

«УТВЕРЖДАЮ»

Зам. директора ФГБУН

«Институт общей физики

имени А.М. Прохорова

Российской академии наук»,

д.ф.м.н., профессор



Михалевич В.Г.

2014 г.

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу О.О. КАПИТАНОВОЙ «НАНОСТРУКТУРЫ С РЕЗИСТИВНЫМ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕМ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.21- химия твердого тела и 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

**Актуальность темы диссертационной работы.** Бурное развитие информационных технологий требует преодоления физического предела уменьшения размера кремниевой транзисторной структуры. В связи с этим разработка материалов для создания элементов памяти, в которых может быть использован новый механизм хранения данных с произвольным доступом к ним на основе электрорезистивных состояний является востребованным направлением в области химии и физики полупроводниковых материалов.

Современная твердотельная флэш-память на сегодняшний день практически вытеснила магнитные жесткие диски, дискеты и компакт диски. Лидер в области полупроводниковой памяти «Самсунг» сообщил в 2013 году об освоении 10 нм кремниевой технологии изготовления транзистора с рекордным размером однокристалльной флэш-памяти 128 Гбайт, практически достигнув физического предела уменьшения размеров кремниевых структур. Для преодоления физического предела таких структур были предложены новые подходы к созданию элементов памяти (ферроэлектрическая, ферромагнитная, фазовая и электрорезистивная) и новые материалы (графен, его производные и гетероструктуры на их основе). В

частности, элементы резистивной памяти, называемые мемристорами, можно обратимо переключить из состояния с высоким сопротивлением в состояние с низким сопротивлением. Эффект резистивного переключения был обнаружен в оксидах переходных металлов и привлек особое внимание в 2008 году после сообщения об открытии четвертого фундаментального электрического элемента мемристора, сопротивление которого меняется с приложением электрического поля. Огромный интерес к мемристорам, как переключающим элементам памяти, связан, прежде всего, с тем, что их приборная структура проста - два электрода в отличие от трех электродов в транзисторе. При этом в отличие от динамической и флэш памяти мемристор позволяет получить многоуровневые состояния и сохранять их при выключенном питании. Эффект резистивного переключения был обнаружен сравнительно недавно и в структурах на основе оксиде графена. Наблюдаемое явление резистивного переключения в таких наноструктурах и предложенный и исследованный в работе Капитановой О.О. механизм переключения с использованием широкого набора аналитических методов открывает возможность использования оксида графена для создания новых низкоразмерных элементов резистивной памяти.

**Актуальность исследований** О.О. Капитановой в рамках диссертационной работы «Наноструктуры с резистивным переключением на основе оксида графена», посвященных исследованию химии и физики новых полупроводниковых материалов и структур, не вызывает сомнений. **Актуальность темы** диссертационной работы О.О. Капитановой подтверждает и ее поддержка рядом грантов. Представленные в работе результаты является частью исследований, проведенных в рамках 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. При выполнении работы было использовано оборудование, приобретенное за счет средств программы развития Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

**Содержание, научная новизна, обоснованность и достоверность научных положений, результатов и выводов диссертации.**

Представленная работа состоит из шести глав. В первой главе – введении, обоснованы актуальность работы, поставлены цель и задачи, охарактеризованы положения, которые автор выносит на защиту. Во второй главе обобщены данные работ, имеющиеся в литературе и касающиеся предмета исследования. На основании систематизации литературных данных автор поставила задачи, которые необходимо решить. В экспериментальной части (третья глава) приводятся методики синтеза материалов, а также изготовления структур на их основе и анализа физико-химических свойств полученных образцов. Автор выполнила большой объем экспериментальных исследований, результаты которых представлены и обсуждены в четвертой главе и завершаются выводами в пятой главе. Список литературы (шестая глава) содержит 134 наименования и отражает широкое представление автором результатов проведенных исследований в научной литературе.

Автор диссертации удачно использовала необходимый комплекс физико-химических методов анализа для характеристики полученных материалов и структур на их основе. Работа в целом представляет собой законченное научное исследование, которое можно считать достижением в области химии и физики новых наноструктур на основе оксида графена. В качестве несомненного достоинства работы следует отметить полное соответствие поставленных в работе целей и полученных результатов.

**Научную новизну** работы представляют результаты исследования механизма резистивного переключения в планарных структурах оксида графена на основании анализа транспортных измерений и методом наведенного тока.

Автором впервые показано, что механизм резистивного переключения в структурах оксида графена в планарной геометрии не связан с материалом электрода. Установлено, что соотношение C:O и электронные характеристики (тип проводимости и величина проводимости) влияют на резистивное переключение. 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  $3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и к уменьшению формирующего напряжения структуры и напряжения резистивного переключения. Впервые предложен метод формирования наноструктур «графен/оксид графена» с использованием локального фотокаталитического окисления графена с наночастицами оксида цинка без использования шаблона, в которых графен играет роль прозрачного и хорошо проводящего электрода, а оксид графена – переключающего материала. Кроме того в работе предложен и исследован новый метод восстановления оксида графена с использованием электронно-стимулированного отжига. Показано, что электронный пучок, возбуждая электронно-дырочные пары в оксиде графена с энергией близкой к энергии активации кислорода может локально удалять функциональные кислородные группы без существенного нагрева образца. Это открывает возможность безмасочного формирования наноструктур «графен/оксид графена» на подложках из недорогих прозрачных гибких материалов, температура нагрева которых обычно ограничена. 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.

**Практическая значимость** полученных результатов подтверждена разработкой автором лабораторных аналогов мемристоров на основе оксида графена, которые позволяют применить их в качестве резистивных переключающих элементов на прозрачных подложках для информационных дисплеев и других современных приборов нанооптоэлектроники.

