МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА

Кафедра неорганической химии химического факультета Кафедра наноматериалов факультета наук о материалах

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научные руководители:

к.х.н., доц., в.н.с. Баранов А.Н.

к.ф.-м.н., с.н.с. ИПТМ РАН,

проф. университета Донггук Панин Г.Н.

Москва - 2014

Содержание

1.	Введени	е	5
2.	Обзор ли	тературы	8
2.1.	Свойс	гва графена	9
	2.1.1.	 Терминология: графен/N-слойный графен/расслоенный графит	10
	2.2.2.	Метолы синтеза графена	11
	2.2.3.	Эффект электрического поля в графене	. 13
	2.2.4	Функционализация графена и создание гетероструктур на его основе	14
2.3.	Свойс	гва оксила графена	17
2.5.	2.3.1.	Терминология: оксид графита/оксид графена/восстановленный оксид	•• • •
	графена		18
	2.3.2.	Химия оксида графита	19
	2.3.3.	Восстановление оксида графена и изменение электропроводности в	
	зависимо	ости от соотношения С:О	21
	2.3.4.	Электронная структура оксида графена	24
2.4.	Исслед	цование графена и оксида графена с помощью спектроскопии КР	27
2.5.	Структ	гурирование графена и оксила графена	32
2.6.	Нанос	груктуры оксила цинка оксила графена графена	
2.7.	Эффек	т резистивного переключения	
	2.7.1	Резистивное переключение: типы и возможные механизмы	38
	2.7.2	Резистивное переключение в оксиле графена	
2.8	Вывол	ы из анализа литературы	48
3	Экспери	ментальная часть	10
3.1	Матер	иалы и реактивы	12
3.2	Окисп	ение и расспоение графита с последующим формированием тонких	17
стру	ктуриров	анных пленок оксила графити с последующим формированием топких	50
CIPS	321	Молифицированный метол Хаммерса	50 50
	322	Нанесение ОГ на полложку в виде пленки	50 54
	323	Структурирование ОГ на подложке методами фото - и электронной	
	литоград	опруктурпрование от на подложке методажи фото – и электронной	55
3.3	Окисл	ение графена вырашенного из газовой фазы	
0.01	331	Фотоокисление графена с помошью наночастии ZnO	58
	332	Окисление графена с помощью кислоролной плазмы	50 60
34		окнеление грифени с помощыю кнелородной плазмы	00 60
3.5	Форми	ипование гетероструктур «наностержни ZnO/оксил графена/графен»	63
3.6	Изгото	рование тетероструктур «напостержии 2010/оконд графена графен»	05 64
3.0.	Метол	ы анализа и используемые установки	
3.8	Испол		69
2.0.	алитаты	и обсужление	0) 70
4.1 4.1	Форми	пование структур при восстановлении и молификации оксила графена	70
7.1.	411	уование структур при восстановлении и модификации окенда графена Характеризация морфологии и структуры оксида графена	/ 1
	4.1.1. A 1 2	Исспедование электрофизических свойств оксида графена после	/ 1
	+.1.2.	пселедование электрофизических своиств оксида графена после	81
12	Форма	ворацие структур при окиспеции графена	04 02
⊣.∠.	401M	рование структур при окислении графена Обработка графена с помощно кислородной плазин.	2و دە
	т.2.1. Л Э Э	Формирорацие напоструктур /графен/оксил графенах методом	92
	<i>т.2.2</i> .	чормирование папоструктур «графен/оксид графена» методом	05
	ψυιυκατά		75

4.3.	. Эффект резистивного переключения в структурах на основе оксида графена		
	4.3.1.	Резистивное переключение в планарной структуре на основе оксида	
	графена,	обработанного аскорбиновой кислотой	. 98
	4.3.2.	Влияние модификации оксида графена на эффект резистивного	
	переключения		
	4.3.3.	Резистивное переключение в планарных структурах «графен/оксид	
	графена/	оксид цинка»	110
4.4.	Форми	рование вертикальных гетероструктур «графен/оксид графена/наностержи	НИ
окси	оксида цинка»		
	4.4.1.	Структура и свойства оксида цинка, синтезированного на графене	112
	4.4.2.	Структура и свойства интерфейса графен/оксид цинка	116
	4.4.3.	Эффект резистивного переключения в вертикальных гетероструктурах	
	«многосл	юйный графен/оксид графена/наностержни оксида цинка»	119
5.	Выводы		126
6.	Список л	итературы	127

Сокращения

- ОГ оксид графена
- ВОГ восстановленный оксид графена
- СНС состояние низкого сопротивления
- СВС состояние высокого сопротивления
- РП резистивное переключение
- ПЭТ полиэтилентерефталат
- ПДМС полидиметилсилоксан
- Спектры КР спектры комбинационного рассеяния (рамановские спектры)
- ГМТА гексаметилентетрамин
- ПММА полиметилметакрилат
- ДМФА диметилформамид
- ЭДТА этилендиамин
- НИСТ (англ. NIST) национальный институт стандартов и технологий
- МСТПХ (англ. IUPAC) международный союз теоретической и прикладной химии
- ВАХ вольтамперная характеристика
- РФА рентгенофазовый анализ
- РСМА рентгеноспектральный микроанализ
- РЭМ растровая электронная микроскопия
- ПЭМ просвечивающая электронная микроскопия
- АСМ атомно-силовая микроскопия
- ДТА дифференциально-термический анализ
- ТГА термогравиметрический анализ
- РФЭС рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- КЛ катодолюминесценция
- HT наведенный ток
- ЭЛЭ электронно-лучевое экспонирование
- ФКО фотокаталитическое окисление графена

1. Введение

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, Самсунг, 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 к ним основе ферроэлектрических произвольным доступом на 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. Это прежде всего более высокая, чем в кремнии, концентрация собственных носителей заряда $(10^{12}-10^{13} \text{ см}^{-2})$, рекордная на сегодняшний день подвижность электронов (2×10⁶ см²/(B×c), высокие значения электрической (5×10⁵ См/см) и тепловой (5×10³ Bт/(м×K)) проводимости, прочности (10¹² Па) и оптической прозрачности (до 97.7 %) для монослоя. Оксид графена рассматривается как один из перспективных материалов благодаря его хорошим электронным, механическим, термическим и оптическим свойствам. Оксид графена можно представить как графен с дефектами в виде кислородных групп. Проводимость оксида графена может контролируемо 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 (TiO₂, NiO и др.) [5] 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 [6].

Целью настоящей 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 накапывания 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 (N₂/H₂) 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.

6

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.

Исследование транспорта носителей заряда и эффекта резистивного переключения
в сформированных наноструктурах из оксида графена, «графен/оксид графена/стержни ZnO».

2. Обзор литературы

Бурное развитие информационных технологий и появление в последние годы новых электронных наноматериалов и структур на их основе привело к значительному росту числа публикаций по данной теме, которые хорошо отражают общие тенденции в современной микроэлектронике. Согласно закону Мура [7], число транзисторов на электронном чипе удваивается каждые два года. К 2020 году число транзисторов на одном чипе, как ожидается, достигнет 32 миллиардов (рис. 1). В современных технологиях это достигается, прежде всего, за счет уменьшения их размеров (рис. 2). Лидер в области полупроводниковой памяти "Самсунг" сообщил в 2013 году об освоении 10 нм технологии изготовления транзистора с кремниевой рекордным размером однокристальной флэш-памяти 128 Гбайт [8], практически приблизившись к физическому пределу уменьшения размеров кремниевых структур.



Рис. 1. Закон Мура [7].

Рис. 2. Масштабирование современной флэш-памяти [8].

В данном литературном обзоре рассмотрено современное состояние и приведен анализ тенденций развития электронной памяти на основе полупроводниковых материалов. Описаны известные способы преодоления физического предела 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.

2.1. Свойства графена

Недавно открытые двумерные (2D) кристаллы графена [9, 10], его производные и новый класс гетероструктур на их основе [2] продемонстрировали уникальные электрофизические свойства, которые могут быть использованы для новых устройств памяти. В графене, это прежде всего, высокая концентрация собственных носителей заряда (10¹²-10¹³ см⁻²), рекордная, на сегодняшний день, подвижность электронов $(2 \times 10^{6} \text{ см}^{2}/(\text{B} \times \text{c}))$, высокие значения электрической $(5 \times 10^{5} \text{ См/см})$ И тепловой (5×10³ Вт/(м×К)) проводимости, прочности (10¹² Па) и оптической прозрачности (до 97.7%) для монослоя [11]. Графен - атомарный слой графита, структура которого определяется как полициклический ароматический углеводород квази бесконечного размера (номенклатура англ. IUPAC/ русск. аббр. МСТПХ), (рис. 3 а). Каждый атом углерода в графене окружен тремя ближайшими соседями и обладает четырьмя валентными электронами, три из которых образуют sp² - гибридизованные орбитали, расположенные в одной плоскости под углами 120° и формирующие ковалентные связи с соседними атомами (рис. 3 б).



Рис. 3. (а) Структура графена; (б) орбитали в атоме углерода в графене.

Один из четырех валентных электронов в атоме углерода, представленный ориентированной перпендикулярно этой плоскости $2p_z$ -орбиталью, вносит вклад в создание углеродной сетки π - сопряженных связей, во многом определяющей свойства графена.

Слои графена обладают высокой проводимостью, которая может контролироваться электрическим полем, подобно эффекту поля в полупроводниках [12].



Рис.4. Схематичная энергетическая диаграмма графена.

Идеальный графен с нулевой запрещенной зоной имеет достаточно большую собственную проводимость ($n = 10^{10} \text{ см}^{-2}$), при которой уровень Ферми проходит через точку Дирака (рис. 4). У однослойного графена после синтеза уровень Ферми обычно смещен в область р-типа проводимости [13-15]. Это объясняют взаимодействием графена с подложкой и адсорбцией кислорода и др. молекул акцепторного типа. В результате адсорбции донорных молекул наблюдается n-тип проводимости [15, 16]. Уникальные свойства этого низкоразмерного материала делают его перспективным при создании полевых высокочастотных транзисторов, низкоразмерных элементов памяти, высокочастотных фотодетекторов, а также прозрачных электродов к светодиодам и солнечным элементам, гибких дисплеев, био- и газовых сенсоров т.д. [12].

2.1.1. Терминология: графен/N-слойный графен/расслоенный графит

Перед тем, как перейти к более подробному описанию графена и его производных, следует остановиться на терминологии графен содержащих материалов, представленной в журнале "Carbon", от имени редакции в статье "All in the graphene family - A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials" [17].

Графен - гексагонально упорядоченный атомарный слой, состоящий из атомов углерода в sp² - гибридизации и не являющийся составной частью углеродного материала. Он может существовать в растворе в виде золя, может находиться в подвешенном состоянии или лежать на подложке. В плоскости размер графена может варьироваться от нанометров до микронного размера. Заметим, что другие производные графена из семейства 2D материалов не могут быть просто названы «графеном» и должны иметь свое уникальное (может быть составное) название, чтобы отличаться от изолированного монослоя.

Двух-трех слойный графен - 2D (листоподобный) материал, существующий как в подвешенном состоянии, так и в виде пленки на подложке, и состоящий из двух-трех отдельных слоев, количество которых подтверждено измерениями, и связанных между собой вдоль протяженной плоскости. Связь между слоями может быть либо по типу AB (упаковка Бернала), либо как слабая связь между хаотично повернутыми друг относительно друга слоями.

Многослойный графен -2D (листоподобный) материал, существующий как в подвешенном состоянии, так и в виде пленки на подложке, и состоящий от двух до десяти отдельных слоев, связанных между собой вдоль протяженной плоскости. Связь между слоями может быть либо по типу ABA (как в а - графите), либо как слабая связь между хаотично повернутыми друг относительно друга слоями, либо по типу упаковки Бернала.

Расслоенный графит – материал, полученный частичным расслоением графита (термически, химически или механически) на многослойные частицы (толщина которых меньше 100 нм), между которыми «стопочное» *л* - *л* взаимодействие, аналогично графиту.

2.2.2. Методы синтеза графена

Для получения графена в настоящее время используют следующие способы его получения: 1) осаждение из газовой фазы (рост графена при химическом осаждении углерода из таких углеводородов, как метан или ацетелен на подложки переходных металлов Cu, Ni и др.) [18-25]; 2) механическое отщепление [15], расслаивание в результате интеркаляции графита [26, 27] или при помощи ультразвука [28] и 3) восстановление оксида графена до графена (этот метод будет подробно описан далее в п. 2.3).

Впервые графен был получен механическим отщеплением слоев от высокоориентированного пиролитического графита [15], что позволило получить качественные образцы размером до 100 мкм с рекордно высокой подвижностью носителей заряда. Однако для массового производства приборов этот метод не технологичен и имеет очень малый выход. Цена на получаемый таким методом графен после его открытия достигала 1500 долларов за образец размером 100×100 мкм².

Синтез графена путем термического отжига карбида кремния [18, 19], карбида титана [21], карбида тантала [22] позволяет получить графен без переноса хорошего качества. Однако этот процесс происходит при очень высоких температурах (>2000°С), что наряду с высокой стоимостью подложек (SiC и др.) делает этот метод лабораторным, затрудняя его использование в массовом производстве. Более технологичным на сегодняшний день является метод газофазного осаждения графена при терморазложении углеводородов на подложке из меди [20], платины, кобальта [23], никеля [24]. Этот метод позволяет выращивать графеновые слои хорошего качества на металлической фольге сравнительно больших размеров (больше 75 см), которые затем могут быть перенесены на непроводящую подложку (SiO₂/Si, стекло и т.д.) (рис. 5 а, б).

Согласно фазовым диаграммам С - Ni и С - Cu углерод в никеле и меди растворяется ограниченно без образования карбидов. Однако растворимость углерода в меди существенно меньше, чем в никеле. Это позволяет получить на меди моно- и двухслойный графен, тогда как при использовании никеля образуется многослойный графен. В 2013 году в Японии была продемонтрирована возможность массового производства качественного хорошо проводящего одно-двухслойного графена в виде слоя на полимерной пленке 100 м длиной и 210 мм шириной [29]. Вместо традиционного термического нагрева для разложения метана авторы работы использовали нагрев медной фольги электрическим током, пропускаемым через нее. Допирование графена хлоридом золота улучшало проводимость с 500 до 200 Ом/ \Box . Методы газофазного осаждения обычно позволяют получить графен с подвижностью носителей заряда (до 3×10^4 см²/(B*c)) и могут быть реализованы в промышленном производстве.

Технологии расслоения с помощью интеркаляции графита или воздействия УЗ [26] [27, 28, 30-32] являются относительно простыми и дешевыми методами получения расслоенного графита, не требующими специального дорогостоящего оборудования, высоких температур синтеза или специальной подложки. Однако полученный таким методом материал содержит много различных дефектов решетки и примесей, что приводит к низкой подвижности носителей заряда (200 см²/(B*c)).



Рис. 5. Изображения (a) пленки графена на Si/SiO₂/Ni, полученной методом газофазного осаждения и (б) пленки графена, перенесенной на полиэтилентерефталат.

2.2.3. Эффект электрического поля в графене

По свойствам своим электронным графен [33] является двумерным полупроводником с нулевой запрещенной зоной (рис.6). Носители заряда в графене, подобно безмассовым релятивистским частицам фермионам, имеют линейный закон дисперсии $E = \hbar k v_F$, где k- волновой вектор, E - энергия состояния, ħ- приведенная постоянная Планка, роль скорости света играет скорость Ферми $v_F \approx c/300$. Вследствие линейности закона дисперсии можно ожидать, что поведение квазичастиц в графене будет в корне отличаться от поведения квазичастиц в обычных полупроводниках. При положительных энергиях состояния носителей заряда подобны электронам и заряжены отрицательно. При отрицательных энергиях квазичастицы ведут себя как положительно заряженные частицы (дырки).

Важно отметить, что электроны и дырки в физике твердого тела описываются отдельными уравнениями со своими эффективными массами. В противоположность этому электроны и дырки в графене оказываются взаимосвязанными, проявляя свойства зарядово-сопряженной симметрии. В графене это обусловлено симметрией его кристаллической решетки. На рис. 6 продемонстрирован амбиполярный эффект электрического поля в структуре графен/SiO₂/Si (графен был получен методом механического отслаивания). SiO₂ служит изолирующим слоем, подложка из легированного кремния выполняет роль затвора и позволяет управлять концентрацией

носителей заряда в графене. Под действием электрического поля тип носителей может быть изменен с электронного на дырочный.



Рис.6. Амбиполярный эффект электрического поля в структуре «графен/SiO₂/Si» [33]. Положительное (отрицательное) напряжение на затворе индуцирует электроны (дырки) с концентрацией $n = \alpha \times U$, где $\alpha \approx 7.2*10^{10}$ см⁻²B⁻¹[33].

В работе [20] был продемонстрирован массив транзисторов полевых (16200 транзисторов) на подложке SiO₂/Si, используя слои графена как активный полупроводниковый материал. Дырочная и электронная подвижность изготовленного устройства составляла 1100 и 550 см²/(В×с) при напряжении сток-исток 0.75 В. Среди 1600 транзисторов в массиве, выбранных случайным образом, 90% транзисторов стабильно функционировали. Относительно низкая подвижность носителей и отказ части транзисторов предположительно связаны с дефектами графена в процессе газофазного осаждения, а также с рассеянием носителей заряда из-за взаимодействия с подложкой SiO₂/Si.

2.2.4. Функционализация графена и создание гетероструктур на его основе

Функционализация графена до оксида графена, графана, фторированного графена и создание гетероструктур на их основе с другими двумерными (BN, WS₂, MoS₂, WSe₂) и объемными (3D) материалами (ZnO, Ge и др.) открывают совершенно новые возможности

создания искусственных гетероструктур для применения их в высокочастотных аналоговых и цифровых электронных приборах, а также для гибкой и прозрачной нанооптоэлектроники [2, 34, 35]. Была продемонтрирована перспективность создания и стабильность существования гетероструктур на основе двумерных материалов, называемых Ван-дер-Ваальсовыми гетероструктурами [2].



Рис. 7. Послойное создание гетероструктур на основе графена и других 2D материалов[2].

Создание и исследование таких гетероструктур представляет огромный как теоретический, так и практический интерес. В ряде работе были продемонстрированы уникальные свойства 2D «графен/BN» и 3D «графен/GeO_x/Ge» гетероструктур, созданием которых удалось добиться одновременно очень высокой подвижности и концентрации носителей заряда [2, 34, 35] (таблица 1). Наличие ширины запрещенной зоны в MoS_2 , WSe_2 , WS_2 и высокой подвижности носителей в графене открывают возможности использования гетероструктур на их основе в качестве высокочастотных логических приборов.

Образец	Подвижность, см ² /В×с	Концентрация носителей заряда, см ⁻²	Источник
Графен	$10^{5} - 10^{6}$	10^{10}	[12]
подвешенный			
Графен/SiO ₂ /Si	$5 \times 10^3 - 2 \times 10^4$	10^{12}	[20]
Графен/BN	$5 \times 10^4 - 5 \times 10^5$	10 ¹¹	[35]
Графен/GeO _x /Ge	5×10 ⁵	10^{14}	[34]

Таблица 1. Значения подвижности и концентрации носителей заряда в графене и гетерострукутрах на его основе

По аналогии с интеркалированием графита электронные свойства графена, такие как электропроводность, концентрация носителей заряда, тип проводимости можно варьировать, модифицируя графен акцепторами или донорами электронов. Было показано, что адсорбция модифицирующего вещества на графене или переход атомов углерода из sp²- в sp³- гибридизацию при взаимодействии графеновых слоев с допантом (в случае однослойного графена), а также интеркаляция (в случае многослойного графена) щелочными металлами [36, 37], Al [38], парами воды и спирта [15, 16] приводит к смещению уровня Ферми в зону проводимости (на 1.3 эВ в случае модификации калием) [39] и, как следствие, п-типу проводимости.

Также было показано, что графеновые слои после модификации FeCl₃ [13], NO₂ [40], Cl₂ [41], Br₂ и I₂ [42] обладают относительно высокой концентрацией дырок до 8.9×10^{14} см⁻², а уровень Ферми смещается в валентную зону (на 0.9 эВ в случае модификации FeCl₃).

Модификация графеновых слоев органическими соединениями может приводить к смещению уровня Ферми как в зону проводимости [14, 43], так и в валентную зону [44] в зависимости от соелинения. Так В работе [44] при модификации типа (3-аминопропил)триэтоксисиланом получали графеновые слои n-типа проводимости с $1.92\pm0.1\times10^{12}\,\mathrm{cm}^{-2}$. a концентрацией электронов модификации при перфтороктилтриэтоксисиланом – р-типа с концентрацией дырок 1.53 ± 0.07×10¹² см⁻². соответственно (рис. 8).



Рис. 8. p-п переход в структуре на основе графеновых слоев, модифицированных (3-аминопропил)триэтоксисиланом (n-тип) и перфтороктилтриэтоксисиланом (p-тип).

2.3. Свойства оксида графена

Оксид графена (ОГ) рассматривается как одна из перспективных производных графена благодаря его хорошим электронным, механическим, термическим и оптическим свойствам. Оксид графена можно представить, как графен, с дефектами в виде кислородных групп. Он содержит двумерный, одномерный или нульмерный графен, в виде кластеров или квантовых точек в матрице оксида [45-51]. Оксид графена проявляет свойства диэлектрика. Его можно восстановить до хорошо проводящего состояния. Проводимость оксида графена может контролируемо меняться в широких пределах с изменением соотношения количества С:О. Однако полного восстановления ОГ до совершенного графена на сегодняшний день добиться не удается. Благодаря гидрофильности ОГ из него могут быть приготовлены золи в полярных растворителях для получения равномерных пленок ОГ методом накапывания на вращающуюся подложку, Лэнгмюр-Блоджетт и т. д [52]. Набор этих свойств делает ОГ перспективным для создания низкочастотных полевых транзисторов в дисплеях [45, 53], прозрачных электродов [48, 50], химических сенсоров [54] и т.д. При приложении электрического поля к структурам на основе оксида графена был обнаружен эффект резистивного переключения [3, 4, 55,

56], который ранее наблюдался в оксидах переходных металлов (TiO₂, NiO и др.) [57-59] 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 [60] или фотокаталитически [6].

2.3.1. Терминология: оксид графита/оксид графена/восстановленный оксид графена

Химически, оксид графита и оксид графена схожи, но структурно абсолютно разные. Оксид графита - это объемное, слоистое вещество, в котором слои между собой химически связаны за счет взаимодействия между интеркалированной во время синтеза водой и базальной плоскостью посредством водородных связей с кислородом в эпоксидных группах. Оксид графита содержит ряд кислородных функциональных групп и увеличенное по сравнению с графитом расстояние между слоями [17]. Оксид графена это двумерный материал, состоящий из частиц толщиной в несколько (от 1 до 5) окисленных углеродных слоев. Оксид графена получают диспергированием оксида графита в полярных растворителях [17] при механическом перемешивании или слабом УЗ - воздействии. При такой обработке оксид графита расслаивается на оксид графена, который можно легко нанести на подложку в виде тонкой пленки. Получением и исследованием оксида графена начали заниматься после открытия графена, когда обнаружили, что физические свойства графена сильно отличаются от свойств графита (в графене можно полем менять тип проводимости с n- на p-тип, в графите это сделать невозможно; теплопроводность графена в 2 раза выше, чем в графите; графен из-за своей атомарной толщины оптически прозрачен в отличие от графита и т.д.). В последние годы было опубликовано огромное количество статей, в которых подробно исследовали не только окисление графита, но и его расслоение на тонкие частицы, называемые оксидом графена [52], а также восстановление оксида графена. Восстановленный оксид графена (ВОГ) - это оксид графена после обработки, приводящей к уменьшению в нем содержания кислорода (например, химической, микроволновой, фотохимической, фототермической, термической или биологической) [17].

2.3.2. Химия оксида графита

Воздействие сильных окислителей, таких как смесь концентрированных азотной и серной кислот с хлоратом калия [61], либо смесь перманганата калия, нитрата натрия и концентрированной серной кислоты [62] на графитовую матрицу приводит к окислению графита. В ходе реакции происходит интеркалирование молекул и ионов из окисляющей смеси, вызывающее постепенное окисление графитовой матрицы по мере продвижения интеркалята вглубь графитовой частицы с последующим расслоением на чешуйки толщиной в несколько атомарных слоев. Т.к. при окислении происходит нарушение ароматической структуры графита, сопровождающееся переходом атомов углерода из sp² - в sp³ - гибридизованное состояние и деформацией плоских углеродных сеток, оксид графена считают крайне окисленной, деформированной формой графена.

Оксид графита - вещество нестехиометрического состава с изменяющимся соотношением С/О от 1.7 до 3 в зависимости от метода получения, поэтому, несмотря на то, что он был впервые синтезирован более 150 лет назад [51], его структура до сих пор не определена однозначно. Согласно исследованиям, выполненным на различных образцах, не существует единственной формулы для оксида графита, поскольку его состав (то есть соотношение С:О) зависит от метода получения и структуры исходного графита [63]. Важно отметить, что авторы предлагаемых моделей рассматривали его как объемный продукт, который образуется в ходе интеркаляции кислородных групп в межслоевое пространство графита, и не пытались выделить из него двумерный материал. В связи с этим они называли его в своих работах оксидом графита.

