

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Применение материалов на основе графена в 2D печатных технологиях

И.В. Антонова

Анализируются основные работы по использованию графена и других монослойных материалов для 2D печатных технологий создания приборов и устройств современной электроники и фотоники. Рассмотрены различные методы получения суспензий, свойства напечатанных слоёв, примеры и параметры конкретных напечатанных устройств, а также главные тенденции развития данного направления. Особо отмечается смена концепции получения суспензий графена, в результате которой вместо органических жидкостей для расслоения графита и создания жидкой композиции чернил стали использовать растворы на водной основе. Кроме того, анализируется тенденция использования чернил со всё более и более высокой концентрацией графена, что позволяет получать напечатанные слои с высокой проводимостью. Рассмотрено также расширение спектра используемых материалов.

Ключевые слова: печатные технологии, суспензии графена и оксида графена, суспензии фторированного графена, получение и параметры суспензий, чернила, свойства напечатанных слоёв, приборные структуры, тенденции развития

PACS numbers: 68.65.Pq, 73.61.-r, 79.60.Jv

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.03.037783>

Содержание

1. Введение (220).
 2. Материалы на основе графена, используемые для печатных технологий (221).
 - 2.1. Получение суспензий графена.
 - 2.2. Суспензии модифицированного графена и других 2D материалов.
 3. Физико-химические основы создания чернил из суспензий графена и подготовка подложек (223).
 4. Свойства слоёв, полученных с помощью 2D печатных технологий (224).
 5. Коммерчески доступные чернила на основе графена и оксида графена (227).
 6. Примеры реализации устройств с использованием 2D печатных технологий (228).
 7. Заключение. Перспективы развития 2D печатных технологий (232).
- Список литературы (233).

1. Введение

По мере развития технологий получения графена и других 2D материалов наблюдается значительный прорыв в создании компонентов печатной и в особенности

гибкой электроники, а также заметное расширение областей её применения [1–3]. Печатные технологии представляют собой дешёвый подход, альтернативный технологиям, основанным на использовании литографии, позволяющий создавать электронные компоненты приборных устройств. В настоящее время области приложения включают в себя сенсорные экраны [4], всевозможные сенсоры [5–7], радиочастотные идентификаторы и этикетки [8], элементы фотовольтаики [9], светодиодные диоды [10] и электронный текстиль [11], суперконденсаторы [12], тонкоплёночные аккумуляторы [13] и многое другое.

Применение так называемых функциональных чернил со свойствами проводников, полупроводников и диэлектриков в сочетании с приёмами современной полиграфии позволяет существенно снизить стоимость изделий электронной техники и увеличить эффективность их производства. Ещё недавно основными материалами для печатной электроники являлись органические материалы [14], имеющие невысокие рабочие характеристики (прежде всего, ограниченный срок службы), но обладающие низкой себестоимостью.

Другой важный компонент печатной электроники — жидкие композиции на основе металлических наночастиц, например серебра (с удельным сопротивлением объёмного материала $\rho = 1,6 \times 10^{-6}$ Ом см) и меди ($\rho = 1,7 \times 10^{-6}$ Ом см) [2, 15]. Однако типичные значения сопротивления слоёв, напечатанных из таких чернил, составляют $(5–35) \times 10^{-6}$ Ом см и уступают характеристикам этого материала, полученного традиционными методами.

В 2009 г. компанией NanoGram (США) были разработаны чернила на основе кремниевых наночастиц

И.В. Антонова. Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, просп. Академика Лаврентьева 13, 630090 Новосибирск, Российская Федерация; Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова 2, 630090 Новосибирск, Российская Федерация. Тел. (383) 333-06-99. E-mail: antonova@isp.nsc.ru

Статья поступила 11 февраля 2016 г.

[16]. Для транзисторов, созданных с использованием кремниевых чернил, получена подвижность около $100 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, что превышает подвижность в аморфном кремнии ($20\text{--}30 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$), который широко используется для транзисторов системных плат дисплеев [17].

В настоящее время большое внимание в области печатных технологий уделяется оксидам металлов и, прежде всего, оксиду цинка с основной направленностью на формирование прозрачных проводящих покрытий при изготовлении пассивных и активных компонентов дисплеев и солнечных элементов, тонкоплёночных лазеров и пр. [18]. Это далеко не полный список возможных приложений данного материала.

Как ожидается, появление нового класса веществ, а именно чернил на основе графена и его химических модификаций, будет значительным прорывом для печатной электроники с точки зрения расширения функциональных возможностей напечатанных слоёв и улучшения рабочих характеристик получаемых приборных структур. В целом, считается, что 2D печатные технологии — одно из наиболее востребованных и перспективных направлений развития современного материаловедения. Объём финансирования этого направления в последние годы вырос в несколько раз [19].

В данном обзоре рассматриваются основные достижения в области печатной электроники с использованием материалов на основе графена, химически модифицированного графена, а также других 2D материалов.

2. Материалы на основе графена, используемые для печатных технологий

2.1. Получение суспензий графена

Можно выделить несколько основных подходов, которые в настоящее время применяются для создания суспензий. Первый основан на интеркаляции органических веществ в частицы измельчённого графита. Наиболее широко для интеркаляции используется N-метилпирролидон (NMP) и диметилформамид (DMF), так как считается, что эти растворители дают наибольший выход однослойных частиц графена в суспензии [20, 21]. Ряд других органических веществ также может быть использован для получения графеновых суспензий [22, 23]. За интеркаляцией следуют такие технологические шаги, как длительные (десятки и сотни часов) ультразвуковые обработки (УЗО) и центрифугирование. Недостатком получаемых таким образом суспензий является большой разброс частиц по размерам и толщине (толщина от монослоя до 100 нм и размер от десятков нанометров до нескольких микрометров). Крупные частицы, конечно, можно удалить при центрифугировании, но при этом концентрация графена в суспензии значительно снижается. Кроме того, для дальнейшего использования суспензии требуется, как правило, замена раствора и удаление органического растворителя [24].

В целом найдено множество вариантов расслоения графита с использованием различных добавок, интеркалянтов и т.п., позволяющих получать относительно хорошую суспензию [25–28]. Типичные значения слоевых сопротивлений плёнок, полученных из суспензий, варьируются в зависимости от толщины и лежат в пределах

$0,1\text{--}10^4$ кОм на квадрат, а последние разработки позволяют достигать значений от единиц до десятков Ом на квадрат [28, 29].

Кроме органических растворителей, для получения графеновой суспензии можно использовать водный раствор этанола с оптимальным содержанием этанола 70 % [30]. Этот метод не приводит к окислению, не требует интеркаляции и частой замены раствора. В качестве основного технологического этапа выступает УЗО, время которой, как правило, составляет менее 10 ч. Именно этот вариант в последнее время наиболее широко используется как ведущими группами исследователей, так и фирмами, производящими графеновые чернила. Слоевое сопротивление плёнок, полученных из таких суспензий, составляет 150–200 кОм на квадрат до отжига и 5–12 кОм на квадрат после отжига (300°C , 30 мин) в зависимости от среды, в которой проводится отжиг.

Следующий подход использует терморасширенный графит, который затем расслаивается с использованием УЗО и других дополнительных приёмов [31–33]. Такой подход позволяет получать относительно толстые частицы суспензии, 3–7 нм [32, 34]. Кроме того, латеральные размеры в этом случае, как правило, составляют от нескольких микрометров до нескольких десятков микрометров. Уменьшение латеральных размеров частиц, необходимое для применения суспензии в качестве чернил (менее 400 нм), требует значительных дополнительных усилий. Проводимость слоёв, полученных из коммерчески доступной суспензии графена, составляет ~ 200 Ом на квадрат.

В последнее время появилось ещё несколько новых и весьма перспективных подходов к получению суспензии. Первый заключается в электрохимическом расслоении графита [13, 35]. Этот подход основан на образовании пузырьков газа на графитовом электроде, в результате чего происходит его расслоение, и обеспечивает быстрое получение суспензии графена с высоким содержанием (до 88 %) частиц толщиной в 1–3 монослоя, но с большими латеральными размерами (до нескольких десятков микрометров). Время процесса расслоения кусочка графита составляет 10–20 мин. Плёнки, создаваемые из суспензии, имеют высокую проводимость (от 11 Ом на квадрат до 1 кОм на квадрат) и хорошую подвижность носителей, до $98 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$. При измерении подвижности носителей внутри одной частицы авторы работ [13, 35] получали значения до $310 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

Продемонстрирована возможность использовать лабораторный диспергатор [36] и даже бытовой блендер [37] для измельчения и расслоения частиц графита. На рисунке 1 представлены некоторые данные из работы [36]. Согласно данным, полученным методом комбинационного рассеяния света, использование диспергатора позволяет не только быстро получать большое количество суспензии графена, но и обеспечивать относительно низкое количество дефектов в чешуйках такой суспензии, несмотря на высокую скорость вращения ротора диспергатора [36]. Характерные времена обработки диспергатором или блендером составляют 1–2 ч. Принцип действия основан на создании сдвиговых деформаций в частицах графита в органических растворах (например, NMP) или, самое главное, в водном растворе с добавлением поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Авторы работы [36] показали роль жидкого компонента раствора: для жидкости с поверхностной энергией,

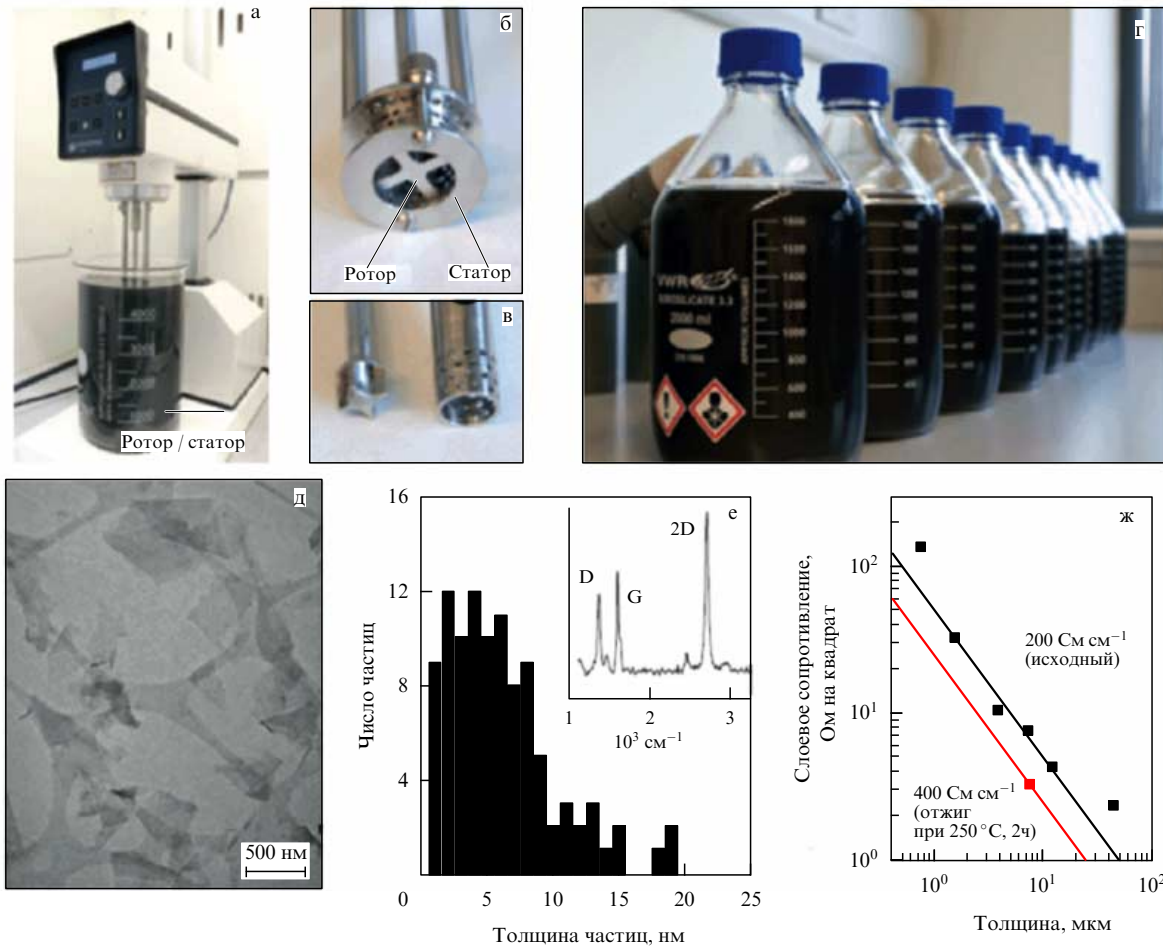


Рис. 1. (а–г) Получение суспензии графена с использованием лабораторного диспергатора. (д) Изображение суспензии в просвечивающем электронном микроскопе. (е) Распределение частиц по толщине (на вставке показан спектр комбинационного рассеяния света для частиц суспензии). (ж) Зависимость слоевого сопротивления плёнки, полученной из суспензии, от толщины плёнки. Рисунок составлен по данным работы [36].

