

03

## Графеновые суспензии для 2D-печати

© Р.А. Соотс<sup>1</sup>, Е.А. Якимчук<sup>1</sup>, Н.А. Небогатикова<sup>1</sup>,  
И.А. Котин<sup>1</sup>, И.В. Антонова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,  
Новосибирск

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет

E-mail: nadonebo@gmail.com

Поступило в Редакцию 29 октября 2015 г.

Показано, что обработка суспензии графита на основе этанола или воды ультразвуком в сочетании с центрифугированием позволяет получить частицы с толщиной до 1–6 nm, а в наиболее интересных случаях до 1–1.5 nm. Аналогичная обработка суспензии графита на основе органического растворителя дает в конечном итоге более толстые частицы (до 6–10 nm), даже при более продолжительной обработке. При помощи 2D-печати чернилами на основе графена и этанола с добавлением этилцеллюлозы и терпинеола получены тонкие пленки ( $\sim 5$  nm) со слоевым сопротивлением после отжига  $\sim 30 \text{ M}\Omega/\square$ . В случае чернил, полученных из суспензии графена на водной основе, слоевое сопротивление составило  $\sim 5\text{--}12 \text{ k}\Omega/\square$  для пленок толщиной 6–15 nm, а подвижность носителей  $\sim 30\text{--}50 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ .

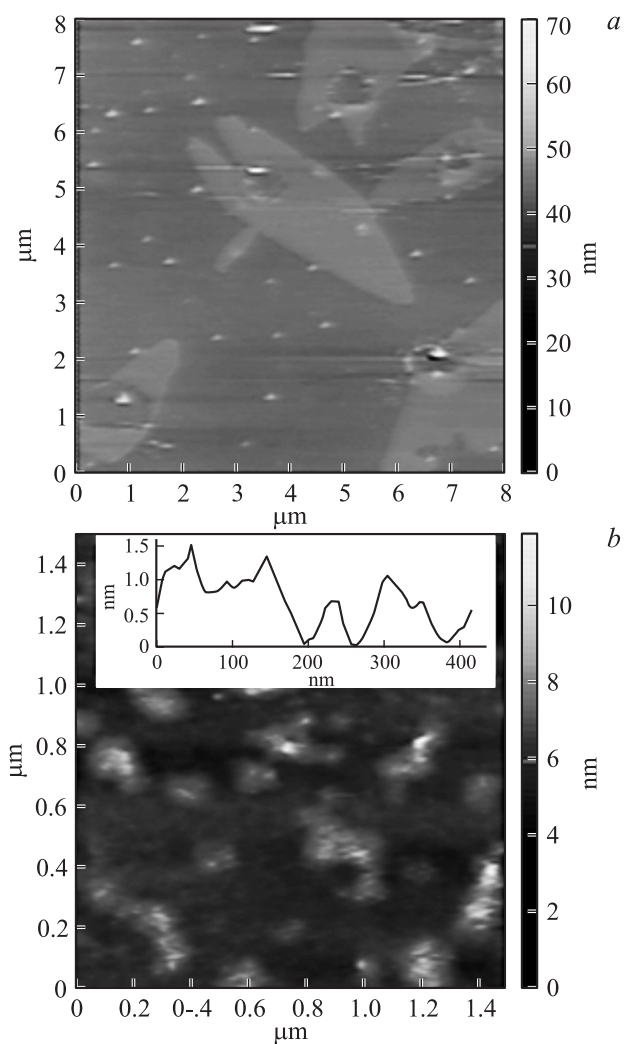
В настоящее время 2D-печатные технологии получения приборных устройств являются важным направлением развития современной электроники и фотоники [1,2]. Наиболее привлекательными чертами данного направления являются низкая себестоимость технологического процесса, возможность создавать приборные устройства на гибких подложках и гибридный подход с использованием органических материалов. Появление графена и других 2D-материалов с их уникальными свойствами дает надежду на существенное улучшение качества материалов, используемых для печати, на появление новых важных и перспективных материалов для печати, на значительное улучшение свойств и расширение спектра приложений печатных технологий [3].

