

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра материаловедения, технологии
и управления качеством

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ
МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПРОВОДЯЩИХ СЛОЕВ МИКРО И
НАНО ЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРОВ**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 4091 группы
направления 22.03.01 «Материаловедения и технологии материалов»,
профиль «Нанотехнологии, диагностика и синтез современных материалов»
института физики

Поляковой Кристины Александровны

Научный руководитель,
к.ф.-м.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

Е.Г. Глуховской

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой,
д.ф.-м.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

С.Б. Вениг

инициалы, фамилия

Саратов 2022

Введение. В современном мире развитие мобильных и интерактивных устройств привело к поиску новых материалов, открывающих новые возможности, позволяющие новым приборам работать быстрее или быть более компактными. До недавнего времени в электронных устройствах применялись преимущественно кремний, оксид индия-олова, арсенид галлия, золото, антимонид индия, арсенид алюминия-галлия и другие материалы. Но данные вещества имеют ряд минусов. Например, оксид индия-олова является дорогим, хрупким, а также подвержен термической деградации [1]. Кремниевые солнечные элементы с p-n-переходом, благодаря своим преимуществам – высокой эффективности и стабильности, являются доминирующими фотоэлектрическими продуктами на рынке и широко используются в нашей обычной жизни. Лучшие монокристаллические кремниевые солнечные элементы показали мощность преобразования энергии до 25 %, а коммерческие модули солнечных батарей достигли эффективности около 19 %. Однако кремниевые пластины хрупки, имеют высокую стоимость и сложный процесс производства, что ограничивает их применение [2]. Основная проблема состоит в том, что атомы в такого рода материалах связаны довольно жесткими ковалентными связями. Поэтому из-за технических ограничений в производстве высокоинтегрированных устройств и требований к гибким и прозрачным устройствам существует потребность в альтернативной системе материалов, которая была бы способна заменить кремний, оксид индия-олова и другие.

В последнее время проводятся обширные исследования различных органических и неорганических устройств на основе углерода, в частности, графена [3]. Уникальная двумерная (2D) структура графеновых нанолентов (GNS), в сочетании с выдающейся электропроводностью, высокий оптический коэффициент пропускания, исключительная механическая гибкость и долговечность делает их идеальным кандидатом для широкого круга потенциальных применений, включая плоские дисплеи, оптоэлектронику, датчики, системы преобразования и хранения энергии, емкостную деионизацию

и так далее. Ожидается, что новые материалы должны быть дешевле и более доступны, обладать новыми свойствами – в частности, обладать гибкостью и при этом не менять своих проводящих и оптических свойств.

Графеновые устройства могут быть изготовлены с использованием тех же методов, которые в настоящее время применяются в кремниевой промышленности. Необычные свойства этого материала привлекли широкое внимание к передовым концепциям устройств, включая сверхчувствительные молекулярные сенсоры; сверхбыстрые, сверхширокополосные оптические насыщающиеся поглотители, прозрачные проводники, и другие фотонные и оптоэлектронные приложения; устройства гетероперехода с туннелированием Клейна; нанoeлектромеханические системы; умножители частоты электрических сигналов; электронные устройства спинного транспорта; и высокочастотные (порядка терагерца) полевые транзисторы.

Однако, несмотря на такой огромный технологический потенциал, реализация перспектив повсеместного применения устройств зависит от возможности контролируемого получения графеновых слоев большой площади, равномерной толщины и без дефектов на подложках, совместимых с современными коммерческими технологиями обработки [4].

Целью выпускной квалификационной работы является получение пленок на основе углеродных материалов и исследование возможности применения их в качестве материалов проводящих слоев в устройствах микро- и нанoeлектроники.

На основе поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- анализ литературы на заданную тему;
- подготовка рабочих растворов, включающих расчет количества веществ (величину навески углеродных материалов, объем растворителей) для получения рабочего раствора требуемой концентрации;
- формирование и исследование монослоев на основе углеродных материалов;
- получение и обсуждение результатов.