близкой к поверхностной энергии графена, потребуется минимальная энергия для расслоения графена и, соответственно, минимальные сдвиговые деформации и минимальная скорость вращения ротора. Согласно модели авторов [36], основанной на сдвиговых деформациях, концентрация листиков графена в растворе C должна быть пропорциональна исходной концентрации графита в растворе C_i , времени обработки диспергатором t , объёму жидкости V , диаметру ротора D и скорости вращения ротора N . Эмпирически авторами были получены следующие зависимости: $C \sim C_i t^{0,66} N^{1,13} D^{2,28} V^{-0,68}$ для суспензии графена в NMP и $C \sim C_i t^{1,08} N^{2,54} D^{3,34} V^{-0,47}$ для суспензии в воде с добавлением ПАВ. В целом, такой способ значительно упрощает процесс расслоения и позволяет перейти к промышленным объёмам получения суспензии графена, а также суспензий других слоистых материалов (таких как дихалькогениды переходных металлов, MoS_2 , WS_2 и др.).

Необходимо отметить, что в последнее время всё шире распространяются методы, в которых не используются органические растворители для расслоения графена. Так, вместо NMP, DMF и других аналогичных веществ всё шире применяются более безопасные соляные растворы, водный раствор этанола, вода с добавками поверхностно-активных веществ и др.

Кроме того, существует большое количество дополнительных приёмов при получении более тонких и мелких частиц для 2D печати. Например, использование обработок ультразвуком в сочетании с озонированием позволяет дополнительно расслаивать частицы и изменять их аспектное соотношение [38]. Так, 30-минутная обработка приводила к уменьшению толщины частиц суспензии примерно на порядок (от 11 до 1,2 нм). При этом происходило частичное окисление мультиграфена, которое делало суспензию на водной основе устойчивой. После термообработки при 400°C , направленной на восстановление графена, авторы получили слоевое сопротивление ~ 3 кОм на квадрат при толщине напечатанной плёнки 220 нм. Более тонкие слои (~ 6 нм) имели слоевое сопротивление 7×10^5 Ом на квадрат, а прозрачность слоя составляла 93%. Типичное значение сопротивления аналогичных слоёв восстановленного оксида графена равно 2×10^7 Ом на квадрат [39].

2.2. Суспензии модифицированного графена и других 2D материалов

Химически модифицированный графен (оксид графена, фторированный или гидрированный графен), как правило, становится диэлектриком. Наиболее распространённым и широко используемым является оксид графена

[40]. Технология получения суспензии оксида графена (модифицированный метод Хаммерса) основана на химическом окислении и расслоении графита. Это хорошо отработанная и относительно дешёвая технология. Однако оксид графена не используется для создания диэлектрического слоя, так как свойства его легко изменяются при отжиге выше 100 °С, при пропускании тока, интенсивном освещении и других воздействиях вследствие частичного восстановления. Слои термически или химически восстановленного оксида графена широко используются в качестве проводящих слоёв [40, 41].

В последнее время был предложен метод фторирования суспензии графена путём добавления в неё водного раствора плавиковой кислоты [42, 43]. Показано, что в процессе фторирования происходит механически-стимулированное расслоение чешуек суспензии с одновременным уменьшением их латеральных размеров. Также было обнаружено, что в процессе фторирования суспензии получают слои с квантовыми точками графена, встроенными в матрицу фторографена. А при более высокой степени фторирования получают диэлектрические слои, которые характеризуются крайне низкими значениями заряда в плёнках и на поверхностных состояниях (плотность состояния $\sim 10^{10} \text{ см}^{-2}$) и низким значением диэлектрической постоянной (1,2). Кроме того, показана перспективность гибридного подхода, когда выращенный методом химического парофазного осаждения или механически отщеплённый графен переносится на слои из оксида графена или фторографена, полученные из суспензий, или капсулируется ими [44].

Недавно было показано, что формирование вертикальных гетероструктур с использованием слоёв графена и других 2D материалов, таких как гексагональный нитрид бора (h-BN) и дихалькогениды переходных металлов (MoS₂, WS₂ и др.), позволяет создавать целый спектр устройств электроники и фотоники [45–48]. Эти разработки стимулировали интерес к поиску методов получения суспензий 2D материалов и использованию их для создания гетероструктур с помощью печатных технологий [49–52]. В частности, показано, что расслоение BN, MoS₂ и WS₂, так же как и графена, эффективно проходит в 40–60-процентном растворе этанола в воде [50]. В настоящее время разработаны методы создания суспензий для печатных технологий и обсуждаются перспективы такого подхода для изготовления гетероструктур [51, 52]. Для получения суспензий NB, MoS₂, WS₂ и многих других материалов, так же как и для графена, может быть использован диспергатор [36].

3. Физико-химические основы создания чернил из суспензий графена и подготовка подложек

Для перехода от суспензии к чернилам необходимо решить ряд проблем.

Первое требование связано с ограничением на латеральные размеры и толщину частиц суспензии. Для получения ровных плёнок толщина частиц должна быть не более нескольких нанометров, а латеральные размеры должны быть примерно в 50 раз меньше диаметра сопла, чтобы избежать закупоривания дюз принтера [53]. При диаметре сопла 20 мкм это соответствует латеральным размерам $\leq 400 \text{ нм}$.

Во-вторых, для успешной печати необходимо обеспечить стабильность раствора. Суспензия стабильна, если энергия Гиббса $\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \leq 0$, где ΔS_{mix} — изменение энтропии (для графена ΔS_{mix} мала), ΔH_{mix} — энтальпия смеси; растворитель должен иметь поверхностную энергию, близкую к таковой для графена [53]. Такими свойствами обладают, например, N-метилпирролидон и водный раствор этанола, именно поэтому они широко используются не только для расслоения графита, но и для стабилизации раствора. Добавление NMP даже в небольшой концентрации, а также добавление этанола стабилизируют раствор графена в воде. Этанол позволяет регулировать поверхностное натяжение суспензии (и соответственно энергию Гиббса) в широких пределах. Ещё один часто используемый стабилизатор для подавления кластеризации частиц суспензии — этилцеллюлоза. Эта добавка препятствует слипанию частиц графена между собой.

Кроме того, для стабилизации суспензий используют поверхностно-активные вещества, специальные добавки, ускоряющие высыхание напечатанных слоёв, гигроскопические добавки, предотвращающие испарение воды и закупоривание дюз принтера, а также органические добавки, регулирующие электропроводность раствора и поверхностное натяжение. Среди специальных добавок нужно ещё раз упомянуть NMP, добавление которого не только стабилизирует суспензию, но и препятствует закупориванию дюз принтера и увеличивает электропроводность раствора. Очевидно, что эти добавки в конечном счёте могут влиять и на проводимость напечатанных слоёв и подвижность носителей заряда в них, что ограничивает допустимые концентрации добавок.

Необходимо также обеспечить определённое сочетание таких параметров суспензии, как поверхностное натяжение γ , вязкость раствора η , его плотность ρ , диаметр сопла α . Обычно используют параметр $Oh = \eta/(\gamma\rho\alpha)^{0,5}$ или $Z = 1/Oh$. Оптимальным условием считается $Z = 1-14$; если $Z < 1$, то капли не будут вылетать из сопла принтера, при $Z > 14$ появляется много дополнительных мелких капель [53].

Оксид графена является гидрофильным материалом, поэтому его суспензии всегда получают именно в воде и не требуются значительных усилий для стабилизации суспензий и предотвращения их расслоения, однако для подавления кластеризации частиц обычно добавляют ПАВ. Аналогично оксиду графена, фторографен также обладает гидрофильными свойствами и не требует большого количества добавок для получения чернил на водной основе.

Графен является гидрофобным материалом, поэтому легче всего получать стабильные суспензии в органических жидкостях (в NMP, терпинеоле, циклогексане и т.п.), однако слои, полученные из такой суспензии, требуют отжига при температурах 250–400 °С, в зависимости от конкретного состава. В суспензии на водной основе графен легко выпадает в осадок, и только при введении различных стабилизирующих и специальных добавок можно получить чернила графена на водной основе. Обычно такие чернила включают в себя не менее десяти различных добавок.

В случае печати чернилами на водной основе поверхность подложки также должна быть гидрофильной. Так, например, на Si и SiO₂/Si для обеспечения адгезии можно использовать монослой (3-аминопро-

пил)триметоксисилана (APTES) или тонкую плёнку поливинилового спирта (PVA). Для гидрофильной поверхности кремния это также необходимо, так как на воздухе его поверхность моментально покрывается слоем естественного оксида и становится гидрофобной. APTES (химическая формула $H_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$) образует монослой в результате присоединения его молекул к атомам кремния на поверхности. На гибкие подложки также наносят дополнительные слои, обеспечивающие требуемую адгезию. Так, фирма Lomond (Великобритания) производит плёнки полиэтилентерефталата (PET) с адгезивным покрытием для печати чернилами на водной основе на струйных принтерах.

В случае печати чернилами с жидкой композицией из органических веществ подложка должна быть гидрофобной. Для этого поверхность подложек можно покрыть, например, слоем гексаметилдисилазана (HMDS, Hexamethyldisilazane $[(CH_3)_3Si]_2NH$).

4. Свойства слоёв, полученных с помощью 2D печатных технологий

В первых работах по созданию печатных структур использовали восстановленный оксид графена (RGO) [54–57], поскольку технология получения суспензии оксида графена была разработана раньше, чем суспензии графена (табл. 1). Слои оксида графена восстанавливались либо в результате отжига ($300–1000\text{ }^\circ\text{C}$), либо химически (с помощью гидразина, аскорбиновой кислоты, иодисто-водородной кислоты и др.) и, особенно в последнем случае, получались слои с достаточно низким сопротивлением (до 4 кОм на квадрат [56]) и подвижностью носителей (от $0,1$ до $1,2\text{ см}^2\text{ В}^{-1}\text{ с}^{-1}$ [54]). Более

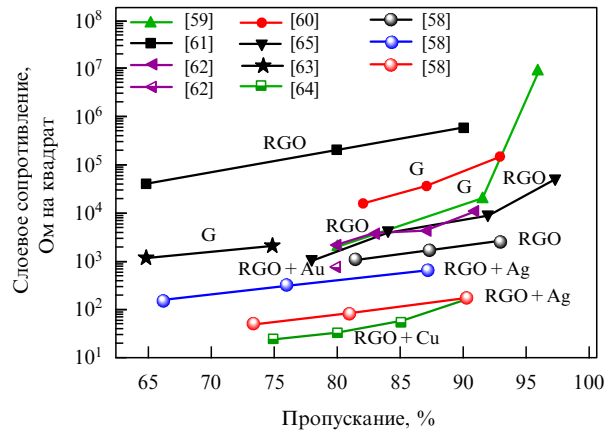


Рис. 2. Зависимость слоевого сопротивления от пропускания видимого света с длиной волны 550 нм для плёнок восстановленного оксида графена (RGO), графена (G) и RGO с добавками наночастиц металлов, полученных из суспензий (по данным работы [58]).