В литературе описан ряд последовательно прогрессирующих моделей строения слоя оксида графита (рис. 9), каждая из которых дополняет предыдущую новыми структурными особенностями. Первоначально Гофман (Hofman) и Хольст (Holst) [64] предположили, что кислород существует в структуре только в виде эпоксидных группировок, и таким образом, идеальная структура описывается формулой C₂O (рис. 9). В последовавшей за ней модели Рюэса (Ruess) [65] структура оксида графита описывалась уже как состоящая из изогнутых слоев, содержащих наряду с эпоксидными, гидроксильные группы, что позволило впервые объяснить наблюдаемое уширение межплоскостного пространства и присутствие водорода в составе оксида графита.



Рис. 9. Эволюция структурных моделей оксида графита [66] (Гофман → Рюэс →Шольц - Боэм → Накаджима - Мацуо → Лерф - Клиновски).

Следующим шагом стало введение Клаусом (Clauss) [67] в структуру, кетонных и енольных групп, что позволило объяснить кислый характер оксида графита. После тщательного анализа стехиометрии Шольц (Scholz) и Боэм (Boehm) уточнили данную модель и представили модель слоя оксида графита изображенную на рис. 9. В противоречие данным авторам, в работе [68] была предложена отличная от предыдущих модель Накаджима (Nakajima). Впоследствии все представленные модели были вытеснены предложенной Лерфом (Lerf) [69] на основании данных ЯМР.

Последняя из структурных моделей, предложенная Декани (Dekany) [66], наиболее широко используемая на сегодняшний день, представлена на рис. 10. По данным работы [66] слой оксида графита представляет гофрированную углеродную сетку, включающую лентоподобные образования плоских углеродных гексагонов, содержащих двойные связи, которые связаны между собой лентами насыщенных гексагонов, находящихся в конфигурации "кресло" (рис. 10). На поверхности слоя существует большое количество поверхностных групп: третичные гидроксильные группы, 1, 3- эфирные, карбонильные и карбоксильные группы.



Рис. 10. Структурная модель слоя оксида графита, предложенная автором Декани [66].

Присутствие большого количества поверхностных групп придает окисленной слоистой матрице новые свойства, кардинально отличающие её от графита, а именно, слабые кислотные свойства и реакционную способность оксида графита [70]. Поэтому, оксид графита является реакционноспособным веществом, вступающим в реакции присоединения и замещения, характерными для входящих в его состав поверхностных кислородных групп.

2.3.3. Восстановление оксида графена и изменение электропроводности в зависимости от соотношения С:О

Содержание кислорода в ОГ уменьшают с помощью его обработки в восстановительных средах, таких как: гидразин [71, 72], боргидрид натрия [73], аскорбиновая кислота [72], отжиг в вакууме или среде Ar/H₂ при 1000°C [74], электрохимическим воздействием [52], локальной обработкой лазером [75], с помощью острия кантилевера в АСМ в электрическом поле или при термическом нагреве [76]. В зависимости от метода восстановления меняется соотношение C:O и электропроводность ОГ после восстановления (таблица 2). Как видно из таблицы 2 увеличение соотношения С/О приводит к увеличению проводимости.

Способ обработки ОГ	C:0	Электропроводность, См/м	Ссылк а	
Графит (для сравнения)	1:0	2500±20	[71]	
ОГ исходный	2.7:1	0.021±0.002	[71]	
После обработки ОГ	10.3:1	2420±200	[71 72]	
гидразином	12.5:1	9960	[/1, /2]	
После обработки ОГ	12 5.1	7700	[72]	
аскорбиновой кислотой	12.3.1	1100	[/2]	
После отжига ОГ в высоком	9:1, 13:1 и 14:1,	. 1000		
вакууме при 500, 700 и 900°С	соответственно	~ 1000		
После отжига ОГ в Ar/H ₂	4:1, 7.3:1 и 12.4:1,		[74]	
при 200, 500 и 1000°C	соответственно	~ 1000		
Электрохимическое	23.9:1	8500	[52]	
восстановление ОГ				

Таблица 2. Соотношение С:О и электропроводность оксида графена (ОГ) после его обработки в восстановительной среде.

На рис. 11 приведена структурная модель ОГ до (а) и после отжига в среде Ar/H₂ при 100°C (б), 220°C (в) и 500°C (в) [77]. Уже после отжига ОГ при 220°C происходит перколяция sp² - гибридных участков в sp³ - матрице исходного ОГ, что соответствует содержанию sp² ~ 60 % (в исходном ОГ содержание sp² ~ 40 %).



Рис. 11. Структурная модель исходного ОГ (а) и ОГ после отжига в среде Ar/H₂ при 100°С (б), 220°С (в) и 500°С (г). Темные участки соответствуют sp²- гибридным участкам, светлые - sp³. При ≥220°С происходит перколяция sp²- гибридных участков.

Авторы [75] показывают, что отжиг в бескислородной среде при 220°С приводит к появлению проводящего состояния в ОГ (10^{-1} См/см), а при T ≥ 400°С - к хорошо проводящему состоянию ($10^2 - 10^3$ См/см) (рис. 12). Авторы работы [77] также показали, что при температуре T ≥ 400°С в ОГ наблюдается появление π - сопряженной системы, благодаря которой графен имеет хорошую проводимость. Но даже после отжига ОГ при 1100°С в нем остаются атомы углерода в sp³ - гибридизации, поэтому проводимость восстановленного оксида графена (ВОГ) уступает проводимости графена.



Рис. 12. Электропроводность ОГ после отжига в Ar/H₂ (открытые кружки), после отжига в сверхвысоком вакууме (открытые треугольники) и предварительно восстановленного гидразин гидратом и отожженного в Ar/H₂ (залитые кружки).

Наличие π - сопряженной системы авторы [77] определяют по спектрам РФЭС линий C1s-электронов. В спектре появляется пик π-π* (рис. 13).



Рис. 13. РФЭС спектры линий C1s-электронов: в исходном ОГ (a), отожженном в вакууме при 400°С (б), 600°С (в) и 1000°С (г). После отжига при температуре \geq 400°С появляется пик π - π *.

2.3.4. Электронная структура оксида графена

Однозначное описание электронной структуры ОГ представляет собой определенную трудность в связи с произвольным распределением в нем эпоксидных (1, 2-эфир), гидроксильных, карбонильных и карбоксильных групп. Было предложено рассматривать ОГ как комбинацию областей из sp^3 - и sp^2 - гибридизованных атомов углерода [78]. Полностью окисленный графен – диэлектрический материал светло-коричневого цвета с прямой запрещенной зоной [79]. Соотношение С/О в оксиде графена напрямую влияет на величину его запрещенной зоны [79, 80]. В работах [79] и [75] было обнаружено, что запрещенная зона в ОГ может варьироваться от 1.7 до 2.4 эВ (рис. 14) и от 0.9 до 2.5 эВ (рис. 15), соответственно, в зависимости от С/О. В работе [76] было также

показано, что запрещенная зона ОГ может изменяться даже в более широких пределах от 0 до 4 эВ, что согласуется с теоретическими расчетами [81].



Рис. 14. Зависимость ширины запрещенной зоны ОГ от времени обработки графита в окислительной среде [79].

Рис. 15. Зависимость ширины запрещенной зоны ОГ от мощности лазера при лазерном восстановлении ОГ [75].

Восстановление ОГ позволяет получить хорошо проводящий материал (восстановленный оксид графена). В работах [80, 82] наблюдалась фотолюминесценция из ОГ в видимой области, интенсивность и длина волны которой зависели от степени его химического восстановления. Теоретическое моделирование также подтверждает зависимость запрещенной зоны оксида графена от соотношения С/О [81, 83].

Диаграмма состояния тройной системы $C_{1-x-y}(C_2O)_x[C_2(OH)_2]_y$, где $C_{1-x-y} - доля sp^2$ -гибридизованных атомов углерода, $(C_2O)_x$ доля эпоксидных групп и $[C_2(OH)_2]_y$ - доля 1, 2 - гидроксильных пар была получена в работе [81]. Авторами было показано, что эпоксидные группы стремятся сформировать ленты с sp² - гибридизованными областями между ними.



Рис. 16. Предполагаемая структура оксида графена [84].

Формирование структурированных участков оксида графена в матрице графена после отжига в сверхвысоком вакууме при 750°С было исследовано в работе [84]. С помощью ИК-спектроскопии, электронной дифракции и расчетов функционала плотности было показано, что восстановительная обработка ОГ приводит к выстраиванию эпоксидных групп по углеродной сетке таким образом, что соотношение C:O = 2:1 (рис. 16). При этом рассчитанная ширина запрещенной зоны такого материала составила 0.9 эВ.

Методом атомно-силовой микроскопии (ACM) [76] было показано, что с помощью нагретого острия иглы ACM можно формировать в ОГ дорожки шириной 25 нм с отличными от ОГ электронными свойствами. Удаление кислородных групп в ОГ после термической обработки приводит к уменьшению его толщины на несколько ангстрем (рис. 17). Сканирование графена с помощью иглы ACM в приложенном к нему электрическом поле в атмосфере влажного воздуха позволяет локально окислять графен и формировать дорожки ОГ в графене [85] (рис. 18). В зависимости от прикладываемого к графену электрического напряжения (-5.5 В < U< -8 В) ширина запрещенной зоны окисленного графена менялась от 0.2 мэВ до 4 эВ. Обработка графена в кислородной плазме также приводила к увеличению его ширины запрещенной зоны [60]. Согласно расчетам [60], продуктом окисления графена в кислородной плазме является $C_{18}O_5$, в котором кислород находится в виде энергетически наиболее выгодных эпоксидных групп.





Рис. 17.(а) Локальное восстановление ОГ с помощью нагретого острия иглы в АСМ; (б) профиль высоты ОГ через восстановленный участок в виде линии на (а) [76].

Рис. 18 Схема локального окисления графена в кислородной среде при приложении электрического напряжения к игле ACM [85].

2.4. Исследование графена и оксида графена с помощью спектроскопии КР

Одним из наиболее информативных методов анализа углеродных материалов является рамановская спектроскопия (или спектроскопия комбинационного рассеяния). Она позволяет определить качество полученного материала и количество слоев [86]. В элементарной ячейке графена (рис. 19) два атома углерода и возможны 6 различных фононных ветвей: 3 акустических (1 продольная и 2 поперечных) и 3 оптических (1 продольная и 2 поперечных) и 3 оптических (1 продольная и 2 поперечных). При небольшой частоте акустических колебаний смещения малы, и энергия фонона прямо пропорциональна частоте колебания. В случае оптических фононов энергия фонона слабо зависит от частоты и принимает ненулевое значение при $\omega \rightarrow 0$.



Рис. 19. Элементарная ячейка графена [86].

В КР спектре графена, снятом при энергии возбуждения лазера 2.41 эВ (рис. 20), наблюдается серия пиков (D (1350 см⁻¹), G (1582 см⁻¹), D' (1620 см⁻¹), G' (или 2D) (2700 см⁻¹)), которые являются характеристическими, но в зависимости от дефектности образца и энергии возбуждения лазера их интенсивность, форма и положение могут изменяться.



Рис. 20. КР спектр графена. Энергия возбуждения лазера 2.41 эВ) [86].

Пик G присутствует на спектре любого графитоподобного материала. С точки зрения теории групп он соответствует симметрии колебаний атомов E_{2g} в гексагональной решетке и отвечает смещениям соседних углеродных атомов в плоскости (Г). Если посмотреть на дисперсионные кривые фононов в графене (рис. 21), этот пик (в районе 1600 см⁻¹) соответствует рассеянию на продольном iLO и поперечном iTO оптических фононах вблизи центра зоны Бриллюэна Г.

Пики D и G' отвечают рассеянию вблизи точки К. Пик D (A_{1g} симметрия) соответствует рассеянию iTO фонона на дефекте решетки (край слоя, вакансия и т.д.), в то время как пик G' (2D) – рассеянию двух iTO фононов. Пик D' (1620 см⁻¹) также связывают с наличием дефектов. Частота пика D, как видно на рис. 20, составляет 1350 см⁻¹. Для пика G'(2D) частота $\omega_{G'}=2 \omega_{D}$, т.е. 2700 см⁻¹, и теоретически его можно было бы отнести к пику второго порядка пика D, однако этот «двухфононный» пик G' никак не связан с присутствием дефектов в графене. Характерной чертой спектра графена является то, что интенсивность пика G' превышает интенсивность пика G. Это связано с тем, что в графене импульс iTO фонона вблизи точки K больше импульса фонона в точке Г, поэтому в случае импульса в точке K происходит двойной фононный резонанс и интенсивность пика G', соответствующего этому процессу, больше интенсивности пика G.



Рис. 21. Рассчитанная дисперсия фононов iLO, iTO, iLA, iTA, oTA, oTO, где i и опоказывают как происходят колебания атомов: внутри или вне графеновой плоскости, соответственно, A и O- тип фононов: акустические или оптические, соответственно, L и T- говорит о направлении рассеяния: оно происходит, параллельно или перпендикулярно направлению химической связи углеродных атомов в ячейке, соответственно [86].

В случае двойного, тройного или многослойного графена симметрия элементарной ячейки меняется - увеличивается число атомов в ячейке, а следовательно, увеличивается и число фононов, поэтому происходит изменение в фононных дисперсионных кривых. На рис. 22 показано изменение пика G' в KP спектрах для одно, двух, трех и четырехслойного графена, а также для многослойного высоко ориентированного пиролитического графита. Видно, что с увеличением слоев происходит уширение и расщепление пика G' со смещением максимума в более высокочастотную область.



Рис. 22. КР спектры для одно-, двух-, трех- и четырехслойного графена, а также для высоко ориентированного пиролитического графита [86]. Энергия возбуждения лазера 2.41 эВ.

С помощью спектроскопии КР был исследован процесс модификации многослойного графена (от 2 до 5 слоев) хлоридом железа (III) [87-89]. Перенос электронной плотности с графена на FeCl₃, по мнению авторов [87], приводит к смещению положения пика G в более высокочастотную область и его расщеплению на 2 пика (для числа слоев N > 2 в многослойном графене) (рис. 23). Наличие пика G1 в районе 1612 см⁻¹ является признаком одного слоя FeCl₃ между двумя графеновыми слоями, в то время как наличие G_2 в районе 1625 см⁻¹ характеризует графеновый слой между двумя слоями FeCl₃. Пик 2D (G') многослойного графена после модификации хлоридом железа становится симметричным и описывается одной функцией Лоренца, что характерно для однослойного графена. Таким образом, расщепление пика G на G₁ и G₂, а также симметричная форма пика 2D указывает на то, что после обработки многослойного графена FeCl₃ он представляет собой структурно новый материал, состоящий из отдельных, не взаимодействующих между собой графеновых слоев, между которыми интеркалирован хлорид железа (III).



Рис. 23. КР спектры N-слойного (2 ≤ N ≤ 5) графена до и после модификации FeCl₃[87].



Рис. 24. КР спектры исходного ОГ (черная линия) и после обработки его гидразин гидратом и отжига при 200°С (красная линия), а также после его отжига при 1100°С (желтая линия) [90].

Спектр оксида графена существенно отличается от спектра графена [90]. Интенсивность пика D в спектре KP оксида графена сопоставима с интенсивностью пика G (рис. 24). Это происходит из-за появления новых дефектов и кислородсодержащих групп (карбонильных, карбоксильных, гидроксильных, эпоксидных), вследствие чего симметрия окружения атома углерода меняется: в графене атом углерода находится в sp²-гибридном состоянии, а в ОГ присутствует тетраэдрическое, менее симметричное окружение. Можно определить средний размер области ОГ, находящейся в sp²-гибридизации [91]:

$$\frac{I(D)}{I(G)} = \frac{C(\lambda)}{L(grain)}$$

где I (D), I (G) - интенсивности пиков D и G в KP спектре, C (λ) = Const (для энергии возбуждения лазера), L (grain) - размер области ОГ в sp²- гибридном состоянии [91].

После восстановления оксида графена соотношение пика D к пику G меняется незначительно (рис. 24) несмотря на то, что содержание кислорода значительно уменьшается. По соотношению I (D)/I(G) был определен средний размер sp^2 - области (L) в исходном ОГ, который составлял 2.5 нм и после отжига при 1100°C увеличивался до 2.8 нм [90]. Такое небольшое увеличение размера sp^2 - области объяснялось присутствием после обработки в восстановительных средах устойчивых фенольных и карбонильных групп, на которых рассеиваются фононы, и вклад пика D остается относительно большим.

2.5. Структурирование графена и оксида графена

Возможности структурирования графена и оксида графена были продемонстрированы в ряде работ. Для получения необходимой структуры графена авторы [25] использовали селективный рост графена методом газофазного осаждения на подложке SiO₂/Si с нанесенным на нее с помощью литографии рисунка никеля. Синтез графена проходил только в тех местах, где был катализатор роста - никель (рис. 25). Полученный структурированный графен был перенесен затем на SiO₂/Si подложку.



Рис. 25. Изображения структурированных пленок графена, (а) выращенного на подложке SiO₂/Si с нанесенным на нее с помощью литографии рисунка никеля и (б) той же пленки графена, перенесенной на SiO₂/Si.

Для структурирования пленок графена была продемонстрирована также возможность его прямого травления в кислородной плазме через маску, нанесенную методом фотолитографии [92], что несколько упрощает процесс. Однако существенным недостатком структурирования графена с помощью его травления в кислородной плазме через фоторезист является загрязнение графена резистом, от которого не удавалось полностью избавиться даже после отжига в вакууме при 700°С [58].

Оригинальный метод послойного удаления графена был продемонстрирован в работе [91]. Схема этого процесса показана на рис. 26. На двухслойный графен напыляли через шаблон пленку цинка и затем обрабатывали полученную структуру в 0.02-0.1М HCl. Растворение цинка в кислоте приводило к удалению одного слоя графена (рис. 27 а). Это было подтверждено КР спектроскопией, которая показала, что такая обработка двухслойного графена с цинком приводила к удалению слоя графена.



Рис. 26. Схема послойного удаления графена.

Подобную схему использовали и для оксида графена, полученного методом Хаммерса (рис. 27 б). Эффект послойного удаления графена и оксида графена авторы работы связывали с образованием химической связи цинка с графеном/оксидом графена в местах структурных дефектов углеродной сетки. При обработке кислотой цинк растворялся вместе со связанным с ним графеном/оксидом графена.



Рис. 27 РЭМ изображения (а) двухслойного графена и (б) оксида графена после растворения напыленного на них по шаблону цинка.

Процесс взаимодействия графена с кислородом был исследован в работах по фотоокислению графена [6]. Возможность фотокаталитического окисления графена при УФ-облучении была продемонстрирована при использовании маски из полупроводникового фотокатализатора оксида титана. Схема этого процесса показана на рис. 28.



Рис. 28. Схема фотокаталитического травления и окисления графена.

На рис. 29 а показано РЭМ изображение графена после макроскопического фотокаталитического окисления с использованием фотошаблона из оксида титана. Черные квадраты на изображении соответствуют участкам графена, закрытым от УФ - света с помощью маски из хрома, белые области – участкам, открытым для фотоокисления

графена и его травления. Окисление графена во время облучения было подтверждено КР спектроскопией (рис. 29 б) и измерениями электрического сопротивления. После 55 мин облучения сопротивление графена возрастало на 5 порядков. Фотоокисление графена при УФ – облучении в присутствии TiO₂ было объяснено фотокаталитическим процессом [6], при котором рожденные в оксиде титана электроны и дырки участвуют в разложении воды из атмосферы на активные 'ОН – радикалы. Эти радикалы окисляют графен. Процесс фотокаталитического окисления/травления были сследован также на частично восстановленном ОГ [6]. Полученные результаты были аналогичны и хорошо согласовывались с данными РЭМ и АСМ, полученными при фотокаталитическом окислении графена.



Рис. 29 (а) РЭМ изображение рисунка графена (черные квадраты), полученного обработкой пленки графена через фотомаску TiO₂ при УФ - облучении в течение 90 мин; (б) КР карта графена, полученная из соотношения пиков D/G (вставка) после обработки его через фотомаску TiO₂ при УФ - облучении в течение 70 мин (области красного цвета - окисленный графен, область черного цвета - неокисленный графен). Метки (а) 100 и (б) 5 мкм, соответственно.

2.6. Наноструктуры оксида цинка, оксида графена, графена

По своим электронным, оптическим и кристаллографическим свойствам [93] оксид цинка очень близок к полупроводнику группы $A^{III}B^V$ нитриду галлия ($E_g = 3.5 \ 3B$ (300 K), $a_0 = 3.18$ Å, $c_0 = 5.18$ Å), который в настоящее время является основой для большинства светодиодов и лазерных диодов, излучающих в ближней УФ и синей области спектра. Для GaN удалось получить стабильную концентрацию дырок [94] на уровне 10^{18} - 10^{19} см⁻³, в то

время как для оксида цинка эта проблема остается нерешенной. Энергия связи экситона в ZnO 60 мэВ (у GaN 20 мэВ) значительно превышает тепловую энергию при 300 К (25 мэВ), что позволяет получить высокоэффективную экситонную рекомбинацию в ZnO даже при комнатной температуре. Это делает оксид цинка перспективным материалом для создания эффективных светоизлучающих устройств. ZnO различной морфологии может быть получен при использовании недорогих методов синтеза из растворов (таблица 3), которые не требуют высоких температур, сложных установок и дорогого оборудования (как в случае, например, метода газофазного осаждения, молекулярно-лучевой эпитаксии и т.д.) [95-97]. Состав образующейся фазы ZnO и его морфологии подложки и ряда других факторов. Синтез ZnO нанокристаллов из раствора позволяет создавать на их основе дешевые и эффективные устройства.

Таблица 3. Характеристика эпитаксиальных, поликристаллических пленок и наностержней из оксида цинка [95, 96]

	Эпитаксиальные пленки	Поликристаллические пленки	Массив наностержней
Схематичный рисунок			
Требования к подложке	Эпитаксиальное согласование	Нет	Нет
Микронапряжения	Несоответствие параметров → →дислокации несоответствия	Малы	Малы
Температуры синтеза	>500°C	≥Т _{комн} .	50-110 °C
Стоимость получения	Высокая	Низкая	Низкая
Подвижность электронов	Высокая	Низкая	Высокая (вдоль стержня)
Интенсивность люминесценции	Высокая	Низкая	Высокая
Удельная поверхность	Низкая	Высокая	Средняя
Использование гибких подложек	Нет	Да	Да

Эпитаксиальные монокристаллические пленки ZnO обладают хорошими люминесцентными и транспортными свойствами, но требуют тщательного подбора
подложек и использования дорогих методов синтеза при температурах более 500°С. Кроме того, наличие в них дислокаций на уровне 10⁷-10⁸ см⁻², являющихся центрами безызлучательной рекомбинации, ухудшает люминесцентные и транспортные свойства (таблица 3).

Поликристаллические пленки ZnO содержат много межзеренных границ, на которых происходит рассеяние и распад экситонов и рекомбинация носителей заряда, что снижает подвижность электронов и интенсивность экситонной люминесценции (таблица 3). Кроме того, поликристаллы ZnO, как было продемонстрировано в ряде работ, могут быть использованы в качестве дешевых и эффективных фотокатализаторов. Так в работах [98, 99] оксид цинка был использован для восстановления ОГ под действием УФ-облучения при смешивании суспензий обоих веществ. Механизм восстановления ОГ частицами ZnO в этаноле представлен ниже:

ZnO+hv \rightarrow ZnO (h⁺+ e⁻) $\xrightarrow{C_2H_5OH}$ ZnO (e⁻) + ·C₂H₄OH+H⁺, ZnO (e⁻)+ OГ \rightarrow ZnO + BOГ, H⁺ - «дырка».

Композит «ZnO/BOГ» - эффективный фотокатализатор, в котором на интерфейсе ZnO/BOГ идет эффективное разделение рождающихся носителей заряда, необходимое для фотокаталитического процесса. В работе [100] на примере восстановления Cr (VI) было показано, что фотокаталитическая активность композита ZnO/BOГ на 28 % выше фотокаталитической активности чистого ZnO.

Наностержни оксида цинка могут быть получены в виде совершенных монокристаллов, которые из-за малого диаметра (малой области контакта с подложкой) не склонны к образованию дислокаций в отличие от эпитаксиальных пленок. Для их получения разработан ряд методов, включая низкотемпературные и экономичные методы роста из растворов [96, 97]. В качестве прозрачного к ним электрода могут быть использованы пленки ITO (твердый раствор оксида индия и олова). ITO - хорошо проводящий и прозрачный материал, однако природные ресурсы индия ограничены, что приводит к постоянному росту его цены и необходимости его замены. Графен, обладая высокой прозрачностью как в УФ -, так и в видимой области (98 % для монослоя), высокой электропроводностью и рекордной прочностью, может заменить дорогостоящий ITO. Было показано, что графеновые слои/ВОГ после модификации акцепторными примесями обладают относительно высокой концентрацией дырок до 8.9×10^{14} см⁻² [87].

Таким образом, оптически прозрачные (~90%) [101], гибкие [102] и хорошо проводящие графеновые слои/ВОГ представляют значительный интерес для использования их в гибких дисплеях, светодиодах, солнечных элементах и других интеллектуальных электронных приборах.

