

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
**ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ИМ. А.В. РЖАНОВА**  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

*На правах рукописи*

**Иванов Артем Ильич**

**ГИБКИЕ МАТЕРИАЛЫ И СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ  
ФТОРИРОВАННОГО ГРАФЕНА ДЛЯ МЕМРИСТОРОВ**

материалы диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

**Направление подготовки:**

03.06.01 «Физика и астрономия»

**Шифр и наименование специальности:**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**Научный руководитель:**

Антонова И.В. д.-р физ.-мат. наук,  
в.н.с., доцент

Новосибирск 2021

## Содержание

Введение.....	4
Глава 1. Обзор литературы.....	9
1.1 Эффект резистивных переключений, история и современное состояние .....	9
1.2 Основные модели и механизмы, описывающие эффект резистивных переключений.....	13
1.3 Реализация мемристоров в настоящее время.....	37
Заключение.....	39
Глава 2. Изготовление экспериментальных образцов и методики измерений .....	40
Глава 3. Эффект резистивного переключения в плёнках фторированного графена .....	48
3.1 Резистивные переключения в плёнках из разных суспензий фторированного графена .....	49
3.2 Электрические свойства двухслойных и композитных плёнок на основе ФГ и ОГ .....	54
3.3 Эффекты резистивных переключений в двухслойных и композитных плёнках на основе фторированного графена и оксида графена .....	60
3.4 Обсуждение.....	63
Заключение к главе.....	66
Глава 4. Эффект резистивных переключений в двухслойных плёнках: фторированный графен на поливиниловом спирте .....	68
4.1 Структура и электрические свойства двухслойных и композиционных плёнок .....	68
4.2 Резистивные переключения в двухслойных плёнках ФГ/ПВС: временная стабильность, влияние деформации при изгибе.....	72
4.3 Электрически активные центры в структурах ФГ / ПВС .....	76
4.4 Импульсные переключения двухслойных структур .....	80
4.5 Механизм резистивных переключений структур ФГ / ПВС .....	82
4.6 Гибкость мемристорных структур ФГ / ПВС: протекание тока в мульти-барьерной системе в условиях растягивающих деформаций .....	88
4.7 Заключение к главе.....	95
Глава 5. Эффект резистивных переключений в композитных плёнках на основе фторированного графена с наночастицами оксида ванадия ( $V_2O_5$ ).....	96
5.1 Анализ структуры, выбор состава композитных плёнок ФГ: $V_2O_5$ и размеров наночастиц .....	96
5.2 Импульсные характеристики резистивных переключений тестовых структур с кроссбар архитектурой .....	105
5.3 Устойчивость резистивных переключений тестовых структур с кроссбар архитектурой при механических деформациях .....	111
5.4 Эффект резистивных переключений на отдельных частицах ядро-оболочка - оксида ванадия, капсулированного фторированным графеном. ....	112

5.5 Механизм резистивных переключений композитных слоёв ФГ: $V_2O_5$ .....	118
5.6 Заключение к главе.....	122
Заключение .....	124
Список сокращений и условных обозначений: .....	127
Публикации по теме диссертации .....	128
Список литературы .....	132

## Введение

### Актуальность темы исследования:

Резистивная память, как тип энергонезависимой памяти следующего поколения, в настоящее время привлекает большое внимание, поскольку рассматривается в качестве перспективной альтернативы существующим видам памяти, и прежде всего флеш-памяти [1-5]. Устройства, функционирующие на основе эффекта резистивных переключений - мемристоры, выделяются благодаря своей простоте, низкому энергопотреблению, низким управляющим напряжениям, малым временам переключений и энергонезависимому и долгому сохранению информации [6].

На сегодняшний день, для создания мемристоров используется широкий диапазон материалов. Эффект резистивных переключений наблюдается в структурах подобных конденсатору, между обкладками которых находятся различные оксиды, например, оксиды металлов и, в частности, оксид графена, или нитриды ( $\text{AlN}$ ,  $\text{NiN}$ ), сульфиды ( $\text{MoS}_2$ ), перовскиты и органические материалы [2, 7-9]. Однако, далеко не все материалы возможно использовать для создания устройств гибкой электроники. Высокая прозрачность и превосходная гибкость ультратонких 2D наноматериалов делают их привлекательными кандидатами для изготовления носимых электронных резистивных энергонезависимых устройств памяти. В частности, большой интерес представляют структуры с использованием графена и функционализованного графена, поскольку эти материалы обладают уникальным сочетанием механических и электронных свойств, подходят для создания суспензий на основе различных растворителей, равномерно наносятся на различные субстраты и открывают новые возможности для создания устройств гибкой, печатной, носимой и прозрачной электроники [6].

Разработка технологий получения суспензий графена и материалов на его основе, технологий нанесения этих суспензий, включая 2D печать, позволяет создавать и исследовать плёнки графена, оксида графена и фторографена на твёрдых и гибких подложках. Материалы для мемристоров вызывают в настоящее время огромный интерес, так как ожидается, что именно этот тип памяти станет основным в ближайшем будущем, прежде всего благодаря его быстродействию. Кроме того, благодаря стремительному развитию гибкой электроники, соединения графена вызывают особый интерес, из-за их способности растягиваться и изгибаться без потери функциональных свойств. Так, несмотря на низкую стабильность свойств оксида графена, активно разрабатываются резистивные устройства памяти на его основе [10].

Совсем недавно нами был обнаружен эффект резистивных переключений на плёнках частично фторированного графена, более стабильном материале по сравнению с оксидом графена. Обладая изолирующими свойствами, фторированный графен образует непроводящие



области в двухфазных системах, необходимых для наблюдения эффекта резистивных переключений. Получение и исследование новых материалов демонстрирующих резистивные переключения на основе фторографена и его композитов имеют важное значение для создания, понимания механизмов изменения сопротивления и разработки энергонезависимой памяти для гибкой электроники.

**Цель диссертационной работы** заключается в разработке новых активных мемристорных структур на основе фторированного графена для устройств наноэлектроники, включая гибкие и печатные структуры.

**Основные задачи работы:**

1. Разработка материалов на основе фторированного графена с оптимальными параметрами для создания активного слоя в мемристорных структурах.
2. Исследование структурных и электрофизических свойств плёнок на основе фторированного графена с поливиниловым спиртом (ПВС) или наночастицами  $VO_x$ , оптимизация параметров (состав материала, величина эффекта резистивных переключений, тип эффекта переключений).
3. Изготовление и исследование работоспособности элементов для гибкой электроники, созданных на основе материалов с фторированным графеном.

**Научная новизна работы:**

В работе впервые обнаружено следующее:

1. Найдены новые материалы и структуры, демонстрирующие пороговый однополярный и биполярный эффекты резистивных переключений, с возможностью изменения типа эффекта путем варьирования параметров структуры.
2. Показана возможность формирования материала, демонстрирующего эффект резистивных переключений, с проводящими областями графена в матрице фторированного графена.
3. Предложено несколько типов структур, обеспечивающих условия для возникновения эффекта резистивных переключений.
4. Показана возможность достижения перспективных с точки зрения применения параметров: низкие рабочие напряжения, малые времена переключений, большое количество переключений.
5. Предложено качественное описание эффекта резистивных переключений в структурах на основе фторированного графена с наночастицами  $V_2O_5$  или поливиниловым спиртом.

**Теоретическая и практическая значимость:**

1. Созданы и изучены два типа материалов на основе фторированного графена, демонстрирующие эффект резистивных переключений, установлены оптимальные параметры, созданы тестовые структуры с кроссбар архитектурой.

2. Тестовые печатные кроссбар структуры на основе разработанных материалов демонстрируют эффекты резистивных переключений величиной до 5-9-ти порядков и  $10^3$ - $2 \times 10^6$  циклов переключений.

3. Варьирование параметров материалов и структур позволяет создавать как мемристоры, так и селекtronные устройства.

4. Предложено качественное описание эффектов резистивных переключений в разработанных материалах на основе фторированного графена.

5. Исследования работоспособности структур при воздействии механических напряжений показали, что структуры сохраняют работоспособность при радиусе изгиба до 1,9 мм (6,5 % деформации), что является перспективным для приложений в области гибкой электроники.

#### **Методология и методы исследования:**

**Предметом исследования** являлись материалы на основе фторированного графена и образцы мемристорных структур, созданных нанесением капель или 2D печатью на твёрдых и гибких подложках. В качестве рабочего материала были использованы: фторированный графен, двухслойные плёнки оксид графена/ фторографен, двухслойные и композитные плёнки фторированного графена с поливиниловым спиртом, композитные плёнки фторированного графена с наночастицами оксида ванадия (преимущественно  $V_2O_5$ ), отдельные частицы ядро-оболочка (ядро -  $V_2O_5$ , капсулированное оболочкой - фторированным графеном); в качестве материалов контактов использовались: серебро, золото и платина.

#### **Методы исследования.**

Исследование электрофизических характеристик образцов проводилось с использованием следующих методов: исследование вольт-амперных характеристик (эффекта резистивных переключений), атомно-силовая микроскопия (исследование поверхности образцов и структуры плёнок), просвечивающая электронная микроскопия (исследование структуры композитных материалов), сканирующая электронная микроскопия (исследование структуры и размеров образцов), зарядовая спектроскопия глубоких уровней (исследование скорости захвата и выброса носителей заряда в структурах).

#### **Основные научные положения, выносимые на защиту:**

1. Для стабилизации функционирования резистивных оксид графеновых переключателей достаточно нанести на поверхность оксида графена плёнку фторированного графена

толщиной 1,5-2 нм. Данная наноплёнка препятствует уменьшению количества кислородсодержащих групп в оксиде графена и снижает токи утечки.

2. Двухслойные мемристоры из поливинилового спирта и плёнки фторированного графена с квантовыми точками графена демонстрируют при переключениях изменение тока на 4-5 порядков. Высокая эффективность переключателей обусловлена участием квантовых точек графена и электрически активных центров на интерфейсе в формировании проводящих каналов под действием электрического поля.
3. Биполярный мемристор из композитного материала - фторированного графена с наночастицами  $V_2O_5$  обеспечивает при переключениях рекордное изменение проводимости величиной до 9-ти порядков. Биполярность обеспечивается электрической переориентацией диполей воды в кристаллогидратах  $V_2O_5$ , а величина изменения проводимости переключений - наличием изолирующего фторированного графена.
4. Наномемристоры с оптимальной структурой ядро-оболочка (ядро - наночастица  $V_2O_5$ , оболочка - наноплёнка фторированного графена) демонстрируют стабильные биполярные переключения сопротивления величиной до 5-ти порядков. Оптимальные размеры: толщина оболочки – 1,5 - 2 нм, а диаметр ядра менее 10 нм, обеспечивают эффективное протекание процессов переориентации диполей  $H^+$  -  $OH^-$  под действием приложенного электрического поля и переключение барьеров, создаваемых оболочкой, при напряжениях до 3 В.

**Достоверность результатов** обоснована использованием современных методов исследования свойств материалов и структур при работе с большим количеством образцов, контроле воспроизводимости, набором статистики, а также подробным анализом и обсуждением полученных данных.

#### **Апробация работы:**

Результаты научной работы были представлены и обсуждались на лабораторных и институтских семинарах, конкурсах стипендий ИФП СО РАН, а также на международных и российских конференциях в виде приглашенных, устных и стендовых докладов: Научная школа для молодых учёных: «Углеродные нанотрубки и графен – новые горизонты», Москва, 30 ноября – 4 декабря, 2015г; GM-16 Graphene and related Materials: properties and applications, Paestum, Salerno, Italy, 23-27 May, 2016; Young scientists summer school “Nanocarbon for optics and electronics”, Kaliningrad, July 24-29, 2016; The 6th international workshop “Nanocarbon photonics and optoelectronics”, Sochi, Krasnaya Polyana, March 19-24, 2017; The International Conference Advanced Carbon Nanostructures 2017 (ACNS’ 2017), St. Petersburg, July 3-7, 2017

(первое место за доклад в конкурсе молодых учёных); Вторая российская конференция "Графен: молекула и 2D кристалл", Новосибирск, 7-11 августа 2017 г.; Всероссийская конференции с международным участием «Сильно коррелированные двумерные системы: от теории к практике» ( первое место за устный доклад и второе место за стендовый доклад в конкурсах молодых учёных), Якутск, 18-23 июня, 2018 г.; Graphene Week 2018, San Sebastian, Spain, 10-14 September, 2018; Global Conference on Carbon Nanotubes and Graphene Technologies, Milan, March 28-29, 2019. Третья российская конференция "Графен: молекула и 2D кристалл", Новосибирск, 5-9 августа 2019 г. (третье место за устный доклад в конкурсе молодых учёных).

#### **Публикации:**

Материалы работы были опубликованы в 9-ти научных статьях, из которых 8 входит в перечень ВАК и представлены в 17 докладах на 12-ти конференциях.

#### **Личный вклад автора:**

Вклад автора в представляемую работу отражают опубликованные статьи и представления материалов на российских и международных конференциях. Большая часть экспериментальных результатов была получена и обработана автором лично. Автор принимал активное участие в подготовке материалов для публикации.

#### **Объём и структура работы:**

Общий объём работы составляет 126 страниц, включая 51 рисунок. В работе выделены: введение, 5 основных глав и заключение. Список литературы содержит 210 наименований.

## Глава 1. Обзор литературы

### 1.1 Эффект резистивных переключений, история и современное состояние

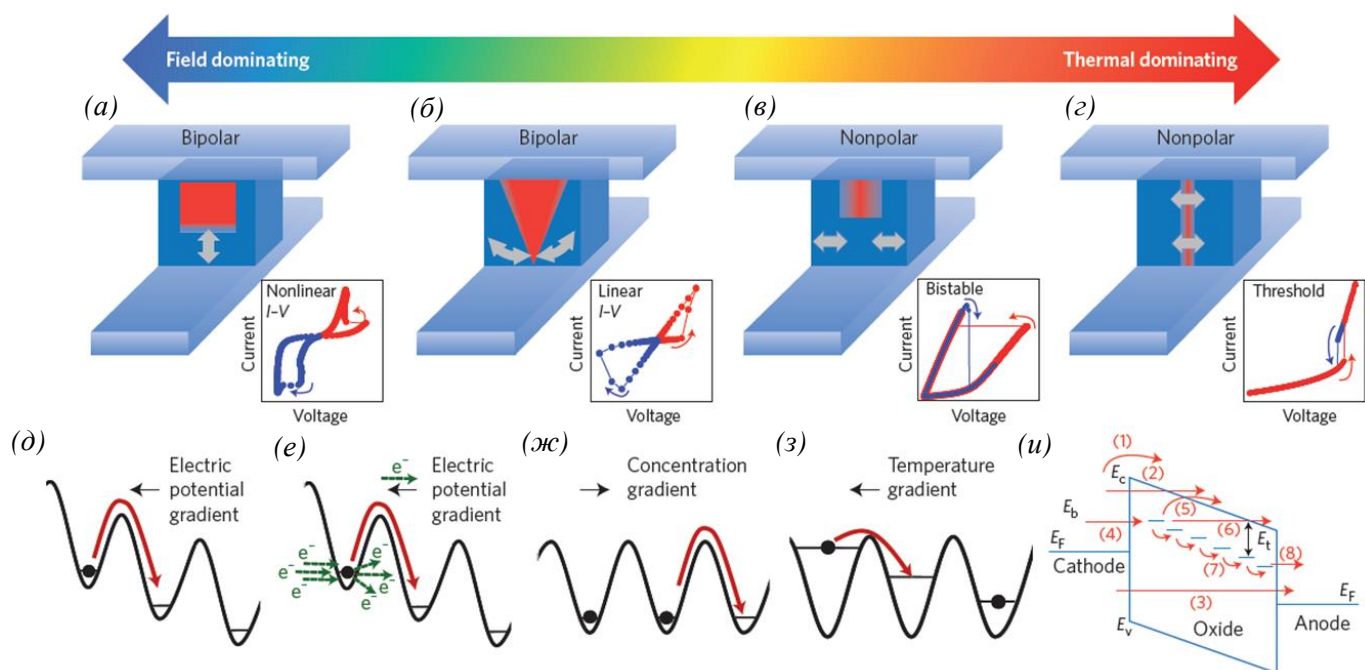
Реализация нанометрового мемристора компанией Hewlett Packard в 2008 году [11] произошла только через 40 лет после теоретического описания функционирования мемристора [12], и с этого момента представляет огромный интерес. Несмотря на столь недавнее объяснение эффекта, его характеристики наблюдали и фиксировали гораздо раньше. Функциональные свойства мемристора впервые описал Chua [12] и позже Chua и Kang [13], выделив отличительную особенность структуры – наличие разницы между токами при воздействии на структуру биполярного периодического сигнала. В своей работе Chua и Kang отмечали: «Эти системы являются нетрадиционными в том смысле, что, в то время как они ведут себя как резистивные устройства, они могут быть наделены довольно экзотическим разнообразием динамических характеристик. В то время как они обладают памятью и проводят малый индуктивный сигнал или имеют емкостные эффекты, они не способны к разряду энергии, и они не вносят сдвига фаз между входным и выходным сигналами.»

Эффект резистивных переключений обычно наблюдается в системах и устройствах, которые обладают определённой инерцией, вызывающей отставание изменения физических свойств за механизм, который их вызывает, и указывающей на физическую память материала [14]. В частности, в наноразмерных мемристорах, подобная инерция может быть связана с перемещением подвижных ионов или кислородных вакансий [15,16], формированием и разрушением проводящих каналов [17,18] или фазовым переходом материала [19]. И несмотря на то, что эти механизмы имеют более существенное влияние в слоистых устройствах, подобные признаки могут также демонстрировать достаточно большие ионные системы, что зависит от степени стимулирующего воздействия, природы соответствующих ионов и барьерной среды, которая регулирует их кинетику [20-22].

По форме вольт-амперной характеристики наблюдаемые эффекты можно разделить на нелинейные биполярные, линейные биполярные, униполярные бистабильные и униполярные пороговые [7], как показано на рисунке 1.1.1. Проводимость в таких структурах может быть описана различными физическими механизмами: (1) эмиссия Шоттки: активированных электронов, инжектируемых через барьер в зону проводимости. (2) туннелирование Фаулера – Нордгейма: туннелирование электронов от катода в зону проводимости; обычно происходит при сильном электрическом поле. (3) Прямое туннелирование: электроны туннелируют от катода к аноду напрямую; только когда диэлектрический слой достаточно тонкий. Если материал имеет локализованные состояния (ловушки), образуемые беспорядком, нестехиометрией или примесями, транспорт с участием ловушек способствует дополнительной

проводимости, включая следующие этапы: (4) туннелирование от катода к ловушкам; (5) эмиссия из ловушек в зону проводимости (эмиссия Френкеля); (6) туннелирование от ловушки до зоны проводимости; (7) прыжковая проводимость по ловушкам или туннелирование Мотта между локализованными состояниями, до металлической проводимости через расширенные состояния; и (8) туннелирование между ловушками и анодом (катодом) [7].

Резистивная память в настоящее время рассматривается в качестве перспективной альтернативы существующим видам энергонезависимой памяти, и прежде всего флеш-памяти [1-5]. Ожидается, что резистивная память будет существенно более быстродействующей, позволит создавать устройства хранения информации с бóльшей плотностью, будет дешевой и простой в изготовлении. На сегодняшний день изучено большое количество материалов, демонстрирующих эффект резистивных переключений в области твердотельной электроники, среди них оксиды металлов [23,24], нитриды ( $\text{AlN}$ ,  $\text{NiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) [25,26] или сульфиды ( $\text{MoS}$ ) [27-29]. Активно исследуются композиты из проводящих и диэлектрических материалов, комбинация которых увеличивает эффект резистивных переключений и улучшает стабильность. Например, эффект резистивных переключений величиной от 3-х до 5-ти порядков наблюдается на композитах, состоящих из полимерной основы и неорганических наночастиц [30-38], полностью органических полимеров [39], плёнок состоящих из полимера в сочетании с углеродными нанотрубками [40, 41], нанотрубками титана [42] или  $\text{Cu-SiO}_2$  нанонитями [43]. Также было показано что структуры на основе оксида графена с наночастицами золота могут демонстрировать эффект резистивных переключений величиной до 9-ти порядков, однако нестабильный [44].



**Рисунок 1.1.1:** Движущие силы, электрические характеристики, транспортные механизмы ионов и электронов для переключения анионных устройств. (а – д) Упрощенная схема каналов проводимости (красный цвет) в матрицах мемристорных материалов (синий цвет) в четырех типичных мемристорных устройствах, где как электрическое поле, так и джоулев нагрев приводят к переключению устройства. Мемристоры с равномерным изменением свойств рабочего материала по всей площади не включены. Серые стрелки показывают идеализированное ионное движение. В отличие от (в), канал в (д) обычно полностью исчезает в состоянии высокого сопротивления и может включать или не включать (например, переход Мотта) движение ионов. На вставке к каждой схеме показаны ВАХ, типичные для биполярного нелинейного переключения (а), биполярного линейного переключения (б), неполярного энергонезависимого переключения (в) и неполярного порогового переключения (д). (д – з) Схематичная иллюстрация факторов, которые влияют на движение анионов кислорода (градиент электрического потенциала, д), электромиграцию (кинетическая энергия электрона, е), диффузии Фика (градиент концентрации, ж) и термофореза (градиент температуры, з). Любой из четырех факторов, показанных в (д – з), может вносить вклад одновременно с другими, вызывая переключение типа (а – д), которые являются идеализированными предельными случаями; переключение в реальном мире обычно является их комбинацией. (и) Схематичное изображение механизмов переноса носителей заряда на занной диаграмме, где:  $E_F$  - уровень энергии Ферми;  $E_V$  - валентная зона;  $E_C$  - зона проводимости;  $E_b$  - высота барьера Шоттки;  $E_t$  - высота барьера ловушки [7].

Широко обсуждаются эффекты переключений в плёнках на основе ванадия и его оксидов. При этом величина и характер эффекта зависят как от состава оксида [45,46] и структуры плёнки (сплошная CVD плёнка или из суспензии - состоящая из отдельных наночастиц) [47,48], так и от условий создания и формовки структур [49]. В случае  $\text{VO}_2$  наблюдается термозависимый эффект резистивных переключений: чтобы плёнка на основе  $\text{VO}_2$  перешла в низкоомное состояние, необходим нагрев до 60-70 °С [50]. Плёнки  $\text{VO}_x$  (фаза смешанной валентности, которая может содержать различные соединения, например структуры  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_3\text{O}_5$ ,  $\text{V}_3\text{O}_7$  и т. д. [51]), изготовленные CVD напылением или нанесением суспензии наночастиц (кристаллогидратов, изготавливаемых золь-гель методом, в состав которых входят молекулы воды  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $n$  не превышает 2 и зависит от температуры обработки образца [52]), демонстрируют эффект резистивных переключений, возникающий в результате воздействия электрического поля. В большинстве случаев его связывают с образованием проводящего канала (филамента), состоящего из металлических атомов и/или кислородных вакансий, и который со временем (под действием поля) может становиться неразрушаемым, из-за необратимой миграции кислорода, и резистивная ячейка перестаёт возвращаться в высокоомное состояние. Форма оксида  $\text{V}_2\text{O}_5$  в плане необратимой миграции кислорода – материал более стабильный, а эффект резистивных переключений наблюдается без дополнительного нагрева структуры. В целом, на соединениях оксида ванадия наблюдают эффект резистивных переключений величиной от 1 до 4 порядков [50,51-54], однако существуют сложности в стабилизации эффекта переключений, и реального применения материалов в электронике.

Если же перейти в область гибкой и печатной электроники, то материалов остаётся не так много, а на первый план выходят органические соединения [55-57] и материалы на основе графена. Для органических материалов характерна деградация свойств с течением времени, поэтому с переходом к неорганическим материалам для гибкой и печатной электроники ожидается определенный прорыв в качестве создаваемых структур. Оксид графена (ОГ) – наиболее изученное соединение графена, которое используют в качестве материала для создания ячеек резистивной памяти [6,9,58-64]. Структуры на его основе демонстрируют эффект резистивного переключения, обладают гибкостью, прозрачны, простоты в изготовлении и недороги. Однако, наблюдаемый прогресс в стабильности переключений начинался с одного переключения, достигал 100, и в настоящее время ограничен  $10^4$  переключениями, что недостаточно для реальных применений [65]. Нестабильность ОГ стимулирует поиск других 2D материалов для резистивной памяти.

Фторированный графен (ФГ) является наиболее стабильным соединением на основе графена, что делает его перспективным материалом для целого ряда приложений [66]. Не так



давно, нами была разработана технология фторирования графена в растворах плавиковой кислоты, позволившая относительно просто изготавливать суспензию ФГ в объёмах, достаточных для создания приборных структур [67]. Преимуществом использования плёнок фторированного графена являются стабильность данного материала и возможность создания плёнок на твёрдых и гибких подложках при комнатной температуре, а также использование 2D печати [66, 68]. Исследование электрических характеристик фторированного графена показало, что для плёнок этого материала возможны резистивные переключения [69], однако, их величина составила всего один порядок, и, как показано в работе [70], резистивные переключения обусловлены присутствием в суспензии следов диметилформамида, использованного при получении суспензии графена, и обеспечивающего появление проводимости. Как уже отмечалось ранее, идея использования композитных систем из проводящих и изолирующих элементов для формирования резистивных материалов широко используется в последнее время. Создание композитных материалов на основе фторографена привлекает тем, что фторографен демонстрирует прекрасные стабильность и механические свойства [71], и может быть использован для гибкой электроники.

### **1.2 Основные модели и механизмы, описывающие эффект резистивных переключений**

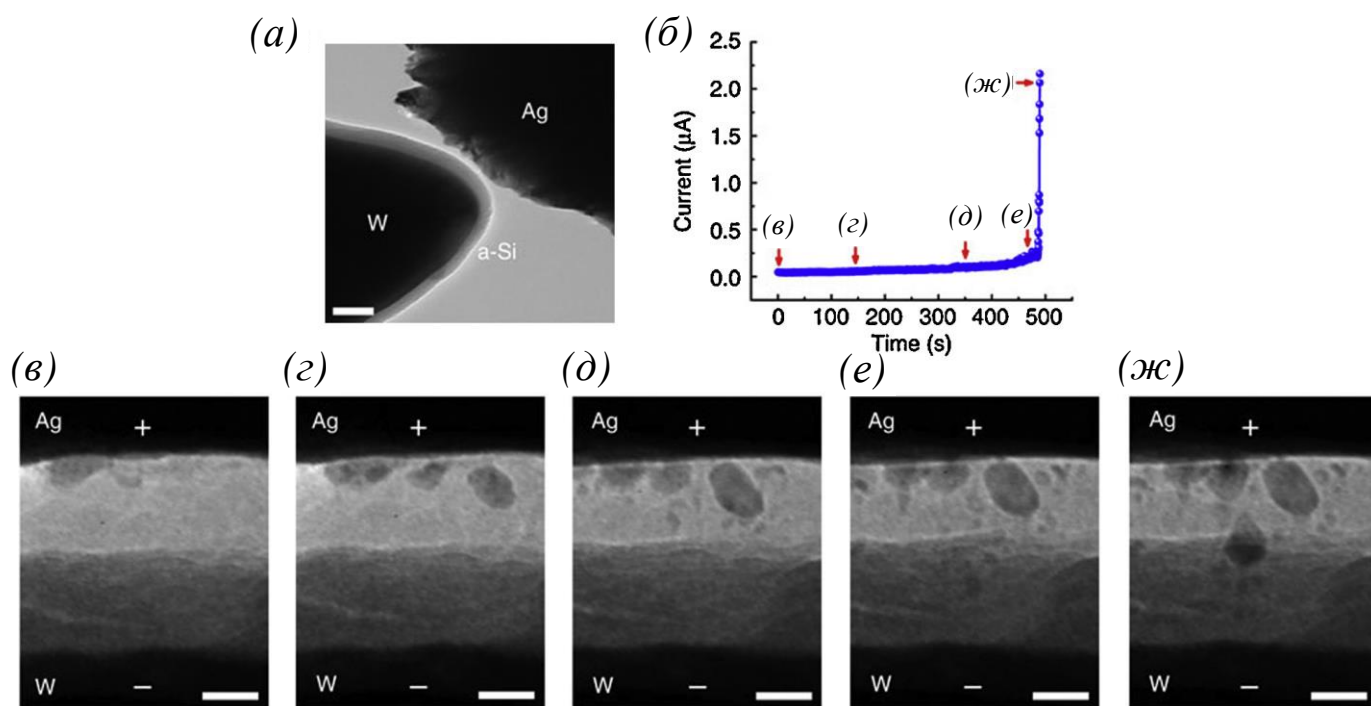
На сегодняшний день, существует большое количество моделей и предлагаемых механизмов, которые описывают эффект резистивных переключений. Всё многообразие можно разделить на две большие группы: в первую войдут механизмы, основанные на образовании одного основного канала для протекания электрического тока (в англоязычной литературе «filament»), например, его могут формировать мигрирующие атомы металлов или углерода, а во вторую группу войдут механизмы основанные на изменении свойств основного материала таким образом, что он начинает проводить электрический ток, при этом формируется большое количество путей для протекания электрического тока, например активация определённых химических групп в полимерных материалах. Основное отличие материалов первой и второй групп заключается в независимости величины эффекта резистивных переключений от площади структуры в первом случае (иногда можно увеличить разницу между токами в открытом и закрытом состояниях меняя толщину канала протекания тока, прикладывая различные по величине формовочные напряжения), и влияние площади во втором случае, поскольку увеличение площади рабочей структуры ведёт к формированию большего числа путей протекания тока.

Механизм переключения в мемристорной структуре и механизм протекания тока могут зависеть не только от рабочего материала, материалов электродов, формовки но и от режима работы устройства. Остановимся подробнее на нескольких типах механизмов переключения,

которые приводят к изменению сопротивления в мемристорных структурах: ионная миграция, захват/выброс носителей заряда, термохимическая реакция, особые механизмы в неорганических и органических материалах.

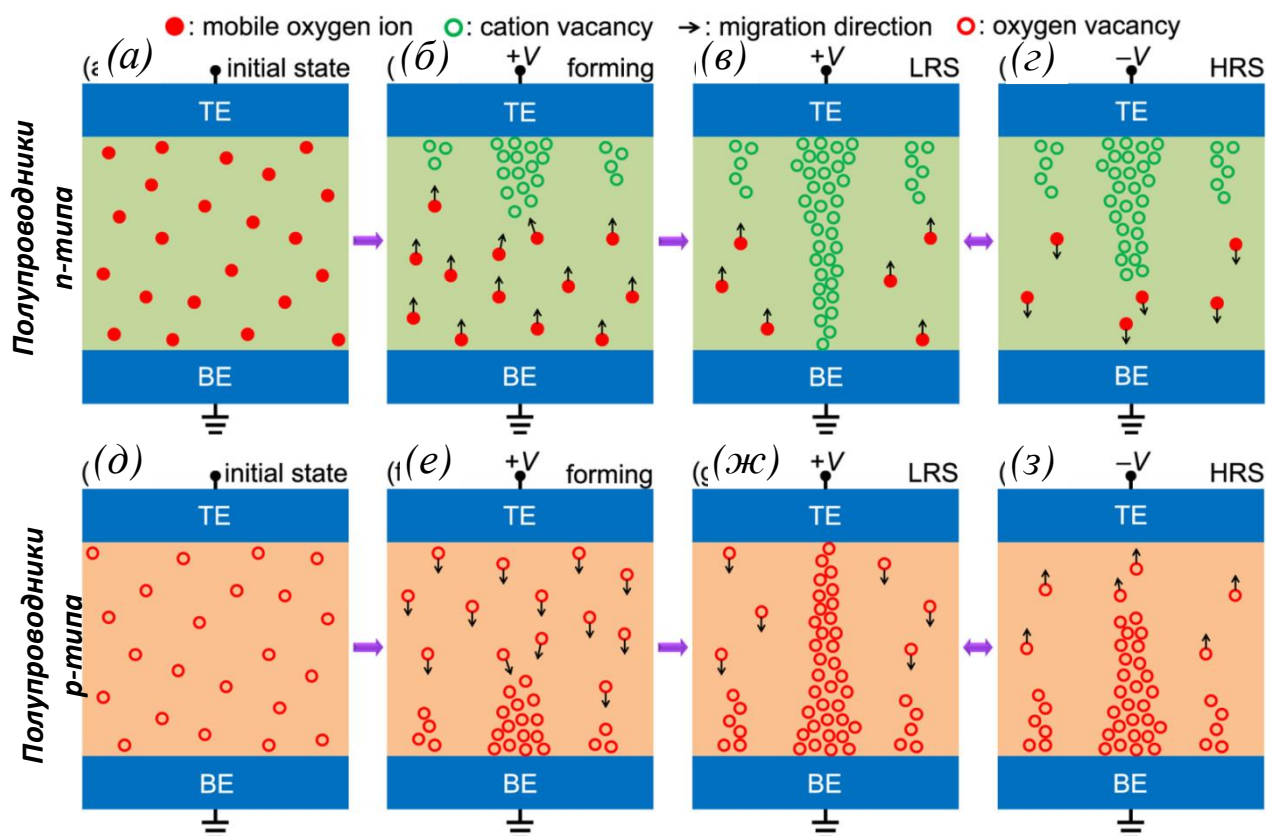
В мемристорной ячейке, функционирующей на основе *миграции ионов*, обычно требуется процесс формовки, для запуска стабильного поведения резистивных переключений, во время которого формируется проводящий канал и замыкает контакты ячейки памяти. Впоследствии, локальный разрыв и повторное формирование проводящего канала происходят во время процессов сброса и установки, соответственно, что приводит к чередованию между высокоомным и низкоомным состояниями. Исходя из полярности зарядов, в природе существует два типа ионов - катионы и анионы, и они мигрируют в противоположных направлениях под действием внешнего электрического поля, механизмы переключений данного типа подразделяются на миграции катионов и анионов.