высокие значения подвижности наблюдались только в слоях, полученных из крупных частиц, восстановленных при высоких температурах, недопустимых в современных технологиях, особенно для гибкой электроники [55]. Среди способов химического восстановления оксида графена следует отметить использование такого безопасного вещества, как аскорбиновая кислота, которое даёт наименьшее сопротивление восстановленного слоя [57].

На рисунке 2 сравниваются сопротивления слоёв RGO, полученных из суспензии оксида графена, и гибридных слоёв, полученных путём добавления в суспензии

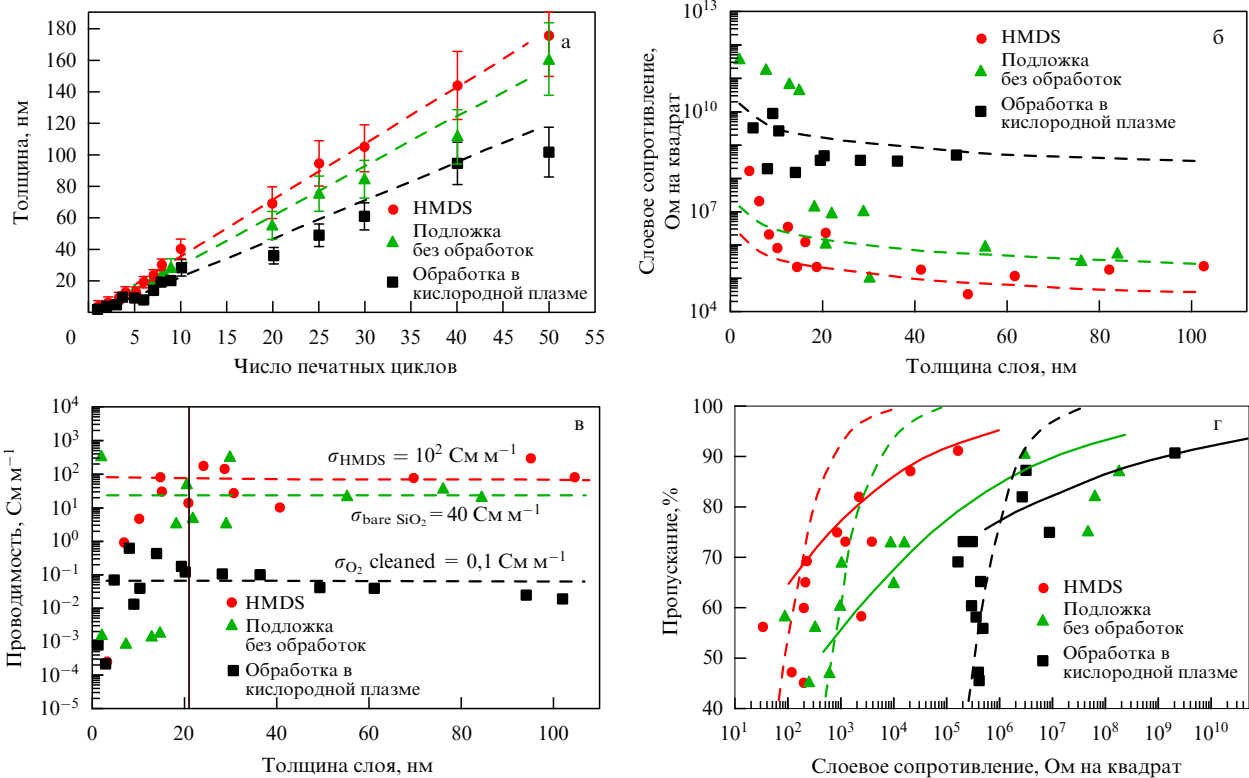


Рис. 3. (а) Толщина плёнки графена в зависимости от количества напечатанных слоёв. (б, в) Сопротивление и проводимость слоёв в зависимости от их толщины для разных обработок подложки SiO_2/Si . (г) Пропускание слоя в зависимости от слоевого сопротивления [53].

Таблица 1. Свойства напечатанных слоёв графена. G — графен, GO — оксид графена, RGO — восстановленный оксид графена, WGO — слабо окисленный графен, ρ — слоевое сопротивление, σ — удельная проводимость, μ — подвижность носителей, h — дырки, e — электроны

Материал	ρ , кОм на квадрат σ , См м ⁻¹	μ , см ² В ⁻¹ с ⁻¹	Комментарии	Литература
RGO	$\sigma = 0,1$	0,6(h)–1,2(e) до 10	Состав суспензии: GO 15 мг мл ⁻¹ , восстановление при 300 °С, толщина плёнки 10 мкм	[54] Wang et al., 2008
RGO	$\rho = 1,7–3,4$ $\sigma = 6 \times 10^4$ (50–100 нм)	1: 5,4(h) 1,1(e); 2: 50(h) 10(e); 3: 92(h) 51(e)	Состав суспензии: GO 50 мг мл ⁻¹ , восстановление при 1000 °С, размер > 25 мкм, нанесено на спинкоутере, толщина: 1 — 0,5–0,8 нм, 2 — 0,8–1,6 нм, 3 — 1,6–2,4 нм, напечатанные слои толщиной 50–100 нм	[55] Wang et al., 2010
RGO	$\sigma = 400–900$		Состав чернил: GO 5–9 мг мл ⁻¹ , восстановление 400 °С, гибкие подложки	[56] Huang et al., 2011
RGO	$\rho = 107$		Химическое восстановление (печать 6 слоёв GO, 1 слоя аскорбиновой кислоты), толщина слоя 300–400 нм, подложка PET	[89] Kim et al., 2014
RGO	$\rho = 150$ (10 нм) $\rho = 10$ (30 нм) $\rho = 4$ (60 нм)		Химическое восстановление GO, толщина слоя 10–100 нм, подложка PET	[57] Rogala et al., 2015
WGO	$\sigma = 4,2 \times 10^4$		Слабое окисление при расслоении графита, восстановление при 100 °С	[67] Su et al., 2013
Графен, тонкие слои (струйная печать)				
G	$\rho = 30$ $\sigma = 10^2$	95	Состав чернил: графен 0,11 мг мл ⁻¹ , NMP, толщина слоя 25 нм, отжиг 170 °С, подложка HMDS/SiO ₂ , ON/OFF ~ 10	[53] Torrisi et al., 2012
G	$\rho = 0,3$ $\sigma = 2,5 \times 10^4$		Состав чернил: графен, ЭЦ, этанол, терпинеол, толщина слоя до 140 нм, отжиг 250 °С, подложка — полиимидная плёнка	[68] Secor et al., 2013
G	$\rho = 2,1$ $\sigma = 3 \times 10^3$		Состав чернил: графен 6 мг мл ⁻¹ , толщина слоя 160 нм, температура печати 70 °С, подложка PET	[69] Finn et al., 2013
G	$\rho = 0,81$ $\sigma = 9 \times 10^3$		Состав чернил: графен 1 мг мл ⁻¹ , ЭЦ, циклогексан, толщина слоя 30–100 нм, отжиг 300 °С, подложка PET	[70] Gao et al., 2014
G	$\rho = 0,6$ $\sigma = 1 \times 10^4$		Состав чернил: графен в этаноле 10 мг мл ⁻¹ , ЭЦ, терпинеол, толщина слоя ~ 170 нм, отжиг 250 °С	[71] Secor et al., 2014
G	$\rho = 60$		Состав чернил: графен 1 мг мл ⁻¹ , ЭЦ, терпинеол. Лазерный отжиг	[72] Del et al., 2015
G	$\rho = 0,2–0,4$ $\sigma = 2,5 \times 10^4$		Состав чернил: графен 20 мг мл ⁻¹ , ЭЦ, терпинеол, толщина одного печатного слоя 380 нм до отжига и 190 нм после отжига. Отжиг импульсами ксеноновой лампы	[73] Secor et al., 2015
Графен, толстые слои				
G	$\rho = 0,055$ $\sigma = 1,8 \times 10^4$		Состав чернил: графен 80 мг мл ⁻¹ , ЭЦ, терпинеол, толщина слоя ~ 1 мкм. Нанесение через трафарет, разрешение 40 мкм. Отжиг 300 °С	[74] Hyun et al., 2014
G	$\rho = 0,0038$ $\sigma = 4,3 \times 10^4$		Толщина слоя ~ 6 мкм, компрессия напечатанного слоя	[75] Huang et al., 2015

металлических наночастиц [58]. Добавление металлических наночастиц является одним из распространённых приёмов уменьшения сопротивления слоёв RGO, что особенно важно для создания прозрачных электродов. Увеличение прозрачности слоя соответствует уменьшению его толщины. Из данных табл. 1 и рис. 2 следует, что, в зависимости от технологических особенностей получения и восстановления оксида графена, сопротивление слоя может меняться в широких пределах [54–67], но всё же наименьшие сопротивления получаются при добавлении металлических наночастиц.

Интересный подход к получению слабо окисленного графена (WGO) был предложен в работе Su et al. [67] при уменьшении вдвое концентрации окислителя KMnO₄ в растворе. В результате после восстановления при температуре всего 100 °С удалось получить достаточно тонкие частицы (1,2 нм) и проводящие слои. Проводимость слоёв толщиной более 200 нм составляла $4,2 \times 10^4$ См м⁻¹.