2.7. Эффект резистивного переключения

2.7.1. Резистивное переключение: типы и возможные механизмы

Резистивная память с произвольным доступом к записи и считыванию информации, как ожидается, станет серьёзным конкурентом современной твердотельной флэш-памяти, основным элементом которой является транзистор. Мемристор, элемент резистивной памяти [1], рассматривают как новый четвертый фундаментальный электрофизический элемент (рис. 30), дополнивший ранее известные резистор, конденсатор и катушку индуктивности. Сопротивление мемристора меняется с приложением электроческого поля.

Огромный интерес к мемристорам как переключающим элементам памяти связан, прежде всего, с их компактной двухэлектродной структурой, в отличие от трех электродов в транзисторе. При этом мемристоры позволяют получить многоуровневые состояния в отличие от современной двухуровневой (1 или 0) транзисторной памяти. Это позволяет существенно увеличить степень интеграции на кристалле и общий объем памяти. Кроме того, работа мемристора является энергонезависимой, то есть текущее состояние памяти в этом устройстве сохраняется при отключении питания, аналогично работе магнитного диска. При этом мемристор обладает более высокими частотными характеристиками, более короткими временами записи и считывания информации, занимая промежуточную ступень между быстрой, но энергозависимой и малоемкой оперативной памятью на транзисторах и медленной, но энергонезависимой и более емкой памятью магнитного жесткого диска. Мемристорный элемент можно переключить из состояния с высоким сопротивлением в состояние с низким сопротивлением и обратно благодаря локальной перестройке структуры.



Рис. 30. Мемристор, резистор, конденсатор и катушка индуктивности [1].

Существует 2 типа резистивного переключения (РП): униполярное (рис. 31) и биполярное (рис. 32). Униполярное РП зависит от величины прикладываемого напряжения и не зависит от его полярности. Биполярное РП зависит от полярности приложенного напряжения.





Рис. 32. Биполярное резистивное переключение в структуре «Ti/La₂CuO₄/La_{1.65}Sr_{0.35}CuO₄».

В литературе описано несколько механизмов переключения [5, 57-59, 103, 104]. В случае оксидов переходных металлов (NiO [57], TiO₂ [58, 59, 104]), титанатов со

структурой перовскита [105] механизм РП из высокоомного в низкоомное состояние объясняют образованием проводящих каналов (рис. 33) в диэлектрической матрице оксида. Как известно, в оксидах переходных металлов есть нестехиометрия по кислороду. Поэтому при подаче положительного напряжения на один из электродов (это напряжение называют напряжением формовки) происходит частичное восстановление обедненного кислородом катиона переходного металла в оксиде в области этого электрода по следующей реакции (на примере оксида титана [105]):

$$ne^{-} + Ti^{4+} = Ti^{(4-n)+}$$

Таким образом, в ходе электрохимического восстановления оксид титана становится проводящей фазой $TiO_{2-n/2}$ при n>1.5. Эта фаза, называемая «псевдокатодом», растет в форме каналов в направлении от катода к аноду. Вследствие образования проводящих каналов оксид металла демонстрирует низкое электросопротивление (рис. 33). При подаче обратного напряжения развертки на такую структуру проводящие области начинают разрушаться вблизи электрода, и оксид переходного металла показывает высокое электросопротивление.



Рис. 33. Механизм переключения за счет образования проводящих нитей.

Рис. 34. Механизм переключения за счет миграции кислородных вакансий.

В литературе описан механизм миграции кислородных вакансий к интерфейсу металл/оксид в электрическом поле (рис. 34), благодаря чему происходит перестройка структуры из низкоомного состояния в высокоомное [5]. Этот процесс характерен для оксидов со структурой перовскита [106] и оксида цинка [107, 108]. Влияние кислородных вакансий на эффект РП было продемонстрировано в экспериментах по отжигу Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ на воздухе при 400°C [5]. До отжига структура демонстрировала РП. А

после отжига на воздухе вместо гистерезиса наблюдали только нелинейность характеристики. Авторы работы объясняют это тем, что после отжига число кислородных вакансий заметно уменьшилось, поэтому эффект РП не наблюдается. Влияние кислородных вакансий на РП было также продемонстрировано в оксиде цинка [108] с помощью РФЭС, ПЭМ и электронной дифракции.

При приложении к структуре «Ti/p-Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃» электрического поля ширина области пространственного заряда меняется (рис. 35) [5]: чем шире область пространственного заряда, тем больше кислородных вакансий в ней, что определяет CBC, в то время как небольшое число кислородных вакансий приводит к CHC.



Рис. 35. Схематичая зонная структура «Ті/p-Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃» для СНС и СВС.

Влияние работы выхода электрода на эффект РП было исследовано в ряде работ (см. [5]). обзор Было показано, что если оба электрода В структуре «электрод/оксид/электрод» омические, то эффект РП не наблюдается, тогда как наличие Шоттки барьера приводит к эффекту РП. Для структур на основе p-Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ (PCMO) и n-SrTi_{0.99}Nb_{0.01}O₃ (Nb:STO) контакт с нижним электродом был всегда омическим, а материал верхнего электрода варьировали (M = Ti, Au, SrRuO₃ (SRO) с работой выхода А = 4.3, 5.1 и 5.3 В, соответственно) (рис. 36). Для р-РСМО эффект РП наблюдали для структуры с верхним Ті электродом (рис. 36 а, в). На интерфейсе Ті/р-РСМО наибольшая разность потенциалов и, как следствие, нелинейная характеристика структуры. Для n-Nb:STO эффект РП наблюдался для структур с верхним электродом из золота, а также SRO электродами, работы выхода которых близки по значениям и больше работы выхода Ті. Поэтому при контакте Au или SRO с n-Nb:STO возникает наибольшая разность потенциалов, приводящая к нелинейности и резистивному переключению (рис. 36 б, г).



Рис. 36. BAX структур: (a) «M/PCMO/SRO» (Металл/Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/ SrRuO₃), (б) «M/Nb:STO/Ag» (Металл/SrTi_{0.99}Nb_{0.01}O₃/Ag), (в) «Ti/PCMO/SRO» (Ti/Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/SrRuO₃) и (г) «SRO/Nb:STO/Ag» (SrRuO₃/SrTi_{0.99}Nb_{0.01}O₃/Ag), (в, г) BAX в полулогарифмическом масштабе. Вставки в (а) и (б) - схематичные изображения структур, (в) и (г) их зонные диаграммы.

В качестве одного из основных механизмов резистивного переключения в оксидных структурах рассматривают диффузию атомов материала электрода в оксид. С помощью метода РСМА авторы [108] показывают формирование проводящих медных областей в стержне оксида цинка при приложении положительного напряжения смещения к медному электроду (рис. 37). При приложении противоположного по знаку напряжения атомы металла диффундируют обратно в электрод. Эффект РП в кристалле оксида цинка авторы объясняют процессами формовки/расформовки этих металлических областей.



Рис.37. РСМА изображения для мемристора «Au/Cu/ZnO/Pd» в CBC (слева) и схематичное изображение мемристора (справа) [108].

2.7.2. Резистивное переключение в оксиде графена

Эффект резистивного переключения был обнаружен сравнительно недавно и в оксиде графена [3] и в настоящее время интенсивно исследуется в связи с возможностью создания на его основе низкоразмерных гибких и прозрачных элементов резистивной памяти.

Один из примеров таких структур показан на рис. 38. На гибкую полимерную подложку с нанесенными алюминиевыми электродами в виде полос шириной 50 мкм и толщиной 70 нм последовательно наносился ОГ в виде пленки толщиной ~15 нм и алюминиевые электроды в виде полос, направленных перпендикулярно нижним электродам. Структуры «Al/OГ/Al» формировались в местах пересечения электродов. Эффект РП авторы статьи [3] объяснили образованием оксида алюминия в процессе миграции кислородных групп из оксида графена в алюминий во время газофазного осаждения верхнего алюминиевого электрода. При подаче на верхний алюминиевый электрод отрицательного напряжения смещения кислородные группы под действием поля начинали мигрировать из переключающего слоя оксида алюминия в оксид графена, что приводило к образованию проводящих алюминиевых областей и переключению структуры в низкоомное состояние. При подаче на этот же электрод положительного напряжения СВС и СНС составило 10³. Эти элементы показывали хорошую воспроизводимость перехода из СВС в СНС (более 100 циклов) при

переключающем напряжении 2.5 В. Число таких циклов, как предполагается, можно довести до одного миллиона. Эксперименты по оценке времени хранения останавливались на отметке в 10⁵ с (около 28 ч). Эти устройства легко выдержали тысячу циклов сгибания. Авторы считают, что производителей данных устройств привлечёт невысокая стоимость, гибкость и стабильность их работы при комнатной температуре.



Рис. 38. Схема расположения вертикальной структуры «Al/OГ/Al» и характеристики полученных устройств. Слева - изменение сопротивления после многократного сгибания элементов, справа - изменение сопротивления со временем. СВС, СНС - состояния высокого и низкого сопротивления.

Эффект РП в вертикальной структуре на основе ОГ был описан также в работе [56]. В этом случае оксид графена располагался между верхним медным и нижним платиновым электродами на Ti/SiO₂/Si подложке (рис. 39). Толщина верхнего электрода составляла 200 нм, а его диаметр - 100 мкм. Толщина слоя оксида графена варьировалась в диапазоне 20÷40 нм. Эти структуры переходили из СВС в СНС (100 циклов) без подачи напряжения формовки. При переключающем напряжении меньше 1В в ОГ образовывались проводящие области, по которым происходил переход структуры из СВС в СНС. При подаче на медный электрод обратного напряжения смещения происходил разрыв проводящих областей, и структура переключалась из СНС в СВС. Однако отношение сопротивления СВС к СНС составляло около 20, что значительно меньше отношения 10³,

описанного в работе [3]. Время хранения состояний в таких структурах составило 10⁴ с (около 3 ч) (рис. 39). Замена медного электрода золотым не приводила к переключению. Авторы предположили, что диффузия атомов меди ответственна за образование проводящих областей и за наблюдаемый эффект резистивного переключения в структуре.



Рис. 39. Схематичное изображение вертикальной структуры «Си/ОГ/Pt», а также ВАХ структуры и зависимость ее сопротивления от времени.

В работе [4] было показано влияние материала электрода и толщины пленки ОГ на величину формирующего напряжения в структуре «металл/ОГ/Pt» для разных металлов (Ag, Ti, Cu, Au) и толщин (Puc. 40). Наблюдаемый эффект РП авторы связывают с диффузией атомов металла из электрода в оксид графена. В качестве обоснования в работе приведена зависимость электрического сопротивления ОГ от температуры для структуры в СНС. Рассчитанный температурный коэффициент проводимости по величине сопоставим с температурным коэффициентом материала электрода, из чего авторы [4] делают вывод, что вклад в проводимость ОГ в СНС дают металлические проводящие каналы. Авторы статьи утверждают, что работа выхода, а также реакционная способность электрода не влияют на появление эффекта РП. Реакционная способность электрода влияет на величину формирующего и переключающего напряжений: для электромиграции атомов инертного золота, нужны бо́льшие напряжения, чем для электромиграции атомов реакционно способного титана.



Рис. 40. Зависимость величины напряжения формовки U_{форм.} от толщины пленки ОГ и от материала электрода.

Авторы работы [109] предполагают, что миграция кислородных групп и атомов материала электрода в вертикальных структурах «Al/OГ/A»l и «Ti/OГ/Ti» играет важную роль в РП и зависит от направления приложенного напряжения при развертке по часовой или против часовой стрелки. В случае развертки против часовой стрелки наблюдается биполярное переключение, и механизм РП связывают с диффузией атомов металла. В случае развертки по часовой стрелке в структуре «Ti/OГ/Ti» наблюдают биполярное РП, а в «Al/OГ/Al» –униполярное РП. Эффект РП в структуре «Ti/OГ/Ti» объяснялся миграцией кислородных групп, тогда как в структуре «Al/OГ/Al» эффектом электромиграции атомов металла.

Эффект скачкообразного изменения сопротивления был продемонстрирован в полевом транзисторе на графене [55]. Графен был получен механическим отслаиванием. Схема полевого транзистора приведена на рис. 41. Авторы [55] показали контролируемую электрохимическую модификацию графена H⁺ и OH⁻ группами при расщеплении воды из атмосферы под действием электрического поля в присутствии нестехиометрического SiO_x, выступающего как в роли диэлектрической прослойки в транзисторе, так и в роли катализатора разложения воды (рис. 41). Адсорбированные H⁺ и OH⁻ группы значительно уменьшают проводимость графена. Под действием импульсного источника тока происходит резкий нагрев и удаление адсорбированных групп с поверхности графена, благодаря чему он опять становится проводящим. Было показано, что подавая

электрическое поле на затвор в такой структуре, можно переключать графен из СНС в CBC, а затем обратимо с помощью импульсных токов переключать из CBC в СНС. При этом проводимость менялась на 6 порядков. Воспроизводимость эффекта РП делает графен перспективным с точки зрения его использования в логических устройствах памяти.



Рис. 41. Схематичное представление транзистора на графене (а) и механизм его модификации при расщеплении воды в присутствии SiO_x в электрическом поле (б) [55].

2.8. Выводы из анализа литературы

Анализ литературных данных показал перспективность исследований структур с резистивным переключением, особенно на основе новых материалов, таких как графен и его производные (оксид графена) и нового класса гетероструктур.

Резистивная память с произвольным доступом, изготовленная с использованием недорогой технологии получения оксида графена, как ожидается, будет широко востребована в компьютерных, информационных технологиях, где нужны легкие, гибкие и прозрачные материалы. В литературе описаны вертикальные структуры на основе пленок оксида графена, а также рассмотрены возможные механизмы и предложены модели резистивного переключения. Механизм переключения авторы работ связывают с обратимой электромиграцией заряженных кислородных вакансий и атомов металла электрода в оксидах, а также с процессом окисления металлического электрода. Из анализа приведенных данных отчетливо видна актуальность изучения эффекта резистивного переключения в наноструктурах на основе оксида графена для получения новых переключающих элементов мемристоров как в вертикальной, так и в планарной геометриях.

В связи с этим целью настоящей 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.

3. Экспериментальная часть

3.1. Материалы и реактивы

Графит (в форме стержней диаметром 6 мм, длиной 150 мм, Aldrich, 99,995%), KMnO₄ (порошок, Sigma-Aldrich, >99%), H₂O₂ (Samchun chemicals, 30% раствор), этилендиамин (Merck, 100% раствор, >99%), C₂H₅OH (абсолютированный, Sigma-Aldrich, \geq 99.8%), C₃H₆OH (абсолютированный, Sigma-Aldrich, 99.5%), ацетон (Sigma-Aldrich, \geq 99.5%), Zn (CH₃COO)₂×2H₂O (порошок, Sigma-Aldrich, \geq 99.5%), H₂SO₄ (Sigma-Aldrich, 95-98%), H₃PO₄ (OCЧ, \geq 85%), HCl (Sigma-Aldrich, 37%), C₆H₈O₆ (порошок, фармокопейного качества), ГМТА (порошок, х.ч.), ЭДТА (Fluka, \geq 99.5%), NH₄OH (25%, х.ч.), фоторезист (позитивный, марка ФП-9120 и AZ HKT- 501), электронный резист (4% ПММА), Fe⁵⁷ (OCЧ), FeCl₃ (порошок, Sigma-Aldrich, 97%), FeCl₃ (раствор, Sigma-Aldrich, 45%).

Наноструктуры на основе оксида графена были получены в работе с использованием нескольких методов (рис. 42).

Основные методы синтеза материалов и формирования наноструктур, полученных в работе



Рис. 42. Схема синтеза и дальнейшей модификации оксида графена.

3.2. Окисление и расслоение графита с последующим формированием тонких структурированных пленок оксида графена

3.2.1. Модифицированный метод Хаммерса

Методика_1

Модифицированный метод Хаммерса [110] отличался от исходного более длительным временем обработки графита в окислительной смеси и более эффективной промывкой для удаления продуктов реакции. Схема синтеза представлена на рис. 43.



Рис. 43. Схема синтеза оксида графита.

На первой стадии происходит взаимодействие 1.5 г нитрата натрия и 70 мл концентрированной серной кислоты (96%) с 2 г графита при постоянном перемешивании и охлаждении в бане со льдом в течение 30 мин. Это взаимодействие способствует увеличению расстояния между графитовыми слоями (интеркаляция концентрированных серной и азотной кислот в графит). Затем в полученную смесь при перемешивании в течение часа постепенно добавляют 9 г твердого перманганата калия. На данной стадии происходит окисление интеркалированного графита. Во время добавления перманганата, а также в течение последующих 2 ч смесь охлаждают на ледяной бане. Затем полученную вязкую смесь подвергают длительной выдержке при постоянном перемешивании в течение трех дней при комнатной температуре, что приводит к расслоению окисленного графита на отдельные одно-двухслойные частицы, называемые оксидом графена. Далее полученную смесь при перемешивании прикапывают к 250 мл H_2SO_4 (5%) в течение 30 мин.

Добавление 6 г перекиси водорода (30%) в полученную смесь на четвертой стадии приводит к растворению образовавшегося во время окисления графита осадка MnO₂. Многократное (до 40 раз) промывание дистиллированной водой и центрифугирование необходимо для полного удаления побочных продуктов и непрореагировавших исходных веществ. В результате был получен гель черного цвета, который сушили при 60°С. Высушенный продукт представлял собой порошок черного цвета (рис 44).



Рис. 44. Фото продукта, полученного модифицированным методом Хаммерса 1.

Методика_2

Данная методика отличается от предыдущей тем, что вместо нитрата натрия, и как следствие, наличия в окислительной смеси азотной кислоты, используется ортофосфорная кислота. Таким образом, в процессе окисления графита не образуются вредные газы NO, NO₂, выделяющиеся в процессе окисления графита по методике 1, и в целом синтез становится более безопасным, кроме того ортофосфорная кислота препятствует перегреву смеси. Усовершенствованный метод Хаммерса [111], используемый в методике 2, включает в себя более эффективный метод очистки от продуктов реакции. Также в методике 2 используется альтернативный метод сушки конечного продукта в роторном испарителе.

Сначала к 3 г графита добавляли смесь из 40 мл концентрированной H_3PO_4 и 360 мл H_2SO_4 (V(H_3PO_4):V(H_2SO_4) = 1:9). Затем в полученную смесь небольшими порциями добавляли 18 г KMnO₄. Колбу с реакционной смесью охлаждали на водяной бане со льдом. Поскольку температура смеси не превышала 50°С, водяную баню через 10 мин убирали. Полученную смесь оставляли на полтора дня при постоянном перемешивании на магнитной мешалке (рис. 45, 46). Из литературных данных известно

[110], что выдержка смеси в течение нескольких дней приводит не только к окислению графита, но и к его эффективному расслоению на более тонкие частицы.





Рис. 45. Схема установки для окисления и расслоения графита.

Рис. 46. Изображение установки для окисления и расслоения графита.

Далее к смеси добавляли 3 мл 30% H₂O₂ и разбавляли 500 мл 5% H₂SO₄. Для отделения непрореагировавшего графита полученную смесь последовательно фильтровали с помощью сит из нержавеющей стали с диаметром пор {0.32 мм} и {30 мкм}, соответственно. Фильтрат центрифугировали (20 мин, 9000 об/мин). декантировали и многократно промывали сначала концентрированной HCl (общий объем для промывания 400 мл), затем бидистиллированной водой (общий объем для промывания 1 л) и C₂H₅OH (общий объем для промывания 1 л), соответственно. HCl переводит оксид марганца (IV) в растворимый хлорид марганца (II); бидистиллированная вода вымывает растворимые продукты реакции, в том числе и оставшиеся кислоты; этанол вымывает побочные продукты реакции и воду. В результате многочисленных промываний образуется гель ОГ светло-коричневого цвета (рис. 47).





Рис. 47. Изображение геля на основе ОГ.

Рис. 48. Изображение процесса сушки полученного геля на основе ОГ на роторном испарителе.

Гель смешивали с 600 мл диэтилового эфира C₄H₁₀O и сушили на роторном испарителе при температуре 60°C (рис. 48). В результате получили порошок светло-коричневого цвета (рис. 49).





Рис.49. Изображение продукта, полученного модифицированным методом Хаммерса 2.

Рис.50. Изображение продукта, полученного модифицированным методом Хаммерса 3.

<u>Методика_3</u>

Метод 3 отличается от метода 2 температурой окисления и расслоения графита. В методике 3 реакция протекала при постоянном нагревании при 50°С на магнитной мешалке, в то время как в методе 2 реакция шла без дополнительного нагрева. Навески реактивов и процедуры окисления и расслоения графита, а также дальнейшая очистка продукта совпадала с методикой 2. В результате многочисленных промывок был получен

осадок в виде геля желтого цвета. Еще одним принципиальным отличием данной методики от предыдущей являлось использование сублимационной сушки. В результате был получен пенообразный порошок желтого цвета (рис. 50). Желтый цвет конечного продукта говорит о большей степени его окисленности по сравнению с предыдущими методиками 1 и 2, что согласуется с данными РФЭС.

Важно отметить, что сублимационная сушка имеет ряд преимуществ по сравнению с методами сушки на роторном испарителе или в сушильном шкафу, а именно:

- 2. не требует термического нагрева, а, следовательно, не влияет на химический состав конечного продукта;
- конечный продукт не агрегирует и представляет собой пену, которая в дальнейшем легко диспергируется в полярных растворителях для нанесения пленок оксида графена;
- порошок, высушенный сублимационной сушкой, более "воздушный" и имеет значительно бо́льшую площадь поверхности, что хорошо видно на микроизображениях РЭМ (рис. 51-52).



Рис. 51. РЭМ изображение продукта, высушенного на роторном испарителе



Рис. 52. РЭМ изображение продукта после сублимационной сушки.

3.2.2. Нанесение ОГ на подложку в виде пленки

Из оксида графита, полученного модифицированным методом Хаммерса, получали золь оксида графена в различных растворителях (H₂O, C₂H₅OH, H₂O/C₂H₅OH (1:2)) с концентрацией от 0.1 до 5 мг/мл. Подложку (Si, SiO₂/Si, стекло, стекло/ITO), на которую наносили пленку ОГ, предварительно погружали в смесь H₂O: H₂O₂: NH₄OH = 5:1:1, чтобы очистить ее поверхность от грязи и покрыть OH⁻ - группами. Золь ОГ наносили на чистую подложку в виде объемной капли (рис. 53). Оставляли на 15 мин при использовании водно-спиртового золя ОГ и 30 мин при использовании водного золя ОГ. Как известно из литературы [112], за это время частицы ОГ концентрируются вблизи подложки. Затем подложку с каплей золя ОГ раскручивали (v_1 =500 об/мин, t_1 =10 с, v_2 =4500 об/мин, t_1 =45 с) при постоянном продувании азотом, что способствовало более равномерному распределению частиц по поверхности подложки и меньшей степени шероховатости нанесенной пленки [112].



Рис. 53. Схема получения пленки оксида графена на подложке.

3.2.3. Структурирование ОГ на подложке методами фото - и электронной литографии

Для структурирования пленки оксида графена предварительно на подложку наносили фоторезист, затем проводили его экспонирование через шаблон для получения необходимого рисунка. Засвеченный фоторезист растворяли и на рисунок наносили пленку оксида графена. После этого оксид графена на фоторезисте удаляли с помощью растворения фоторезиста в ацетоне или ДМФА, получая требуемый рисунок из пленки оксида графена (англ. lift-off / русск. взрывной процесс). Выбор растворителя для приготовления золя на основе оксида графена определялся устойчивостью к нему фоторезиста. Используемый в работе фоторезист был неустойчив к спиртовым растворам, поэтому при работе с этим фоторезистом были использованы водные золи ОГ. Таким образом, используя взрывной процесс фотолитографии, с помощью шаблонов были сформированы латеральные структуры, представленные на рис. 54 (полосы темного и светлого контраста соответствуют ОГ и подложке, соответственно).

Как видно, фотолитография позволяет формировать структуры на микрометровом уровне. При использовании бесшаблонной фотолитографии (университет Донггук) процессы формирования и "взрыва" рисунка были такие же, но вместо отдельных заказных шаблонов использовался бесшаблонный цифровой метод получения маски рисунка в графическом редакторе.



Рис. 54. РЭМ изображения кремниевой подложки с пленкой ОГ, структурированной по заданному шаблону с помощью фотолитографии (темный контраст - ОГ, светлый-подложка, соответственно).

Структурирование ОГ с помощью электронной литографии позволяет создать нужный рисунок из пленки ОГ в строго заданном месте, например, относительно предварительно нанесенных на подложку металлических электродов или меток с более высоким, чем в фотолитографии, пространственным разрешением (10-100 нм).

Методика структурирования ОГ с помощью электронной литографии аналогична методике взрывной фотолитографии. Более того, используемый в электронной литографии электронный резист устойчив к спиртовым растворителям и может быть применен совместно с золями ОГ на основе спиртовых растворов. Пленка ОГ, структурированная с помощью электронной литографии на SiO₂/Si подложке с ранее

нанесенными с помощью взрывной фотолитографии титановыми электродами, представлена на рис. 55.



