

УДК: 538.911

## ЭЛАСТИЧНЫЙ МАТРИЧНЫЙ ЭЛЕКТРОД НА ОСНОВЕ СЛОЕВ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ГИБКОЙ ОПТОЭЛЕКТРОНИКЕ

© 2025 г. Д. Е. Колесина<sup>a, b, \*</sup>, Ф. М. Кочетков<sup>a</sup>, А. А. Воробьев<sup>a</sup>, К. Н. Новикова<sup>a</sup>,  
А. С. Голтаев<sup>a</sup>, В. В. Неплох<sup>a</sup>, И. С. Мухин<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Санкт-Петербургский национальный исследовательский академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН,  
Санкт-Петербург, 194021 Россия

<sup>b</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, 195251 Россия

\*e-mail: diana666167@gmail.com

Поступила в редакцию 28.05.2024 г.

После доработки 18.07.2024 г.

Принята к публикации 18.07.2024 г.

Рассмотрена технология изготовления растяжимого электрода на основе полидиметилсилоксана (ПДМС) и одностенных углеродных нанотрубок. Электроды были созданы методом оптической литографии на нанотрубках с использованием жертвенного слоя. Рисунок формировали сухим плазменным травлением. Для создания растяжимого устройства массив нитевидных микрокристаллов InGaN/GaN был инкапсулирован в ПДМС методом гравитационной накрутки и отделен от ростовой подложки. Проведено тестирование устройства на растяжение и измерены вольтамперные характеристики, а также исследована стабильность работы устройства при циклических нагрузках.

**Ключевые слова:** оптоэлектроника, нитрид галлия, полупроводниковые нитевидные микрокристаллы, гибкая электроника, одностенные углеродные нанотрубки, эластичные электроды.

DOI: 10.31857/S1028096025010135, EDN: AANKXG

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время гибкие оптоэлектронные устройства представляют особый интерес ввиду их широкого применения при создании полноцветных дисплеев [1–3], экранов, а также в медицине [4, 5] и в индустрии одежды [6, 7]. Использование гибких структур в технологии дисплеев на органических светодиодах обусловлено их устойчивостью к механическим деформациям, простым и недорогим изготовлением, а также эффективной электролюминесценцией. Несмотря на значительный прогресс в технологии органических светодиодов, устройства обладают рядом недостатков: низкой внешней квантовой эффективностью (~20%) и относительно недолгим сроком службы (5000 ч для синих светодиодов) по сравнению с неорганическими светодиодами, поэтому данная технология не подходит

для устройств, которым необходима высокая яркость одновременно с большим сроком службы.

В последнее время в достижении высокой квантовой эффективности и светимости себя зарекомендовали светодиоды на основе твердых растворов А3Б5, однако главный недостаток таких структур — механическая жесткость полупроводниковых материалов. Поэтому для решения этой проблемы применяют альтернативные технологии на основе нитевидных микро- и нанокристаллов, так как они обладают высоким отношением длины к диаметру, что позволяет комбинировать различные полупроводниковые материалы [8, 9]. Нитевидные микро- и нанокристаллы могут быть инкапсулированы в полимерную матрицу полидиметилсилоксана (ПДМС) и электрически соединены с проводящими прозрачными электродами [10–14]. Кроме того, поскольку мембранны А3Б5 способны к растяжению, для создания эла-

стичного устройства им требуются растяжимые электроды. В качестве растяжимого электрода наиболее эффективны тонкие слои одностенных углеродных нанотрубок (УНТ), синтезированных методом аэрозольного химического осаждения из газовой фазы, с оптической прозрачностью 80% (при 550 нм) и сопротивлением 70 Ом/кв [15]. Слои одностенных УНТ, нанесенные на пленки из ПДМС, сохраняют высокие эксплуатационные характеристики при упругой деформации, а также обладают стабильным электрическим контактом с нитевидными микро- и нанокристаллами. Кроме того, для сохранения электропроводности и оптической прозрачности при растяжении наносят рисунок методом оптической литографии [16].