В таблице 1 и на рис. 3 представлены основные параметры напечатанных слоёв графена [68–75]. Среди работ по исследованию таких слоёв обращает на

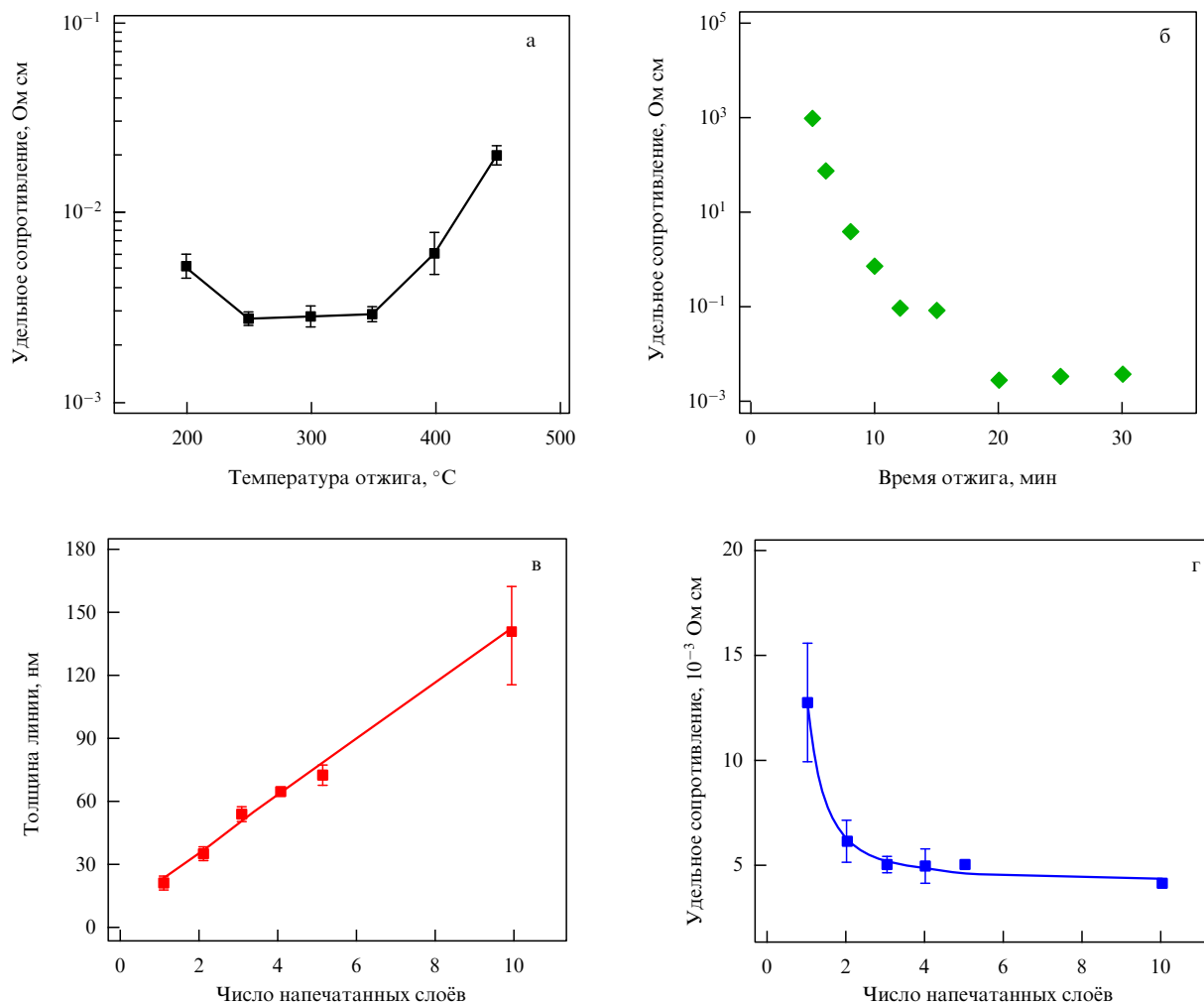


Рис. 4. (а, б) Сопротивление слоёв, напечатанных чернилами на основе графена с добавками ЭЦ, этанола и терпинеола на полиимидной плёнке, в зависимости от температуры и времени отжига. (в, г) Толщина линии и её сопротивление в зависимости от количества напечатанных слоёв после отжига при 250 °C в течение 20 мин [68].

себя внимание работа Torrissi et al. [53]. Авторы показали, насколько важна подготовка подложки: нанесение на подложку монослоя HMDS может уменьшить проводимость слоя на четыре порядка по сравнению со слоем на подложке, обработанной в кислородной плазме. Причина связана с тем, что в работе [53] исследовались тонкие напечатанные слои (толщиной до 25 нм), на свойства которых подложка оказывает непосредственное влияние.

Минимальное сопротивление тонких напечатанных слоёв ($\sim 0,3$ кОм на квадрат) получено в работе Secor et al. [68]. В этом случае суспензия была создана расслоением графита в водном растворе этанола с добавлением этилцеллюлозы (ЭЦ) для стабильности раствора и терпинеола для обеспечения нужной вязкости. Следствием введения органических добавок является необходимость термообработки напечатанных слоёв при температуре 250–300 °C для достижения достаточно низкого сопротивления слоя (рис. 4). На рисунке 5 приведены данные по проверке проводимости слоёв из той же работы [68] при изгибании подложки. Отличительная черта данного тестирования — формирование острых изломов гибкой подложки, которые, как оказалось, практически не влияют на проводимость напечатанных слоёв графена.

Проводя сравнение работ по созданию графеновых чернил и исследованию свойств напечатанных слоёв, можно отметить две основные особенности:

1. Переход к способам создания графеновых чернил без использования органических добавок или с уменьшенным содержанием органических веществ. Следствием этого является снижение температур отжига или сушки напечатанных слоёв от 300–400 °C до 250 °C в случае использования ЭЦ и терпинеола и до 60–80 °C для чернил на водной основе.

2. Тенденцию к получению всё более толстых слоёв — от сотни нанометров к микрометрам, что требует всё более концентрированных чернил и позволяет достигать более низких значений сопротивления слоя.

В целом, нужно отметить снижение сопротивления напечатанных слоёв по мере развития технологий получения суспензий и коррекции состава чернил на основе графена. Поскольку на основе графена и восстановленного оксида графена в настоящее время создаются именно проводящие слои, основной целью большей части работ было повышение проводимости слоёв, даже просто за счёт увеличения толщины напечатанного слоя.

В работе Hyun et al. [74] продемонстрирована возможность использовать маску из тонкой кремниевой пластины (толщиной 90 мкм) с отверстиями шириной

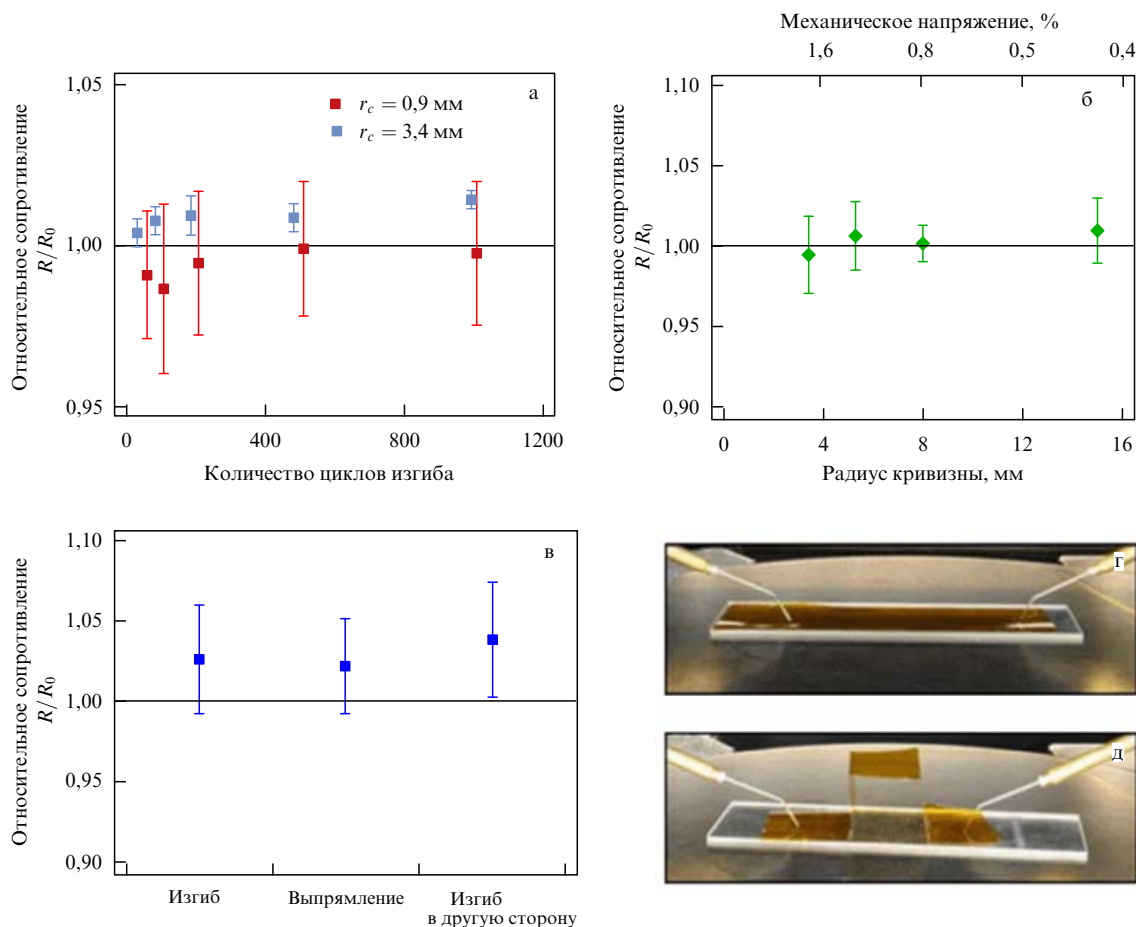


Рис. 5. Характеристики слоёв на гибкой подложке Kapton™ (на основе полиимидной плёнки фирмы DuPont, США). Относительное сопротивление полоски графена в зависимости от (а) количества циклов изгиба, (б) радиуса изгиба r_c и (в) изогнутой в соответствии с рис. д или выпрямленной (г) [68].

50–5 мкм, выполненными литографией, при литографической печати чернилами из графена с добавлением ЭЦ и терпинеола. Показано, что разрешение, достигнутое при таком подходе, составило 40 мкм. Характерная толщина слоя графена равна 0,5–2,0 мкм, что даёт низкое сопротивление, примерно 50–60 Ом на квадрат.

Наличие органических добавок в графеновых чернилах требует оптимизации режимов отжига слоёв. Так, в работах [72, 73] приводятся результаты использования для отжига лазера (мощность 500 мВт, длина волны 532 нм, интенсивность 55 МВт см⁻², длительность импульса 1–4 мс), а также импульсной ксеноновой лампы. В случае облучения лазером сопротивление напечатанных слоёв уменьшалось с 200 до 60 кОм на квадрат, при этом на ~40% возрастало пропускание света на длине волны 550 нм и значительно уменьшался рельеф поверхности.

Более заметный эффект был получен при использовании импульсной ксеноновой лампы в работе [73]. На рисунке 6 приведены основные результаты, полученные в этой работе. Видно, что, подбирая интенсивность облучения, можно получить такое же сопротивление слоёв, что и в случае оптимизированного термического отжига, однако из-за разной скорости теплоотвода требуемая интенсивность зависит, в частности, от типа подложки. Использование покрытия HMDS позволяет получить при прочих равных условиях более узкую напечатанную

линию с разрешением около 50 мкм. На рисунке 6в приведены результаты сравнения слоевой проводимости напечатанных слоёв из различных материалов (ссылки на источники этих данных см. в работе [73]).

Выше в основном рассмотрены результаты использования струйной печати для создания приборов печатной электроники. Однако наиболее дешёвым, скоростным и высокопроизводительным типом печати, в том числе и электронных материалов, является рулонная печать. В последнее время разработаны чернила на основе графена и оксида графена, которые могут быть использованы для рулонной печати [76, 77].

