

Небогатикова Надежда Александровна

**МАТЕРИАЛЫ И НАНОРАЗМЕРНЫЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ
НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА И ФТОРОГРАФЕНА**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

НОВОСИБИРСК – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук».

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

Официальные оппоненты:

Львова Наталья Анатольевна, кандидат физико-математических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», заведующая лабораторией.

Федоров Владимир Ефимович, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук», заведующий лабораторией.

Ведущая организация:

Национальный исследовательский университет «Московский энергетический институт».

Защита диссертации состоится «20» октября 2015 г. в «15» часов на заседании диссертационного совета Д 003.037.01 Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук». Адрес: 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 13.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН: http://www.isp.nsc.ru/comment.php?id_dissert=794

Автореферат разослан «25» августа 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Погосов Артур Григорьевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Создание и исследование материалов и квантовых структур на основе графена являются приоритетными направлениями в области прикладных и фундаментальных научных исследований [1]. Ожидается, что получение новых материалов и приборных структур на основе графена сможет обеспечить многообещающие прорывы в таких научных направлениях, как наноэлектроника, нанофотоника, информационные, космические и военные технологии. Использование графена и материалов на его основе обеспечит создаваемым структурам и приборам большее быстродействие, меньшее энергопотребление и принципиально новые свойства по сравнению с существующими приборами. В последние годы в области изучения графена достигнут значительный прогресс в формировании и исследовании гибридных наноструктур, квантовых точек (КТ), вертикальных и латеральных гетероструктур. Однако при этом остается нерешенной проблема воспроизводимого получения совместимых с существующими планарными технологиями материалов и структур с точно заданными стабильными свойствами и характеристиками.

Локальная химическая функционализация графена позволяет получать материалы с широким спектром свойств, а также высококачественные гетероструктуры на их основе [2]. Известно, что одной из наиболее термически стойких диэлектрических производных графена является фторографен [3]. Однако он не получил широкого распространения в связи со сложностями технологических процессов его получения (необходимо использование токсичных газов, больших давлений и температур). Важно подчеркнуть, что разработка технологически простых методов получения фторографена открывает новые возможности для создания и изучения целого ряда новых материалов с варьируемыми свойствами. Например, при изменении степени функционализации графена, могут быть получены как частично модифицированные пленки, так и диэлектрические слои.

В настоящее время активно развивается направление по получению пленок графена большой площади. Развиваемые сейчас методы акцентируются на получении пленок атомарной и нанометровой толщины, обеспечении их однородности и удешевлении процесса их создания. С точки зрения практического применения интерес вызывают пленки, получаемые на основе графеновых суспензий [4]. Ожидается, что технологии получения подобных пленок не будут иметь принципиальных ограничений на латеральные размеры. В этой связи комбинирование подходов получения пленок на основе графеновых суспензий и методов химической функционализации для создания гетероструктур на основе графена является важной задачей, требующей срочного

решения. Получение и исследование новых материалов на основе графена представляют собой актуальную научную задачу, это подтверждается большим количеством зарубежных и отечественных работ, посвященных данной тематике и опубликованных за последнее время.

Цель работы состояла в разработке физических основ технологий получения фторированного графена с варьируемой степенью фторирования, в создании и исследовании новых материалов и гетероструктур на основе графена и фторографена перспективных для приложений.

При подготовке диссертации решались следующие **задачи**:

1. Разработка методов химической функционализации графена, мультиграфена и суспензий графена для получения фторографена.
2. Изучение процессов фторирования для создания слоев фторированного материала с возможностью варьировать его свойства и характеристики. Исследование структурных и электрофизических свойств получаемых структур на основе графена с разной степенью фторирования.
3. Анализ перспектив использования различных латеральных, вертикальных наногетероструктур, состоящих из слоев графена, фторографена и др. материалов.

Научная новизна

1. Обнаружено, что для пленок и суспензий графена в водном растворе плавиковой кислоты HF процессы фторирования возможны только в узком диапазоне концентраций раствора. Показано, что при этом происходит переход слоев из проводящего состояния в непроводящее, и характерное время фторирования необходимое для перехода (t_{th}) линейно зависит от их толщины. Обнаружено формирование нанорельефа поверхности пленок графена и мультиграфена и предложена модель его возникновения.
2. Открыт эффект самоформирования квантовых точек графена в изолирующей матрице фторографена. Экспериментально определен диапазон изменения размеров квантовых точек и их концентрации в зависимости от степени фторирования графена. Определены тип легирования (p-тип) и концентрация носителей заряда в квантовых точках.
3. Для КТ графена в матрице фторографена с разной степенью фторирования получен энергетический спектр уровней размерного квантования, наблюдалось от одного до трех уровней и сделана оценка ширины запрещенной зоны. Для частично фторированных слоев «графен-фторографен» определены энергетические барьеры для

транспорта носителей и предложена модель сложного барьера на границе графен/фторографен.

4. Обнаружен эффект значительного уменьшения (на 2 порядка) размеров частиц суспензии и их расслоения (уменьшение их толщины) до 1-5 монослоев в результате фторирования. Предложена модель расслоения и фрагментации частиц суспензии под влиянием водного раствора плавиковой кислоты.

Практическая значимость

1. Разработан новый технологически простой метод фторирования графена и графеновой суспензии в водном растворе плавиковой кислоты. В дополнение к предложенному методу химической функционализации графена найдены способы подавления либо ускорения процессов фторирования.

