08

Цепочки композитных наночастиц графен : h-BN и фторированный графен : V₂O₅ на наноструктурированной поверхности полимера

© И.В. Антонова^{1,2}, В.А. Селезнев¹, Н.А. Небогатикова¹, А.И. Иванов¹, В.С. Тумашев¹

¹ Институт физики полупроводников им. Ржанова СО РАН,

Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный технический университет,

Новосибирск, Россия

E-mail: antonova@isp.nsc.ru

Поступила в Редакцию 7 декабря 2023 г. В окончательной редакции 15 января 2024 г. Принята к публикации 28 января 2024 г.

Исследованы структуры, сформированные при нанесении суспензий композитных наночастиц на решетки из массива протяженных канавок, сформированных с помощью импринт—нанолитографии на поверхности полимера. Наночастицы V_2O_5 , покрытые фторированным графеном (FG), или композитные наночастицы графен (G):h-BN были нанесены на полимер с помощью 2D-печати. Показано, что обработка полимерных решеток кислородной плазмой, дополнительное напыление и удаление слоя золота модифицируют свойства поверхности и позволяют организовать различные варианты сборки наночастицы практически с ней не взаимодействуют. Обработка кислородной плазмой приводила к формированию слоя из наночастиц по всей поверхности решетки, с заполнением в первую очередь наноканавок. Долговременная активация была получена путем напыления золота с последующим его механическим удалением с использованием метода адгезивного переноса. В случае долговременной активации поверхности наночастицы располагаются исключительно на верхней части полимерных полос, практически не уменьшая глубину рельефа решетки. Частицы FG:V₂O₅ располагаются в середине полимерных полос (наногребня), тогда как G:h-BN формировали две цепочки наночастиц вдоль ребер гребня.

Ключевые слова: импринт-литография, полимерная решетка, долговременная активация, наночастицы, 1Dцепочки, электрические свойства.

DOI: 10.61011/FTT.2024.03.57481.270

1. Введение

Гибкая (растягиваемая, носимая) электроника включает в себя целый класс различных электронных устройств, которые могут быть подвергнуты механическим воздействиям в определенных рамках (согнуты, свернуты, растянуты) без ущерба для их функциональных свойств. Ожидается, что гибкая электроника в ближайшем будущем позволит создавать всевозможные гаджеты, сенсорные экраны, сенсоры, огромный спектр медицинских приложений, устройств связи и Интернета [1-5]. Развитие гибкой электроники сопряжено с интенсивным развитием стрейнтроники, относительно нового направления в физике конденсированного состояния вещества, использующего методы деформационной инженерии и физические эффекты, наведённые механическими деформациями в твёрдых телах, для реализации нового поколения устройств информационных, сенсорных и энергосберегающих технологий [5,6].

Наноструктурированные подложки обеспечивают уникальную возможность для создания структур из наночастиц с контролируемым распределением и свойствами. Выбирая сочетание подложка/наночастица, технологию обработки и создания структур, можно задать потенциал применения получаемых структур для наноэлектроники (метаматериаллы, плазмонные материалы), биоссенсорики или медицины [7-9]. Нужно отметить, что наноструктурирование подложек позволяет создавать различающиеся с точки зрения химической активности области, в частности, благодаря введению локальной деформации. Кроме того, деформации зачастую способствуют увеличению адсорбционной способности локальных областей за счет снижения энергетических барьеров [10]. Так, селективное осаждение тонкого переходного слоя металла, создающего деформации и стимулирующие рост островков плазмонных металлических наночастицах обсуждается в работе [11], представляет собой новую стратегию создания уникальных морфологий, которые трудно достичь с помощью традиционных процессов. Аналогичный простой, экономически эффективный метод создания селективного осаждения наночастиц был использован для производства сенсоров на основе углеродного нановолокна [12].

В данной работе найдены условия формирования и свойства одномерных цепочек из функциональных наночастиц на решетке из полимерного материала на основе поликарбоната: частицы V₂O₅ декорированные фторированным графеном для мемристоров и композит-



Рис. 1. Схематичное изображение: *I* — решетки создаваемой с помощью импринт-литографии на подложке из материала на основе поликарбоната и *2* — изображение решетки с активированной поверхностью за счет напыления и механического удаления слоя золота.