*Катионная миграция*, наблюдается в ячейках памяти, имеющих в своём составе электрохимически активный электрод, состоящий например из Ag или Cu, и электрохимически инертный второй электрод к структуре из Pt, Au или W [72]. Проводящий канал образуются в результате электрохимического растворения, а затем переосаждения активных атомов металла и состоит из атомов металла. Поэтому такие ячейки памяти часто называют памятью электрохимической металлизации (ECM), и также упоминаются как кроссбар ОЗУ (CBRAM), программируемые ячейки металлизации (PMC) или атомные безщелевые переключатели [73–75]. Когда активный электрод, например состоящий из Ag, положительно смещен во время процессов формовки или установки, в структуре протекают следующие процессы: (1) анодное растворение Ag электрода в соответствии с уравнением  $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$ ; (2) миграция ионов  $\text{Ag}^+$  вдоль каналов быстрой диффузии (например, границы зерен в поликристаллических плёнках или поверхности нанопроволок [76]) в направлении инертного электрода, под действием внешнего электрического поля; (3) восстановление ионов  $\text{Ag}^+$  в соответствии с реакцией  $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$ , и (4) формирование и рост канала протекания тока (filament), состоящего из атомов Ag. Как только канал из атомов Ag закорачивает электроды, мемристорная ячейка переключается из высокоомного состояния в низкоомное. Впоследствии, при обратном смещении, существующие каналы из Ag будут электрохимически растворяться под действием джоулева нагрева в самых тонких местах, таким образом переключая мемристорную ячейку обратно в высокоомное состояние. Пример формирования каналов протекания тока в ячейке с электрохимической металлизацией показан на рисунке 1.2.1. В данном случае рабочим материалом ячейки является a-Si, активным металлом Ag, а пассивный электрод изготовлен из W[18].

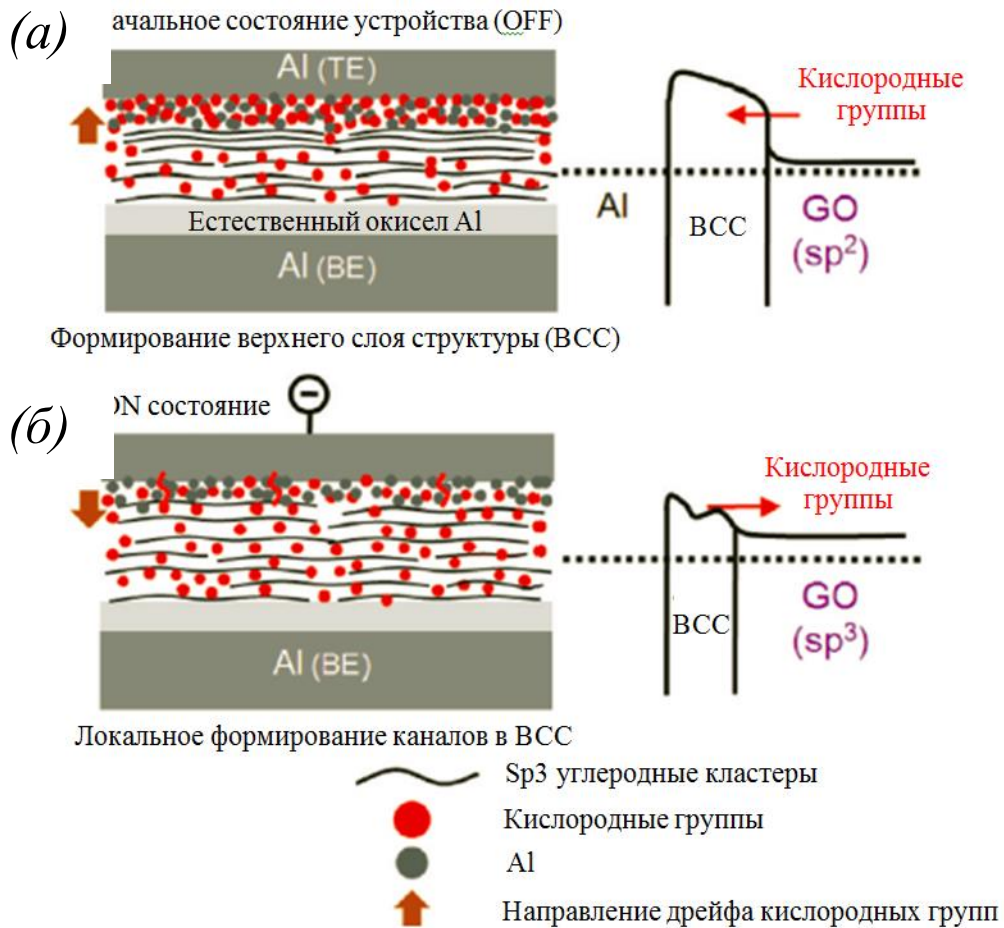


**Рисунок 1.2.1:** Исследование процесса формирования каналов протекания тока, состоящих из атомов серебра, в вертикальной ячейке с эффектом электрохимической металлизации Ag / a-Si / W: (a) Тестовая структура. Мемристорная ячейка Ag / a-Si / W была изготовлена на W-зонде. Масштабная риска 100 нм. (б) Ток - временная характеристика, записанная во время формирования канала протекания тока, при напряжении 12 В. (в - жс) СЭМ изображения ячейки памяти, соответствующие точкам данных в – жс, указанных на рисунке (б), записанные во время процесса формовки. Масштабная риска 20 нм [18].

В мемристорных ячейках, функционирование которых основано на *миграции анионов*, основным распространённым рабочим материалом являются оксиды, такие как  $TiO_x$  [15],  $NiO_x$  [77],  $HfO_x$  [78],  $TaO_x$  [79] и оксид графена [80], или нитриды, такие как  $AlN$  [81] и  $NiN$  [82]. Для простоты миграция анионов обычно описывается миграцией их положительно заряженных аналогов, то есть кислородных вакансий (VOs) в оксидах и азотных вакансий (VNs) в нитридах. Во время циклов резистивных переключений, миграция этих положительно заряженных вакансий, вызванных главным образом внешним электрическим полем, может приводить к изменению валентности катионов в рабочих материалах, тем самым обеспечивая условия для протекания электрического тока. Поэтому в литературе мемристорные структуры, основанные на миграции анионов, обычно называют памятью с изменением валентности (VCM) [83,84]. Структуры с таким механизмом могут относиться к первой группе с образованием одного основного канала протекания тока (filament) или ко второй группе (*интерфейсной*), в случае если наблюдается зависимость сопротивления структуры в низкоомном состоянии от площади рабочей ячейки. На рисунке 1.2.2, схематически представлены процессы, приводящие к изменению сопротивления в ячейках на основе полупроводниковых материалов n- и p- типов. При этом формируется один основной канал, обеспечивающий протекание электрического тока. В случае использования в качестве рабочего материала ОГ, в результате миграции кислородсодержащих групп, формируется большое количество путей для протекания электрического тока, как показано на рисунке 1.2.3, и следовательно, в данных структурах величина тока в открытом состоянии зависит от площади структуры.



**Рисунок 1.2.2:** (a – z) Схематичное представление кинетика переключения с преобладанием анионной миграции в полупроводниках p-типа. (a) Исходное состояние со случайно распределенными подвижными ионами кислорода. (б) Зарождение и последующий рост от анода к катоду проводящих каналов p-типа, состоящих из катионных вакансий, в процессе формирования. (e) Низкоомное состояние ячейки памяти с полностью сформированным каналом, самая тонкая область которого находится возле катода. (z) Высокоомное состояние ячейки, после частичного разрыва проводящего канала в самой тонкой области. (d – з) Схематическая кинетика переключения с преобладанием анионной миграции в полупроводниках n-типа. (d) Начальное состояние со случайно распределенными вакансиями кислорода. (e) Зарождение и последующий рост от катода к аноду проводящих каналов n-типа, состоящих из кислородных вакансий, во время процесса формирования. (ж) Низкоомное состояние структуры с полностью сформированным каналом для протекания тока, самая тонкая область которого находится рядом с анодом. (з) Высокоомное состояние после частичного разрыва канала в самой тонкой области.



**Рисунок 1.2.3:** схематичное представление предлагаемой модели резистивных переключений для кроссбар структуры Al электрод /Плётка ОГ / Al электрод: (а) исходная структура находится в выключенном состоянии из-за (относительно) толстой изолирующего интерфейсного слоя, образованного окислительно-восстановительной реакцией на границе между осажденным напылением слоем Al и плёнкой ОГ. (б) Открытое состояние структуры, индуцируемое образованием локальных проводящих каналов на границе раздела материалов за счет диффузии кислородсодержащих групп обратно в плётку ОГ, под действием внешнего отрицательного смещение на верхнем электроде [8].

Носители заряда, инжектируемые с электродов, могут быть захвачены ловушками, расположенными в мемристорной ячейке с образованием пространственного заряда, и в результате приводить к возникновению эффекта резистивных переключений. В таком случае эффект связан с *захватом и выбросом носителей заряда*. Формирующиеся области пространственного заряда могут модулировать потенциальные барьеры, ограничивающие инжекцию носителей заряда, или влиять на процессы транспортировки через структуру, в результате изменяя электрическое поведение мемристорной ячейки. В зависимости от расположения ловушек носителей заряда в структуре, механизмы переключения можно разделить на три типа: *интерфейсного* (ловушки располагаются на границе раздела), *среднего слоя наночастиц* (ловушки расположены в среднем слое рабочей ячейки), *объёмного* (ловушки равномерно распределены по всему объёму рабочего материала).

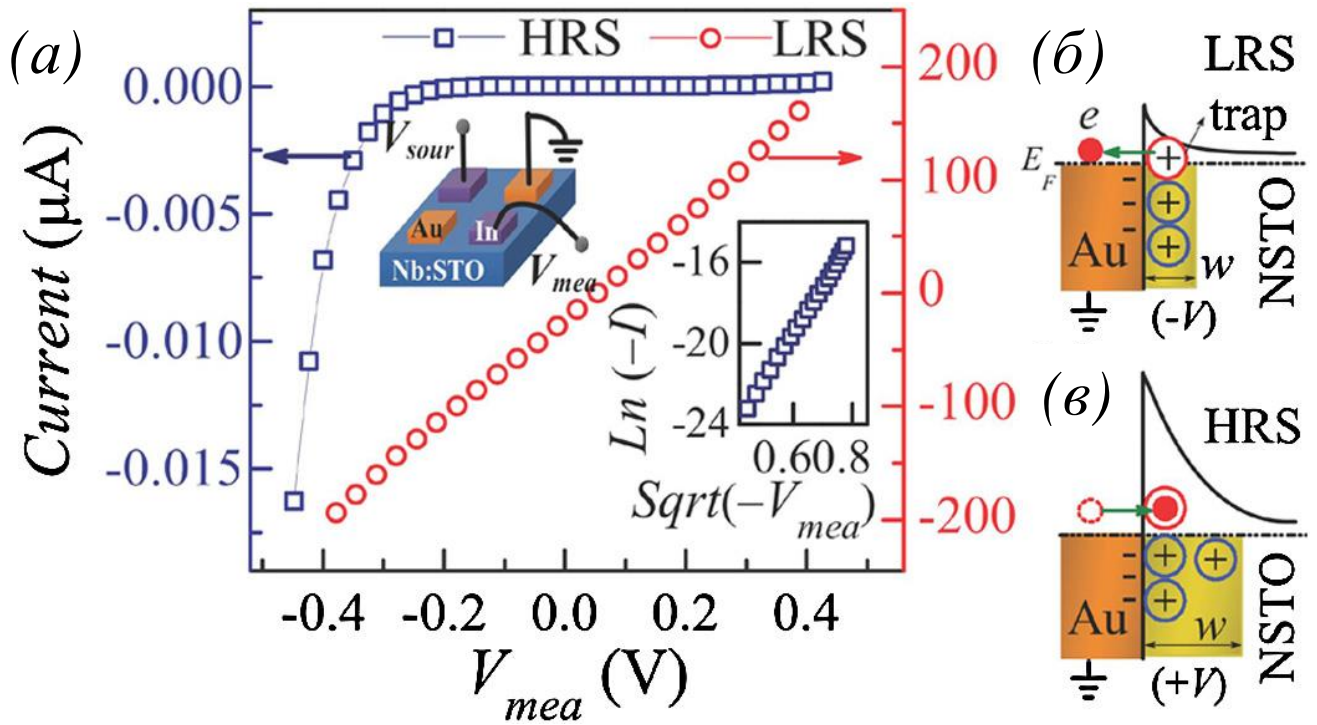
Эффект биполярных резистивных переключений переходов Шоттки можно объяснить захватом / выбросом носителей заряда, связанных с ловушками на границе раздела [85,86]. Состояние ловушек носителей заряда таких переходов изменяется воздействием на структуру внешнего электрического поля. Соответственно, барьеры влияющие на инжекцию носителей заряда из электродов будут модулироваться, что приведет к биполярному поведению мемристорной ячейки. В общем случае, процесс захвата заряда происходит при обратном смещении и приводит к высокоомному состоянию ячейки, в то время как процесс выброса носителей заряда происходит при прямом смещении и приводит к низкоомному состоянию. Например, было показано, что переход Au / Nb: STO может быть установлен в низкоомное состояние и сброшен в высокоомное, когда на Au электрод подаётся положительное и отрицательное смещение соответственно [86]. Структура в высокоомном состоянии демонстрирует выпрямляющее поведение, что указывает на восстановление барьера Шоттки, в то время как в низкоомном состоянии, наблюдается линейное поведение, указывающее на снижение барьера Шоттки, как показано на вольт-амперных характеристиках рисунка 1.2.4а. Схемы процессов выброса и захвата электронов в соединении Au / Nb: STO показаны на рис. 1.2.4б и в соответственно. Доказано, что ловушки для носителей заряда являются поверхностными дефектами, возникающими при осаждении электродов Au в процессе ионного распыления. Когда к контакту Шоттки прикладывается большое прямое смещение, электроны вытягиваются из ловушек, оставляя положительно заряженные ловушки (рисунок 1.2.4б). Незаполненные положительно заряженные ловушки вносят дополнительный потенциал, тем самым уменьшая встроенный потенциал барьера и ширину истощения. В результате структура Au / Nb: STO переходит в низкоомное состояние. Когда же к структуре прикладывается обратное смещение, электроны инжектируются в область расположения ловушек и захватываются пустыми ловушками (рис. 1.2.4в). Следовательно, барьер Шоттки

восстанавливается до своего первоначального уровня, и переход Au / Nb: STO возвращается в высокоомное состояние [87].

Мемристорная ячейка с ловушками для носителей заряда, создаваемыми средним слоем наночастиц, схематически показана на рисунке 1.2.5а. Основной рабочий материал таких ячеек может быть, как неорганическим, например ZnO [88], так и органическим, таким как Alq3 [89]. Обычно слои наночастиц формируются путем нанесения одного слоя материала с толщиной менее 10 нм [90], при этом формируются отдельные островки без образования сплошной плёнки. Такие наночастицы могут быть образованы металлами, такими как Cu и Al, или некоторыми полупроводниковыми материалами, например фталоцианином меди (CuPc) [90].

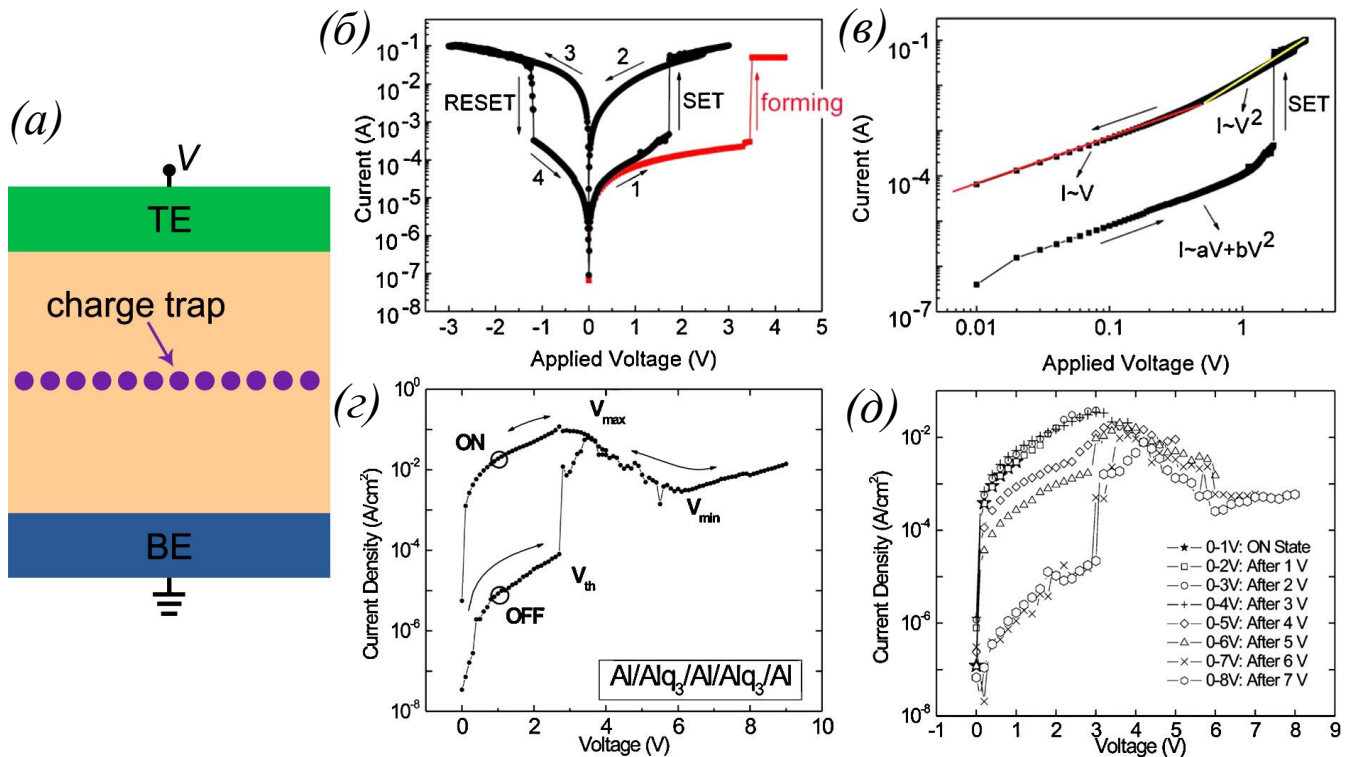
Для ячеек такого типа наблюдается два типа резистивных переключений: обычные биполярные переключения и униполярные переключения. На рисунке 1.2.5б показано обычное биполярное переключение ячейки Cu / ZnO (~ 20 нм) / Cu (~ 3 нм) / ZnO (~20 нм) / Pt [88]. Внешнее напряжение подавалось на медный электрод, а Pt-электрод был заземлен. Можно видеть, что стабильные биполярные переключения с  $U_{\text{set}}$  в 1,7 В и  $U_{\text{reset}}$  величиной 1,2 В, наблюдаются после процесса формовки при 3,5 В. Чтобы понять поведение проводимости и механизм переключения ячейки памяти, положительная часть вольт-амперных характеристик была отстроена в двойных логарифмических координатах (рисунок 1.2.5в). Согласно результатам построения, вольт-амперная характеристика высокоомного состояния следует линейному омическому поведению при низком напряжении и с добавлением квадратичного члена при более высоком напряжении, что типично для изолятора с мелкими ловушками и током ограниченным пространственным зарядом (ТОПЗ). Для низкоомного поведения ВАХ состоит из двух частей: омической области ( $I \sim V$ ) и области квадратичной зависимости ( $I \sim V^2$ ), что можно также описать с помощью ТОПЗ. Следовательно, поведение биполярного переключения можно объяснить процессами захвата / выброса носителей заряда и током ограниченным пространственным зарядом (ТОПЗ).





**Рисунок 1.2.4:** (а) Вольт-амперные характеристики структуры Au / Nb: STO, в низко- и высокоомном состояниях, измеренные с использованием 3-х зондовой конфигурации. На вставках: схема конфигурации измерения и вольт-амперная характеристика структуры в высокоомном состоянии, построенная в координатных осях от  $\text{Sqrt}(V_{mea})$  и  $\ln(I)$ . Схемы процессов электронного (б) выброса и (в) захвата в соединении Au / Nb: STO. Выброс (захват) электронов приводит к сужению (уширению) ширины обеднения и, как следствие, переходу структуры в низко- или высокоомное состояние [86].

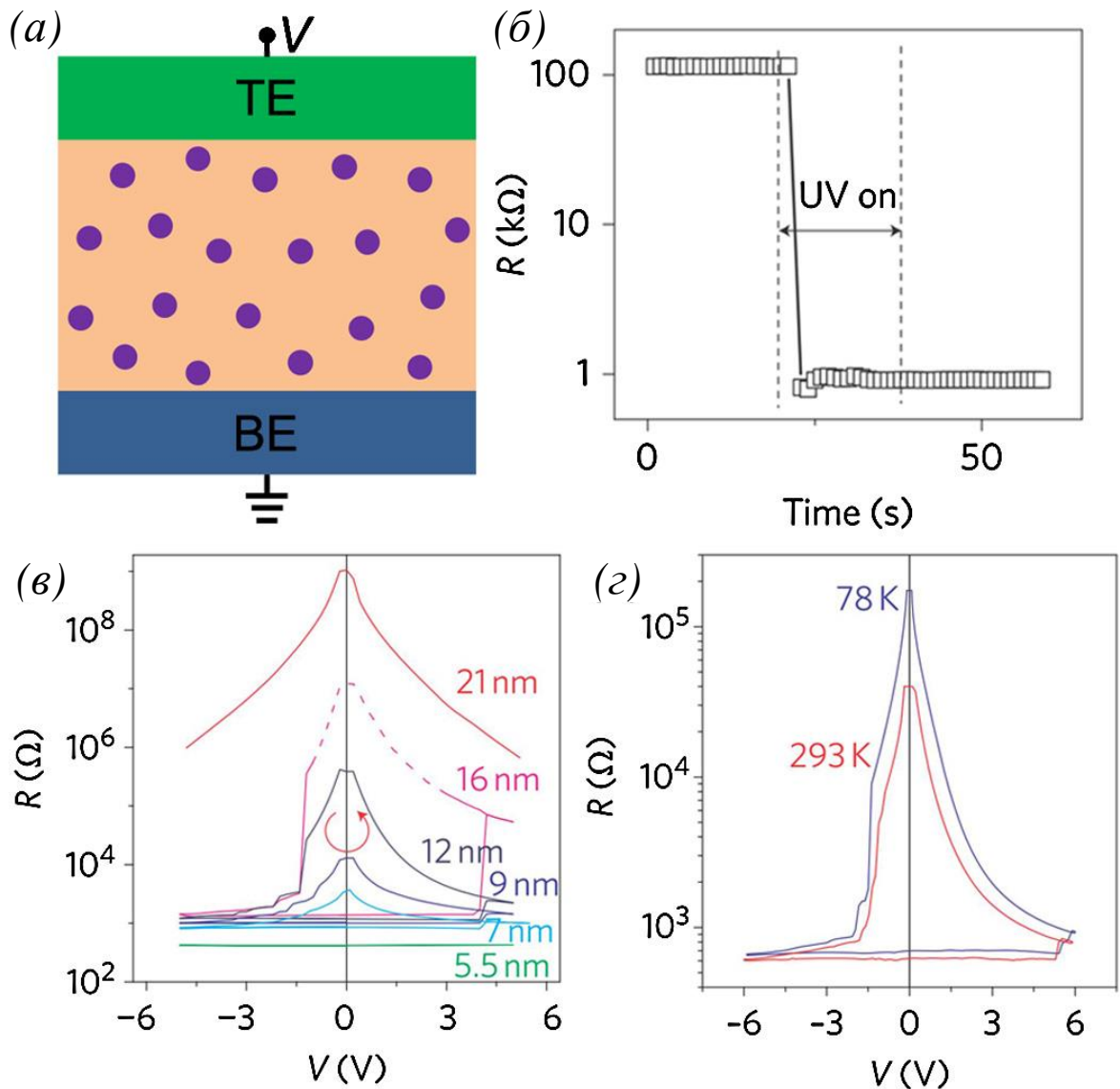
На рисунке 1.2.5г показан пример нестандартных униполярных переключений мемристорной ячейки Al / Alq3 (50 нм) / Al (5 нм) / Alq3 (50 нм) / Al [89]. Особенность данных переключений заключается в том, что  $V_{\text{reset}}$  больше, чем  $V_{\text{set}}$ , когда в обычном случае соотношение обратное (рисунок 1.2.5д). Такое поведение практически идентично тому, что наблюдалось в диоде Au / SiO / Al после процесса электроформовки, описанным Симмонсом и Вердербером [91]. Авторы предложили модель, согласно которой исходное низкоомное состояние структуры создаётся в процессе электроформования диода Au / SiO / Al и объясняется миграцией атомов Au из электрода в слой. Данные атомы могут не только выступать в качестве ловушек для электронов, но и предоставляют доступные места для туннелирования электронов. Область NDR вызвана туннелированием электронов в места ловушек и последующим созданием поля пространственного заряда, которое противодействует приложенному полю и уменьшает ток. Если внешнее напряжение около  $V_{\text{min}}$  быстро уменьшается до нуля, захваченные электроны остаются в изоляторе, что приводит к высокоомному состоянию структуры. Напротив, если внешнее напряжение около  $V_{\text{min}}$  медленно снижается до нуля, захваченные электроны имеют достаточно времени, чтобы уйти из изолятора, что приводит к высокоомному состоянию структуры. Резкий скачок тока в области  $V_{\text{th}}$  происходит из-за выброса захваченных электронов.



**Рисунок 1.2.5:** (a) Схематичное представление мемристорной ячейки с ловушками для носителей заряда, создаваемыми средним слоем наночастиц. (б и в) ВАХ ячейки Cu / ZnO (20 нм) / Cu (3 нм) / ZnO (20 нм) / Pt, демонстрирующие эффект резистивных переключений (б) Вольт-амперные зависимости процесса формовки и типичного цикла резистивного переключения. (в) Положительная часть вольт-амперной зависимости переключения из (б), перестроенная в логарифмических координатах.[88]; (г и д) ВАХ ячейки Al / Alq<sub>3</sub> (50 нм) / Al (5 нм) / Alq<sub>3</sub> (50 нм) / Al [89]. (г) Вольт-амперная зависимость типичного цикла резистивного переключения. (д) Демонстрация возможности многоуровневого хранения информации с использованием последовательности пилообразных импульсов [89].

Мемристорная ячейка с *случайно распределенными ловушками по рабочему материалу*, схематически изображена на рисунке 1.2.6а. В зависимости от размера ловушек для носителей заряда, их можно распределить на ловушки уровня наночастиц и ловушки атомарного уровня. В первом случае (ловушки уровня наночастиц) рабочий материал содержит металлические наночастицы (например, наночастицы Au и Ag [90]) и/или их производные (например, наночастицы Au, покрытые 1-додекантиолом [92]), наночастицы полупроводника (например, наночастицы ZnO, ZnS и CdSe [93]), углеродные нанотрубки [94] квантовые точки графена [95] и так далее. Соответствующие мемристорные ячейки, которые демонстрируют эффект резистивных переключений идентичный ячейкам с ловушками для носителей заряда, создаваемых средним слоем наночастиц, то есть обычные биполярные переключения (например структуры Al / PS + Au-NPs / Al [92]), описываются моделью ТОПЗ, а для описания структур с униполярными переключениями (например, ячейка Al / хBP9F + Au-NPs / ИТО [90]), подходит модель предложенная Симмонсом и Вердербером [91].

К *ловушкам атомарного уровня* относятся собственные кристаллические дефекты, например вакансии, которые приводят к обычному поведению биполярного переключения, и в этом случае наблюдаемый эффект резистивных переключений описывается моделью ТОПЗ [96,97]. Отдельно выносятся материалы в которых ловушки носителей заряда создаются примесными атомами. Впервые подобные структуры представил Chen с соавторами [98]: шесть твёрдых растворов размещались на изоляторах и легировались электронными проводниками. При названии в форме диэлектрик: проводник этими шестью твёрдыми растворами были SiO<sub>2</sub>: Pt, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Pt, LaAlO<sub>3</sub>: LaNiO<sub>3</sub>, LaAlO<sub>3</sub>: SrRuO<sub>3</sub>, CaZrO<sub>3</sub>: LaNiO<sub>3</sub> и CaZrO<sub>3</sub>: SrRuO<sub>3</sub>. Слово «атомный уровень» в данных материалах означает, что в составе отсутствуют кластеры Pt в первых двух твёрдых растворах и упорядочение или разделение фаз в других четырех случаях, что подтверждается тестом на отражательную способность по УФ-излучению и анализом поперечного сечения с использованием ПЭМ высокого разрешения, соответственно. Характеристики структур Pt / SiO<sub>2</sub>: 0,2Pt / Mo представлены на рисунках 1.2.6б-г. В таких структурах переход от низкоомного (исходного состояния, что является отличаем структур данного вида) к высокоомному можно описать инъекцией электронов от электрода с более низкой работой выхода по механизму Фаулера – Нордгейма. Инжектированные электроны захватываются ловушками в начале существующих проводящих путей и затем обеспечивают кулоновское отталкивание, чтобы блокирует дальнейший транспорт электронов через структуру. При обратном смещении последовательное удаление захваченных электронов через один и тот же туннельный барьер обычно оставляет ряд промежуточных состояний, что выгодно для создания многоуровневых ячеек хранения информации.

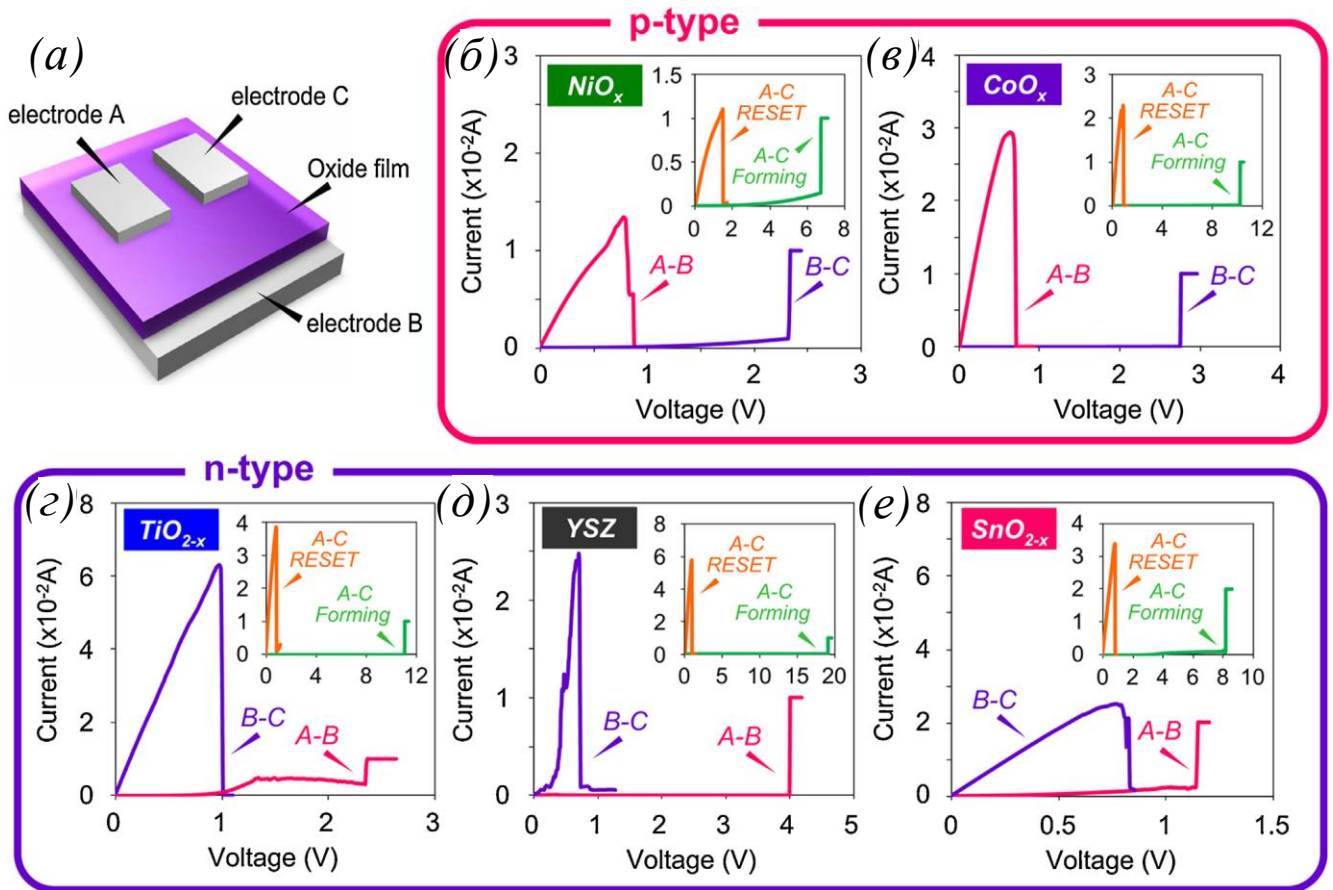


**Рисунок 1.2.6:** (а) Схематичное представление мемристорной ячейки с случайно распределенными ловушками носителей заряда (фиолетовые точки). (б) Исходные кривые зависимости сопротивления от напряжения для ячеек Pt / SiO<sub>2</sub>: 0,2Pt / Mo с различной толщиной слоя SiO<sub>2</sub>: 0,2Pt. Направление развертки напряжения: от 0 В до (-) В, до (+) В, до (-) В, до 0 В. (в) Кривые зависимости сопротивления от напряжения для структур Pt / SiO<sub>2</sub>: 0,25Pt (20 нм) / Mo при двух температурах. (г) UV-инициированный переход из высокоомного состояния в низкоомное в элементе Pt / SiO<sub>2</sub>: 0,25Pt (20 нм) / Mo при комнатной температуре. Низкоомное состояния сохранялось и поле отключения засветки. Результат был идентичным независимо от того, была ли ячейка замкнута на землю или находилась под небольшим положительным / отрицательным смещением [98].