2. Для слоев фторированного графена с встроенными КТ показана возможность управления временем релаксации неравновесного заряда при помощи подсветки (уменьшение на 2-4 порядка) и путем подбора толщины пленок (на 4 порядка при изменении толщины пленок от 1 монослоя до 10 слоев).

3. Создан материал на основе частично фторированного графена с высокой проводимостью, подвижностью носителей заряда и возможностью модуляции тока на 4-5 порядков напряжением на затворе. Полученные структуры являются перспективными для таких практических приложений, как транзисторы и элементы логики.

4. Из фторированной суспензии получены тонкие (до 20 нм), однородные изолирующие пленки с рельефом поверхности $\sim 1,5$ нм, способ их создания не имеет принципиальных ограничений по размерам либо площади нанесения. Обнаружено, что структуры металл / диэлектрик / полупроводник с слоем фторографена в качестве диэлектрика демонстрируют низкий заряд в пленке и низкую плотность поверхностных состояний на границе с кремнием и другими полупроводниками $\sim (1-5) \times 10^{10}$ см⁻². Показано, что созданные пленки обладают высокой напряженностью поля пробоя (более $1,2 \times 10^6$ В/см), являются стойкими к воздействию различных механических и химических воздействий и могут быть использованы в качестве диэлектрических пленок и защитных покрытий.

5. Для материалов на основе частично фторированного графена и мультиграфена обнаружен эффект обратимого переключения сопротивления, перспективный для создания энергонезависимой резистивной памяти. При определенной степени фторирования для всех видов исследованных пленок (отщепленный графен, выращенный графен, пленки из суспензии) наблюдались эффекты переключения с отношением токов 1-4 порядка.

Достоверность полученных соискателем результатов. Проведенные эксперименты выполнены более чем на 300 образцах, получаемые результаты показали хорошую воспроизводимость. Результаты прошли проверку на конференциях и в процессе публикации материалов.

Положения, выносимые на защиту

1. Новый технологически простой метод химической функционализации (обработка в водном 1-4% растворе плавиковой кислоты) позволяет фторировать графеновую суспензию, пленки графена и мультиграфена.
2. При фторировании пленок графена и мультиграфена в водном растворе HF в них происходит самоформирование массивов квантовых точек графена и мультиграфена, встроенных в диэлектрическую матрицу фторографена.
3. В водном растворе HF в процессе фторирования графеновой суспензии происходит расслоение ее частиц до 1-5 монослоев и их фрагментация до латеральных размеров 20-100 нм.
4. Из фторированной графеновой суспензии возможно создание тонких однородных диэлектрических пленок с уникальным сочетанием параметров: высокой напряженностью поля пробоя и крайне низкими зарядами в пленке и на интерфейсе (до $\sim 5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$) с разными полупроводниковыми подложками.
5. Мультибарьерные слои графен-фторографен, слои с квантовыми точками и пленки фторированного графена перспективны для таких практических приложений, как диэлектрические или защитные покрытия, материал для резистивной памяти, материал для транзисторных структур и элементов логики.

Апробация диссертации

Материалы диссертации были представлены устными и стендовыми докладами на международной конференции Nano-2014 (Москва), на «Конференции и школе молодых учёных по актуальным проблемам физики полупроводниковых структур» (Новосибирск, 2014), международной конференции Graphene-2013 (Билбао, Испания), 2-й международной конференции Graphene-2012 (Брюссель, Бельгия), международной конференции «Nanostructures: physics and technology» (Санкт-Петербург, 2013), международной конференции Advances Carbon Nanostructures. (Санкт-Петербург в 2013 г.), на 20th Int. Symp. Nanostructures: physics and technology (Нижний Новгород в 2012 г.), на 8-ом Московском семинаре «Графен: молекула и кристалл» (Москва, 2012), на конференции EDM-2011 (Эрлагол) и опубликованы в научных журналах.

В 2013 г. Небогатикова Н.А. была награждена стипендией ИФП СО РАН за победу в конкурсе стипендий Института. В 2014 г. она получила звание «Лучший молодой

докладчик» и заняла 3-е место по направлению «научно-прикладные исследования и технологические работы» на конкурсе научных работ ИФП СО РАН

Личный вклад автора

Результаты, представленные в диссертации, получены лично автором либо при ее непосредственном участии. Небогатикова Н.А. участвовала в постановке задач, решаемых в диссертационной работе, внесла основной вклад в проведение экспериментов и обработку данных, получила оригинальные результаты и квалифицированно провела их интерпретацию.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 19 научных работ: из них - 1 патент, 1 заявка на патент, 8 статей в рецензируемых отечественных и иностранных журналах, 9 тезисов в материалах международных и отечественных научных конференции.

Структура работы

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, изложена на 144 страницах, содержит 160 наименований библиографии, 58 рисунков и 6 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано описание современного состояния дел в области исследований функционализированного графена, обоснована актуальность выполненной работы, сформулированы цели и задачи, практическая значимость, научная новизна и основные полученные результаты.

В первой главе делается обзор основных работ, посвященных созданию и исследованию гетероструктур на основе графеновых материалов. Описаны основные способы получения графена и материалов на его основе. Приведены данные о свойствах диэлектрических производных модифицированного графена. Сделан обзор экспериментальных и теоретических работ по исследованию квантовых свойств структур, содержащих слои либо квантовые точки графена.

Во второй главе дается описание экспериментальных методов создания и изучения исследуемых в работе пленок. Способы получения исследуемых материалов – электростатическое расщепление высокоориентированного пиролитического графита, химическое осаждение из газовой фазы и создание пленок из графеновой суспензии.