Рис. 2. *а* — АFM-изображение поверхности полимерной решетки после напыления слоя Au толщиной 30 nm и его удаления с верхней части (гребней) решетки (глубина канавок 150 nm, период 180 nm), *b* — рельеф поверхности в направлении поперек канавок решетки, подтверждающий ожидаемые параметры решетки.

ные частицы из графена и гексагонального нитрида бора (h-BN) формировали цепочки на наногребнях решетки (V_2O_5/FG — цепочки по центру гребня, а G:h-BN — вдоль ребер гребня).

2. Методы получения и исследования структур

С помощью наноимпринт-литографии на поверхности полимерной подложки (IPS, материал на основе поликарбоната, Obducat, Швеция) были изготовлены решетки из массивов наноканавок шириной 80 nm, глубиной 150 nm и периодом 180 nm. Более подробно технология изготовления описана в работе [13].

В работе использованы два способа активации поверхности для изменения адгезии между полимерными решетками и наночастицами. В первом случае использовалась обработка в кислородной плазме мощностью 100 W длительностью 12 и 30 s.

Для реализации второго способа активации на решетку был напылен слой золота толщиной ~ 30 nm. Затем с помощью адгезивного переноса [13] золото было удалено с поверхности верхней части решетки — наногребней (рис. 1). Исследование проводимости полученной таким образом решетки показано, что верхняя часть решетки не обладает проводимостью, тогда как нанополоски золота на дне канавок имеют сопротивление 150–300 Ohm/□ при измерении вдоль нанополосок. Т.е. удаление золота с верхней части решетки происходит полностью с точки зрения электропроводности. В дальнейшем будем называть такие подложки активированными. Изображение такой решетки, полученное с использованием атомно-силовой микроскопии (AFM) представлено на рис. 2. Обнаружено, что свойства таких подложек с точки зрения активации поверхности остаются неизменными на протяжении нескольких месяцев и это позволяет использовать их для нанесения наночастиц.

Наночастицы двух типов были использованы в данной работе (1) Методом золь-гель были синтезированы наночастицы V_2O_5 размером ~ 5 nm [14]. Фторированный графен был получен путем фторирования частиц графена (размер 100–300 nm и толщина до 5 nm), созданных путем расслоения частиц природного очищенного графита в водном растворе плавиковой кислоты [15]. В процессе фторирования происходит дополнительное расслоение и уменьшение частиц, результирующий раз-



Рис. 3. АFM-изображение: *a* — частиц FG: V₂O₅ в канавках неактивированной решетки и *b* — частиц G: h-BN на этой исходной решетке. На вставке — AFM-изображение с другим масштабом и крупными кластерами частиц, *c* — схематичное изображение неактивированной решетки с нанесенными частицами.

мер FG составлял 30–50 nm при толщине до 2 nm [16]. Из частиц V_2O_5 и FG были созданы суспензии с содержанием частиц 1 mg/ml в водном растворе этилового спирта и воды в соотношении 70:30%. Соединение суспензий с частицами FG и V_2O_5 в соотношении 1:1 с последующей ультразвуковой обработкой позволили сформировать композитные наночастицы, когда фторированный графен декорирует благодаря хорошей адгезии частицы FG: V_2O_5 с гидрофильной поверхностью. Ранее было показано, что такие наночастицы демонстрируют резистивные переключения, перспективные для изготовления мемристоров [17].

Другой тип наночастиц был получен из частиц графена (размер 100–150 nm, толщина до 2 nm) и частиц гексагонального нитрида бора (размер 20–50 nm, толщина до 2 nm), синтезированных в плазме. Соотношение компонентов в композитной суспензии составляла 1:1, а массовая доля частиц в исходных суспензиях 1 mg/ml. Свойства таких частиц более подробно описаны в работе [18]. В частицах G:h-BN значительную роль играют полярные частицы гексагонального нитрида бора. Они определяют и быстрый процесс кластеризации и, скорее всего, взаимодействие с подложкой. Латеральный размер композитных частиц составляет 80-90 nm, а их толщина — 10-15 nm.

