

на правах рукописи

КАПИТАНОВА ОЛЕСЯ ОЛЕГОВНА

**НАНОСТРУКТУРЫ С РЕЗИСТИВНЫМ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕМ  
НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА**

Специальности:

02.00.21- химия твердого тела

01.04.07- физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва- 2014

Работа выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета и кафедре наноматериалов факультета наук о материалах федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», а также в «Квантовом полупроводниковом исследовательском центре» университета Донггук («Quantum – Functional Semiconductor Research Center», Dongguk university, Seoul, Korea)

Научные руководители: кандидат химических наук, доцент,  
**Баранов Андрей Николаевич**  
кандидат физико-математических наук,  
**Панин Геннадий Николаевич**

Официальные оппоненты: **Губин Сергей Павлович**,  
доктор химических наук, профессор,  
федеральное государственное бюджетное учреждение  
науки Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,  
заведующий лабораторией химии наноматериалов  
**Чернозатонский Леонид Александрович**,  
доктор физико-математических наук, профессор,  
федеральное государственное бюджетное учреждение  
науки Институт биохимической физики  
им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук,  
главный научный сотрудник отдела новых методов  
биохимической физики

Ведущая организация: **федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки «Институт общей физики  
имени А.М. Прохорова Российской академии наук»**

Защита состоится \_\_\_\_\_ 2015 г. в \_\_\_\_\_ на заседании диссертационного совета Д 501.002.05 при Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, МГУ, Лабораторный корпус Б (строение 73), факультет наук о материалах, ауд.235.

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале Фундаментальной библиотеки МГУ имени М.В.Ломоносова: 119234, г. Москва, ГСП-1, Ломоносовский пр., д. 27.

Автореферат размещён в сети «Интернет» на официальных сайтах ВАК Министерства образования и науки РФ <http://vak.ed.gov.ru/> и факультета наук о материалах Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова <http://www.fnm.msu.ru/>

Автореферат разослан:

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 501.002.05,  
кандидат химических наук,

Еремина Е.А.

## **Актуальность работы**

Развитие информационных технологий в условиях постоянного роста объема информации требует разработки электронных приборов с более высокой плотностью записи и скоростью обработки информации, что достигается прежде всего уменьшением размера элементарной ячейки памяти - транзистора. В настоящее время практически достигнут физический предел уменьшения размера кремниевой транзисторной структуры (10 нм, Samsung, 2013 год). Для преодоления физического предела таких структур были предложены новые подходы к созданию элементов памяти на основе других электронных материалов, в которых могут быть использованы новые механизмы хранения данных с произвольным доступом к ним на основе ферроэлектрических состояний, ферромагнитных состояний, фазовых переходов и электрорезистивных состояний [1]. В частности, резистивная память с произвольным доступом к записи и считыванию информации, как ожидается, станет основным конкурентом современной твердотельной флэш-памяти, которая за последние несколько лет практически вытеснила магнитные жесткие диски, дискеты и компакт диски. Двухэлектродная компактная структура элемента резистивной памяти мемристора позволяет: а) запоминать резистивные состояния, получаемые при разных электрических напряжениях; б) существенно увеличить плотность элементов и объем памяти; в) использовать мемристор как для быстрых логических операций, так и для энергонезависимого хранения большого объема информации.

Недавно открытые двумерные кристаллы графена, его производные и новый класс гетероструктур на их основе [2] продемонстрировали уникальные электрофизические свойства, которые могут быть использованы для новых устройств памяти. Оксид графена рассматривается как один из перспективных материалов, который можно представить как графен с дефектами в виде кислородных групп. Проводимость оксида графена может контролироваться меняться в широких пределах с изменением соотношения С:О. При приложении электрического поля к структурам на основе оксида графена был обнаружен эффект резистивного переключения [3, 4], который ранее наблюдался в оксидах переходных металлов ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{NiO}$  и др.) и в настоящее время интенсивно исследуется в связи с возможностью создания новых низкоразмерных элементов резистивной памяти. Наноструктуры на основе оксида графена могут быть получены как с помощью химического метода окисления и расслоения графита в растворе с последующим нанесением пленок оксида графена на подложки больших размеров, так и путем локального окисления графена на подложке в кислородной плазме или фотокаталитически [5].

**Целью работы** была разработка методов формирования наноструктур на основе оксида графена в вертикальной и планарной геометриях с использованием как металлических электродов, так и электродов из графена и оксида цинка и определение механизма резистивного переключения в этих структурах.

В процессе работы решались следующие **задачи**:

- 1) Синтез оксида графена:
  - синтез оксида графита модифицированным методом Хаммерса, его расслоение и получение золя оксида графена; формирование тонких пленок оксида графена методом напыления золя оксида графена на вращающуюся подложку;

- определение оптимальных параметров обработки графена в кислородной плазме через маску для получения пленок оксида графена с контролируемой геометрией;
  - формирование наноструктур «графен/оксид графена» с помощью фотокаталитического окисления графена с нанесенными на него наночастицами оксида цинка.
- 2) Восстановление оксида графена отжигом в восстановительной среде ( $N_2/H_2$ ) и инертных средах (вакууме, аргоне), обработкой аскорбиновой кислотой, электронно-стимулированным отжигом, а также его модификация хлоридом железа (III) для контролируемого изменения электрических свойств и характеристик резистивного переключения.
  - 3) Отработка методики переноса графена, полученного методом газофазного осаждения на медной фольге, на различные подложки.
  - 4) Синтез нанокристаллов ZnO различной морфологии и исследование их структурных и оптических свойств.
  - 5) Определение морфологии, состава и электрофизических свойств наноматериалов и наноструктур, полученных из оксида графена, графена и нанокристаллов оксида цинка.
  - 6) Изготовление структур на основе оксида графена и «графена/нанокристаллов ZnO» в вертикальной и планарной геометриях с использованием фото- и электронной литографии.
  - 7) Исследование транспорта носителей заряда и эффекта резистивного переключения в сформированных наноструктурах из оксида графена, «графен/оксид графена/стержни ZnO».

#### **Научная новизна работы:**

1. Впервые предложен метод формирования наноразмерных структур «графен/оксид графена» с использованием локального фотокаталитического окисления графена с наночастицами ZnO без применения фото- или электронной литографии.
2. Разработан метод локального восстановления оксида графена с использованием электронно-стимулированного отжига для формирования наноразмерных структур «восстановленный оксид графена/оксид графена» прямым экспонированием сфокусированным электронным пучком.
3. Впервые определены транспортные свойства структур на основе оксида графена, обработанных электронным пучком и модифицированных хлоридом железа (III). Показано, что такая обработка приводит к дырочной проводимости с высоким значением концентрации дырок  $3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .
4. Впервые изготовлены вертикальные наноструктуры «графен/оксид графена/наностержни ZnO» с эффектом резистивного переключения и предложена модель переключения в таких структурах с возможностью произвольного доступа к отдельному переключающему элементу.
5. На основании анализа транспортных измерений исследуемых наноструктур и данных, полученных методом наведенного тока, установлено, что наблюдаемый эффект резистивного переключения связан с процессом электромиграции кислородных групп, в результате которого в оксиде графена образуются барьерные и проводящие области.

#### **Практическая значимость работы**

Предложенные и исследованные в работе наноструктуры с резистивным переключением в планарной и вертикальной геометриях с использованием прозрачных проводящих электродов из графена и оксида цинка позволяют применить их в качестве резистивных переключающих элементов на прозрачных подложках для информационных дисплеев и других современных приборов нанооптоэлектроники. По результатам работы получено 2 патента.