В настоящей работе рассмотрена технология изготовления растяжимого электрода на основе ПДМС/УНТ и создания устройства на его основе. Полученное устройство протестировано на растяжение и измерены вольт-амперные характеристики до и после растяжения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Изготовление растяжимой мембраны на основе нитевидных микрокристаллов и ПДМС*

В работе были использованы нитевидные микрокристаллы АЗБ5 высотой ~30 мкм и диаметром ~1 мкм, полученные методом химического осаждения из газовой фазы металлоорганических соединений на сапфировых подложках [17–19]. Сначала были выращены микрокристаллы GaN n-типа высотой ~10 мкм с низким отношением N к Ga и In (~50) и при высоком потоке силана (расход ~200 нмоль/мин), высокой температуре (1050°C) и давлении порядка 800 мбар. Вокруг ножки ядра образовывался пассивирующий слой SiNx. Затем рост продолжали без потока силана, и был выращен нелегированный GaN (высота ~15 мкм, время роста около 300 с). За этим шагом последовал радиальный рост семи квантовых ям InGaN путем понижения температуры от 1050 до 750°C. Рост InGaN в нижней части нитевидных микрокристаллов был подавлен из-за наличия пассивирующего слоя. Квантовые ямы были разделены слоями нелегированного GaN, рост осуществлялся при давлении 400 мбар, температура каждый раз составляла 885°C. Завершался рост образованием оболочки p-GaN толщиной 70 нм при температуре 920°C с последующим активационным отжигом легирующей примеси при температуре 700°C в течение 20 мин. Для получения изображений нитевидных микрокристаллов использовали растровый электронный микроскоп

(РЭМ) Suss Supra GEMINI (Германия). РЭМ-изображения структуры представлены на рис. 1а.

Поскольку в качестве растяжимого электрода для мембраны будут использованы одностенные УНТ, которые имеют проводимость *p*-типа, необходимо создать омический контакт с оболочкой *p*-GaN. Для этого перед инкапсуляцией на массив нитевидных микрокристаллов напыляли тонкие слои металлов Ni/Au толщиной порядка 2.5 нм. Напыление проводили вакуумно-термическим методом на установке Auto 500 Вос Edwards под углом 78° во избежание попадания металлов на нижние части микрокристаллов. Образцы с напыленным металлом отжигали при температуре 500°C в течение 15 мин.

Массив был инкапсулирован в силиконовый полимер ПДМС Sylgard 184, отверждающий агент и база которого были замешаны в отношении 1:10 для удаления пузырьков. Преполимерный гель помещали в экскикатор на 7–10 мин. Полученный гель наносили капельным методом на подложку с массивом нитевидных микрокристаллов и затем образец помещали в адаптеры для бакетной центрифуги с максимальным ускорением 5000 об./мин. Время накрутки составляло 40 мин при скорости 3000 об./мин, данный способ подходит для мембран площадью ~2 см<sup>2</sup>. После накрутки полимерного геля образцы помещали в сушильный шкаф для дальнейшего отверждения и испарения растворителей из силиконовой матрицы, температура отверждения может варьироваться от 60 до 120°C. РЭМ-изображение инкапсулированного массива представлено на рис. 1б.

После отверждения необходимо отделить мембрану от жесткой ростовой подложки. Существуют несколько методов отделения инкапсулированного массива от подложки: с использованием поддерживающего слоя, метод взрывной литографии, термического отделения. Однако наиболее простым и не требующим специальных реактивов является метод срезания лезвием. Он заключается в том, что мембрану срезают бритвенным или микротомным лезвием, предпочтительнее использовать лезвия с тефлоновым покрытием во избежание адгезии силиконового полимера к поверхности лезвия. Схема срезания мембраны изображена на рис. 2.

### *Изготовление растяжимого электрода на основе ПДМС/УНТ*

Растяжимые электроды были изготовлены с использованием жертвенного слоя полиметил-глутаримида (ПМГИ), который методом центрифугирования наносили на покровное стекло и отверждали при температуре 150°C. Методом