В третьей главе представлен новый, разработанный нами, технологически простой метод получения фторированного графена. Метод позволяет получать материалы с свойствами в диапазоне от полуметалла до изолятора в зависимости от степени фторирования. В главе проанализированы условия и механизм фторирования пленок, сделана оценка их химического состава, исследованы структурные и электрические свойства.

Обнаружено, что фторирование графена наблюдается в узком (от 1 до 4 %) диапазоне концентраций плавиковой кислоты в растворе. Определена энергия активации процесса фторирования (1,4 эВ). Методами сканирующей и электронной микроскопии показано, что реакции фторирования начинаются на границах доменов. Образование связей CF вблизи структурных дефектов приводит к локальному формированию потенциальных барьеров. Показано, что после определенного времени обработки пленок в растворе HF происходит их резкий переход из проводящего состояния в изолирующее. Скачок сопротивления составляет 6-7 порядков (Рис.1а) и связан с формированием сетки фторографена (Рис. 1b) во фторируемых пленках. При дальнейшей HF-обработке из-за различия постоянных решетки фторографена и графена на ~1% [3] на поверхности пленок формируется наноразмерный рельеф (гофрировки) с латеральными размерами ~ 80-100 нм и высотой 2-10 нм (Рис. 1с).

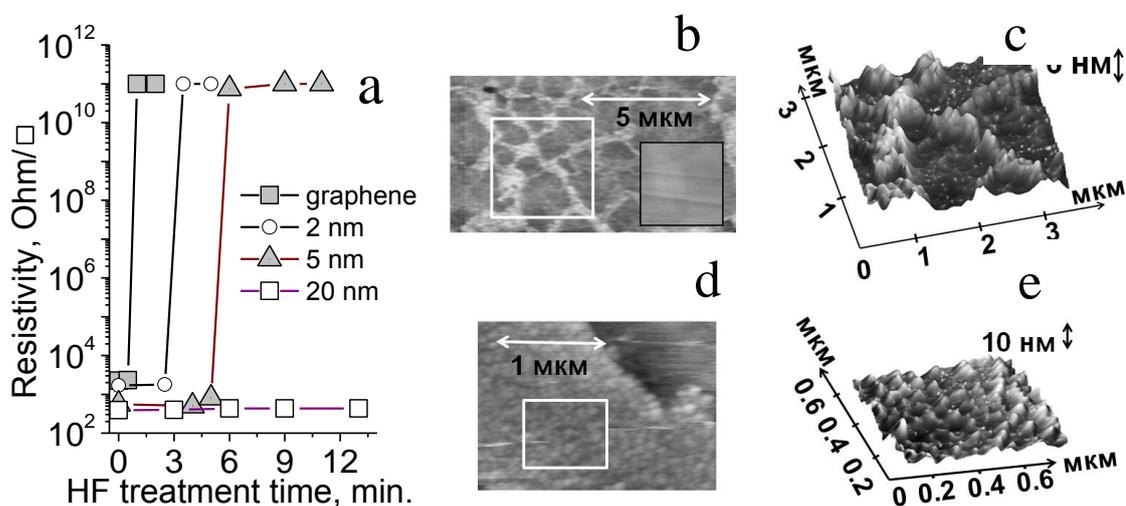


Рис. 1. (а) Зависимость слоевого сопротивления пленок мультиграфена и графена от времени их обработки в водном растворе HF. (b) и (c) АСМ-изображения «сетки» фторографена на поверхности образцов после 4 минут HF-обработки. Высота «стен» сетки - 4-10 нм. На вставке к рис. (b) показано изображение поверхности необработанного образца. На вставке видны террасы толщиной в 1-3 монослоя. (d, e) АСМ-изображение поверхности пленки мультиграфена после обработки в растворе HF в течение 10 мин, хорошо видно образование нанорельефа на поверхности образца

В спектрах рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) для пленок графена и мультиграфена разной степени фторирования наблюдаются пики, соответствующие связям «углерод-фтор» C-F (288 эВ) и непосредственно химически связанным ионам F (687,7 эВ) – это прямые доказательства фторирования образцов. Из анализа спектров РФЭС определена доля фторированных атомов углерода в образцах.

В четвертой главе диссертации представлен обнаруженный эффект самоформирования плотных массивов квантовых точек графена и мультиграфена в

диэлектрической матрице фторографена. Для массивов КТ изучены электронные свойства, высота и структура потенциального барьера графен / фторографен и процессы релаксации неравновесного заряда в зависимости от размеров КТ (степени фторирования пленок), количества составляющих их слоев и условий подсветки.

Использование атомно-силовой микроскопии (АСМ) в режиме измерения латеральных сил позволило визуализировать квантовые точки и определить их размер и концентрацию (Рис. 2а, 2б). Оценен диапазон изменения размеров КТ: для точек с диаметрами от 70-20 нм их плотность составляет $6 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, для КТ с диаметром 10-20 нм плотность $\sim 1 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ (Рис. 2а, 2б). Размер и концентрация КТ с увеличением времени HF-обработки постепенно уменьшаются из-за увеличения областей фторированного графена.