5. Коммерчески доступные чернила на основе графена и оксида графена

В настоящее время коммерчески доступно несколько типов чернил. В компании GRAPHOS (Италия) разработаны два типа чернил и суспензий на основе графена в воде [78]:

1. G-Ink с концентрацией графена 4 мг мл⁻¹ и латеральным размером частиц до 1 мкм (средний размер 80 нм) и толщиной 1–3 нм. При толщине слоя до 20 мкм его сопротивление составляет 70 Ом на квадрат. В состав чернил входят добавки, обеспечивающие такое сочетание параметров, которое необходимо при использовании их для печати на струйном принтере. Это добавки, обес-

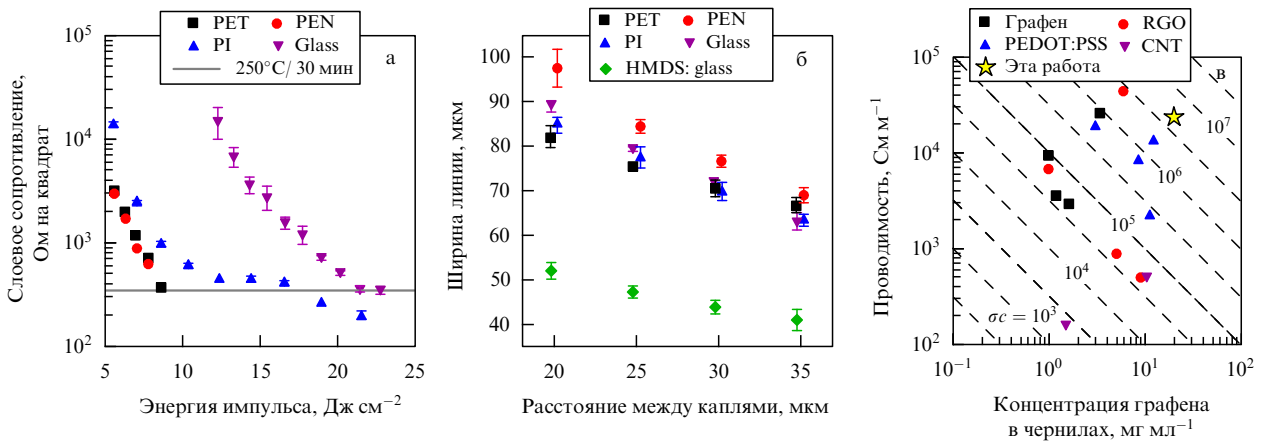


Рис. 6. (а) Зависимость слоевого сопротивления от плотности энергии излучения ксеноновой лампы, использованной для отжига, для плёнок, напечатанных на разных подложках. Используемые подложки: полиэтилентерефталат (PET), полиэтиленнафталят (PEN), полиимидная плёнка (PI) и стекло. (б) Ширина напечатанной полоски в зависимости от расстояния между каплями при печати и типа подложки. (в) Карта проводимости напечатанного слоя (один печатный проход) в зависимости от концентрации графена в использованных чернилах. Для сравнения приведены данные для проводящего полимера PEDOT:PSS и углеродных нанотрубок (CNT). (Рисунок из работы [73].)

печаивающие стабильность чернил (до нескольких месяцев), регулирующие вязкость чернил и их поверхностное натяжение,

2. Sol-G с концентрацией графена 0,4 мг мл⁻¹, с латеральным размером частиц до 30 мкм (средний размер 150 нм), толщиной 2–4 нм и прекрасными электрическими и механическими свойствами. При толщине слоя ~ 50 мкм его сопротивление составляет 15 Ом на квадрат.

Фирма GRAPHOS выпускает также чернила из оксида графена Sol-GO с концентрацией 0,01–2 мг мл⁻¹, содержащие 80 % монослойных частиц.

Фирма Sigma-Aldrich (США) продаёт три типа суспензий графена [79]:

1. Графен с добавками ЭЦ в циклогексане и терпинеоле (798983). После отжига 250 °С, 30 мин и при толщине плёнки более 100 нм сопротивление слоя равно 0,003–0,008 Ом см. Латеральные размеры частиц составляют менее 3 мкм.

2. Графен с добавками ЭЦ в терпинеоле (798963). После отжига 300 °С, 30 мин и при толщине плёнки более 100 нм сопротивление слоя также равно 0,003–0,008 Ом см, а латеральные размеры частиц составляют менее 3 мкм.

3. Суспензия графена в воде (799092) с концентрацией 1 мг мл⁻¹ и слоевой проводимостью 10 Ом на квадрат при толщине слоя 25 мкм.

Имеются также суспензии для литографической печати (796115) и суспензии из оксида графена в воде (796034).

В целом нужно отметить смену основной концепции состава чернил. Произошёл переход от разработки чернил из графена на органической основе к чернилам на водной основе. Чернила из графена на водной основе появились совсем недавно и в открытой печати пока ещё нет публикаций по исследованию свойств напечатанных слоёв или приборных структур, созданных с использованием таких чернил, за исключением, возможно, работы [69].

6. Примеры реализации устройств с использованием 2D печатных технологий

По оценкам компании Интел (США) [80] потребности в приборах печатной электроники составляли в 2006 г.

2 млрд устройств, в 2015 г. они возросли до 15 млрд устройств, а в 2020 г. ожидается потребность в 50 млрд устройств. Рост рынка сбыта печатной электроники по данным J. Daniel (Palo Alto Research Center, США) оценивается как увеличение с 1,9 млрд долларов в 2009 г. до 57 млрд долларов в 2019 г. [81].

На рисунке 7 приведены сравнительные данные по проводимости слоёв различных материалов, используемых для печатной и гибкой электроники (данные взяты из табл. 1 и из доклада Z. Yang [82]). Видно, что слои, полученные из чернил на основе графена, по проводимости могут уступать только металлическим плёнкам, и только в случае использования тонких нанометровых плёнок.

Одна из основных областей приложения печатных технологий — гибкая электроника и оптоэлектроника. Печать чернилами из графена или восстановленного оксида графена на различных гибких подложках, включая бумагу, приводит к созданию слоёв, проводимость которых практически не меняется при любых изгибах (например, [83]). Относительно тонкие (нанометровые) слои графена и, в особенности, оксида графена имеют высокую прозрачность, 80–90 %, что делает структуры, полученные с использованием печатных технологий,

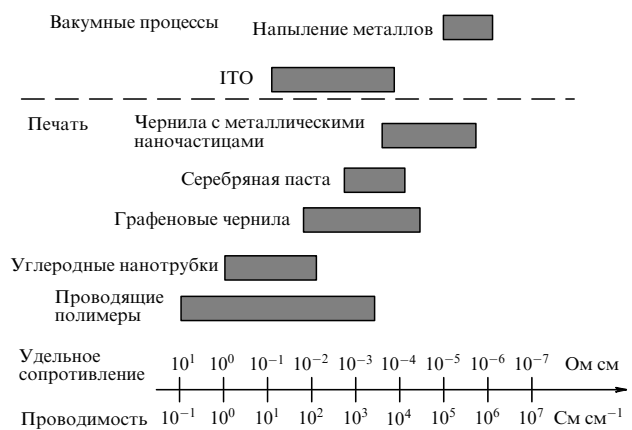


Рис. 7. Сравнение свойств различных проводящих слоёв, полученных с помощью печати и напыления. ITO — оксид индия и олова.

Таблица 2. Применение печатных технологий для создания приборов электроники и фотоники

Применение	Материал	Комментарии	Литература
Прозрачные электроды	Графен	5 печатных слоёв: прозрачность 80 % на длине волны 550 нм при сопротивлении слоя 30 кОм на квадрат; или прозрачность 90 % при сопротивлении слоя 200 кОм на квадрат	[84] Li et al., 2013
Прозрачные электроды	GO на Ag-нанопроволоках	Уменьшение сопротивления электродов из Ag-нанопроволок до ~ 2 раза при неизменной прозрачности: прозрачность 83 % при сопротивлении слоя 30 Ом на квадрат	[85] Moon et al., 2013
Электроды для электрохимических ячеек	Графен	Электроактивные окислительно-восстановительные электроды для целого ряда биологически значимых аналитов	[86] Randviir et al., 2014
Электроды для органического транзистора	RGO/PVA	Электроды из композита RGO – поливиниловый спирт увеличивали подвижность носителей в канале транзистора с $0,0019 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ (Au-электроды) до $0,23 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$	[87] Lim et al., 2012
Прозрачные электроды в органическом светоизлучающем диоде	RGO	Восстановление оксида графена в процессе печати в хлорном железе или аскорбиновой кислоте. Пропускание 40–50 % при сопротивлении 100–900 кОм на квадрат. Работоспособные OLED-структуры*	[89] Kim et al., 2014
Транзисторы	Графен	Суспензия с ЭЦ и терпинеолом, 6 слоёв, толщина ~ 30 нм. Контакты — Ag, сопротивление канала от 1 кОм до 1 МОм, подвижность $0,12 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$	[84] Li et al., 2013
Транзисторы и биосенсоры	RGO	Восстановление оксида графена в процессе печати локально в аскорбиновой кислоте. Контакты — Ag-паста. Проводимость канала от 8000 См м^{-1} , подвижность $0,7 \text{ (h)}$ и $4,4 \text{ (e)} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$	[88] Su et al., 2015
Суперконденсаторы	Графен	Электроды для суперконденсаторов, печать на серебряные электроды. Ёмкость возросла от 0,2 (Ag) до $0,6 \text{ мФ см}^{-2}$ (Ag + G)	[51] Li et al., 2014
Суперконденсаторы	Графен – полианилин	Удельная ёмкость 82 Ф г^{-1} , плотность энергии 74 кВт кг^{-1} , перезарядка более 10^3 циклов	[90] Xu et al., 2014
Гибкие суперконденсаторы	GO/RGO	Удельная ёмкость 140 Ф г^{-1} , перезарядка более 2×10^3 циклов	[91] Xue et al., 2015
Химические сенсоры	RGO	Газовый сенсор, RGO-резистор с органическим обрамлением для детектирования агрессивных сред с чувствительностью несколько ppm	[92] Dua et al., 2010
Биосенсоры	RGO	Детектирование ДНК с чувствительностью 10 фМ без использования аптамеров. Сдвиг передаточных характеристик транзистора	[93] Cai et al., 2014
Биосенсоры, биомаркеры и др. биологические приложения	RGO, графен	Обзор по применению печатных технологий, включая графен и оксид графена, для широкого спектра биологических приложений	[3] Magliulo et al., 2015
Сенсоры влажности	Графен + поливинилпирролидон	Тестирует влажность в диапазоне 40–60 % при температурах 25–70 °С	[94] Santra et al., 2015
Антикоррозийное покрытие	RGO	Дешёвое защитное покрытие для железа от агрессивных хлорных сред	[95] Mayavan et al., 2013

* OLED — Organic Light-Emitting Diode.

весьма перспективными для прозрачной электроники [84, 85]. А механические свойства материалов на основе графена, как известно, перспективны и для растягиваемой электроники.

В таблице 2 представлены примеры использования печатных технологий на основе графена для конкретных приборных приложений [84–95]. Одним из возможных приложений являются прозрачные электроды, которые изготавливаются, как правило, из RGO. На рисунке 8 приведены данные из работы Li et al. [84], в которой получены зависимости пропускания от сопротивления для плёнок, состоящих из разного количества напечатан-

ных слоёв графена. Как обычно, следует искать компромисс между прозрачностью и сопротивлением, так как при высокой прозрачности сопротивление оказывается слишком высоким. Если необходимо низкое сопротивление (~ 10–20 Ом) в сочетании с высокой прозрачностью (~ 90–95 %), — свойства, сопоставимые со свойствами ИТО (оксид индия и олова), — то для обеспечения достаточно высокой проводимости нужно использовать композит или двухслойные структуры с металлическими наночастицами или нанопроволоками [58, 85].