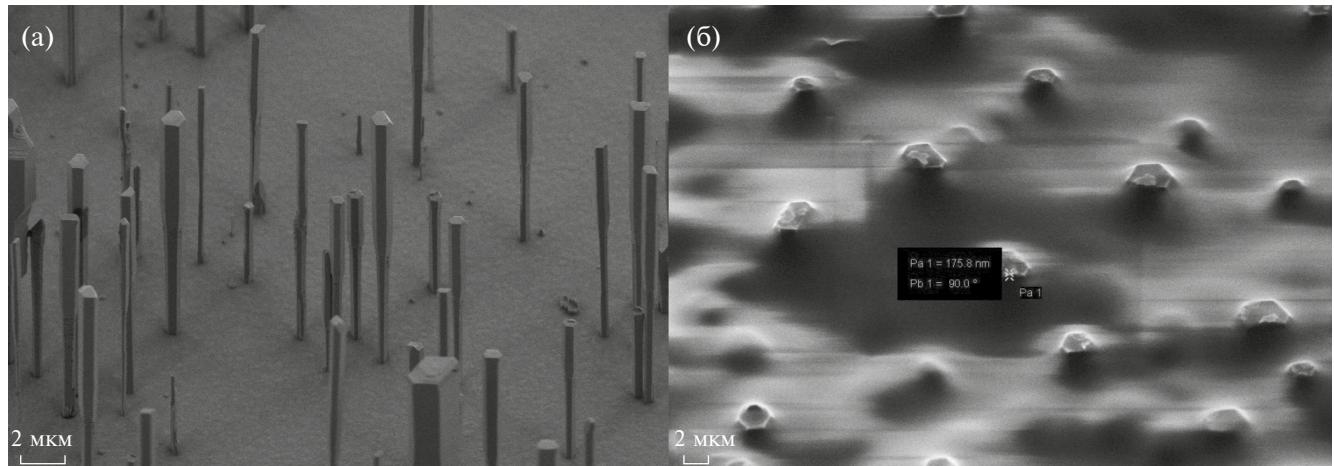


Рис. 1. РЭМ-изображения массива нитевидных микрокристаллов InGaN/GaN: а – инкапсулированного в силиконовую матрицу ПДМС; б – на ростовой подложке.