В мемристорных ячейках, материалам которых свойственны *термохимические реакции*, процессы формовки и установки связаны с термическим разложением среды с последующим образованием канала протекания тока, а процесс сброса осуществляется термическим плавлением существующих каналов [83]. Образовавшиеся каналы протекания тока обычно проявляют металлическую проводимость, как показано в Pt / NiO / Pt [99, 100], Pt / ZnO / Pt [101] и W / полистирол / W [102]. Поскольку джоулев нагрев не зависит от электрической полярности, в таких мемристорных ячейках наблюдается как униполярный, так и биполярный режимы работы. На основании материала формирующего канал для протекания электрического тока мемристорные ячейки можно разделить на две категории: с каналом, состоящим из металлических атомов (рабочей средой в таких структурах являются оксиды металлов) и состоящем из атомов углерода (структуры на основе углеродных материалов).

При токах  $\sim 10^3$  А оксиды полупроводниковых металлов, расположенные между двумя инертными электродами, например структуры Pt / NiO / Pt [99, 100, 103, 104], Pt / CoO / Pt [104], Pt / TiO<sub>2</sub> / Pt [104, 105] и Pt / ZnO / Pt. [101], часто демонстрируют резистивные переключения, в основе которых лежат термохимические реакции. Движущей силой для образования металлических каналов протекания тока, является энергетически предпочтительное низковалентное состояние этих оксидов металлов при высокой температуре, как видно из диаграммы Эллингема в [83].

Чтобы прояснить кинетику переключения, часто используется конфигурация трехполюсного устройства [103-105], которая схематически показана на рисунке 1.2.7а. Процесс работы такого устройства заключается в следующем. Сначала осуществляется процесс формирования канала между электродом А и электродом С (конфигурация А-С), приложением положительного смещения к электроду А с заземленным электродом С. Вторым шагом проводится процесс однополярного сброса в конфигурации А – С. Обратим внимание, что конфигурацию А – С можно рассматривать как последовательное соединение ячеек памяти под электродом А и под электродом С. Наконец, состояния сопротивления под электродами А и С проверяются путем измерения кривых вольт-амперных характеристик в конфигурациях А – В и В – С соответственно. Используя данное трехконтактное устройство, Nagashima с соавторами [104] изучили два оксида р-типа (NiO<sub>x</sub> и CoO<sub>x</sub>) и три оксида n-типа (TiO<sub>2x</sub>, диоксид циркония, стабилизированный иттрием (YSZ) и SnO<sub>2x</sub>), и полученные результаты показаны на рисунках 1.2.7б – е. На основании этих результатов можно однозначно сделать вывод, что активная область резистивных переключений расположена вблизи катода в оксидах р-типа, и вблизи анода в оксидах n-типа. Кроме того, можно также сделать вывод, что во время процесса формовки, создаваемые каналы растут от анода к катоду в оксидах р-типа, и от катода к аноду в оксидах n-типа.

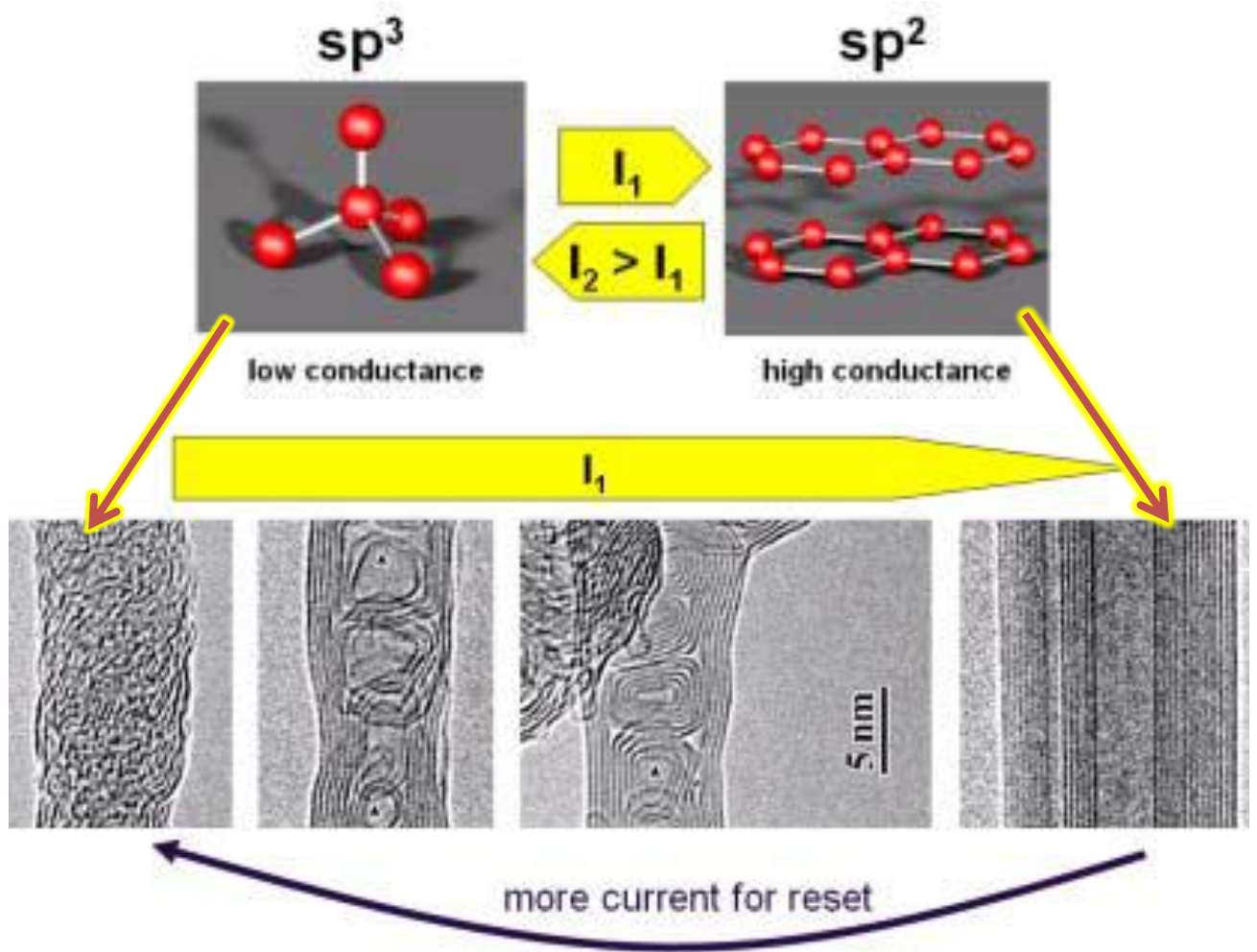


**Рисунок 1.2.7:** (a) Схематичное изображение используемого трехполюсника. (б и в) Типичные ВАХ конфигураций А – В и В – С после процесса сброса конфигурации А – С в мемристорных ячейках с полупроводниковыми носителями (б и в) р-типа и (z – e) n-типа. На вставках показаны вольт-амперные характеристики процессов начального формирования каналов и последующего сброса конфигурации А-С [104].

Из отдельных механизмов резистивных переключений в неорганических материалах, рассмотрим *sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> преобразование в аморфном углероде* и *переключения в атомарных слоях дихалькогенидов переходных металлов (атомристоры)*.

Хорошо известно, что углерод может существовать в различных формах, среди которых наиболее известными являются графитовая форма с преобладанием sp<sup>2</sup>-гибридизованных атомов, обладающая высокой проводимостью, и алмазная форма с доминированием sp<sup>3</sup> гибридизации, которая демонстрирует низкую проводимость. Обратимый переход между этими двумя формами в аморфном углероде ( $\alpha$ -C) с электродами из инертного металла (такими как Pt и W) недавно была использована для создания униполярных мемристорных ячеек [106-108]. Исследовательский интерес к подобным структурам в настоящее время достаточно большой, потому что, по сравнению с другими материалами, углерод обладает рядом преимуществ благодаря простому химическому составу, низкой стоимости, совместимости с процессами CMOS и возможностью реализации будущих «полностью углеродных устройств» в сочетании с высокопроводящими углеродными материалами. В основе эффекта резистивных переключений, в данных структурах, рассматривается преобразование sp<sup>3</sup>-гибридизованных атомов в sp<sup>2</sup>-гибридизованные и последующее образование sp<sup>2</sup>-проводящих углеродных цепочек (каналов), создаваемых, главным образом, благодаря джоулеву нагреву, как показано на рисунке 1.2.8. Это объяснение убедительно подтверждается данными, полученными благодаря просвечивающей электронной микроскопии в режиме реального времени в момент образования проводящих цепочек из нанопроволок  $\alpha$ -C при джоулевом нагреве [109]. Чтобы объяснить процесс сброса, было смоделировано распределение температуры в углеродной нити диаметром 5 нм, после подачи импульса тока длительностью 1 нс, с плотностью тока 1,7 ГА / см<sup>2</sup> [107]. Результат показывает пиковую температуру 3928 К, которая достаточна для разрыва существующих углеродных нитей из sp<sup>2</sup>-гибридизованных атомов. Хотя преобразование sp<sup>2</sup> / sp<sup>3</sup> может почти полностью объяснить мемристорное поведение  $\alpha$ -C, следует отметить, что была также предложена другая модель, основанная на перегруппировке атомов углерода с sp<sup>2</sup>-гибридизацией в матрице sp<sup>3</sup> атомов [110]. Эта модель поддерживается значительным сходством спектров поглощения ближнего рентгеновского излучения для тонких структур, полученных до и после переключения, это означает, что отношение sp<sup>3</sup>-гибридизованных атомов к sp<sup>2</sup> практически не изменяется. Для более детального описания механизма резистивных переключений в структурах на основе  $\alpha$ -C и практического использования материала, необходимы дальнейшие исследования.

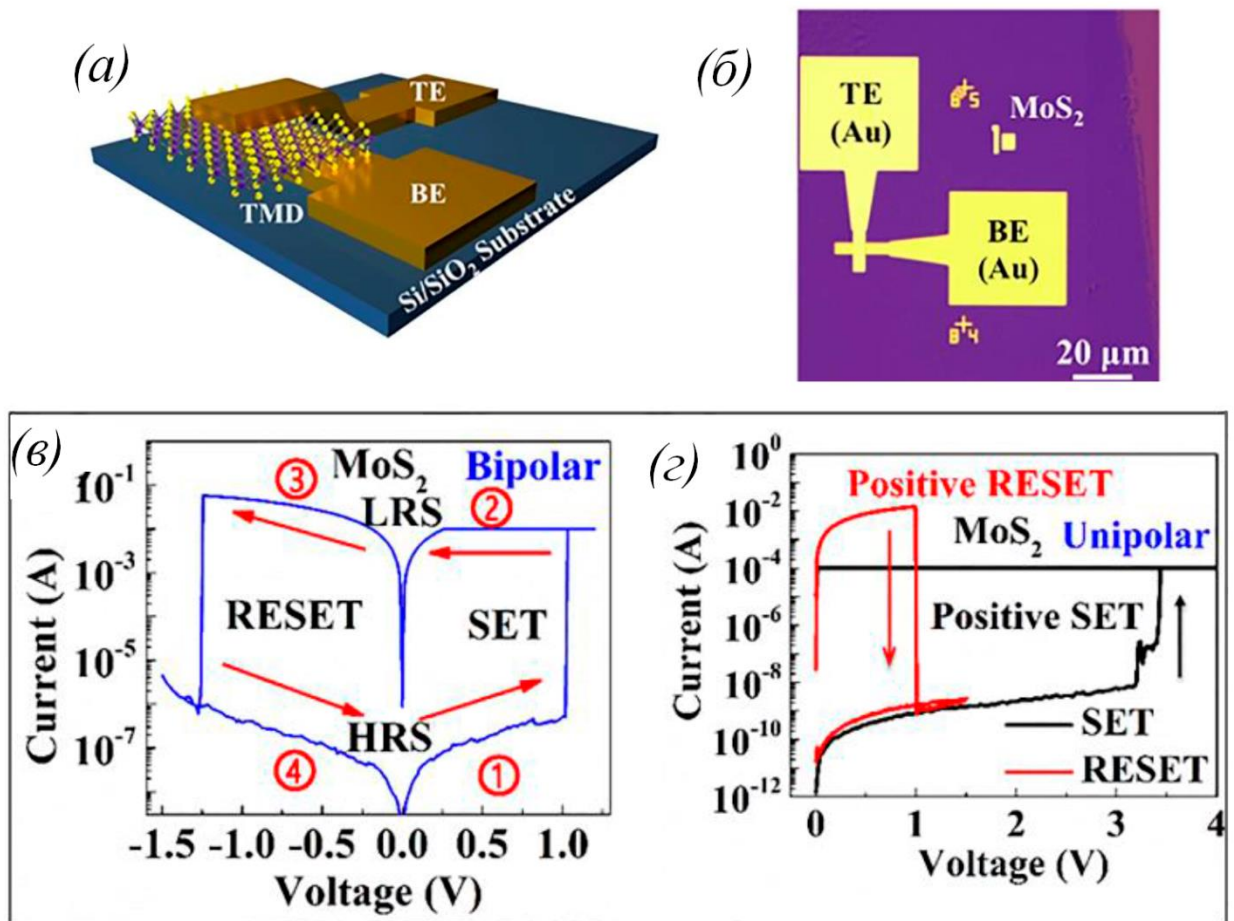




**Рисунок 1.2.8:** Визуализация предполагаемого эффекта резистивных переключений, с использованием изображений, полученных на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ). Источник тока соединен с неупорядоченным углеродным волокном в ПЭМ, а изменение структуры волокна отслеживается после протекания тока. Ток перестраивает неупорядоченное волокно (слева) на выровненные  $sp^2$ -структуры (изображение справа). Сопротивление углеродной структуры уменьшается от левого к правому ПЭМ-изображению примерно в 100 раз [107,109].

Стабильный эффект резистивных переключений наблюдался в атомарно тонких слоях дихалькогенидов переходных металлов ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ), расположенных между металлическими [Ag, Au] или графеновыми электродами [111]. Схематичное и фото изображения структуры показаны на рисунке 1.2.9. Эффект резистивных переключений в данных структурах был как биполярным, так и однополярным. Также было показано, что на величину эффекта переключений влияет площадь устройства: при площади менее  $100 \text{ мкм}^2$ , сопротивление в высокоомном состоянии становилось обратно пропорционально площади, из-за равномерной проводимости. Оказалось, что в зависимости от величины формовочного тока, ток в открытом состоянии может быть различным. Это может быть связано или с увеличением толщины образующегося в результате формовки канала для протекания тока, или увеличением числа проводящих каналов. На основании проведённых исследований проводимости, существования барьера Шоттки на границе с переходным металлом и влияния площади на величину резистивных переключений, авторы предполагают, что резистивный эффект в подобных устройствах можно объяснить следующей моделью: в процессе установки в структуре формируются подобные филаменту нитевидные одномерные проводящие каналы (один или несколько), и структура переходит в низкоомное состояние; в процессе сброса, проводящие пути нарушаются, что приводит к образованию барьера Шоттки на интерфейсах устройства и переходу структуры в высокоомное состояние.

Изготовленные структуры с возможностью создания программируемых состояний сопротивления подходят для многоуровневой памяти. Кроме того, низкие переключющие напряжения, хорошая масштабируемость и атомарная толщина рабочего материала (предельная вертикальная масштабируемость), открывают новые возможности для приложений энергосберегающих, энергонезависимых электронных устройств. Исследования эффекта резистивных переключений в зависимости от числа слоёв, показали, что структуры переключаются вплоть до четырех слоёв, с тем отличием, что сопротивление в низкоомном состоянии увеличивается с номером слоя.



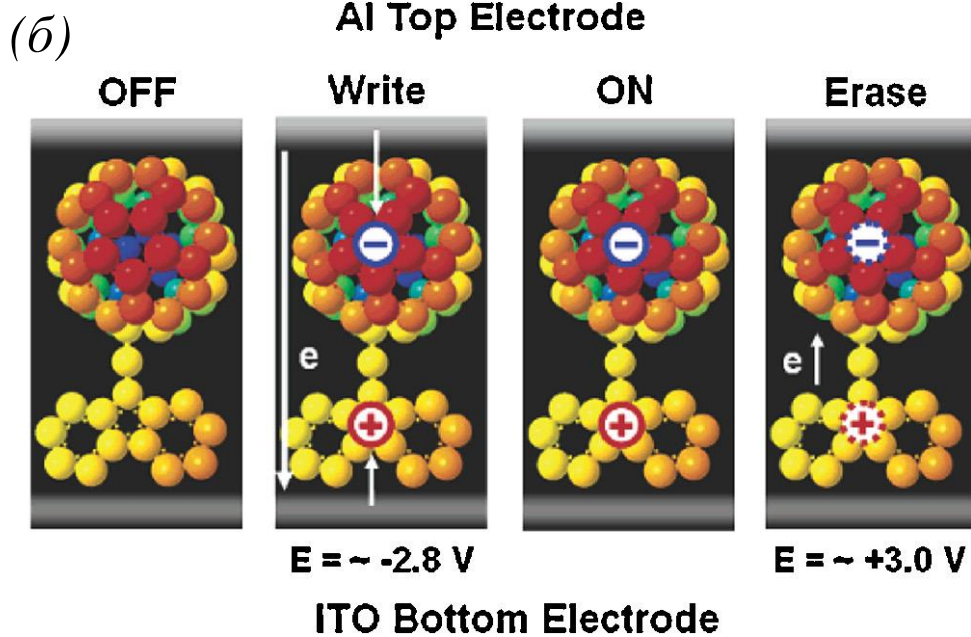
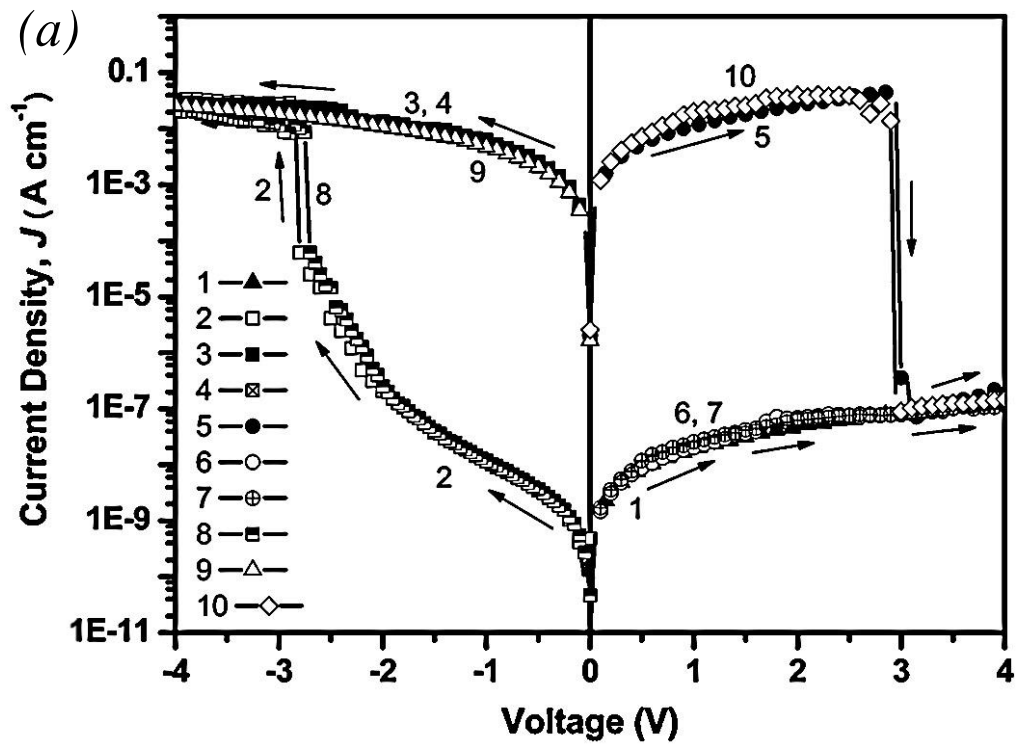
**Рисунок 1.2.9:** (а, б) Схематичное и оптическое изображения кроссбар структур Au/MoS<sub>2</sub>/Au, (в) Типичные вольт-амперные характеристики биполярных переключений атомарно тонкой структуры, площадью  $2 \times 2$  мкм<sup>2</sup>: этап 1: напряжение увеличивается от 0 до 1,2 В, При напряжении  $\sim 1$  В ток резко увеличивается и структура переходит в низкоомное состояние; этап 2: напряжение снижается с 1,2 до 0 В, устройство остается в низкоомном состоянии; этап 3: напряжение увеличивается от 0 до -1,5 В, при -1,25 В ток резко уменьшается, что указывает на переход в высокоомное состояние; этап 4: напряжение снижается с -1,5 до 0 В, устройство остается в высокоомном состоянии до следующего цикла. (г) ВАХ однополярного резистивного переключения в однослойной кроссбар структуре MoS<sub>2</sub>, площадью  $2 \times 2$  мкм<sup>2</sup>. Для однополярной работы переходы установки (SET) и сброса (RESET) достигаются при положительном смещении [111].

В мемристорных ячейках на основе *органических материалов* можно выделить резистивные переключения, основанные на *переносе заряда* и *конформационном изменении*.

Под внешним электрическим полем комплекс, содержащий доноры и акцепторы, обычно подвергается *процессу переноса заряда*, в ходе которого электроны в электрон-донорных фрагментах (таких как карбазольные группы и тетрагидрофульвалены) частично переносятся в акцепторные фрагменты для электронов (такие как фуллерены, графены или наночастицы золота) [112-115]. После переноса заряда появляется частично заполненная наивысшая занятая молекулярная орбиталь (НОМО) полимера, содержащего электрон-донорные фрагменты, или частично заполненная наименьшая незанятая молекулярная орбиталь (LUMO) полимера, содержащего электрон-акцепторные фрагменты, или оба типа орбиталей, что приводит к увеличению проводимости комплекса. Например, функциональный полимер PVK-C<sub>60</sub>, содержащий карбазольные фрагменты (доноры электронов) и фуллереновые фрагменты (акцепторы электронов) в молярном соотношении приблизительно 100: 1, был синтезирован Ling et al. [114] через ковалентную привязку C<sub>60</sub> к PVK. Уровни энергии НОМО и LUMO синтезированного PVK-C<sub>60</sub> относительно уровня вакуума были продемонстрированы с использованием метода циклических вольт-амперных измерений и составляли -5,57 и -3,56 эВ, соответственно. Интересно, что поведение биполярного переключения наблюдалось, когда плёнка PVK-C<sub>60</sub> была помещена между алюминиевым электродом и электродом из оксида индия и олова (ITO), как показано на рисунке 1.2.10а. В ходе испытания на Al-электрод подавалось внешнее напряжение, причем электрод ITO постоянно заземлялся. Учитывая работы выхода Al (4,28 эВ) и ITO (4,8 эВ), энергетические барьеры интерфейсов Al / PVK-C<sub>60</sub> и PVK-C<sub>60</sub> / ITO при положительном (отрицательном) напряжении рассчитываются как 1,29 (0,72) и 1,24 (0,77) эВ соответственно. Следовательно, инъекции заряда во время отрицательной развертки напряжения более благоприятна, чем во время положительной развертки напряжения, что может объяснить, почему исходно высокоомная ячейка Al / PVK-C<sub>60</sub> / ITO может переключаться в низкоомное состояние, только путем отрицательной развертки напряжения. Переключение из высокоомного в низкоомно состояние под действием электрического поля, индуцирующего перенос электронов от карбазольных фрагментов к фуллереновым фрагментам и последующим сильным р-легированием полимера, схематично показано на рисунке 1.2.10б. Благодаря сильной электроноакцепторной способности C<sub>60</sub> с высоким LUMO в 3,13 эВ и сильного дипольного момента VK-C<sub>60</sub> (3,32 D) электроны, захваченные в C<sub>60</sub>-фрагментах, могут сохраняться и сосуществовать с окружающими положительно заряженными карбазольными фрагментами, тем самым создавая энергонезависимое низкоомное состояние. Во время последующей развертки положительного напряжения, отрицательно заряженные фрагменты C<sub>60</sub> будут терять захваченные электроны,

чтобы нейтрализовать положительно заряженные фрагменты карбазола. Следовательно, устройство будет переходить в исходное высокоомное состояние.

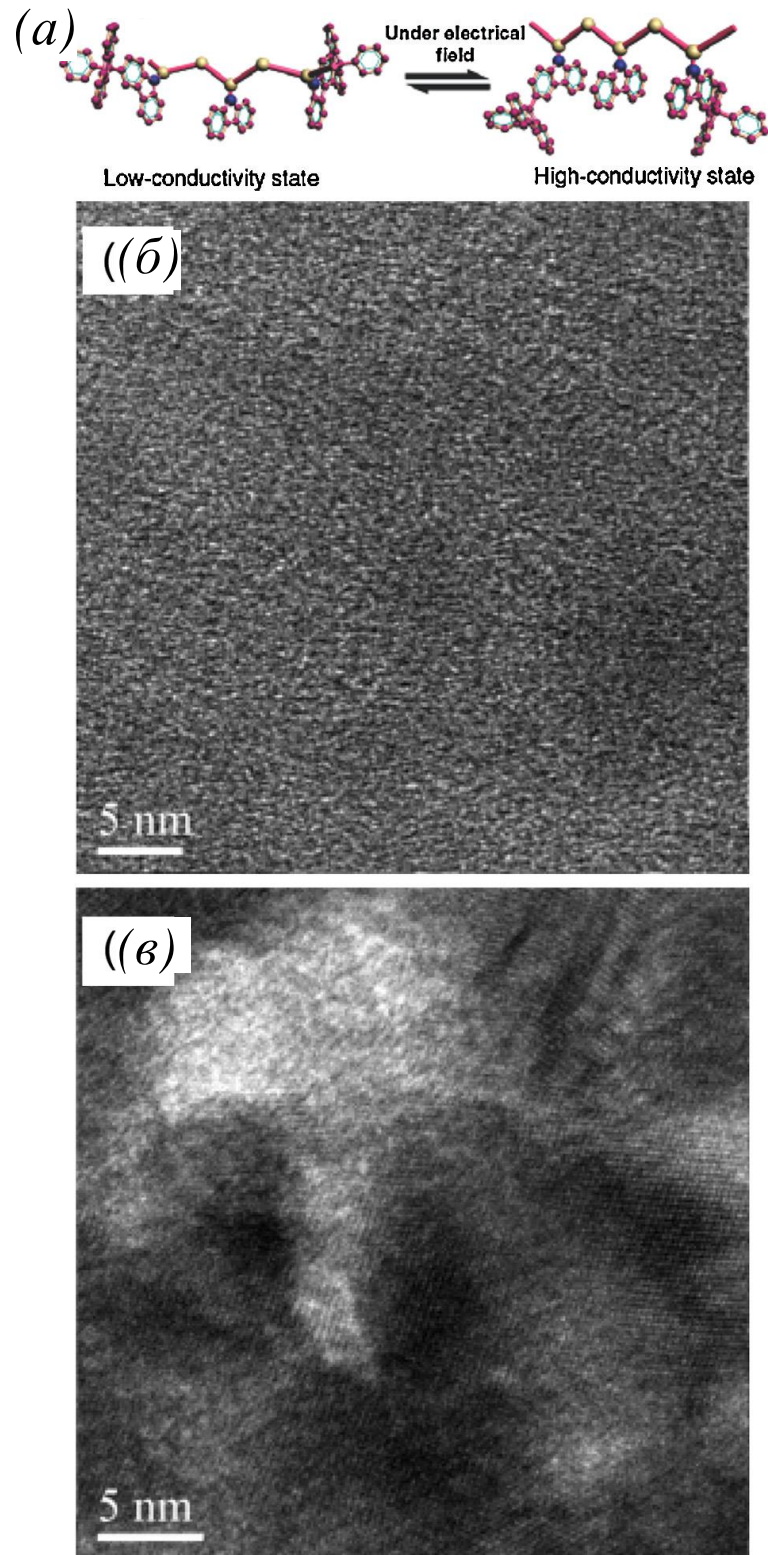
**Конформационные (структурные) изменения** некоторых органических молекул также можно использовать для приложений памяти [116–119]. Каждая из этих молекул имеет по меньшей мере два различных изомера, и изменению структуры обычно сопутствует изменение проводимости. Одной из известных групп таких молекул являются полимеры, содержащие боковые группы карбазола, такие как поли (2- (9Н-карбазол-9-ил) этилметакрилат) (PCz) [117], поли (2- (нкарбазолил) этилметакрилат) (PMCz) [118], поли (9- (2 - ((4-винилбензил) окси) этил) -9Н-карбазол) (PVBCz) [118], поли (N-винилкарбазол) фенилфлуорен (PVK-PF) [119] и т. д. Хорошо известно, что карбазольные группы являются донорами электронов и переносчиками дырок и имеют тенденцию образовывать структуру с частично или полностью ориентированными «лицом к лицу» соседними карбазольными группами, что приводит к расширению области делокализации электронов. В первоначальном состоянии такие полимеры находятся в высокоомном состоянии, поскольку активные группы карбазола ориентированы случайным образом. Под действием внешнего электрического поля, карбазольные группы захватывают положительно заряженные дырки, первоначально в непосредственной близости от электродов, и таким образом приобретают положительный заряд. В качестве эффективного донора электронов соседние нейтральные карбазольные группы подвергаются переносу заряда или донорно-акцепторным взаимодействиям с уже положительно заряженными карбазольными группами с образованием частичной или полной переориентацией в положение «лицом к лицу» с соседними карбазольными группами. Следовательно, происходит делокализация положительного заряда с участием соседних упорядоченных групп карбазола.



**Рис. 1.2.10:** (a) Типичные вольт-амперные зависимости ячейки Al / PVK-C<sub>60</sub> / ITO. Последовательность и направление развертки обозначены цифрами и стрелками соответственно. (б) Схема процессов переноса заряда, индуцированных электрическим полем, молекулы ВК-C<sub>60</sub> [115].

По мере увеличения длительности воздействия внешнего электрического поля данный процесс будет постепенно распространяться по всей толщине полимерной плёнки. После того, как значительная часть карбазольных групп переориентирована, заряды могут легко протекать через соседние упорядоченные карбазольные группы либо в тех же, либо в соседних полимерных цепочках (внутрицепочечные или межцепочечные прыжки), что приводит к переходу структуры в низкоомное состояние. На рисунке 1.2.11а схематично показано изменение структуры PVK-PF. Что еще более важно, такое конформационное изменение PMCz было непосредственно зафиксировано ПЭМ с высоким разрешением. На рисунке 1.2.11б, приведено типичное ПЭМ-изображение PMCz в первоначальном состоянии (высокоомное состояние), из которого видна только аморфная структура. Напротив, на ПЭМ-изображении PMCz в низкоомном состоянии (рисунок 1.2.11в) видны четко упорядоченные домены, которые напоминают поликристаллическую структуру, наблюдаемую на ПЭМ-изображении PVK с высокой проводимостью благодаря упорядоченным карбазольным группам. Стабильность упорядоченных карбазольных групп под действием электрического поля зависит от химической структуры полимеров. По мере того как стабильность упорядоченных групп карбазола увеличивается, характер резистивных переключений может изменяться от энергозависимого переключения в PVBCz [118] до энергонезависимого биполярного переключения в PVK-PF [119], и энергонезависимой памяти с однократной записью и многократным считыванием информации (WORM) в материалах PCz [117] и PMCz [118].