Основными требованиями, предъявляемыми к графеновой суспензии при использовании ее для 2D-печати, являются проводимость, латеральные размеры и толщины частиц суспензии. Толщина частиц должна быть не более нескольких нанометров, а латеральные размеры

должны быть примерно в 50 раз меньше диаметра сопла [1,2]. При диаметре сопла  $20\ \mu\text{m}$  это соответствует размерам  $\leq 400\ \text{nm}$ . Не менее важным является сохранение проводимости частиц после их измельчения. Известно, что в процессе расслоения и измельчения частиц может происходить их окисление и появление в них дефектов [4,5]. Оба этих процесса будут сказываться на проводимости получаемых слоев. Кроме того, использование органических добавок (например, этилцеллюлозы для стабилизации суспензии и терпинеола для обеспечения необходимой вязкости) требует дополнительного отжига для их удаления и обеспечения функциональных свойств напечатанных слоев. Типичные значения сопротивления напечатанных слоев из чернил на основе графена лежат в диапазоне от  $700\ \Omega/\square$  до нескольких сотен  $\text{k}\Omega/\square$  [1,6]. В работе [7] была продемонстрирована возможность получать суспензию графена с использованием электрохимического процесса для расслоения и разделения графита на относительно мелкие частицы без его окисления.

В данной работе реализован достаточно простой способ получения суспензии графена для 2D-печати с использованием электрохимического расслоения графита, созданием суспензий на основе этилового спирта (этанолола) и/или воды с применением ультразвуковой обработки и центрифугирования. Для сравнения была также получена суспензия графена в органическом растворителе N-метилпирролидоне (NMP,  $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ ). Обнаружено, что расслоение частиц прошло наиболее эффективно в водных и спиртовых растворах. Проводимость частиц мультиграфена при этом осталась достаточно высокой  $5\text{--}12\ \text{k}\Omega/\square$ , что позволило получить нанометровые проводящие слои.

При электрохимическом расслоении графита мы использовали электролит на основе водного раствора персульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Расслаиваемый графит (высокоориентированный пиролитический графит (HOPG) или природный графит) использовался в качестве анода. Процесс расслоения основан на образовании пузырьков газа на поверхности анода, в результате чего электролиз в течение нескольких минут позволял расслоить HOPG и получить раствор с графитовыми частичками разной толщины (менее  $100\ \text{nm}$ ) и латеральными размерами несколько микрон (менее  $5\ \mu\text{m}$ ). В отличие от обычного способа химического расщепления порошка графита и получения графеновой суспензии, включающего в себя использование органических растворителей и многочасовые обработки ультразвуком, электролиз за несколько



**Рис. 1.** АСМ-изображения поверхности  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  с нанесенной на нее графеновой суспензией: (*a* — сразу после электрохимического расслоения графита, *b, c* — после трех циклов 30 min обработки ультразвуком и 30 min центрифугирования для суспензий на основе спирта (*b*) и NMP (*c*). Вставки — рельеф поверхности, позволяющий оценить толщину и размеры частиц суспензии. Атомно-силовая микроскопия проводилась с использованием установки Solver PRO NT-MDT.

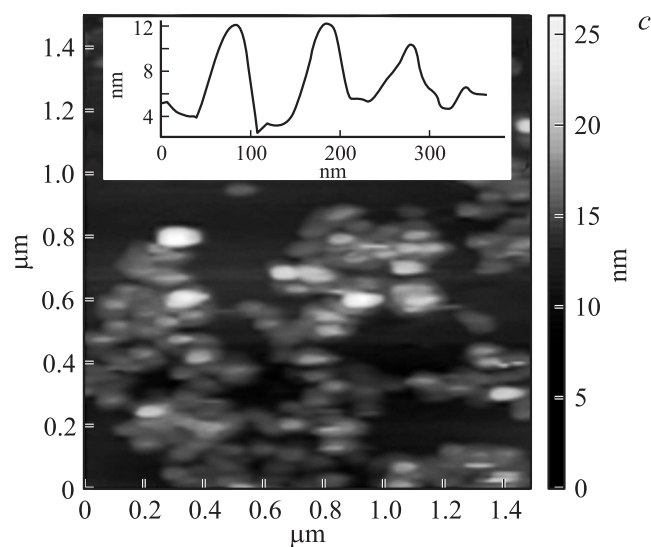


Рис. 1 (продолжение).