С помощью 2D-печати на исходные и активированные наноструктурированные поверхности полимерных подложек были нанесены композитные частицы G:h-BN или FG: V₂O₅. Печать позволяла наносить тонкий ровный слой наночастиц. Количество печатных слоев варьировалось от 1 до 3. Для печати использовался струйный принтер Dimatix FUJIFILM DMP-2831. Размер капли, наносимой принтером, составлял ~ 50 μ m, а площадь напечатанной области составляла несколько квадратных миллиметров.

Для получения изображений поверхностей исследуемых пленок и оценки рельефа поверхности использовался атомно — силовой микроскоп Solver PRO NT-MDT. Измерения проводились в контактном и полуконтактном режимах. Электрические характеристики изготовленных пленок исследовались с использованием четырех зондового оборудования JANDEL и испытательной установки HM21 при комнатной температуре (Jandel Engineering Limited, Лимслейд, Великобритания). Вольтамперные характеристики измерялись также пикоамперметром Keithley (модель 6485) на образцах, снабженных двумя контактами, изготовленными из серебра.



Рис. 4. *а* — АFМ-изображение и *b, c, d* — рельеф поверхности решетки после активации в плазме (100 W, 30 s) и нанесения частиц FG: V₂O₅. Рельеф поверхности *b* — вдоль линии *1, с* — вдоль линии *2* и *d* — вдоль линии *3*.

3. Экспериментальные результаты

Если взять исходную структурированную, но неактивированную подложку, и нанести частицы, то оказывается, что частицы не взаимодействуют с решеткой и можно наблюдать либо стекание капель суспензии в канавки (FG: V_2O_5), или просто образование относительно крупных частиц на поверхности решетки, которые не замечают ее структурирования. Данные АСМ представлены на рис. 3.

Основной особенностью нанесения наночастиц FG: V_2O_5 на поверхность, активированную кислородной плазмой, является взаимодействие частиц с решеткой и заполнение канавок решетки. Так, профиль, соответствующий линии 1 рис. 4, *a*, проведенной поперек наноканавкам решетки, показывает глубину 40–50 nm вместо исходной глубины 150 nm (рис. 4, *b*). Профили, соответствующие линиям 2 и 3 рис. 4, *a*, проведенным

по дну наноканавки и по вершине наногребня, имеют рельеф 15-20 nm и 6-8 nm соответственно. Наблюдаемый рельеф связан, скорее всего, с заполнением всей поверхности и, в первую очередь, канавок наночастицами. Исследование электрических свойств нанесенной пленки показало отсутствие проводимости. Использование второго более слабого режима обработки в плазме (100 W, 12 s) привел к аналогичному результату.

После активации полимерной решетки с помощью напыления и удаления слоя золота ситуация меняется. По данным AFM нанесенные 2D-печатью наночастицы располагаются исключительно на вершинах наногребней, не уменьшая глубину наноканавок решетки.

Рассмотрим более подробно результаты нанесения композитных частиц $FG:V_2O_5$ на наноструктурированную поверхность. В случае печати 1 слоя суспензии на AFM-изображении (рис. 5) видны отдельные наночастицы или их кластеры высотой 10 nm, которые рас-



Рис. 5. АFM-изображения поверхности активированной решетки после нанесения 1 слоя наночастиц FG: V₂O₅ в режимах *a* — Мад и *b* — рельефа поверхности. На вставке характерный профиль, проведенный вдоль вершины отдельного гребня, различимы отдельные наночастицы высотой 10 nm.

полагаются на вершинах наногребней решетки. В случае печати 3 слоев частиц получается более плотный слой, покрывающий наногребни решетки (см. рис. 6). На профиле в поперечном направлении (рис. 6, b) видно, что высота наногребней или глубина наноканавок увеличились приблизительно на 10 nm. В результате зонд AFM хуже разрешает дно наноканавок. Профиль поверхности вдоль вершины наногребня решетки (рис. 6, d) позволяет сделать вывод, что наночастицы и их кластеры имеют латеральный размер 80–90 nm, толщину 8–12 nm и образуют одномерные цепочки на вершинах гребней.