**Рисунок 1.2.11:** (a) Схематичное представление конформационного изменения ПВК-ПФ под действием электрического поля [119]. ПЭМ изображения плёнки PMCz в первоначальном состоянии (высокоомное состояние) и низкоомном состоянии, соответственно (б) и (в) [118]. Показано образование упорядоченных доменов при переходе материала в низкоомное состояние [118].



### 1.3 Реализация мемристоров в настоящее время

В октябре 2015 г. корпорация SanDisk, специализирующаяся на разработке и производстве носителей информации на базе флеш-памяти, объявила о партнерстве с HP для совместного развития технологий RRAM. Представители компании SanDisk ожидали, что первые чипы RRAM появятся на корпоративных продуктах хранения к 2018 году. В 2016 г. SanDisk была приобретена производителем жестких дисков Western Digital. На сегодняшний день, на официальном сайте компании Western Digital указано: «Некоторые конструкции энергонезависимой памяти с малой временной задержкой могут конкурировать с DRAM: они называются MRAM (магниторезистивная память с произвольным доступом) или STT-MRAM (спиновая магниторезистивная память с произвольным доступом). Другими технологиями, которые находятся между DRAM и SSD с малой задержкой, являются PCM (память с изменением фазы) или ReRAM (резистивная память с произвольным доступом). Western Digital в течение нескольких лет исследовала энергонезависимую память, начиная от базовых исследований материалов (включая физику и дизайн ячеек), до изготовления и тестирования ячеек памяти. Все эти усилия будут объединены, когда продукт появится на этом развивающемся рынке. Эти три области являются «аппаратной» стороной данной технологии. Другие исследования направлены на «программные» последствия перехода к энергонезависимой памяти» [120].

В 2016 г. Китайская компания Semiconductor Manufacturing International Corporation (SMIC), заключила соглашение с американской фирмой Crossbar о лицензировании её резистивной памяти с произвольным доступом (RRAM). Согласно совместному заявлению, SMIC будет выпускать на базе 40-нм техпроцесса блоки RRAM под заказ, для их последующей интеграции заказчиками в микроконтроллеры и «системы на чипе». В элементах памяти, разработанной в фирме Crossbar, изменение величины сопротивления ячейки осуществляется путем обратимого формирования токопроводящих нитей из атомов серебра в аморфном кремнии. В компании заявили, что память RRAM позволяет вместить 1 ТБ данных в чип площадью 200 кв. мм, что она работает в 20 раз быстрее по сравнению с NAND-памятью и обладает в 10 раз большим сроком службы.

На сегодняшний день компания Crossbar предлагает два основных продукта изготовленных по революционной технологии ReRAM: твердотельные накопители NVMe и NVDIMM, а также рассматривает разработку нестандартных решений. IP-cores памяти компании Crossbar- готовые блоки для проектирования микросхем, которые обеспечивают высокую производительность, стабильность, высокую плотность, для хранения информации с

низким энергопотреблением. По сравнению с существующими решениями на основе флэш-накопителей, блоки NVMe на основе технология Crossbar ReRAM значительно упрощают разработку контроллера и микропрограммного обеспечения NVMe за счет сокращения общего управления внутренними данными, обеспечивая высокую производительность на уровне системы. Возможность перезаписи ReRAM без операции стирания, и более низкие временные задержки позволяют архитекторам хранилищ разрабатывать твердотельные накопители на основе NVMe при максимальной задержке чтения и записи в 10 мкс (в 10 раз лучше, чем у флэш-накопителя с NAND архитектурой), с количеством операций чтения и записи информации в 6,4 миллиона раз при IOPS @ 512B (в 10 раз лучше, чем NAND flash SSD). Решения с использованием элементов NVMe для твердотельных накопителей на основе ReRAM сокращают разрыв в производительности между хранением данных и их обработкой ЦП, и служат идеальной заменой твердотельных накопителей на основе Flash с большей стабильностью, надежностью и низким энергопотреблением. Решения ReRAM для хранения данных идеально подходят для облачных вычислений, центров обработки данных, мобильных компьютеров и приложений искусственного интеллекта.

Продукт NVDIMM на основе ReRAM - это решение для энергонезависимой памяти, которое объединяет микросхемы памяти ReRAM, контроллер и встроенное ПО в единую подсистему памяти. Продукт обеспечивает превосходную производительность и энергонезависимость, а также мгновенное восстановление в случае сбоя питания. NVDIMM работают в стандартных слотах памяти DRAM серверов для обработки и постоянного доступа к данным с низкой задержкой и высокой производительностью операций ввода-вывода в секунду. Благодаря присущим технологии ReRAM преимуществам по сравнению с Flash, NVDIMM могут быть значительно упрощены с оптимизированным дизайном контроллера и прошивки. Они обеспечивают превосходную производительность с максимальной задержкой операций чтения и записи в 4 раза (что в 25 раз лучше, чем у флэш-накопителя NAND), до 24 млн. операций чтения и записи информации при IOPS @ 512B (в 32 раза лучше, чем у флэш-накопителя NAND), большей стабильностью, надежностью и низким потреблением энергии. NVDIMM на основе ReRAM идеально подходят для облачных вычислений, центров обработки данных, мобильных вычислений и приложений искусственного интеллекта [121].

Также, сегодня можно приобрести 8-битные микроконтроллеры компании Panasonic, изготовленные на основе мемристоров: Panasonic MN101L ReRAM, ёмкостью 64 кбайта. Согласно заявлениям разработчика, устройства обладают ведущим в отрасли режимом пониженного энергопотребления (менее 4 мкВт в низкоскоростном активном режиме), низким потреблением в режиме RTC (менее 0,4 мкА), лучшим в отрасли соотношением производительности и потребления среди 8-разрядных микроконтроллеров, работой при низких

напряжениях: чтение при 0,9 В, запись при 1,8 В, высокой стойкостью к циклам записи: программная область: 1 тыс. циклов / область данных: 100 тыс. циклов. В отличие от флэш-памяти или EEPROM, MN101L не требует операции стирания данных, что обеспечивает более чем в 5 раз большую скорость перезаписи информации (3 мкс/ байт). Благодаря низкому энергопотреблению ReRAM, более короткому времени обработки и управлению напряжением высокопроизводительного ЦП, а также уменьшению токов утечки, MN101L снижает энергопотребление на 50% по сравнению с существующими флэш-микроконтроллерами. Благодаря такой конструкции встроенные 8-разрядные микроконтроллеры MN101L ReRAM от Panasonic идеально подходят для портативного медицинского оборудования (датчики артериального давления, активности и т.д.), систем безопасности (пожарная сигнализация и т.п.) и сенсорного оборудования (датчик температуры и влажности, датчик движения и т. д.) [122].

### **Заключение**

В заключении можно сказать, что резистивная память является относительно новой и активно развивающейся областью современной электроники. На сегодняшний день, исследован широкий спектр материалов, демонстрирующих эффект резистивных переключений, и предложено большое количество механизмов, описывающих наблюдаемые явления. Уже появилась возможность воспользоваться устройствами, изготовленными на основе мемристоров на твердотельных материалах, которые по своим характеристикам превосходят устройства, изготовленные на базе широко распространённой флэш-технологии. Однако, до сих пор не много материалов, которые можно с успехом использовать для создания мемристорных структур памяти в области гибкой электроники, поскольку они должны обладать хорошими механическими качествами, износостойкостью и достаточной стабильностью, так чтобы обеспечивать многократную перезапись информации и сохранение работоспособности при механических деформациях. Поэтому, исследование материалов для гибких мемристорных устройств является актуальной, сложной и интересной задачей. В связи с этим, графен и его производные материалы, обладающие уникальными свойствами, привлекают большое внимание, а поскольку для наблюдения эффекта резистивных переключений необходима двухфазная система, в качестве перспективных претендентов в пару к графену рассматриваются оксид графена и более стабильное соединение - фторографен. В настоящей работе, рассмотрены эффекты резистивных переключений, наблюдаемые во фторированном графене и композитных материалах, изготовленных на его основе. Также предложены качественные описания механизмов резистивных переключений и рассмотрены возможности применения новых материалов.

## Глава 2. Изготовление экспериментальных образцов и методики измерений

### 2.1. Приготовление образцов

Материалы, использованные в работе, были созданы на основе соединений графена: оксида графена и фторированного графена. Оксид графена (ОГ) был изготовлен по модифицированному методу Хаммерса [123]. Характерная толщина чешуек ОГ в суспензии составляла 0,5-1,5 нм, а латеральные размеры от 100 до 400 нм [A1]. Типичный латеральный размер чешуек ФГ составлял  $\sim 10 - 20$  нм при небольшом количестве относительно больших чешуек (до 100 нм). Толщина ФГ чешуек составляла 0,4 - 2 нм [A1-A7].

Фторирование графена проводилось путем обработки графеновой суспензии в водном растворе плавиковой кислоты [67,124]. Доказательства фторирования основаны на обратимом переходе из изолирующего в проводящее состояние, высокой температурной стабильности (до 450 °С при энергии активации дефторирования 2,0 эВ), исчезновении всех пиков в спектрах комбинационного рассеяния, значении диэлектрической проницаемости 1,2 для фторированных плёнок, созданных из суспензии, и прозрачности фторографеновой суспензии РФЭС [124-126]. Перечисленные свойства соответствуют фторированному графену.

Плёночные структуры создавались из однокомпонентных и композитных суспензий. Оксид-графеновые и фторографеновые плёнки изготавливались путем нанесения суспензий на поверхности подложек. Двухслойные структуры создавались последовательным нанесением суспензий на подложку после полного высыхания первого слоя. Электрические контакты к плёнкам были изготовлены путем нанесения серебряной пасты на поверхность плёнки, площадь контактной поверхности составляла порядка 0,5 мм<sup>2</sup>. В случае кремниевой подложки был создан набор вертикальных структур металл – изолятор – полупроводник (МДП) для различных плёнок. Эти структуры использовались для вертикальных измерений вольт-амперных или вольт-фарадных характеристик. Измерения вольт-амперных характеристик между двумя соседними контактами на поверхности плёнки были выполнены в латеральной конфигурации. Кроме того, использовались кремниевые и SiO<sub>2</sub> / Si подложки с напылённым слоем Au в качестве контакта. В этом случае были изготовлены вертикальные структуры Ag / плёнка / Au / Si и латеральные структуры с плёнкой, нанесенной на контакты.

В данной работе использовались два способа создания плёнок – нанесение суспензии на подложку каплями и 2D печать. Первым шагом, как схематично показано на рисунке 2.1а, является обработка поверхности на которую будут нанесены плёнки. В зависимости от материала первого слоя структуры, поверхность обрабатывается различными веществами для

улучшения смачиваемости и адгезии, согласно нашим наблюдениям, лучшие плёнки оксида и фторографена на поверхности кремния получаются при её обработке слабым раствором плавиковой кислоты для удаления естественного окисла. Электронно-микроскопическое изображение поверхности обработанного кремния приведено на рисунке 2.1б. Затем, вторым шагом, наносится требуемая плёнка или первый слой структуры, рисунки 2.1г и 2.1д для случаев нанесения суспензии каплями и 2D печатью соответственно. Для случая создания структуры нанесением капель, схематично показана плёнка оксида графена на поверхности кремния и приведено электронно-микроскопическое изображение поверхности плёнки, рисунок 2.1е. В случае использования подложек SiO<sub>2</sub>/Si были использованы плёнки поливинилового спирта (ПВС). ПВС – синтетический водорастворимый полимер с молекулярной массой 13000 и химической формулой (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>. Плёнка ПВС, нанесенная на поверхность SiO<sub>2</sub>/Si обеспечивает хорошую адгезию при нанесении суспензий на водной основе. Кроме того, ПВС широко используется для обеспечения адгезии чернил на водной основе при печати на гибких подложках. Поэтому взаимодействие ПВС со слоями ФГ и ОГ представляло особый интерес. Слой ПВС наносился с помощью спинкоутера, характерная толщина слоя составляла 20 нм. На рисунке 2.1и приведено схематичное изображение создания структуры, и на рисунке 2.1л электронно-микроскопическое изображение поверхности ПВС. После полного высыхания первого слоя структуры, мы переходили к третьему шагу – создание двухслойной структуры. Схематичные изображения двухслойных структур приведены на рисунках 2.1д и 2.1к. Электронно-микроскопические изображения поверхностей плёнок созданных нанесением капель и печатью, в данном случае двухслойных, показаны на рисунках 2.1ж и 2.1м соответственно. Также, на рисунках 2.1в и 2.1з приведены фотографии с суспензиями оксида графена и фторографена.

Обозначения структур, их краткое описание представлены в таблице 2.1.

Плёнки из поливинилового спирта (ПВС) готовили путем нанесения 1-процентного раствора ПВС на поверхность кремниевой пластины с использованием спин-процесса. Молекулярная масса использованного ПВС составляла 13000. Также плёнки создавались печатью на струйном принтере DMP-2831 Dimatix FUJIFILM. После нанесения слоя плёнку подвергали сушке при 60 °С, чтобы исключить возможные эффекты смешивания на следующих этапах печати.

Наночастицы пентоксида ванадия были синтезированы золь-гель методом [47,127]. В зависимости от концентрации раствор содержал либо наночастицы размером менее 5 нм, либо кластеры в виде чешуек, которые состояли из наночастиц, подобных тем, что показаны на ПЭМ изображениях рисунка 5.3. Композитные суспензии были получены путем смешивания суспензий фторированного графена и наночастиц V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Композит, демонстрирующий наиболее

**Таблица 2.1:** Созданные плёнки, методы нанесения суспензии и некоторые параметры плёнок:  $d$  - толщина плёнки,  $\varepsilon$  - эффективная диэлектрическая проницаемость плёнок, а  $Q_F$  - фиксированный заряд, плотность которого была отрицательной.  $Q_F / q_e$  извлекали из C-V кривых с использованием напряжения плоских зон, где  $q_e$  - заряд электрона.

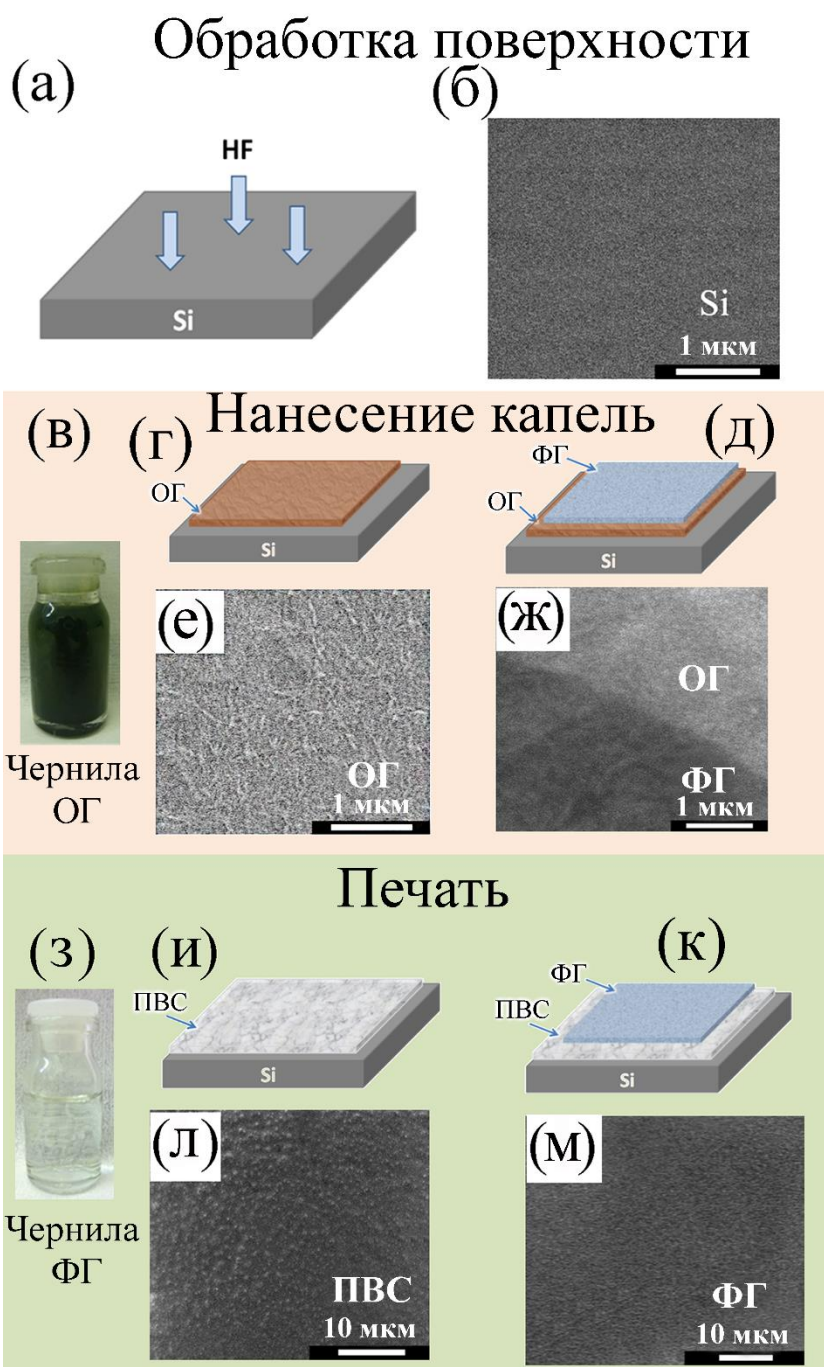
Образец	Описание плёнки	Толщина $d$ , нм	$\varepsilon$	$Q_F^*/q$ , см <sup>-2</sup>
ОГ <sub>нкап</sub>	Плёнка ОГ, нанесение капель	90-110	4,3	$(0,8 - 2) \times 10^{11}$
ОГ <sub>печать</sub>	Плёнка ОГ, печать	30 - 40		
ФГ <sub>нкап</sub>	Плёнка ФГ, нанесение капель	20 - 60	1.1	$(0,5 - 5) \times 10^{10}$
ФГ <sub>печать</sub>	Плёнка ФГ, печать	2 - 5		
ФГ/ОГ <sub>нкап</sub>	Двухслойные плёнки, нанесение капель $d_{ФГ} \sim 30-40$ нм, $d_{ОГ-1} \sim 70-90$ нм	110 – 120	3	$(0,3 - 2) \times 10^{11}$
		ФГ/ОГ <sub>печать</sub>		
ОГ-ФГ <sub>нкап</sub>	Композитная плёнка, нанесение капель ФГ $\sim 10-20$ об. %.	$\sim 80$	1,3 -1,7	$(0,4- 1) \times 10^{10}$
(ОГ-ФГ)/ФГ <sub>нкап</sub>	Композитная плёнка на ФГ, нанесение капель	80 - 90	1.4	$(0,6- 2) \times 10^{10}$
ФГ/ПВС <sub>печать</sub>	Двухслойные плёнки, печать	$\sim 40$	-	-

выраженный эффект резистивного переключения, имеет соотношение компонентов 1:1, при латеральном размере частиц суспензий не превышающих 20 нм.

При изготовлении кроссбар структур Ag / ФГVO / Ag суспензии наносили на подложку из полиэтилентерефталата (ПЭТ) с использованием струйного принтера Dimatix FUJIFILM DMP-2831. Серебряные контакты были напечатаны чернилами, содержащими 5-нм частицы. После печати пяти слоёв была получена линия Ag толщиной 400 нм в центре. Сопротивление контакта составляло 2,5 - 3 Ом / кв.

В случае получения плёнок методом печати кроме кремния были также использованы гибкие подложки: (1) полиэтилентерефталат (PET) с адгезивным покрытием (Lomond, для струйных принтеров) для печати чернилами на водной основе, (2) PET с тонкой плёнкой поливинилового спирта (толщина  $\sim 20$  нм) так же для улучшения адгезии и полиимидная плёнка (PI) фирмы Kapton.

Для печати оксидом графена использовалась суспензия на водной основе с концентрацией ОГ 2 мг/мл, толщина слоя, наносимого за один цикл печати, составляла  $\sim 1,5$  нм. Поэтому для создания плёнки толщиной 30 – 40 нм печатали 20-25 слоёв. В случае печати фторированным графеном также использовалась суспензия на водной основе с концентрацией ФГ $\sim 0,5$  мг/мл, за один цикл печати, наносилось менее одного монослоя. Максимальная толщина плёнки составляла  $\sim 2 - 5$  нм при печати 5 -10 слоёв.



**Рисунок 2.1:** Этапы создания структуры. Пошаговое схематичное представление многослойных структур с СЭМ-изображениями структурных поверхностей, пояснение этапов процесса. (в), (з) Изображения различных чернил.

При создании плёнок каплями использовались те же суспензии, что и при печати. Объем капель контролировался, он составлял 50 мкл. Это позволяло создавать по несколько практически одинаковых структур, толщина плёнок в которых варьировалась в пределах 10%. Для печати был использован принтер FUJIFILM Gimatrix DMP-2831. Печатные слои сушились после каждого цикла печати при температуре 60 °С, благодаря чему не происходило смешения напечатанных слоёв.

## 2.2. Методики измерений

Сканирующий микроскоп Solver PRO NT-MDT использовался для получения изображений *атомной силовой микроскопии (АСМ)* поверхностей плёнки и подложки, а также для определения толщины плёнки. Благодаря атомно-силовому микроскопу можно исследовать проводящие и непроводящие поверхности с латеральным разрешением ~ нм. При этом, разрешение по вертикали обычно составляет около 0,1 нм [128-132]. Атомно-силовая микроскопия активно используется для изучения плёнок графена и его производных материалов. Например, используя АСМ, можно определять толщину плёнок графена и их проводимость, перемещать фрагменты графеновых плёнок при помощи зонда микроскопа или локально их окислять. АСМ-изображения позволяют увидеть и проанализировать изменения структуры поверхности материала на атомарном уровне после различных воздействий. Так, изменения рельефа могут указывать на особенности протекания реакций или различных процессов в материалах образцов. Часто при гидрировании, окислении или фторировании графена существенно изменяется топография его поверхности: при гидрировании на поверхности графена образуются островки покрытые водородом, локальное окисление приводит к появлению в структуре больших напряжений, а в результате фторирования образуется характерный для фторированного графена «сетчатый» рельеф (обозначаются границы доменов). Наблюдаемые изменения поверхности обычно связывают с изменением постоянной решетки графена, наличием на поверхности большого количества функциональных групп и/или ионов, появлением или увеличением числа дефектов структуры. Измерения проводились как в контактном, так и в полуконтактном режимах, что позволяло получать изображения высоты поверхностей и картины распределения латеральных сил, взаимодействия зонда с поверхностью образца.

Изображения *сканирующей электронной микроскопии* были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOLJSM-7800F с энергией первичных электронов 2 кэВ. Данная методика позволяла определять характерные размеры структур и видеть особенности поверхностей плёнок.



Для измерения спектров *рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)* использовалась установка SSC Riber (Surface Science Center Riber). Измеренные спектры РФЭС позволяют провести количественный и качественного анализ химического состояния атомов углерода в плёнках графена и мультиграфена, изучить химический состав полученных плёнок) [133-137]. Характерные для графена и графита пики C1s в области энергии 283-285 эВ соответствуют  $sp^2$ -гибридизованным атомам углерода, причём положение пика часто зависит от работы выхода отдельного спектрометра, на котором проводятся эксперименты, а также от способности исследуемых образцов накапливать электрический заряд. По указанным причинам в литературе встречается некоторый разброс значений энергии связи электронов в графите и графене, который можно учесть при помощи калибровки относительно некоторых эталонных пиков. При изучении процессов гидрирования, фторирования и окисления графена и графита было показано, что присоединение к атомам углерода функциональных групп, атомов и/или ионов меняет их гибридизацию с  $sp^2$  на  $sp^3$ . Данное изменение типа гибридизации приводит к сдвигу положения пика C1s [134] и появлению в спектрах дополнительных линий, соответствующих различным связям «углерод-водород», «углерод-функциональные группы», «углерод-фтор». Относительная интенсивность пиков является источником информации о количественном соотношении концентрации атомов в образцах. Поскольку элементы обладают различной чувствительностью к рентгеновскому излучению, используемому для возбуждения фотоэмиссии, её необходимо учитывать при анализе интенсивностей пиков от разных элементов.

Сопrotивление плёнок были изучены с использованием четырех зондовой головки JANDEL и испытательного блока HM21. Для *измерения вольтамперных характеристик* был использован пикоамперметр Keithley (модель 6485), а *вольт-фарадных характеристик (C-V)* иммитансометр E7-20. *Импульсные измерения* были получены с использованием осциллографа Keysight Infinivision DSOX3012T. Перечисленные методики позволяют получать информацию о величине эффекта резистивного переключения, количестве захватываемых носителей заряда, временах переключения структур из низкоомного в высокоомное состояние и исследовать их стабильность.

Особенности структуры плёнки были изучены с помощью *просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ)* с использованием микроскопа JEOL-4000EX, работающего при 400 кВ. Этот микроскоп характеризуется разрешением от точки к точке 0,16 нм. Для исследования ПЭМ суспензию графена наносили небольшими каплями на тонкую (10 нм) углеродную плёнку, затем полученную структуру сушили в течение нескольких

часов. Цифровая обработка изображений ПЭМ осуществлялась с помощью программного обеспечения DIGITAL MICROGRAPH (GATAN) и специализированных сценариев GPA. Данная методика позволила изучить структурный состав композитных материалов.

**Зарядовая релаксационная изотермическая спектроскопия глубоких уровней (*Q-DLTS*, *Charge deep level transient spectroscopy*)**, основывается на измерениях переходных процессов захваченного заряда после приложения напряжения или в результате воздействия света на исследуемый материал. Записываемые спектры позволяют получить информацию об энергии активации носителей заряда, сечении захвата, плотности состояний, временах захвата и выброса носителей заряда с локализованных состояний. По сравнению с широко известным методом ёмкостной спектроскопии, в данном случае измеряется захваченный заряд, а не ёмкость. Такой подход дает возможность исследовать материалы и структуры, которые обедняются при комнатной или низкой температурах, диэлектрические материалы, в которых высокочастотная ёмкость не зависит от поверхностных состояний и электрически активных центров (ловушек) внутри полупроводника. В основе *Q-DLTS* измерений используются импульсы циклического смещения, которые приводят к изменению состояния центров захвата заряда. В течении первой части цикла центры захвата заполняются благодаря приложению прямого импульса к образцу. Во второй части цикла захваченный заряд выбрасывается, изменяя, таким образом, смещение образца до нуля.

В использованной системе измерений, алгоритм DLTS цикла отличается от типичного. Обычно период времени  $\Delta t$  (или скоростное окно  $\tau_m$ ) фиксируется, пока сканируется температура образца для записи DLTS спектра. Альтернативный алгоритм, который используется в настоящей системе, записывает спектр, сканируя скоростное окно  $\tau_m$ , сохраняя при этом постоянной температуру образца. Если отношение  $t_2/t_1 = \alpha$  остаётся постоянным и меняется  $\tau_m = t_1(\alpha-1)/t_2(\alpha)$ , то функциональная зависимость  $\Delta Q(\tau_m)$  имеет максимум, который можно использовать для определения параметров центра захвата носителей заряда.

Значение *Q-DLTS* сигнала может быть записано в виде:  $\Delta Q = Q(t_2) - Q(t_1)$ , где  $t_1$  и  $t_2$  – крайние значения времени периода измерений. Величина заряда  $\Delta Q$ , протекающего через цепь в течение периода времени  $\Delta t = t_2 - t_1$ , измеряется как функция параметров импульса смещения, фиксированной температуры и скоростного окна  $\tau_m = (t_2-t_1)/\ln(t_2/t_1)$ . Установка позволяет задавать диапазон напряжения смещения от -13 до +13 В, диапазон устанавливаемой температуры от 80 до 500 К, диапазон скоростного окна  $\tau_m$  - от  $3 \times 10^{-6}$  до 200 секунд. В данном методе чувствительность по току составляла 1 пА, по заряду -  $5 \times 10^{-16}$  Кл (в диапазоне скоростного окна от 10 до 1000 мкс). Присутствие в спектрах  $\Delta Q(\tau_m, T)$  пиков указывает на наличие уровней энергии в исследуемых структурах. Концентрация центров захвата ( $N_t$ ) может быть получена из спектров *Q-DLTS*  $\Delta Q(\tau_m)$ , которые записываются в изотермических условиях

(при комнатной температуре),  $N_t = 4\Delta Q_{\max}/qA$ , где  $\Delta Q_{\max}$  - максимальное значение сигнала DLTS,  $A$  - площадь контактов,  $q$  - заряд электрона. Максимальное значение в  $\Delta Q(\tau_m)$  наблюдается в скоростном окне, равном скорости эмиссии ловушек, т.е.  $\ln(\alpha)/(\alpha-1)t_1 = e_{p(n)}$ . Скорость эмиссии неравновесных носителей заряда из ловушек можно найти без использования температурного сканирования (которое обычно занимает значительное время). Величина  $\tau_m(T)$  связана со скоростью эмиссии носителей заряда  $e_{p(n)}$  из заряженных центров, величиной сечения захвата носителей  $\sigma$ , температурой  $T$  и энергией активации  $E_a$  с ловушки до ближайшей разрешенной зоны следующим соотношением:

$$\tau_m^{-1} = e_{p(n)} = \sigma \Gamma_{p(n)} T^2 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.2.1)$$

$$\Gamma_{p(n)} = 2 \times 3^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2\pi}{h^2}\right)^{3/2} k^2 m^*_{p(n)} \quad (2.2.2)$$

где  $\sigma$  – сечение захвата,  $E_a$  – энергия активации (разница между уровнем энергии захваченных носителей и уровнем проводимости (или валентной зоны) изучаемого образца),  $T$  – температура,  $h$  – постоянная Планка,  $k$  – постоянная Больцмана,  $m^*$  – эффективная масса носителей заряда,  $\Gamma_{p(n)}$  – эффективная плотность состояний.

Для графена как двумерного материала зависимость  $\tau_m$  от температуры имеет вид

$$\tau_m^{-1} = e_{p(n)} = \sigma v_F N_C \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.2.3)$$

$$N_C = 4 \frac{E}{2\pi \hbar^2 v_F^2} = 4 \frac{\sqrt{n_s}}{2\sqrt{\pi}} \quad (2.2.4)$$

где  $\sigma$  – сечение захвата носителей заряда,  $v_F$  – скорость Ферми носителей заряда в графене вблизи точки пересечения зон ( $\sim 10^6$  м/с),  $N_C$  – эффективная плотность состояний в зоне проводимости графена,  $n_s$  – плотность носителей заряда.

Согласно формуле (2.2.1) зависимость логарифма  $\tau_m$  от обратной температуры  $1/T$  (либо  $1000/T$ ) должна аппроксимироваться прямой с наклоном, который пропорционален величине энергии активации  $E_a$ . Присутствие в спектрах нескольких пиков и наличие нескольких наклонов на зависимостях Аррениуса, указывает на существование в исследуемой системе нескольких разрешенных уровней энергии в запрещенной зоне, а в нашем случае уровней энергии в квантово-размерных объектах.

### Глава 3. Эффект резистивного переключения в плёнках фторированного графена

Фторированный графен, содержащий квантовые точки графена или в комбинации с органическими компонентами, способными захватывать и переносить электрический заряд, демонстрирует эффект резистивного переключения [A2, A6]. Сочетание фторированного графена с оксидом графена, активно исследуемом материале в качестве основы для мемристоров, позволяет улучшить ряд параметров структур. Так, нанесение фторированного графена на плёнку оксида графена уменьшает ток через структуру на величину от 2 до 5 порядков и делает структуру более устойчивой к воздействию температуры. Отжиг двухслойных ФГ/ОГ плёнок при температурах до 350 °С приводит к уменьшению сопротивления всего на порядок вместо 3-5 порядков для плёнки ОГ. Защита ОГ от потери кислородсодержащих групп позволяет стабилизировать эффект резистивных переключений.

Типичные рентгеновские фотоэмиссионные спектры для плёнок, созданных из суспензий фторированного графена, представлены на рисунке 3.1. Следует отметить, что в спектрах XPS наблюдаются только пики C-CF (285,6 эВ) и CF (288,3 эВ), пик C1s. Как правило, в других случаях фторирования в спектрах представлены пики CF<sub>2</sub> и CF<sub>3</sub> [138-140]. В нашем случае эти пики не наблюдаются. Степень фторирования оценивается по отношению площадей пиков F1s к C1s (284,5 эВ). Величина извлечена из данных рисунка 3.1 и составляет ~ 19%. Формула  $x_{tot} = S_{C-F} / (S_C + S_{C-CF} + S_{C-F})$ , где  $S$  - квадрат пика, использовалась для оценки состава образца CF<sub>x</sub> по результатам деконволюции (разложения) пика C1s на компоненты. Среднее содержание фтора во фторированной части чешуек можно найти как  $CF = S_{C-F} / (S_{C-CF} + S_{C-F})$  [141]. Данный параметр был оценен как CF<sub>0.30</sub> - CF<sub>0.35</sub>. В среднем для наших образцов была использована формула состава примерно, как C<sub>4</sub>F (CF<sub>0.25</sub>). Эта степень фторирования, как показано ниже, достаточна для образования плёнки ФГ, обладающей изолирующими свойствами.

