

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Капитановой Олеси Олеговны «Наноструктуры с резистивным переключением на основе оксида графена», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.21- химия твердого тела и 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Рецензируемая работа посвящена исследованию процессов формирования наноструктур на основе оксида графена и изучению наблюдаемого в них эффекта резистивного переключения. 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. Ясно, что для этого нужны материалы с принципиально иным комплексом свойств. Для преодоления предела размерного эффекта были предложены новые подходы к созданию элементов памяти, как в плане материалов, так и устройств. В частности, резистивная память с произвольным доступом к записи и считыванию информации, как ожидается, станет основным конкурентом современной твердотельной флэш - памяти. Эффект резистивного переключения был обнаружен в оксидах переходных металлов и привлек особое внимание в 2008 году после сообщения об открытии нового электрического элемента памяти - мемристора, сопротивление которого меняется с приложением электрического поля. Огромный интерес к мемристорам как переключающим элементам памяти связан с их компактной двухэлектродной структурой. Кроме того, работа мемристора является энергонезависимой. Открытие графена, интенсивное

исследование его производных и гетероструктур на их основе открывают возможности для инновационного применения в гибкой и прозрачной нанооптоэлектронике.

Оксид графена – гидрофильный диэлектрик - можно рассматривать как весьма перспективное производное графена благодаря его электронным, механическим, термическим и оптическим свойствам. При приложении электрического поля к структурам на основе оксида графена был обнаружен эффект резистивного переключения, который в настоящее время интенсивно исследуется в связи с возможностью создания новых низкоразмерных элементов резистивной памяти.

Во Введении рецензируемой диссертации обоснована цель работы и задачи, которые автор ставит перед собой для достижения поставленной цели.

В обзоре литературы приведен анализ тенденций развития электронной памяти на основе полупроводниковых материалов, а также рассмотрены возможные способы преодоления физического предела уменьшения транзисторных структур. Даны определения основных понятий и терминов, использованных в работе (графен, многослойный графен, оксид графена, оксид графита), что облегчает восприятие при прочтении работы. Приведённый анализ литературы указывает на компетентность автора в исследуемых проблемах. Но в целом обзор достаточно эклектичен – материал не нанизан на единый стержень. Экспериментальная часть содержит описание различных методик, использованных в данной работе, материалы и методы исследования. Для исследования полученных образцов использована просвечивающая и растровая электронная микроскопии, атомно-силовая микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, термогравиметрия, мессбауэровская и ИК спектроскопия, измерения вольтамперных характеристик. В рецензируемом исследовании проведена 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..

Получение исходного материала - оксида графена проведено общепринятым модифицированным методом Хаммерса; все дальнейшие операции включая создание плёнок на различных подложках также были хорошо известны.

Кроме того, в работе использовались несколько оригинальных приёмов получения структур на основе оксида графена путём окисления плёнок графена *in situ*, в том числе обработка графена в кислородной плазме через маску, фотокаталитическое окисление графена с нанесенными на него наночастицами оксида цинка.

Много внимания уделено в работе получению графена на различных подложках. Наряду с хорошо известным методом газофазного осаждения графена на медной фольге для этого использовалось также восстановление оксида графена отжигом в восстановительной среде (N_2/H_2) и инертных средах (вакууме, аргоне), обработкой аскорбиновой кислотой, электронно-стимулированным отжигом.

Впервые разработан метод локального восстановления оксида графена прямым экспонированием сфокусированным электронным пучком. Много внимания в работе уделено созданию различных функционирующих структур на основе перечисленных выше материалов. Изготовлены структуры на основе оксида графена и «графена/нанокристаллов ZnO» в вертикальной и планарной геометриях с использованием фото- и электронной литографии.

Особый интерес представляет создание структур на основе ZnO различной морфологии и исследование их структурных и оптических свойств. Автор называет полученные объекты наночастицами ZnO. К сожалению, никаких доказательств того, что это действительно наночастицы, в работе не приводится. По способу получения это скорее островковые плёнки ZnO. Нет

данных РФА, не проведена статистическая обработка размеров – диаметра и высоты частиц.

В то же время с использованием этих объектов впервые предложен и исследован фотокаталитический метод селективного окисления графена с направленным формированием наноразмерных областей оксида графена.