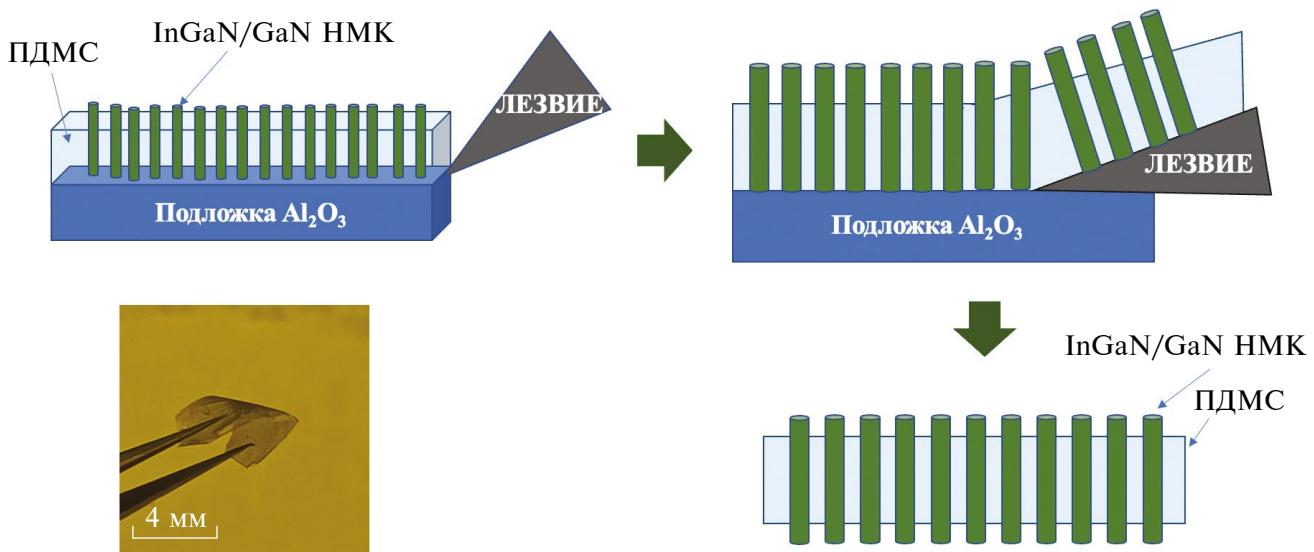
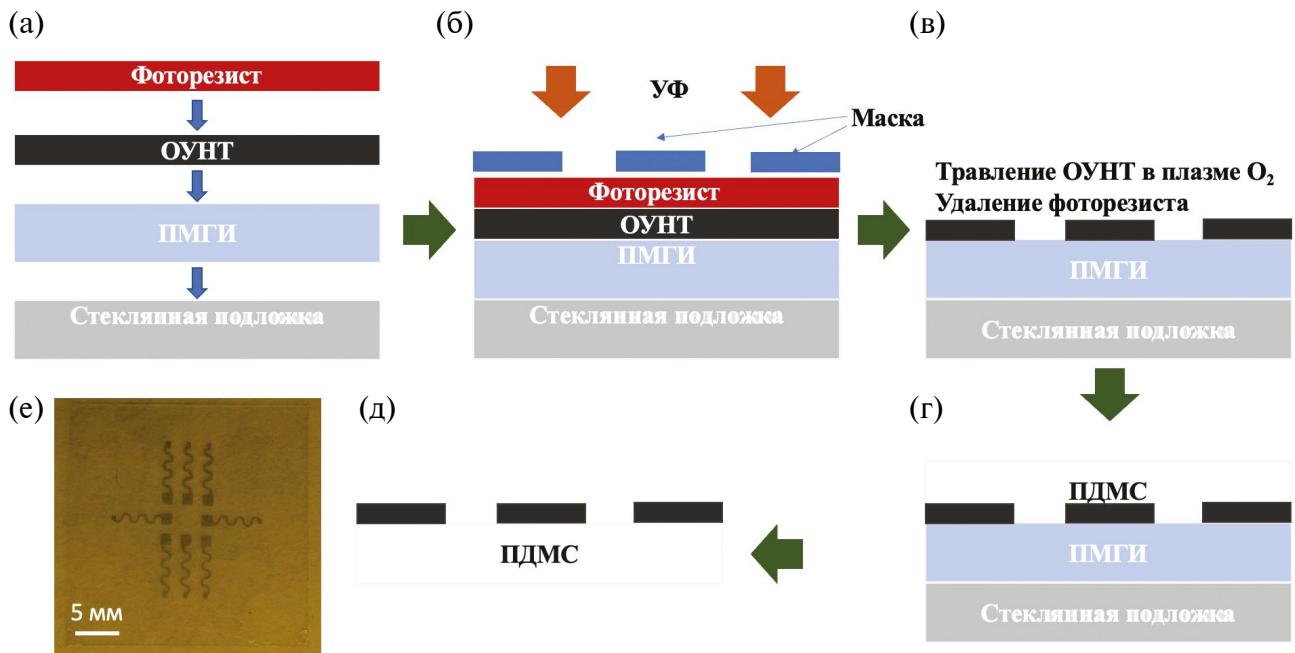


Рис. 2. Процесс отделения мембраны от ростовой подложки лезвием и изображение отделенной мембраны. НМК – нитевидный микрокристалл, ОУНТ – одностенная углеродная нанотрубка.

механического трансфера одностенные УНТ, осажденные на нитроцеллюлозном фильтре, переносили на ПМГИ. Затем на образец методом центрифugирования наносили позитивный полимерный резист AZ MIR 701 со скоростью 2400 об./мин в течение 1 мин, после чего резист отверждали при температуре 90°C в течение 90 с. Далее образец помещали в установку совмещения и экспонирования Suss MJB4, где проводили экспонирование в течение 60 с при длине волны 365 нм. Проэкспонированные участки удаляли в проявителе для фоторезиста гидроксид тетраметиламмония (ТМАГ) в течение 90 с. Затем проявленные участки одностенных УНТ удаляли методом сухого плазменного травления в установке плазменной очистки в плазме O<sub>2</sub> в течение

3 мин (поток газа 60 мл/мин, мощность 400 Вт). Фоторезист удаляли в ацетоне, на полученную структуру методом центрифugирования наносили ПДМС со скоростью 1000 об./мин в течение 40 с, после отверждения которого образец помещали в диметилсульфоксид для удаления жертвенного слоя ПМГИ. Схема изготовления изображена на рис. 3.