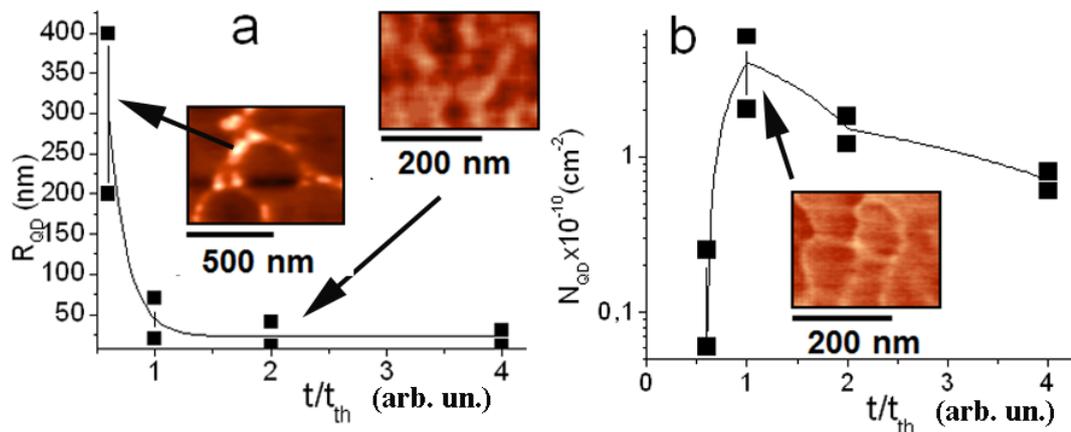


Рис. 2. (а) Зависимость размеров островков и КТ графена в изолирующей матрице фторографена от времени обработки в растворе HF. (б) Зависимость плотности островков и КТ графена в изолирующей матрице фторографена от времени обработки в растворе HF. Вставки иллюстрируют характерный вид АСМ-изображений КТ для разного времени фторирования

Исследованы электрофизические свойства частично фторированных пленок графена в зависимости от степени фторирования. Показано, что для фторированной пленки, перешедшей в изолирующее состояние, возможно восстановление ее проводимости (Рис. 3а), если она не подвергалась длительному фторированию после скачка сопротивления. По смещению точки нейтральности на транзисторных характеристиках, полученных с использованием кремниевой подложки в качестве затвора, определены тип легирования (р-тип) и концентрация носителей заряда в КТ $(2-5) \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Продемонстрировано, что при более длительной обработке из-за увеличения размеров фторированных областей КТ графена становятся полностью электрически изолированными. Из температурной зависимости тока насыщения для

восстановленной проводимости, определены величины энергии активации ($E_1 = 0,12 \pm 0,02$ эВ, $E_2 = 0,35 \pm 0,02$ эВ) (Рис. 3b). Полученные энергии активации связаны с высотой барьера графен-фторографен для разных уровней энергии в КТ.

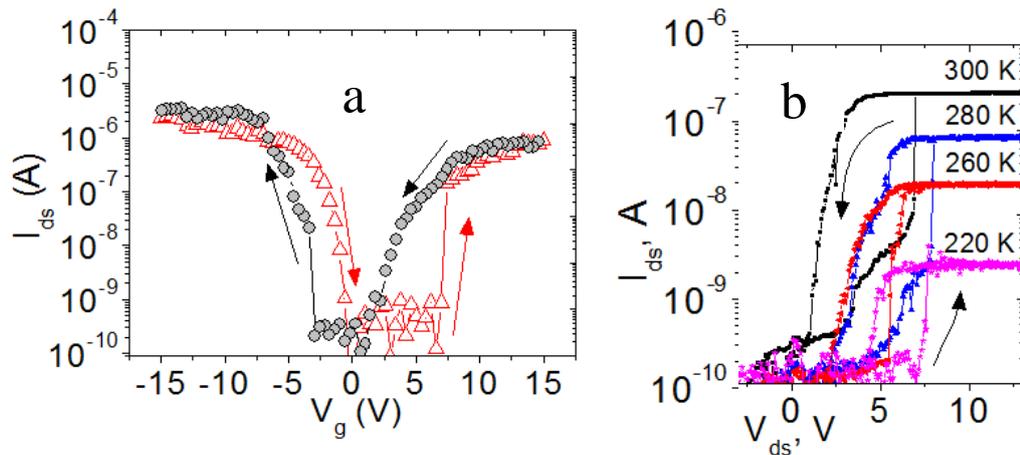


Рис. 3. (a). Вольт-амперные характеристики I_{ds} в зависимости от напряжения на затворе V_g (подложка Si) после перехода фторированной пленки в изолирующее состояние. Тянущее напряжение $V_{ds}=0,2$ В. Знаками « Δ » и « \bullet » показаны кривые, полученные для разных направлений развертки напряжения. (b) Ток I_{ds} в зависимости от тянущего напряжения V_{ds} и от температуры для образца после перехода в изолирующее состояние. Скорость развертки напряжения составляла $0,05$ В/с для всех приведенных измерений

Показана возможность использования метода нестационарной зарядовой спектроскопии глубоких уровней для исследования уровней энергии КТ графена, изучены процессы релаксации неравновесного заряда в пленках с КТ и определен их энергетический спектр. Показано наличие от 1 до 3 уровней размерного квантования (например, для биграфена $0,09$ эВ, $0,18$ эВ, $0,33$ эВ) для пленок графена сразу после перехода в изолирующее состояние. Обнаружено, что с увеличением толщины пленок и КТ от монослоя нм до 10 монослоев время релаксации неравновесного заряда уменьшается (Рис. 4) на четыре порядка (от 10^{-2} до 10^{-6} с) из-за уменьшения степени фторирования нижних слоев и, соответственно, уменьшения высоты и ширины потенциального барьера.