Работа выполнена при поддержке гранта «Мир Науки и Образования» No. 02.740.11.5215. в рамках федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009-2013 г.г. по теме: “Разработка и исследование мультифункциональных наноструктур на основе наностержней оксида цинка и графена для создания активных областей приборов хранения, обработки и отображения информации”, а также Leading Foreign Research Institutes Recruitment Program (2009-2015) of Institute of Microelectronics Technology & High Purity Materials, Russia - Dongguk University QSRC, Korea - California Nanosystem Institute, UCLA, USA. Настоящая работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

### **Апробация работы**

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях, таких как Международные конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2012, 2013, 2014» (Москва, Россия); the 2<sup>nd</sup> International Symposium on Graphene Devices: Technology, Physics and Modeling, 2010 (Sendai, Japan); the International Conference Physics of Semiconductors, 2010 (Seoul, Korea); The Green Science and Engineering, 2010 (Seoul, Korea); the 15th International Symposium on the Physics of Semiconductors and Applications, 2011 (Jeju, Korea); the Nanostructures International Union of Materials Research Societies-International Conference in Asia, 2012 (Pusan, Korea); the 6th Nanowire Growth Workshop, 2012 (St Petersburg, Russia); V Всероссийская конференция по наноматериалам, 2013 (Звенигород); the 16th International Symposium on the Physics of Semiconductors and Applications, 2013 (Jeju, Korea); the 12th China-Russia Symposium on Advanced Materials and Technologies 2013, (Kunming, China); the XII International Conference on Nanostructured Materials, 2014 (Moscow, Russia); the 14th International Non - Volatile Memory Technology Symposium, 2014 (Jeju, Korea).

### **Личный вклад автора**

Автором выполнен анализ и систематизация литературных данных, разработаны методики и оптимизированы условия синтеза образцов и изготовления структур на их основе с помощью фото- и электронной литографии, электронной и плазменной обработки и фотоокисления. Автор самостоятельно проводила анализ образцов методами спектроскопии КР, оптического поглощения, РЭМ, транспортных измерений и самостоятельно обрабатывала полученные результаты, а также осуществляла подготовку образцов для их исследования другими методами, использованными в работе. При непосредственном участии автора проведены гальваномангнитные измерения, измерения резистивного переключения методом наведенного тока, а также получены спектры катодолюминесценции и проведена мессбауэровская и РФЭС спектроскопия, атомно-силовая микроскопия.

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 7 статей в российских и международных журналах, входящих в список ВАК, получено 2 патента. Результаты работы были представлены на 14 российских и международных конференциях, тезисы докладов которых опубликованы.

### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет 134 страницы, включая 133 рисунка, 18 таблиц и 135 литературных ссылок.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В обзоре литературы рассмотрено современное состояние и приведен анализ тенденций развития электронной памяти на основе полупроводниковых материалов, а также рассмотрены возможные способы преодоления физического предела уменьшения транзисторных структур, такие как 1) использование новых наноматериалов (графен, его производные, в частности оксид графена) и создание нового класса гетероструктур на их основе; 2) разработка новых типов элементов памяти, в частности резистивной памяти с произвольным доступом. В первых трех разделах обзора описаны известные физико-химические свойства и методы получения графена и оксида графена, а также свойства гетероструктур на их основе. В четвертом разделе подробно описан эффект резистивного переключения, наблюдавшийся в вертикальных структурах на основе оксида графена и в оксидах переходных металлов. Приведены возможные механизмы резистивного переключения в исследованных структурах.

Из анализа литературных данных отчетливо прослеживается актуальность и перспективность изучения эффекта резистивного переключения в наноструктурах на основе оксида графена для получения новых элементов памяти мемристоров.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наноструктуры на основе оксида графена (ОГ) были получены в работе с использованием нескольких методов.

#### **Окисление и расслоение графита с последующим формированием тонких структурированных пленок ОГ**

Оксид графита был получен модифицированным методом Хаммерса с помощью окисления и расслоения графита в окислительной среде концентрированных серной и ортофосфорной кислот с перманганатом калия с дальнейшей промывкой от продуктов реакции и последующей сублимационной сушкой осадка. Затем из оксида графита получали золь оксида графена в различных растворителях ( $H_2O$ ,  $C_2H_5OH$ ) с концентрацией от 0.1 до 5 мг/мл для осаждения пленок ОГ с разной толщиной и рисунком. Структурирование пленок проводили с использованием фото- и электронной литографии.

#### **Окисление графена, выращенного из газовой фазы**

Исходный графен был получен методом газофазного осаждения на медной фольге и перенесен на  $SiO_2/Si$  подложку, используя отработанный в работе метод переноса.

Двух-трехслойный графен на  $SiO_2/Si$  подложке с нанесенными наночастицами  $ZnO$  обрабатывали в потоке влажного воздуха УФ-светом ( $\sim 365$  нм).

Для локального формирования структур «графен/ОГ» использовали обработку графена в кислородной плазме при оптимальных условиях генерации плазмы и времени окисления. Данный метод позволял проводить окисление в контролируемой газовой среде и изготавливать структуры с размерами, определяемыми фотолитографией.

#### **Модификация тонких пленок ОГ**

0.015M раствор хлорида железа (III) накапывали на вращающуюся подложку с пленкой ОГ и отжигали в Ar или  $N_2/H_2$  при  $360^\circ C$ .

ОГ восстанавливали: 1) отжигом в Ar или смеси  $N_2/H_2$  в течение 15 мин в диапазоне температур от 300 до  $900^\circ C$ , 2) обработкой аскорбиновой кислотой с последующим отжигом в

Ag при 200°C, 3) локальным восстановлением с использованием электронного пучка. Доза облучения варьировалась от 36 до 500 мА×сек/см<sup>2</sup>.

### **Формирование гетероструктур «наностержни ZnO/ОГ/графен» и изготовление измерительных чипов**

Рост наностержней ZnO на графене проводили гидротермальным методом в растворе этилендиамина и ацетата цинка.

Для исследования электрических свойств полученных структур на основе ОГ как в планарной, так и в вертикальной геометриях были изготовлены микрочипы с металлическими электродами (Al, Ti, Pt, Nb).

### **Методы анализа и используемые установки**

Морфологию полученных образцов исследовали с помощью просвечивающей и растровой электронной микроскопии (ПЭМ и РЭМ). Толщину исследуемых пленок определяли с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Спектры комбинационного рассеяния (КР спектры) графен-содержащих материалов исследовали с помощью рамановского микроспектрометра. Элементный анализ, а также анализ функциональных групп на поверхности графена и оксида графена был проведен с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГА) анализы образцов были сделаны с использованием синхронного термоанализатора. Для определения состава отходящих газов использовали квадрупольный масс-спектрометр. Для анализа характера взаимодействия FeCl<sub>3</sub> с ОГ измеряли мессбауэровские спектры ядер <sup>57</sup>Fe. Электронные свойства полученных образцов изучали методом измерения вольтамперных характеристик (ВАХ), а также локальным методом измерения с пространственным разрешением в режиме наведенного электронным пучком тока в растровом электронном микроскопе. Измерения удельного сопротивления, подвижности заряда и концентрации носителей заряда в исследуемых структурах проводили четырехконтактным методом на установке гальваномагнитных измерений.

### **Использование расчетных методов**

Выбиралось несколько промежуточных положений атома водорода (-H), а также кислородных групп (-OH, -COOH) на графеновой сетке между начальным и конечным состояниями, после чего рассчитывалась полная энергия системы каждого состояния, используя методы теории функционала электронной плотности в приближении локальной электронной плотности (LDA) с применением программного пакета SIESTA. Расчеты проводились м.н.с. А.Г. Квашниным, к.ф.-м.н., с.н.с. П.Б. Сорокиным из теоретической группы ФГБНУ ТИСНУМ.