Результаты работы могут быть использованы в организациях, ведущих работы в области создания двумерных материалов на основе графена, его производных и гетероструктур на их основе, включая Институт общей неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ВНИИАлмаз, Московский физико-технический институт, Институт элементоорганических соединений РАН, Институт проблем химической физики РАН, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН.

**К работе имеются следующие замечания:**

1. Вызывает сомнение правомерность использования соотношения интегральных интенсивностей 2D и G полос ( $I_{2D}/I_G$ ) для оценки числа слоев в малослойном графене, поскольку при изменении числа слоев меняется не только интенсивность, но и форма 2D полосы: для одного слоя в ней наблюдается 1 пик, для 2х слоев - 4 пика, для 3х слоев - 9 пиков и т.д.).

2. Интересно было бы указать быстродействие и долговечность резистивных переключающих элементов.

3. Автором предложен интересный механизм изменения сопротивления за счет электромиграции и выстраивания кислородных групп. Хотелось бы получить подтверждение действия этого механизма, например, при электрофизических измерениях в просвечивающем электронном микроскопе.

4. Для планарных структур на основе оксида графена, подвергнутых формовке, было бы интересно оценить размер разрывов, в которых не протекал ток, и зависимость этого размера от величины приложенного напряжения.

5. При синтезе ZnO стержней на графене можно было следить за поведением обоих материалов (например, методом комбинационного рассеяния света), чтобы выявить процессы переноса энергии.

Несмотря на указанные замечания, которые связаны, в основном, с междисциплинарным характером выполненной работы, они не уменьшают высокое качество проделанной автором работы.

**Общая оценка содержания диссертации.** Основные результаты диссертации опубликованы в 7 научных журналах, входящих в перечень рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК, и доложены на 14 международных и российских научных конференциях. По результатам работы получено 2 патента. Автореферат и публикации достаточно полно отражают содержание диссертации.

Диссертация соответствует паспортам специальностей 02.00.21- химия твердого тела (в пунктах 1. Разработка и создания новых методов синтеза твердофазных соединений и материалов; 7. Установление закономерностей «структура-свойство» для твердофазных соединений и материалов; 8. Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов) и 01.04.07 – физика конденсированного состояния (в пунктах 2. Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические и

квантовые жидкости, стекла различной природы и дисперсные системы; 4. Теоретическое и экспериментальное исследование воздействия различных видов излучений, высокотемпературной плазмы на природу изменений физических свойств конденсированных веществ).

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). Предложенные в диссертационной работе методы формирования наноразмерных структур на основе оксида графена с резистивным переключением позволяют создавать наноструктуры экономичными химическими методами применять их в качестве резистивных переключающих элементов на прозрачных подложках для информационных дисплеев и других современных приборов нанооптоэлектроники. Диссертантом решены задачи связанные с: синтезом оксида графита модифицированным методом Хаммерса, его расслоением и получением золя оксида графена; формированием тонких пленок оксида графена и структурированием их с помощью фото- и электронной литографии; определением оптимальных параметров обработки графена в кислородной плазме через маску для получения пленок оксида графена с контролируемой геометрией; формированием наноструктур «графен/оксид графена» с помощью фотокаталитического окисления графена с нанесенными на него наночастицами оксида цинка; восстановлением оксида графена отжигом в восстановительной среде ( $N_2/H_2$ ) и инертных средах (вакууме, аргоне), обработкой аскорбиновой кислотой, электронно-стимулированным отжигом, а также его модификацией хлоридом железа (III) для контролируемого изменения электрических свойств и характеристик резистивного переключения; синтезом нанокристаллов ZnO различной морфологии и исследованием их структурных и оптических свойств; определением морфологии, состава и электрофизических свойств наноматериалов и наноструктур, полученных из оксида графена, графена и нанокристаллов оксида цинка; изготовлением структур на основе оксида графена и «графена/нанокристаллов ZnO» в вертикальной и планарной геометриях с использованием фото- и электронной литографии; исследованием транспорта носителей заряда и эффекта резистивного переключения в сформированных наноструктурах из оксида графена, «графен/оксид графена/стержни ZnO».

Таким образом, по своей новизне, актуальности темы, объему и достоверности экспериментальных результатов, глубине выводов и практической значимости диссертация полностью соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а диссертант Капитанова О.О. заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.21 - химия твердого тела и 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Отзыв рассмотрен и утвержден на заседании семинара лаборатории спектроскопии наноматериалов Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН», протокол N23 от 22 декабря 2014 г.

**Образцова Елена Дмитриевна**

кандидат физико-математических наук,  
заведующая лабораторией спектроскопии  
наноматериалов

Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки «Институт  
общей физики имени А.М. Прохорова  
Российской академии наук»

119991, Россия, г. Москва, ул. Вавилова,  
д.38

телефон +7(499)503-8206, (495)135-3002

электронная почта: [elobr@kapella.gpi.ru](mailto:elobr@kapella.gpi.ru)

*Секретарь заседания*

Образцова Е.Д.

**Бокова-Сирош Софья Николаевна**

кандидат физико-математических наук,  
старший научный сотрудник лаборатории  
спектроскопии наноматериалов

Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки «Институт  
общей физики имени А.М. Прохорова  
Российской академии наук»

119991, Россия, г. Москва, ул. Вавилова,  
д.38

телефон +7(499)503-8780, (495)135-3002

электронная почта: [sofia@kapella.gpi.ru](mailto:sofia@kapella.gpi.ru)

Бокова-Сирош С.Н.