Исследована возможность управления скоростью релаксации неравновесного заряда при помощи дневного освещения либо путем повышения степени фторирования системы графен/фторографен. Характерные времена релаксации заряда в условиях освещения составили $\sim 10^{-6}$ с, что на 2-4 порядка меньше значений полученных в темноте. Воздействие видимого света приводит к оптическому возбуждению

захваченных в КТ носителей на некоторый уровень энергии, с которого происходит их уход в область фторированного графена. В случае дополнительного фторирования характерное время эмиссии носителей с КТ составляет $\sim 10^{-6}$ с и не меняется в случае разных условий подсветки. Малые значения энергии активации в диапазоне от 0 до 0,2 эВ для измерений в условиях подсветки и в случае дополнительного фторирования интерпретированы как флуктуации потенциала, которые определяют миграцию носителей заряда в области фторированного графена.

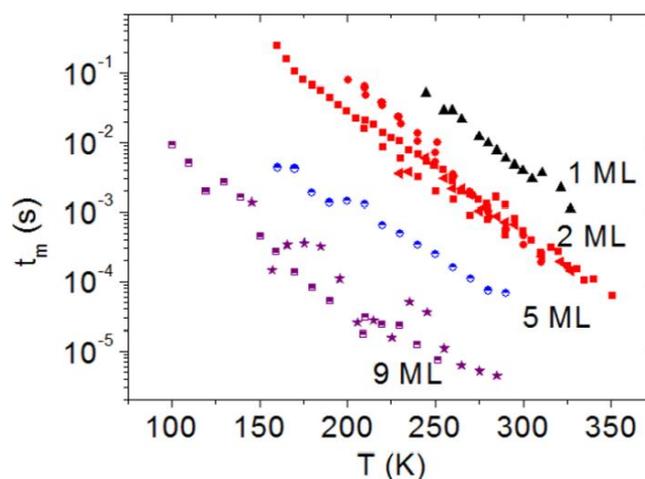


Рис. 4. Зависимость времени эмиссии носителей заряда от температуры для образцов с разной толщиной (количеством монослоев, ML).

Результаты фторирования суспензии графена изложены в **пятой главе диссертации**. Найден перспективный для приложений способ значительного уменьшения размеров и толщины частиц графеновой суспензии. Обнаружено, что эффект уменьшения размеров частиц происходит за счет взаимодействия составляющих фторирующего раствора и суспензии, приводя к фрагментации частиц и их расслоению. Предложен способ оценки степени фторирования суспензии и изучены изменения свойств получаемых пленок, такие как диэлектрическая проницаемость, напряженность электрического поля при пробое, величина заряда в пленках и на гетерогранице структур металл – диэлектрик полупроводник..

Методами атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии изучена эволюция структурных свойств пленок на основе частично фторированной графеновой суспензии по мере увеличения времени обработки в водном растворе HF. Показано, что толщина и структура пленок существенно изменяются по мере увеличения степени фторирования суспензии (рис. 5). Размеры частиц до фторирования составляли ~ 1 -2 мкм в диаметре и до 20 – 70 нм в толщину, после фторирования в течение ~ 40 -60 дней их размеры уменьшались двух характерных размеров 200-400 нм и 20-30 нм и до толщин $\sim 1,5$ нм. С увеличением времени фторирования из суспензии получают все

боле однородные тонкие пленки (до 10-20 нм) с рельефом до 1,5 нм. Метод получения пленок не имеет принципиальных ограничений по площади нанесения. Показано, что существует оптимальный состав для протекания процессов фрагментации и расслоения частиц. Предложена качественная модель взаимодействия (Рис. 6а) составляющих HF-раствора и суспензии, стимулирующая неоднородные механические напряжения, способствующие фрагментации и расслоению частиц суспензии.



Рис. 5. Изображения поверхности пленок для разного времени фторирования, полученные методом сканирующей электронной микроскопии. Масштаб на рисунках одинаковый, а – исходный вид поверхности нефторированных пленок, b – поверхность пленок после 2 дней фторирования, c – после 10 дней, d – после 40 дней. На вставке рис. d показано изображение края пленки, снятое под углом 45° к поверхности, FG – фторографен, Si - кремний.

Представлены результаты изучения химического состава пленок из суспензии методами КРС, РФЭС и инфракрасной спектроскопии. При анализе спектров РФЭС обнаружено, что образование связей «углерод-фтор» приводит к образованию комплексов CF и CF₂. Продемонстрировано, что свойства созданных из частично фторированной графеновой суспензии пленок перспективны для нанoeлектроники. Определены диэлектрическая проницаемость - в зависимости от степени фторирования она менялась от $\sim 3,2$ до $\sim 1,1$ (Рис. 6b), напряженность электрического поля при пробое ($1,2 \times 10^6$ В/см) и величина заряда в пленках (до $\sim 5 \times 10^{10}$ см⁻²). Показано, что плотности поверхностных состояний на границе раздела с кремнием достаточно малы и составляют $\sim 2 \times 10^{10}$ см⁻². Изучены зависимость зарядов в пленках от степени фторирования и от типа подложки. Основываясь на работе [5] сделана оценка степени фторирования пленок в зависимости от продолжительности фторирования и величины их диэлектрической проницаемости (Рис. 6b). Диэлектрические свойства тонких пленок

в сочетании с их стабильностью позволяют использовать такие пленки как защитные и изолирующие покрытия.

