нанослой C2H – диаман: моделирование структуры и свойств // *Письма в ЖЭТФ*. 2009. Vol. 90. No. 2. pp. 144–148.
212. Ke F., Zhang L., Chen Y., Yin K., Wang Ch., Zhu W., Wang H., Lin Y., Liu Zh., Tse J. S., Wu G., Ewing R. C., Mao W. L., Wu J., Mao H.-K., Chen B. Synthesis and electronic structure characterization of diamane // *arXiv:1902.01570*. Представлен 5 февраля 2019. URL: <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1902/1902.01570.pdf> (дата обращения: 06.06.2019).
213. Bakharev P. V., Huang M., Saxena M., Lee S. W., Joo S. H., Park S. O, Dong J., Camacho-Mojica D., Jin S., Kwon Y., Biswal M., Ding F., Kwak S. K., Lee Z., Ruoff R. S. Chemically Induced Transformation of CVD-Grown Bilayer Graphene into Single Layer Diamond // *arXiv:1901.02131*. Представлено 8 января 2019. URL: <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1901/1901.02131.pdf> (дата обращения: 06.06.2019).
214. Li J., Lemme M. C., Östling M. Graphene- and 2D Material-Based Thin-Film Printing // In: *Nanomaterials for 2D and 3D Printing*. 2017. pp. 161-181.
215. Sekitani T., Kato Y., Iba Sh., Shinaoka H., Someya T., Sakurai T., Takagi Sh. Bending experiment on pentacene field-effect transistors on plastic films // *Applied Physics Letters*. 2005. Vol. 86. No. 7. P. 073511.
216. 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.