Далее было необходимо собрать растяжимое устройство. Матрицы из одностенных УНТ были механически нанесены на фронтальную и тыльную стороны мембраны. Для понижения сопротивления электрода был использован этаноловый раствор тетрахлорауруата (III) водорода. Легирующий раствор наносили на одностен-



**Рис. 3.** Схема изготовления растяжимого электрода одностенные УНТ/ПДМС: а — нанесение резиста для фотолитографии; б — совмещение и экспонирование; в — травление трубок в плазме  $O_2$  и удаление резиста в ацетоне; г — нанесение методом центрифугирования слоя ПДМС; д — растворение жертвенного слоя в ДМСО; е — полученный растяжимый электрод.

ные УНТ с помощью центрифугирования. Дальнейшие измерения сопротивления показали, что процедуры уплотнения и легирования положительно сказываются на снижении сопротивления слоев нанотрубок. Легирование нанотрубок приводило к увеличению их проводимости в 1.5–2 раза [20].

Чтобы снять смачивающий слой с поверхности полимера мембранны, ее необходимо подвергнуть сухому травлению в кислородной плазме (250 мл/мин, мощность 500 Вт) в течение 1 мин. Схема изготовления растяжимого устройства и само устройство изображены на рис. 4. Для удобства измерений на выходы контактных площадок одностенных УНТ капельным методом наносили серебряный лак, в каплю лака помещали медные проводки.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На зондовой станции Keithley 2410 были измерены вольт-амперные характеристики (ВАХ) устройства в нерастянутом состоянии, растянутом по двум осям и в состоянии после растяжения. Для простоты измерений устройство закрепляли на штангенциркуле с помощью неодимовых магнитов. Растяжение составляло 10% по отношению к длине электрода.

Измеренная ВАХ эластичной мембранны (InGaN/GaN)/ПДМС представлена на рис. 5. Во время первоначального измерения ВАХ ток структуры равен  $\sim 0.8$  мА при напряжении 14 В, однако при первом растяжении мембранны на 10% по одной из осей наблюдается уменьшение тока до 0.76 мА. Такой эффект может быть объяснен перестройкой волокон в слоях нанотрубки на контактных площадках [21]. Однако при последующей релаксации и растяжении по другой оси начальное значение тока 0.8 мА не изменяется.

Стресс-тест на растяжение эластичной структуры (InGaN/GaN)/ПДМС с растяжимыми электродами УНТ/ПДМС включал в себя 100 циклов поочередных растяжений/релаксаций для каждой оси с шагом 2 от первого до десятого цикла, далее сопротивление измеряли с шагом 10 до 100-го цикла (рис. 6). Измерения проводили при рабочем напряжении 14 В.

Первые 60 циклов демонстрируют значительное увеличение сопротивления как по оси  $X$ , так и по оси  $Y$  ( $\sim 25$  и  $\sim 15\%$  соответственно), однако после 60-го цикла сопротивление не претерпевает значительных изменений. Данный эффект можно объяснить тем, что контактные площадки имеют меньшую способность к растяжению, чем адресные электроды в форме меандра, что приво-