Дипломная работа занимает 53 страницы и имеет 35 рисунков.

Обзор составлен по 35 информационным источникам.

Во введение рассматривается актуальность работы, устанавливается цель и выдвигаются задачи для достижения поставленной цели.

Первый раздел представляет собой теоретический обзор возможности применения углеродных материалов, таких как пирен, графен, оксид графена, углеродные нанотрубки для создания проводящих слоев микро и nano электронных приборов.

Во втором разделе работы производится подготовка рабочих растворов, включающих расчет количества веществ (величину навески углеродных материалов, объем растворителей) для получения рабочего раствора требуемой концентрации, анализ, полученных изотерм сжатия и графиков поверхностных потенциалов монослоев оксида графена, графена, углеродных нанотрубок. А также было получено АСМ изображение углеродных нанотрубок.

Основное содержание работы

В первой главе первого раздела были рассмотрены углеродосодержащие вещества (структура свойства, получение). Подробно рассматриваются полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), такие как: пирен, овален, коронен, возможность создания с их использованием проводящих слоев. Полиароматические углеводороды, такие как пирен, коронен – это сильные электронодонорные материалы, и их можно комбинировать с некоторыми другими материалами для создания электронодонорно-акцепторных систем. Такие системы можно использовать для эффективного сбора света и преобразования энергии [5]. Помимо ПАУ также были рассмотрены свойства, структура графена, оксида графена и углеродных нанотрубок.

Графен имеет уникальные электронные свойства, за счет нескольких его особенностей: Во-первых – это электронный спектр графена. Во-вторых, электронные волны в графене распространяются внутри слоя толщиной всего в один атом, что делает их доступными для различных сканирующих зондов, а

также чувствительными к близости других материалов, таких как диэлектрики, сверхпроводники, ферромагнетики и так далее. В-третьих, графен демонстрирует удивительное электронное качество. Его электроны могут без рассеяния преодолевать субмикрометровые расстояния даже в образцах, помещенных на атомарно-шероховатую подложку, покрытую адсорбатами и при комнатной температуре. В-четвертых, благодаря безмассовым носителям и малому рассеянию квантовые эффекты в графене устойчивы и могут сохраняться даже при комнатной температуре [6].

Оксид графена представляет собой сверхбольшую органическую молекулу, содержащую двумерную углеродную сетку. В отличие от обычного графена он обеспечивает широкий набор химических методов для прикрепления различных функциональных групп к его поверхности для управления оптической прозрачностью, электрической и теплопроводностью. В начале волны интереса ГО рассматривался только как способ массового производства дешевого графена. Поэтому важнейшая задача трансформации ГО заключалась в полном восстановлении структуры и свойств графена. Структура и химический состав ГО при высокой степени окисления нестабильны. Значительная часть кислородсодержащих функциональных групп может быть легко удалена с базальной плоскости частицы ГО благодаря высокой реакционной способности поверхности [7].

Углеродные нанотрубки (УНТ) – полые нанотрубки, состоящие из атомов углерода. Цилиндрические молекулы углерода имеют высокое отношение длины к диаметру (длина-диаметр), обычно превышающее 10³, диаметр от 1 нанометра до десятков нанометров и длину до миллиметров. Эта уникальная одномерная структура и сопутствующие свойства наделяют углеродные нанотрубки особой природой, предоставляя им неограниченный потенциал в приложениях, связанных с нанотехнологиями. Проводимость УНТ вызывает значительный практический интерес. УНТ с определенными комбинациями N и M (структурные параметры, указывающие на степень скрученности нанотрубки) могут быть высокопроводящими, и, следовательно, их можно

назвать металлическими. Было показано, что их проводимость зависит от их хиральности (степени скрученности), а также от их диаметра [8].