## **РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

В этой главе приведены основные результаты формирования наноструктур на основе оксида графена (ОГ), демонстрирующих эффект резистивного переключения. Структуры были изготовлены в двух геометриях - планарной (рис. 1 а, б) и вертикальной (рис. 1 в). Предложенные в работе методы формирования планарных гетероструктур с помощью фотокаталитического окисления графена с наночастицами оксида цинка (рис. 1 б) позволяют получить наноразмерные области с переходами графен - ОГ без использования литографии.

Следует отметить, что в предложенной вертикальной гетероструктуре с массивом наностержней из ZnO есть возможность прямого электрического доступа к отдельному

переключающему элементу, состоящему из одного или нескольких стержней, в зависимости от схемы подключения и локальности нанесения верхнего электрода (рис. 1 в).

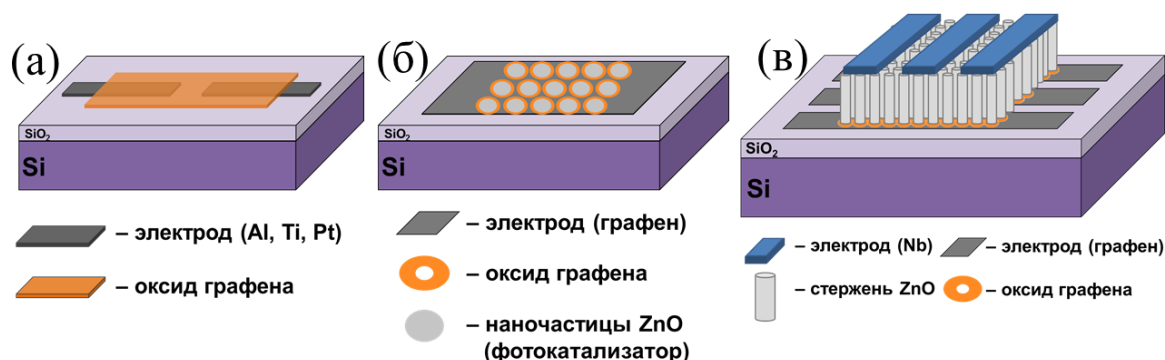


Рис. 1. Схематические изображения (а) планарной структуры на основе ОГ с металлическими электродами, (б) планарной гетероструктуры «наночастицы ZnO/ОГ/графен» и (в) вертикальной гетероструктуры «наностержни ZnO/ОГ/графен».

## 1. Формирование структур при восстановлении ОГ

Для исследования эффекта резистивного переключения в наноструктурах на основе ОГ была отработана методика нанесения на кремниевую подложку структурированных пленок ОГ с контролируемой толщиной. Частицы ОГ, нанесенные на подложку, имеют плоскую форму с латеральными размерами в диапазоне от 0.5 до 10 мкм (рис. 2). На основании данных АСМ толщина пленки увеличивается при увеличении концентрации суспензии ОГ и составляет ~10 нм и ~20 нм для концентраций 1.7 мг/мл и 2.5 мг/мл, соответственно. С помощью фотолитографии были сформированы наноструктуры на основе пленки ОГ (рис. 3).

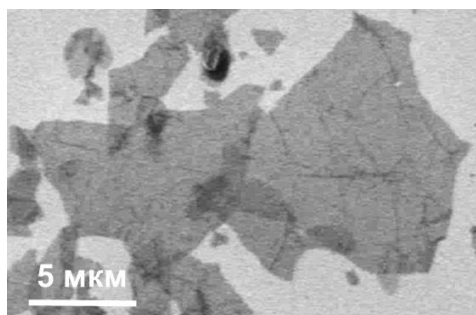


Рис. 2. РЭМ изображение частиц ОГ.

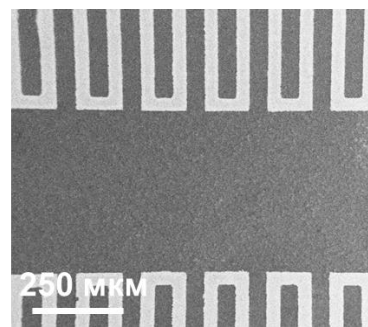


Рис.3. РЭМ изображение пленки ОГ, структурированной с помощью фотолитографии.

Для анализа влияния химического состава ОГ на эффект резистивного переключения были исследованы образцы с разным отношением С:О. Количественная информация о составе функциональных кислородных групп в ОГ была получена методом РФЭС. На рис.4 представлены спектры линий С1s электронов до (а) и после (б) восстановления ОГ, полученного модифицированным методом Хаммерса, и результаты разложения спектров на компоненты, отвечающие функциональным группам, а также соотношение С:О. Восстановление было проведено с помощью отжига образца при 360°C в аргоне. Как видно из измеренных спектров С1s и результатов их разложения, углерод в исходном образце ОГ находится преимущественно в виде  $sp^3$ -гибридизованных атомов (рис. 4 а), в то время как после



его обработки в аргоне (рис. 4 б) - в виде  $sp^2$ -гибридизованных углеродных атомов, которым отвечает асимметричная линия с энергией связи около 284.6 эВ. Результаты РФЭС свидетельствуют о том, что соотношение С:О после отжига в аргоне заметно увеличилось (с 2 до 7.5) за счет уменьшения количества кислородных групп. Полученные данные РФЭС хорошо согласуются с данными ИК-спектроскопии.

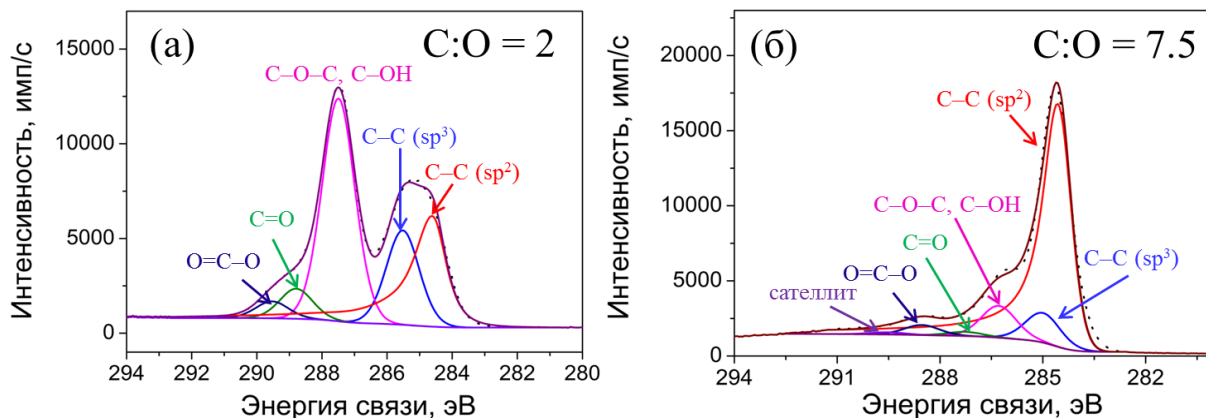


Рис. 4. РФЭС спектры образцов ОГ (а) исходного, полученного модифицированным методом Хаммерса, и (б) после его отжига при 360°C в Ar.