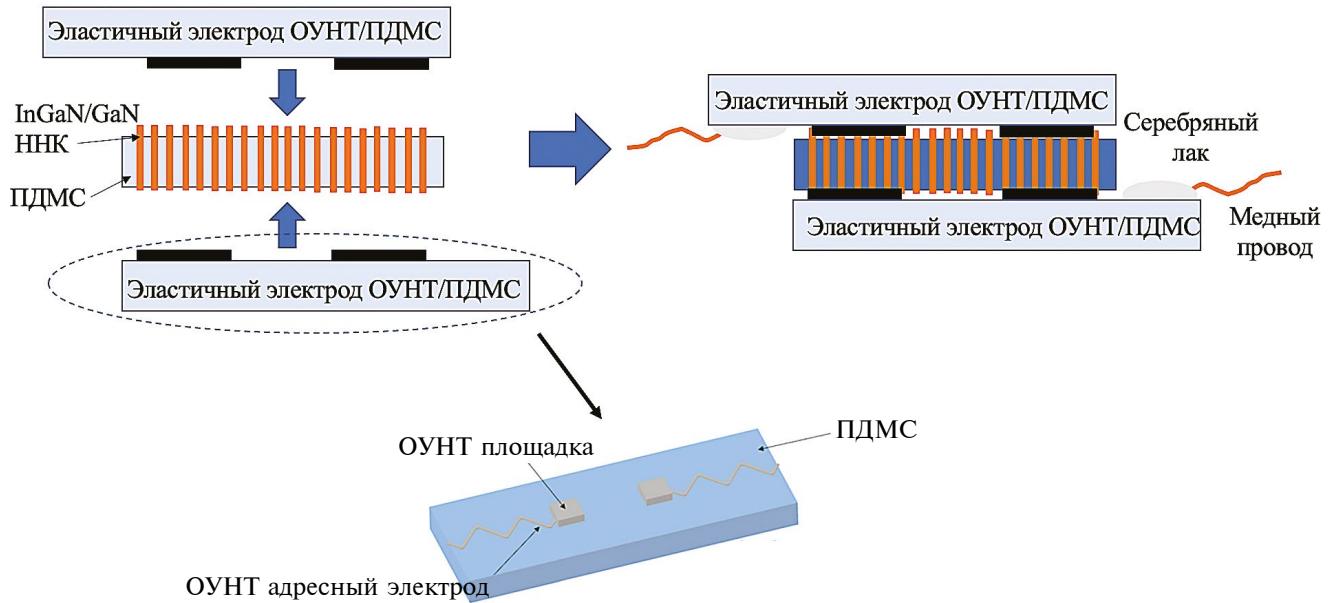


Рис. 4. Процесс сборки растяжимого устройства (InGaN/GaN)/ПДМС/УНТ. НМК — нитевидный микрокристалл, ОУНТ — одностенная углеродная нанотрубка.

дит к перестраиванию сети углеродных волокон контактной площадки с небольшим нарушением переколяции и, следовательно, ведет к снижению проводимости. Однако после нескольких циклов (около 60) контактные площадки принимают конфигурацию, которая не чувствительна к дальнейшим растяжениям (происходит “обучение” сети одностенных УНТ) [21]. Стоит отметить разницу сопротивлений по осям  $X$  и  $Y$ . Это может быть связано с методикой измерений, в которой эластичное устройство крепили к штангенциркулю

небольшими неодимовыми магнитами диаметром 3 мм, что дополнительно увеличивало прилегание эластичного матричного электрода УНТ/ПДМС к растяжимой мембране (InGaN/GaN)/ПДМС вследствие изменения протекающего через структуру тока. При изменении оси измерения некоторые площадки одностенных УНТ находились в подвешенном состоянии, что могло приводить к небольшому уменьшению прилегания эластичного электрода УНТ/ПДМС к мембране (InGaN/GaN)/ПДМС в процессе измерений.

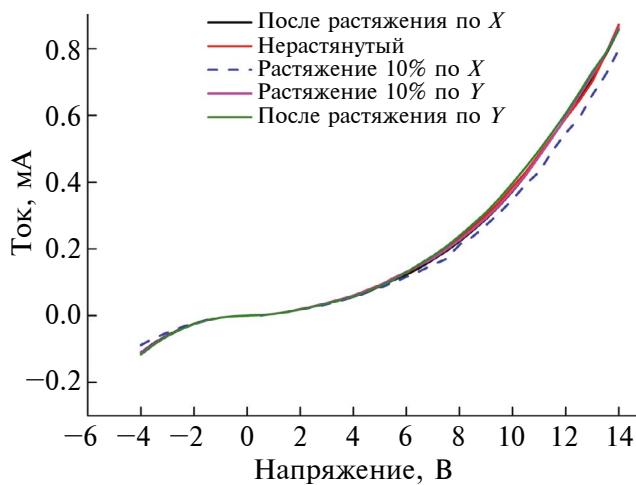


Рис. 5. Вольт-амперная характеристика растяжимого устройства (InGaN/GaN)/ПДМС/УНТ.