Во второй главе рассматриваются различные технологии получения проводящих слоев на основе углеродных материалов. Проанализированы такие методы, как: химическое осаждение из газовой фазы (CVD), химические методы эксфолиации, основанные на методе Хаммерса, электрохимическое расслаивание графита. Многие методы получения пленок на основе углеродных материалов имеют такие минусы как дороговизна использования технологии, большая затрата времени для роста пленок, ограничения по получению пленок с заданными свойствами, разрушение структуры углеродного материала, трудность восстановления его и многие другие [9]. Поэтому для экспериментов была выбрана технология Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ).

В третьей главе описывается метод (ЛБ). Метод ЛБ широко распространен из-за его возможностей построения высокоорганизованных молекулярных структур на большой площади, контроля толщины и состава пленок на молекулярном уровне. Следовательно, он позволяет более легко по сравнению с другими методами осуществить последовательную сборку одномерных и наноразмерных блоков. Другим важным преимуществом метода является использование очень малых количеств вещества по сравнению с другими методами иммобилизации.

Технология Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) также может использоваться для формирования на поверхности раздела фаз вода-воздух монослоев графена (а также и других углеродных материалов) и переноса их на твердые подложки. Метод Ленгмюра-Блоджетт универсален в большинстве случаев и основан на принципе послойного контроля мономолекулярного слоя органического материала от границы раздела жидкость-воздух до твердой подложки, а также способствует созданию новых наноматериалов в различных конкретных конфигурациях, с заданными структурами, последовательностями и топологиями [10].

В первой главе второго раздела идет описание рабочих растворов, условий проведения экспериментов. Расчет концентрации веществ в растворе можно рассчитать с помощью массовой доли растворенного вещества w_i , которая выражается в долях единицы или процентах (формула **Ошибка! Источник ссылки не найден.**):

$$w_i = \frac{m_i}{m} \text{ или } \bar{w}_i = \frac{m_i}{m} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где m_i – масса растворенного вещества, m – масса раствора.

Эта формула может быть использована для расчетов сложных веществ для которых структурные единицы не имеют точной молярной массы: в случае полимеров у которых варьируется степень полимеризации, для наночастиц, которые невозможно воспроизвести с точностью до атома, для углеродных нанотрубок, которые после синтеза имеют как правило нормальное распределение по длинам или диаметрам, и т.п.

Используется также молярная концентрация $C(v)$, которая измеряется в моль/л (формула **Ошибка! Источник ссылки не найден.**).

$$C(v) = \frac{n_i}{V} = \frac{m_i}{(M_i \cdot V)}, \quad (2)$$

где M_i – молярная масса растворенного вещества г/моль, n_i – количество вещества в молях, V – объем раствора в литрах, m_i – масса растворенного вещества в граммах.

Для исследований использовались следующие реактивы: графен, углеродные нанотрубки, оксид графена, хлороформ.

Далее проводилось описание методики и условий формирования монослоев и исследования на поверхности воды. Графеновые слои исследовались с помощью корыта Ленгмюра-Блоджетт (KSV Nima LB Trough Medium KN 1003, Финляндия) и датчика поверхностного потенциала (KSVNIMA, Финляндия), имеющего погрешность ± 1 мВ. Сжатие было симметричное, скорость движения барьеров 15 мм/мин.

В результате всех экспериментов были получены: графики поверхностного давления различных объемов графена, поверхностного

давления и поверхностного потенциала графена объемом 500 мкл при различной температуре субфазы, поверхностного потенциала оксида графена при различном объеме раствора, поверхностного давления растворов углеродных нанотрубок разного объема, поверхностного потенциала растворов углеродных нанотрубок разного объема, график зависимости площади и поверхностного потенциала от времени для монослоя углеродных нанотрубок, сформированного из 600 мкл, при различной температуре субфазы.