### 3.1 Резистивные переключения в плёнках из разных суспензий фторированного графена

В данной части работы исследовано влияние степени фторирования графеновой суспензии и органических растворителей, используемых при создании суспензий графена, на величину эффекта резистивных переключений [A2].

Суспензия графена была создана диспергированием порошка графита в воде либо без добавок, либо с добавлением органических растворителей. В данной работе были созданы и исследованы три типа суспензий: 1) суспензия, содержащая в качестве органической добавки диметилформамид (DMF), называемая далее в тексте  $\PhiГ_{DMF}$ ; 2) суспензия с *n*-метилпирролидоном (NMP) -  $\PhiГ_{NMP}$ ; 3) без добавления органических компонентов -  $\PhiГ_{ЭРГ}$  (Электрохимическое Расслоение Графита). Органические молекулы интеркалировали между слоями графита, что способствовало ускорению процесса его расслоения при последующих обработках суспензий ультразвуком [123]. На следующем после создания этапе, полученные суспензии смешивались с раствором плавиковой кислоты, и начинался процесс фторирования графеновых чешуек, находящихся в суспензиях.

Пленки создавались путем нанесения капель суспензий на поверхность кремниевой подложки. Толщина чешуек фторированного графена составляет 1–2 нм. Толщина созданных для исследований пленок находилась в диапазоне 40–100 нм. В ходе работы были получены 3 типа пленок, обозначенные аналогично суспензиям:  $\PhiГ_{DMF}$ ,  $\PhiГ_{NMP}$  и  $\PhiГ_{ЭРГ}$ . После высыхания пленки промывались в воде с целью удаления избытков органических добавок.

Для проведения измерений электрических характеристик на поверхности пленок фторированного графена создавались контакты нанесением серебряной пасты, либо напылением золота (рисунок 3.2а). На нижней поверхности кремниевой пластины создавался второй контакт из InGa-пасты.

Для исследования зависимости величины эффекта резистивных переключений от различных факторов было изучено влияние материала контактов, состава и степени функционализации суспензий. Степень фторирования плёнок изменялась по мере увеличения продолжительности фторирования суспензий. Полученные результаты представлены на рисунке 3.2б, в виде зависимости разницы токов в открытом и закрытом состояниях от времени фторирования суспензий. Верхняя кривая отражает величины эффекта, полученные для плёнок, содержащих DMF ( $\PhiГ_{DMF}$ ), средняя — NMP ( $\PhiГ_{NMP}$ ), нижняя зависимость соответствует структурам, не содержащим органических компонентов ( $\PhiГ_{ЭРГ}$ ). В скобках указан материал, использованный для создания контактов. Для плёнок содержащих DMF, наблюдались наибольшие резистивные переключения, а величины эффектов переключений для низкоомного и высокоомного состояний отличаются в  $\sim 8$  раз для серебряных контактов и в  $\sim 20$  раз для золотых контактов (структур, различающихся только материалом контактов). В целом,

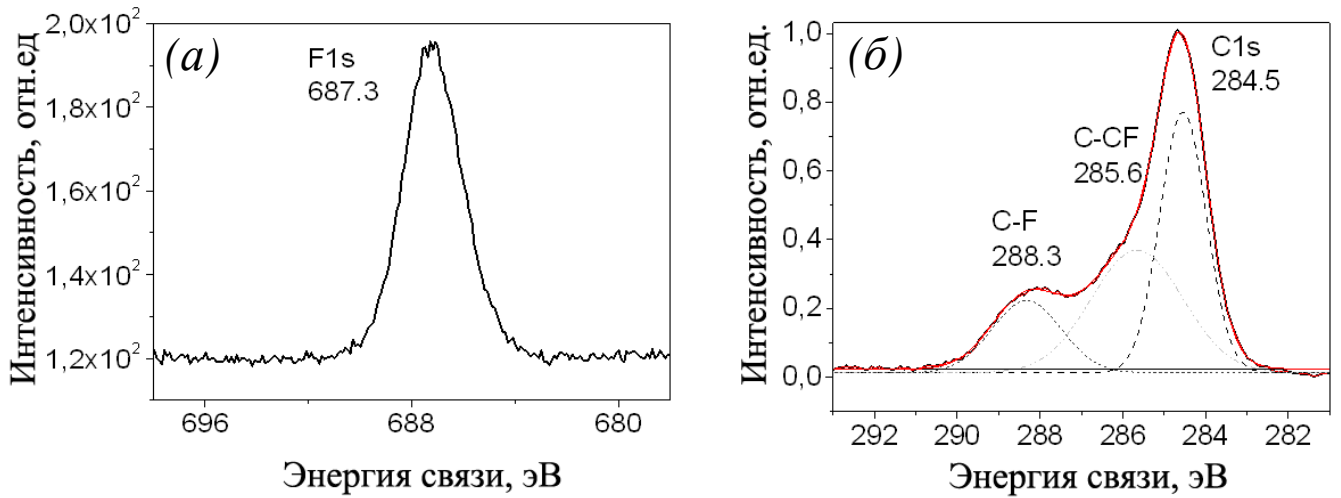
максимумы эффектов резистивных переключений наблюдались для плёнок, фторированных на протяжении 50–60 дней. Согласно данным XPS [123], степень фторирования таких пленок составляет  $\text{CF}_{0.25}$ . Вольтамперные характеристики для данных структур представлены на рисунке 3.3. Из анализа измерений следует, что эффект резистивных переключений появляется при  $U \sim 1.6\text{В}$ . Максимальный эффект наблюдается при напряжениях в диапазоне  $U \sim 1.9\text{--}2\text{В}$ . Когда приложенное напряжение превышает 2В, величина эффекта уменьшается и ток выходит на насыщение. Многократные повторные измерения (100–200 измерений на разных структурах) показали стабильность резистивных переключений в данном материале.

Следуя классификации резистивных переключений, представленной в работе [7], наблюдаемые вольтамперные характеристики можно отнести к нелинейному биполярному эффекту. Особенность характеристик заключается в том, что при  $U < 0$  разница между токами имеет незначительную величину. Одна из причин — влияние дневного света, который, как показано в [69], уменьшает величину резистивных переключений.

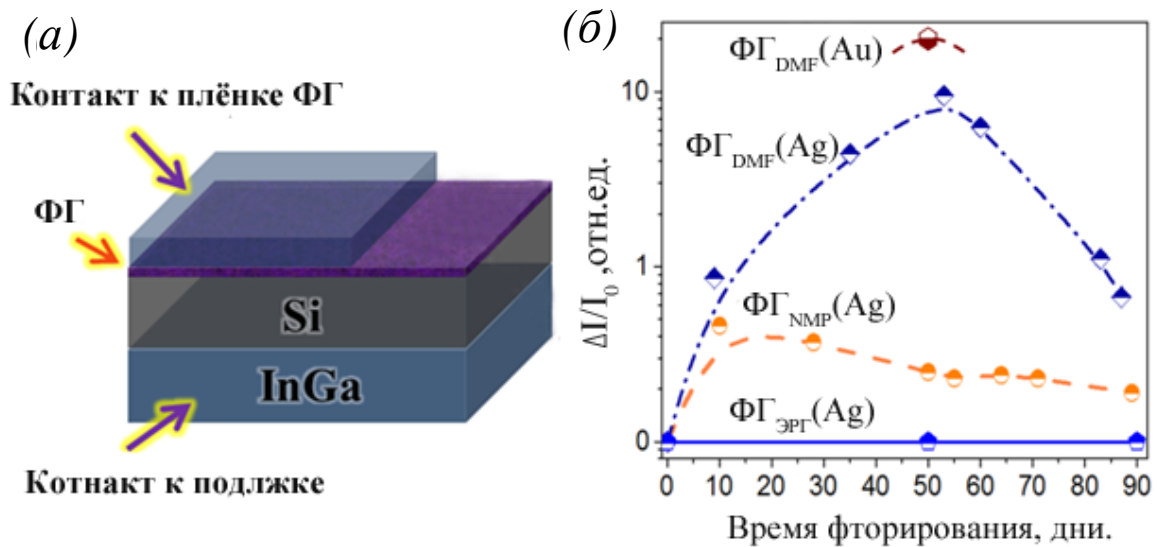
Для плёнок в низкоомном состоянии была измерена температурная зависимость вертикальной проводимости, в диапазоне температуры  $T$ : 78–330К (рисунок 3.4). Изменение тока через плёнки может быть описано соотношением  $I(T) = I_0 \cdot \exp(-E/kT)$ , где  $E$  – энергия активации активных центров, а  $k$  – постоянная Больцмана. В температурном диапазоне от 150 до 330 К энергия активации составляет  $\sim 0,09$  эВ. При  $T < 150\text{К}$  ток практически перестаёт зависеть от температуры.

Вольт-амперные характеристики образцов, которые демонстрировали максимальный эффект резистивных переключений, были изучены с целью выяснения механизма, ответственного за перенос тока в плёнках. Были рассмотрены четыре базовых механизма: Шоттки, Фаулера-Нордгейма, тока ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ) и Френкеля-Пула. Как оказалось, наилучшим образом зависимость тока от напряжения (рисунок 3.6б) может быть описана механизмом Френкеля [20–24].

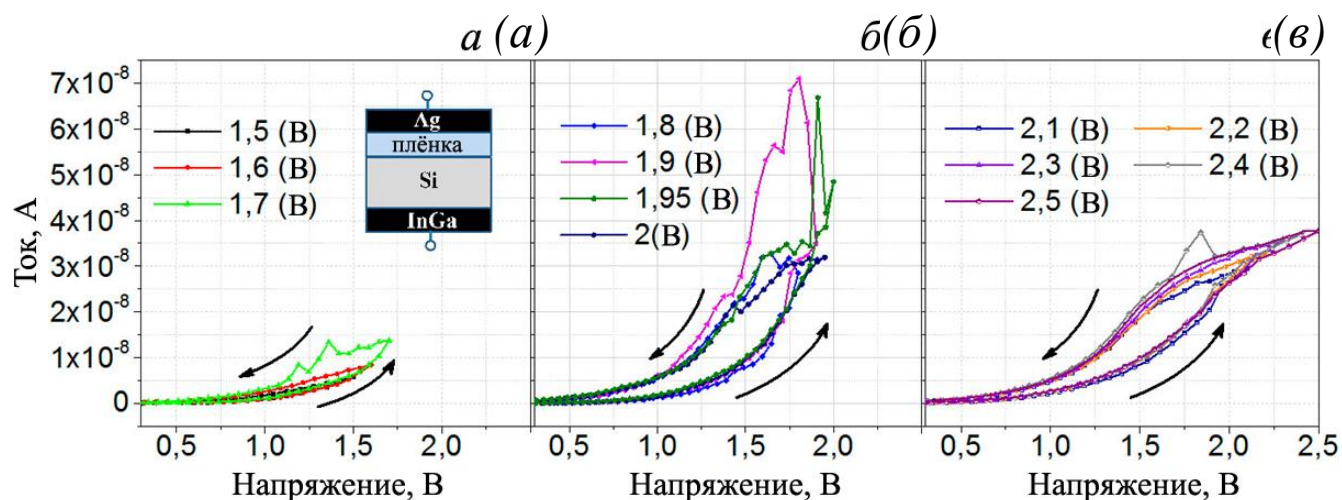
Несмотря на то, что вольт-амперные характеристики хорошо спрямляются в координатах механизма Френкеля, существует ряд механизмов, которые с точки зрения переноса носителей заряда могут лучше и детальнее описать протекающие в тонкой плёнке фторированного графена процессы: модель Хилла, многофононная ионизация ловушек, фонон-облегчённое туннелирование между ловушками [142]. Однако, поскольку, наблюдаемый для пленок фторированного графена эффект резистивного переключения небольшой величины и существуют сложности определения ряда параметров материала (эффективная масса, плотность ловушек), он не рассмотрен более подробно в рамках данной работы.



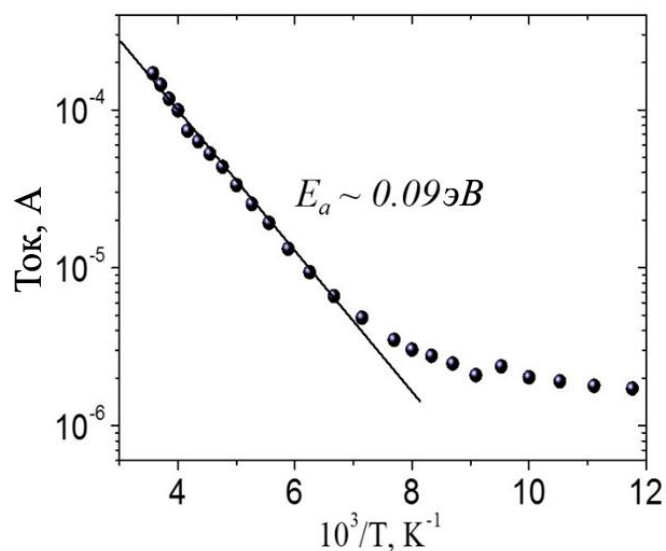
**Рисунок 3.1:** РФЭС спектры плёнки фторированного графена: (а) часть спектра с пиком F1s и (б) спектр вблизи пика C1s с разложением на компонентные линии.



**Рисунок 3.2:** Исследование влияния материала контактов, состава и степени функционализации суспензий фторированного графена на величину эффекта резистивных переключений: (а) схематичное изображение структуры образцов; (б) зависимость разницы токов в открытом и закрытом состояниях от времени фторирования суспензий, органических компонентов и материала контактов.

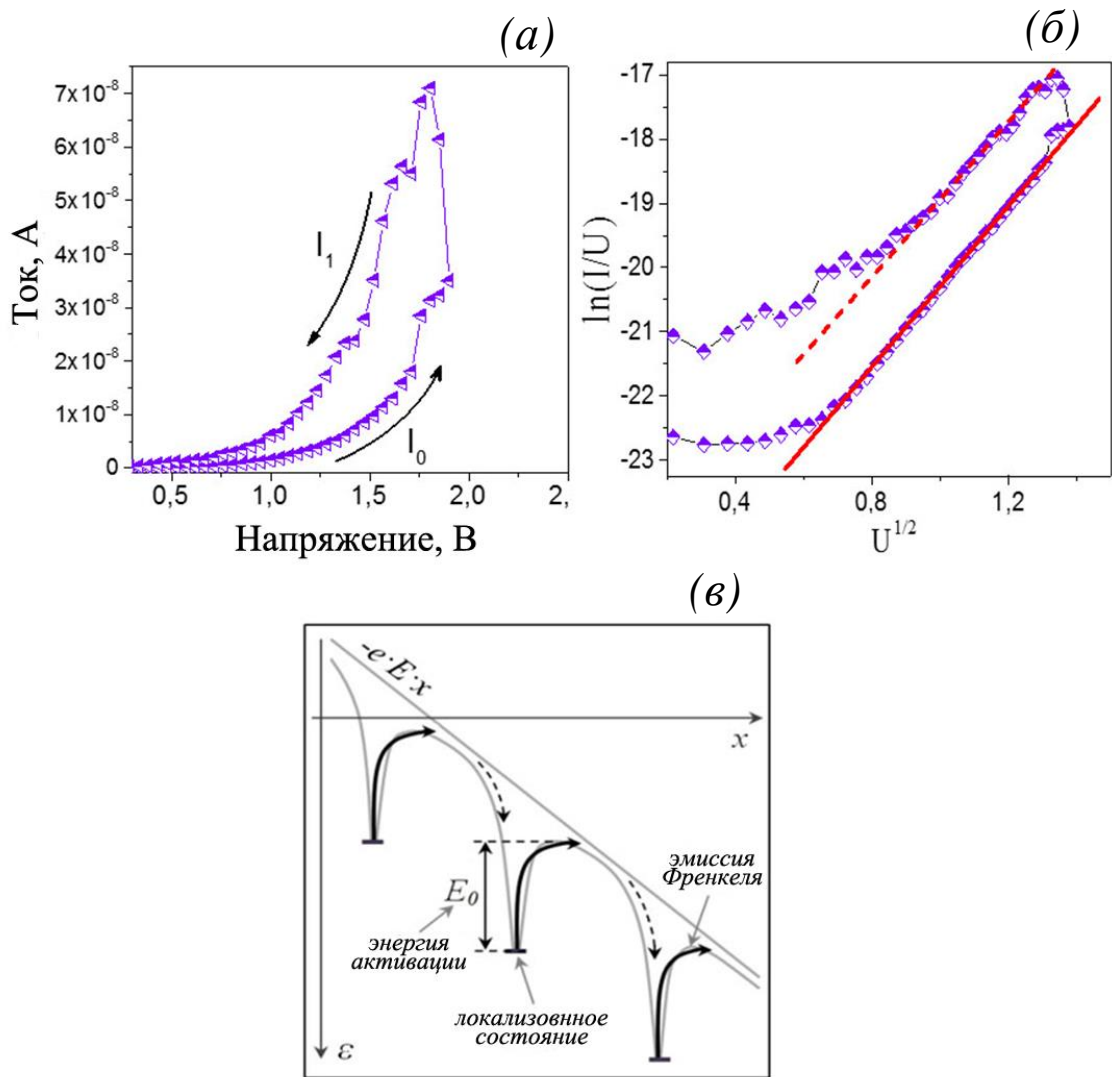


**Рисунок 3.3:** Вольт-амперные характеристики плёнки ФГ<sub>DMF</sub>, полученной из суспензии после 50 дней фторирования. Представленные измерения ВАХ разделены на три группы и показаны с последовательным увеличением амплитуды прикладываемого напряжения  $U$ , которые разделены на три группы: (а) напряжения 1,5-1,7 В – появление эффекта резистивных переключений, (б) напряжения 1,8-2 В – диапазон, в котором наблюдалась максимальная разница между токами в низко- и высокоомном состояниях, (в) напряжения 2,1-2,5 В – насыщение эффекта резистивных переключений.



**Рисунок 3.4:** Температурная зависимость проводимости плёнки фторированного графена, содержащей следы DMF. Величина энергии активации носителей заряда  $E$  составляет  $\sim 0,09$  эВ.





**Рисунок 3.5:** Анализ механизма резистивных переключений в плёнке фторированного графена ФГ-1. (а) Вольт-амперная характеристика плёнки, построенная в стандартных осях,  $R_0 = 420$  МОм,  $R_1 = 54$  МОм. (б) Вольт-амперная характеристика плёнки, построенная в координатных осях  $\ln(I/U)$ ,  $U^{1/2}$ . (в) Схематичное изображение проводимости по механизму Френкеля для фторированного графена с электрически активными центрами в запрещённой зоне.

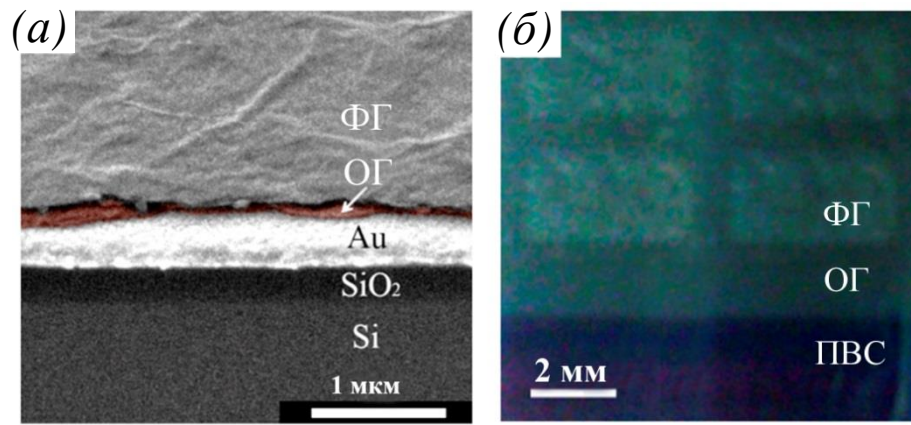
### 3.2 Электрические свойства двухслойных и композитных плёнок на основе ФГ и ОГ

Фторированный графен является более стабильным и родственным соединением графена по отношению к ОГ, способный улучшить свойства ОГ, поэтому были отдельно исследованы свойства плёнок содержащих в своём составе оба материала. Рассмотрим подробнее структуру и внешний вид полученных плёнок. На рисунке 3.6а приведено электронно-микроскопическое изображение двухслойной плёнки ФГ/ОГ нанесённой каплями на поверхность Au/SiO<sub>2</sub>/Si. Чтобы лучше показать границу раздела ФГ/ОГ, плёнка ОГ подкрашена коричневым цветом. Рисунок 3.6б – фотография печатной структуры ФГ/ОГ на поверхности поливинилового спирта.

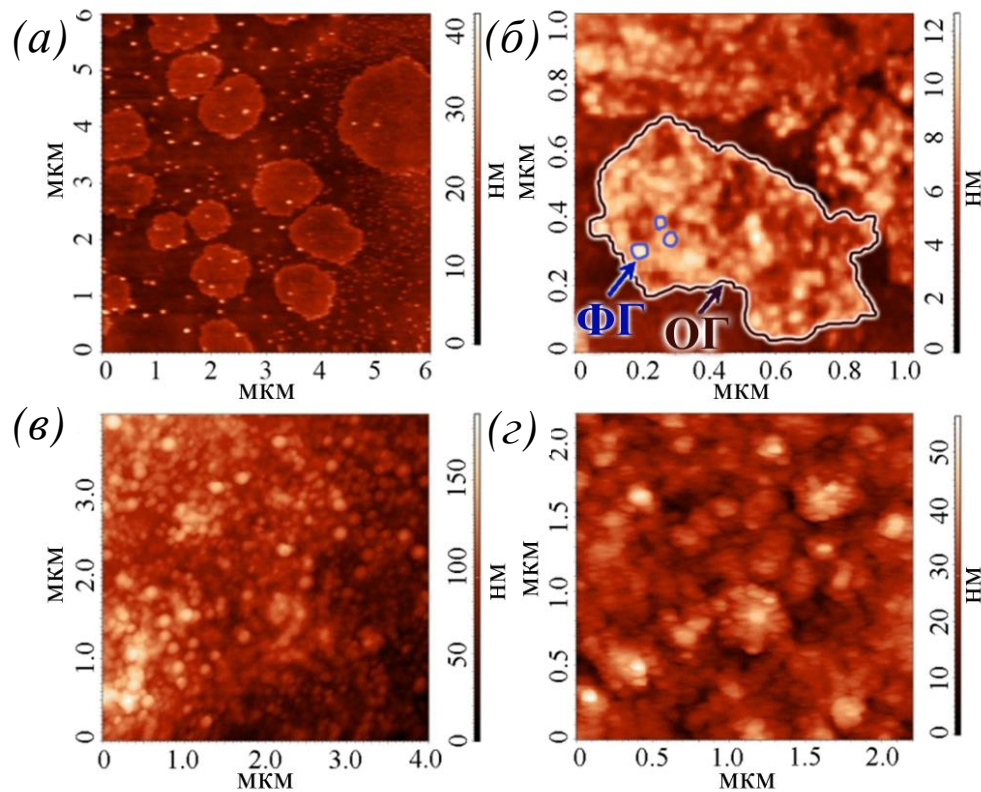
АСМ изображение поверхности печатной структуры представлено на рисунке 3.7а. Суспензия ФГ была нанесена на поверхность Si, но поскольку концентрация фторографена в данном случае была небольшой, образовались островки фторографеновой плёнки, между которыми видны отдельные частицы фторографена на поверхности оксида кремния. При нанесении аналогичного слоя на ОГ образование островков уже не происходило, а имело место однородное распределение более мелких частиц ФГ по поверхности крупных частиц ОГ как это видно на рисунке 3.7б. В случае формирования сплошной и, соответственно, более толстой плёнки ФГ/ОГ трудно визуализировать частицы ФГ (рисунок 3.7в). Тем не менее, исходя из размера частиц исходных суспензий, можно считать, что крупный рельеф поверхности (~ 50 нм) создаёт поверхность ОГ, нижняя плёнка структуры, более мелкий рельеф (~ 3-8 нм) образуют частицы плёнки фторографена, расположенной поверх ОГ. На рисунке 3.7г – АСМ изображение поверхности печатной структуры ФГ/ПВС на кремниевой подложке; в результате частичного растворения поверхности ПВС, при печати слоя фторографена, получен композит ФГ-ПВС. Структура напечатанных слоёв ОГ и плёнок, созданных каплями, подробно обсуждается в работе [143]. Основной вывод из этих исследований, важный для данной работы, заключается в том, что нанесение тонкой плёнки из поливинилового спирта для гидрофильности подложек обеспечивает равномерное нанесение чернил, более плотную структуру плёнки, меньший рельеф поверхности. Полученная в результате плёнка имеет структуру близкую к слоям, создаваемым каплями.

Исследование структурных свойств двойных и композитных плёнок на гибких подложках (PET и PI) показало, что формируются достаточно плотные и ровные плёнки. ПВС и другие покрытия обеспечивают хорошую адгезию оксида графена и фторографена к таким подложкам, позволяя сгибать слои без видимых методом АСМ изменений структуры плёнки.

Шероховатость поверхности различных плёнок на жестких подложках была извлечена из АСМ-изображений (площадь испытания составляла  $2 \times 2$  мкм<sup>2</sup>): шероховатость поверхности для плёнки ОГ составляла 8,1 нм, для плёнки ФГ / ОГ ~ 5,7 нм и для плёнки ФГ ~ 1,5 нм. Максимальная шероховатость была характерна для композитных плёнок ОГ-ФГ (выше 10 нм).



**Рисунок 3.6:** (а) СЭМ-изображение поперечного сечения двухслойной структуры ФГ / ОГ / Au на подложке SiO<sub>2</sub> / Si и (б) фотография печатной структуры ФГ / ОГ / ПВХ / ПЭТ с толщиной



различных слоёв от 4 до 30 нм.

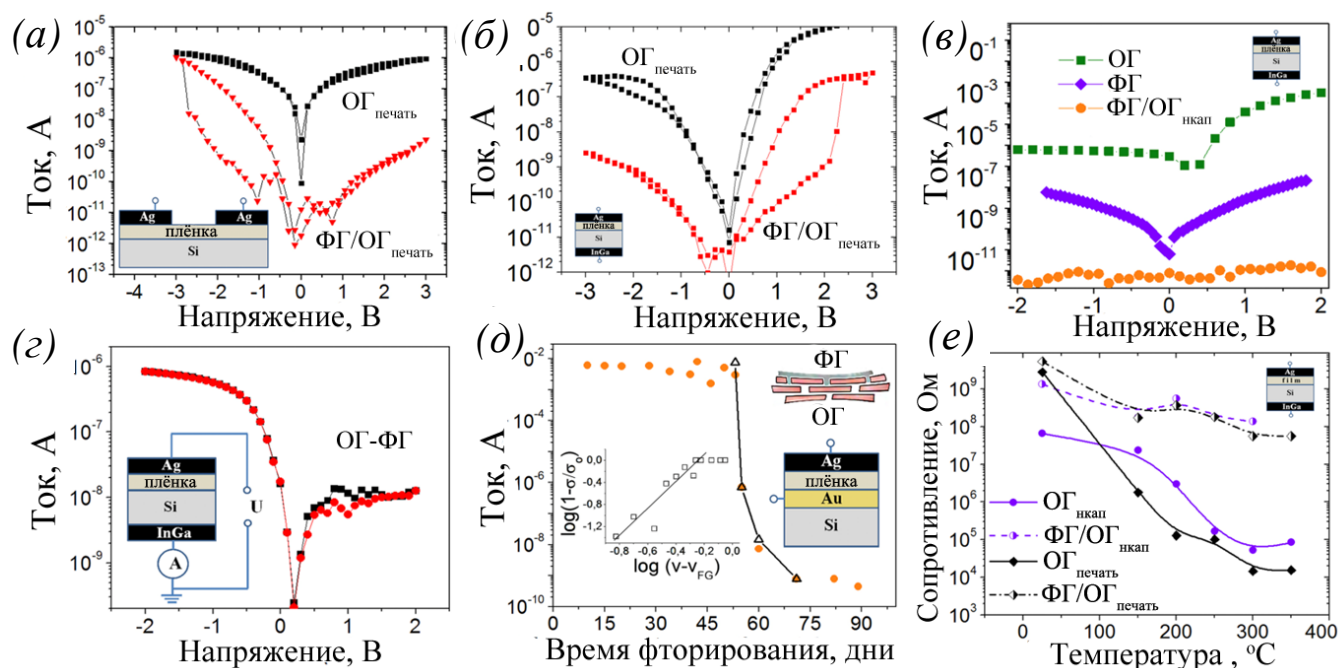
**Рисунок 3.7:** АСМ-изображения структуры поверхностей: (а) изображение образующихся островков фторсодержащего графена, полученное при печати на поверхности кремния; между островками видны мелкие фторсодержащие графеновые чешуйки; (б) изображение фрагментов оксида графена, поверхность которых декорирована фторографеном; (в) изображение поверхности сплошной плёнки оксида графена, покрытой фторсодержащими хлопьями графена: крупномасштабный рельеф поверхности (~ 50 нм) создается ОГ, а небольшой рельеф - хлопьями ФГ (~ 3 -10 нм), расположенный на поверхности ОГ; (г) изображение структуры ФГ-ПВХ, напечатанной на поверхности SiO<sub>2</sub>.

Наиболее подробно были изучены свойства двухслойных плёнок ФГ на ОГ. На рисунках 3.8а и 3.8б приведены вольт - амперные характеристики двухслойных плёнок ФГ/ОГ<sub>печать</sub>, созданных методом печати, измеренные в латеральной и вертикальной конфигурациях. Для сравнения на графиках показаны аналогичные характеристики для одного слоя ОГ. Аналогичные исследования свойств плёнок ФГ/ОГ<sub>нкап</sub>, созданных путём нанесения капель на поверхность Au, напылённого на кремниевую подложку приведены на рисунке 3.8в. Было обнаружено, что величина тока через двухслойную структуру значительно ниже, нежели через плёнку ОГ или ФГ по отдельности (рисунок 3.8в). В обоих случаях увеличение толщины двойной плёнки не столь существенно по сравнению с эффектом уменьшения тока через плёнку на несколько порядков, особенно в случае напечатанных слоёв.

Для слоя ОГ, толщина которого увеличивается от ~ 30 нм до ~ 80 нм, ток утечки слабо уменьшается примерно на порядок. Как следует из рисунка 3.8б, чешуйки ОГ и ФГ демонстрируют хорошее сродство друг к другу. Как упоминалось выше, шероховатость поверхности плёнки ОГ составляла 8,1 нм, тогда как шероховатость поверхности плёнки ФГ / ОГ уменьшалась до 5,7 нм для той же области ( $2 \times 2 \text{ мкм}^2$ ). Это позволяет предположить, что при нанесении слоя фторированного графена в первую очередь происходит «залечивание» структурных дефектов в плёнке ОГ, так как латеральный размер частиц ФГ (20 – 100 нм) существенно меньше, чем у частиц ОГ (100 – 400 нм).

Суспензия ОГ с меньшим размером чешуек была создана путем фильтрации на трековой мембране с пористостью 120 нм. Затем двухслойные плёнки ОГ (малого размера) / ОГ формировались каплями на кремниевой подложке. Измерения ВАХ показывают, что верхний слой чешуек ОГ с небольшими размерами практически не изменяет ток утечки через плёнки ОГ. Таким образом, изолирующие свойства ФГ являются наиболее важными для уменьшения тока утечки. На рисунке 3.8г представлена вольт-амперная характеристика для композитной плёнки ФГ-ОГ. Получена вольт-амперная зависимость, близкая к характеристике двухслойного ФГ / ОГ<sub>печать</sub>; следует отметить, что плёнки ОГ-ФГ имеют бóльшую толщину по сравнению с ФГ / ОГ<sub>печать</sub>. В общем случае ток при отрицательных напряжениях не превышает 1 мкА (режим поверхностного обогащения кремния носителями, когда проводимость определяется только проводимостью плёнки ОГ-ФГ).

Все плёнки, изготовленные печатью, были исследованы с помощью 4х зондовой головки и было показано, что слоёвое сопротивление наших плёнок во всех случаях было более  $10^8$  Ом/кв (предел чувствительности установки).



**Рисунок 3.8:** Вольтамперные характеристики двухслойных и композитных плёнок (на вставках показаны эскизы исследуемых структур): I-V кривые для структуры ФГ / ОГ<sub>печать</sub> состоящей из 20 слоёв ОГ и 5 слоёв ФГ и для плёнок ОГ до печати ФГ (а) для латеральных и (б) вертикальных конфигураций; толщина напечатанных слоёв оксида графена составляет ~ 35 нм, а толщина фторированного графена ~ 2-3 нм. (в) Сравнение кривых ВАХ на плёнках ОГ, ФГ и ФГ / ОГ, нанесенных каплями. (г) Вольт-амперная характеристика для вертикальной структуры композитной плёнки ОГ-ФГ. (д) зависимость тока через плёнку с вертикальной структурой, нанесённой каплями, в зависимости от времени фторирования графена; толщина плёнок ОГ-ФГ составляет около 120 нм, а плёнки ФГ - 25–30 нм. (е) зависимость тока через двухслойные плёнки ФГ / ОГ и ОГ от температуры отжига. Рассмотренные плёнки были изготовлены с помощью печати или нанесением капель.