Преимущество метода восстановления ОГ прямым электронно-лучевым экспонированием (ЭЛЭ) перед термическим восстановлением ОГ в его локальности, возможности прямого формирования структур без использования маски и без существенного нагрева образца. Электронный пучок, возбуждая электрон-дырочные пары в ОГ с энергией, близкой к энергии активации кислородных групп, локально восстанавливает его, формируя наноструктуры «оксид графена/восстановленный оксид графена (ВОГ)». После такой обработки проводимость ОГ увеличивалась на 3-5 порядков величины в зависимости от параметров ЭЛЭ, что свидетельствовало о восстановлении ОГ. При электронном облучении образца в электрическом поле (напряжение смещения 50 В) наблюдалось существенное уменьшение удельного сопротивления облученной области (на 7 порядков величины), что указывает на высокую эффективность метода восстановления в электрическом поле. Электрон-дырочные пары, рождающиеся электронным пучком, эффективно разделяются во внешнем электрическом поле, приводя к увеличению их вклада в процесс восстановления.

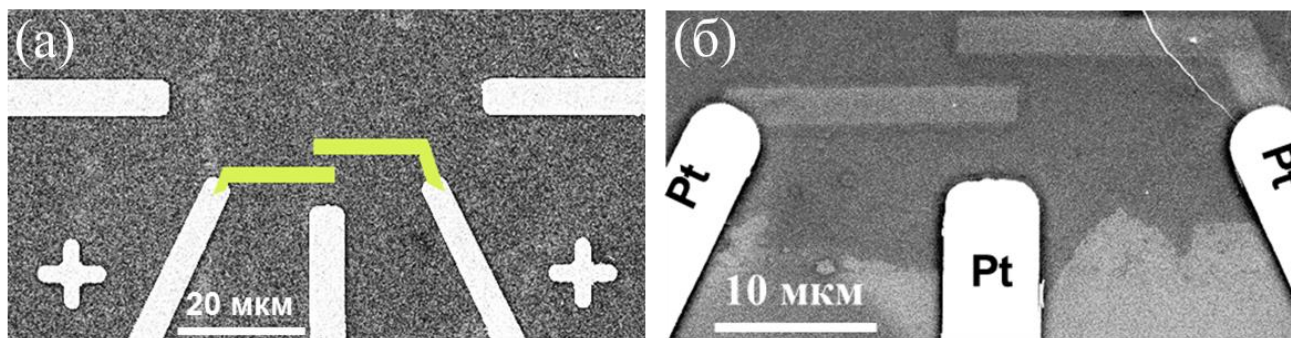


Рис. 5. РЭМ изображения (а) пленки ОГ с наложенным на нее рисунком структуры (зеленые полоски) для электронно-лучевого экспонирования (ЭЛЭ) и (б) структуры «ВОГ/ОГ/ВОГ», полученной в результате ЭЛЭ.

На рис. 5 б показано РЭМ изображение планарной структуры «ВОГ/ОГ/ВОГ», полученной локальным электронно-лучевым экспонированием. Изменение контраста ОГ после электронно-лучевой обработки в режиме вторичной электронной эмиссии указывает на изменение его электронных свойств.

## 2. Формирование структур при окислении графена

В работе исследовано формирование структур «графен/ОГ/графен» при локальном окислении графена. Для этого были разработаны метод локальной обработки графена в кислородной плазме и метод фотокаталитического окисления графена при УФ-облучении с использованием наночастиц ZnO. В качестве электродов в таких структурах использовался сам графен.

После локальной обработки графена в кислородной плазме его удельное сопротивление увеличивалось на 4 порядка. Такое поведение наблюдалось как при увеличении тока генерации плазмы, так и времени обработки графена. Для характеристики графена после окисления в кислородной плазме была применена спектроскопия комбинационного рассеивания (КР) (рис. 6). По соотношению интенсивностей пиков 2D и G ( $I_{2D}/I_G$ ) было определено количество слоев в графене. Исходный графен представляет собой довольно совершенный монослой ( $I_{2D}/I_G > 2$ ). После обработки его в кислородной плазме в спектре появляются пики D, D' и D+D', отвечающие рассеянию фононов на дефектах, что указывает на возможное его окисление. Анализ этих образцов методом РФЭС подтвердил, что обработка графена в кислородной плазме приводит к увеличению количества кислорода по отношению к углероду и окислению графена.

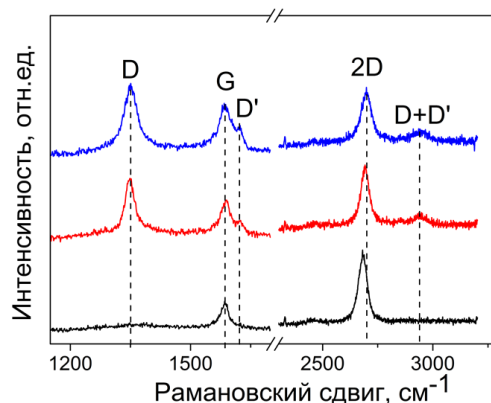


Рис. 6. КР спектры графена до (черный) и после обработки в кислородной плазме в течение 3 мин при токе плазмы 5 мА (красный) и 10 мА (синий).

В работе предложен метод локального фотоокисления графена с использованием наночастиц ZnO в парах воды для формирования наноструктурированных областей графен - ОГ. Схема процесса изображена на рис. 7.

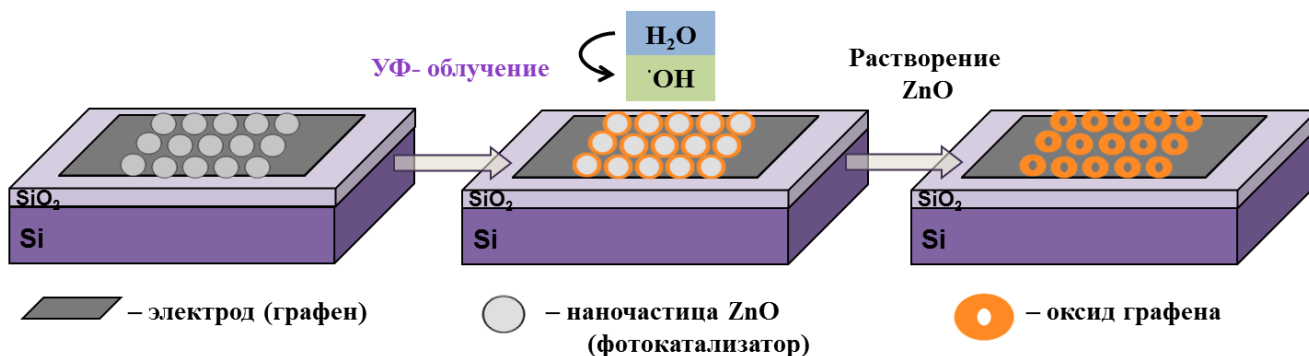


Рис. 7. Схема фотокаталитического окисления графена с наночастицами ZnO.

На первой стадии на подложке с двух-трехслойным графеном были синтезированы наночастицы ZnO. Обработка УФ-излучением с энергией фотонов, равной ширине

запрещенной зоны ZnO (3.37 эВ), приводила к локальному фотоокислению графена вблизи частиц. Рожденные ультрафиолетом носители заряда разделялись в электрическом поле в области контакта графен/ZnO, поставляя высокоэнергетичные дырки в графен (рис. 8), что приводило к процессу каталитического разложения воды и окислению графена [5]. Электрическая проводимость графена после его фотокаталитического окисления в течение 30 мин при комнатной температуре (5 мин при 80°C) уменьшалась на 2 порядка, а его ВАХ становилась нелинейной. Для анализа полученных структур была применена спектроскопия КР. После фотоокисления графена отношение интенсивностей пиков D/G существенно возросло, а пик D', который также отвечает за дефекты в графене становился более отчетливым. Увеличение вклада пиков, отвечающих за рассеяние фононов на дефектах, указывает на окисление графена в этом процессе.