Транзисторные структуры на напечатанных слоях графена [67, 84] и восстановленного оксида графена [53,

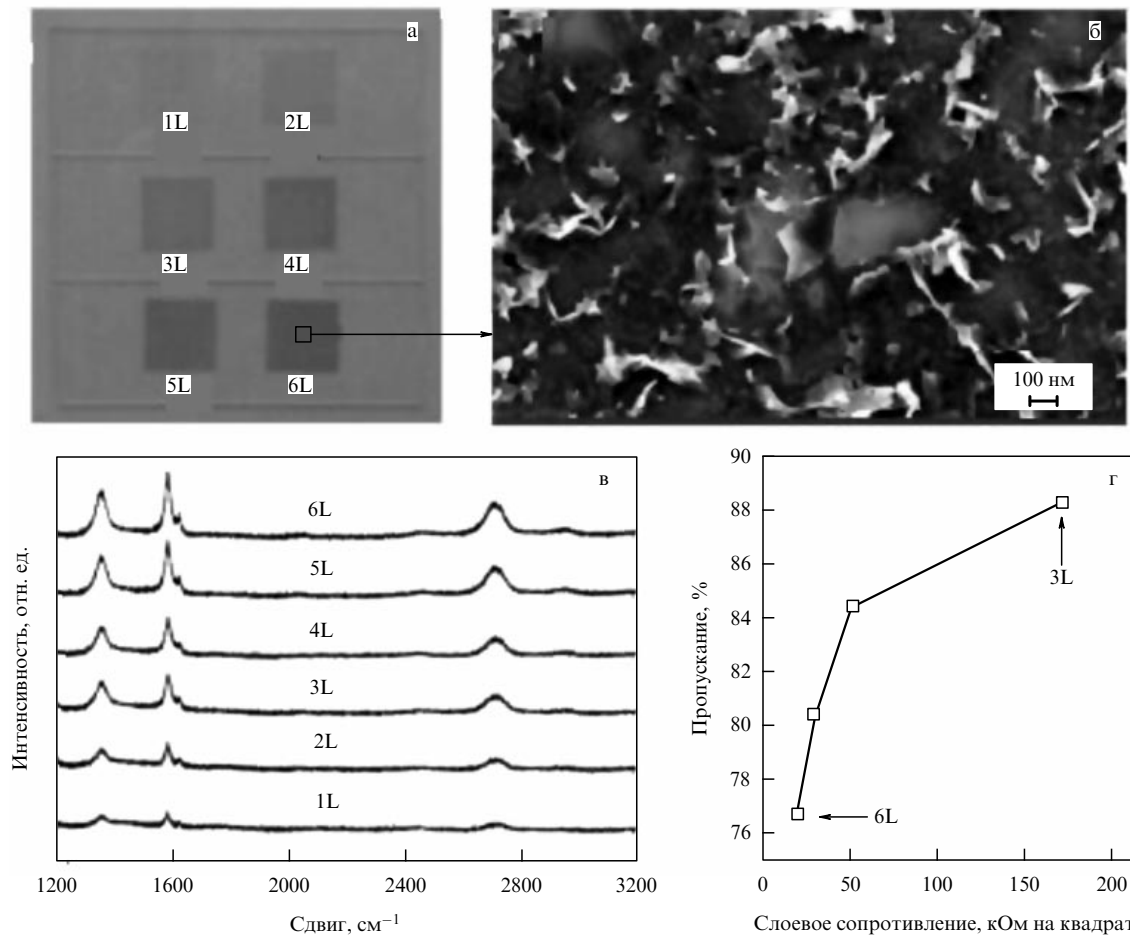


Рис. 8. (а) Оптическое изображение от одного до шести напечатанных слоёв графена. (б) Изображение, полученное методом сканирующей электронной микроскопии, для шести напечатанных слоёв. (в) Спектры комбинационного рассеяния света, (г) зависимость пропускания на длине волны 550 нм от сопротивления напечатанных слоёв [84].

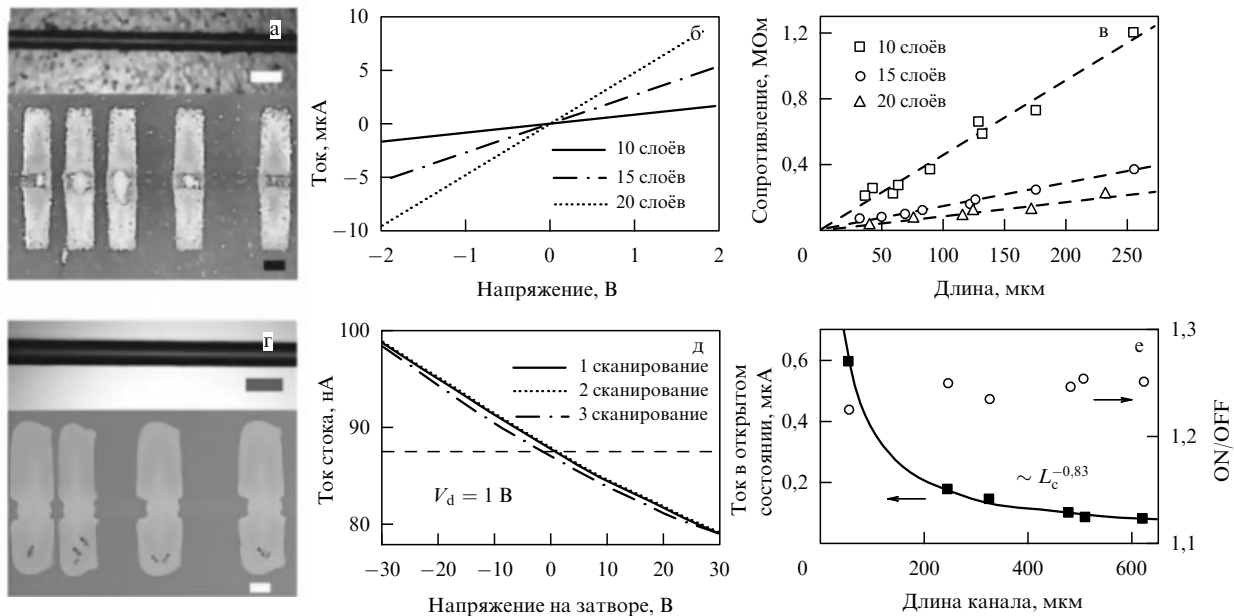


Рис. 9. (а, г) Оптическое изображение 15 слоёв графена (верх) и транзисторной структуры из 6 слоёв графена (низ) на полиимидной плёнке Картон фирмы DuPont, США (а) и на кремнии (г). Все метки соответствуют 10 мкм. (г) Сток и исток формировались из серебряных чернил. (б) Вольт-амперные характеристики резисторов длиной 250 мкм с разным количеством слоёв. (в) Сопротивление резистора в зависимости от его длины. (д) Передаточные транзисторные характеристики 6-слойного транзистора на SiO₂/Si, V_d — напряжение сток–исток. (е) Ток в открытом состоянии и отношение токов в открытом и закрытом состояниях в зависимости от длины канала транзистора L_c [84].

54], созданные с использованием подложки SiO₂/Si в качестве затвора и подзатворного диэлектрика, как при-

вило, демонстрируют невысокие характеристики. На рисунке 9 приведены данные для такой структуры из

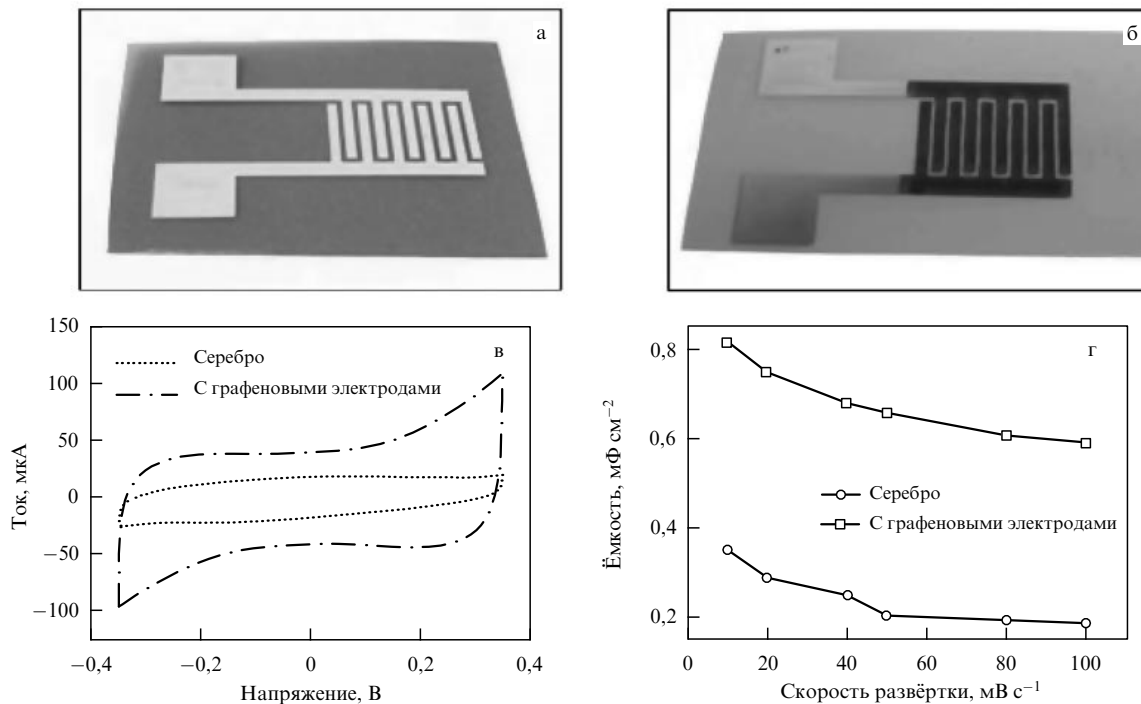


Рис. 10. Суперконденсатор, напечатанный на полиимидной плёнке Kартон фирмы DuPont, США. (а) Напечатанный серебряный коллектор, (б) напечатанные графеновые электроды (8 слоёв). (в) Вольт-амперные характеристики, измеренные в водном растворе Na_2SO_4 , для структур (а, б). (г) Зависимость ёмкости от скорости развёртки напряжения для структур (а, б) [84].

работы [84]. При толщине слоя менее 50 нм и использовании чернил на основе терпинеола были получены низкая подвижность носителей в канале ($0,12 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$) и большой разброс сопротивлений канала: от единиц кОм до 1 МОм. Такие параметры, скорее всего, связаны с неполным отжигом органического компонента в напечатанных слоях, так как для напечатанных слоёв восстановленного оксида графена (в этом случае в чернила не добавлялись органические вещества в большой концентрации) наблюдались существенно лучшие параметры (см. табл. 1). Максимальная подвижность электронов $4,4 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ в напечатанном канале транзисторной структуры была получена для оксида графена, локально восстановленного в аскорбиновой кислоте путём дополнительной печати слоя [89].

Сенсоры на основе графена — это обширная область применений, включающая сенсоры газов, всевозможные биосенсоры, электрохимические сенсоры, сенсоры влажности и давления и др. (см., например, [96–99]). Наиболее широко в настоящее время используются сенсоры на основе восстановленного оксида графена. Так, слой RGO, напечатанные на PET, показали высокую чувствительность (единицы ppm, миллионные доли) для широкого спектра газов (NO_2 , CO , Cl_2 , SO_2) и агрессивных органических веществ (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_2Cl_2 , NH_3) [92]. Причём установлено, что слои, напечатанные на PET, обладают максимальной чувствительностью по сравнению со свободно висящими слоями толщиной 700 нм или слоями, созданными каплями.

Представляет интерес обнаруженная Cai et al. [93] возможность детектирования ДНК без использования аптамеров. Захват ДНК приводит к сдвигу передаточных характеристик транзисторной структуры, использующей подложку кремния в качестве затвора. Это

обеспечивает простоту изготовления и высокую чувствительность биосенсора ($\sim 10 \text{ фМ}$).

Сенсор влажности с высокой чувствительностью был реализован на напечатанных композитных слоях графена в изопропиловом спирте с добавлением поливинилпирролидона (PVP) для стабилизации чернил [94]. Проводимость такой плёнки определялась перколяционной проводимостью графена в матрице PVP, а изменение влажности приводило к разбуханию PVP благодаря его гигроскопичности, что и уменьшало проводимость плёнки. Показано, что проводимость плёнки описывается выражением $\phi \sim (v - v_0)^i$, где ϕ — количество проводящих путей, v и v_0 — доля объёма частиц графена и критическая доля объёма графена, $v_0 = 27\pi d^2 t / 4(d + d^*)^3$, где d и t — размер и толщина чешуек графена, d^* — расстояние между чешуйками [100]. Критичным расстоянием для прыжка электрона считается 10 нм [101]. В результате можно было тестировать влажность в интервале 10–80 % при температурах 25–70 °С. Величина отклика (изменения сопротивления плёнки) не превышала 10 %, время срабатывания системы составляло 16 мин для сухого воздуха (10 %) и уменьшалось до 6–8 с при большей влажности, а время восстановления сенсора 60–70 с при влажности до 50 % увеличивалось до 300 с при 80 %.