Зависимость величины тока через двухслойную плёнку от времени фторирования графена в водном растворе плавиковой кислоты, показана на рисунке 3.8д. Метод получения фторографена в водном растворе плавиковой кислоты подробно рассмотрен в [67]. Увеличение времени фторирования приводит к увеличению степени фторирования. Данный рисунок показывает, что высокая степень фторирования необходима для получения изолирующих слоёв, и в случае проведения процесса фторирования при комнатной температуре это достигается через 60 дней. Использование повышенной температуры позволяет существенно ускорить процесс фторирования [67]. Резкий переход в изолирующее состояние соответствует исчезновению перколяционной проводимости.

Зависимость проводимости плёнок от степени фторирования вблизи порога перколяции может быть описана при помощи хорошо известного выражения для перколяционной проводимости:

$$\sigma \sim (v_G - v_{G,crit})^i \quad (1)$$

где проводимость  $\sigma$  пропорциональна количеству проводящих, нефторированных путей,  $v_G$  – доля объема частиц графена в плёнке,  $v_{G,crit}$  – критическая доля объема графена, при которой начинается переход плёнок в изолирующее состояние,  $i$  – показатель проводимости, определяемый размерами, формой и ориентацией проводящих наполнителей. Величина параметра  $i \sim 3.1$  была определена при помощи моделирования зависимости  $\log(1-I/I_0)$  от продолжительности и степени фторирования (вставка на рисунке 3.8д). Значение  $i$  близко к величине параметра  $i \sim 2.7 - 3.8$ , полученному в работах [144-146] при исследовании перколяционной проводимости композитных материалов на основе графена и углеродных нанотрубок в полимерной матрице. Большое значение показателя степени связывают обычно с высоким аспектным соотношением частиц, что характерно для графена [147,148].

Параметр критического содержания графена для исчезновения перколяционной проводимости  $v_{G,crit}$  составил  $\sim 0,25$  (соединение C<sub>4</sub>F). Он совпадает с данными о том, что плёнки фторографена с 25%-ным содержанием фтора могут быть хорошими изоляторами [125] и с оценками по степени фторирования полученными в [124] на основе РФЭС измерений. Величина доли объема частиц графена (проводящих областей частиц частично фторированной суспензии), при которой происходит исчезновение перколяционной проводимости, для трехмерной плёнки может быть записана следующим образом

$$v_{G,crit} = 27\pi d^2 t / 4(d+d^*)^3, \quad (2)$$

где  $d$  и  $t$  – размер и толщина областей не фторированного графена,  $d^*$  – расстояние между проводящими областями (фторированные края чешуек) [149]. Критическим расстоянием для

прыжка электрона считается 10 нм [150]. Величина расстояния между соседними проводящими частицами для наших плёнок была оценена как  $d^* \sim 5-10$  нм при толщине частиц 1-2 нм и размере проводящих областей чешуек 50-80 нм. Величина  $d^*$  может сильно зависеть от формы, ориентации проводящих графеновых частиц и их размеров, также их доли от общего объема плёнки. Используемое нами соотношение хорошо описывает тонкие плёнки, состоящие из нескольких слоёв частиц частично фторированного графена.

Для оценки температурной стабильности разных структур, исследовались и сравнивались проводимости плёнок ОГ и ФГ/ОГ, изготовленных путём нанесения капель и печатью. На рисунке 3.8е приведены зависимости сопротивления плёнок от температуры изохронного (20 мин) отжига, который проводился в инертной атмосфере (Ar с добавлением 10% H<sub>2</sub>) при температурах до 350°C. Видно, что сопротивление двухслойных структур, как печатных, так и созданных нанесением капель, изменяется не больше чем на 1-1.5 порядка, тогда как сопротивление плёнок оксида графена в обоих случаях изменялось на 3-5 порядков. Следовательно, двойные плёнки ФГ/ОГ существенно более стабильные, чем плёнки ОГ, так как нанесение второго слоя значительно подавляет восстановление ОГ при нагреве.

Для исследования свойств двойных и композитных плёнок были измерены вольт - фарадные характеристики (C-V), для МДП-структур. Из C-V по напряжению плоских зон определялись величина фиксированного заряда в плёнках (см. Таблицу 1). Ёмкость плоских зон ( $C_{FB}$ ) была теоретически рассчитана для идеальной структуры МДП с нулевым фиксированным зарядом. Экспериментальное значение напряжения  $U_{FB}$  в плоской зоне было извлечено из измеренной C-V характеристики, а затем была рассчитана плотность заряда в плоской зоне. На рисунке 3.9а для сравнения приведены C-V характеристики для основных типов плёнок: ОГ, плёнка ФГ (90 дней фторирования), двухслойная плёнка ФГ/ОГ и композитная плёнка ФГ-ОГ. Все плёнки наносились на кремниевую подложку, предварительно обработанную слабым раствором плавиковой кислоты. Данные, приведенные на рисунке 3.9б, представляют собой сводку измерений и расчета параметров плёнки для 10-15 структур каждого типа.

Из сравнения видно, что C-V характеристика композитной плёнки имеет и самый резкий наклон и минимальное напряжение плоских зон (т.е. минимальную плотность поверхностных состояний и минимальный фиксированный заряд  $\leq 10^{10} \text{см}^{-2}$ ), а ФГ/ОГ двухслойные плёнки и ОГ с учетом статистики, максимальный фиксированный заряд ( $\sim 10^{11} \text{см}^{-2}$ ). Таким образом, плотность зарядов в композитной плёнке значительно меньше, нежели в других плёнках, как и показано на рисунке 3.9б для фиксированного заряда, определенного по напряжению плоских зон.

Второй параметр, который определялся из C-V характеристик – это относительная диэлектрическая проницаемость плёнок  $\epsilon$ . Полученные результаты приведены в Таблице 1. Для

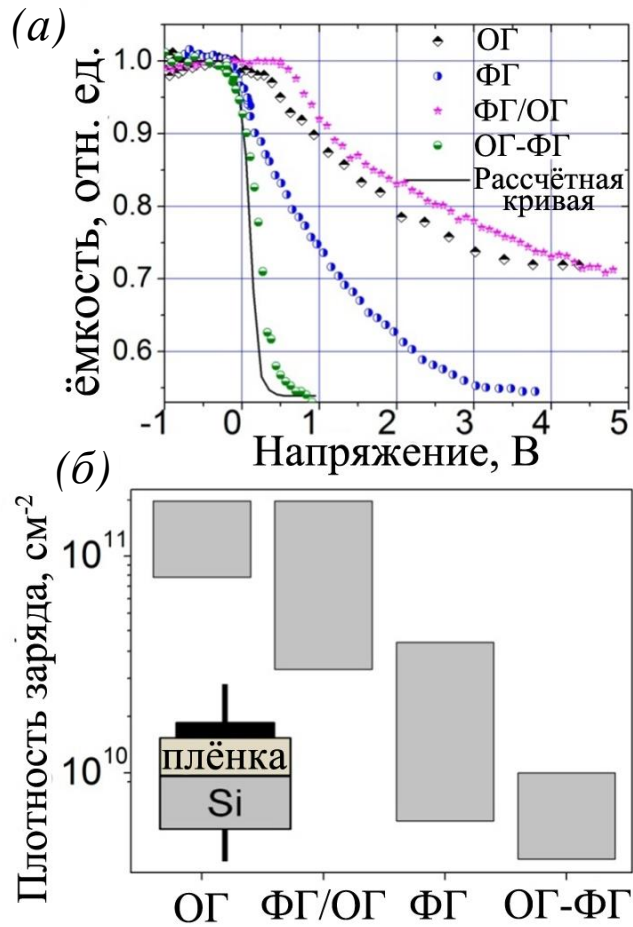
ОГ и ФГ были получены значения  $\varepsilon$  (4.3 и 1.1) хорошо совпадающие с литературными данными для этих материалов [124,151,152]. Для двойных и композитных плёнок полученные значения являются эффективными и для двойных плёнок хорошо описываются теми же значениями  $\varepsilon$  с учетом толщин слоёв.

### **3.3 Эффекты резистивных переключений в двухслойных и композитных плёнках на основе фторированного графена и оксида графена**

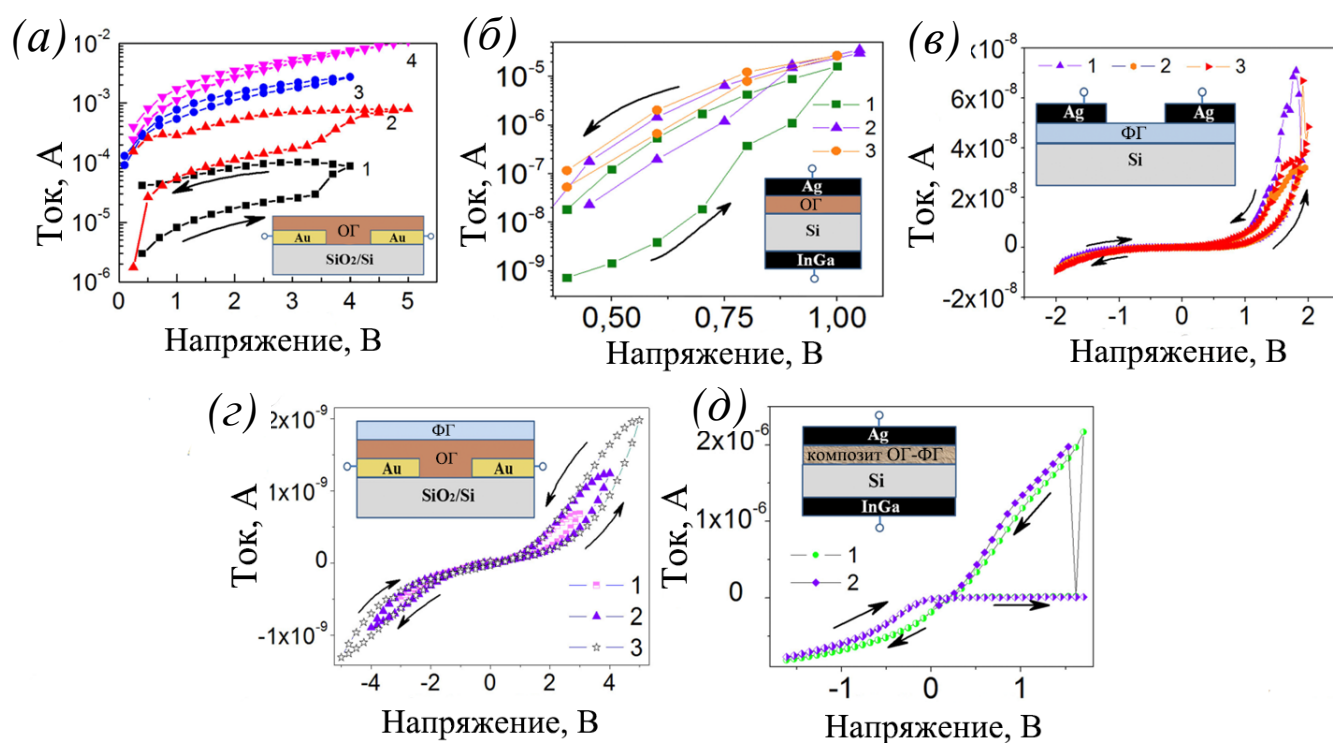
Исследование электрических свойств плёнок показало, что практически во всех случаях были обнаружены переключения сопротивления. В литературе известен резистивный эффект в плёнках оксида графена (например [8, 153]). Ранее резистивный эффект наблюдался нами для плёнок из фторографена [69]. Обнаруженные в данной работе переключения сопротивления для разных плёнок представлены на рисунке 3.10. Для латеральной и вертикальной конфигурации структур, созданных на плёнках ОГ (рисунки 3.10а и 3.10б, изменение сопротивления составляет порядок, что вполне достаточно для создания мемристора [148], но эффект нестабилен, и через 3-4 переключения его величина сильно уменьшается за счет восстановления оксида графена в области протекания тока. Восстановление ОГ хорошо наблюдалось по изменению цвета плёнки (на черный) между контактами.

Плёнки фторированного графена демонстрировали стабильный резистивный эффект, но с изменением сопротивления всего в 3-5 раз, как показано рисунке 3.10в. Аналогично, стабильный резистивный эффект с небольшим (в 3 раза) изменением сопротивления наблюдался для двухслойных ФГ/ОГ плёнок, рисунке 3.10г. Композитные структуры ФГ-ОГ демонстрировали резистивный эффект с изменением сопротивления на 2 порядка, как показано на рисунке 3.10д, но он был нестабильным; через 2-3 переключения плёнка переходила в изолирующее состояние.





**Рисунок 3.9:** (а) Вольт-фарадные характеристики для плёнок оксида графена, фторированного графена, двухслойных плёнок и плёнок, полученных из композитной суспензии ОГ-ФГ, идеальная C-V кривая, рассчитанная для структуры с зарядом  $Q / q = 0 \text{ см}^{-2}$  для ФГ и плёнки ОГ-ФГ; (б) плотность заряда в разных плёнках с учетом статистики: ОГ, двухслойная ФГ / ОГ, ФГ и композитная ОГ-ФГ для обоих методов нанесения суспензии.



**Рисунок 3.10:** Вольт-амперные характеристики пленочных структур, на вставках показаны детали используемых структур: (а) для латеральной печатной структуры ОГ с толщиной плёнки 25-30 нм и расстоянием между контактами 6 мкм; (б) для вертикальной ОГ-печатной структуры с толщиной плёнки 90-110 нм; (в) для латеральной структуры ФГ с толщиной плёнки 25-30 нм, созданной нанесением капель; (г) для латеральной структуры ФГ / ОГ<sub>нкап</sub> толщиной 120 нм максимальная развертка напряжения варьируется в этих измерениях; (д) для вертикальной структуры с композитной капельной плёнкой ОГ-ФГ толщиной 80 нм.

### 3.4 Обсуждение

Начнем с корреляции между степенью фторирования и проводимостью графеновых чешуек. Как показано в обзоре Feng [154], типичные методы получения фторированного графита или фторографена основаны на фторировании во фторсодержащей атмосфере, растворах или обработке плазмой, а также на соотношениях F / C и связях CF (ковалентных, полуионных, или ионных) обычно зависят от условий фторирования, включая давление, температуру и время обработки. Например, в случае плазменной модификации SF<sub>6</sub> графенового монослоя со степенью фторирования ~ 25% наблюдалось только слабое уменьшение проводимости (~ 30%) [155]. В нашем случае степень фторирования может варьироваться до ~ 60%, а переход в изолированное состояние происходит при степени фторирования ~ 20-25% [124]. Это наблюдение коррелирует с предсказанием теории Wai [156]. Высокая прозрачность суспензии и плёнок в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах демонстрирует возможность сильного варьирования свойств ФГ после относительно слабой степени фторирования.

Прежде чем рассматривать свойства двухслойных плёнок, необходимо отметить, что технология печати позволяет нам полностью избежать смешивания слоёв путем сушки предыдущего слоя до того, как был выполнен следующий проход принтера. Предполагается, что сушка приводит только к перераспределению чешуек ФГ на поверхности. Это предположение основано на том факте, что после печати слоя ФГ шероховатость поверхности уменьшается (с 8,1 для плёнки ОГ до 5,7 нм для плёнки ФГ / ОГ).

Выделим важные и перспективные для приложений свойства двухслойных и композитных плёнок, которые, кроме того, не зависят от способа их создания на поверхности кремниевой подложки (нанесение капель или 2D печать):

(а) Суспензия ФГ, используемая в настоящем исследовании для улучшения плёнки ОГ, демонстрирует такие привлекательные свойства, как высокое сродство к материалу ОГ (включая гидрофильность хлопьев ФГ), возможность изготовления суспензии ФГ с очень маленьким (~ 20 нм в поперечном размере) и тонким (0,4 - 2 нм) чешуйками. Эти свойства позволяют суспензиям ОГ и ФГ смешиваться друг с другом и использовать суспензию ФГ для уменьшения шероховатости и устранения структурных дефектов плёнки ОГ, которые в основном связаны с краями уложенных и связанных друг с другом чешуек в плёнке. В некоторых случаях соединение связанных с краем дефектов образует единый комплекс дефектов, который проходит через плёнку. Добавление ФГ привело к сильным изменениям

свойств плёнок ОГ, как в случае плёнки ФГ малой толщины (несколько нанометров), покрывающей плёнку ОГ, так и при добавлении низкой концентрации ФГ в суспензию ОГ. Факт устранения структурных дефектов в двухслойных плёнках ФГ / ОГ подтверждается сильным уменьшением шероховатости поверхности ФГ / ОГ по сравнению с ОГ.

Здесь следует упомянуть, что декорирование графита или графена частицами металла или полимера является хорошо известным эффектом, в котором наночастицы обнаруживают сложный участок, обычно коррелирующий с дефектами или краями [157, 158]. Сенсорные свойства графена также основаны на аналогичных основаниях связанных с дефектами. Известно, что бездефектный монокристаллический графен не способен принимать молекулы газа или другие вещества на поверхность [159].

(б) Токи через двухслойные структуры ФГ/ОГ ниже, чем через ФГ- и ОГ-плёнки по отдельности, как показано на рисунках 3.8*a-v*. Так, нанесение незначительного слоя фторографена (~ 2-3 нм) на поверхность ОГ-плёнки, приводило к увеличению сопротивления печатной структуры на 2-3 порядка. Низкие величины токов через двойные плёнки позволяют использовать их в качестве изолирующих слоёв для практических применений. Предполагается, что этот эффект обусловлен блокированием проводимости оксида графена малыми чешуйками ФГ. Значительное уменьшение шероховатости плёнки ФГ / ОГ (с 8,1 нм для плёнок ОГ до 5,7 нм для плёнок ФГ / ОГ) указывает на образование нескольких слоёв ФГ на структурных дефектах плёнок ОГ (локальный изолирующий островок с толщиной, превышающей среднюю толщину плёнки ФГ).

(в) Еще одно важное и актуальное для приложения свойство двухслойных плёнок ФГ/ОГ– их термостабильность, а именно, слабое изменение сопротивления при отжиге независимо от толщины плёнки, что связано с низкой степенью восстановления ОГ в таких условиях. Хорошо известно, что удельное сопротивление плёнок ОГ существенно изменяется при температуре отжига 100 ° С и выше [123]. В то время как плёнки ФГ стабильны до 450°С [67]. Покрытие ФГ подавляет миграцию и удаление кислорода из слоя ОГ, особенно в «самых слабых» точках вблизи дефектов, наиболее интенсивно декорированных чешуйками ФГ.

(г) Добавление незначительного количества ФГ суспензии (~10-20%) к суспензии ОГ, позволяло уменьшить величину встроенного (фиксированного) заряда и заряда поверхностных состояний в композитных плёнках. Эффект предположительно основан на хорошем сродстве ФГ и ОГ и более мелких размерах частиц суспензии ФГ, в результате чего получается плёнка с более плотной структурой. Стандартные значения для плотности встроенного заряда в широко используемых плёнках Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> лежат в диапазоне 10<sup>12</sup>-10<sup>13</sup> см<sup>-2</sup> [160], HfO<sub>2</sub> в диапазоне 10<sup>11</sup>-10<sup>12</sup> см<sup>-2</sup>[161], структур

Si/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в диапазоне 10<sup>11</sup>-10<sup>13</sup> см<sup>-2</sup> [162]. В исследованных в данной работе композитных плёнках ФГ-ОГ плотность встроенного заряда была минимальна (0,4- 1) x 10<sup>10</sup> см<sup>-2</sup>, для двухслойных плёнок ФГ/ОГ несколько выше- (0,3 – 1,4) x 10<sup>11</sup> см<sup>-2</sup> (Таблица 2.1). Но в целом значения зарядов в плёнках и на гетерограницах достаточно низкие, включая однослойные плёнки ФГ и ОГ. Таким образом, и этот параметр полученных плёнок делает их крайне перспективными для приложений в качестве изолирующего материала в приборных структурах.

(д) Эффективная диэлектрическая проницаемость плёнок варьируется в пределах от 1.1 до 4.3 в зависимости от структуры и состава (Таблица 2.1). Величина эффективной диэлектрической проницаемости композитных плёнок ФГ-ОГ и двухслойных плёнок ФГ/ОГ зависит от соотношения ОГ ( $\epsilon = 4.3$ ) [148, 149] и ФГ ( $\epsilon = 1,1$ ) [150]. Так, расчет эффективной диэлектрической проницаемости двухслойных плёнок исходя из их параметров хорошо совпали с экспериментально определёнными значениями. Возможность менять диэлектрическую проницаемость плёнок меняя их состав важна для приложений.

Такое сочетание свойств, как низкая проводимость слоёв, ультранизкие значения зарядов в плёнке и на гетерогранице с полупроводником, возможность варьировать диэлектрическую проницаемость и возможность наносить на гибкие подложки делает данные плёнки перспективными для использования их в качестве диэлектрических слоёв (подложки для графена, подзатворные диэлектрики, защитные покрытия и др) в гетероструктурах, транзисторах, элементах логики на основе графена, т.е. для графеновой, гибкой и печатной электроники. Проблема адгезии графена с оксидом графена и/или фторографеном решается обработкой в изопропиловом спирте или созданием специальных адгезионных покрытий. Обнаруженный резистивный эффект позволяет говорить также о перспективности использования данных плёнок для разработки материала для мемристоров.

Плёнки ОГ были испытаны в качестве затворных диэлектриков в полевых транзисторных структурах [8, 151, 164, 165]. Было обнаружено, что электрическое поле пробоя оксида графена сравнимо с SiO<sub>2</sub>, обычно ~ (1-3) x 10<sup>6</sup> В / см, в то время как диэлектрическая проницаемость ОГ была немного выше, чем у SiO<sub>2</sub>,  $\epsilon \approx 4,3$ . Подвижность носителей в полевых транзисторах оказалась равной ~ 300 - 700 см<sup>2</sup> / Вc. Максимальная крутизна 0,42 мСм и собственная частота среза 117 ГГц были достигнуты в [165]. Основным преимуществом плёнок ОГ является их превосходная гибкость. Как правило, во всех случаях упоминался относительно высокий ток утечки: от ~ 20 А / см<sup>2</sup> для ГО плёнки 4 нм [165] до 17 мА / см<sup>2</sup> для плёнки ГО толщиной 100 нм [151].

Согласно нашим результатам, относительно большой ток утечки и сильное ограничение на повышенную температуру (даже при потоке тока) могут быть улучшены путем сочетания ОГ и ФГ. Ток утечки, обнаруженный в наших плёнках, был ниже 0,1-1 мкА и соответствовал плотности тока 0,02-0,2 мА / см<sup>2</sup> в двухслойных и композитных плёнках.

Особо следует подчеркнуть, что возможность использования технологий 2D-печати позволяет создавать не только слои ОГ, но и ФГ, расширяя диапазон и перспективы применения двухслойных плёнок.

### Заключение к главе

Созданы и исследованы плёнки на основе фторированного графена в сочетании с органическими добавками и оксидом графена. Показано, что величина резистивного эффекта в исследованных плёнках существенно зависит от степени фторирования суспензии и от типа органических добавок, использованных при её изготовлении. Исследованы условия необходимые для принципиального появления эффекта и достижения его максимума. Максимальное отношение токов  $I_1/I_0 \sim 10$  наблюдалось для плёнок, на основе суспензий с демитилформамидом в своем составе. Напряжение переключения между разными состояниями плёнок составляло  $\sim 1,5-2$  В. В случае отсутствия в составе суспензии фторированного графена органических добавок переключений между ON/OFF состояниями для исследованных плёнок не наблюдалось. Предложен механизм резистивных переключений, связанный с наличием в плёнках частично фторированного графена электрически активных центров. Возможное происхождение таких центров – капсулирование между отдельными частицами фторированного графена функциональных групп, образовавшихся из молекул органических добавок в процессе фторирования графеновой суспензии. Предложена модель изменения проводимости плёнок. Наилучшим образом зависимости проводимости описывается моделью Френкеля, энергия активации электрически активных центров составляет  $\sim 0,09$  эВ.

Нанесение фторированного графена на плёнку оксида графена уменьшает ток через структуру на величину от 2 до 5 порядков и делает структуру более устойчивой к воздействию температуры. Отжиг двухслойных ФГ/ОГ плёнок при температурах до 350 °С приводит к уменьшению сопротивления всего на порядок вместо 3-5 порядков для плёнки ОГ. В структурах металл/диэлектрик/полупроводник Ag/ФГ/ОГ/Si обнаружено, что величины заряда в плёнке и на гетерогранице с кремнием относительно низкие -  $(0,3-1,4) \times 10^{11}$ . Создание плёнок из композитной суспензии ФГ-ОГ с содержанием ФГ 10-20% приводит к ультранизким значениям зарядов в плёнке и на интерфейсе с кремнием до величин  $(0,4- 1) \times 10^{10}$  см<sup>-2</sup>.

Значения тока через двухслойные и композитные плёнки ограничены в пределах 0,02 - 0,2 мА / см<sup>2</sup>. Относительная диэлектрическая проницаемость этих плёнок была измерена в

диапазоне от 1,1. (ФГ) до 4,3 (ОГ) в зависимости от их состава, что также важно для приложений. Создание двухслойных плёнок ФГ / ОГ, препятствующих восстановлению оксида графена, стабилизирует резистивный эффект, наблюдаемый в плёнках ОГ.

Двухслойные и композитные материалы на основе графена являются наиболее перспективными для создания диэлектрических слоёв (диэлектрических элементов затвора, межслойных изоляторов и так далее), как было показано в измерениях на тестовых устройствах, изготовленных различными способами, включая 2D-печать для графеновой и гибкой электроники.

## **Глава 4. Эффект резистивных переключений в двухслойных плёнках: фтормированный графен на поливинилового спирте**

Плётки поливинилового спирта часто используются как слой улучшающий адгезию при 2D печати. Поливиниловый спирт (ПВС) является дешевым, нетоксичным, экологически чистым материалом из которого можно получать тонкие нанометровые плётки на разных подложках. С этой точки зрения введение плётки ПВС в качестве дополнительного слоя при создании структур следует рассматривать как необходимый технологический шаг. Однако оказалось, что сочетание плёнок фтормированного графена с поливинилового спиртом позволяет увеличить эффект стабильных резистивных переключений с отношением ON/OFF токов от одного до 4-5 порядков. Уменьшение толщины ПВС в сочетании с увеличением толщины ПФГ приводит к изменению типа резистивных переключений от однополярных пороговых переключений к биполярным. Кроме того, плётки ПВС благодаря своим механическим свойствам могут быть использованы для разработки устройств гибкой электроники, что также важно для наших элементов памяти.

### **4.1 Структура и электрические свойства двухслойных и композиционных плёнок**

В данной главе исследованы резистивные переключения, наблюдаемые в структурах на основе частично фтормированного графена и поливинилового спирта [A4, A7]. Были изучены три типа структур. В первом случае плётки создавались с помощью печати чернил ФГ на поверхность плёнок ПВС, нанесенных на кремниевые подложки с помощью спин-процесса. Толщина плёнок ПВС в разных структурах составляла около 300–400 нм, а толщины слоя фтормированного графена - около 5 нм. Благодаря частичному растворению ПВС водной компонентой чернил, нам удалось получить пористую структуру, включающую плётку ФГ, композитную поверхность раздела ФГ-ПВС и пористую основу из плётки ПВС (см. рисунок 4.1б). Частично фтормированные графеновые частицы, используемые в настоящем исследовании, включают в себя квантовые точки графена в средней части и фтормированную периферию (см. рисунок 4.1в). На вставке к рисунку 4.2а показана фотография фрагмента печатной структуры ФГ / ПВС. Схематичное изображение структуры, состоящей из Ag контакта / напечатанного слоя ФГ / слоя ПВС, нанесенного с помощью спин-процесса на поверхность кремниевой подложки / контакта из InGa-сплава к подложке Si, показано на рисунке 4.2а. АСМ-изображение структуры ФГ / ПВС показано на рисунке 4.1б; на этом рисунке приведены площади поверхности, покрытые поливинилового спиртом, и фрагменты частично фтормированных графеновых чешуек, находящихся на поверхности ПВС.

Изображение частично фтормированной графеновой плётки полученное с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показано на рисунке 4.1в.

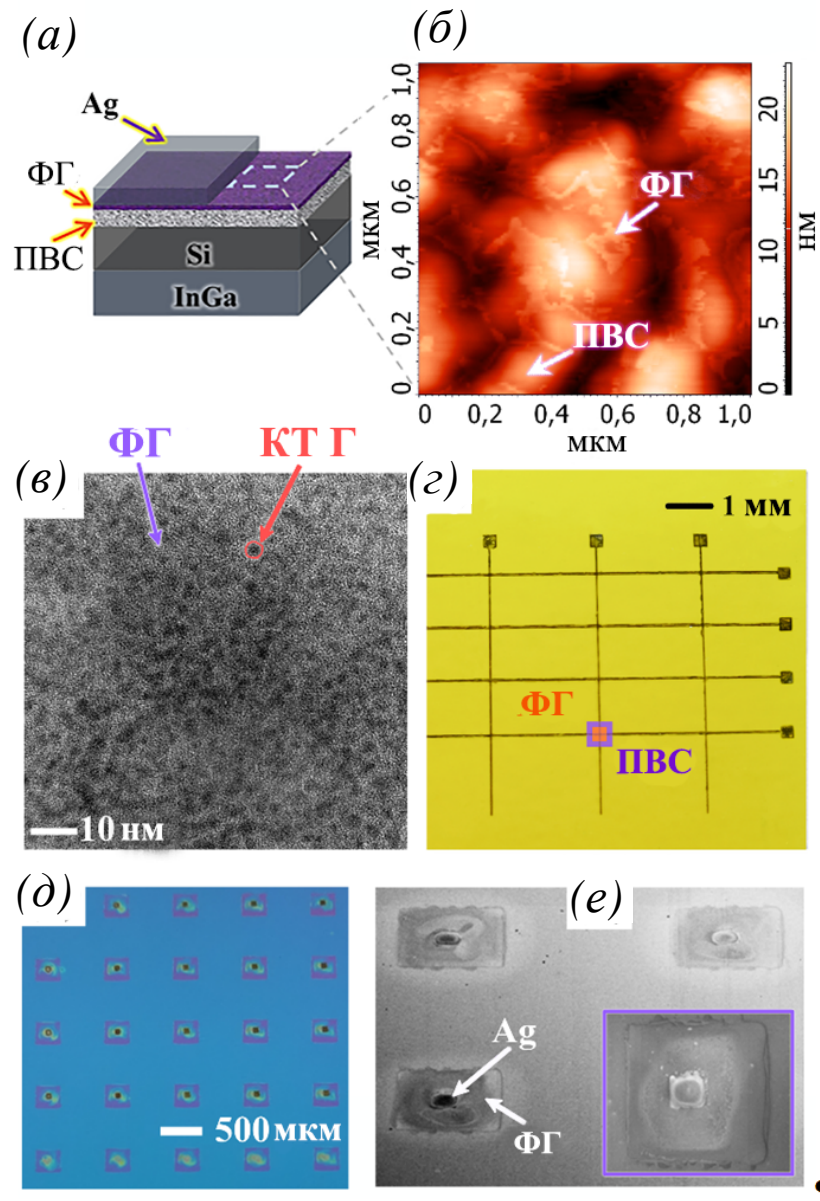


На рисунке 4.1г показана фотография печатных кроссбар структур Ag / ФГ / ПВС / Ag. Одна из прозрачных плёнок ФГ / ПВС обозначена на рисунке 4.1г цветом для уточнения их размера и расположения в структурах. Фото и СЭМ изображения напечатанных структур Ag / ФГ / ПВС показаны на рисунках 4.1д и 4.1е соответственно. При одной толщине ПВС количество слоёв ФГ (толщина 4 нм согласно измерениям АСМ, при 20 печатных проходах) варьировалось в разных рядах. Размер структур ФГ составляет 300x300 мкм, размер контактных площадок Ag - 70x70 мкм. В нижнем ряду нет контактных площадок. СЭМ изображения были сделаны под углом 55 °, вставка в правом нижнем углу была сделана без наклона структуры.