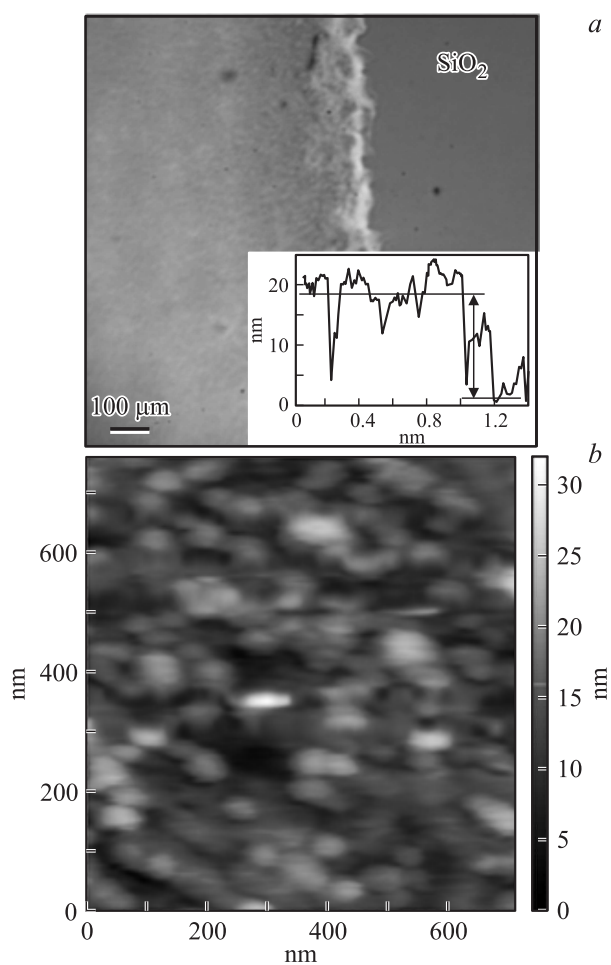
минут дает примерно такой же результат и, что особенно важно, без применения органических добавок. Изображение частиц суспензии, полученной электрохимическим расслоением, приведено на рис. 1, *a*, где промытые от раствора частички нанесены на поверхность SiO<sub>2</sub>/Si с толщиной окисла 300 nm. Измерения с использованием атомно-силового микроскопа (АСМ) показали, что толщина частиц варьируется от нескольких нанометров до нескольких десятков нанометров. Измерение сопротивления пленок на подложках SiO<sub>2</sub>/Si дало значение  $\sim 20 \Omega/\square$  для пленки толщиной  $\sim 200$  nm и  $\sim 500 \Omega/\square$  для пленки толщиной около 100 nm. Измерения проводились с использованием четырехзондовой головки Jandel (расстояние между зондами  $\sim 1$  mm), т. е. сопротивление усреднялось по большой площади.

Частицы, полученные электрохимическим расслоением, после промывки и фильтрации были перенесены в другие растворы. В первом случае частицы были смешаны с NMP, NMP — органический растворитель, который широко используется для получения графеновой суспензии

и который, как считается, дает максимальный выход монослойных частиц графена [8]. В других случаях была приготовлена суспензия графита на основе воды и этанола со специальными добавками. Затем все типы суспензий были подвергнуты трем циклам обработки относительно слабым ультразвуком (180 W, 30 min) в сочетании с центрифугированием (10 000 rpm, 30 min). Полученные после такой обработки суспензии наносились на подложку SiO<sub>2</sub>/Si (рис. 1, *b, c*). Рельеф поверхности частиц из разных суспензий, показанный на вставках рис. 1, *b, c*, позволяет сделать оценку толщин частиц, полученных суспензий. Видно, что для суспензии в NMP толщина частиц составляет 6–20 nm, тогда как для суспензии в растворе этанола толщина частиц существенно меньше — она варьируется от монослоя (~ 0.4 nm) до 1–1.5 nm. В водной суспензии толщина частиц варьировалась от 0.4 до 6–12 nm. Латеральные размеры во всех случаях были близкими (~ 100 nm). Полученные из суспензий графена на водной и спиртовой основе относительно толстые слои (100–200 nm) имели сопротивление 170–210 Ω/□. Аналогичные слои из суспензии в NMP после отжига 150–180°C имели сопротивление 200–400 kΩ/□.

Более эффективное расслоение элементов суспензии графита в водных и спиртовых растворах по сравнению с широко используемой суспензией в NMP, по-видимому, связано с существенно большей вязкостью раствора в NMP, уменьшающей эффективность центрифугирования. В то же время, согласно данным работы [8], интеркаляция NMP в каждое межслойное пространство частиц графита должна приводить к расслоению при ультразвуковых обработках суспензии, однако результативность этого процесса недостаточно высока. Использование растворов этанола или воды значительно облегчает и ускоряет процесс расслоения. Кроме того, эти суспензии не требуют специальных действий для удаления органической компоненты. Нужно отметить, что, согласно данным работы [9], максимально эффективное расслоение графита наблюдалось для 70%-ного раствора этанола в воде и не наблюдалось вообще в чистых воде и этаноле.