Пример создания электродов для суперконденсатора, напечатанного на гибкой подложке, приведён на рис. 10 [50, 84]. Напечатанный серебряный коллектор покрывался графеном (8 слоёв), в результате чего ёмкость конденсатора в водном растворе Na_2SO_4 возросла от $0,2 \text{ мФ см}^{-2}$ для Ag до $0,6 \text{ мФ см}^{-2}$ для двухслойных электродов. С использованием полимерного электролита и электродов Au/графен в работе [91] был создан гибкий суперконденсатор с удельной ёмкостью 140 Ф г^{-1} .

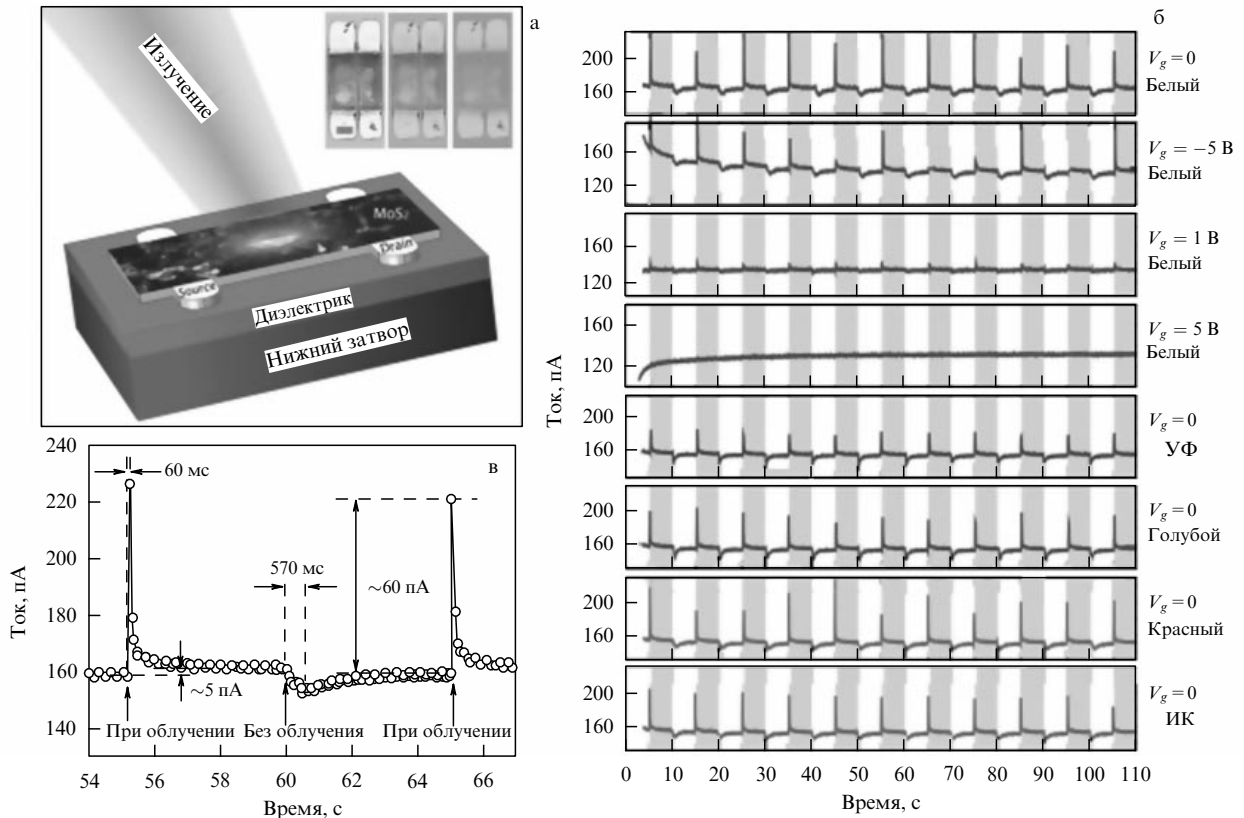


Рис. 11. (а) Напечатанные фотодетекторы из MoS_2 на подложке Si/SiO_2 . Сверху для пассивации нанесена плёнка Al_2O_3 толщиной 50 нм, контакты из Ag . (б) Переключение тока в фотодетекторе при освещении светом с разными длинами волн при разных напряжениях V_g , импульс освещения повторялся через каждые 5 с. (в) Фотоотклик структуры при освещении белым светом при $V_g = 0$. Напряжение сток–исток составляло во всех случаях 1 В [102].

Показана возможность перезарядки такого конденсатора более 2×10^3 циклов. На данный момент это наиболее высокие параметры для напечатанных гибких суперконденсаторов.

На рисунке 11 представлены результаты исследования фотодетектора, напечатанного чернилами из MoS_2 на подложке Si/SiO_2 [102]. Слоевое сопротивление плёнки MoS_2 толщиной 50 нм составило 2×10^{11} Ом на квадрат, характерные времена отклика — 0,6 с. Переключения тока в фотодетекторе при освещении светом с разными длинами волн показаны на рис. 11, величина фотоотклика составляет 37 мкА Вт^{-1} . Это примерно на порядок ниже, чем на слоях MoS_2 [103], но сопоставимо с результатами, полученными для графена [104, 105].

Недавно была продемонстрирована возможность формирования из суспензии восстановленного оксида графена микро- и нанопроводов с использованием 3D печати [106]. Показано, что, контролируя скорость выхода суспензии из сопла в диапазоне от 1,2 до 140 мкм с^{-1} , можно получать, при условии испарения воды из мениска, нить из RGO диаметром от 625 до 150 нм. Формировался этот нанопровод с помощью микропипетки с диаметром отверстия 1,3 мкм. Суспензия в этом случае состояла из относительно крупных чешуек с латеральным размером несколько микрометров в воде или органических растворителях.

На рисунке 12 приведена зависимость диаметра провода от скорости выхода суспензии из отверстия и внешний вид нанопроводов разного диаметра. Такой провод способен значительно растягиваться и восстанавливать свою длину, не меняя сопротивления. Так, со-

противление провода диаметром 400 нм и длиной 30 мкм составило $2,0 \times 10^5$ Ом, и оно не менялось при растяжении его до длины 310 мкм. Кроме того, на рис. 12 показана возможность использования такого провода в качестве сенсора газов.

Хотелось бы отметить ещё одно применение чернил с высоким содержанием графена для 3D печати скаффолдов, трёхмерных подложек для последующего выращивания костей, будущего клеточного органа или его фрагмента для трансплантата. В работе [107] предложено создавать скаффолды из композита графена (60 об.%) и полилактида-со-гликолида (биосовместимого эластомера). Графен обеспечивает требуемые механические свойства и, прежде всего, эластичность скаффолда, его биосовместимость с человеческим организмом, а также возможность выращивать мягкие ткани (органы) и кости. Высокая проводимость такого материала позволяет использовать его и для создания устройств биоэлектроники (например, кардиостимуляторов). Напечатанный на 75% пористый материал из работы [107] обладал удельным сопротивлением $0,114 \text{ Ом см}$ (проводимость 875 См м^{-1}), что на порядок лучше параметров структур, созданных ранее с использованием композитных материалов [108, 109].

7. Заключение. Перспективы развития 2D печатных технологий

Как уже отмечалось, основной спектр применения изделий печатных технологий направлен на сенсоры, медицинские и бытовые приборы. Это так называемая

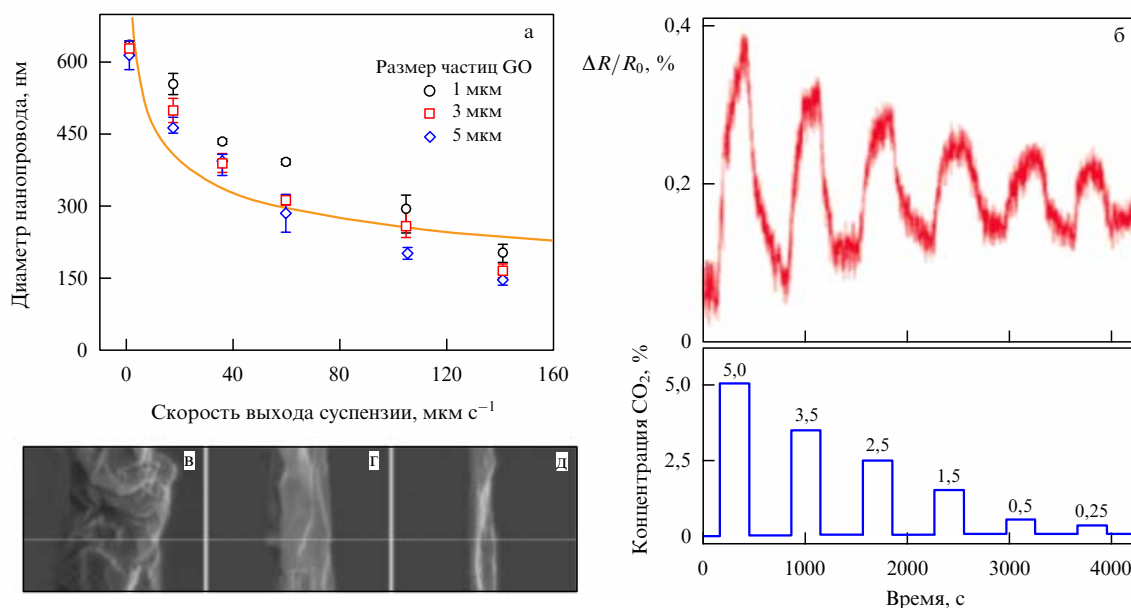


Рис. 12. (а) Зависимость диаметра нанопровода от скорости выхода суспензии из микропипетки для трёх типов суспензий с разными характерными размерами частиц. (б) Изменение сопротивления нанопровода диаметром 400 нм при наличии углекислого газа в воздухе. (в–д) Изображения в сканирующем электронном микроскопе свободно висящего нанопровода диаметром 625, 400 и 150 нм [106].

носимая электроника, сверхтонкая бытовая электроника, "умная" одежда, гибкие медицинские или сенсорные датчики, т.е. спектр приложений, связанный с гибкой, прозрачной и растягиваемой электроникой в целом. Появление нового класса материалов на основе графена и других 2D структур дало надежду на прорыв в улучшении рабочих характеристик устройств печатных технологий. Это, прежде всего, увеличение срока службы устройств печатной и гибкой электроники, увеличение проводимости слоёв и подвижности носителей в канале транзисторов, использование тонкоплёночных вертикальных гетероструктур с высокой чувствительностью в качестве всевозможных сенсоров, фотодетекторов и т.п. Нужно также отметить, что использование 2D или 3D печати для создания материалов на основе графена для биологических или медицинских применений — одна из наиболее активно развиваемых областей, в которой применяются уже композитные материалы с высоким содержанием графена. Таким образом, в настоящее время происходит стремительный прогресс в развитии печатной микро-, нано- и биоэлектроники и фотоники.