Заключение. В ходе проделанной научно-исследовательской работы:

1 были найдены и проанализированы источники свойствам исследуемых материалов – графен, углеродные нанотрубки, оксид графена;

2 были найдены и проанализированы источники по созданию монослоев технологией Ленгмюра-Блоджетт;

3 были сформированы и исследованы плавающие монослои Ленгмюра содержащие графен, оксид графена и углеродные нанотрубки. Получены изотермы сжатия и зависимости поверхностного потенциала слоев углеродных нанотрубок, графена и оксида графена на границе раздела воздух-вода в зависимости от объема и температуры. Из изотерм сжатия были определены основные параметры монослоя.

Установлено, что с увеличением аликвоты раствора углеродных нанотрубок изотермы смещаются в сторону больших удельных площадей. При увеличении объема аликвоты с 300 мкл до 600 мкл приводит к смещению точки подъема изотермы и увеличению удельной площади монослоя на 6%. Кроме того, поверхностный потенциал увеличился на 98%. При более низкой температуре субфазы увеличивается область сжатия, при которой поверхностное давление возрастает.

Видно, что с увеличением вносимого объема раствора графена точка отрыва изотермы смещается в сторону большей занятой площади. 500 мкл было достаточно для формирования плотноупакованного монослоя графена. Максимальный модуль сжатия графена составляет 22,4 мН/м при 500 мкл. Кривые поверхностных потенциалов показывают, что значение поверхностного

потенциала увеличивается со временем на 56 и 80 % при температуре субфазы 24 и 8 °C соответственно.

При 100 и 200 мкл изотермы сжатия оксида графена оказались неустойчивыми. При 300 мкл изотерма поверхностного давления показала смещение точки подъема вправо и меньшее количество газовой фазы, при этом поверхностное давление увеличилось на 78%, а значение поверхностного потенциала увеличилось на 97% относительно 100 и 200 мкл.

Список использованных источников

1 Yahya, I. Carbon Nanotube-Activated Thin Film Transparent / I. Yahya, Seri Mastura Mustaza Huda // Conductor Applications. – 2018. – P. 53-71.

2 Liu, Z. Functionalized graphene and other two-dimensional materials for photovoltaic devices: device design and processing / Z. Liu, S. P. Lau, F. Yan // Chem. Soc. Rev. – 2015. – V. 44. – P. 5638-5679.

3 Xu, Y. Assembly of chemically modified graphene: methods and applications / Y. Xu, G. Shi // J Mater Chem. – 2011. – V. 21 – P. 3311-3323.

4 Nyakiti, L. O. Enabling graphene-based technologies: Toward wafer-scale production of epitaxial graphene / L. O. Nyakiti // MRS Bull. – 2012. – V. 37, № 12. – P. 1149-1157.

5 Глуховской, Е. Г. Исследование ленточных монослоев смесей пирена и арахиновой кислоты методом скачка поверхностного потенциала / Е. Г. Глуховской, Г. В. Трушков, В. Н. Миронюк // СГУ. – 2021. – С.120-121.

6 Губин, С. П. Графен и материалы на его основе / С. П. Губин, С. В. Ткачев // Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова. – 2010. – С. 1-39.

7 Geim, A. K. Graphene: Status and Prospects / A. K. Geim // Science. – 2009. – V. 324, № 5934. – P. 1530-1534.

8 Park, S. Chemical methods for the production of graphenes / S. Park, R. S. Ruoff // Nat. Nanotechnol. Nature Publishing Group. – 2009. – V. 4, № 4. – P. 217-224.

9 Carbon nanotube [Электронный ресурс] : Properties & Uses, Britannica

[Электронный ресурс] : [сайт]. – URL: <https://www.britannica.com/science/carbon-nanotube> (дата обращения: 17.04.2022). – Загл. с экрана. – Яз. англ.

10 Su, C. High-Quality Thin Graphene Films from Fast Electrochemical Exfoliation / C. Su // ACS Nano. – 2011. – V. 5, № 3. – P. 2332-2339.