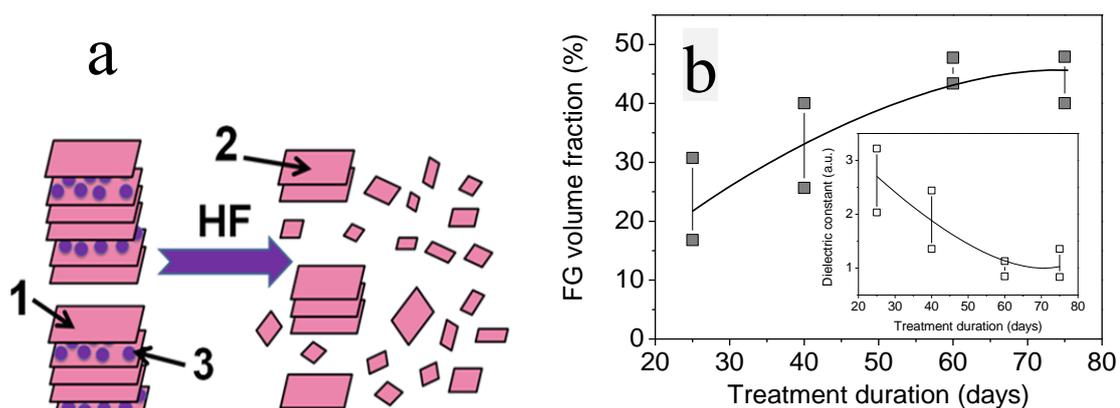


Рис. 6. (а) Схематичное изображение расслоения и фрагментации исходных частиц в результате обработки в растворе плавиковой кислоты и образование частиц меньших размеров; 1 – исходная частица, 2 – фторографен, 3 - слой ДМФА. (б) Зависимость степени фторирования пленок от времени фторирования в растворе. На вставке показана зависимость диэлектрической проницаемости пленок ϵ от времени фторирования, определенная из вольт-фарадных измерений.

В главе 6 в результате обобщения полученных экспериментальных данных представлена связь между степенью фторирования и электрическими и структурными свойствами созданных пленок. В главе обсуждаются такие интересные для практического использования эффекты и материалы, пленки графена с мультибарьерами из фторированного графена для управления проводимостью слоя, пленки фторографена с встроенными в них квантовыми точками графена, а также пленки из частично фторированной графеновой суспензии для которых обнаружен обратимый биполярный резистивный эффект.

Обсуждаются перспективы использования разных конкретных пленок графена и мультиграфена с различной степенью фторирования. В процессе исследования взаимодействия пленок графена с водным раствором плавиковой кислоты создан и изучен ряд материалов с широким диапазоном электрофизических и структурных свойств. Для пленок, подвергнутых в течение нескольких секунд обработке водным раствором HF, показана возможность выдерживать электрическое напряжение до 5 В вместо 0,7 В, как это наблюдалось до обработки. Кроме того, в параграфе описывается способ защиты пленок графена от фторирования путем предварительной обработки пленок в изопропиловом спирте. Подобный метод защиты интересен с точки зрения обеспечения возможности локальной модификации фторируемых пленок.

Предложенный нами подход с химической модификацией границ доменов графена и формированием мультибарьерной системы демонстрирует хорошие перспективы использования данного материала для транзисторов, электронных ключей и других электронных устройств, где требуется эффективное управление тока. Показана возможность модуляции тока напряжением на затворе $I_{on}/I_{off} \sim 10^3 \cdot 10^4$ без уменьшения подвижности носителей заряда для сформированных мультибарьерных систем графен / фторографен (Рис. 7а). Пленки демонстрируют относительно высокие подвижности носителей в функционализированном графене ($\mu_h = 2700 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ и $\mu_e = 1500 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ и при $T=300 \text{ К}$). Большое значение величины I_{on}/I_{off} связано с тем, что ток через канал транзистора при наличии в нем барьера состоит из двух компонент: (а) из туннельного тока, связанного с прямым туннелированием через барьер, (б) и из тока термоэлектронной эмиссии, связанного с перебросом термически возбужденных носителей над барьером [6]. Управление током при этом обеспечивается модуляцией высоты потенциальных барьеров напряжением на затворе. Создание латеральных мультибарьерных структур «графен/фторографен» позволяет получать транзисторы с параметрами, сравнимыми с современными используемыми в интегральных схемах кремниевыми МОП-транзисторами.

Для пленок фторированного графена с встроенными в них квантовыми точками графена обсуждаются их стабильность, технологическая простота получения и возможность управления величиной времени эмиссии носителей заряда с квантовых точек графена и мультиграфена на 4 порядка (Рис. 4). Причина такой высокой степени управления связана со структурой барьера графен / фторографен. Стабильность квантовых точек в матрице фторографена обусловлена несколькими причинами – отсутствием подверженных действию внешней среды краев и оборванных связей (они встроены в химически и термически стабильную матрицу) и отсутствием дефектов в решетке графена (все наиболее дефектные и реакционно активные области фторируются в первую очередь).

Для пленок из фторированной суспензии наблюдался обратимый биполярный резистивный эффект (Рис. 7б) с отношением токов $I_1/I_0 \sim 10^2 \cdot 10^3$ и с низким напряжением $\sim 2 \text{ В}$ переключения между состояниями с разным сопротивлением. Резистивный эффект наблюдался также для частично фторированных пленок, полученных методами электростатического расщепления и методом осаждения из газовой фазы (Рис. 3а). Предполагается, что способность переключаться между состояниями с разным сопротивлением является характерным свойством систем квантовых точек графена, разделенных друг от друга барьерами из фторографена

толщиной ~80-130 нм и объясняется формированием проводящих каналов в результате перестройки и перезамыкания связей CF.