Суспензии графена в водных и спиртовых растворах нестабильны и требуют применения дополнительных добавок или смены раствора при их использовании для 2D-печати. Проблема нестабильности суспензии решалась добавлением этилцеллюлозы и терпинеола либо поверхностно-активных веществ.

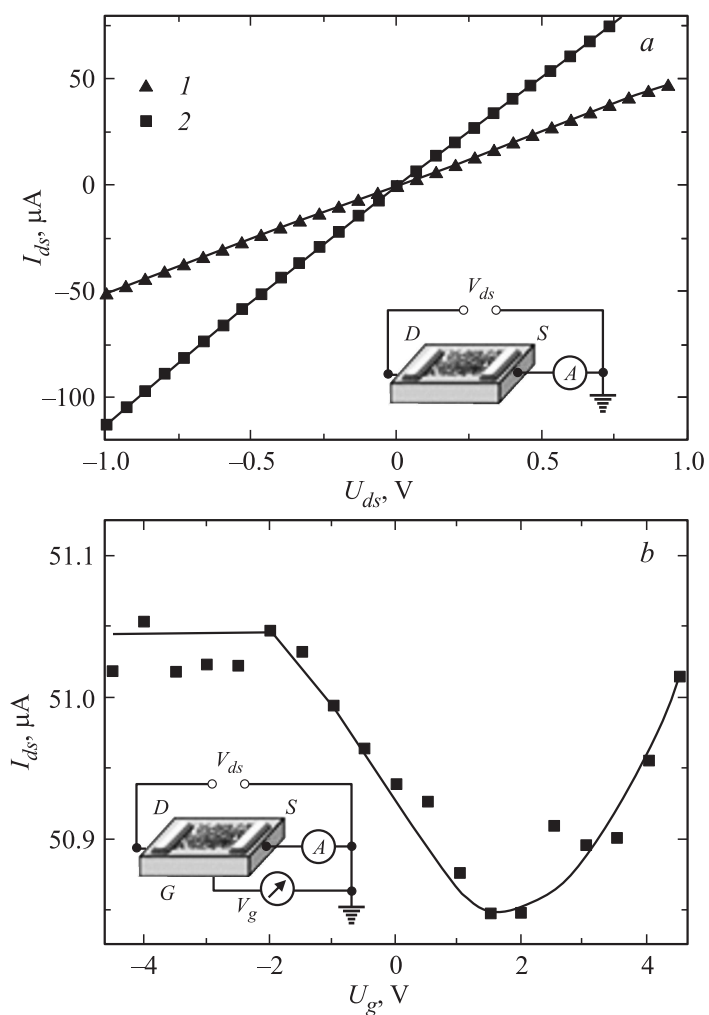


**Рис. 2.** *a* — оптическое изображение края пленки из 20 слоев, напечатанной на подложке SiO<sub>2</sub>/Si. Печать проводилась на струйном принтере Epson Status Photo R220, адаптированном для печати графеновыми чернилами на подложках SiO<sub>2</sub>/Si. Вставка — рельеф поверхности, измеренный с помощью АСМ вблизи края напечатанного слоя. Горизонтальные линии на вставке — аппроксимация средней высоты для пленки и подложки для определения толщины пленки. Вертикальная стрелка — перепад высоты при переходе от подложки на пленку. *b* — АСМ-изображение пленки этой же пленки.

Рассмотрим первый вариант стабилизации суспензии на основе этанола и использования ее для печати, а именно добавление этилцеллюлозы и терпинеола. Добавление этилцеллюлозы препятствует слипанию графеновых частиц, терпинеол обеспечивает требуемую вязкость чернил. На рис. 2 представлены оптическое и АСМ-изображения пленки из 20 напечатанных слоев, толщину этой пленки можно оценить как  $\sim 17$  nm (перепад высоты на вставке рис. 2, *a*). Для удаления этилцеллюлозы и терпинеола из напечатанных слоев был проведен отжиг при температуре  $400^\circ\text{C}$  в течение часа в атмосфере аргона с водородом. При этом толщина пленки уменьшилась до  $\sim 5$  nm. После отжига было измерено сопротивление слоя, оно составило  $30 \text{ M}\Omega/\square$ , что соответствует удельному сопротивлению  $15 \Omega \cdot \text{cm}$ . Это более чем на 3 порядка выше, чем сопротивление графена. Высокое сопротивление напечатанных слоев, скорее всего, обусловлено малой толщиной и рыхлой структурой пленки, которая сформировалась, как следует из данных АСМ, после удаления органических добавок при отжиге.