На слоях FG: V₂O₅ наблюдаются резистивные переключения с низкими напряжениями 0.005–0.04 V и двухуровневыми переключениями (см. рис. 7). Аналогичные эффекты (снижение напряжения переключения до величин 0.1–0.5 V и появление 2–3 уровневых переключений) наблюдались для кроссбар структур с тонкими (1–2 монослоя из частиц) активными слоями FG: V₂O₅ на неструктурированных подложках. Структурирование подложек привело к дальнейшему уменьшению напряжения переключения, скорее всего, благодаря формированию 1D цепочек из FG: V₂O₅ частиц.

Далее рассмотрим нанесение композитных частиц G:h-BN с помощью печати на активированную поверхность решетки. Рис. 8 показывает изображения поверхности наноструктурированных подложек, с нанесенными методом 2D струйной печати слоями наночастиц G:h-BN. Профиль поперечного сечения наноструктурированной подложки, со слоем наночастиц G:h-BN, соответствующим трем проходам печати приведен на рис. 9. Как видно из рельефа поверхности поперек решетки частицы декорируют края выпуклых полимерных полос, формируя 1D-цепочки из композитных частиц. Такой результат был ожидаем, так как на краях ступенек из-за локальных деформаций имеет место снижение барьера для физической адсорбции наночастиц [19].

Измерение проводимости с использованием четырех зондовой головки строго вдоль этих цепочек дало поверхностное сопротивление R = 50-70 kOhm/sq, а незначительный разворот образца приводил к полной блокировки проводимости. На рис. 10 представлены вольт-амперные характеристики, измеренные между серебряными контактами на поверхности решетки (в проводимости участвовали несколько полосок решетки) в зависимости от расстояния между контактами, контакты отстояли друг от друга на расстоянии 2 mm. Сопротивление контактов составляло $R_c = 2-4$ Ohm/ \Box .

Частицы G:h-BN на структурированной и активированной подложке демонстрируют существенно более высокую проводимость (10-20 mA при напряжении 1-2 V) по сравнению с наночастицами FG:V₂O₅. Это связано с тем, что при измерении на Ag контактах с диаметром ~ 300 mm участвовало $3 \cdot 10^3$ цепочек наночастиц и, соответственно, ток, протекающий по одной цепочки можно оценить как ~ 1 mmA.

4. Обсуждение

Активация полимерных подложек, как метод подготовки поверхности для нанесения наночастиц или пленок — хорошо известный подход. Так, обработка в плазме является стандартным методом активации поверхности, которая актуальна примерно в течение 30 min, что не очень удобно в случае использования различных технологий для создания структур. Как показано выше, активация в кислородной плазме привело к нарушению



Рис. 6. a — AFM-изображение и c — MagSin-изображение поверхности наноструктурированной подложки с осажденными частицами FG: V₂O₅, (b, d) — профили поверхности поперек наноканавок (b) и вдоль вершины наногребня (d) соответствуют белым линиям на рис. 6, a.



Рис. 7. Переключения, наблюдаемые для цепочек наночастиц FG:V₂O₅ вдоль цепочек, формирующихся при нанесении частиц на решетку с использованием 2D-печати: *a* — один проход печати наночастиц FG:V₂O₅, *b* — три прохода печати наночастицами FG:V₂O₅. Напряжение подавалось между контактами Ag на поверхности решетки, разные характеристики на *b* соответствуют разным контактам на поверхности.



Рис. 8. *а*, *с* — АFM- и *b*, *d* — MagSin-изображения поверхности решеток с нанесенными методом 2D струйной печати наночастицами G:h-BN. *а*, *b* — один печатный слой, *с*, *d* — три печатных слоя.

решетки и заполнению канавок. Долговременная активация с помощью напыления — удаления золота представляет интерес для использования наноструктурированных подложек. Физическая причина активации поверхности, скорее всего, связана с присутствием следов золота на поверхности полимера после механического удаления слоя золота с верхней части решетки. Хранение таких подложек в течение, по крайней мере, нескольких месяцев сохраняло состояние активированной поверхности полимера, когда можно было наносить на поверхность наночастицы с формированием цепочек в центре или на ребрах решетки.