Рис. 55. РЭМ изображение пленки ОГ (квадрат темного контраста - ОГ), структурированной по заданному шаблону с помощью электронной литографии на SiO₂/Si подложке с титановыми электродами.

3.3. Окисление графена, выращенного из газовой фазы

Исходный графен был получен методом газофазного осаждения на медной фольге в университете Донггук на установке, представленной на рис. 56. В предварительно нагретый до 1000°C реактор (P = 61.3 Па) с загруженной медной фольгой ($25 \times 40 \text{ см}^2$) подавали газы CH₄ и H₂ в течение 30 мин со скоростью токов 24 и 8 см³/мин, соответственно. Затем установку быстро охлаждали в токе H₂ (v = 10° C/c, P = $12 \Pi a$).



Рис. 56. Фото установки газофазного осаждения для роста графена.

Схема переноса графена с медной фольги на SiO₂/Si подложку представлена на рис. 57 [113]. На графен, сформированный на медной фольге, наносили слой

4% полиметилметакрилата (ПММА) методом раскручивания на вращающуюся подложку (v_1 = 1000 об/мин, t_1 = 10 с, v_2 = 3200 об/мин, t_1 = 45 с). Затем нанесенный слой ПММА сушили в сушильном шкафу при 175°С в течение 1 мин. Медную фольгу после этого стравливали в 2.4М растворе хлорида железа (III) в течение часа, а графен с ПММА тщательно отмывали от продуктов растворения в бидистиллированной воде и переносили на подложку SiO₂/Si, сушили, раскручивая подложку (v_1 = 1000 об/мин, t_1 = 10 с, v_2 = 6000 об/мин, t_1 = 45 с). Затем нагревали и выдерживали при 150°С в течение 15 мин. Далее ПММА растворяли в ацетоне или ДМФА, а полученный графен на подложке SiO₂/Si с графеном помещали в сушильный шкаф и выдерживали при 200°С в течение 10 мин для улучшения адгезии графена к подложке.



Рис. 57. Схема переноса графена на SiO₂/Si подложку.

3.3.1. Фотоокисление графена с помощью наночастиц ZnO

Для синтеза наночастиц 0.005М раствор ацетата цинка в этиловом спирте или воде накапывали на подложку графен/SiO₂/Si, вращающуюся со скоростью 300-500 об/мин [114]. Для получения рисунка из частиц ZnO методом фотолитографии необходимо

учитывать растворимость фоторезиста в различных растворителях. При использовании фоторезиста, растворимого в спирте, использовался водный раствор ацетата цинка. После нанесения раствора ацетата цинка на подложку ее отжигали при 350°C в течение 40 мин. При работе с маской из резиста после нанесения ацетата цинка сначала растворяли резист, а затем проводили отжиг структуры. Разложение ацетата цинка - процесс многостадийный. По данным термогравиметрии $Zn(CH_3COO)_2 \times 2H_2O$ было установлено, что при 100°C происходит удаление кристаллогидратной воды (1), затем при 250°C происходит разложение с образованием оксоацетата (2), который при 300-350°C разлагается до оксида цинка (3):

$$Zn(CH_3COO)_2 \times 2H_2O \rightarrow Zn(CH_3COO)_2 + 2H_2O$$
(1)

$$4Zn(CH_3COO)_2 \rightarrow Zn_4O(CH_3COO)_6 + (CH_3CO)_2O$$
(2)

$$Zn_4O(CH_3COO)_6 \rightarrow 4ZnO + 3CH_3COCH_3 + 3CO_2$$
(3)

Полученную структуру обрабатывали УФ–излучением (~365 нм) в потоке влажного воздуха как при комнатной температуре, так и при более высокой ~ 80°С. Доза облучения составляла 0.03 Дж/мин×см². Время облучения варьировали от 5 до 90 мин. После окисления наночастицы ZnO растворяли в 0.1М HCl, а подложку с наноструктурированным графеном - оксидом графена многократно промывали в дистиллированной воде и высушивали в токе азота. Размер и геометрию полученных наноструктур «графен - оксид графена» задавали концентрацией раствора ацетата цинка и условиями его нанесения.

На рис. 58 представлена схема фотокаталитического окисления графена с наночастицами оксида цинка.



Рис.58. Схема фотокаталитического окисления графена с наночастицами оксида цинка при УФ-облучении.

3.3.2. Окисление графена с помощью кислородной плазмы

Графен, полученный методом CVD и перенесенный на SiO₂/Si подложку, структурировали в виде прямоугольника размером $4 \times 2 \text{ мм}^2$ с помощью фотолитографии. На графен/SiO₂/Si наносили фоторезист и засвечивали его по заданному рисунку. Затем засвеченный резист проявляли, а графен, не покрытый фоторезистом, стравливали в кислородной плазме. После этого не засвеченный фоторезист растворяли, получая необходимый рисунок из графена. С помощью второй фотолитографии открывали в фоторезисте полосу шириной в 30 мкм и обрабатывали вскрытый графен с помощью мягкой кислородной плазмы. После обработки оставшийся резист смывали (рис. 59).



Рис. 59. РЭМ изображение планарной структуры «графен/оксид графена/графен» на подложке SiO₂/Si. Графен локально окислен в кислородной плазме (горизонтальная полоса темного контраста).

Давление в камере составляло ~ 3 Па. Мощность плазмы варьировали в диапазоне 5÷40 Вт. Для подбора условий окисления ток плазмы варьировали в диапазоне от 5 до 40 мА, а время обработки - от 30 с до 20 мин. Поток кислорода был фиксирован и составлял 3.5 см³/мин. Данный метод позволял проводить окисление в контролируемой газовой среде и изготавливать структуры «графен-оксид графена» с размерами, хорошо контролируемыми фото - или электронной литографией.

3.4. Модификация оксида графена

Модификация ОГ хлоридом железа (III)

Оксид графена, полученный модифицированным методом Хаммерса (3) после сублимационной сушки, отжигали в парах хлорида железа (III) в двухзонной трубчатой

печи в аргоне $(5 \times 10^2 \text{ Па})$, в одном конце которой находился хлорид железа (III) при 310°С, а в другом – пена оксида графена при 360°С. Время отжига составило 7 ч. При аналогичном отжиге пленки ОГ с электродами происходило окисление металлических электродов в парах выделяющегося хлора и хлорида железа (III). Поэтому отжиг в парах хлорида железа (III) может быть проведён только до нанесения электродов.

В настоящей работе были использованы два других метода модификации: 1) к 3 мл 0.4 мг/мл водно-спиртового золя ОГ добавляли 5 мкл 3М раствора хлорида железа (III). Полученную смесь накапывали на вращающуюся подложку и отжигали в токе N_2/H_2 (90% N_2 и 10% H_2) при 360°C в течение 15 мин; 2) 0.015М раствор хлорид железа (III) накапывали на вращающуюся подложку с пленкой оксида графена и отжигали в среде аргона или N_2/H_2 (90% N_2 и 10% H_2) при 360°C.

100 мл золя ОГ с концентрацией 1 мг/мл смешивали с 50 мл 0.012М хлорида железа (III). Полученную смесь подвергали сублимационной сушке. Следует отметить, что если высушенный в сублиматоре ОГ представлял собой объемную пену, то смесь ОГ и хлорида железа (III) не являлась объемным осадком с большой площадью поверхности. Такое изменение в объеме можно объяснить реакцией, в которой катион трехвалентного железа являлся комплексообразователем для ОГ. Комплекс ОГ с хлоридом железа (III) мог образовываться за счет карбоксильных групп в ОГ, являющихся как бидентатными, так и монодентатными лигандами.

Обработка ОГ в восстановительной среде

ОГ частично восстанавливали традиционными методами, при использовании которых восстановление идет по всему объему образца:

отжигом в смеси N₂/H₂ (90% N₂ и 10% H₂) или Ar
 в течение 15 мин при 300-900°С;

2) добавлением водного раствора аскорбиновой кислоты с концентрацией 1.5 мг/мл (100 мл) к смеси водного золя ОГ с концентрацией 0.5 мг/мл (100 мл) с 50 мкл 25% раствора NH₄OH. После ультразвуковой обработки полученной смеси в течение 5 мин ее нагревали при 90°C в течение 40 мин. При этом цвет раствора менялся от светло-коричневого до черного (рис. 60). Добавление NH₄OH создаёт щелочную среду



Рис. 60. Изображение золя ОГ до (справа) и после (слева) обработки аскорбиновой кислотой.

(~ 9 pH), в которой частицы ОГ менее подвержены свёртыванию [115]. Для формирования пленок смесь золя ОГ с аскорбиновой кислотой накапывали на подложку и отжигали при 200°С в аргоне для удаления непрореагировавшей аскорбиновой кислоты.

Обработка ОГ сфокусированным электронным пучком позволила восстанавливать оксид графена с высокой локальностью (несколько нанометров) без использования дополнительных масок из резиста, применяемых как в фото -, так и в электронной литографии. Преимущество данного метода восстановления ОГ перед термическим восстановлением или восстановлением ОГ аскорбиновой кислотой в его локальности, возможности прямого формирования структур без использования маски из резиста и без существенного нагрева образца. Это дает возможность использовать широкий набор гибких прозрачных подложек. Хорошо отработанные методы электронной литографии позволяют контролируемо обрабатывать структуры нанометровых размеров, задавая форму и размер рисунка, а также дозу облучения. Необходимо отметить, что процесс электронного отжига может проходить атермически, возбуждая селективно электронную подсистему. В случае термического отжига этот процесс происходит благодаря термическому возбуждению всей электронной системы «пленка ОГ/подложка». При электронно-стимулированном отжиге энергия рожденных горячих электронов может поглощаться резонансно функциональными группами оксида графена. По литературным данным для удаления кислородных групп нужно несколько эВ, что сопоставимо по порядку величины с энергией между орбиталями. Первичные электроны пучка высокоэнергетичны (кэВ) и могут участвовать в отжиге только через процесс поглощения энергии оксидом графена и рождения в нем горячих электронов с энергией близкой к ширине запрещенной зоны (E_g). Электронно-стимулированный отжиг ОГ может происходить из-за генерации в этом материале (E_g = 1-6 эВ) большой концентрации заряженных носителей (электронный пучок с энергией электронов 10 кэВ создает ~ 10³ электрон - дырочных пар). Процесс электронного отжига представляется более эффективным по сравнению с лазерным отжигом, при котором один фотон рождает только одну электрон-дырочную пару.

В настоящей работе пленку оксида графена локально засвечивали тонким (3-10 нм) электронным пучком по нарисованному шаблону с помощью приставки электронной литографии в растровом электронном микроскопе при ускоряющем напряжении пучка U = 3-10 кB, значении тока I = 150 пA и рабочем расстоянии d = 5.5 мм. Доза облучения была от 36 до 500 мA×c/cm². В процессе электронного облучения на структуру подавали напряжение от 0 до 50 В. Во время прямого электронно-лучевого экспонирования

проводили вольтамперные измерения in situ для контроля проводимости формирующихся структур.

Оксид графена как в виде пены (после сублимационной сушки), так и в виде пленки на подложке обрабатывали также с помощью водородной плазмы. Была использована установка для обработки материалов атомарным водородом ГВЧ-12 НПП «Химэлектроника». Поток водорода поступал в специальную разрядную камеру, где происходила атомизация водорода с помощью частотного разряда мощностью 20 Вт при давлении 133 Па. Смесь атомарного и молекулярного водорода поступала в кварцевый реактор, обдувая оксид графена как в виде пленки на подложке, так и в виде пены. Время обработки варьировали в диапазоне от 0 до 40 мин. После серии обработок цвет пены менялся со светло-желтого (исходный образец) до темно-зеленого (40 мин) (рис. 61), что свидетельствует о восстановлении ОГ, и подтверждается данными ИК-спектроскопии.



Рис.61. Изображение пены оксида графена после обработки водородной плазмой.

3.5. Формирование гетероструктур «наностержни ZnO/оксид графена/графен»

Для получения равномерного массива стержней оксида цинка на подложки одно-двухслойный или многослойный графен/SiO₂/Si наносили слой зародышей наночастиц оксида цинка (см. п. **3.3.1**).

Подложки со слоем зародышей помещали в гидротермальный реактор и заливали реакционной смесью. Реакционную смесь готовили, смешивая 3M раствор этилендиамина (NH₂CH₂CH₂NH₂) и 0.2M раствор ацетата цинка, доводя pH до 8.5. Влияние параметров

синтеза - концентрации реагентов, температуры, времени синтеза и pH раствора было исследовано ранее [116]. Реакционную смесь с подложкой выдерживали при температуре 110°С в течение 1.5 ч.

Осаждение оксида цинка из раствора при повышении температуры происходит вследствие термолиза образующегося комплекса цинка с этилендиамином [96]:

 $[\operatorname{Zn}(\operatorname{en})_{x}(\operatorname{OH})_{y}]^{2-y} \to \operatorname{Zn}^{2+} + x \operatorname{en} + y \operatorname{OH}^{-};$

 $Zn^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow ZnO + H_2O.$

После синтеза подложки промывали несколько раз бидистиллированной водой, сушили при комнатной температуре и отжигали при 250°С.

3.6. Изготовление измерительных чипов

Для исследования электрических свойств оксида графена и сформированных структур на его основе как в планарной, так и в вертикальной геометриях были изготовлены микрочипы из ОГ на подложках SiO₂/Si с Al, Ti и Pt электродами. Алюминиевые электроды были нанесены методом вакуумного напыления и фотолитографии, титановые и платиновые электроды - методом электронно-лучевого напыления и фотолитографии.

Для изготовления контактов к одно-двухслойному и многослойному графену использовали магнетронное напыление золота (толщина слоя 100 нм) с последующей пайкой индием или нанесение проводящей серебряной пасты. Для измерения электрических характеристик микрочип с разводкой контактов закрепляли на измерительную плату (рис. 62).



Рис. 62. Изображение измерительной структуры.

На подложках одно-двухслойный и многослойный графен/SiO₂/Si были синтезированы стержни ZnO (схема синтеза описана в п. 3.5.). Стержни выращивали локально на графеновой подложке, закрывая контактные площадки графена для нижнего электрического контакта. В качестве электрода к графену использовали серебряную пасту. Во избежание закоротки напыляемого верхнего ниобиевого электрода к стержням ZnO с графеновой подложкой, а также для пассивации поверхности стержней ZnO наносили раствор ПММА в хлороформе методом накапывания на вращающуюся подложку. Для изготовления верхнего электрода к обработанным ПММА стержням использовали напыление ниобия на предварительно протравленную в кислородной плазме верхнюю часть структуры.

3.7. Методы анализа и используемые установки

✓ Морфологию полученных образцов исследовали с помощью просвечивающей и растровой электронной микроскопии (ПЭМ и РЭМ) с использованием электронных микроскопов LEO912 AB OMEGA и LEO Supra 50VP.

✓ Толщину исследуемых пленок определяли с помощью атомно-силовой микроскопии (ACM) на приборе N-TEGRA HT-MДТ.

✓ Спектры комбинационного рассеяния (КР спектры) графен-содержащих материалов исследовали с помощью рамановского микроспектрометра Renishaw Raman Microscope. Для возбуждения использовались лазеры с длиной волны 514 и 633 нм.

✓ Элементный анализ, а также анализ функциональных групп на поверхности графена и оксида графена был проведен с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре Kratos Axis Ultra DLD. Спектры были получены в режиме постоянной энергии пропускания анализатора, равной 160 эВ для обзорного спектра и 20 эВ для спектров высокого разрешения. Энергетическую калибровку спектров для диэлектрических образцов проводили по энергии связи компоненты C1s спектра, соответствующей sp²- углероду, принятой равной 284.5 эВ.

✓ Дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГА) анализы образцов были сделаны с использованием синхронного термоанализатора с вертикальной загрузкой образцов STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия). Измерения проводили в интервале температур от комнатной до 1100°C со скоростью нагрева 5°C/мин на воздухе, в вакууме, в атмосфере аргона, а также в газовой смеси Ar/H₂. Для определения состава

отходящих газов использовали квадрупольный масс-спектрометр Aëolos QMS 403 C (Netzsch, Германия) с нагревом капиллярной системы входного отверстия.

 Рентгенофазовый анализ (РФА) оксида цинка и оксида графена проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 CuKα.

✓ Инфракрасные спектры (ИК-спектры) снимали с помощью ИК-Фурье спектрометра Frontier Perkin Elmer. Золь оксида графена накапывали на золотые зеркала и измерения полученных пленок проводили на приставке для получения спектров диффузного отражения. За базовую линию брали спектры отражения золотого зеркала, а в качестве выходных данных получали спектры пропускания. Измерения проводили в диапазоне от 4000 до 450 см⁻³.

✓ Структуры были изготовлены методами фотолитографии с помощью Maskless Lithographymachine SF-100 и электронной литографии Raith Quantum Elphy System, совмещенной с растровым электронным микроскопом HRSEM, Philips XL-30.

Мессбауэровские спектры ядер ⁵⁷Fe измеряли на спектрометре MS-1104Em, \checkmark режиме постоянных ускорений. Калибровка мессбауэровского работающем в спектрометра осуществлялась при комнатной температуре с помощью стандартного поглотителя α-Fe с использованием источника ⁵⁷Co в матрице Rh. Для обработки и анализа мессбауэровских спектров были использованы методы модельной расшифровки и восстановления распределений сверхтонких параметров парциальных спектров, реализованных в программе SpectrRelax. Сдвиги мессбауэровских спектров ядер ⁵⁷Fe в исследуемых образцах были получены относительно α-Fe при комнатной температуре.

✓ Спектры катодолюминесценции и изображения в режимах растровой электронной микроскопии получали с использованием электронного микроскопа высокого разрешения (HRSEM XL 30S FEG) с приставкой GatanMonoCl.

✓ Электронные свойства полученных образцов изучались методом измерения вольтамперных характеристик (BAX) с использованием Keithley Source-Measure Unit (модель 237) и Yokogawa 820, а также локальным методом измерения с пространственным разрешением в режиме наведенного электронным пучком тока в растровом электронном микроскопе высокого разрешения HRSEM, Philips XL-30.

✓ Измерения удельного сопротивления, подвижности заряда и концентрации носителей заряда в исследуемых структурах проводили четырехконтактным методом на установке гальваномагнитных измерений Keithley Hall Effect Card (модель 7065).

66

Описание геометрии измерений и расчета удельного сопротивления четырехконтактным методом, используя алгоритм «Hall Effect Card Instruction Manual»

Удельное сопротивление определяли методом Ван-дер-Пау (четырехконтактным методом). Этот метод позволяет получить удельное сопротивление, уменьшая влияние сопротивления контактов. В процессе измерения на структуру подается ток между контактами 1 и 2, а напряжение измеряется между контактами 3-4. Все измерения приведены на рис. 63.



Рис. 63. Схема измерения четырехконтактным методом [83].

Исходя из этих данных, находили среднее электросопротивление R. Потом с учетом толщины образца и поправочного коэффициента рассчитывали удельное сопротивление ρ:

$$\rho = [O_{M} \times c_{M}] = \frac{\pi \times R}{ln2} \times d, \qquad (1)$$

где d- толщина образца [см], R- сопротивление из измерений [Ом], (π /ln2)- поправочный коэффициент.

Описание геометрии гальваномагнитных измерений концентрации электронов и их подвижности

Удельное сопротивление получали вышеописанным методом измерения Ван-дер-Пау. Гальваномагнитные измерения напряжения проводили четырехконтактным методом, как и при измерении удельного сопротивления. Структуру помещали в магнитное поле и перпендикулярно магнитному полю пропускали ток, в результате появлялось напряжение Холла, которое ПО вышеописанной схеме измеряли четырехконтактным методом. Измерения проводили при двух противоположных направлениях магнитного поля В. Напряжение Холла U_{Холла} рассчитывали по формуле:

$$2U_{X_{OJЛЛа}} = U(3-4)_{BBepx} - U(3-4)_{BHU3},$$
 (2)

где $U(3-4)_{вверх}=U_R+U_{X_{OЛЛа}}$ напряжение на контактах 3, 4 при пропускании тока через контакты 1, 2 при направлении магнитного поля вверх и $U(3-4)_{вни3}=U_R-U_{X_{OЛЛа}}$. напряжение на контактах 3, 4 при пропускании тока через контакты 1, 2 при направлении магнитного поля вниз.

Концентрацию электронов рассчитывали по формуле:

$$\mathbf{n} = [\mathbf{c}\mathbf{M}^{-3}] = \frac{I \times B}{q \times U(\mathbf{X}_{\text{ОЛЛА}}) \times d}, \qquad (3)$$

где I- ток, протекающий через структуру, U _{Холла} - напряжение Холла (2), В- индукция магнитного поля, элементарный заряд q=1,602*10⁻¹⁹Кл, d-толщина образца.

Зная концентрацию, рассчитали подвижность электронов:

$$\mu = \left[\frac{cM^2}{B \times c}\right] = \frac{1}{q \times n \times \rho}, \qquad (4)$$

где q- элементарный заряд 1.602×10⁻¹⁹Кл, n - концентрация электронов, полученная по формуле (3), ρ- удельное сопротивление, полученное по формуле (1).

3.8. Использование расчетных методов

Выбиралось несколько промежуточных положений атома водорода (-H), а также кислородных групп (-OH, -COOH) на графеновой сетке между начальным и конечным состояниями (рис. 64), после чего рассчитывалась полная энергия системы каждого состояния, используя метод теории функционала электронной плотности в приближении локальной электронной плотности (LDA) с применением программного пакета SIESTA [117]. Расчеты проводились асп., м.н.с. А.Г. Квашниным, к.ф.-м.н., с.н.с. П.Б. Сорокиным из теоретической группы ФГБНУ ТИСНУМ.



Рис. 64. Путь миграции функциональной группы к соседнему атому углерода в графене (вид сверху), где синими кружками обозначены промежуточные состояния группы в процессе миграции, а красными кружками - стабильные.

4. Результаты и обсуждение

В работе приведены основные результаты формирования наноструктур на основе оксида графена (ОГ), демонстрирующих эффект резистивного переключения. Структуры были изготовлены в двух геометриях – планарной (рис. 65 и 66) и вертикальной (рис. 67).



планарной структуры оксида графена с металлическими электродами.

Рис.00. Схема планарнои гетероструктуры «наночастицы ZnO/оксид графена/графен».

Рис.67. Схема вертикальной гетероструктуры «наностержни ZnO/оксид графена/графен».

В начале этой главы представлены результаты характеризации полученного в работе оксида графена, а также данные по процессу удаления кислородных групп с поверхности оксида графена при его восстановлении. Используя разные методы восстановления, а также модификации, были изготовлены наноструктуры «оксид графена/восстановленный оксид графена» с металлическими электродами, для которых были измерены вольтамперные характеристики и проведены исследования структур с помощью растровой электронной микроскопии в режиме наведенного тока (рис. 65). Также было исследовано влияние способа восстановления и модификации оксида графена на транспортные характеристики носителей заряда и характеристики резистивного переключения.

Далее представлены результаты по формированию гетероструктур «оксид цинка/оксид графена/многослойный графен», где роль электродов в таких структурах играет сам графен (рис. 66 и 67). Описано фотокаталитическое окисление графеновых слоев с помощью наночастиц оксида цинка при УФ-облучении. Измерения вольтамперных характеристик изготовленных структур были проведены в планарной и вертикальной геометрии. Для получения гетероструктур на графеновых подложках оксид цинка был синтезирован как в форме наночастиц (рис. 66), так и в виде массивов наностержней (рис. 67). Предложенные в работе методы формирования планарных гетероструктур с помощью фотокаталитического окисления графена с наночастицами оксида цинка (рис. 66) позволяют получить наноразмерные области с переходами «графен - оксид графена» без использования литографии. В вертикальной гетероструктуре «оксид цинка/оксид графена/многослойный графен» 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. 67).

4.1. Формирование структур при восстановлении и модификации оксида графена

4.1.1. Характеризация морфологии и структуры оксида графена

На рис. 68 а представлены дифрактограммы исходного графита (черным цветом), ОГ, полученного модифицированным методом Хаммерса при 50°С до (красным цветом) и после восстановления аскорбиновой кислотой (синим цветом). По данным РФА для графита пик 002 соответствует межплоскостному расстоянию $d_{002} = 3.37$ Å (рассчитано по формуле Брэгга-Вульфа 2× d_{hkl} ×Sin Θ = n× λ), что хорошо согласуется с d_{002} из базы данных для графита PC PDF [75-1621]. Однако этот пик значительно смещается в сторону меньшего угла дифракции, и межплоскостное расстояние увеличивается до 9.3 Å соответственно. Уширение этого пика, а также увеличение расстояния между слоями в графите после его окисления и расслоения подтверждает нарушение его структуры в процессе синтеза. Как известно, ОГ – неоднородный по составу материал. После обработки в восстановительной среде межплоскостное расстояние в ОГ для пика 002 значительно уменьшается до $d_{002} = 4.3$ Å за счет удаления кислородных групп, а положение пика смещается в сторону больших углов дифракции. Однако полного восстановления не происходит и кислородные группы частично остаются в ОГ, поэтому пик 002 широкий и его положение не совпадает с положением исходного графита.

На рис. 68 б представлены данные РФА для ОГ, полученного модифицированным методом Хаммерса с охлаждением на водяной бане при 0°С (зеленым), при комнатной температуре (синим) и при 50°С (красным). Как хорошо видно, межплоскостное расстояние меняется в зависимости от методики синтеза окисления и расслоения графита.