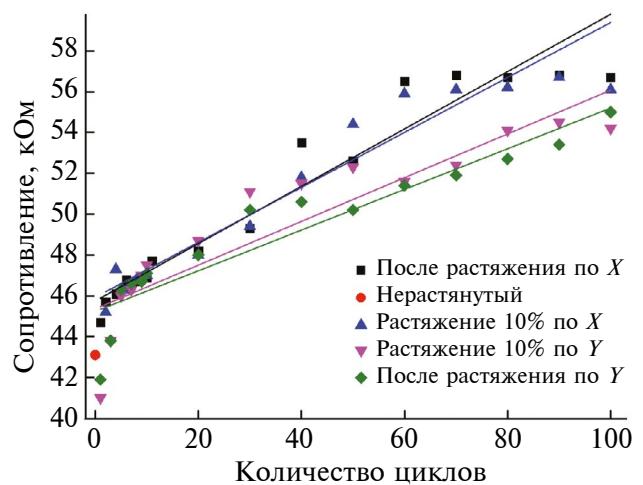


Рис. 6. Определение стабильности работы устройства при рабочем напряжении 14 В.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследован растяжимый пиксельно-матричный электрод на основе однослойных углеродных нанотрубок и устройство на его основе. Была осуществлена инкапсуляция полупроводниковых массивов нитевидных микрокристаллов InGaN/GaN в коммерческий полимер ПДМС марки Sylgard 184 методом гравитационной накрутки в бакетной центрифуге, мембрана отделена от подложки методом срезания лезвием. Метод позволяет безопасно отделить инкапсулированный массив нитевидных микрокристаллов, что дает возможность использовать ростовую подложку повторно. Для осуществления электрического контакта массива нитевидных микрокристаллов с однослойными УНТ был создан растяжимый электрод на основе ПДМС с использованием жертвенного слоя ПМГИ методом оптической литографии, который для уменьшения сопротивления был дополнительно легирован тетрахлорауратом (III) водорода.

Было собрано устройство (InGaN/GaN)/ПДМС/УНТ и были измерены электрофизические характеристики. Устройство стабильно работает с течением времени и несущественно деградирует спустя 100 циклов растяжения. По достижении 60 циклов растяжения контактные площадки из однослойных УНТ принимают конфигурацию, не чувствительную к растяжению. В свою очередь растяжимый электрод обладает хорошей адгезией к мембране из нитевидных микрокристаллов, что говорит о перспективности технологии для применения в гибкой оптоэлектронике.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (грант FSRM-2023-0007). Построительная обработка и исследование электрофизических характеристик устройства выполнены Ф.М. Кочетковым при поддержке РНФ (грант № 23-79-01151 “Эластичная светодиодная мембрана A3B5 нитевидные нанокристаллы/силоксан с растяжимым электродом на основе однослойных углеродных нанотрубок”).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Xie Y. Shihong Q.* Principle and Application of Inorganic Electroluminescence and Organic

Electroluminescence // International Conference on Electric Information and Control Engineering. 2011. <https://doi.org/10.1109/ICEICE.2011.5777215>

2. *Kim Y., Hwang S., Hong J., Lee S.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. № 17. P. 173506. <https://doi.org/10.1063/1.2364866>
3. *Sugimoto A., Ochi H., Fujimura S., Yoshida A., Miyadera T., Tsuchida M.* // J. Selected Topics Quantum Electronics. 2004. V. 10. № 1. P. 107. <https://doi.org/10.1109/JSTQE.2004.824112>
4. *Shen J., Chui C., Tao X.* // Biomed. Opt. Express. 2013. V. 4. № 12. P. 2925. <https://doi.org/10.1364/BOE.4.002925>
5. *Yokota T., Zalar P., Kaltenbrunner M., Jinno H., Matsuhisa N., Kitanosako H., Tachibana Y., Yukita W., Koizumi M., Someya T.* // Sci. Adv. 2016. V. 2. № 4. P. e1501856. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1501856>
6. *Самарин А.* // Новые технологии. 2007. № 69. С. 221.
7. *Kgatuke M., Hardy D., Townsend K., Salter E., Downes T., Harrigan K., Allcock S., Dias T.* // Proceedings. 2019. V. 32. № 1. P. 12. <https://doi.org/10.3390/proceedings2019032012>
8. *Yan X., Fan S., Zhang X., Ren X.* // Nanoscale Res. Lett. 2015. V. 10. P. 1. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1097-7>
9. *Feng G., Nix W., Yoon Y., Lee C.* // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. № 7. P. 074304. <https://doi.org/10.1063/1.2189020>
10. *Neplokh V., Kochetkov F., Deryabin K., Fedorov V., Bolshakov A., Eliseev I., Mikhailovskii V., Ilatovskii D., Krasnikov D., Tchernycheva M., Cirlin G., Nasibulin A., Mukhin I., Islamova R.* // J. Mater. Chem. C. 2020. V. 8. № 11. P. 3764. <https://doi.org/10.1039/C9TC06239D>
11. *Kochetkov F., Neplokh V., Mastalieva V., Mukhangali S., Vorobyov A., Uvarov A., Komissarenko F., Mitin D., Kapoor A., Eymery J., Amador-Mendez N., Durand C., Krasnikov D., Nasibulin A., Mukhin I., Islamova R.* // Nanomaterials. 2021. V. 11. № 6. P. 1503. <https://doi.org/10.3390/nano11061503>
12. *Mukhangali S., Neplokh V., Kochetkov F., Moiseev E., Miroshnichenko A., Deryabin K., Nasibulin A., Mukhin I., Islamova R.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 2103. № 1. P. 012178. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2103/1/012178>
13. *Kochetkov F., Neplokh V., Fedorov V., Bolshakov A., Cirlin G., Mukhin I., Islamova R.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1965. № 1. P. 012010. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1695/1/012010>
14. *Mukhangali S., Neplokh V., Kochetkov F., Fedorov V., Nasibulin A., Makarov S., Mukhin I., Islamova R.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 2086. № 1. P. 012093. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2086/1/012093>
15. *Kaskela A., Nasibulin A.G., Timmermans M.Y., Aitchison B., Papadimitratos A., Tian Y., Zhu Z., Jiang H., Brown D.P., Zakhidov A., Kauppinen E.I.* // Nano Lett. 2010. V. 10. № 11. P. 4349. <https://doi.org/10.1021/nl101680s>