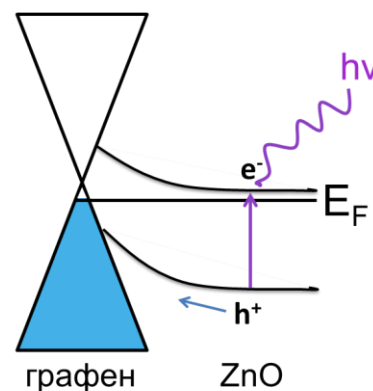


Рис. 8. Схематическая диаграмма энергетических зон в системе «наночастица ZnO - графен».

### 3. Эффект резистивного переключения в структурах ОГ

#### 3.1. Резистивное переключение в планарной структуре на основе ОГ, обработанного аскорбиновой кислотой

Вольтамперная характеристика такой структуры с алюминиевыми электродами линейна и показывает хорошую проводимость (рис. 9 а).

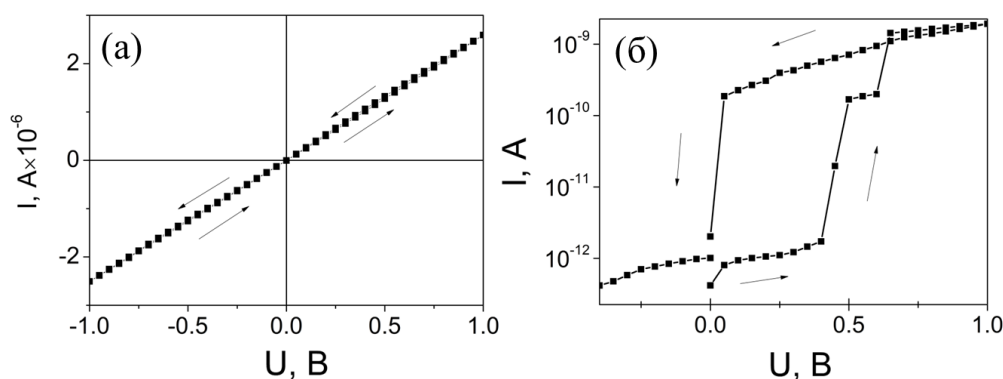


Рис. 9. ВАХ планарной структуры на основе ОГ, обработанного аскорбиновой кислотой, (а) до и (б) после формовки напряжением 5 В.

Из данных РФЭС пленки ОГ было получено соотношение C:O = 5, которое указывает на частичное удаление кислородных групп в результате ее обработки аскорбиновой кислотой. Формирование структуры при напряжении 5 В (15 мин) приводило к уменьшению ее проводимости на 3 порядка. Вольтамперная характеристика становилась нелинейной с ярко выраженным униполярным гистерезисом, свидетельствующим о резистивном переключении структуры (рис. 11 б). При увеличении напряжения смещения 0.4 - 0.7 В ток через структуру возрастает на 3 порядка. Из состояния высокого сопротивления (СВС) структура переходит в состояние низкого сопротивления (СНС) и обратно (> 100) с малым разбросом переключающих напряжений ( $\pm 0.1$  В).

Для изучения механизма резистивного переключения полученные в работе структуры были исследованы в режиме наведенного тока (НТ) в растровом электронном микроскопе. На рис. 10 показаны изображения структуры в режиме вторичных электронов (а) и в режиме наведенного тока после формовки структуры напряжением 5 В и ее смещения при разных напряжениях (б, в). Видно, что после формовки вблизи границы барьера Шоттки (полоса светлого НТ-контраста) выявляется потенциальный барьер (узкая линия темного НТ-контраста) (рис. 10 б), направление электрического поля в котором обратно направлению поля в барьере Шоттки (светлый и темный НТ контраст указывают на противоположные направления тока). Этот барьер сохранялся при подаче напряжения от 0 до 0.4 В (структура в СВС). При подаче напряжения смещения  $\geq 0.4$  В (рис. 10 в) в области полосы темного НТ-контраста появлялись "разрывы", в которых наведенный ток не протекал. При "разрыве" полосы темного НТ-контраста наблюдалось переключение структуры из СВС в СНС. Наблюдаемый процесс резистивного переключения в структуре можно объяснить миграцией кислородных групп в приложенном электрическом поле, приводящей к образованию встроенного электрического барьера вблизи формирующего электрода. Формирование обогащенной кислородом области приводит к изменению зонной структуры. Потолок валентной зоны ОГ смещается вниз по энергии и на интерфейсе обогащенный ОГ/обедненный ОГ формируется барьер, направление электрического поля в котором противоположно направлению поля в барьере Шоттки электрод/ОГ. Результаты, полученные методом НТ, хорошо согласуются с предложенной в работе моделью.

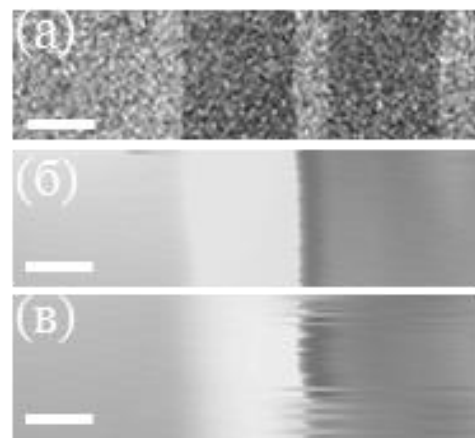


Рис. 10. РЭМ изображения планарной структуры на основе ОГ в режиме вторичных электронов (а) и в режиме НТ после формовки напряжением 5 В и смещения напряжением 0.4 В (б); 0.5 В (в). Метка 50 мкм.

Анализ профиля НТ в исследуемых структурах показал, что барьер формируется на расстоянии в несколько микрон от металлического электрода и не связан с окислением электрода, предполагаемым в ряде работ при моделировании процесса резистивного переключения в подобных структурах.

Анализ транспортных измерений наноструктур и исследования их методом наведенного тока, позволил установить механизм резистивного переключения в структурах на основе ОГ, в основе которого лежит процесс электромиграции кислородных групп с образованием в ОГ барьерных и проводящих областей. Величина переключающего напряжения порядка 0.4 В хорошо согласуется со значениями энергий активации процесса миграции кислородных групп, полученными из первопринципных расчетов для кислородных групп.

### 3.2. Влияние модификации ОГ на эффект резистивного переключения

В работе исследовано также влияние степени восстановления и модификации ОГ на характеристики резистивного переключения сформированных наноструктур.

Гальваномангнитные измерения ОГ, отожженного при 360°C в токе  $N_2/H_2$ , показали увеличение электронной проводимости по сравнению с исходным образцом (с  $5 \times 10^{-3}$  до

0.4 См/см) и линейность вольтамперной характеристики структуры на его основе. Соотношение концентраций углерода и кислорода С:О в структуре после отжига, согласно данным РФЭС, увеличилось до 7.5 (рис. 4 б). После формовки электрическим полем при напряжениях до 70 В ВАХ этой структуры оставалась линейной без проявления резистивного переключения, что можно объяснить высокой степенью восстановления ОГ.

Электронно-лучевой отжиг ОГ приводил к более эффективному формированию барьерных слоев. Гальваномагнитные измерения структуры, отожжённой электронным пучком, указывали на р-тип проводимости с концентрацией дырок  $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . ВАХ структуры после обработки электронным пучком была нелинейной со слабо выраженным гистерезисом. После ее формовки наблюдался отчетливый биполярный гистерезис, который свидетельствовал о резистивном переключении структуры при 0.8 - 0.9 В (рис. 11). Полученные структуры показали хорошую воспроизводимость резистивного переключения ( $>20$ ) с небольшим разбросом переключающих напряжений ( $0.05 \div 0.1$  В).