Как следует из результатов РФА, повышенная температура модифицированного синтеза Хаммерса способствует большему расширению графита.



Рис. 68. Данные РФА: (а) исходного графита (черным цветом), ОГ, полученного модифицированным методом Хаммерса при 50°С до (красным) и после его обработки аскорбиновой кислотой (синим); (б) ОГ, полученного модифицированным методом Хаммерса при 0°С (зеленым), при комнатной температуре (синим) и при 50°С (красным).

Для исследования эффекта резистивного переключения в структурах на основе ОГ была отработана методика нанесения пленок ОГ с контролируемой толщиной на подложку. На основании данных АСМ (рис. 69 б, г) были построены гистограммы толщины пленки оксида графена (рис. 69 а, в). Толщина пленки увеличивается при увеличении концентрации суспензии оксида графена (Сог) и составляет ~ 10 нм и ~20 нм для $C_{OF} = 1.7$ мг/мл и 2.5 мг/мл, соответственно (рис. 69 а, в).

Можно оценить количество слоев в полученной пленке, принимая во внимание то, что в ОГ находится ряд функциональных групп, за счет которых толщина однослойной частицы увеличивается. Исходя из литературных данных, толщина однослойного ОГ составляет ~ 0.6 - 0.9 нм [49, 115, 118]. В нашем случае по данным АСМ толщина одной частицы ОГ составляла ~ 0.8 нм. Таким образом, пленка ОГ на рис. 69 б состоит из ~ 13 слоев ОГ, на рис. 69 г из ~ 24 слоев, соответственно.


Рис. 69. (а, в) Гистограммы толщины пленок оксида графена, полученных нанесением на кремниевую подложку водного золя оксида графена с различной концентрацией, и (б, г) АСМ изображения пленок оксида графена.

При нанесении водной суспензии ОГ с концентрацией $C_{O\Gamma} \le 1$ мг/мл пленка ОГ получалась не сплошной (рис. 70), в то время как при нанесении водно-спиртовой суспензии ОГ (H₂O:C₂H₅OH = 1:2) с C_{OΓ} = 0.5 мг/мл пленка ОГ была сплошной (рис. 71) и толщина ее по данным АСМ составляла ~20 нм.



20 MKM

Рис. 70. РЭМ изображение пленки ОГ на кремниевой подложке при использовании водного золя ОГ с концентрацией 1 мг/мл.

Рис. 71. РЭМ изображение пленки ОГ на SiO₂/Si подложке с титановыми электродами при использовании водно-спиртового золя ОГ с концентрацией 0.5 мг/мл.

На рис. 72 показано изображение частицы ОГ со слоистой структурой в просвечивающем электронном микроскопе.



Рис.72. ПЭМ изображение частицы ОГ.

Такие частицы, нанесенные на кремниевую подложку, имеют плоскую форму с латеральными размерами в диапазоне от 0.5 до 10 мкм (рис. 73 а, б).



Рис. 73. РЭМ изображение частиц оксида графена, нанесенных на кремниевую подложку при разных увеличениях (а, б).

Для анализа влияния химического состава ОГ на эффект резистивного переключения были исследованы образцы с разной степенью удаления кислородных групп во время обработки в восстановительных средах, т.е. с разным соотношением С:О.

Согласно известным моделям ОГ представляет собой углеродную сетку, связанную с различными функциональными группами – эпоксидными (- О -), гидроксильными (-OH), карбонильными (-C=O) и карбоксильными (-COOH).



Результаты ТГА/ДТА, совмещенного с масспектрометрией отходящих газов, измеренные с ОГ в различных средах (на воздухе, Ar, Ar/H₂), приведены на рис. 74.

Рис. 74. Кривые ТГА/ДТА, совмещенного с масспектрометрией отходящих газов для ОГ (а, б, в) и ОГ с хлоридом железа (III) (г). Съемки проводились в атмосфере: воздуха (а), Ar (б, г), Ar/H₂(в).

Известно, что во время термического отжига ОГ, некоторые функциональные группы удаляются до 300°С, а от некоторых не удается избавиться даже отжигом при 1000°С [119].

Как видно из рис. 74 а, в случае нагрева оксида графена на воздухе потеря массы сопровождалась выделением CO₂ и H₂O за счет удаления кислородных групп из оксида графена, а также реакции горения оксида графена (начало реакции горения в районе 500°C), сопровождающегося экзотермической реакцией с поглощением кислорода (кривые ДТА и масспектрометрии для кислорода на рис. 74 а). Важно отметить, что до начала реакции горения происходит восстановление оксида графена, аналогичное восстановлению при нагревании в аргоне и Ar/H₂. Так, потери массы оксида графена при

500°С (до начала горения ОГ на воздухе) в разных средах близки по значениям, и в случае нагрева на воздухе составили 59.5%, в аргоне и Ar/H₂ ~ 55%, соответственно. Важно отметить, что при отжиге в аргоне на спектрах ТГА (рис. 74 б) наблюдаются четыре характерные ступени потери массы [71, 119, 120]: до 100°С, 100-200°С, 200-280°С и 280-1000°С, а в Ar/H₂ - на кривой ТГА (рис. 74 в) можно выделить еще один участок от 750 до 1000°С. Первая стадия потери массы до 100°С соответствует удалению адсорбированной воды. Мы предполагаем, что на втором участке с максимальной потерей массы от 100-200°С происходит удаление интеркалированной воды, лабильных карбоксильных и эпоксидных функциональных групп [71]. Далее в диапазоне 200-280°С с меньшей потерей массы происходит удаление гидроксильных групп. Затем наблюдается наиболее протяженный по температуре участок от 280 до 1000°C, на котором происходит удаление выше перечисленных остаточных кислородных групп и частичное удаление стабильных карбонильных и фенольных групп [77]. Однако удаление кислородных групп при температуре выше 280°С происходит медленно (маленький угол наклона кривой ТГА), поэтому доля выделяющихся газов мала, и мы не наблюдаем отчетливых пиков на масспектрах в этом диапазоне. Таким образом, основное удаление функциональных кислородных групп, сопровождающееся в случае отжига в аргоне выделением CO₂ и H₂O (рис. 7 б), а в Ar/H₂ (рис. 74 в) - CO₂, H₂O и O₂, происходит до 300°C. При этом потери массы при 300°C в аргоне и Ar/H₂ близки и составляют порядка 50%. Согласно литературным данным [77], карбонильные и фенольные группы частично остаются даже после отжига при 1100°С. Предполагают, что фенольные группы могут существовать исходно в ОГ [77], что согласуется с данными РФЭС (рис. 76) и ИК-спектроскопии (рис. 79). Кроме того, эти группы могут формироваться в результате энергетически выгодной реакции близлежащих эпоксидной и гидроксильной групп при нагреве выше 400°С [77]. На кривых ДТА ОГ в Ar и Ar/H₂ заметен отчетливый экзотермический пик и следующий за ним широкий пик. Первый узкий пик с максимумом около 190°С соответствует второй стадии и началу третьей на кривой потери массы, а второй широкий пик с максимумом в районе 700°С относится к удалению наиболее стабильных кислородных функциональных групп.

Для анализа ОГ, модифицированного хлоридом железа (III), был также проведен ТГА/ДТА, совмещенный с масспектрометрией отходящих газов (рис. 74 г). Нагрев ОГ с хлоридом железа (III) проводили в аргоне до 360°С. Конечная потеря массы составила порядка 36.5%. Основная потеря массы ОГ с хлоридом железа (III) происходила за счет потери H₂O и CO₂. Температурный диапазон потери массы ОГ, модифицированного хлоридом железа (III), сместился в сторону меньших температур. Максимумы масспектров ОГ для СО₂ находятся при 190°С, а для ОГ с хлоридом железа (III) - при 138°С и при 155°С, соответственно. Для ОГ с хлоридом железа (III) наблюдался пик хлорсодержащего соединения, выделяющегося в диапазоне 100-225°С. При более подробном анализе пиков хлорсодержащих соединений в образце (рис. 75 а), наблюдалось 4 пика: m/z 35 (Cl³⁵), m/z 37 (Cl³⁷), m/z 36 (HCl³⁵), m/z 38 (HCl³⁷). Согласно данным из базы данных {англ. NIST/ русск. НИСТ} наличие этих четырех спектров характерно для HCl, содержащейся в исходном растворе FeCl₃. Отсутствие спектра хлорида железа (III) (T_{кипения} (FeCl₃)= 315°С) обусловлено большой длиной капилляра отходящих газов: пары хлорида железа (III) не успевают долететь по капилляру до детектора и конденсируются на стенках капилляра. Также во время измерения наблюдалось выделение NO, NO₂ в диапазоне 70-220°С, которое связано с разложением HNO₃, содержащейся в исходном растворе хлорида железа (III), и нитрата железа (III), который являлся продуктом реакции азотной кислоты и железа при получении FeCl₃. Однако доля NO и NO₂ настолько мала, что на общем фоне выделяющихся веществ (рис. 74) азотсодержащих пиков не видно. В связи с этим пики NO и NO₂ приведены на рис. 75 б в другом масштабе ионного тока.



Рис. 75. Масспектрометрия отходящих газов: (а) HCl и (б) NO, NO₂ во время нагревания оксида графена с хлоридом железа (III). Съемка оксида графена проводилась в аргоне.

Количественная информация о составе функциональных кислородных групп в ОГ была получена методом РФЭС. На рис. 76 представлены спектры линии C1s - электронов и результаты разложения спектров углерода на компоненты, отвечающие

функциональным группам, для ОГ до (а, б) и после восстановления (в, г). На рис. 76 а приведены данные для ОГ, полученного модифицированным методом Хаммерса при комнатной температуре, на 76 б – при 50°С. На рис 76 в представлены данные для ОГ, полученного модифицированным методом Хаммерса при 50°С, после восстановления аскорбиновой кислотой и 76 г – после отжига ОГ при 360°С в аргоне.



Рис. 76. РФЭС спектры оксида графена, (а) полученного при комнатной температуре, (б) при 50°С, (в) после его обработки аскорбиновой кислотой, (г) после его отжига при 360°С в аргоне.

Как видно из спектров и результатов их разложения, образцы ОГ состоят из двух фаз: sp² - участков углерода, которым отвечает ассиметричная линия с энергией связи около 284.6 эВ, а также sp³- участков, которым отвечают остальные компоненты в спектре углерода. Анализ линий C1s - электронов для ОГ, а также ОГ после восстановления показывает, что кислород образует с углеродом преимущественно одинарные связи. Количество двойных связей кислорода типа O=C мало. В образцах ОГ присутствует небольшое количество карбоксильных групп O=C–O, которое уменьшается после восстановления как аскорбиновой кислотой, так и отжигом в аргоне. В исходном ОГ

(рис. 76 а, б) углерод в образце преимущественно находится в виде sp^3 - гибридизованных атомов, в то время как после обработки в восстановительных средах (рис. 76 в, г) углерод находится в виде sp^2 - гибридизованных атомов. Результаты анализа методом РФЭС свидетельствуют о том, что соотношение С/О после обработки аскорбиновой кислотой, а также отжига в аргоне заметно увеличилось за счет уменьшения общего содержания кислорода (таблица 4). Полученные в работе данные РФЭС хорошо согласуются с данными ИК - спектроскопии.

Таблица 4. Отношение С/О для оксида графена до и после восстановления, рассчитанные по данным спектров РФЭС.

Образец	C/O
ОГ (синтез при комнатной температуре)	2.2
ОГ (синтез при температуре 50 °С)	2
ВОГ после обработки аск. кислотой	5
ВОГ после отжига при 360°С в аргоне	7.5

Обзорный РФЭС спектр ОГ, отожженного в парах хлорида железа (III), приведен на рис. 77. В спектре наблюдаются интенсивные линии углерода, кислорода, хлора и железа, а также слабая линия азота (может быть связана с адсорбцией азота из воздуха). В таблице 5 приведены концентрации кислорода, углерода и хлора, рассчитанные по спектрам высокого разрешения. Корректный расчет соотношения С/О в исследуемом образце представляется довольно сложной задачей в силу того, что часть хлорида железа (III) до отжига, а также непрореагировавшая с оксидом графена в процессе отжига, могла подвергнуться гидролизу на воздухе. В связи с этим часть кислорода может быть связана с железом. Однако в данном приближении С/О, исходя из РФЭС (таблица 5), составляет ~ 4.3, что практически в 2 раза превышает С/О для исходного оксида графена. Если предположить, что часть кислорода связана с железом, то значение С/О увеличится. Таким образом, можно сделать вывод, что в процессе модификации оксида графена хлоридом железа (III), хлорид железа не окисляет оксид графена, а приводит его к структурной и электронной модификации. В пользу этого вывода выступает и наличие сателлита C-C (sp²) для линии C1s в районе 290.9 эВ, который появляется для хорошо проводящих образцов [77].

Таблица 5. Концентрации элементов в оксиде графена, отожженном в парах хлорида железа (III) (ат. %), рассчитанные по данным спектров РФЭС.

Образец	Fe	0	С	Cl
ΟΓ_FeCl ₃	8.2	13.5	58.1	20.2





Рис. 77. Обзорный РФЭС спектр оксида графена после модификации хлоридом железа (III).

Рис. 78. РФЭС спектры Fe 2p-электронов хлорида железа (III) (черным) и оксида графена после модификации хлоридом железа (III) (красным).

На рис. 78 приведены сравнительные РФЭС спектры Fe 2p–электронов порошка хлорида железа (III) (черным) и оксида графена после модификации хлоридом железа (III) (красным). Близость наблюдаемой формы спектров для обоих образцов указывает на значительный вклад хлорида железа (III). Положение пиков Fe $2p_{3/2}$ и Fe $2p_{1/2}$ - электронов в спектре хлорида железа (III) смещено в сторону больших энергий относительно тех же пиков в спектре оксида графена, модифицированного хлоридом железа (III). Форма сателлита пика Fe $2p_{3/2}$ для оксида графена после модификации хлоридом железа (III) отличается от формы пика сателлита исходного хлорида железа (III). Возможно, сателлит пика Fe $2p_{3/2}$ для оксида графена после модификации хлоридом железа (III) в силу большего уширения содержит в себе два пика, один из которых относится к Fe $2p_{3/2}$ для оксида графена, модификации хлоридом железа (III) в силу большего уширения содержит в себе два пика, один из которых относится к Fe $2p_{3/2}$ для оксида графена после модификации хлоридом железа (III) в силу большего уширения содержит в себе два пика, один из которых относится к Fe $2p_{3/2}$ для оксида графена после модификации хлоридом железа (III) в силу большего уширения содержит в себе два пика, один из которых относится к Fe $2p_{3/2}$ для оксида графена после хлорида железа (III).

Метод ИК - спектроскопии позволяет получить данные о функциональных группах оксида графена. Оксид графена имеет ряд кислородных групп, характеристические частоты которых перекрываются. С помощью ранее описанных моделей строения оксида

графена можно идентифицировать часть функциональных групп. Согласно модели Лерфа-Клиновски (Lerf-Klinowski) основными группами в оксиде графена являются спиртовые и эпоксидные группы, в меньших количествах присутствуют карбонильные и карбоксильные группы. В соответствии с данными о частотах кислородных групп [66, 121] было произведено соотнесение частот, при которых в спектре наблюдаются пики поглощения (таблица 6).

v, cm ⁻¹	Отнесение	Примечания
3600	О-Н _{вал.}	Спирты
3400	Н-О-Н	Интеркалированная вода
5400	по п _{вал.}	Адсорбированная вода
2960, 2930, 2855	С-Н _{вал.}	Алканы
1740	C-0	Карбоновые кислоты
1/40	С-Овал.	Карбонильные соединения
1625	нони	Интеркалированная вода
1023	П-О-Пдеформац.	Адсорбированная вода
1600-1580	С=С _{вал.}	Ароматические системы
1380-1370	С-О-Н деформ.	Фенолы
	цикл _{вал.}	Эпоксиды
1200-1220, 1100, 850	С-О-С _{вал.}	Ароматические простые эфиры
	С-О _{вал.}	Спирты
850	цикл _{вал.}	Эпоксиды

Таблица 6. Соотнесение частот ИК - спектров для оксида графена.

На рис. 79 представлены ИК-спектры оксида графена до (а) и после восстановления в водородной плазме (б), а также отжига в среде аргона при 360°С (в). Как можно заметить, после обработки в восстановительных средах (б, в) интенсивность пика адсорбированной и интеркалированной воды в оксиде графена в районе 3400 см⁻¹ значительно уменьшилась относительно остальных пиков кислородсодержащих групп при более низких частотах (рис. 79). Относительно пика в районе 1210 см⁻¹, представляющего суперпозицию пиков фенольных, эпоксидных и гидроксильных групп, уменьшился и вклад пика карбоксильных и карбонильных групп в районе 1740 см⁻¹. Если до обработки оксида графена в восстановительных средах пики в районе 1210 см⁻¹ были различимы и представляли ряд перекрывающихся пиков, то после обработки разделение этих пиков стало невозможным из-за их уширения, что свидетельствует об уменьшении числа эпоксидных и гидроксильных групп после восстановления. При этом пик фенольных групп в районе 1370 см⁻¹ остался отчетливым даже после обработки в восстановительных средах, что указывает на сложность удаления фенольных групп этими методами обработки. Важно отметить, что после отжига в аргоне пик гидроксильных групп в районе 3600 см⁻¹ отчетливо проявлялся, в то время как после обработки в водородной плазме этот пик не наблюдали. В связи с этим можно предположить, что обработка в водородной плазме значительно уменьшает число гидроксильных групп. Однако после восстановления ОГ в водородной плазме пик в районе 1200 см⁻¹, связанный, как предполагается, с гидроксильных пиков. Таким образом, данные ИК - спектроскопии хорошо согласуются с данными РФЭС.



Рис. 79. ИК - спектры оксида графена (а) до и после восстановления (б) в водородной плазме и (в) отжига в аргоне при 360°С.

На рис. 80 приведены спектры комбинационного рассеяния ОГ (черным цветом), ОГ после обработки аскорбиновой кислотой (красным цветом), и ОГ после обработки электронным пучком (синим цветом). На всех спектрах хорошо видны G и D пики. D линия в районе 1350 см⁻¹ соответствует рассеянию фононов на дефектах решетки, G линия в районе 1590 см⁻¹ - внутри плоскостным колебаниям соседних атомов углерода. Отношение интенсивностей пиков D к G обратно пропорционально отношению доли sp² к доле sp³ - участков в ОГ (см. литературный обзор п. 2.4.). Для сравнительного анализа вклада пиков D и G спектры комбинационного рассеяния были описаны функцией Лоренца. После обработки в восстановительных средах наблюдается изменение отношения вкладов основных пиков и их ширина. Под вкладом пика мы рассматриваем вклад площади полосы пика. На спектре исходного ОГ пики G и D явно выражены. После восстановления пики D и G уширяются, а их соотношение I(D)/I(G) уменьшается (таблица 7). Это свидетельствует о том, что в используемых восстановительных средах происходит увеличение доли sp²- областей.



Таблица 7. Отношение I(D)/I(G) в КР спектрах ОГ.

Образец	I(D)/I(G)
ОГ	1.6
ВОГ (после обработки	15
аскорбиновой кислотой)	1.5

Рис. 80. КР спектры оксида графена до (черный) и после (красный) обработки в аскорбиновой кислоте и электронным пучком (синий). Энергия возбуждающего лазера 2.41эВ.

На рис. 81 представлены спектры поглощения золя ОГ в УФ - видимой области до и после обработки аскорбиновой кислотой. Как видно из спектров, после обработки в аскорбиновой кислоте спектр поглощения смещается в область больших длин волн, что свидетельствует об уменьшении ширины запрещенной зоны ОГ. Это хорошо согласуется с данными КР-, ИК-, РФЭС-спектров, а также данных ТГА/ДТА/масспектрометрии.



Рис. 81. Спектры поглощения золя ОГ в УФ-видимой области до (черный) и после (красный) обработки аскорбиновой кислотой.

4.1.2. Исследование электрофизических свойств оксида графена после восстановления и модификации

В работе было исследовано также влияние степени восстановления и модификации оксида графена на перенос носителей заряда при формировании структур и характеристики их резистивного переключения. Были изготовлены структуры на основе ОГ в различной геометрии с Al, Ti, Pt электродами (рис. 82). Пленки ОГ обрабатывали двумя способами:

- 1. традиционным термическим отжигом в N₂/H₂ до 600°C;
- 2. альтернативным обработкой электронным пучком.

Также структуры модифицировали хлоридом железа (III) (FeCl₃).



Рис. 82. РЭМ изображения пленки ОГ с титановыми электродами (квадрат темного контраста - ОГ).

Для получения структур на основе оксида графена р-типа проводимости было проведено модифицирование оксида графена хлоридом железа (III) (FeCl₃). FeCl₃, как известно, акцепторная примесь, широко используемая для получения проводящих углеродных материалов с р–типом проводимости. Гальваномагнитные измерения таких структур, модифицированных хлоридом железа (III), показали р-тип проводимости с концентрацией дырок 4×10^{17} см⁻³. Электронно-лучевой отжиг увеличивал концентрацию дырок в оксиде графена до 10^{18} см⁻³ (таблица 7).

Таблица 7. Данные гальваномагнитных измерений структур на основе оксида графена (ОГ).

Типы структур	Модификация	Концентрация носителей n (-), p (+), см ⁻³	Удельная проводимость σ, См/см
ОГ исходный		-1.5×10^{14}	5×10 ⁻³
ВОГ	Отжиг в N ₂ /H ₂ при 360°С	-5×10 ¹⁷	0.4
ВОГ	Облучение электронным пучком	5×10 ¹⁶	8×10 ⁻²
BOΓ_FeCl ₃	Отжиг в N ₂ /H ₂ при 360°С	4×10^{17}	0.5
BOΓ_FeCl ₃	Отжиг в N ₂ /H ₂ при 360°С и облучение электронным пучком	3.4×10 ¹⁸	0.4

Для анализа характера взаимодействия хлорида железа (III) с оксидом графена были проведены мессбауэровские измерения на ядрах ⁵⁷Fe в образцах оксида графена после модифицирования его хлоридом железа (III). Мессбауэровский спектр ядер ⁵⁷Fe, измеренный при 300 K (рис. 83), состоит из двух квадрупольных дублетов с близкими относительными интенсивностями (I_A = 46 % и I_b = 54 %). Значение химического сдвига первого дублета «А» ($\delta_A = 0.33$ мм/с) соответствует высокоспиновым катионам Fe³⁺ второй парциальный спектр «Б» по своему значению сдвига $\delta_b = 1.15$ мм/с может быть отнесен к высокоспиновым катионам Fe²⁺. Существенное различие квадрупольных расщеплений дублетов ($\Delta_A = 0.77$ мм/с и $\Delta_b = 2.23$ мм/с) свидетельствует о разной степени искажения ближайшего анионного окружения разновалентных атомов железа. Ассиметрия компонент дублета «Б» ($A_{\Pi}/A_{\Pi} = 1.68$, где A_{Π} и A_{Π} – площади левой и правой компонент дублета) связана с преимущественной ориентацией частиц оксида графена, содержащих в своем межслоевом пространстве хлорид железа (II). Присутствие в образце

катионов Fe²⁺ может быть объяснено частичным восстановлением хлорида железа (III) (FeCl₃ \rightarrow FeCl₂+1/2Cl₂) в процессе термического отжига образца. Сохранение катионов Fe²⁺ после отжига может происходить вследствие их «стабилизирующей» интеркаляции между слоями оксида графена.



Рис. 83. Мессбауэровский спектр и результаты его математического разложения для оксида графена после модификации хлоридом железа (III).

Таблица 8. Данные величин расщепления и смещения для мессбауэровского спектра ОГ после модификации хлоридом железа (III).

спектр	катион	б (мм/сек.)	∆ (мм/сек.)	А _{левый} /А _{правый}	I (%)
Α	Fe ³⁺	0.33(2)	0.77(4)	1	46(3)
В	Fe ²⁺	1.15(1)	2.23(3)	0.59(9)	54(3)

Гальваномагнитные измерения после термического отжига исходного оксида графена при 360°С в токе N_2/H_2 показали, что проводимость структуры возрастает с 5×10⁻³ до 0.4 См/см, демонстрируя хорошую электронную проводимость и указывая на восстановление оксида графена (таблица 7). Обычный отжиг не приводит к смене знака носителей заряда. Также было показано, что все виды восстановления ОГ приводят к увеличению проводимости.

Формирование структур «ОГ/ВОГ» с помощью предложенного в данной работе нового метода восстановления ОГ прямым электронно-лучевым экспонированием (ЭЛЭ) имеет ряд преимуществ перед термическим восстановлением ОГ. Это, прежде всего, локальность метода, возможность прямого формирования структур без использования маски и существенное уменьшение нагрева образца, что принципиально важно при создании мемристоров, транзисторных структур, электродов и т.д., особенно на полимерных подложках, которые, как правило, термически не устойчивы. В данной работе были изготовлены структуры на основе ОГ с платиновыми электродами (рис. 84).

ОГ обрабатывали электронным пучком с разной дозой (от 36 до 216 мА×с/см²) при ускоряющем напряжении U= 3кВ и измеряли ВАХ после каждой обработки (рис. 85).