16. Mukhangali S., Neplokh V., Kochetkov F., Vorobyov A., Mitin D., Mukhin I., Krasnikov D., Tian Y., Islamova R., Nasibulin A.G., Mukhin I. // *Appl. Phys. Lett.* 2022. V. 121. № 24. <https://doi.org/10.1063/5.0125974>
17. Köster R. Hwang J.S., Durand C., Dang D., Eymery J. // *Nanotechnology*. 2009. V. 21. № 1. P. 015602. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/1/015602>
18. Eymery J., Chen X., Durand C., Kolb M., Richter G. // *Comptes Rendus Phys.* 2013. V. 14. № 2–3. P. 221. <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2012.10.009>
19. Guan N., Dai X., Babichev A., Julien F., Tchernycheva M. // *Chem. Sci.* 2017. V. 8. № 12. P. 7904. <https://doi.org/10.1039/C7SC02573D>
20. Tsapenko A.P., Goldt A.E., Shulga E., Popov Z.I., Maslakov K.I., Anisimov A.S., Sorokin P.B., Nasibulin A.G. // *Carbon*. 2018. № 130. P. 448. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.01.016>
21. Gilshteyn E.P., Romanov S.A., Kopylova D.S., Savostyanov G. V., Anisimov A.S., Glukhova O.E., Nasibulin A.G. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. V. 11. № 30. P. 27327. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b07578>

## Stretchable Pixel-Array Light-Emitting Electrode Based on Single-Walled Carbon Nanotubes for Flexible Electronics

**D. E. Kolesina<sup>1, 2, \*</sup>, F. M. Kochetkov<sup>1</sup>, A. A. Vorobyov<sup>1</sup>, K. N. Novikova<sup>1</sup>, A. S. Goltaev<sup>1</sup>, V. V. Neplokh<sup>1</sup>, I. S. Mukhin<sup>1, 2</sup>**

<sup>1</sup>*Alferov Saint Petersburg National Research Academic University, Saint Petersburg, 194021 Russia*

<sup>2</sup>*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Saint Petersburg, 195251 Russia*

*e-mail: diana666167@gmail.com*

The technology for manufacturing a stretchable electrode based on polydimethylsiloxane (PDMS) and single-walled carbon nanotubes is considered. The electrodes were created by optical lithography on nanotubes using a sacrificial layer. The pattern was formed by dry plasma etching. To create a stretchable device, an array of InGaN/GaN nanocrystal nanowires was encapsulated in PDMS by gravity wrapping and separated from the growth substrate. The device was tested for tension, its current–voltage characteristics were measured, and the stability of the device under cyclic loads was studied.

**Keywords:** optoelectronics, gallium nitride, semiconductor nanowire nanocrystals, flexible electronics, single-walled carbon nanotubes, stretchable electrodes.