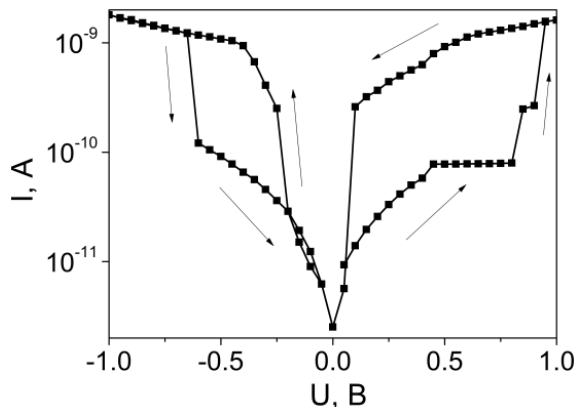


Рис. 11. ВАХ планарной структуры на основе ОГ после обработки электронным пучком и формовки напряжением 20 В.

Для получения структур на основе ОГ р-типа была проведена его модификация хлоридом железа (III) ( $\text{FeCl}_3$ ). Гальваномагнитные измерения таких структур показали р-тип ОГ с концентрацией дырок  $4 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Электронно-лучевой отжиг увеличивал концентрацию дырок в ОГ до  $3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Для анализа характера взаимодействия хлорида железа (III) с ОГ были проведены мессбауэровские измерения на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в образцах ОГ, модифицированных  $\text{FeCl}_3$ . Мессбауэровский спектр ядер  $^{57}\text{Fe}$ , измеренный при 300 К, показан на рис. 12. Он состоит из двух квадрупольных дублетов с близкими относительными интенсивностями ( $I_A = 46\%$  и  $I_B = 54\%$ ). Значение химического сдвига первого дублета «А» ( $\delta_A = 0.33 \text{ мм/с}$ ) соответствует высокоспиновым катионам  $\text{Fe}^{3+}$ ; второй парциальный спектр «Б» по своему значению сдвига  $\delta_B = 1.15 \text{ мм/с}$  может быть отнесен к высокоспиновым катионам  $\text{Fe}^{2+}$ . Существенное различие квадрупольных расщеплений дублетов ( $\Delta_A = 0.77 \text{ мм/с}$  и  $\Delta_B = 2.23 \text{ мм/с}$ ) свидетельствует о разной степени искажения ближайшего анионного окружения разновалентных атомов железа. Ассиметрия компонент дублета «Б» ( $A_{\text{П}}/A_{\text{Л}} = 1.68$ , где  $A_{\text{П}}$  и  $A_{\text{Л}}$  – площади левой и правой компонент дублета) связана с преимущественной ориентацией частиц ОГ, содержащих в своем межслоевом пространстве  $\text{FeCl}_2$ . Присутствие в образце катионов  $\text{Fe}^{2+}$  может быть объяснено частичным восстановлением хлорида железа (III) ( $\text{FeCl}_3 \rightarrow \text{FeCl}_2 + 1/2\text{Cl}_2$ ) в процессе термического отжига образца.

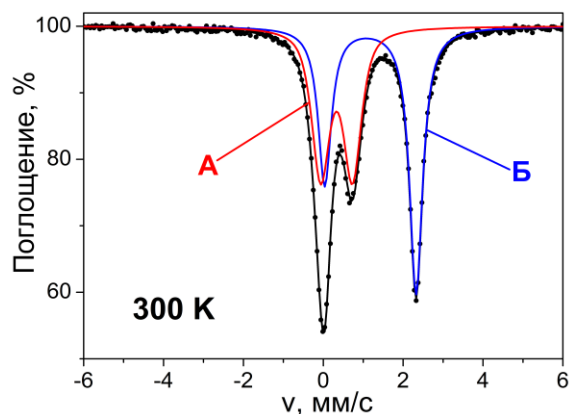


Рис. 12. Мессбауэровский спектр ядер  $^{57}\text{Fe}$  в образце ОГ после его модификации  $\text{FeCl}_3$ .

Структуры, полученные модификацией ОГ, показывали хорошо воспроизводимый эффект резистивного переключения (>20 кривых). Модификация структуры приводила к уменьшению величины напряжения формовки с 20 до 8 В и величины переключающего напряжения с 0.9 до 0.7 В. Сопротивление структуры при переключении изменялось более чем на 2 порядка.

### 3.3. Эффект резистивного переключения в вертикальных гетероструктурах «многослойный графен/ОГ/наностержни ZnO»

В работе были получены и исследованы также резистивно переключающиеся структуры на основе ОГ в вертикальной геометрии. В качестве электродов для таких структур были использованы прозрачные для видимого света графен и наностержни оксида цинка. Для анализа морфологии графеновых слоев до и после формирования на них вертикальной структуры была использована КР спектроскопия.

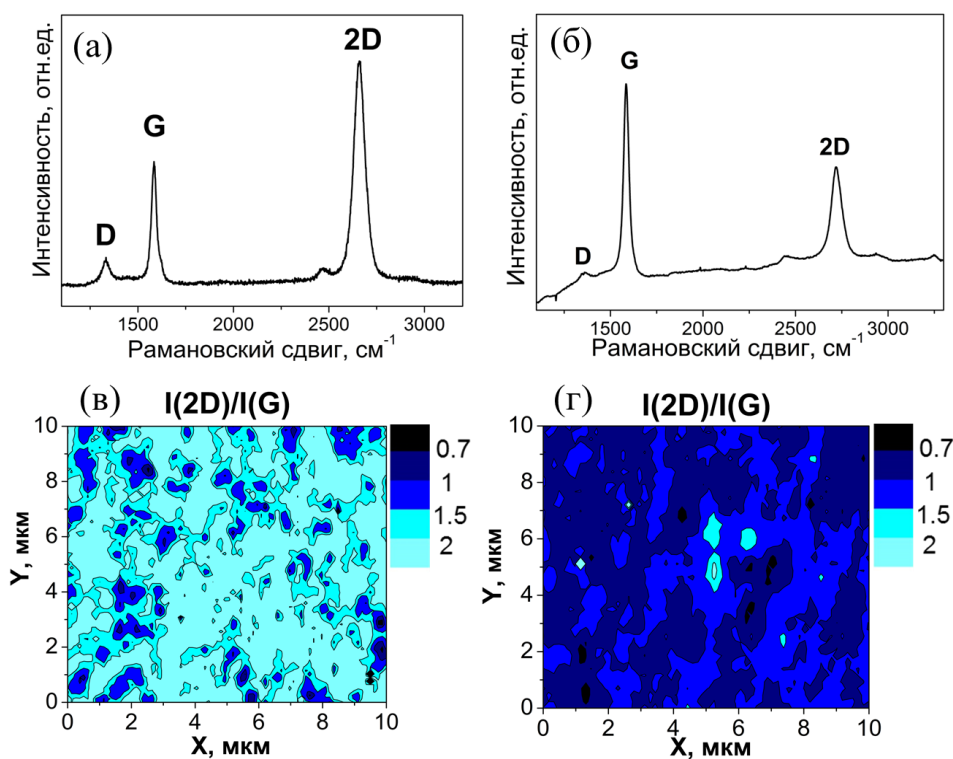


Рис. 13. КР спектры (а) одно-двухслойного графена, (б) многослойного графена и КР - карты распределения толщины графеновых пленок (в) одно-двухслойного графена и (г) многослойного графена на  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