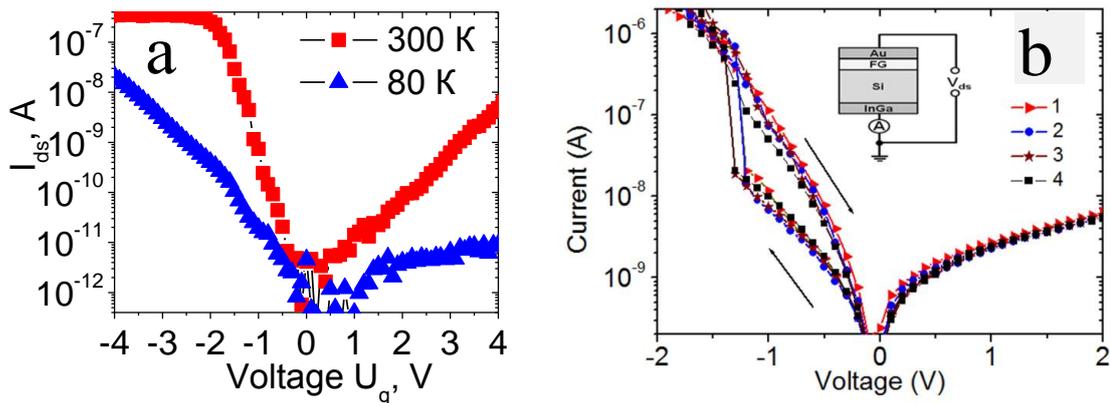


Рис. 7. (а) Зависимость тока I_{ds} от напряжения затворе U_g для пленки толщиной 3 нм после HF-обработки в течение 4 минут (состояние перед переходом в изолирующее состояние), тянущее напряжение $U_{ds}=200$ мВ, в качестве затвора использована подложка кремния Si. (б) Вольт-амперная характеристика для структуры Au/FG/p-Si, измеренная при комнатной температуре (300K). Толщина фторированной пленки - 80 нм. Условная схема измерений показана на вставке. Для отрицательной ветви напряжения показано абсолютное значение тока.

В заключении перечислены основные результаты, полученные в диссертации.

Результаты и выводы:

Разработаны физические основы технологий получения новых материалов с управляемыми свойствами на основе графена и фторографена. Простой, технологичный и дешевый подход, предложенный нами, решает проблему получения фторографена, самого стабильного диэлектрика на основе графена. В результате открываются возможности для создания гетероструктур и композитных материалов из графена с различной степенью фторирования, с управляемыми свойствами, перспективными для широкого спектра приложений.

1. Разработан новый технологически простой метод фторирования графена, мультиграфена и графеновой суспензии в водном растворе плавиковой кислоты, позволяющий получать спектр материалов, свойства которых варьируются от полуметалла до изолятора в зависимости от степени фторирования. Обнаружено, что фторирование происходит в узком диапазоне концентраций плавиковой кислоты (1-4%) в ее водном растворе. Показано, что в результате формирования сетки фторографена на границах доменов поликристаллического графена (начальная стадия фторирования) происходит обратимый переход из проводящего в изолирующее состояние (скачок сопротивления на 6-7 порядков). Определена энергия активации процесса

фторирования (1,4 эВ), и найдено, что характерное время перехода в изолирующее состояние линейно зависит от толщины пленок вследствие последовательного послойного протекания реакции фторирования. При дальнейшем фторировании обнаружено формирование гофрировок на поверхности пленок с характерным периодом 100-200 нм и высотой 6-10 нм, связанное с различием постоянных решеток графена и фторографена

2. Впервые получены и исследованы самоформирующиеся массивы квантовых точек графена в изолирующей матрице фторографена. Определен диапазон изменения размеров квантовых точек от 70-50 нм до 10-20 нм с плотностью $(6-1) \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ в зависимости от степени фторирования пленок. Показано, что квантовые точки имеют р-тип легирования с концентрацией носителей заряда $(2-5) \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Изучен энергетический спектр квантовых точек графена и мультиграфена и определены величины барьеров на границе графен/фторографен для транспорта носителей в мультибарьерной структуре.

3. Обнаружено, что время релаксации неравновесного заряда, захваченного квантовыми точками уменьшается на четыре порядка (от 10^{-2} до 10^{-6} с) с увеличением толщины пленок от одного монослоя до 10. Эффект связан с изменением параметров барьеров во внутренних монослоях пленок в результате уменьшения степени их фторирования. Найдена возможность управления скоростью релаксации заряда при использовании подсветки. Характерные времена релаксации заряда при дневном освещении на 2-4 порядка меньше значений полученных в темноте. Время релаксации $\sim 10^{-6}$ с, измеренное для пленок с высокой степенью фторирования, связано с миграцией носителей во фторированном графене, в котором обнаружены значительные (до $\sim 0,2$ эВ) флуктуации потенциала.