Наблюдаемый прогресс включает в себя развитие технологий получения суспензий 2D материалов, смену концепции в отношении состава чернил, а именно переход от жидких композиций с органическими наполнителями к чернилам на основе воды с незначительными органическими добавками. Снижение или отказ от органических наполнителей приводит к уменьшению температур требуемых термообработок или делает какие-либо термообработки ненужными. В результате видно существенное улучшение параметров напечатанных слоёв. Значительно расширяется спектр материалов, используемых для печати: кроме восстановленного оксида графена и графена, ведутся работы по применению MoS₂, NB, WS₂ и фторографена. В настоящее время разрабатываются технологии получения суспензий и чернил из этих материалов, а также проводятся исследования новых возможностей их использования отдельно или в сочета-

нии с графеном. Это расширяет спектр функциональных свойств плёнок, создаваемых с использованием 2D печатных технологий, и в ближайшем будущем позволит перейти к печати различных гетероструктур для широкого спектра приложений.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 15-12-00008.

Список литературы

1. Cao Q et al. *Nature* **454** 495 (2008)
2. Kamyshny A, Magdassi S *Small* **10** 3515 (2014)
3. Magliulo M et al. *J. Mater. Chem. C* **3** 12347 (2015)
4. Zhou L et al. *Appl. Phys. Lett.* **88** 083502 (2006)
5. Tian M et al. *J. Mater. Res.* **29** 1288 (2014)
6. Wu H, Drzal L T *Carbon* **50** 1135 (2012)
7. Yan P et al. *Sens. Actuators B* **191** 508 (2014)
8. Myny K et al. *Solid State Electron.* **53** 1220 (2009)
9. Granqvist C G *Solar Energy Mater. Solar Cells* **91** 1529 (2007)
10. Han T-H et al. *Nature Photon.* **6** 105 (2012)
11. Schmied B et al. *Adv. Sci. Technol.* **60** 67 (2009)
12. Chen P C et al. *Nano Res.* **3** 594 (2010)
13. Parvez K et al. *J. Am. Chem. Soc.* **136** 6083 (2014)
14. Lupo D et al., in *Applications of Organic and Printed Electronics: A Technology-Enabled Revolution* (Ed. E Cantatore) (New York: Springer, 2013)
15. Yang C et al. *J. Mater. Chem. C* **1** 4052 (2013)
16. Das R "Silicon ink developments at NanoGram", Printed Electronics World, June 10, 2009, <http://www.printedelectronicsworld.com/articles/1476/>
17. Hatalis M K, Greve D W *IEEE Electron Device Lett.* **8** 361 (1987)
18. Chen C-C et al. *Adv. Mater.* **26** 5670 (2014)
19. Das R, Harrop P, IDTechEx, <http://www.idtechex.com/research/>
20. Hernandez Y et al. *Nature Nanotechnol.* **3** 563 (2008)
21. Blake P et al. *Nano Lett.* **8** 1704 (2008)
22. Hasan T et al. *Phys. Status Solidi B* **247** 2953 (2010)
23. Грайфер Е Д и др. *Успехи химии* **80** 784 (2011); Grayfer E D et al. *Russ. Chem. Rev.* **80** 751 (2011)
24. Zhang X et al. *Chem. Commun.* **46** 7539 (2010)
25. Sim Y et al. *J. Korean Phys. Soc.* **58** 938 (2011)
26. Liang Y T, Hersam M C *J. Am. Chem. Soc.* **132** 17661 (2010)
27. Zhang M et al. *Small* **6** 1100 (2010)

28. Zhou M et al. *Int. J. Electrochem. Sci.* **9** 810 (2014)
29. Соотс Р А и др. *Письма в ЖТФ* **42** (8) 102 (2016); Soots R A et al. *Tech. Phys. Lett.* **42** 438 (2016)
30. Liu W-W et al. *Front. Mater. Sci.* **6** 176 (2012)
31. Дидейкин А Т и др. *ЖТФ* **80** (9) 146 (2010); Dideikin A T et al. *Tech. Phys.* **55** 1378 (2010)
32. Veca L M et al. *Adv. Mater.* **21** 2088 (2009)
33. Grayfer E D et al. *J. Mater. Chem.* **21** 3410 (2011)
34. Teplykh A E et al. *Crystallogr. Rep.* **51** (Suppl. 1) S62 (2006)
35. Low C T J et al. *Carbon* **54** 1 (2013)
36. Paton K R et al. *Nature Mater.* **13** 624 (2014)
37. Varrla E et al. *Nanoscale* **6** 11810 (2014)
38. Rider A N et al. *Nanotechnology* **25** 495607 (2014)
39. Li D et al. *Nature Nanotechnol.* **3** 101 (2008)
40. Gambhir S et al. *NPG Asia Mater.* **7** e186 (2015)
41. Abdolhosseinzadeh S, Asgharzadeh H, Kim H S *Sci. Rep.* **5** 10160 (2015)
42. Nebogatikova N A et al. *Carbon* **77** 1095 (2014)
43. Nebogatikova N A et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 13257 (2015)
44. Bazyleva E V et al., in *Proc. of the 16th Intern. Conf. of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices* (Piscataway, NJ: IEEE, 2015) p. 3
45. Wang F et al. *Nanotechnology* **26** 292001 (2015)
46. Ferrari A C et al. *Nanoscale* **7** 4598 (2015)
47. Антонова И В *ФТП* **50** 67 (2016); Antonova I V *Semiconductors* **50** 66 (2016)
48. Garcia-Hernandez M, Coleman J *2D Mater.* **3** 010401 (2016)
49. Nicolosi V et al. *Science* **340** 1226419 (2013)
50. Zhou K-G et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 10839 (2011)
51. Li J, Lemme M C, Ostling M *Chem. Phys. Chem.* **15** 3427 (2014)
52. Withers F et al. *Nano Lett.* **14** 3987 (2014)
53. Torrisi F et al. *ACS Nano* **6** 2992 (2012)
54. Wang S et al. *Adv. Mater.* **20** 3440 (2008)
55. Wang S et al. *Nano Lett.* **10** 92 (2010)
56. Huang L et al. *Nano Res.* **4** 675 (2011)
57. Rogala M et al. *Appl. Phys. Lett.* **106** 041901 (2015)
58. Fernández-Merino M J et al. *J. Phys. Chem. C* **114** 6426 (2010)
59. Li L et al. *J. Mater. Chem A* **2** 19095 (2014)
60. Li X et al. *Nature Nanotechnol.* **3** 538 (2008)
61. Eda G et al. *Nature Nanotechnol.* **3** 270 (2008)
62. Jeong S Y et al. *ACS Nano* **5** 870 (2011)
63. Green A A, Nersam M C *Nano Lett.* **9** 4031 (2009)
64. Li X et al. *Nano Lett.* **9** 4359 (2009)
65. Kholmonov I N et al. *ACS Nano* **7** 1811 (2013)
66. Becerril H A et al. *ACS Nano* **2** 463 (2008)
67. Su Y et al. *Nano Res.* **6** 842 (2013)
68. Secor E B et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 1347 (2013)
69. Finn D et al. *J. Mater. Chem. C* **2** 925 (2013)
70. Gao Y et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* **53** 16777 (2014)
71. Secor E B et al. *Adv. Mater.* **26** 4533 (2014)
72. Del S K et al. *2D Mater.* **2** 011003 (2015)
73. Secor E B et al. *Adv. Mater.* **27** 6683 (2015)
74. Hyun W J et al. *Adv. Mater.* **27** 109 (2014)
75. Huang X et al. *Appl. Phys. Lett.* **106** 203105 (2015)
76. Univ. of Cambridge. Research. News, <http://www.cam.ac.uk/research/news/new-graphene-based-inks-for-high-speed-manufacturing-of-printed-electronics>
77. Hassan S et al. *Appl. Mech. Mater.* **799–800** 402 (2015)
78. GRAPHOS in collaboration with AMBROGI SAS, <http://www.graphene.it/>
79. Sigma-Aldrich. Graphene and Graphene Oxide, <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=112007852>
80. *SGIA Printed Electronics Symp. 2015, November 4–6, Atlanta, GA*; <https://www.sgia.org/expo/2015/events/printed-electronics-symposium>
81. Daniel J, in *Intern. Workshop on Flexible and Printed Electronics, IWFPE 10, September 8–10, Muju Resort, Korea*
82. Yang Z, in *Intern. Conf. Printed Electronics Asia, 13–14 October 2010, Hong Kong*
83. Zheng Y et al. *Sci. Rep.* **3** 1786 (2013)
84. Li J et al. *Adv. Mater.* **25** 3985 (2013)
85. Moon I K et al. *Sci. Rep.* **3** 1112 (2013)
86. Randviir E P et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 4598 (2014)
87. Lim S et al. *J. Phys. Chem. C* **116** 7520 (2012)
88. Su Y et al. *Nano Res.* **8** 3954 (2015)
89. Kim K, Ahn S I, Choi K C *Carbon* **66** 172 (2014)
90. Xu Y et al. *J. Power Sources* **248** 483 (2014)
91. Xue Y et al. *Carbon* **92** 305 (2015)
92. Dua V et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** 1 (2010)
93. Cai B et al. *ACS Nano* **8** 2632 (2014)
94. Santra S et al. *Sci. Rep.* **5** 17374 (2015)
95. Mayavan S, Siva T, Sathiyarayanan S *RSC Adv.* **3** 24868 (2013)
96. Wisitsoraat A, Tuantranont A, in *Applications of Nanomaterials in Sensors and Diagnostics* (New York: Springer, 2013)
97. Pineda S et al. *Materials* **7** 4896 (2014)
98. Kim D-J et al. *Biosen. Bioelectron.* **41** 621 (2013)
99. Manoli K et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** 12562 (2015)
100. Li J, Kim J-K *Composit. Sci. Technol.* **67** 2114 (2007)
101. Dani A, Ogale A A *Composit. Sci. Technol.* **56** 911 (1996)
102. Li J et al. *Adv. Funct. Mater.* **24** 6524 (2014)
103. Lopez-Sanchez O et al. *Nature Nanotechnol.* **8** 497 (2013)
104. Lemme M C et al. *Nano Lett.* **11** 4134 (2011)
105. Xia F et al. *Nature Nanotechnol.* **4** 839 (2009)
106. Kim J H et al. *Adv. Mater.* **27** 157 (2015)
107. Jakus A E et al. *ACS Nano* **9** 4636 (2015)
108. Leigh S J et al. *PLoS One* **7** e49365 (2012)
109. Muth J T et al. *Adv. Mater.* **26** 6307 (2014)

2D printing technologies using graphene based materials

I.V. Antonova

Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, prosp. Akademika Lavrent'eva 13, 630090 Novosibirsk, Russian Federation; Novosibirsk State University, ul. Pirogova 2, 630090 Novosibirsk, Russian Federation
Tel. +7 (383) 333 06 99. E-mail: antonova@isp.nsc.ru

This paper reviews major research into the use of graphene and other multilayer materials in 2D printing technologies for fabricating modern electronics and photonics devices. The paper discusses methods for obtaining suspensions and properties of printed layers, provides examples and parameters of specific printed devices and outlines major trends in the field. Special emphasis is placed on the conceptual change in graphene suspension fabrication from using organic liquids to using water-based solution for stratifying graphite and fabricating liquid ink. The paper also considers the trend towards the use of increasingly graphene-rich ink, an approach whereby highly conductive printed layers can be obtained. The expansion of the range of used materials is also discussed.

Keywords: printed technologies, graphene and graphene oxide suspension, fluorinated graphene suspension, suspension creation and properties, graphene based inks, properties of printed layers, printed device structures, further tendencies

PACS numbers: 68.65.Pq, **73.61.–r**, 79.60.Jv

Bibliography — 109 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **187** (2) 220–234 (2017)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.03.037783>

Received 11 February 2016

Physics – Uspekhi **60** (2) (2017)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2016.03.037783>