Наиболее интересный вариант чернил получился при использовании добавок поверхностно-активных веществ к суспензиям графена на основе воды. На рис. 3, *a* (кривая 1) представлена вольт-амперная характеристика, измеренная на полосках с толщиной  $\sim 6$  nm, полученных из суспензии на водной основе, слоиое сопротивление в этом случае составило  $\sim 12 \text{ k}\Omega/\square$ . Для более толстых слоев (8–12 nm) сопротивление уменьшалось до  $\sim 4\text{--}5 \text{ k}\Omega/\square$  (рис. 3, *a*, кривая 2). Слои толщиной 4 nm имели сопротивление  $\sim 570 \text{ k}\Omega$ . Передаточная характеристика для полоски толщиной 12 nm в транзисторной структуре, полученной с использованием кремниевой подложки в качестве затвора, представлена на рис. 3, *b*. Схема измерения приведена на вставке рисунка. Подвижность носителей в этом случае составила  $50 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  для дырок и  $40 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  для электронов. Для более тонких слоев (6–8 nm) подвижность уменьшалась до  $10\text{--}30 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ .

Таким образом, показано, что относительно кратковременная обработка суспензии графита на основе воды и этанола (со специальными добавками) ультразвуком в сочетании с центрифугированием позволяет расслоить частицы суспензии до толщин 0.4–6 nm. Расслаивание происходит более эффективно по сравнению с суспензией в органическом растворителе N-метилпирролидоне, где типичные толщины частиц при аналогичной обработке составляли 6–10 nm. При этом проводимость суспензии на водной и спиртовой основе оставалась достаточно вы-



**Рис. 3.** *a* — вольт-амперная характеристика, измеренная на полоске с толщиной  $\sim 6$  nm (1) и 12 nm (2). *b* — передаточная характеристика для полоски толщиной 12 nm в транзисторной структуре, полученной с использованием кремниевой подложки в качестве затвора. Контакты были сделаны серебряной пастой, измерения проводились с использованием пикоамперметра Keithley 6485. На вставках приведена схема измерения.



сокой, слоиое сопротивление пленок толщиной около 100–200 nm составило 170–210  $\Omega/\square$ . Замена жидкой компоненты чернил на терпинеол с добавлением этилцеллюлозы позволила получить стабильную суспензию для 2D-печати. Однако слои, напечатанные такими чернилами, требуют относительно высокой температуры отжига для удаления органических добавок (400°C) и обладают высоким сопротивлением получаемых слоев. Лучший результат по проводимости пленок был получен при печати из суспензий на водной и спиртовой основе с добавлением поверхностно-активных веществ. В этом случае для пленок толщиной 6–12 nm получено слоиое сопротивление 12–5 k $\Omega/\square$ , а подвижность носителей в них составила 30–50 cm<sup>2</sup>/V · s.

Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда, № гранта 15-02-00008.

## Список литературы

- [1] *Kamyshny A., Magdassi S.* // *Small*. 2014. V. 10. P. 3515.
- [2] *Li J., Lemme M.C., Östling M.* // *Chem. Phys. Chem. Concepts*. 2014. V. 15. P. 3427.
- [3] *Withers F., Yang H., Britnell L.* et al. // *Nano Lett.* V. 14. N 7. P. 3987.
- [4] *Eda C., Chhowalla M.* // *Adv. Mater.* 2010. V. 22. P. 2392.
- [5] *Zhang M., Parajuli R.R., Mastrogiovanni D.* // *Small*. 2010. V. 6. P. 1100.
- [6] *Secor E.B., Prabhumirashi P.L., Puntambekar K.* et al. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2013. V. 4. P. 1347.
- [7] *Parvez K., Wu Z.-S., Li R.* et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 6083.
- [8] *Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M.* et al. // *Nature Nanotechnol.* 2008. V. 3. P. 563.
- [9] *Liu W.-W., Xia B.-Y., Wang J.-N.* // *Front. Mat. Sci.* 2012. V. 6. P. 176.