На рис. 13 показаны КР спектры и карты, полученные с пленок (а, в) одно-двухслойного графена ( $I(2D)/I(G) \sim 1.85$ ) и (б, г) многослойного графена ( $I(2D)/I(G) \sim 0.65$ ). После роста стержней ZnO на одно-двухслойном графене вклад в его КР спектр пиков D, D' и (D+D'), связанных с дефектами, существенно увеличивается. При этом 2D и G пики уширяются, а отношение интенсивностей пика G к пику D существенно уменьшается (в 2-3 раза). Из-за нарушения  $sp^2$ -структуры уменьшается также отношение  $I(2D)/I(G)$ . Спектр одно-двухслойного графена после роста ZnO подобен спектру графена после окисления в кислородной плазме (рис. 6). Это указывает на то, что графен во время роста стержней окисляется вблизи интерфейса графен/ZnO. В КР спектре многослойного графена после роста на нем стержней оксида цинка существенных изменений не происходило. Анализ формирования вертикальных

структур на разных графеновых подложках позволяет предположить, что в процессе роста стержней ZnO происходит окисление одного-двух верхних слоев графена. В случае многослойного графена основной вклад в спектр дают неокисленные нижние слои. Электрическая проводимость графеновых пленок после роста на них стержней ZnO уменьшалась почти на порядок. В процессе синтеза стержней ZnO имеющиеся в слабощелочном растворе ацетата цинка анионы  $\text{OH}^-$  и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  могут образовывать ковалентные связи с графеном вблизи интерфейса графен/ZnO, а также по границам зерен и краям дырок в графене.

Вертикальная гетероструктура «многослойный графен/ОГ/стержни ZnO» демонстрировала гистерезис ВАХ без формовки структуры и хорошо воспроизводимое резистивное переключение после ее формовки при низких напряжениях ( $<5$  В) (рис. 14) с отношением сопротивлений  $10^3$  при напряжениях смещения  $< 3$  В. В структурах со стержнями ZnO нанометровые области окисленного графена позволяют перестраивать структуру при малых формирующих напряжениях благодаря высокому значению напряженности электрического поля. При положительном напряжении смещения на стержнях ZnO кислородные группы мигрируют из барьерного слоя. Этот процесс приводит к образованию проводящих областей в ОГ. Структура при напряжении смещения 2.7 В переключается из СВС в СНС. Обратный переход из СНС в СВС происходит при более низком напряжении смещения -0.7 В. Нелинейность структуры позволяла приложить к ней более высокое поле при обратном смещении. Следует отметить, что перестройка кислородных групп в барьерном слое может проходить в пределах малых транспортных длин и за короткие времена. Переключение сопротивления в структуре хорошо воспроизводилось ( $>10$ ) в пределах небольшого разброса напряжений переключения ( $\pm 0.2$  В).

Структура «один-двухслойный графен/ОГ/стержни ZnO» резистивно не переключалась даже при сравнительно высоких напряжениях формирования. Такое поведение структуры можно объяснить полным окислением одно-двухслойного графена, приводящим к существенному увеличению латерального размера структуры и необходимого для ее переключения напряжения смещения. В случае многослойного графена окисленные верхние слои вблизи интерфейса графен/ZnO резистивно переключались при небольших напряжениях благодаря прямому доступу к отдельной переключающей структуре «ZnO наностержень/окисленный графен» через нижние неокисленные и хорошо проводящие слои графена.

Резистивное переключение в таких структурах хорошо описывается формированием проводящих графеновых областей в барьерных слоях в результате миграции кислородных групп в приложенном электрическом поле. Такой процесс приводит к переключению структуры из состояния высокого сопротивления в состояние низкого сопротивления. Процесс окисления проводящего канала при обратном напряжении смещения приводит к обратному переключению

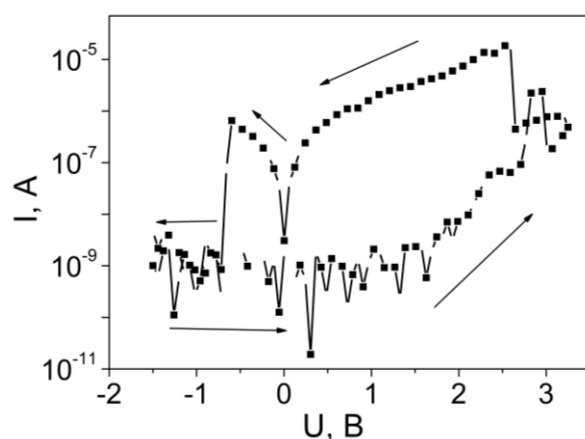


Рис. 14. ВАХ вертикальной структуры «многослойный графен/ОГ/стержни ZnO» после формовки.

структуры в состояние высокого сопротивления. Разработанные в работе вертикальные структуры «многослойный графен/ОГ/стержни ZnO» позволяют получить высокую плотность резистивных переключающих элементов с малым потреблением энергии.

## ВЫВОДЫ

1. Модифицированным методом Хаммерса синтезирован оксид графита и получен золь оксида графена для последующего нанесения тонких пленок оксида графена на подложки и создания наноструктур на его основе. Методом РФЭС установлено, что соотношение С:О в оксиде графена хорошо контролируется используемыми в работе методами восстановления - окисления. Определен диапазон соотношений С:О в пленках оксида графена, в котором наблюдается эффект резистивного переключения при напряжениях смещения меньше 1 В.
2. Впервые разработан метод локального восстановления оксида графена прямым экспонированием электронным пучком, а также процесс фотокаталитического окисления графена с наночастицами оксида цинка для получения наноструктур на основе оксида графена и графена. Предложены новые методы формирования структур «графен/оксид графена» с использованием кислородной плазмы и структурирования оксида графена методами фото- и электронной литографии.
3. Показано, что восстановление и модификация хлоридом железа (III) оксида графена, полученного методом Хаммерса, приводит к уменьшению формирующего напряжения структуры и напряжения резистивного переключения.
4. Величина переключающего напряжения хорошо согласуется со значениями энергий активации процесса миграции кислородных групп, рассчитанными методом функционала плотности.
5. Установлено, что вертикальные наноструктуры на основе оксида графена с электродами из графена и массива наностержней из оксида цинка демонстрируют низкие напряжения формовки и позволяют получить высокую плотность резистивных переключающих элементов.
6. На основании анализа вольтамперных характеристик и данных, полученных методом наведенного тока, установлено, что в структурах на основе оксида графена эффект резистивного переключения обусловлен электромиграцией кислородных групп, в результате которой в оксиде графена образуются барьерные и проводящие области.

## Список цитируемой литературы

1. Strukov D.B., Snider G.S., Stewart D.R. *[u dp.]* The missing memristor found // Nature. 2008. Т. 453, № 7191. С. 80-83.
2. Geim A.K., Grigorieva I.V. Van der Waals heterostructures // Nature. 2013. Т. 499, № 7459. С. 419-425.
3. Jeong H.Y., Kim J.Y., Kim J.W. *[u dp.]* Graphene Oxide Thin Films for Flexible Nonvolatile Memory Applications // Nano Letters. 2010. Т. 10, № 11. С. 4381-4386.
4. Zhuge F., Hu B., He C. *[u dp.]* Mechanism of nonvolatile resistive switching in graphene oxide thin films // Carbon. 2011. Т. 49, № 12. С. 3796-3802.
5. Zhang L., Diao S., Nie Y. *[u dp.]* Photocatalytic Patterning and Modification of Graphene // Journal of the American Chemical Society. 2011. Т. 133, № 8. С. 2706-2713.