Рис. 84. РЭМ изображение пленки оксида графена с пронумерованными платиновыми электродами. Рис. 85. ВАХ планарной структуры ОГ после обработки электронным пучком при ускоряющем напряжении пучка 3 кВ в диапазоне от 36 до 216 мА×с/см². Измерение проводили между электродами 10 и 5.

Увеличение дозы электронного облучения приводит к увеличению проводимости структуры (рис. 86), что свидетельствует об эффективном удалении кислородных групп из области облучения и локальном восстановлении оксида графена. Изменения удельного сопротивления ОГ после его электронно-лучевой обработки при разных условиях приведены в таблице 9.

Поведение ВАХ хорошо воспроизводилось для серии измерений между всеми электродами в структуре. На основании проведенных измерений были построены зависимости удельного сопротивления ОГ от дозы облучения (рис. 86). Ход зависимости хорошо воспроизводился при измерениях между разными электродами в структуре, и после определенной дозы значение сопротивления выходило на насыщение (таблица 9).



Рис. 86. Зависимость удельного сопротивления оксида графена от дозы облучения электронным пучком при ускоряющем напряжении пучка 3 кВ в диапазоне доз от 36 до 216 мА×с/см² в полулогарифмических координатах. Измерения ВАХ проводили между электродами (а) 10 и 5, (б) 2 и 5, (в) 3 и 5, (г)10 и 3, соответственно.

На рисунке 87 б представлены результаты измерения ОГ, обработанного электронным пучком при ускоряющем напряжении U=10 кВ и в диапазоне доз от 100 до $500 \text{ мA} \times \text{c/cm}^2$. Поведение этой кривой хорошо согласуется с кривой на рис. 87 а для ОГ, облученного электронным пучком с энергией 3 кэВ в другом диапазоне доз.



Рис.87. Зависимость удельного сопротивления ОГ от дозы облучения электронным пучком в полулогарифмических координатах при ускоряющем напряжении пучка (а) 3кВ и (б) 10кВ. Измерения ВАХ проводили между электродами (а) 10 и 5 и (б) 4 и 5.

Таблица 9. Удельное сопротивление оксида	графена (ОГ) после электронно-лучевого
экспонирован	ия (ЭЛЭ).

Образец ОГ	Ускоряющее напряжение, кВ	Доза облучения мА×с/см ²	Напряжение смещения образца, В	ρ, Ом/□
Исходный				3×10^{10}
		36		5×10 ⁶
		72		2×10 ⁶
После ЭЛЭ	3	108		8×10 ⁵
		144		6×10 ⁵
		180		5×10 ⁵
		216		4×10 ⁵
		100		2×10 ⁹
	10	250		4×10 ⁸
		350		3×10 ⁸
		500		1×10 ⁸
		150	50	3×10 ³

Однако значения удельного сопротивления ОГ после обработки электронами с более высокой энергией (10кэВ) существенно выше (на 3 порядка) удельного сопротивления, получаемого при использовании 3 кэВ пучка. Более эффективный электронный отжиг ОГ, наблюдаемый при ускоряющем напряжении 3 кВ, можно объяснить меньшей глубиной проникновения электронов (R) и рассеивания их энергии (R=0.6 мкм при 3 кэВ, R=4.6 мкм при10 кэВ), что приводит к более эффективной передаче энергии тонкому слою ОГ на поверхности подложки. Оценочные значения длины пробега электрона (R) в зависимости от энергии электронного пучка рассчитывали по формуле Канайя и Окаяма [122]:

$$R = \frac{0.0276 \times E^{1.67} \times A}{Z^{0.0889} \times \rho}$$

где E (кэB) - энергия электронного пучка; A (г/моль) – молярная масса вещества; ρ (г/см³) – его плотность; Z – атомный номер вещества. За значение плотности условно приняли плотность графита 2 г/см³. Величины A и Z определяли, исходя из оценочной химической формулы оксида графена C₂O (C:O = 2 по данным РФЭС в таблице 4).

Таким образом, глубина проникновения пучка R в оксид графена:

$$R_{3\kappa \Rightarrow B} = \frac{0.0276 \times 3^{1.67} \times 40}{7^{0.0889} \times 2} = 0.6 \text{ MKM}$$

$$R_{10\kappa \Rightarrow B} = \frac{0.0276 \times 10^{1.67} \times 40}{7^{0.0889} \times 2} = 4.6 \text{ MKM}$$

$$\frac{R_{10\kappa \Rightarrow B}}{R_{3\kappa \Rightarrow B}} = \frac{10^{1.67}}{3^{1.67}} = 7.5$$

Высокоэнергетичные первичные электроны участвуют в отжиге через процессы поглощения энергии оксидом графена и рождения в нем электронов с энергией, близкой к ширине запрещенной зоны.

Возможный нагрев образца в процессе электронного облучения при использовании больших токов может дать определенный вклад в наблюдаемый процесс восстановления. При электронном облучении образца в электрическом поле (при подаче напряжения смещения на структуру U = 50 B) наблюдалось существенное уменьшение удельного сопротивления облученной области (7 порядков величины) по сравнению с необлученной

(таблица 9). Значительное увеличение проводимости ОГ после облучения указывает на эффективность метода восстановления в электрическом поле. Электрон-дырочные пары, рождающиеся электронным пучком, более эффективно разделяются во внешнем электрическом поле, приводя к увеличению их вклада в процесс восстановления оксида графена.

На рис. 88 (слева) представлено РЭМ изображение - пленки оксида графена с наложенным рисунком структуры (зеленые полоски) для электронно-лучевого экспонирования (ЭЛЭ), а на рис. 88 (справа) показаны РЭМ изображения планарной структуры $(BO\Gamma/O\Gamma/BO\Gamma)$, полученной локальным электронно-лучевым экспонированием по заданному рисунку. Изменение контраста электронной эмиссии оксида графена после электронно-лучевой обработки указывает на изменение состава и его электронных свойств (рис.88 справа).



Рис. 88. РЭМ изображения пленки оксида графена с платиновыми электродами с наложенным на нее рисунком структуры (зеленые полоски) для электронно-лучевого экспонирования (ЭЛЭ) (слева) и структура «ВОГ/ОГ/ВОГ», полученная в результате ЭЛЭ (справа). Узкие полоски светлого контраста - области оксида графена, обработанные электронным пучком.

4.2. Формирование структур при окислении графена

В работе исследовано также формирование структур «графен/оксид графена/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 оксида цинка. Эти методы окисления в отличие от метода Хаммерса могут быть применены для локального окисления графена на подложке по заданному шаблону. В качестве электродов в таких структурах использовался сам графен.

4.2.1. Обработка графена с помощью кислородной плазмы

После локальной обработки графена в мягкой кислородной плазме его удельное сопротивление увеличивалось на 4 порядка. Такое поведение наблюдалось как при увеличении тока генерации плазмы, так и времени обработки графена (рис. 89, 90 и таблица 10).



Рис. 89. Зависимость удельного сопротивления графена от тока генерации кислородной плазмы при времени обработки 3 мин в полулогарифмических координатах.

Рис. 90. Зависимость удельного сопротивления графена от времени обработки в кислородной плазме при токе плазмы 5 мА в полулогарифмических координатах.

Таблица 10. Удельное сопротивление графена после его обработки в кислородной плазме при разных параметрах генерации плазмы и времени обработки.

Ток плазмы	Время обработки	Удельное сопротивление
І, мА	t, мин	ρ, Ом/□
0	0	3.10^{2}
5	3	4.10^{5}
5	6	2.10^{6}
10	3	4.10^{6}

Графен, перенесенный после роста на SiO₂/Si, обычно показывает р-тип проводимости [14, 15]. Исследование электронных свойств графена после его обработки кислородной плазмой проводили в РЭМ в режиме вторичной электронной эмиссии с использованием детектора "through the lens" (сквозь линзу). Как известно, этот режим чувствителен к типу проводимости [123, 124]. Появление темного контраста в обработанной области в этом режиме (рис. 91), указывает на изменение проводимости графена в сторону увеличения электронной проводимости.



Si/SiO₂

Рис. 91. РЭМ изображение планарной структуры «графен/оксид графена/графен» на SiO₂/Si подложке с использованием детектора "through the lens" (сквозь линзу).

Для характеризации графена после окисления в кислородной плазме была применена спектроскопия комбинационного рассеивания (КР) (рис. 92).



Рис. 92. КР спектры графена до (черный) и после обработки в кислородной плазме в течение 3 мин при токе плазмы I = 5 мА и 10 мА (красный и синий, соответственно). Энергия возбуждающего лазера 2.41эВ.

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 за рассеяние фононов на дефектах, что указывает на возможное его окисление. Обработка плазмой приводит также к изменению соотношения I(2D)/I(G) из-за нарушения sp² - структуры и положения пика 2D, который смещается в сторону больших частот.

Для анализа соотношения С:О в графене до и после обработки кислородной плазмой был проведен анализ РФЭС (таблица 11). Так как метод РФЭС поверхностный, а графен адсорбирует на себе кислород и воду из воздуха, то концентрация кислорода, рассчитанная из РФЭС спектров, отражает не только кислород, который химически связан с углеродом, но и кислород, адсорбированный из воздуха. Кроме того, часть кислорода относится к связям с Si, т.к. графен исследовался на SiO₂/Si подложке. Исходя из того, что в образце «графен/SiO₂/Si» после обработки в кислородной плазме общее содержание кислорода по отношению к углероду увеличилось на 8%, мы предполагаем, что это количество кислорода расходуется на окисление графена в процессе обработки плазмой.

Таблица 11. Концентрации элементов в образцах графена на Si/SiO₂ (ат. %) до и после обработки в кислородной плазме при токе плазмы 10 мА и времени обработки в течение

Образец графена	0	С	C:0
Исходный	36.4	44.2	1.2
После обработки в			
кислородной	38.4	42.9	1.1
плазме			

1.5 мин, рассчитанные по данным спектров РФЭС.

Данные, полученные с использованием различных методов анализа, в частности ВАХ, СЭМ, КР и РФЭС, свидетельствуют о том, что в процессе обработки графена происходит его окисление с образованием оксида графена. Этот метод формирования оксида графена технологичен и хорошо контролируем, что может быть использовано для приборного структурирования пленок графена на подложках.

4.2.2. Формирование наноструктур «графен/оксид графена» методом фотокаталитического окисления (ФКО)

Известно, что фотокаталитическое окисление графена может быть проведено с использованием фотошаблонов из полупроводникового катализатора оксида титана при УФ-облучении [6]. Оксид цинка, как известно, также является хорошим фотокатализатором, разлагая органические соединения при УФ-облучении [125]. В работе был предложен метод бесшаблонного локального фотоокисления графена с воды для формирования использованием наночастиц оксида цинка В парах наноструктурированных областей графен-оксид графена на основе известного метода фотокаталитического окисления [6]. На первой стадии на подложке с двух-трехслойным графеном были синтезированы наночастицы оксида цинка (рис. 93), расстояние между которыми можно было варьировать концентрацией раствора ацетата цинка и условиями его нанесения. 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 (реакция 1) разделялись в электрическом поле в области контакта графен/ZnO, поставляя высокоэнергетичные

дырки в графен (рис. 94), что приводило к процессу каталитического разложения воды и окислению графена.





Рис. 93. РЭМ изображение наночастиц ZnO (белый контраст), нанесенных на подложку двух-трехслойный графен/SiO₂/Si.

Рис. 94. Схематичная зонная диаграмма системы «наночастица ZnO–графен».

Возможные механизмы окисления графена с участием свободных носителей заряда, рождаемых в оксиде цинка, и кислорода, получаемого в процессе каталитического разложения воды, представлены ниже в реакциях [6, 126, 127].

$ZnO + h\nu \rightarrow ZnO (h^+ + e^-)_{3.373B}$	(1)
$h^{+}_{3.37_{9}B} + C (sp^{2}) \rightarrow C (sp^{3})$	(2)
$4h^+{}_{3.37\mathfrak{3}B}+2H_2O \longrightarrow 4H^++O_2$	(3)
$2e^{-}_{3.373B} + O_2 \rightarrow O_2^{-}$	(4)
$O_2^- + 2H^+ \rightarrow H_2O$	(5)
$O_2^- + 2H^+ \rightarrow H_2O_2$	(6)
$H_2O_2 + hv \rightarrow 2^{\circ}OH$	(7)
$2^{\circ}OH \rightarrow H_2O_2$	(8)
·OH + графен → оксид графена	(9)
$2e^{-}_{3,379B} + 2H^{+} \rightarrow H_{2}$	(10)

Для анализа полученных структур была применена КР спектроскопия. Как видно из рис. 95, после фотоокисления графена отношение интенсивностей пиков D/G существенно возрастало (время облучения в данном случае составляло 30 мин во влажном

воздухе при комнатной температуре). Более отчетливым стал и пик D', который также отвечает за дефекты в графене. Увеличение вклада пиков, отвечающих за рассеяние фононов на дефектах, указывает на окисление графена в этом процессе. Мы предполагаем, что окисление графена происходит вокруг наночастиц ZnO.







Рис. 96. ВАХ структуры «наночастицы ZnO/двух-трехслойный графен» до (черные квадраты) и после (красные квадраты) фотокаталитического окисления при УФ-облучении в парах воды в течение 5 мин при 80°С. Вставка к рисунку - ВАХ после фотокаталитического окисления в другом масштабе токов.

На рис. 96 показаны вольтамперные характеристики (ВАХ) двух-трехслойного графена с наночастицами ZnO до и после его фотокаталитического окисления при УФ-облучении в парах воды. Электрическая проводимость графена после этой обработки в течение 30 мин при комнатной температуре и 5 мин при 80°С уменьшилась на 2 порядка и становилась нелинейной (вставка к рис. 96), что указывает на его окисление.

На рис. 97 приведено РЭМ изображение двух-трехслойного графена с наночастицами оксида цинка после фотокаталитического окисления (ФКО) при УФ-облучении в течение 30 мин во влажном воздухе при комнатной температуре. Как видно из рис. 97, после ФКО в образце отчетливо выявляются области светлого контраста, которых не было до процесса ФКО. Появление этих областей на интерфейсе ZnO/графен можно объяснить селективным окислением графена вокруг частиц оксида цинка, приводящим к увеличению ширины запрещенной зоны и проявлению плохо проводящего

заряжающегося под пучком материала, что согласуется с данными КР спектров и ВАХ измерений.



Рис. 97. РЭМ изображение структуры «графен/ZnO» после фотокаталитического окисления при УФ–облучении в парах воды в течение 30 мин при комнатной температуре.

4.3. Эффект резистивного переключения в структурах на основе оксида графена

4.3.1. Резистивное переключение в планарной структуре на основе оксида графена, обработанного аскорбиновой кислотой

На рис. 98 показано схематичное и РЭМ изображения планарной структуры оксида графена, обработанного аскорбиновой кислотой, на подложке SiO₂/Si с алюминиевыми электродами. Расстояние между электродами составляло 30 мкм.



Рис.98. Схематичное (слева) и РЭМ - изображения (справа) планарной структуры на основе оксида графена, обработанного аскорбиновой кислотой (светлый контраст), на SiO₂/Si подложке с алюминиевыми электродами (темный контраст).

Вольтамперная характеристика такой структуры линейна и показывает хорошую проводимость (рис. 99 а). Из данных РФЭС было получено соотношение C:O = 5, которое указывает на частичное удаление кислородных групп из пленки оксида графена в результате ее обработки аскорбиновой кислотой.



Рис.99. ВАХ планарной структуры на основе оксида графена, обработанного аскорбиновой кислотой, на подложке SiO₂/Si с алюминиевыми электродами до (a) и после формовки напряжением 2 В (б).

Для процесса формовки структуры к ней прикладывалось напряжение (15 мин), что приводило к уменьшению ее проводимости. Рис. 99 б показывает ВАХ исследуемой структуры после формовки при напряжении 2 В. После формовки проводимость структуры падала на 2 порядка. Вольтамперная характеристика становилась при этом нелинейной (рис. 99 б) и демонстрировала "мягкое" резистивное переключение структуры.

Повышение напряжения формовки (величины электрического поля) приводило к увеличению сопротивления структуры, нелинейности и к более выраженному гистерезису ВАХ при развертке тока в прямом и обратном направлении (рис. 100, 101).

После процесса формовки (5 В) проводимость структуры падала на 3 порядка, а ее вольтамперная характеристика становилась нелинейной с ярко выраженным униполярным гистерезисом, свидетельствующим о резистивном переключении структуры (рис. 101).





Рис. 101. ВАХ планарной структуры на основе оксида графена, обработанного аскорбиновой кислотой, на подложке SiO₂/Si с алюминиевыми электродами после формовки напряжением 5 В.

Для более наглядного представления изменения электросопротивления в этой структуре график на рис. 101 был перестроен в полулогарифмических координатах, как показано на рис. 102. При увеличении напряжения смещения в области 0.4 В ток через структуру возрастает на 3 порядка. Из состояния высокого сопротивления (CBC) структура переходит в состояние низкого сопротивления (CHC) и обратно (более 100 переключений) с малым разбросом переключающих напряжений (±0.1В).



Рис.102. ВАХ исследуемой структуры после формовки напряжением 5 В в полулогарифмических координатах.

В таблице 12 приведены данные по сопротивлению и напряженности электрического поля в структурах, рассчитанные из геометрии и ВАХ структуры. Приведенные значения показывают изменения сопротивления структуры при переключении ее из СВС в СНС. Для оценки величины сопротивления кривую ВАХ разбивали на участки с высоким и низким сопротивлением. Каждый из участков линеаризовали, и сопротивление структуры в СВС и СНС рассчитывали по линейному закону.

Таблица 12. Сопротивление структуры и напряженность электрического поля при формовке, рассчитанное из ВАХ (рис. 98-101).

Напряжение	0	2	3	5
формовки, В	U	2	5	5
Е _{эл.поля} , В/м	0	6.7×10^4	10×10^{4}	16.7×10^4
R _{СВС} , Ом	$(6.0\pm0.6)*10^3$	$(4.5\pm0.3)\times10^7$	$(6.0\pm0.6) \times 10^7$	$(1.7\pm0.2) \times 10^{11}$
R _{CHC} , Ом	(0.0-0.0) 10	$(1.2\pm0.1)\times10^{6}$	$(8.2\pm0.2) \times 10^5$	$(6.5\pm0.3)\times10^8$

Для изучения механизма резистивного переключения полученные в работе структуры были исследованы в растровом электронном микроскопе в режиме наведенного тока (HT). Этот режим используется для локальных исследований транспорта неосновных носителей заряда в полупроводниковых материалах и чувствителен к наличию в них потенциальных барьеров, связанных с областями пространственного заряда [128]. Электрон-дырочные пары, рождаемые электронным пучком, разделяются на встроенных потенциалах. В качестве основного встроенного барьера в нашем эксперименте выступала граница формирующий электрод-оксид графена. В каждой точке изображения в области формирующего электрода мы получали значение наведенного электронным пучком тока. На рис. 103 показаны изображения структуры в режиме вторичных электронов (а) и в режиме наведенного тока после формовки структуры напряжением 5 В (15 мин) и ее смещения при разных напряжениях (б, в, г).



Рис. 103. РЭМ изображения планарной структуры на основе оксида графена, обработанного аскорбиновой кислотой, на подложке SiO₂/Si с алюминиевыми электродами в режиме вторичных электронов (а) и в режиме наведенного тока после формовки структуры напряжением 5 В и смещения напряжением 0.4 В (б); 0.5 В (в); 1 В (г). Метка на изображениях - 200 мкм.

На полученных НТ - изображениях видно, что после формовки вблизи границы формирующий электрод (полоса светлого НТ - контраста)/оксид графена появляется сплошная узкая линия темного НТ - контраста (рис. 103 б), указывающая на формирование барьера и обратное направление наведенного тока в этой области. Изображения структуры в режиме НТ были получены при обратных напряжениях смещения, при которых встроенный потенциал неформирующего электрода (справа) был подавлен. Наведенный ток протекал в областях структуры со встроенными барьерами, где есть разделение носителей, и их эффективное собирание на расстояниях, меньших диффузионной длины. Знак детектируемого HT (положительный – светлый HT - контраст, отрицательный - темный НТ - контраст) давал информацию о направлении электрического поля во встроенных барьерах. Светлый НТ - контраст в области Шоттки барьера (Al/OГ) был получен при детектировании положительного HT. При этом темный НТ - контраст соответствовал обратному направлению наведенного тока и указывал на противоположное направление электрического поля в сформированном в процессе формовки барьере. Сформированный в процессе формовки структуры барьер сохранялся при подаче напряжения от 0 до 0.4 В (структура в состоянии высокого сопротивления (CBC)). При подаче напряжения смещения ≥ 0.4 В (рис. 103 в) в области полосы темного НТ - контраста появлялись разрывы, в которых ток не протекал, что свидетельствует о высокой проводимости этих каналов и скорости рекомбинации носителей. Увеличение напряжения приводило к расширению таких проводящих каналов (рис. 103 г). При "разрыве" полосы темного HT - контраста наблюдалось переключение структуры из CBC в СНС. Наблюдаемый процесс резистивного переключения можно объяснить миграцией

кислородных групп в приложенном электрическом поле, приводящей к образованию встроенного электрического барьера вблизи формирующего электрода. Схематичное представление этого процесса показано на рис. 104.



Рис.104. Схематичное представление структуры до и после формовки, а также после смещения структуры напряжением ≥ 0.4 В.

Из профиля НТ на рис. 105 видно, что наведенный ток, протекающий в области сформированного барьера, имеет направление, противоположное направлению тока в области Шоттки барьера (Al/OГ). Это свидетельствует о разных процессах формирования этих барьеров. Как видно из профиля наведенного тока, сформированный барьер находится на значительном расстоянии (~ 8 мкм) от металлического электрода и не связан с окислением металла электрода, предполагаемым в ряде работ при моделировании процесса резистивного переключения в подобных структурах.



Рис. 105. Изображение структуры «Al/BOГ» в режиме наведенного электронным пучком тока с наложенным на него профилем наведенного тока.

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. Следует отметить, что максимум напряженности электрического поля, приложенного к структуре, заметно смещен от контакта электрод/ОГ из-за взаимодействия внешнего поля и встроенного поля барьера Шоттки. Схематичное представление зонной диаграммы «металл/оксид графена» до и после формовки показано на рис. 106.



Рис. 106. Схематичное представление зонной диаграммы «металл/оксид графена» до и после формовки.

На рис. 107 показаны изображения структуры в режиме вторичных электронов (а, г), и в режиме наведенного тока (б, в, д, е) при различных напряжениях формовки и напряжениях смещения. Необходимо отметить, что после формовки как при 5 В, так и при 7 В при приложении обратного напряжения смещения в диапазоне от 0 до 0.4 В структура находилась в CBC (рис. 107 в, д), в то время как при приложении напряжения \geq 0.4 В, структура переключалась в CHC (рис. 107 е). Это согласуется с электрофизическими измерениями структуры, описанными ранее ВАХ на рис. 102. Эти данные показывают, что резистивное переключение в исследуемых структурах происходит при напряжениях \geq 0.4 В после формовки 5 В (рис. 102).



Рис. 107 РЭМ изображения структуры «Al/BOГ» в режиме вторичных электронов (a, г) и в режиме наведенного тока при различных напряжениях формовки U_{Φ} и напряжениях смещения U_C : $U_{\Phi} = 0$ B, $U_C = 0$ B (б), $U_{\Phi} = +5B$, $U_C = 0$ B (в), $U_{\Phi} = +7B$, $U_C = +0.2$ B (д), $U_{\Phi} =$ =+7 B, $U_C = +0.5$ B (е). Метка на изображениях (a, б, в, г), соответствует 50 мкм, Метка на изображениях (д, е) - 100 мкм.

Величина переключающего напряжения смещения порядка 0.4 В хорошо согласуется со значениями энергий активаций процесса миграции кислородных групп, полученными из первопринципных расчетов (рис. 108).



Рис. 108. Барьеры миграции групп С-Н, С-ОН и С-СООН по графену, рассчитанные методом функционала плотности.

Анализ транспортных измерений исследуемых наноструктур и данных, полученных методом наведенного тока, позволил установить механизм резистивного переключения в исследуемых структурах на основе оксида графена, в основе которого лежит процесс электромиграции кислородных групп с образованием в оксиде графена барьерных и проводящих областей.

4.3.2. Влияние модификации оксида графена на эффект резистивного переключения

В работе исследовано также влияние степени восстановления и модификации оксида графена на характеристики резистивного переключения в сформированных наноструктурах. В качестве электрода был выбран титан, обладающий высоким диффузионным барьером по сравнению с алюминием. ОГ восстанавливали отжигом в N_2/H_2 при 360°C и 600°C, а также обработкой электронным пучком и модификацией FeCl₃.

Гальваномагнитные измерения оксида графена, отожженного при 360°C в токе N_2/H_2 , показали, что проводимость структуры возрастает с 5×10⁻³ до 0.4 См/см (таблица 7), демонстрируя хорошую электронную проводимость и указывая на восстановление оксида графена. Вольтамперные характеристики структур ОГ после термического отжига при 360°C (рис. 109 а) и 600°C (рис. 109 в) в N_2/H_2 ВАХ линейны. Соотношение концентрации углерода и кислорода C:O в оксиде графена после отжига при 360°C, согласно данным

РФЭС, увеличилось до 7.5 (рис. 76 г). После формовки электрическим полем при напряжениях до 70 В ВАХ этой структуры оставалась линейной без проявления резистивного переключения (рис. 109 б), что можно объяснить высокой степенью восстановления оксида графена до структуры, близкой к графену.