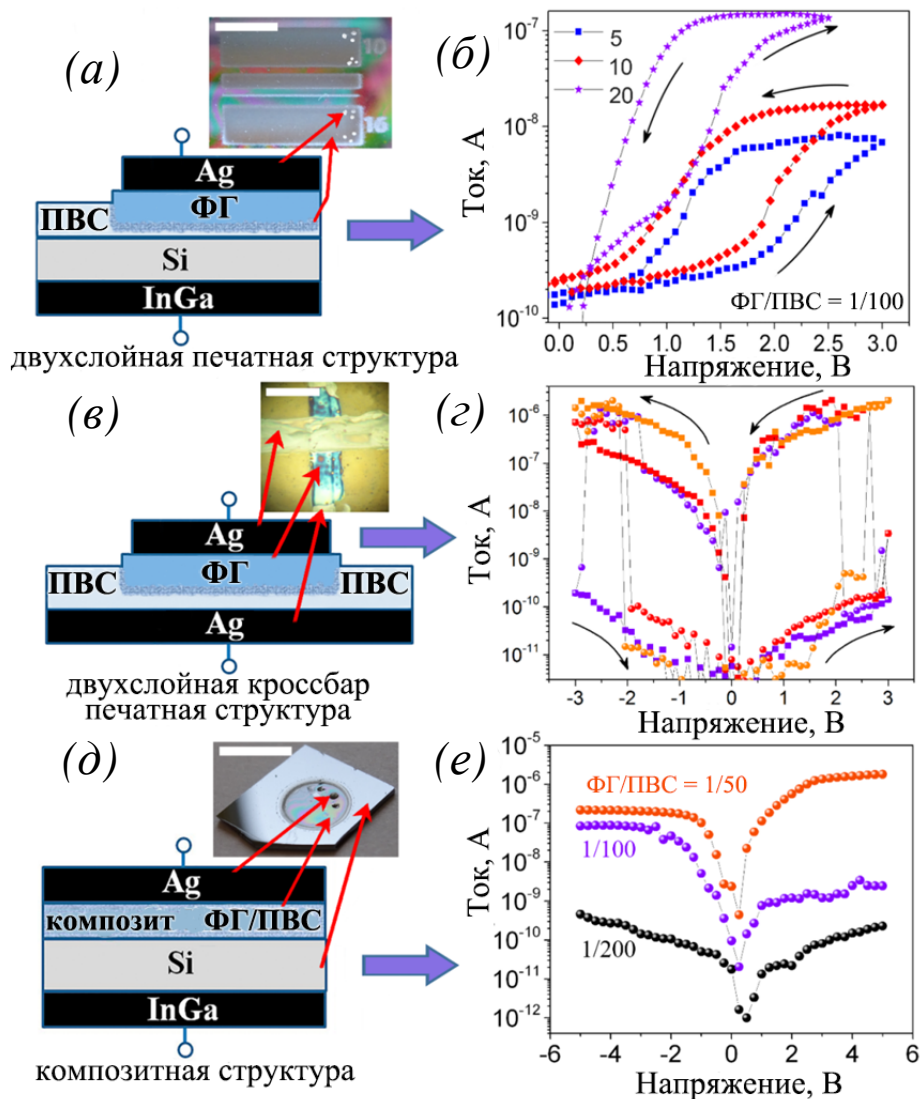
На следующем этапе кроссбар структуры Ag / ФГ / ПВС / Ag были изготовлены путем печати на поверхности гибкой подложки (полиимидной плёнки), схема которой показана на рисунке 4.2в. Площадь рабочих структур составляет 3600 мкм<sup>2</sup> (60x60), толщина ПВС составляла 100 нм, а толщина слоя ПФГ по данным АСМ-измерений для аналогичной плёнки на подложке Si составляла ~ 4 нм (20 печатных циклов). Если принять во внимание меньшую толщину слоя ПВС, толщина ФГ в кроссбар структурах должна быть существенно больше, чем в структурах первого типа.

В третьем случае были приготовлены композитные суспензии, содержащие чешуйки ФГ и ПВС в объемном соотношении, которые использовались при создании двухслойных плёнок. Полученные композиции наносили на поверхность кремниевой подложки с использованием процесса печати или каплями (см. рисунок 4.2д). На вставке к рисунку 4.2д показана фотография плёнки, полученной путем нанесения капли композиционной суспензии на поверхности кремниевой подложки.

Вольт-амперные характеристики для плёнок всех типов показаны соответственно на рисунках 4.2б, г и е. В плёнках первого типа, изготовленных на кремниевой подложке, в области положительной развертки наблюдался стабильный пороговый эффект резистивных переключений, причем отношение токов ON / OFF достигало одного-двух порядков как для латеральных, так и для вертикальных конфигураций измерения. Уменьшение толщины ПВС с 400 до 300 нм приводит к увеличению тока во включенном состоянии (рисунок 4.3а). Уменьшение толщины ПВС эквивалентно увеличению толщины ФГ, поскольку для создания структуры используется тот же объема суспензии ФГ. Еще одним параметром, который позволяет управлять током во включенном состоянии, является степень фторирования верхнего слоя ФГ. Ток, измеренный в латеральной конфигурации в плёнках, созданных из суспензии ФГ, как функция времени фторирования, показан на рисунке 4.3б. Время 6 дней соответствует степени фторирования ~ 30%, такая степень фторирования соответствует формированию изолирующих частиц ФГ. Ток в ФГ может быть увеличен на несколько порядков за счет уменьшения степени фторирования до ~ 10% (время фторирования ~ 1 день).



**Рисунок 4.1:** Двухслойная структура, образованная слоями фторированного графена и поливинилового спирта (ФГ / ПВС): (а) схематичное изображение структуры; (б) АСМ-изображение поверхности напечатанной плёнки ФГ / ПВС; (в) ПЭМ-изображение частично фторированной графеновой плёнки, стрелки показывают матрицу ФГ и графеновую квантовую точку КТ Г; (г) Фотография напечатанных поперечных структур Ag / ФГ / ПВС / Ag с обозначенной прозрачной плёнкой ФГ / ПВС. (д) Фотография и (е) СЭМ изображения напечатанных структур Ag / ФГ / ПВС. Размер структур ФГ составляет 300x300 мкм, размер контактных площадок Ag - 60x60 мкм. В нижнем ряду контактные площадки отсутствуют. СЭМ-изображение было сделано под углом 55°, и вставка в правом нижнем углу была сделана без наклона структуры.



**Рисунок 4.2:** Двухслойные и композитные плёнки на основе частично фторированного графена и поливинилового спирта: (а) Схематичное изображение вертикальной структуры ФГ / ПВС. На вставке показано фото печатной конструкции. Длина размерной риски 1 см. (б) Вольт-амперные характеристики печатной вертикальной двухслойной структуры ФГ / ПВС для толщины ПВС ~ 400 нм. Количество циклов измерения указано в качестве параметра. Также указано объемное соотношение суспензии ФГ / ПВС. (в) Схематичное изображение вертикальной поперечной структуры Ag / ФГ / ПВС / Ag без подложки. На вставке показана фотография печатной конструкции, изготовленной на поверхности гибкой полиимидной подложки. Длина размерной риски составляет 100 мкм. (г) Вольт-амперные характеристики кроссбар структуры Ag / ФГ / ПВС / Ag, наблюдается эффект резистивных переключений величиной до четырех порядков. (д) Схематичное изображение композитной структуры ФГ / ПВС. На вставке показана фотография структуры, изготовленной нанесением капли на поверхность кремниевой подложки. Длина размерной риски составляет 0,5 см. (е) Вольт-амперные характеристики вертикальной композитной структуры ФГ + ПВС. Здесь не наблюдается никакого явления резистивного переключения. Объемное соотношение суспензий ФГ / ПВС указано в качестве параметра.

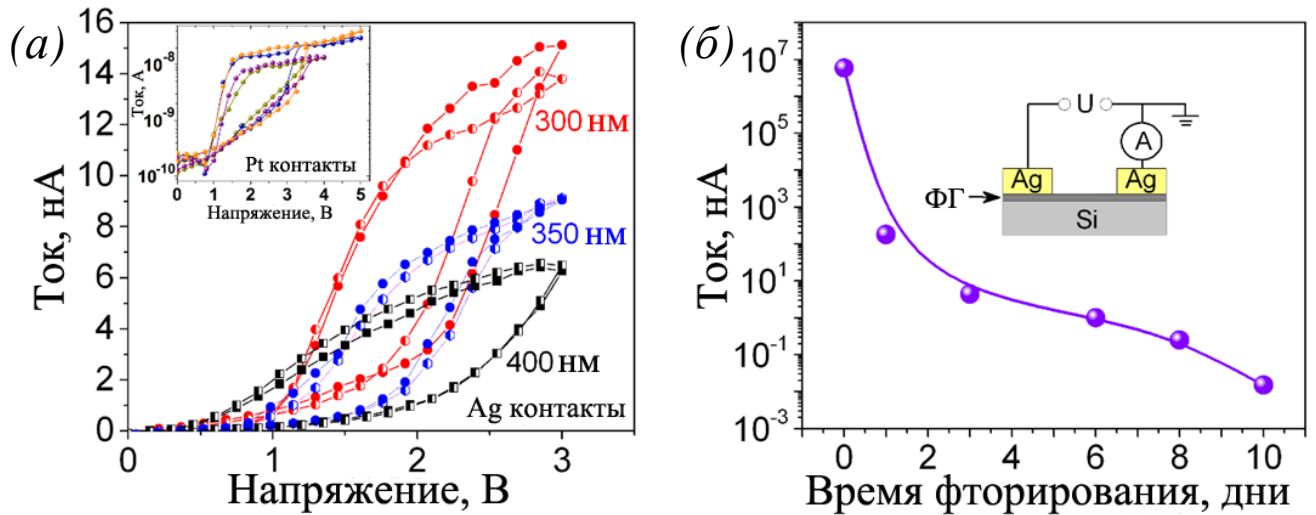
Еще одним важным элементом является металл, используемый для контакта. Pt контакты были созданы для части наших структур (см. вставку рисунка 4.3a). Создание контактов Pt вместо Ag не привело к сильному изменению параметров эффекта резистивных переключений. Этот факт свидетельствует, что механизм резистивных переключений не связан с миграцией металла под действием приложенного напряжения.

В случае кроссбар структур был обнаружен биполярный эффект резистивных переключений до четырех – пяти порядков. Критическим параметром кроссбар структур по сравнению с первым типом двухслойной структуры является меньшая толщина ПВС (~ 100 нм в кроссбар структурах). Предположительно, толщина плёнок ФГ в кроссбар структурах в 2-3 раза больше, чем в структурах первого типа. Эта модификация двухслойных структур приводит к переходу от однополярного порогового резистивного типа структурных переключений с отношением токов ON / OFF ~ 2 порядка к биполярным энергонезависимым с коэффициентом тока ON / OFF до четырех – пяти порядков.

В вольт-амперных характеристиках плёнок композитного типа с различными концентрациями ФГ и ПВС наблюдались низкие электрические токи, и эффект резистивных переключений обнаружен не был. Даже после появления перколяционной проводимости в плёнках (отношение ФГ к ПВС 1:50), когда проводимость плёнки увеличилась на несколько порядков, резистивные переключения не наблюдались. Более того, наши эксперименты показывают, что ПВС, взятый отдельно, также не демонстрирует эффекта резистивных переключений.

#### **4.2 Резистивные переключения в двухслойных плёнках ФГ/ПВС: временная стабильность, влияние деформации при изгибе**

Для структур первого типа, сформированных путем печати ПФГ чернилами на поверхность толстой плёнки ПВС, была исследована как температурная, так и временная стабильности эффекта резистивных переключений. Для проверки стабильности эффекта переключений с течением времени, периодические измерения вольт-амперных характеристик печатных образцов на поверхности Si проводились более года. Данные, полученные в некоторых измерениях, показаны на рисунке 4.4a. Представлены значения электрического тока при напряжении развертки 1,5 В. Зависимость показывает, что измеряемая структура сохраняет возможность изменять сопротивление на протяжении года, причем величина эффекта достигает одного-двух порядков. Рост эффекта резистивных переключений с течением времени можно объяснить дополнительным введением центров, участвующих в проводимости плёнки после её перехода в низкоомное состояние.



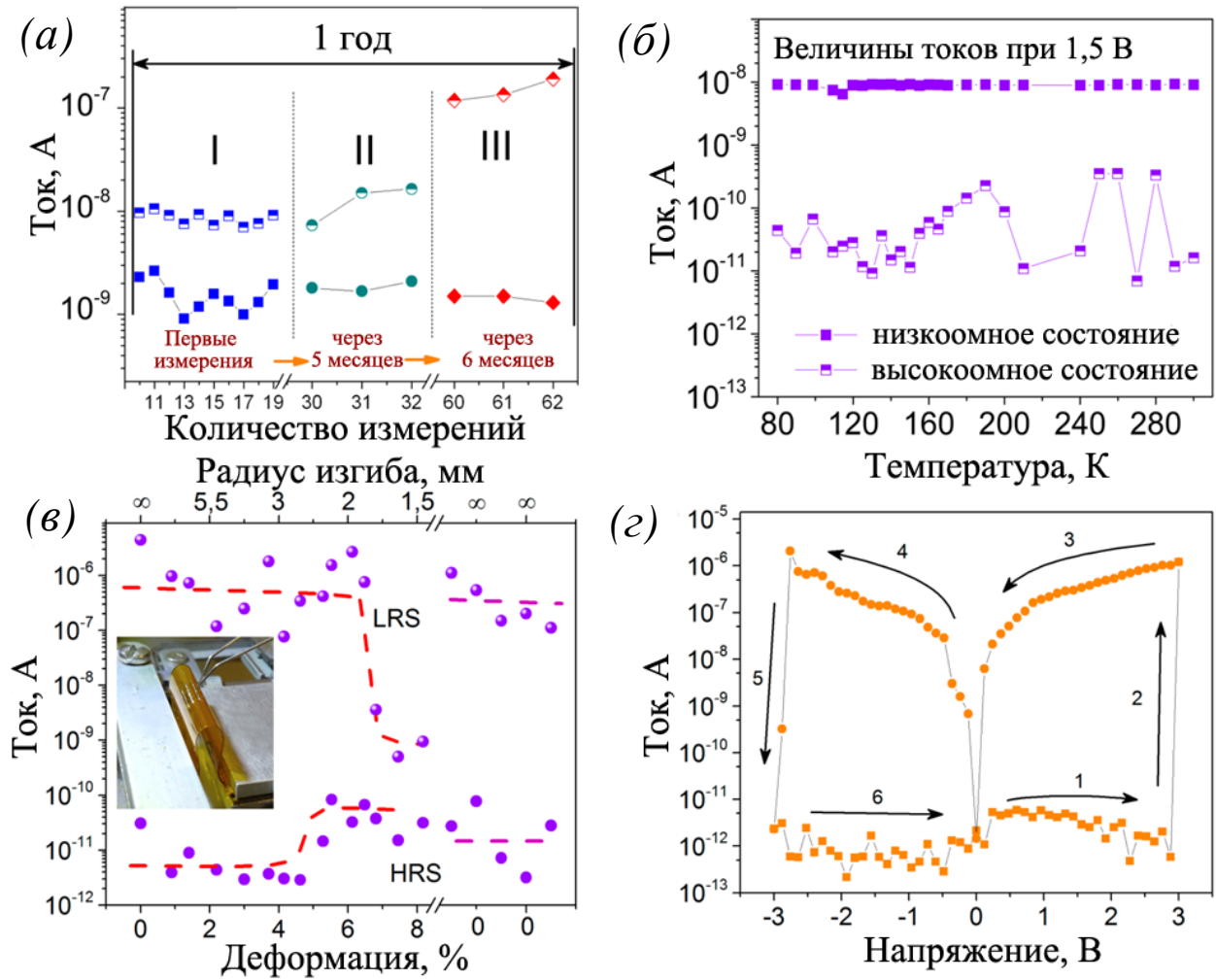
**Рисунок 4.3:** (а) Вольт-амперные характеристики печатной вертикальной двухслойной структуры ФГ / ПВС для различных толщин ПВС, указанной в качестве параметра. На вставке приведены вольт-амперные характеристики для структуры с контактами Pt и толщиной ПВС 170 нм. (б) Ток плёнки ФГ в зависимости от времени фторирования (времени обработки в 4% водном растворе плавиковой кислоты), латеральные измерения (см. вставку).

Температурная стабильность эффекта резистивных переключений была исследована по вольт-амперным характеристикам структур в диапазоне температур от 80 до 300 К. Величины токов ON и OFF состояний в структурах, смещенных на 1,5 В, приведены на рисунке 4.4б. Привлекает внимание хорошая стабильность тока, когда структура находится в открытом состоянии. Коэффициент соотношения ON/OFF составил два-три порядка.

Мы предполагаем, что эффект резистивных переключений, наблюдаемый в структурах ФГ / ПВС, происходит благодаря образованию / разрушению проводящих путей с участием островков (квантовых точек) графена и электрически активных центров, расположенных на интерфейсе с ПВС. Изменение типа резистивного переключения при изменении толщины слоёв, скорее всего, связано со сменой механизма переноса носителей по локализованным состояниям в двухслойных структурах. В случае толстых плёнок ПВС, вольт-амперные характеристики лучшим образом описываются механизмом Френкеля, при переходе к тонким плёнкам – проводимостью ограниченной пространственным зарядом, ТОПЗ (см. следующий раздел).

Устойчивость структур при механических деформациях была исследована на печатных кроссбар структурах, изготовленных на поверхности полиимидной плёнки. Механическая деформация  $\epsilon$ , возникшая в плёнке, была оценена (см., например, [166]) из выражения  $\epsilon = (d + t) / 2r$ , где  $d$  - толщина гибкой подложки (245 мкм),  $t$  - толщина плёнки и  $r$  - радиус изгиба подложки. В данном случае толщиной плёнки  $t \sim 100-400$  нм можно пренебречь по сравнению с толщиной подложки. Как показано на рисунке 4.4в, структуры сохраняют работоспособность и демонстрируют и характеристики без изменения параметров до деформации 6,5% (радиус изгиба 1,9 мм). Дальнейшее увеличение деформации приводит к уменьшению разницы между токами ON и OFF состояний до 1-2х порядков (8%, радиус изгиба 1,5 мм), и наблюдается восстановления эффекта после устранения деформации (см. рисунки 4.4с, г).

Было обнаружено, что использование более тонкого (толщиной 100 нм) слоя ПВС в структуре первого типа (плёнка ПВС на подложке Si с локальными печатными структурами ФГ с контактами Ag, см. рисунки 4.1д, е) приводит к менее выраженному пороговому резистивному эффекту ( $I_{ON} / I_{OFF} = 2 - 10$ ). Изменение толщины слоя ФГ показало, что существует оптимальное количество циклов печати слоёв ФГ, которое составляет 10 - 20 раз, при этом отношение  $I_{ON} / I_{OFF}$  достигает своего максимального значения ( $I_{ON} / I_{OFF} \sim 10$ ). С более тонкими слоями ФГ, помимо уменьшения отношения  $I_{ON} / I_{OFF}$ , возникали сильные шумы. С увеличением количества напечатанных проходов соотношение тока ON / OFF также уменьшается, в то время как величина напряжения переключения увеличивается.



**Рисунок 4.4** : Воспроизводимость эффекта резистивных переключений в двухслойных структурах ФГ-ПВС: (а) результаты измерений  $I_{ON}$  и  $I_{OFF}$ , которые периодически проводились на одной и той же структуре в течение года; (б) величины токов  $I_{ON}$  (низкоомное состояние) и  $I_{OFF}$  (высокоомное состояние) через структуру, извлеченные из вольт-амперных характеристик при напряжении развертки 1,5 В. Измерения проводились в интервале температур от 80 до 300 К. (в) Зависимость величины тока в состояниях низкого и высокого сопротивления от радиуса изгиба кроссбар структуры. После разрыва на оси x приведены несколько значений токов  $I_{ON}$  и  $I_{OFF}$  для конструкции после снятия деформации. Фотография деформированной структуры показана на вставке; (г) Вольт-амперные характеристики для печатной кроссбар структуры, измеренные после удаления деформации.

### 4.3 Электрически активные центры в структурах ФГ / ПВС

В настоящем исследовании мы предполагаем, что эффект резистивных переключений, наблюдаемый в структурах ФГ / ПВС, происходит благодаря образованию / разрушению проводящих путей с участием островков (квантовых точек) графена и электрически активных центров, расположенных на интерфейсе с ПВС. Чтобы проверить данное предположение, были проведены исследования электрически активных центров в двухслойных структурах, в которых наблюдается или не наблюдается эффект резистивных переключений, с помощью зарядовой спектроскопии глубоких уровней (*Q*-DLTS).

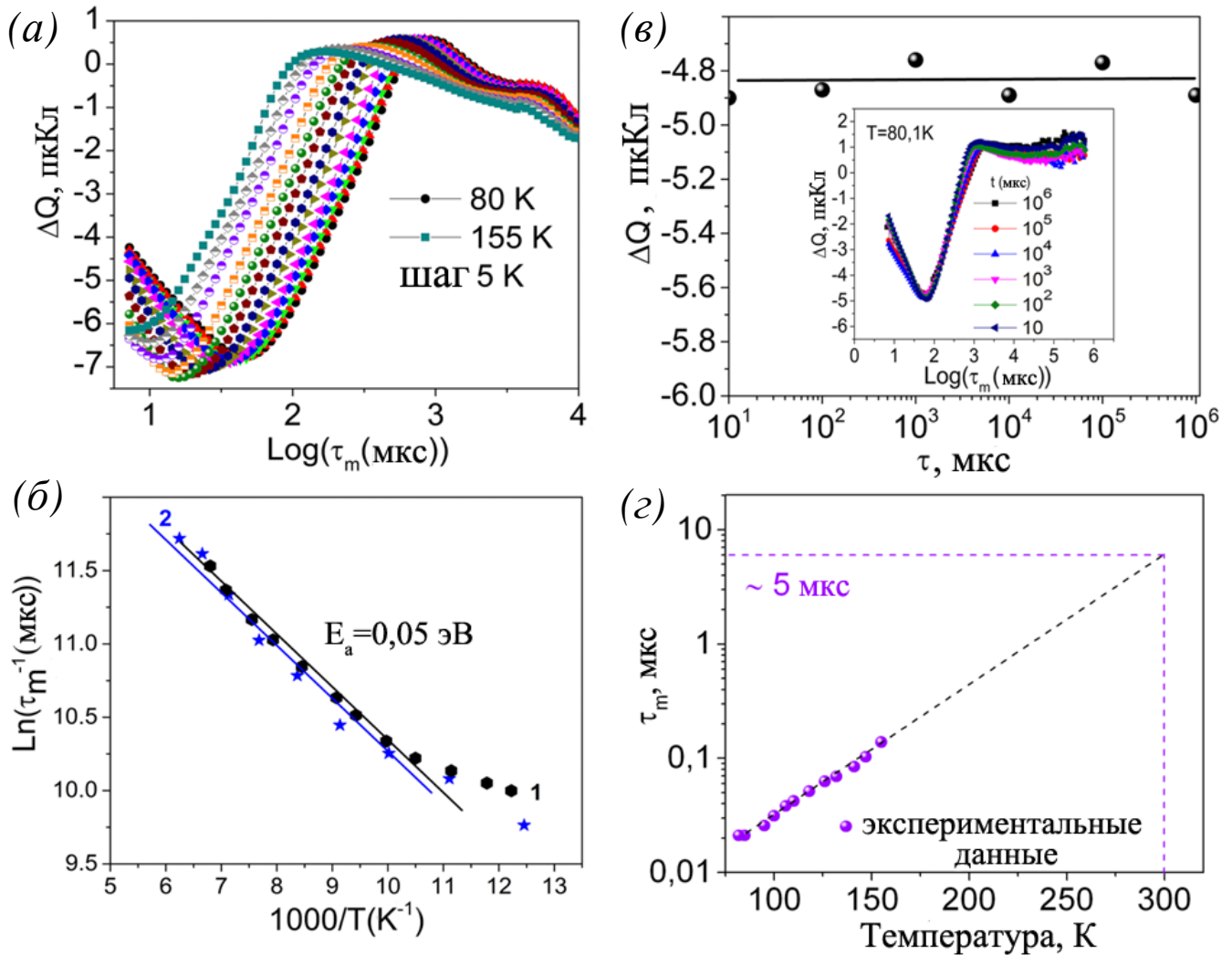
Изменение знака и величины напряжения зарядного импульса (до  $\pm 13$  В) приводило к появлению только одного типа относительно мелких ловушек.

Были выбраны две структуры с разными значениями отношения ON/OFF и одна структура без явных переключений (см. Таблицу 1). Спектры, измеренные в интервале температур от 80 до 155 К с шагом 5 К, показаны на рисунке 4.5а. При более высоких температурах пиков в спектрах *Q*-DLTS не наблюдалось. В измерениях *Q*-DLTS использовались импульсы напряжения в диапазоне от -5 до -7 В. Более подробная информация о DLTS измерениях представлена в [69,167]. При более высоких и более низких положительных напряжениях смещения пиков не наблюдалось. Одновременно наши предыдущие измерения показали, что квантовые точки графена, встроенные в матрицу фторографена, были квантовыми точками р-типа, процессы перезарядки которых включают дырки (см. рисунки 4.5б, в) [167].

При построении зонной диаграммы мы предположили, что проводимость обусловлена прыжками дырок по квантовым точкам графена и локализованным состояниям в ПВС, причем работа выхода для графена и р-кремния равна соответственно 4,5-4,7 эВ [166,168] и  $\sim 4,8$  эВ [169], рисунок 4.7б. Кривые Аррениуса, построенные с использованием данных *Q*-DLTS, показаны на рисунке 4.5б. На линейных участках зависимостей указаны значения энергии активации, определённые по наклону прямых линий. С учетом статистики для различных структур полученные значения находились в интервале от 0,03 до 0,05 эВ.

Выявлена четкая корреляция, представленная в таблице 4.1, а именно, пики в спектрах *Q*-DLTS наблюдались только в тех структурах, которые демонстрировали эффект резистивных переключений, и амплитуды наблюдаемых пиков увеличивались с увеличением отношения ON/OFF. В тех случаях, когда эффект переключений не наблюдался, в спектрах *Q*-DLTS также не было пиков. Стоит отметить, что структура ФГ / ПВС-3, в которой отсутствовал эффект резистивных переключений, демонстрировала самые сильные токи через плёнку.





**Рисунок 4.5:** Измерения зарядовой спектроскопии глубоких уровней ( $Q$ -DLTS) и временные характеристики процессов: (а) Спектры  $Q$ -DLTS двухслойных структур ФГ / ПВС, измеренные в интервале температур от 80 до 155 К с шагом 5 К. (б) Зависимости Аррениуса для двухслойной структуры ФГ / ПВС. Кривые 1 и 2 получены для одной и той же структуры при амплитудах импульса заполнения -5 В и -7 В соответственно. (в) амплитуда сигнала в зависимости от длительности заполняющего импульса ( $t$ ), температура измерения 80 К; на вставке: пики  $Q$ -DLTS, измеренные при различной длительности заполняющего импульса. (г) Постоянная времени эмиссии носителей заряда из ловушек, определяемая по положению максимума пика в спектре  $Q$ -DLTS от температуры. Аппроксимация температурной зависимости постоянной времени эмиссии носителей заряда из ловушек дает время 5 мкс при комнатной температуре.

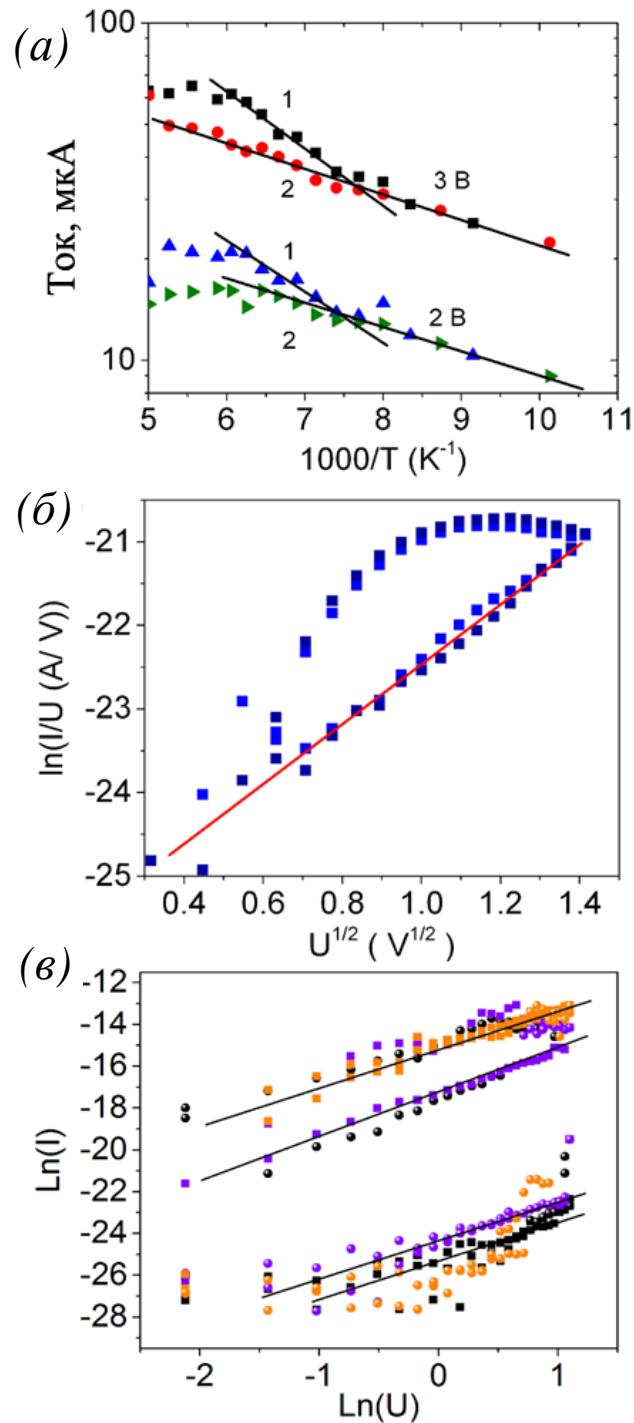
**Таблица 4.1:** Характеристики печатных двухслойных образцов ФГ / ПВС, полученные из исследования  $Q$ -DLTS измерений и вольт-амперных характеристик. Плотность ловушек  $N$  пропорциональна величине  $Q$ -DLTS пика.

Образец	ON/OFF, отн.ед.	$N, \text{cm}^{-2}$	$I_{\text{max}}, \text{A}$
<b>ФГ/ПВС-1</b>	11	$3.8 \cdot 10^{10}$	$1.35 \cdot 10^{-8}$
<b>ФГ/ПВС-2</b>	8,6	$1.5 \cdot 10^{10}$	$8.1 \cdot 10^{-9}$
<b>ФГ/ПВС-3</b>	1	-	$1.15 \cdot 10^{-7}$

Для определения характерного времени захвата дырок ловушками, была изучена зависимость амплитуд пиков от длительности заполняющего импульса. Полученные данные показаны на рисунке 4.5в. Амплитуда пика в спектрах  $Q$ -DLTS практически не зависела от длительности заполняющего импульса в диапазоне от 10 мкс до 1 с. Последнее означает, что характерное время заполнения было меньше 10 мкс. Характерное время излучения, определённое по положению пика в спектрах  $Q$ -DLTS, показано как функция от температуры измерения, рисунок 4.5г.

Аппроксимация данной температурной зависимости к комнатной температуре дает для времени эмиссии носителей заряда из ловушек значение 5 мкс. Исходя из предположения, что именно обнаруженные ловушки ответственны за переходы из высокоомного в низкоомное состояние структуры, можно ожидать, что это время отражает возможность реализации относительно быстрых переключений.

Температурная зависимость электрического тока для слоёв с явлением резистивных переключений показана на рисунке 4.6а. Здесь наклоны 1 и 2 соответствуют энергиям активации 0,03 и 0,01 эВ в разных структурах. Поведение при активации тока и значение 0,03 эВ хорошо согласуется с результатами измерений  $Q$ -DLTS. В целом переход из состояния ON в состояние OFF с высоким удельным сопротивлением можно объяснить увеличением энергии ловушек, участвующих в переносе заряда.



**Рисунок 4.6:** (а) Зависимости электрического тока от температуры, измеренные для двух структур ФГ / ПВС-1 (1 и 2) при напряжениях смещения 2 В и 3 В. Наклон линий 1 и 2 соответствует энергиям активации 0,03 эВ, и 0,01 эВ соответственно. (б) Вольт-амперная характеристика той же структуры, построенная в координатах  $\ln(I/U)$  в зависимости от  $U^{1/2}$ . Линейные участки в полученной зависимости согласуются с механизмом протекания тока по Френкелю. (в) Вольт-амперные характеристики для кроссбар структур со слоем ПВС 100 нм, приведенные в логарифмических координатах, которые соответствуют механизму проводимости ограниченной пространственным зарядом (ТОПЗ).

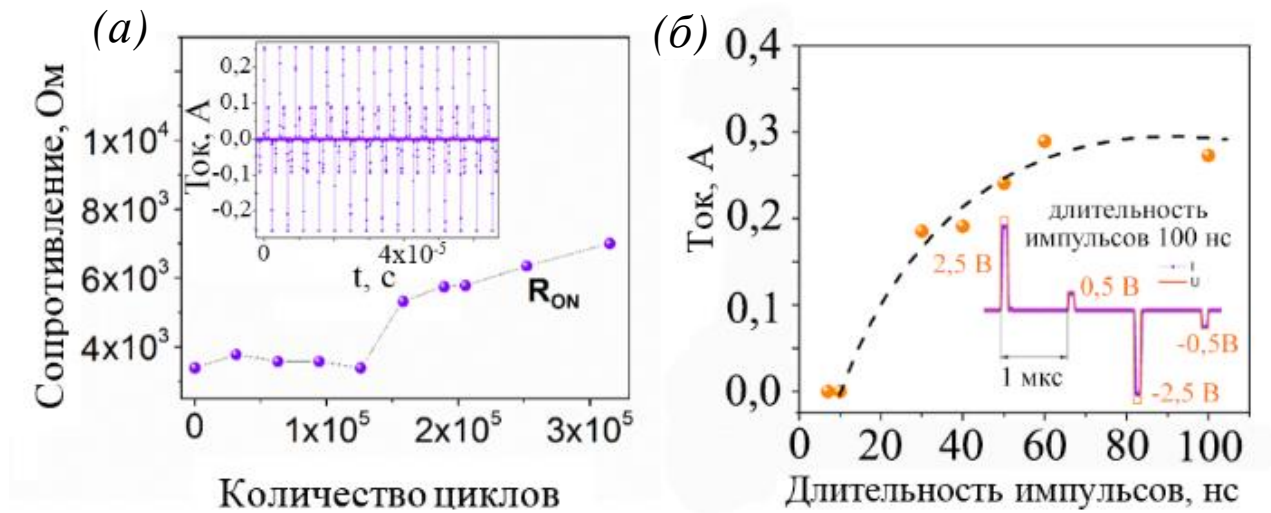
Анализ вольт-амперных характеристик (структура ФГ / ПВС-1) в координатах Пула-Френкеля (рисунок 4.6б) показал, что проводимость в состоянии высокого удельного сопротивления обусловлена переносом заряда через ловушки, причем данная проводимость описывается механизмом Пула-Френкеля. Для толщины ПВС 300-400 нм высота барьера, оцененная по рисунку 4.6б, оказалась равной 0,044 - 0,065 эВ. Это могут быть ловушки, связанные с ПВС ( $E \sim 0,05 - 0,03$  эВ), описанные выше. После перехода в состояние низкого сопротивления проводящий механизм был изменен.