Разное расположение наночастиц (рис. 11) связано с разными типами взаимодействия наночастиц с подложкой. Характеризуя свойства наночастиц FG: V_2O_5 нужно отметить, что частицы имеют гидрофильную поверхность частиц, что определяется фторированным графеном, для пленок из FG характерна крайне низ-

кая плотность электрически активных центров N_e $(N_e < 10^{10} \, {\rm cm}^{-2})$ и возможность поляризации частиц V2O5, которые являются кристаллогидратами и содержат 2-3 молекулы воды [17]. Остаточное золото, скорее всего, создает электрически активные центры на поверхности подложки, с которым может взаимодействовать поляризованная частица FG: V2O5. На рис. 12 представлено условное изображение активированной поверхности полимера и стадии формирования цепочек из наночастиц. Распределение электрически активных центров по поверхности хаотично, что следует из рис. 5, где размещение наночастиц FG: V2O5, в случае их низкой концентрации, демонстрирует расположение этих центров. Нужно отдельно отметить, что толщина частиц FG, а соответственно, и толщина потенциального барьера составляет ~ 2 nm. Закрепившиеся частицы поляризованы и, скорее всего, являются центрами формирования цепочек путем присоединения к ним других наночастиц.



Рис. 9. a — профиль поперечного сечения наноструктурированной подложки, со слоем наночастиц G:h-BN, соответствующим трем проходам печати. b — соответствующее рисунку а схематичное изображение распределения наночастиц G:h-BN по поверхности активированной решетки.

Что касается второго типа частиц G:h-BN, мы также имеем мультибарьерную систему, в данном случае потенциальные барьеры связаны с h-BN и имеют примерно ту же толщину ~ 2 nm [16]. В данной системе нет накопления заряда, графен обеспечивает его уход, несмотря на присутствие барьеров. В такой ситуации при взаимодействии с подложкой на первое место выходит уменьшение энергии адсорбции частиц на ребрах подложки благодаря локальным деформациям [18]. Другими словами, в деформированных местах имеет место более высокая реакционная способность атомов полимера. Такие изменения могли также быть связаны с локальными деформациями, возникающими в наночастице исходя из ее конкретной морфологии [19-21]. Композитные частицы G:h-BN формируются уже в суспензии и имеют определенную структуру [16]. Деформаци на атомном уровне являются мощным инструментом для контроля и манипулирования структурными и функциональными свойствами наноматериалов, в целом, и энергией адсорбции и реакцией с поверхностью для наночастиц, в частности. В результате чего и формируется две цепочки наночастиц (см. рис. 8 и 9) на локально деформированных ребрах полосок.

5. Заключение

Исследованы структуры, сформированные при нанесении двух типов функциональных композитных наночастиц на решетку из промежуточного полимерного штампа (IPS), полученную с помощью импринт-литографии. С помощью 2D-печати на такие подложки были нанесены частицы V₂O₅, покрытые фторированным графеном, или композитные наночастицы G:h-BN. Без активации поверхности полимерной решетки наночастицы или скатываются в канавки, или просто не взаимодействуют с решеткой, формируя свои кластеры. При активации решетки с помощью кислородной плазмы происходило формирование сплошного покрытия из наночастиц с заполнением канавок решетки и точечного слипания полос решетки. Для долговременной активация поверхности полимерной решетки на основе поликарбоната было использовано напыление золота с последующим



Рис. 10. *а* — вольт-амперные характеристики, измеренные между серебряными контактами на поверхности решетки с нанесенными наночастицами G:h-BN (3 печатных слоя) в зависимости от рестояния. Площадь контактов составляла 0.09 mm². *b* — зависимость сопротивления *R* от расстояния между контактами.



Рис. 11. Схематичное изображение распределения наночастиц наночастиц FG:V₂O₅ (верхнее изображение) G:h-BN (нижнее изображение) по поверхности активированной решетки.



Рис. 12. *а* — схематичное изображение активированной поверхности полимера с электрически активными центрами и *b, с* — стадии формирования цепочек из наночастиц FG:V₂O₅.

его механическим удалением с использованием штампа импринт-литографии. В случае долговременной активации поверхности наночастицы располагаются исключительно на верхней части полимерных полос (наногребнях), не уменьшая глубину рельефа решетки. Частицы FG:V₂O₅ располагаются в середине полимерной полосы, тогда как G:h-BN формировали две цепочки наночастиц вдоль ребер наногребней. Различие связано с разными свойствами наночастиц и, соответственно, разным взаимодействиям наночастиц с полимерной подложкой.