Рис. 109. ВАХ планарной структуры на основе оксида графена после отжига при 360°С (а) и при 600°С (в) в токе N₂/H₂ до и после формовки напряжением 70 В (б) и 40 В, соответственно.

Электронно-лучевой отжиг оксида графена приводил к более эффективному формированию барьерных слоев и резистивному переключению структуры. Гальваномагнитные измерения структуры, отожжённой электронным пучком, указывали на р-тип проводимости с концентрацией дырок 5×10^{16} см⁻³ (таблица 7). ВАХ структуры после обработки электронным пучком была нелинейной со слабо выраженным гистерезисом (рис. 110 а). После ее формовки наблюдался отчетливый биполярный гистерезис, который свидетельствовал о резистивном переключении структуры из СВС ($R_{CBC} = (1.2 \pm 0.1) \times 10^{11}$ См) к СНС ($R_{CHC} = (6.7 \pm 0.4) \times 10^{8}$ См) (~2 порядка величины) при

напряжении переключения 0.8-0.9 В (рис. 110 б и таблица 13). Полученные структуры показали хорошую воспроизводимость резистивного переключения (>20) с небольшим разбросом напряжений переключения (0.05÷0.1 В).



Рис. 110. ВАХ планарной структуры на основе оксида графена, обработанного электронным пучком, до (а) и после формовки напряжением 20 В (б - в полулогарифмических координатах).

Следует отметить, что после обработки электронным пучком, структура демонстрировала высокую проводимость р-типа (таблица 7). Используемый в работе электронно-стимулированный отжиг, возможно, инициирует радикальный механизм восстановления ОГ, в котором горячие электроны, рождаемые электронным пучком, разрывают связи С-О и С-Н как наиболее слабые (по сравнению с С-С) по радикальному механизму. Образующиеся при этом радикалы О и Н рекомбинируют с образованием H₂O, H₂, O₂, а нескомпенсированный на ОГ заряд идет на восстановление двойной углеродной связи С=С.

Таблица 13. Сопротивление и напряженность поля в планарной структуре на основе оксида графена, обработанного электронным пучком, после формовки напряжением 20В, рассчитанное из ВАХ (рис.110 б).

Напряжение формовки, В	+20
Е, В/м	2.5×10^5
R _{СВС} , Ом	$(1.2\pm0.1)\times10^{11}$
R _{СНС} , Ом	$(6.7\pm0.4) \times 10^8$
Для получения структур на основе оксида графена с проводимостью р-типа была проведена модификация хлоридом железа (III) (FeCl₃). Структуры, полученные модификацией оксида графена, показывали хорошо воспроизводимый эффект резистивного переключения (>20 кривых) (рис. 111 б и таблица 14). Модификация структуры приводила к уменьшению величины напряжения формовки с 20 В до 8 В и величины переключающего напряжения с 0.9 до 0.7 В. Сопротивление структуры при переключении менялось более чем на 2 порядка.



Рис. 111. ВАХ планарной структуры на основе оксида графена, модифицированного FeCl₃ и электронным пучком до (a) и после формовки напряжением 8 В (б - в полулогарифмических координатах).

Таблица 14. Сопротивление и напряженность поля в планарной структуре на основе оксида графена, модифицированного FeCl₃ и отожженного электронным пучком, после формовки напряжением 8В, рассчитанное из ВАХ (рис. 111 б).

Напряжение формовки, В	+8
Е, В/м	10 ⁵
R _{СВС} , Ом	$(8.6\pm0.5)\times10^{6}$
R _{СНС} , Ом	$(2.7\pm0.2) \times 10^4$

Уменьшение напряжения формовки структуры ОГ и напряжения резистивного переключения после модификации его акцепторной примесью может быть связано с увеличением высоты формирующего барьера на границе формирующий электрод/ОГ и уменьшением толщины встроенного барьера при легировании (рис. 112).



Рис. 112. Схематичное представление зонной диаграммы «металл/ р-оксид графена» до и после формовки.

Следует отметить, что геттерирование легирующей примеси структурными дефектами может приводить к образованию встроенных областей с отличным от пленки типом электрической проводимости и формированием на их интерфейсах встроенных зарядов, приводящих к нелинейному транспорту свободных носителей. Захват носителей заряда в структурах со встроенным потенциалом может существенно влиять на процесс протекания через структуру токов. Контролирование такого процесса используется, например, в приборах энергонезависимой флэш-памяти с плавающим затвором.

4.3.3. Резистивное переключение в планарных структурах «графен/оксид графена/оксид цинка»

В планарной структуре, изготовленной на основе двух-трехслойного графена на SiO₂/Si подложке с наночастицами оксида цинка, расстояние между графеновыми электродами составляло ~ 1.5 см. После локального фотокаталитического окисления графена электросопротивление структуры возрастало на 2 порядка, ВАХ становилась отчетливо нелинейной (рис. 96), но гистерезис не наблюдался.

После формовки структуры напряжением 5 В в течение 5 мин на ВАХ наблюдался ярко выраженный униполярный гистерезис (рис. 113) как следствие эффекта переключения сопротивления (п. 4.3.1). Сопротивление при переходе из CBC (R_{CBC} = (3.9±0.2) ×10⁷OM) в CHC (R_{CHC} = (1.1±0.1) ×10⁶ OM) менялось на ~1 порядок при напряжении переключения 3.5 В (таблица 15).

Таблица 15. Сопротивление структуры «графен/оксид графена/наночастицы ZnO» после формовки напряжением 5 В, рассчитанное из BAX (рис.113).

	Напряжение	R , Ом		
Структура	формовки, В	R _{CBC}	R _{CHC}	
До ФКО	0	$(4.4\pm0.1) \times 10^4$		
После ФКО	5	$(3.9\pm0.2) \times 10^7$	$(1.1\pm0.1) \times 10^6$	

Увеличение значения переключающего напряжения и уменьшение величины CBC/CHC (до 1 порядка) по сравнению с планарными структурами, рассмотренными ранее, связано с увеличением расстояния между электродами (1.5 см), что приводит к значительному уменьшению напряженности электрического поля. Следует отметить, что контроль распределения наночастиц ZnO по поверхности графена и контроль их размера, позволяет создать латеральные наногетеропереходы "графен-оксид графена" с электрическим доступом к ним через не окисленные хорошо проводящие слои графена.



Рис. 113. ВАХ планарной структуры «графен/оксид графена/наночастицы ZnO» после формовки напряжением 5В в полулогарифмических координатах.

4.4. Формирование вертикальных гетероструктур «графен/оксид графена/наностержни оксида цинка»

4.4.1. Структура и свойства оксида цинка, синтезированного на графене

В работе были получены и исследованы также резистивно переключающиеся структуры на основе оксида графена в вертикальной геометрии. В качестве электродов для таких структур были использованы прозрачные для видимого света наностержни оксида цинка и графен.

наностержней ZnO хорошо отработана Методика роста И описана в экспериментальной части. Полученные плёнки были охарактеризованы методами рентгеновской дифракции (РФА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). По данным РФА, представленным на рис. 114, полученный массив стержней является соответствует модификации однофазным И вюрцитной ZnO. Соотношение интенсивностей пиков на экспериментальной рентгенограмме, которое отличается от табличных из базы данных PC PDF [36-1451], объясняется тем, что массивы наностержней оксида цинка обладают преимущественной ориентацией вдоль оси с и ориентированы перпендикулярно подложке.



Рис.114. Данные РФА массива стержней ZnO.

Стержни оксида цинка растут на графене упорядоченно и вертикально (рис. 115). В случае участков идеального графена можно добиться очень высокой плотности стержней (рис. 115 справа), в случае дефектов в графене (например, границы зерен, дырки),

плотность стержней уменьшается (рис. 115 слева). При росте стержней на кремнии при тех же условиях синтеза характерное их распределение обычно подобно распределению, представленному на рис. 115 слева.



Рис. 115. РЭМ изображения микроструктуры «графен/оксид графена /стержни ZnO» (вид сверху).

Стержни ZnO, выращенные на графене, структурно совершенны, имеют гексагональную огранку и растут, в отличие от других подложек, образуя очень тонкий (~20 нм) переходный слой (рис. 116).



Рис. 116. РЭМ изображение микроструктуры «графен/оксид графена /стержни ZnO» (поперечное сечение).

В работе [129] проводилось сравнение роста стержней ZnO по методике синтеза химического осаждения из растворов на графеновой подложке и на подложке SiO₂. С помощью РЭМ исследований и модельных квантово-химических расчетов (рис. 117) было показано, что адгезия ZnO к графену гораздо лучше, чем к SiO₂. Авторы работы объясняли это, исходя из симметрии кристаллических решеток графена, оксида кремния и оксида цинка: графен - гексагональная, SiO₂ (кварц)- гексагональная, ZnO - гексагональная.



Рис. 117. Моделирование химических связей ZnO (0001) к графену (0002)(a) и ZnO к SiO₂ (б) [125].

Как видно из рис. 117, в случае (а) гетероструктуры «графен/зародыши ZnO» все атомы цинка связаны с атомами углерода. В случае (б) гетероструктуры «SiO₂/зародыши ZnO» половина атомов кислорода из верхней плоскости SiO₂ связана с атомами цинка, а половина атомов кислорода из нижней плоскости SiO₂ не связана с атомами цинка. Поэтому на границе SiO₂/зародыши возникает структурное несоответствие, которое в дальнейшем может вносить дефекты при росте стержней ZnO и ухудшать адгезию стержней к SiO₂.

Следует отметить, что наностержни ZnO показывают хорошие оптические свойства. Высокое структурное совершенство стержней ZnO, выращенных на графене, подтверждается высокой интенсивностью экситонной люминесценции при комнатной температуре и отсутствием дефектной люминесценции в видимой области (рис. 118).

Изображение стержней в режиме экситонной (382 нм) катодолюминесценции (рис. 119 нижний) показывает равномерную люминесценцию вдоль стержней с небольшим подавлением на верхней грани, что может быть связано с влиянием примеси (аналогично каталитическому росту стержней на золоте и др. металлах) или свойствами самого стержня, как волновода (резонатора) (отражение света от верхней грани при данных условиях возбуждения люминесценции электронным пучком).



Рис. 118. Катодолюминесценция структуры «графен/оксид графена /стержни ZnO». Энергия возбуждения электронным пучком 10 кэВ.



Рис. 119. Изображения структуры «графен/оксид графена/стержни ZnO» в режиме вторичных электронов (верхний) и в режиме монохроматической катодолюминесценции (нижний). Энергия возбуждения электронным пучком 10 кэВ и длина волны записи изображения 382 нм.

Кроме того, при увеличении плотности тока накачки электронным пучком до 10-100 А×см⁻² наблюдалась стимулированная эмиссия (узкие пики на спектре на 382 нм, 387 нм и т.д.) (рис. 120), что свидетельствует о хорошем оптическом качестве кристаллических стержней и возможности изготовления из них УФ экситонных лазеров, работающих при комнатной температуре. Следует отметить, что на УФ-спектре структуры со стороны графена не проявляется дефектная люминесценция в видимой области (рис. 121), которую обычно наблюдают при использовании других подложек и буферных слоев.



Рис. 120. Стимулированная катодолюминесценция структуры «графен/оксид графена/стержни ZnO». Энергия возбуждения 10 кэВ, плотность тока 50 А×см⁻².



Рис. 121. Катодолюминесценция структуры «графен/оксид графена /стержни ZnO», возбужденная со стороны прозрачного графенового слоя. Энергия возбуждения электронным пучком 10 кэВ.

Изображение стержней в режиме экситонной (382 нм) катодолюминесценции (рис. 122 - справа) также показывает равномерную УФ-люминесценцию наностержней ZnO со стороны графена на сколе структуры.



Рис. 122. Изображения структуры «графен/оксид графена/стержни ZnO» (скол) в режиме вторичных электронов (слева) и в режиме монохроматической катодолюминесценции (справа). Энергия возбуждения сфокусированным пучком 10 кэВ и запись изображения на длине волны 382 нм.

Известно, что стержни ZnO, выращенные гидротермально, обладают хорошей электрической проводимостью, что позволяет использовать их в качестве электродов, открывая возможность получения структур на основе графен/оксид графена/ZnO, прозрачных в видимом свете.

4.4.2. Структура и свойства интерфейса графен/оксид цинка

Для анализа морфологии графеновых слоев до и после формирования на них вертикальной структуры была использована КР спектроскопия. Известно, что по соотношению интенсивностей пиков 2D и G можно определить количество слоев в графене [130-134].



Рис. 123. КР спектры одно-двухслойного графена (а), многослойного графена (б) и КР карты распределения толщины графеновых пленок одно-двухслойного графена (в) и многослойного графена (г) на SiO₂/Si. Энергия возбуждающего лазера 2.54эВ.

На рис. 123 показаны КР спектры, полученные с пленок одно-двухслойного графена (I(2D)/I(G) ~1.85) (а) и многослойного графена (I(2D)/I(G) ~0.65) (б). Для анализа распределения толщины графеновых пленок были построены по отношению интенсивностей пика 2D к пику G (I(2D)/I(G)) КР карты с областей 10×10 µм. Шкала цветовой палитры определялась отношением интенсивностей пика 2D к пику G (I(2D)/I(G)). Как видно на рис. 123 исходные пленки графена содержат преимущественно один-два слоя (рис. 123 в) и больше двух слоев (рис. 123 г).

На рис. 124 а показан КР спектр одно-двухслойного графена после роста на нем стержней ZnO. Как видно из спектра, вклад пиков D, D'и (D+D'), связанных с дефектами, существенно увеличился. 2D и G пики уширились, а отношение интенсивностей пика G к пику D уменьшилось в 2 раза. Из-за нарушения sp²- структуры уменьшилось также отношение I(2D)/I(G). Спектр одно-двухслойного графена после роста ZnO подобен спектру графена после окисления в кислородной плазме (Рис. 92)[60, 92, 135]. Это

указывает на то, что графен во время роста стержней окисляется вблизи интерфейса графен/ZnO. На КР спектре многослойного графена (рис. 124 б) после роста стержней ZnO значительных изменений не произошло. Анализ формирования вертикальных структур на разных графеновых подложках позволяет предположить, что в процессе роста стержней ZnO происходит окисление одного-двух слоев графена. В случае многослойного графена основной вклад в спектр дают нижние слои, не подвергнувшиеся окислению.



Рис. 124. КР спектры одно-двухслойного графена (а) и многослойного графена (б) после роста стержней ZnO. Энергия возбуждающего лазера 2.54эВ.

Электрическая проводимость графеновых пленок после роста на них стержней ZnO уменьшилась почти на порядок (рис. 125).



Рис. 125. ВАХ многослойного графена до (черные квадраты) и после (красные квадраты) роста стержней ZnO.

В процессе синтеза стержней ZnO имеющиеся в слабощелочном растворе ацетата цинка группы OH⁻, CH₃COO⁻ могут образовать связи с графеном вблизи интерфейса графен/ZnO, а также по границам зерен и краям дырок в графене (рис. 126). Возможность окисления графена во время роста стержней хорошо согласуется с данными КР спектроскопии, представленными выше, а также с данными электрических характеристик графена до и после роста стержней, представленными на рис. 125.



Рис. 126. Схема предполагаемого окисления графена во время роста стержней ZnO.

4.4.3. Эффект резистивного переключения в вертикальных гетероструктурах «многослойный графен/оксид графена/наностержни оксида цинка»

Вертикальная гетероструктура «многослойный графен/ОГ/стержни ZnO» демонстрировала гистерезис BAX без формовки структуры (рис. 127 а) и хорошо воспроизводимое резистивное переключение после ее формовки при низких напряжениях (<5 B) (рис. 127 б) с отношением сопротивлений 10³ при напряжениях смещения < 3 B.

Формовка структур приводит к обогащению кислородными группами барьерного слоя вблизи интерфейса графен/ZnO в электрическом поле. В структурах со стержнями оксида цинка нанометровые области окисленного графена позволяют перестраивать структуру при малых формирующих напряжениях, благодаря высокому значению напряженности электрического поля. При положительном напряжении смещения на стержни ZnO кислородные группы мигрируют из барьерного слоя оксида графена в оксид цинка, который, как известно, является хорошим стоком для кислородных групп, благодаря наличию в нем вакансий кислорода. Этот процесс приводит к образованию проводящих областей в оксиде графена. Структура при напряжении смещения 2.7 В

переключается из СВС в СНС. Обратный переход из СНС в СВС происходит при более -0.7 B. Сильная низком напряжении смещения нелинейность структуры, демонстрирующей более высокое сопротивление и меньшие токи утечки при обратном напряжении, позволяет приложить к ней более высокие поля при обратном смещении. Следует отметить, что перестройка кислородных групп в барьерном слое может проходить в пределах малых транспортных длин и за короткие времена. Сопротивление при переходе из состояния высокого сопротивления в состояние низкого сопротивления изменялось на 3 порядка и ограничивалось сопротивлением стержня (рис. 127 б). Переключение сопротивления в структуре хорошо воспроизводилось (серия измерений >10 раз) в пределах небольшого разброса напряжений переключения (±0.5 В).



Рис. 127. ВАХ вертикальной структуры «многослойный графен/оксид графена/стержни ZnO» (а) до и (б) после формовки напряжением 1В в полулогарифмических координатах.

Таблица 16. Сопротивление структуры мног	ослойный графен/оксид графена/стержни
ZnO с ПММА после формовки, ра	ссчитанное из ВАХ (рис.85 б).

Напряжение формовки, В	-1
R _{СВС} , Ом	$(1.1\pm0.1) \times 10^8$
R _{CHC} , Ом	$(2.7\pm0.4) \times 10^5$

В процессе формирования барьерного слоя и перестройки структуры могут участвовать гидроксильные группы, находящиеся на поверхности стержней ZnO после синтеза и отжига при 250°C. Наличие этих групп было подтверждено данными ИК-спектроскопии (рис. 128). Широкий пик в районе 2750-3750 см⁻¹ относится к

валентным колебаниям H_2O и OH^- , а пик в 500-1750 см⁻¹- к деформационным колебаниям H_2O и OH^- .





Рис. 128. ИК-спектр стержней ZnO после отжига 250°С.

Рис. 129. РЭМ изображение структуры «многослойный графен/оксид графена /стержни ZnO/ПММА».

Для уменьшения вклада поверхностной проводимости стержни ZnO были покрыты ПММА (рис. 129). Структура «многослойный графен/стержни ZnO/ПММА» демонстрировала биполярное резистивное переключение, ток в которой ограничивался сопротивлением стержня. При переходе из CBC (R_{CBC} = (7.2±0.1)×10⁶ OM) в CHC ((6±0.05)×10⁴ OM) сопротивление в структуре менялось на 2 порядка (рис. 130), тогда как без пассивирующего слоя ПММА - на 3 порядка.



Рис. 130. ВАХ структуры «многослойный графен/оксид графена/стержни ZnO/ПММА» после формовки 1В в полулогарифмических координатах.

Таблица 1	7. Сопротивление	структуры м	ногослойный	графен/	оксид граф	рена/о	стержни
	ZnO/ПММА посл	іе формовки,	рассчитанное	е из ВАХ	К (рис. 130)).	

Напряжение формовки В	-1
R _{CBC} , Ом	$(7.2\pm0.1)\times10^{6}$
R _{СНС} , Ом	$(6\pm0.05) \times 10^4$

Структура «один-двухслойный графен/ОГ/стержни ZnO» резистивно не переключалась даже при сравнительно высоких напряжениях формовки (рис. 131).



Рис. 131. ВАХ структуры «одно-двухслойный графен/оксид графена/стержни ZnO» после формовки.

Такое поведение структуры можно объяснить полным окислением одно-двухслойного графена, приводящему к существенному увеличению латерального размера структуры и необходимого для ее переключения напряжения смещения (рис. 132).



Рис. 132. Схема вертикальной гетероструктуры «одно-двухслойный графен/оксид графена/стержни ZnO».

В случае многослойного графена окисленные верхние слои вблизи интерфейса ZnO/графен резистивно переключались уже при небольших напряжениях, благодаря прямому доступу отдельной переключающей К структуре «ZnO наностержень/окисленный графен» через нижние неокисленные И хорошо проводящие слои графена (рис. 133). Из-за нанометровых размеров одного-двух слоев окисленного графена в такой структуре небольшие напряжения смещения приводят к высоким электрическим полям, которые вызывают переключение структуры. Наблюдаемое резистивное переключение в таких структурах хорошо описывается механизмом формирования проводящих графеновых областей в обогащенных кислородом барьерных слоях, в результате миграции кислородных групп в 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 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.



Рис. 133. Схема вертикальной гетероструктуры «многослойный графен/оксид графена/стержни ZnO».

Эффект резистивного переключения в исследованных в работе наноструктурах наблюдался как в планарной геометрии, описанный в п. 4.3. (Al/BOГ/Al, Ti/BOГ/Ti, Ті/ВОГ_FeCl₃/Ті, графен/фотоокисленный графен/графен), так и в вертикальной (графен/многослойный графен/ОГ/ZnO). Более высокие величины отношений сопротивлений при переключении из СВС в СНС (таблица 18) наблюдались в вертикальных структурах. В случае вертикальной структуры тонкий барьерный слой (верхние один-два слоя графена на интерфейсе с ZnO) отдельной переключающей структуры «многослойный графен/оксид графена /стержни ZnO» располагался между электродами «стержни ZnO» и «графен» в прямом доступе через хорошо проводящие нижние слои графена, а измеряемое сопротивление при переключении ограничивалось сопротивлением стержня. В случае планарных структур измеряемое значение тока при переключении ограничивалось сопротивлением всей латеральной структуры, т.е. вклад в электросопротивление вносил не только барьерный переключаемый слой, но и слой полупроводникового оксида графена значительного размера в плоскости структуры.

	Способ		Расстояние	Отношение	
Структура	обработки	Геометрия	между	сопротивлений	
	оксида графена		электродами	CBC/CHC	
	обработка				
ΑΙ/ΒΟΓ/ΑΙ	аск. кислотой и		30 мкм	10^{3}	
	отжиг при 200°С				
Τί/ΒΟΓ/Τί	обработка		<u>80 yan</u> a	10 ²	
	эл. пучком		OU MKM	10	
Ti/BOΓ_FeCl₃/Ti	модификация	планарная			
	FeCl ₃ и обработка		80 мкм	10^{2}	
	эл. пучком				
графен/ОГ/графен	фотокаталит.				
	окисление		1.5 см	10 ¹	
	графена с ZnO				
графен/OГ/ZnO	рост стержней	DADTHROTH	~1 IM	10 ³	
	ZnO на графене	вертикальная	1 11111	10	

Таблица 18. Характеристики исследованных структур с резистивным переключением.

5. 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.

126

6. Список литературы

1. Strukov D.B., Snider G.S., Stewart D.R. [$u \partial p$.] The missing memristor found // Nature. 2008. T. 453, No 7191. C. 80-83.

2. Geim A.K., Grigorieva I.V. Van der Waals heterostructures // Nature. 2013. T. 499, № 7459. C. 419-425.

3. Jeong H.Y., Kim J.Y., Kim J.W. [*u* ∂*p*.] Graphene Oxide Thin Films for Flexible Nonvolatile Memory Applications // Nano Letters. 2010. T. 10, № 11. C. 4381-4386.

4. Zhuge F., Hu B., He C. [$u \partial p$.] Mechanism of nonvolatile resistive switching in graphene oxide thin films // Carbon. 2011. T. 49, No 12. C. 3796-3802.

5. Sawa A. Resistive switching in transition metal oxides // Materials Today. 2008. T. 11, № 6. C. 28-36.

6. Zhang L., Diao S., Nie Y. [$u \partial p$.] Photocatalytic Patterning and Modification of Graphene // Journal of the American Chemical Society. 2011. T. 133, No 8. C. 2706-2713.

7. Moore G.E. Cramming More Components Onto Integrated Circuits // Proceedings of the IEEE. 1998. T. 86, № 1. C. 82-85.

8. Samsung Electronics Co. L. Samsung Mass Producing High-Performance 128-gigabit 3-bit Multi-level-cell NAND Flash Memory. 2013. URL: https://memorylink.samsung.com/ecomobile/news-events/press-

releases/detail.do?newsId=12761.

9. Geim A.K. Graphene: Status and Prospects // Science. 2009. T. 324, № 5934. C. 1530-1534.

10. Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene // Nat Mater. 2007. T. 6, № 3. C. 183-191.

11. Kim K.S., Zhao Y., Jang H. [$u \partial p$.] Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes // Nature. 2009. T. 457, No 7230. C. 706-710.

12. Castro Neto A.H. The carbon new age // Materials Today. 2010. T. 13, № 3. C. 12-17.

13. Vinogradov N.A., Simonov K.A., Generalov A.V. [$u \partial p$.] Controllable p-doping of graphene on Ir(111) by chlorination with FeCl 3 // Journal of Physics: Condensed Matter. 2012. T. 24, No 31. C. 314202.