4. Показано, что процессы, сопутствующие фторированию графеновой суспензии в водном растворе плавиковой кислоты, приводят к уменьшению латеральных размеров частиц суспензии на 1-2 порядка и их расслоению до 1-5 монослоев. Предложена модель расслоения и фрагментации частиц суспензии, основанная на взаимодействии компонентов раствора и наличии неоднородных механических напряжений. В результате из суспензии фторированного графена получены тонкие (до 10 нм), однородные изолирующие пленки с рельефом поверхности высотой $\sim 1,5$ нм. Метод получения пленок не имеет принципиальных ограничений по площади нанесения. Определена диэлектрическая проницаемость пленок на основе фторированной суспензии (3,2–1,1) в зависимости от степени фторирования. Показано, что эти пленки, использованные в качестве диэлектрика в структурах металл-диэлектрик-полупроводник, имеют высокие пробивные напряжения ($\sim 1,2 \times 10^6$ В/см) и крайне

низкие заряды $\sim(2-5) \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$, что делает их перспективными для таких практических приложений, как защитные покрытия и изолирующие слои.

5. Создан ряд новых материалов на основе частично фторированного графена с управляемыми свойствами, перспективных для различных приложений:

1. материалы с мультибарьерами графен / фторографен,
2. пленки с массивами квантовых точек графена в матрице фторографена,
3. изолирующие и защитные покрытия из фторированного графена.

Для сформированных мультибарьерных систем графен / фторографен показана возможность модуляции тока напряжением на затворе на 3-4 порядка без уменьшения подвижности носителей заряда. Продемонстрирована возможность использования полученных материалов для резистивной памяти, транзисторных структур и элементов логики. Найдены способы защиты графена от фторирования для обеспечения возможности его локальной модификации.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

[A1] N. A. Nebogatikova, I. V. Antonova, V. A. Volodin, V. Ya. Prinz / Functionalization of graphene and few-layer graphene with aqueous solution of hydrofluoric acid // *Physica E.* – 2013. – Vol. – No. 52. – P. 106-111.

[A2] Небогатикова Н.А., Антонова И.В., Володин В.А., Принц В.Я., 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. – Т. 9. – № 1-2. – С. 59-65.

[A3] Н. А. Небогатикова, И. В. Антонова, А. И. Комонов, В. Я. Принц / Создание массивов квантовых точек графена и мультиграфена в матрице фторографена // *Автометрия.* – 2014. – Т. 50. – №3. – С. 101-107.

[A4] I.V. Antonova, N.A. Nebogatikova, V.Ya. Prinz / Self-organized arrays of graphene and few-layer graphene quantum dots in fluorographene matrix: charge transient spectroscopy // *Applied Physics Letters.* – 2012. – Vol. 104. – P. 193108.

[A5] Nebogatikova, I.V. Antonova, V.Ya. Prinz, V.B. Timofeev, S.A. Smagulova / Graphene quantum dots in fluorographene matrix formed by means of chemical functionalization // *Carbon.* – 2014. – Vol. 77. – P. 1095-1103.

[A6] I.V. Antonova, N. A. Nebogatikova, V. Ya. Prinz, V. I. Popov, S. A. Smagulova / Light-assisted recharging of graphene quantum dots in fluorographene matrix // *Journal of Applied Physics.* – 2014. – Vol. 116. – P. 134310.

[A7] N.A. Nebogatikova, I.V. Antonova, V.Ya. Prinz, I.I. Kurkina, V.I. Vdovin, G.N. Aleksandrov, V.B. Timofeev, S.A. Smagulova, E.R. Zakirov, V.G. Kesler / Fluorinated

graphene dielectric films obtained from functionalized graphene suspension: preparation and properties // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – Vol. 17. – p. 13257–13266.

[A8] I.V. Antonova, N.A. Nebogatikova, V.Ya. Prinz / Chemical functionalization as an approach for the creation of arrays of graphene quantum dots embedded in dielectric matrix // CRC Press, Taylor & Francis Group, 2015, p. 430-453.

Патенты

1. Н. А. Небогатикова, И.В. Антонова, В.Я. Принц, Способ формирования тонких пленок фторографена, патент РФ на изобретение №2511613, приоритет от 04.10.2012, дата регистрации патента 7 февраля 2014 г.

2. И.В. Антонова, Н.А. Небогатикова, В.Я. Принц, Способ изготовления активного слоя для резистивной памяти, заявка на патент РФ, приоритет от 12.01.2015, регистрационный номер №2015101059.

Список цитируемой литературы:

1. A. Geim, K. Novoselov / The rise of graphene // *Nature Materials*. – 2007. – Vol. 6. – P. 183-191.

2. W. K. Lee, R. J. T., D. Gunlycke, R. R. Stine, C. R. Tamanaha, W. P. King, P. E. Sheehan / Chemically Isolated Graphene Nanoribbons Reversibly Formed in Fluorographene Using Polymer Nanowire Masks // *Nano Letters*. – 2011. – Vol. 11. – No. 12. – P. 5461–5464.

3. D. Samarakoon, Z. Chen, C. Nicolas, X. Wang / Structural and electronic properties of fluorographene // *Small*. – 2011. – Vol. 7. – No. 7. – P. 965-969.

4. Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. Blighe, Z. Sun, S. De, I. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. Ferrari, J. Coleman / High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite //, *Nature Nanotechnology*. – 2008. – Vol. 3. – P. 563-568.

5. Z.-M. Dang, J.-K. Yuan, S.-H. Yao, R.-J. Liao / Flexible nanodielectric materials with high permittivity for power energy storage // *Advanced Materials*. – 2013. – Vol. 25. – No. 44. – P. 6334-65.

6. G. Fiori, A. Betti, S. Bruzzone, G. Iannaccone / Lateral Graphene hBCN Heterostructures as a Platform for Fully Two-Dimensional Transistors // *ACS Nano*. – Vol. 6. – No. 3. – P. 2642–2648.