Благодарности

Авторы благодарны М.Б. Шавелкиной из Объединенного института высоких температур РАН (Москва) за предоставления частиц графена и нитрида бора для изготовления одного из типов наночастиц.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 22-19-00191.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D. Wang, Y. Mei, G. Huang. J Semicond. 39, 011002 (2018).
- [2] P. Cai, B. Hu, W.R. Leow, X. Wang, X.J. Loh, Y.-L. Wu, X. Chen. Adv. Mater. 30, 1800572 (2018).
- [3] H. Heidari, N. Wacker, R. Dahiya. Appl. Phys. Rev. 4, 031101 (2017).
- [4] T. Carey, S. Cacovich, G. Divitini, J. Ren, A. Mansouri, J.M. Kim, C. Wang, C. Ducati, R. Sordan, F. Torrisi. Nature Commun. 8, 1202 (2017).
- [5] А.А. Бухараев, А.К. Звездин, А.П. Пятаков, Ю.К. Фетисов. УФН 188, 1288 (2018).
- [6] И.В. Антонова. УФН **192**, 609 (2022).
- [7] S. Zhou, J. Li, J. Lu, H. Liu, J.-Y. Kim, A. Kim, L. Yao, C. Liu, C. Qian, Z.D. Hood, X. Lin, W. Chen, T.E. Gage, I. Arslan, A. Travesset, K. Sun, N.A. Kotov, Q. Chen. Nature C 612, 259 (2022).
- [8] O.F. Silvestre, A. Rao, L.M. Liz-Marzán. Eur. J. Mater. 3, 2202676 (2023).
- [9] J. Dong, J.-F. Chen, M. Smalley, M. Zhao, Z. Ke, Y. Zhu, H.R. Tseng. Adv. Mater. 32, 1903663 (2020).

- [10] M. Hildebrand, F. Abualnaja, Z. Makwana, N. M. Harrison. J. Phys. Chem. C 123, 4475 (2019).
- [11] F. Yang, J. Feng, J. Chen, Z. Ye, J. Chen, D. K. Hensley, Y. Yin. Nano Research 16, 5873 (2023).
- [12] S. Jambhulkar, W. Xu, D. Ravichandran, J. Prakash, A.N.M. Kannan, K. Song. Nano Lett. 20, 3199 (2020).
- [13] V.A. Seleznev, V.S. Tumashev, H. Yamaguchi, V.Ya. Prinz. Prec. Eng. 82, 316 (2023).
- [14] O. Berezina, D. Kirienko, A. Pergament, G. Stefanovich, A. Velichko, V. Zlomanov. Thin Solid Films 574, 15 (2015).
- [15] N.A. Nebogatikova, I.V. Antonova, V.A. Volodin, V.Ya. Prinz. Physica E 52, 106 (2013).
- [16] I.V. Antonova, M.B. Shavelkina, D.A. Poteryaev, N.A. Nebogatikova, A.I. Ivanov, R.A. Soots, A.K. Gutakovskii, I.I. Kurkina, V.A. Volodin, V.A. Katarzhis, P.P. Ivanov, A.N. Bocharov. Adv. Eng. Mater. 24, 2100917 (2022).
- [17] A.I. Ivanov, V.Ya. Prinz, I.V. Antonova, A.K. Gutakovskii. Phys. Chem. Chem. Phys. 23, 20434 (2021).
- [18] Z. Wang, Y. Zhang, F. Liu. Phys. Rev. B 83, 041403 (2011).
- [19] D. Nelli, C. Roncaglia, C. Minnai. Adv. Phys. X, 8, 2127330 (2023).
- [20] M. Jørgensen, H. Grönbeck. Top. Catal. 62, 660 (2019).
- [21] M. Dupraz, N. Li, J. Carnis, L. Wu, S. Labat, C. Chatelier, Rim van de Poll, Jan P. Hofmann, Ehud Almog6, Steven J. Leake, Yves Watier, Sergey Lazarev, Fabian Westermeier, Michael Sprung, Emiel J.M. Hensen, Olivier Thomas, Eugen Rabkin, Marie-Ingrid Richard. Nature Commun. 13, 3003 (2022)

Редактор Т.Н. Василевская