Комплексом традиционных физико-химических методов определены электрофизические свойства, транспорт носителей заряда и эффект резистивного переключения наноматериалов и наноструктур, полученных изоксида графена, графена и оксида цинка. Полученные результаты оригинальны и представляют значительный научный интерес.

Автор считает, что наблюдаемый эффект резистивного переключения связан с процессом электромиграции кислородных групп, в результате которого в оксиде графена образуются барьерные и проводящие области, возвращающиеся в исходное состояние при перемене полярности. Иными словами, в приэлектродном слое система *оксид графена ↔ [активный кислород] + графен* полностью обратима. Без этого никакого резистивного переключения не могло бы быть.

Но, естественно, возникают вопросы: что это за [активный кислород], как он образуется, где хранится?

В работе приведены возможные механизмы резистивного переключения в исследованных структурах, но они носят скорее умозрительный, чем экспериментально обоснованный характер.

Наноструктуры на основе оксида графена получены как с помощью химического метода окисления и расслоения графита в растворе с последующим нанесением пленок оксида графена на подложки, так и путем локального окисления графена на подложке в кислородной плазме или фотокаталитически. Предложены новые методы формирования структур «графен/оксид графена» и структурирования оксида графена методами фото- и электронной литографии. Впервые разработан метод локального восстановления оксида графена прямым экспонированием электронным

пучком. Впервые в работе предложена схема резистивного переключения в планарной основе оксида графена с помощью измерений методом наведенного тока в растровом электронном микроскопе. До настоящего момента такие данные в литературе отсутствовали. Автором была предложена вертикальная гетероструктура с резистивным переключением с прозрачными контактами из графена и массива наностержней оксида цинка.

Таким образом, задачи, поставленные перед диссертантом, были выполнены в полном объёме.

Практическая ценность результатов работы заключается в том, что наноструктуры с резистивным переключением в планарной и вертикальной геометриях с использованием прозрачных проводящих электродов из графена и оксида цинка позволят применить их в качестве резистивных переключающих элементов для информационных дисплеев и других современных приборов нанооптоэлектроники.

Основные результаты работы были представлены на российских и международных конференциях.

Основные замечания по работе связаны с формулировкой Выводов по диссертации. Получение графена медом Хаммерса и его восстановление и нанесение на подложки на сегодня не может рассматриваться как большое достижение. А первый вывод любой диссертационной работы – это квинтэссенция того, что сделано автором.

Смушает и приведённое в Выводе 3 прямое утверждение о том, что $FeCl_3$ является восстановителем для оксида графена. Хлорид Fe (III) в химии обычно считается окислителем.

Хорошая работа всегда вызывает вопросы, сомнения и замечания.

Перед нами серьёзное глубокое современное исследование, выполненное на высоком экспериментальном уровне.

Автореферат и публикации отражают содержание диссертации.

Личный вклад автора не вызывает сомнений, что подтверждается публикациями в российских и международных журналах и выступлением

автора на многочисленных международных конференциях, а также наличием патентов на изобретение.

Достоверность результатов работы подтверждается её базированием на анализе современного состояния проблемы, на комплексном использовании взаимодополняющих современных методов исследования, а также тем, что выводы диссертации не противоречат современным научным представлениям, основанным на данных анализа литературных источников.

Диссертационная работа О.О. Капитановой: «Наноструктуры с резистивным переключением на основе оксида графена» является законченной научно-квалификационной работой, отвечающей требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям по специальностям 02.00.21- химия твердого тела и 01.04.07 – физика конденсированного состояния, в соответствии с п.9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 № 842). В диссертационной работе содержится решение задач исследования, что имеет важное значение для развития научных представлений в области химии твёрдого тела и физики конденсированного состояния.

О.О. Капитанова заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.21- химия твердого тела и 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Доктор химических наук, профессор,

Заведующий лабораторией химии

наноматериалов ИОНХ РАН

Сергей Павлович Губин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
119991, Москва, Ленинский проспект, 31

T.7-495-952-07-08

info@igic.ras.ru

Подпись руки тов. *Губина С.П.*
УДОСТОВЕРЯЮ
Зав. канцелярией ИОНХ РАН