### Основное содержание работы изложено в следующих публикациях

1. Kapitanova O.O., Panin G.N., Kononenko O.V. [и др.] Resistive switching in graphene/graphene oxide/ZnO heterostructures // Journal of the Korean Physical Society. 2014. Т. 64, № 10. С. 1399-1402.
2. Panin G.N., Kapitanova O.O., Lee S.W. [и др.] Resistive Switching in Al/Graphene Oxide/Al Structure // Japanese Journal of Applied Physics. 2011. Т. 50, № 7R. С. 070110.
3. Гаврилов А.И., Капитанова О.О., Баранов А.Н. [и др.] Особенности гидротермального синтеза ориентированных наностержней оксида цинка на подложке из металлического цинка // Журнал Неорганической Химии. 2012. Т. 57, № 9. С. 1264-1268.
4. Kapitanova O.O., Panin G.N., Baranov A.N. [и др.] Synthesis and properties of graphene oxide/graphene nanostructures // Journal of the Korean Physical Society. 2012. Т. 60, № 10. С. 1789-1793.
5. Kapitanova O.O., Baranov A.N., Panin G.N. Structural and Optical Properties of  $ZnO_{1-x}S_x$  Nanoparticles // Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics. 2013. Т. 7, № 6. С. 633-636.
6. Panin G., Baranov A., Kapitanova O. [и др.] Spatially-resolved study of the luminescence from ZnO/MgO core-shell nanocrystal structures // Journal of the Korean Physical Society. 2012. Т. 60, № 3. С. 481-484.
7. Баранов А.Н., Капитанова О.О., Панин Г.Н. [и др.] Синтез нанокомпозитов ZnO/MgO из спиртовых растворов // Журнал неорганической химии. 2008. Т. 53, № 9. С. 1464-1469.
8. Lee S.W., Kang T.W., Panin G.N. and Kapitanova O.O. Nonvolatile memory device using the resistive switching of graphene oxide and the fabrication method thereof // Korean Patent. 2012. № 10-2011-0012801. С. 1-18.
9. Lee S.W., Kang T.W., Panin G.N. and Kapitanova O.O. Nonvolatile memory device using the resistive switching of graphene oxide and the fabrication method thereof // US Patent. 2012. № 13/280818. С. 1-9.
10. Капитанова О.О. Эффект резистивного переключения в наноструктурах на основе ZnO/графен // Тезисы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2013». Москва, Россия, 2013. С. 317-318.
11. Panin G.N., Baranov A.N., Kapitanova O.O. [и др.] Optical Properties of ZnO/MgO Nanocrystal Structures // Extended proceedings of the 30 International Conference on Physics of Semiconductors. Seoul, Korea, 2010. Т. 1399. С. 575-576.
12. Panin G.N., Kapitanova O.O., Lee S.W. [и др.] Resistive switching in Al/Graphene oxide/Al // Proceedings of the Green Science and Engineering for Health and Environment. Seoul, Korea, 2010. С. 100.
13. Panin G.N., Kapitanova O.O., Lee S.W. [и др.] Resistive Switching in Al/Graphene Oxide/Al Structure // Extended proceedings of 2nd Int. Symposium on Graphene Devices: Technology, Physics and Modeling. Sendai, Japan, 2010. Т 1, С. 94-95.
14. Kapitanova O.O., Panin G.N., Baranov A.N. [и др.] Nanostructures based on ZnO nanorods/graphene // Proceedings of the 6th Nanowire Growth Workshop. St Petersburg, Russia, 2012. С. 100.
15. Kapitanova O.O., Panin G.N., Baranov A.N. [и др.] Effect of Resistive Switching in Graphene Oxide Nanostructures // Extended proceedings of the 12th China-Russia Symposium on Advanced Materials and Technologies (CRSAMT 2013). Kunming, China, 2013. С. 152-154.

16. Kapitanova O.O., Panin G.N., Baranov A.N. [и др.] Resistive switching Nanostructures based on Graphene Oxide // Proceedings of the XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014). Moscow, Russia, 2014. С. 124.

17. Kapitanova O.O., Panin G.N., Baranov A.N. [и др.] Modified Graphene Oxide Nanostructures for RRAM // Proceedings of the 14th International Non-Volatile Memory Technology Symposium (NVMTS 2014). Jeju, Korea, 2014. С. 200.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность основателю факультета наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, акад. РАН, д.х.н., проф. Ю.Д. Третьякову за бесценный опыт, полученный во время обучения и выполнения научной работы на факультете.

Автор благодарит к.х.н., доц., в.н.с., А.Н. Баранова и к.ф.-м.н., с.н.с. ФГБУН ИПТМ РАН, проф. университета Донггук Г.Н. Панина за научное руководство.

Автор искренне признательна директору QSRC, проф. университета Донггук Т.W. Kang и зам. директора QSRC, проф. университета Донггук Г.Н. Панину за возможность выполнять работу в «Квантовом Полупроводниковом Исследовательском Центре» университета Донггук в Сеуле (QSRC, Dongguk University, Seoul, Korea). Отдельную благодарность автор выражает Dr. Sang Wuk Lee, Dr. Hee-Chang Jeon, Dr. Hak Dong Cho, Dr. Dong Jin Lee, Dr. Zhou Lin и всему коллективу QSRC университета Донггук в Сеуле за плодотворное сотрудничество, ценные рекомендации и обсуждение работы.

Автор выражает глубокую благодарность теоретической группе ФГБНУ ТИСНУМ, в частности, к.ф.-м.н., с.н.с. П.Б. Сорокину и м.н.с. А.Г. Квашнинину, за проведение расчетов, совместное плодотворное обсуждение и сотрудничество.

Благодарность за помощь в проведении исследований образцов методом гальваномангнитных измерений автор выражает – Dr. Sejoon Lee, ИК -, Оже - спектроскопии – к.х.н., в.н.с. С.Г. Дорофееву, РФЭС - к.х.н., с.н.с. К. Маслакову, к.х.н., с.н.с. С.В. Савилову, совместных измерений резистивного переключения в вертикальных структурах – к.ф.-м.н. О.В. Кононенко, мессбауэровской спектроскопии - д.х.н. И.А. Преснякову, за помощь в изготовлении структур методом электронной литографии - к.ф.-м.н. А. Фирсову и к.ф.-м.н. Е. Емелину, измерения ПЭМ – к.х.н. А.В. Гаршеву и к.ф.-м.н. С.С. Абрамчуку, РФА - Т.В. Филипповой, ТГА\_ДТА\_Масспектроскопии – к.х.н. Т.Б. Шаталовой, асп. П. Евдокимову, АСМ - асп. В. Лебедеву.

Автор благодарит также к.х.н., в.н.с. С.Г. Дорофеева, д.ф.-м.н., в.н.с. Л.И. Рябову, д.х.н., проф. М.Н. Румянцеву, д.х.н., проф. Гаськова, д.х.н., проф. А.В. Яценко, д.х.н., в.н.с. О.А. Шляхтина, д.х.н., проф. В.П. Зломанова, доц., к.х.н. В.И. Путляева, д.х.н., чл.-корр. РАН Е.А. Гудилина, к.х.н., доц. А.В. Гаршева, к.х.н., в.н.с. Напольского К.С., асп. И. Рослякова, к.х.н. Д. Петухова и весь коллектив кафедры неорганической химии химического факультета и кафедры наноматериалов факультета наук о материалах за внимание к работе и ценные замечания.

Искреннюю благодарность автор выражает семье и друзьям за бесценную помощь и моральную поддержку.