14. Baltazar J., Sojoudi H., Paniagua S.A. [*u ∂p.*] Facile Formation of Graphene P–N Junctions Using Self-Assembled Monolayers // The Journal of Physical Chemistry C. 2012. T. 116, № 36. C. 19095-19103.

15. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. [*u ∂p.*] Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films // Science. 2004. T. 306, № 5696. C. 666-669.

16. Schedin F., Geim A.K., Morozov S.V. [$u \partial p$.] Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene // Nat Mater. 2007. T. 6, No 9. C. 652-655.

17. Bianco A., Cheng H.-M., Enoki T. $[u \partial p.]$ All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials // Carbon. 2013. T. 65, No 0. C. 1-6.

18. Van Bommel A.J., Crombeen J.E., Van Tooren A. LEED and Auger electron observations of the SiC(0001) surface // Surface Science. 1975. T. 48, № 2. C. 463-472.

19. Berger C., Song Z., Li T. [$u \partial p$.] Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics // The Journal of Physical Chemistry B. 2004. T. 108, No 52. C. 19912-19916.

20. Lee Y., Bae S., Jang H. [$u \partial p$.] Wafer-Scale Synthesis and Transfer of Graphene Films // Nano Letters. 2010. T. 10, No 2. C. 490-493.

21. Terai M., Hasegawa N., Okusawa M. [$u \partial p$.] Electronic states of monolayer micrographite on TiC(111)-faceted and TiC(410) surfaces // Applied Surface Science. 1998. T. 130–132, No 0. C. 876-882.

22. Nagashima A., Itoh H., Ichinokawa T. $[u \partial p.]$ Change in the electronic states of graphite overlayers depending on thickness // Physical Review B. 1994. T. 50, No 7. C. 4756-4763.

23. Vaari J., Lahtinen J., Hautojärvi P. The adsorption and decomposition of acetylene on clean and K-covered Co(0001) // Catalysis Letters. 1997. T. 44, № 1-2. C. 43-49.

24. Tanaka T., Itoh A., Yamashita K. $[u \partial p.]$ Heteroepitaxial System of h-BN/Monolayer Graphene on Ni(111) // Surface Review and Letters. 2003. T. 10, No 04. C. 697-703.

25. Reina A., Jia X., Ho J. [$u \partial p$.] Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition // Nano Letters. 2008. T. 9, No 1. C. 30-35.

26. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. Intercalation compounds of graphite // Advances in Physics. 2002. T. 51, № 1. C. 1-186.

27. Shioyama H. Cleavage of graphite to graphene // Journal of Materials Science Letters. 2001. T. 20, № 6. C. 499-500.

28. Choi E.-Y., Choi W.S., Lee Y.B. [*u ∂p.*] Production of graphene by exfoliation of graphite in a volatile organic solvent // Nanotechnology. 2011. T. 22, № 36. C. 365601.

29. Kobayashi T., Bando M., Kimura N. [$u \partial p$.] Production of a 100-m-long high-quality graphene transparent conductive film by roll-to-roll chemical vapor deposition and transfer process // Applied Physics Letters. 2013. T. 102, No 2. C. -.

30. Viculis L.M., Mack J.J., Kaner R.B. A chemical route to carbon nanoscrolls // Science. 2003. T. 299, № 5611. C. 1361-1361.

31. Horiuchi S., Gotou T., Fujiwara M. [*u ∂p.*] Single graphene sheet detected in a carbon nanofilm // Applied Physics Letters. 2004. T. 84, № 13. C. 2403-2405.

32. Stankovich S., Piner R.D., Chen X. [$u \partial p$.] Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate) // Journal of Materials Chemistry. 2006. T. 16, No 2. C. 155-158.

33. Морозов С.В., Новоселов К.С., Гейм А.К. Электронный транспорт в графене // Успехи физических наук. 2008. Т. 178, № 7. С. 776-780.

34. Cavallo F., Rojas Delgado R., Kelly M.M. *[u dp.]* Exceptional Charge Transport Properties of Graphene on Germanium // ACS Nano. 2014.10.1021/nn503381m.

35. Woods C.R., Britnell L., Eckmann A. [$u \partial p$.] Commensurate-incommensurate transition in graphene on hexagonal boron nitride // Nat Phys. 2014. T. 10, No 6. C. 451-456.

36. Chen J.H., Jang C., Adam S. [$u \partial p$.] Charged-impurity scattering in graphene // Nat Phys. 2008. T. 4, No 5. C. 377-381.

37. Bostwick A., Ohta T., Seyller T. [$u \partial p$.] Quasiparticle dynamics in graphene // Nat Phys. 2007. T. 3, No 1. C. 36-40.

38. Voloshina E.N., Generalov A., Weser M. [$u \partial p$.] Structural and electronic properties of the graphene/Al/Ni(111) intercalation system // New Journal of Physics. 2011. T. 13, No 11. C. 113028.

39. Grüneis A., Attaccalite C., Rubio A. [$u \partial p$.] Angle-resolved photoemission study of the graphite intercalation compound KC: A key to graphene // Physical Review B. 2009. T. 80, No 7. C. 075431.

40. Wehling T.O., Novoselov K.S., Morozov S.V. [$u \partial p$.] Molecular Doping of Graphene // Nano Letters. 2007. T. 8, No 1. C. 173-177.

41. Li B., Zhou L., Wu D. [$u \partial p$.] Photochemical Chlorination of Graphene // ACS Nano. 2011. T. 5, No 7. C. 5957-5961.

42. Jung N., Kim N., Jockusch S. [$u \partial p$.] Charge Transfer Chemical Doping of Few Layer Graphenes: Charge Distribution and Band Gap Formation // Nano Letters. 2009. T. 9, No 12. C. 4133-4137.

43. Shim M., Javey A., Kam N.W. [$u \partial p$.] Polymer functionalization for air-stable n-type carbon nanotube field-effect transistors // J Am Chem Soc. 2001. T. 123, No 46. C. 11512-11513.

44. Sojoudi H., Baltazar J., Tolbert L.M. [*u ∂p.*] Creating Graphene p–n Junctions Using Self-Assembled Monolayers // ACS Applied Materials & Interfaces. 2012. T. 4, № 9. C. 4781-4786.

45. Eda G., Fanchini G., Chhowalla M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material // Nat Nano. 2008. T. 3, № 5. C. 270-274.

46. Mkhoyan K.A., Contryman A.W., Silcox J. [*u* ∂*p*.] Atomic and Electronic Structure of Graphene-Oxide // Nano Letters. 2009. T. 9, № 3. C. 1058-1063.

47. Gómez-Navarro C., Weitz R.T., Bittner A.M. [$u \partial p$.] Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets // Nano Letters. 2007. T. 7, No 11. C. 3499-3503.

48. Eda G., Lin Y.-Y., Miller S. $[u \partial p.]$ Transparent and conducting electrodes for organic electronics from reduced graphene oxide // Applied Physics Letters. 2008. T. 92, No 23. C. -.

49. Becerril H.A., Mao J., Liu Z. *[u ∂p.]* Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors // ACS Nano. 2008. T. 2, № 3. C. 463-470.

50. Wu J., Becerril H.A., Bao Z. [$u \partial p$.] Organic solar cells with solution-processed graphene transparent electrodes // Applied Physics Letters. 2008. T. 92, No 26. C. -.

51. Brodie B.C. On the Atomic Weight of Graphite // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. 1859. T. 149. C. 249-259.

52. Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W. [$u \partial p$.] The chemistry of graphene oxide // Chemical Society Reviews. 2010. T. 39, No 1. C. 228-240.

53. Tung V.C., Allen M.J., Yang Y. [$u \partial p$.] High-throughput solution processing of large-scale graphene // Nat Nano. 2009. T. 4, No 1. C. 25-29.

54. Fowler J.D., Allen M.J., Tung V.C. [$u \partial p$.] Practical Chemical Sensors from Chemically Derived Graphene // ACS Nano. 2009. T. 3, No 2. C. 301-306.

55. Echtermeyer T.J., Lemme M.C., Baus M. [*u ∂p.*] Nonvolatile Switching in Graphene Field-Effect Devices // Electron Device Letters, IEEE. 2008. T. 29, № 8. C. 952-954.

56. He C.L., Zhuge F., Zhou X.F. [$u \partial p$.] Nonvolatile resistive switching in graphene oxide thin films // Applied Physics Letters. 2009. T. 95, No 23. C. -.

57. Kim D.C., Seo S., Ahn S.E. [$u \partial p$.] Electrical observations of filamentary conductions for the resistive memory switching in NiO films // Applied Physics Letters. 2006. T. 88, No 20. C. -.

58. Choi B.J., Jeong D.S., Kim S.K. [$u \partial p$.] Resistive switching mechanism of TiO2 thin films grown by atomic-layer deposition // Journal of Applied Physics. 2005. T. 98, No 3. C. -.

59. Ogimoto Y., Tamai Y., Kawasaki M. [$u \partial p$.] Resistance switching memory device with a nanoscale confined current path // Applied Physics Letters. 2007. T. 90, No 14. C. -.

60. Nourbakhsh A., Cantoro M., Vosch T. [$u \partial p$.] Bandgap opening in oxygen plasma-treated graphene // Nanotechnology. 2010. T. 21, No 43. C. 435203.

61. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтез. Москва: "Мир", 1985.

62. Hummers W.S., Offeman R.E. Preparation of Graphitic Oxide // Journal of the American Chemical Society. 1958. T. 80, № 6. C. 1339-1339.

63. Уббелоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. Москва: Мир, 1965.

64. Meyer B.K., Alves H., Hofmann D.M. $[u \partial p.]$ Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO // physica status solidi (b). 2004. T. 241, No 2. C. 231-260.

65. Ruess G. Über das Graphitoxyhydroxyd (Graphitoxyd) // Monatshefte für Chemie. 1947. T. 76, № 3-5. C. 381-417.

66. Szabó T., Berkesi O., Forgó P. [*u ∂p.*] Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides // Chemistry of Materials. 2006. T. 18, № 11. C. 2740-2749.

67. Clause A., Plass R., Boehm H.P. [*u* ∂*p*.] Untersuchungen zur Struktur des Graphitoxyds // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1957. T. 291, № 5-6. C. 205-220.

68. Nakajima T., Mabuchi A., Hagiwara R. A new structure model of graphite oxide // Carbon. 1988. T. 26, № 3. C. 357-361.

69. He H., Riedl T., Lerf A. [*u* ∂*p*.] Solid-State NMR Studies of the Structure of Graphite Oxide // The Journal of Physical Chemistry. 1996. T. 100, № 51. C. 19954-19958.

70. Titelman G.I., Gelman V., Bron S. $[u \partial p.]$ Characteristics and microstructure of aqueous colloidal dispersions of graphite oxide // Carbon. 2005. T. 43, No 3. C. 641-649.

71. Stankovich S., Dikin D.A., Piner R.D. [$u \partial p$.] Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide // Carbon. 2007. T. 45, No 7. C. 1558-1565.

72. Fernández-Merino M.J., Guardia L., Paredes J.I. $[u \partial p.]$ Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions // The Journal of Physical Chemistry C. 2010. T. 114, No 14. C. 6426-6432.

73. Si Y., Samulski E.T. Synthesis of Water Soluble Graphene // Nano Letters. 2008. T. 8, № 6. C. 1679-1682.

74. Yang D., Velamakanni A., Bozoklu G. [$u \partial p$.] Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy // Carbon. 2009. T. 47, No 1. C. 145-152.

75. Guo L., Shao R.-Q., Zhang Y.-L. [$u \partial p$.] Bandgap Tailoring and Synchronous Microdevices Patterning of Graphene Oxides // The Journal of Physical Chemistry C. 2012. T. 116, No 5. C. 3594-3599.

76. Wei Z., Wang D., Kim S. [$u \partial p$.] Nanoscale tunable reduction of graphene oxide for graphene electronics // Science. 2010. T. 328, No 5984. C. 1373-1376.

77. Ganguly A., Sharma S., Papakonstantinou P. [$u \partial p$.] Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution In Situ X-ray-Based Spectroscopies // The Journal of Physical Chemistry C. 2011. T. 115, No 34. C. 17009-17019.

78. Pandey D., Reifenberger R., Piner R. Scanning probe microscopy study of exfoliated oxidized graphene sheets // Surface Science. 2008. T. 602, № 9. C. 1607-1613.

79. Jeong H.K., Jin M.H., So K.P. [$u \partial p$.] Tailoring the characteristics of graphite oxides by different oxidation times // Journal of Physics D: Applied Physics. 2009. T. 42, No 6. C. 065418.

80. Luo Z., Vora P.M., Mele E.J. [$u \partial p$.] Photoluminescence and band gap modulation in graphene oxide // Applied Physics Letters. 2009. T. 94, No 11. C. -.

81. Yan J.-A., Xian L., Chou M.Y. Structural and Electronic Properties of Oxidized Graphene // Physical Review Letters. 2009. T. 103, № 8. C. 086802.

82. Eda G., Lin Y.-Y., Mattevi C. [*u ∂p.*] Blue Photoluminescence from Chemically Derived Graphene Oxide // Advanced Materials. 2010. T. 22, № 4. C. 505-509.

83. Boukhvalov D.W., Katsnelson M.I. Modeling of Graphite Oxide // Journal of the American Chemical Society. 2008. T. 130, № 32. C. 10697-10701.

84. Mattson E.C., Pu H., Cui S. [$u \partial p$.] Evidence of Nanocrystalline Semiconducting Graphene Monoxide during Thermal Reduction of Graphene Oxide in Vacuum // ACS Nano. 2011. T. 5, No 12. C. 9710-9717.

85. Masubuchi S., Arai M., Machida T. Atomic Force Microscopy Based Tunable Local Anodic Oxidation of Graphene // Nano Letters. 2011. T. 11, № 11. C. 4542-4546.

86. Malard L.M., Pimenta M.A., Dresselhaus G. [$u \partial p$.] Raman spectroscopy in graphene // Physics Reports. 2009. T. 473, No 5–6. C. 51-87.

87. Khrapach I., Withers F., Bointon T.H. $[u \partial p.]$ Novel Highly Conductive and Transparent Graphene-Based Conductors // Advanced Materials. 2012. T. 24, No 21. C. 2844-2849.

88. Zhao W., Tan P.H., Liu J. [$u \partial p$.] Intercalation of Few-Layer Graphite Flakes with FeCl3: Raman Determination of Fermi Level, Layer by Layer Decoupling, and Stability // Journal of the American Chemical Society. 2011. T. 133, No 15. C. 5941-5946.

89. Zhan D., Sun L., Ni Z.H. [*u* ∂*p*.] FeCl3-Based Few-Layer Graphene Intercalation Compounds: Single Linear Dispersion Electronic Band Structure and Strong Charge Transfer Doping // Advanced Functional Materials. 2010. T. 20, № 20. C. 3504-3509.

90. Mattevi C., Eda G., Agnoli S. $[u \partial p.]$ Evolution of Electrical, Chemical, and Structural Properties of Transparent and Conducting Chemically Derived Graphene Thin Films // Advanced Functional Materials. 2009. T. 19, No 16. C. 2577-2583.

91. Tuinstra F., Koenig J.L. Raman Spectrum of Graphite // The Journal of Chemical Physics. 1970. T. 53, № 3. C. 1126-1130.

92. Childres I., Jauregui L.A., Tian J. [$u \partial p$.] Effect of oxygen plasma etching on graphene studied using Raman spectroscopy and electronic transport measurements // New Journal of Physics. 2011. T. 13, No 2. C. 025008.

93. Pearton S.J., Norton D.P., Ip K. [*u* ∂*p*.] Recent progress in processing and properties of ZnO // Superlattices and Microstructures. 2003. T. 34, № 1–2. C. 3-32.

94. Физика И Техника Полупроводников / Под ред. Хрыкин О.И., Бутин А.В., Гапонова Д.М. Москва: Мир, 2005.

95. Özgür Ü., Alivov Y.I., Liu C. $[u \partial p.]$ A comprehensive review of ZnO materials and devices // Journal of Applied Physics. 2005. T. 98, No 4. C. -.

96. Govender K., Boyle D.S., Kenway P.B. [$u \partial p$.] Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution // Journal of Materials Chemistry. 2004. T. 14, No 16. C. 2575-2591.

97. Yamabi S., Imai H. Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions // Journal of Materials Chemistry. 2002. T. 12, № 12. C. 3773-3778.

98. Williams G., Kamat P.V. Graphene–Semiconductor Nanocomposites: Excited-State Interactions between ZnO Nanoparticles and Graphene Oxide† // Langmuir. 2009. T. 25, № 24. C. 13869-13873.

99. Akhavan O. Photocatalytic reduction of graphene oxides hybridized by ZnO nanoparticles in ethanol // Book Photocatalytic reduction of graphene oxides hybridized by ZnO nanoparticles in ethanol / Editor, 2011. C. 11-18.

100. Liu X., Pan L., Zhao Q. [$u \partial p$.] UV-assisted photocatalytic synthesis of ZnO–reduced graphene oxide composites with enhanced photocatalytic activity in reduction of Cr(VI) // Chemical Engineering Journal. 2012. T. 183, No 0. C. 238-243.

101. Min Lee J., Yi J., Woo Lee W. [$u \partial p$.] ZnO nanorods-graphene hybrid structures for enhanced current spreading and light extraction in GaN-based light emitting diodes // Applied Physics Letters. 2012. T. 100, $N \circ 6$. C. -.

102. Hwang J.O., Lee D.H., Kim J.Y. [$u \partial p$.] Vertical ZnO nanowires/graphene hybrids for transparent and flexible field emission // Journal of Materials Chemistry. 2011. T. 21, No 10. C. 3432-3437.

103. Waser R., Aono M. Nanoionics-based resistive switching memories // Nat Mater. 2007. T. 6, № 11. C. 833-840.

104. Kwon D.-H., Kim K.M., Jang J.H. [*u* ∂*p*.] Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO2 resistive switching memory // Nat Nano. 2010. T. 5, № 2. C. 148-153.

105. Baiatu T., Waser R., Härdtl K.-H. dc Electrical Degradation of Perovskite-Type Titanates: III, A Model of the Mechanism // Journal of the American Ceramic Society. 1990. T. 73, № 6. C. 1663-1673.

106. Sawa A., Fujii T., Kawasaki M. [$u \partial p$.] Hysteretic current–voltage characteristics and resistance switching at a rectifying Ti/Pr0.7Ca0.3MnO3 interface // Applied Physics Letters. 2004. T. 85, No 18. C. 4073-4075.

107. Chang W.-Y., Lin C.-A., He J.-H. [*u ∂p.*] Resistive switching behaviors of ZnO nanorod layers // Applied Physics Letters. 2010. T. 96, № 24. C. -.

108. Yen-De C., Chang W.-Y., Ching-Yuan H. [$u \partial p$.] Single-ZnO-Nanowire Memory // Electron Devices, IEEE Transactions on. 2011. T. 58, No 6. C. 1735-1740.

109. Wang Z., Tjoa V., Wu L. [*u* ∂*p*.] Mechanism of Different Switching Directions in Graphene Oxide Based RRAM // Journal of The Electrochemical Society. 2012. T. 159, № 6. C. K177-K182.

110. Hirata M., Gotou T., Horiuchi S. *[u ∂p.]* Thin-film particles of graphite oxide 1:: High-yield synthesis and flexibility of the particles // Carbon. 2004. T. 42, № 14. C. 2929-2937.

111. Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M. [$u \partial p$.] Improved Synthesis of Graphene Oxide // ACS Nano. 2010. T. 4, No 8. C. 4806-4814.

112. Yamaguchi H., Eda G., Mattevi C. [$u \partial p$.] Highly Uniform 300 mm Wafer-Scale Deposition of Single and Multilayered Chemically Derived Graphene Thin Films // ACS Nano. 2010. T. 4, No 1. C. 524-528.

113. Liang X., Sperling B.A., Calizo I. [$u \partial p$.] Toward Clean and Crackless Transfer of Graphene // ACS Nano. 2011. T. 5, No 11. C. 9144-9153.

114. Greene L.E., Law M., Tan D.H. [*u* ∂*p*.] General Route to Vertical ZnO Nanowire Arrays Using Textured ZnO Seeds // Nano Letters. 2005. T. 5, № 7. C. 1231-1236.

115. Li D., Muller M.B., Gilje S. [$u \partial p$.] Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets // Nat Nano. 2008. T. 3, No 2. C. 101-105.

116. Troshyn O.V., Kovalenko A.A., Dorofeev S.G. [$u \partial p$.] Sensitization of ZnO nanorods with CdSe quantum dots // Inorg Mater. 2012. T. 48, No 7. C. 709-715.

117. Soler J.M., Artacho E., Gale J.D. [$u \partial p$.] The SIESTA method for ab initio order- N materials simulation // Journal of Physics: Condensed Matter. 2002. T. 14, No 11. C. 2745.

118. Park S., An J., Jung I. [*u ∂p.*] Colloidal Suspensions of Highly Reduced Graphene Oxide in a Wide Variety of Organic Solvents // Nano Letters. 2009. T. 9, № 4. C. 1593-1597.

119. Gao X., Jang J., Nagase S. Hydrazine and Thermal Reduction of Graphene Oxide: Reaction Mechanisms, Product Structures, and Reaction Design // The Journal of Physical Chemistry C. 2009. T. 114, № 2. C. 832-842.

120. Shen J., Hu Y., Shi M. [*u* ∂*p*.] Fast and Facile Preparation of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Nanoplatelets // Chemistry of Materials. 2009. T. 21, № 15. C. 3514-3520.

121. К. А., Ф. Б., Э. П. Определение строения органических соединенений. Методы в химии. 2009. Методы в химии.

122. Kanaya K., Okayama S. Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets // Journal of Physics D: Applied Physics. 1972. T. 5, № 1. C. 43.

123. Ryu M.K., Lee S.H., Jang M.S. [$u \partial p$.] Postgrowth annealing effect on structural and optical properties of ZnO films grown on GaAs substrates by the radio frequency magnetron sputtering technique // Journal of Applied Physics. 2002. T. 92, No 1. C. 154-158.

124. Sealy C.P., Castell M.R., Wilshaw P.R. Mechanism for secondary electron dopant contrast in the SEM // Journal of electron microscopy. 2000. T. 49, № 2. C. 311-321.

125. Sakthivel S., Neppolian B., Shankar M.V. [$u \partial p$.] Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO2 // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2003. T. 77, No 1. C. 65-82.

126. Gao R., Stark J., Bahnemann D.W. [$u \partial p$.] Quantum yields of hydroxyl radicals in illuminated TiO2 nanocrystallite layers // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2002. T. 148, No 1–3. C. 387-391.

127. Kubo W., Tatsuma T. Detection of H2O2 released from TiO2 photocatalyst to air // Analytical sciences : the international journal of the Japan Society for Analytical Chemistry. 2004. T. 20, N 4. C. 591-593.

128. Panin G., Díaz-Guerra C., Piqueras J. Characterization of charged defects in CdxHg1–xTe and CdTe crystals by electron beam induced current and scanning tunneling spectroscopy // Applied Physics Letters. 1998. T. 72, № 17. C. 2129-2131.

129. Choi W., Shin K.-S., Lee H. $[u \partial p.]$ Selective growth of ZnO nanorods on SiO2/Si substrates using a graphene buffer layer // Nano Res. 2011. T. 4, No 5. C. 440-447.

130. Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects // Solid State Communications. 2007. T. 143, № 1–2. C. 47-57.

131. Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardaci V. [*u* ∂*p*.] Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers // Physical Review Letters. 2006. T. 97, № 18. C. 187401.

132. Lee D.S., Riedl C., Krauss B. [*u ∂p.*] Raman Spectra of Epitaxial Graphene on SiC and of Epitaxial Graphene Transferred to SiO2 // Nano Letters. 2008. T. 8, № 12. C. 4320-4325.

133. Zhang Y., Gomez L., Ishikawa F.N. [$u \partial p$.] Comparison of Graphene Growth on Single-Crystalline and Polycrystalline Ni by Chemical Vapor Deposition // The Journal of Physical Chemistry Letters. 2010. T. 1, No 20. C. 3101-3107.

134. Gupta A., Chen G., Joshi P. [*u ∂p.*] Raman Scattering from High-Frequency Phonons in Supported n-Graphene Layer Films // Nano Letters. 2006. T. 6, № 12. C. 2667-2673.

135. Eckmann A., Felten A., Verzhbitskiy I. [$u \partial p$.] Raman study on defective graphene: Effect of the excitation energy, type, and amount of defects // Physical Review B. 2013. T. 88, No 3. C. 035426.

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 Донгтук Т.W. Капg и зам. директора QSRC, проф. университета Донгтук Г.Н. Панину за возможность выполнять работу в «Квантовом Полупроводниковом Исследовательском Центре» университета Донгтук 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 Донгтук 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. Квашнину, за проведение расчетов, совместное плодотворное обсуждение и сотрудничество.

Благодарность за помощь в проведении исследований образцов методом гальваномагнитных измерений автор выражает – Dr. Sejoon Lee, ИК -, Оже-спектроскопии С.Г. Дорофееву, РФЭС _ К. К.Х.Н., B.H.C. К.Х.Н., с.н.с. Маслакову, к.х.н., с.н.с. С.В. Савилову, совместных измерений переключения в резистивного 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 -T.B. 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.