Было показано, что эффект резистивного переключения наблюдается для слоёв ФГ [70]. Для слоёв ФГ использовались не только Ag, но и Au контакты, а для двухслойных структур ФГ / ПВС - контакты Pt. В случае контактов Au с слоями ФГ эффект резистивного переключения увеличивается примерно в 3 раза по сравнению со структурами с контактами Ag [70]. Во втором случае пороговый эффект резистивного переключения с относительно низким отношением ON/OFF (1,5–2 порядка) наблюдался также в структурах с контактами Pt. Таким образом, как обычно, эффект резистивного переключения зависит от используемого контакта, но наличие эффекта резистивного переключения не определяется контактами Ag.

В случае кроссбар структур как в ON, так и в OFF состоянии ток (см. рисунок 4.6в) описывается проводимостью ограниченной пространственным зарядом (ТОПЗ) [10]. Мы предположили, что ТОПЗ объясняется проводимостью между квантовыми точками графена через барьеры ФГ в слое ФГ. Практически один и тот же наклон (2.0 - 2.1) всех кривых означает, что ловушки, участвующие в проводимости, не меняются. ТОПЗ связан с туннелированием носителей между ловушками.

#### 4.4 Импульсные переключения двухслойных структур

Воспроизводимость резистивных переключений, была исследована, подачей на рабочие кроссбар структуры Ag/ФГ/ПВС/Ag импульсов напряжения и записи токового отклика. Сложный импульс напряжения представлен на вставке рисунка 4.7б: присутствуют области переключающие структуру, амплитудой 2,5 В, и считывающие информацию, амплитудой 0,5В. Как показано на рисунке 4.7а сопротивление структуры в открытом состоянии значительно не изменяется до  $3 \times 10^5$  импульсов напряжения, на вставке к рисунку представлен фрагмент пакета токовых откликов. Для оценки возможного быстродействия устройств, к кроссбар структурам прикладывались переключающие импульсы напряжения разной длительности. Полученные результаты, представлены на графике рисунка 4.7б: для перехода структуры в низкоомное состояние было достаточно импульсов длительностью от 30 нс. При импульсах длительностями 7 нс и 10 нс, структура не переходила в открытое состояние и токовых откликов не наблюдалось (в отличие от печатных проводящих серебряных дорожек).



**Рисунок 4.7:** Импульсные измерения структуры ФГ/ПВС: (а) Сопротивление структуры, в зависимости от количества подаваемых импульсов. Число импульсов, приводивших к переходу структуры в открытое состояние достигает  $3 \times 10^5$  раз. На вставке представлен фрагмент пакета токового отклика. (б) Зависимость величины тока через структуру в открытом состоянии в зависимости от длительности переключающего импульса. Для перехода ячейки в открытое состояние достаточно переключающего импульса длительностью 30 нс.

#### 4.5 Механизм резистивных переключений структур ФГ / ПВС

Одной из основных особенностей резистивного переключения структур ФГ / ПВС является то, что в зависимости от дизайна структуры тип резистивных переключений может быть изменен с неполярного порогового на биполярный. Селекторные устройства, основанные на эффекте пороговых переключений, стали предметом пристального внимания и сделали устройство с пороговыми переключениями чрезвычайно востребованным для схем датчиков, хранения информации, обработки данных и, в том числе, для гибкой электроники [170-175]. Некоторое изменение соотношения толщин слоёв (уменьшение толщины ПВС и увеличение толщины ФГ) позволяет наблюдать биполярные энергонезависимые резистивные переключения и, таким образом, создавать материал для мемристоров. Следовательно, варьирование параметров структур позволяет изготавливать различные типы функциональных устройств.

Основные экспериментальные результаты, полученные в настоящем исследовании для двухслойных структур ФГ/ПВС:

(а) Эффект биполярных резистивных переключения с отношением тока ON/OFF, составляющим 4-5 порядков, наблюдался в печатных кроссбар структурах на основе слоёв ФГ/ПВС в случае толщины плёнки ФГ  $\sim 5$  нм и толщины ПВС  $\sim 100$  нм. Изготовление таких структур по технологии 2D-печати позволяет получать тонкие плёнки частично фторированного графена на поверхности слоёв ПВС, что обеспечивает усиление эффекта резистивных переключений. Характеристики данных материалов позволяют использовать двухслойные плёнки, изготовленные на жестких и гибких подложках.

(б) Резистивные переключения наблюдались в диапазоне температур от 80 до 300 К. Общее количество переключений в исследуемой структуре превысило 200. Более того, повторные измерения на протяжении года показали стабильность работы структур. При импульсной подаче напряжения к кроссбар структурам, образцы переходили в открытое состояние до  $3 \times 10^5$  раз.

(в) В случае кроссбар структур, образцы сохраняют свои характеристики и, прежде всего, отношение ON/OFF при изгибах до растягивающей деформации 6,5% (радиус изгиба 1,9 мм) и восстанавливают работоспособность после снятия механического напряжения.

(г) Измеренные спектры  $Q$ -DLTS позволили нам оценить энергию активации ловушек, участвующих в проводимости (0,05 эВ), а также характерное время излучения носителей заряда из локализованного состояния,  $\sim 200$  нс при комнатной температуре. Была установлена корреляция между концентрацией ловушек, выявленной в измерениях  $Q$ -DLTS, и отношением токов ON/OFF в явлении резистивных переключений. В образцах, не проявляющих эффекта переключений, пиков  $Q$ -DLTS не наблюдалось (см. Таблицу 4.1).

(д) Механизм резистивных переключений, скорее всего, связан с образованием локализованных состояний в двухфазной структуре ФГ / ПВС, что, в свою очередь, приводит к образованию новых путей протекания электрического тока. С одной стороны, ПВС играет роль развитой эластичной подложки. С другой стороны, ПВС участвует в формировании поверхностных состояний, поскольку увеличивает отношение токов ON/OFF

На сегодняшний день, существует множество моделей для описания эффекта резистивных переключений в различных материалах. Механизмы, ответственные за явление изменения сопротивления, можно классифицировать по нескольким основным типам. Некоторые авторы связывают резистивные переключения с образованием / распадом каналов, или филаментов, образованных при диффузии атомов металла от электродов в структурах с электрическим напряжением [8,59]. В последнем случае изменение сопротивления не зависит от площади структуры, а образование нитей подтверждается данными микроскопии для плоских структур [2]. В других случаях образование проводящих каналов было связано с миграцией атомов кислорода, кислородных вакансий или, в частности, с десорбцией / адсорбцией кислорода на поверхности графеновых листов [176,177] или азотных вакансий в нитридных материалах. Второй тип механизмов переключения подразумевает участие некоторых электрически активных центров, ловушек и т. д., которые начинают и прекращают участвовать в процессе проводимости при изменении напряжения смещения [2]. В данном случае эффект зависит от площади структуры, и при объяснении явления переключений рассматриваются конкретные центры в материалах. Такими центрами могут быть электрически активные межфазные состояния [86], состояния в наночастицах, выполняющих функцию затвора [88], или точечные дефекты, случайно распределённые в материале [98]. Также анализируется влияние термохимических реакций, связанных с локальным нагревом, возникающим при прохождении электрического тока через образец [104]. Такие реакции часто наблюдаются в оксидах полупроводниковых металлов (NiO, TiO, ZnO, CoO). В некоторых материалах сопротивление претерпевает изменения, поскольку создаются условия перехода Мотта из металла в диэлектрик. К этим материалам относятся  $\text{VO}_2$  [178],  $\text{Ca}_2\text{RuO}_4$  [179],  $\text{NbO}_2$  [180] и некоторые другие материалы. Также заслуживает упоминания в качестве механизма переключения сопротивления переходы  $sp^2 / sp^3$ , которые происходят в аморфном углероде во время миграции атомов углерода [110]. Использование органических добавок или композиционных материалов может привести к реализации некоторых других механизмов переключения сопротивления. В случае, рассматриваемом в настоящем исследовании, мы предполагаем участие ловушек в формировании путей потока для тока вследствие, например, ионизации ловушек.

В некоторых случаях резистивные переключения связаны с миграцией атомов Ag, используемого для создания контактов (см., например, ОГ-структуры [181]). Возможность легирования ПВС атомами Ag была продемонстрирована различными исследовательскими группами [182-186]. Во всех исследованиях было показано, что проводимость ПВС варьируется в широких пределах из-за легирования серебром, но резистивных переключений не обнаружено. В нашем случае было показано, что практически такой же резистивный эффект наблюдался и для двухслойных структур ФГ / ПВС с контактами из Pt. Таким образом, эффект резистивных переключений в двухслойных структурах не зависит от используемого материала контактов из-за блокировки металлических частиц чешуйками частично фторированного графена на поверхности.

Ранее явление резистивного переключения в структурах на основе частично фторированных графеновых плёнок анализировалось в публикациях [68,70]. Авторы данных публикаций связывают наблюдение эффекта резистивных переключений с образованием в электрически смещенных структурах каналов проводимости, обусловленных локализованными состояниями во фторсодержащих графеновых областях. Плёнка частично фторированного графена рассматривалась как массив изолированных квантовых точек или графеновых островков, отделённых друг от друга изолирующими областями фторированного графена. При приложении напряжения смещения во фторированном графене появляются локализованные состояния, которые делают возможным протекание электрического тока через ФГ-изолирующий барьер, формируя пути для протекания тока и, таким образом, соединяют не фторированные графеновые области вместе. В двухслойной структуре, проанализированной в настоящей работе, основную роль также играют процессы, протекающие в плёнке частично фторированного графена, и увеличение соотношения тока ON / OFF может быть связано с образованием тонкой фторированной плёнки графена и взаимодействием этой плёнки с поверхностью поливинилового спирта или данным композитом на границе с ПВС. Небольшая толщина плёнки ФГ (~ 6 печатных слоёв, 3-6 нм) приводит к тому, что под действием электрического поля проводимость в закрытом состоянии уменьшается. В открытом же состоянии ток оказывается достаточно большим ( $10^{-6}$  А), в результате отношение токов в ON и OFF состояниях увеличивается до 4-5 порядков.

В случае, проанализированном в настоящем исследовании, предполагаемый механизм явления резистивного переключения заключается в следующем. При печати по поверхности поливинилового спирта чернилами ФГ на водной основе в ПВС образуются поры вследствие растворения ПВС в воде (рисунок 4.8a). В этом случае частично фторированные частицы графена покрывают поверхность пористой плёнки в поливиниловом спирте и, когда они перекрывают друг друга, образуют тонкую плёнку, которая включает в себя проводящие



области (квантовые точки) и непроводящие области. Частицы ФГ отчетливо видны на поверхности ПВС (рисунок 4.1б). Однако в случае плёнки, созданной из частично фторированного графена только на подложке  $\text{SiO}_2 / \text{Si}$  (для латеральных измерений) или на Si (для конфигурации вертикальных измерений), некоторая проводимость будет наблюдаться, но без резистивных переключений. Согласно публикации [47], резистивные переключения в частично фторированном графене наблюдаются только в том случае, когда суспензия содержит органические примеси (например, следы диметилформамида, использованного при приготовлении суспензии графена). В настоящем исследовании суспензия графена для фторирования была получена электрохимическим отшелушиванием (то есть без использования диметилформамида). Роль, которую играет пористая плёнка ПВС в резистивных переключениях, весьма важна. Мы предполагаем, что под действием приложенного напряжения на границе раздела ФГ / ПВС образуются электрически активные состояния, участие которых в проводимости приводит к переходу плёнки в низкоомное состояние. Скорее всего, именно эти состояния наблюдаются при анализе температурной зависимости тока и обеспечивают реализацию механизма проводимости ТОПЗ в открытом состоянии. Последнее может быть результатом изменения состояния заряда некоторых центров на границе раздела ФГ / ПВС, например, происходящего во время гибридизации атомов углерода или из-за некоторых других причин, приводящих к образованию (состояние ON) или распаду (OFF состояние) путей прохождения тока через плёнку и к изменению состояния резистивной ячейки. Кроме того, из-за смешивания материалов на границе раздела ФГ / ПВС может образовываться композитный слой с высоким содержанием частично фторированного графена. Таким образом, с одной стороны, поливиниловый спирт играет роль разветвлённой эластичной подложки; с другой стороны, этот материал участвует в формировании поверхностных состояний и в создании двухфазной структуры. Схематическое представление зонной структуры Gr / ПВС / Si показано на рисунке 4.8б.

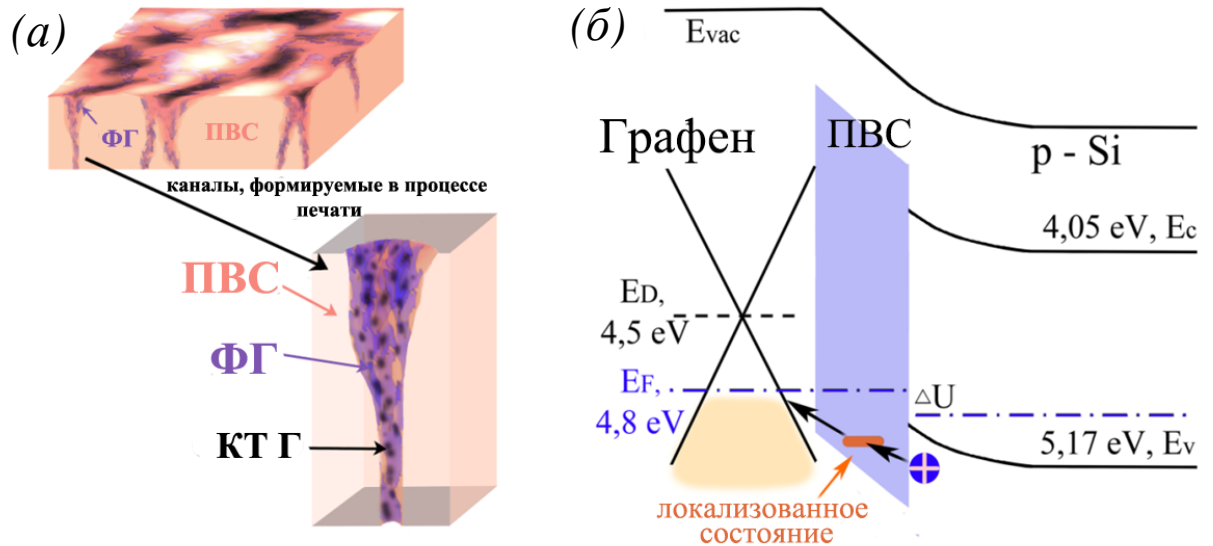
Стоит отметить еще одно свойство композитного слоя ФГ / ПВС - значение характеристической постоянной времени эмиссии заряда  $\tau$  из состояний, наблюдаемых Q-DLTS. Как было отмечено ранее, время выброса носителей заряда при комнатной температуре, оцененное из аппроксимации температурной зависимости  $\tau$ , составило 5 мкс. Конечно, значение  $\tau$  в значительной степени определяется размерами и архитектурой измеряемых структур.

Согласно Ge [111], резистивные переключения в мемристоре на основе атомарно-тонких слоёв  $\text{MoS}_2$  (атомристора) можно объяснить моделью, согласно которой в процессе включения в барьерах структуры формируются одномерные, подобные филаменту проводящие цепочки, по которым и происходит транспорт электронов через структуру. В процессе выключения

проводящие пути нарушаются, восстанавливается барьер Шоттки, и структура переходит в закрытое состояние. В наших слоях ФГ / ПВС филамент-подобные одномерные проводящие цепочки формируются на границе раздела ФГ / ПВС и внутри слоя ФГ. Когда преобладает первый вариант (толстый слой ПВС), мы наблюдаем эмиссию Шоттки для состояния с высоким сопротивлением. В случае, когда толщина ПВС уменьшается, а толщина ФГ увеличивается, доминирующим становится механизм переноса ТОПЗ в ФГ.

В целом следует отметить, что преимуществами резистивной памяти на основе плёнок частично фторированного графена являются стабильность данного материала, его прозрачность для излучения (а также прозрачность ПВС) и возможность изготовления мемристоров на жестких и гибких подложках при комнатной температуре с помощью 2D-печати. Хорошо известен факт, что поливиниловый спирт обладает высокой прочностью на растяжение и гибкостью. [178] Эти свойства зависят от влажности воздуха, поскольку полимер адсорбирует влагу. Вода действует на полимер как пластификатор. При высокой влажности ПВС демонстрирует снижение прочности на растяжение, в то время как эластичность этого материала увеличивается. В таких условиях плёнки ПВС выдерживают растяжение на 10-30%. Превосходные механические свойства кроссбар структур ФГ / ПВС со стабильностью свойств до 6,5% деформации (радиус 2 мм) изгиба, демонстрируют большой потенциал этого материала для гибкой электроники.

Такие свойства ПВС в сочетании с пористой структурой этого материала, образованной при его частичном растворении в процессе печати из ПФГ, делают слой ПФГ / ПВС перспективным для гибкой электроники. Кроме того, ПВС содержит полярные группы, которые могут быть ответственны за образование электрически активных ловушек в двуслойных плёнках ПФГ / ПВС [187,188]. Как правило, возможность реализации быстрых резистивных переключений в плёнках ФГ / ПВС в будущем делает этот материал перспективным для различных типов мемристивных устройств или сенсорных цепей.

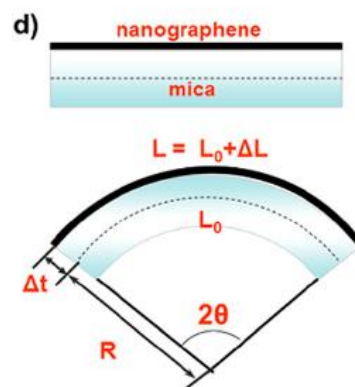


**Рисунок 4.8:** Качественная модель, описывающая эффект резистивных переключений в двухслойных плёнках: (a) Схематичное представление двухслойной структуры ФГ / ПВХ. Пути протекания тока образуются благодаря нефторированным графеновым областям и локализованным состояниям во фторированном графене и на границе раздела ФГ / ПВХ. (б) зонная диаграмма структуры ФГ / ПВХ, напечатанной на поверхности кремниевой подложки при отрицательном напряжении, приложенном к ФГ.

#### 4.6 Гибкость мемристорных структур ФГ / ПВС: протекание тока в мульти-барьерной системе в условиях растягивающих деформаций

Графен и материалы на его основе, благодаря уникальным свойствам, рассматриваются в качестве перспективных компонентов для развития гибкой электроники [189], поэтому важно понимание работы мемристорных структур в условиях деформации и прогнозирование возможности расширения их работоспособности. Известно, что воздействие деформации на графен большой площади приводит к искажениям его решетки, которое приводит к изменениям в структуре электронных зон [190, 191], транспортных свойств [192], возникновению пьезорезистивного [193] а также ряда других интересных эффектов.

По сравнению с графеном большой площади, перенос заряда в пленках из наночастиц графена, создаваемых из суспензии, отличается. В данном случае, электрическое сопротивление пленки в основном состоит из двух частей: сопротивление самих частиц графена ( $R_{NG}$ ) и соединений между ними ( $R_I$ ), представляющих собой потенциальные барьеры, которые и вносят основной вклад в общее сопротивление [194], особенно для пленок из наночастиц графена с относительно большим сопротивлением. В общем случае, изгиб плёнки можно представить, как показано на рисунке 4.6.1, а поскольку  $2R\theta = L_0$  а  $2R\sin\theta = L$ , деформацию можно описать формулой 4.6.1:



**Рисунок 4.6.1:** Изображение изогнутой плёнки на поверхности подложки с указанием основных параметров [194].

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{(\Delta t + R)\theta - R\theta}{R\theta} = \frac{\Delta t}{R} \quad (4.6.1)$$

Поскольку применяемые деформации не велики (менее 8%) и не вызывают изменения зонной структуры, рассмотрим только изменение сопротивления  $R_I$ , которое можно описать на основе модели туннелирования при протекании тока между проводящими островками в мультибарьерной системе [195-198]. Согласно этой модели, заряды переносятся с одного

островка графена на другой благодаря туннелированию через барьер между ними, а проводимость  $C_{i,j}$  можно описать как [189,195]

$$C_{i,j} = C_f \exp(-2LS_{ij} - \frac{E_{ij}}{kT}) \text{ и } E_{ij} = \frac{1}{2}(|E_i - E_j| + |E_i| + |E_j|).$$

где  $L$  – параметр, связанный с туннелированием;  $E_i$  и  $E_j$  – энергии электронов в точках  $i$  и  $j$ ;  $S_{ij}$  зависит от расстояния между двумя островками. С учетом зависимости вероятности туннелирования носителей заряда от параметров потенциального барьера, связь между  $R_l$  и расстоянием туннелирования  $d$  может быть представлена следующим образом [189, 199-201]:

$$R_l = \left( \frac{8\pi hL}{3A^2XdN} \right) e^{Xd} \quad (4.6.2)$$

где  $h$  – Постоянная Планка,  $L$  – число частиц (проводящих областей),  $A^2$  – эффективное сечение (площадь контактов),  $d$  – характерное расстояние между проводящими островками,  $N$  – число проводящих каналов.

$$X = \frac{4\pi(2m\varphi)^{1/2}}{h} \quad (4.6.3)$$

где  $m$  – масса электрона,  $\varphi$  – высота потенциального барьера между проводящими островками. Так как наши структуры представляют собой новый материал и неизвестными параметрами, мы применили к описанию протекания тока подход описанный выше с эффективными параметрами системы, и, прежде всего, барьеров.

В наших структурах проводящие островки графена находятся в матрице фторированного графена. Кроме того, более высокие токи в открытом состоянии, наблюдаемые для двухслойных структур ФГ/ПВС позволяют говорить об участии, что ловушки на интерфейсе ФГ/ПВС принимают активное участие в образовании путей протекания тока. Таким образом, в протекании тока участвует сложная система барьеров (как минимум, два - три типа), создаваемых фторированным графеном и поливиниловым спиртом. Барьеры фторированного графена были исследованы экспериментально [202] и определена его величина 0.50 эВ. Параметры остальных барьеров и, в частности, энергия активации центров на интерфейсе с ПВС, участвующих в переносе заряда в пленке, не известны.

Величина токов, как было показано ранее, зависит от того насколько деформирована структура и, начиная с некоторого значения растягивающей деформации, ток в открытом состоянии начинает уменьшаться. Было предположено, что это определяется, прежде всего, увеличением эффективной ширины барьеров в структуре. Поэтому мы анализировали

сопротивление наших структур в зависимости от параметра  $d$ , характерного расстояния между проводящими островками.

Чтобы лучше понять какие параметры материала влияют на работоспособность мемристорных структур, был проведен анализ экспериментальных данных. Поскольку наши структуры содержат проводящие области графена в матрице фторированный графен (изолирующий материал), оценка зависимости сопротивления от расстояния между проводящими островками была выполнена, согласно модели [189, 200], а сопротивление структуры рассчитывалось согласно формулам 4.6.1 и 4.6.2. Количество частиц  $L$  и число проводящих каналов  $N$  входят в предэкспоненциальный множитель выражения 4.6.2, их отношение варьировались, и, как показано на рисунке 4.6.2а, соотношение данных параметров приводит к незначительному смещению зависимости  $R(d)$ . Поэтому для дальнейших оценок число частиц  $L$  было принято равным 20, поскольку средняя толщина плёнки составляла  $\sim 300$ -400 нм, а латеральный размер одной частицы составлял  $\sim 15$ -25 нм (20 нм), а число проводящих каналов было взято  $N = 100$ .

Изменение высоты барьера  $\phi$ , как и следовало ожидать, приводит к наиболее сильным изменениями зависимости  $R(d)$ , как показано на рисунке 4.6.2б. Согласно исследованиям, представленным в [201], величина потенциальных барьеров, создаваемых фторированным графеном, составляет  $\sim 0,50$  эВ. Параметры остальных барьеров и, в частности, энергия активации центров на интерфейсе с ПВС, участвующих в переносе заряда в пленке, не известны. Поскольку фторированный графен оказывает значительное влияние, параметры создаваемых им барьеров были взяты в качестве одного из крайних значений для расчётов и рассмотрены барьеры в диапазоне 0.5 – 2.5 эВ. На рисунке 4.6.2б приведены результаты расчета сопротивления для разных значений потенциальных барьеров для протекания тока. На рисунке фиолетовым цветом отмечен диапазон экспериментальных значений сопротивления наших структур при растягивающих деформациях. Видно, что наша система соответствует относительно высоким значениями  $\phi$ : 1.5 – 2.5 эВ.

Деформацию можно рассчитать общеизвестным способом, воспользовавшись формулой 4.6.1

$$\varepsilon = \frac{d - d_0}{d_0} = \frac{\Delta d}{d_0} \quad (4.6.4)$$

Используя выражения (4.6.2) и (4.6.4), удаётся установить связь между  $\ln \frac{R}{R_0}$  и  $\varepsilon$ , где  $R$  и  $R_0$  сопротивления до и после деформации, соответственно:

$$\ln \frac{R}{R_0} = \ln(1 + \varepsilon) + X d_0 \varepsilon \quad (4.6.5)$$

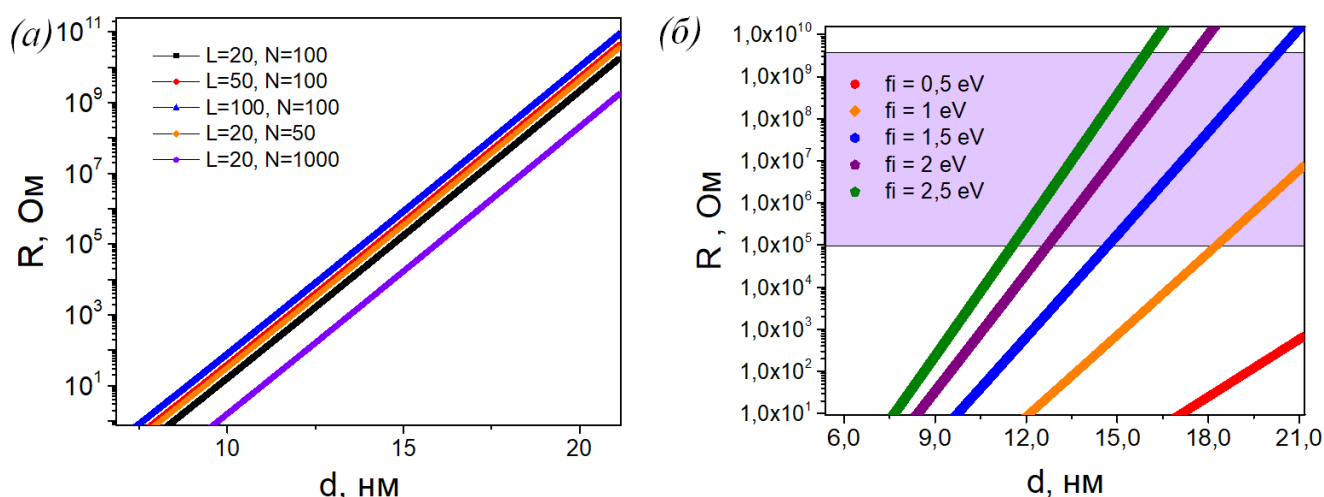
Как было указано ранее, деформации структур небольшие, поэтому формулу можно записать следующим образом:

$$\ln \frac{R}{R_0} = X d_0 \varepsilon \quad (4.6.6)$$

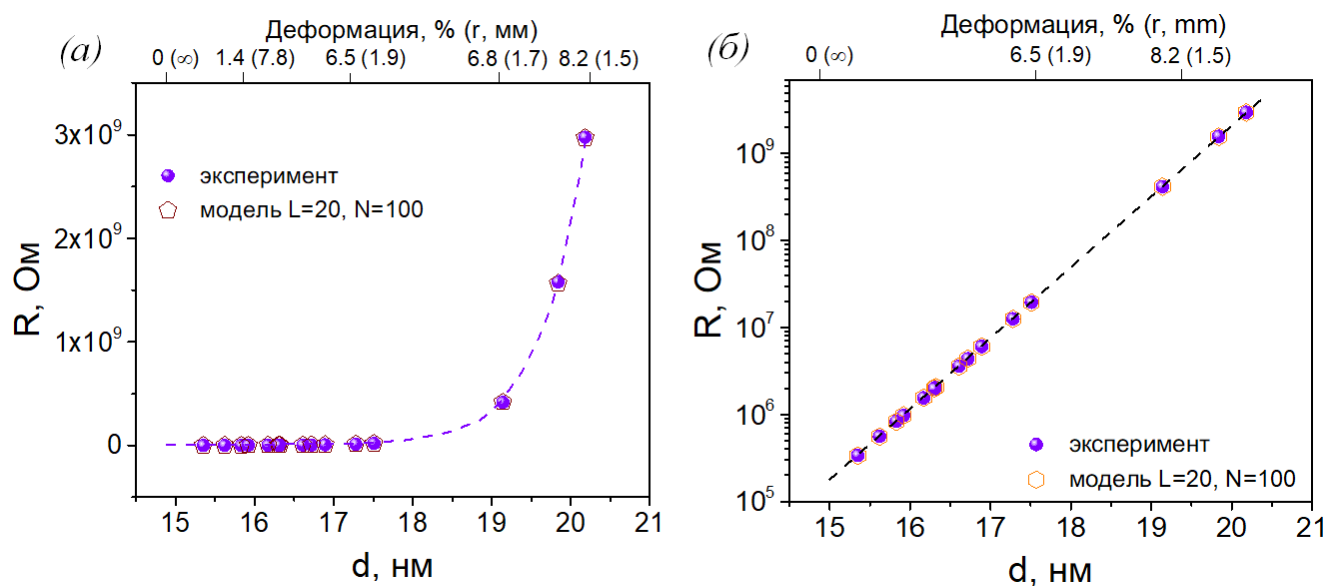
Используя значения  $R_0 \sim 6 \cdot 10^6$  Ом,  $R \sim 4 \cdot 10^8$  Ом, крайние экспериментальные точки на рис. 4.4.в когда наблюдаются рост сопротивления,  $d_0 \sim 20$  нм, величину деформаций  $\sim 10$  %, получаем значение  $X \sim 2$  нм<sup>-1</sup>, а величина потенциального барьера составляет  $\sim 1,5$  эВ.

В результате, на основании приведённого выше анализа были выбраны следующие параметры для образцов на основе плёнок ФГ/ПВА: число частиц в проводящем канале  $L = 20$ , число проводящих каналов  $N = 100$ , площадь контактов  $A^2 = 3600$  мкм<sup>2</sup>, высота потенциального барьера  $\varphi = 1,5$  эВ. Параметр  $X$  (выражение 4.6.1) в этом случае составляет  $X = 1,938$  нм<sup>-1</sup>.

Как было отмечено выше, растяжение плёнки, при изгибе структуры, приводит к увеличению расстояния между проводящими областями, в результате сначала наблюдается постепенное увеличение сопротивления, а когда перенос носителей становится невозможным, величина резко возрастает до показателей сопротивления фторированного графена. На рисунке 4.6.3 показаны экспериментальные и расчетные зависимости величины сопротивления от расстояния между проводящими областями частично фторированного графена с поливиниловым спиртом, полученное с использованием оцененных выше параметров, в линейном и логарифмическом масштабах. Согласно расчётным данным, резкий переход в состояние с высоким сопротивлением начинается при расстоянии между проводящими областями превышающем 18 нм, как показано на рисунке 4.6.3а, а уменьшение тока в открытом состоянии и падение отношения токов  $I_{ON}/I_{OFF}$  до двух порядков, наблюдаемое экспериментально (см. рис. 4.4.в), соответствует  $d \sim 20$  нм.



**Рисунок 4.6.2:** Зависимости сопротивления структуры от (а) расстояния между проводящими островками при различных значениях количество частиц  $L$  и число проводящих каналов  $N$ , (б) разных значений высоты потенциального барьера  $\phi$ . Фиолетовым цветом выделена область изменения сопротивления структур в эксперименте.

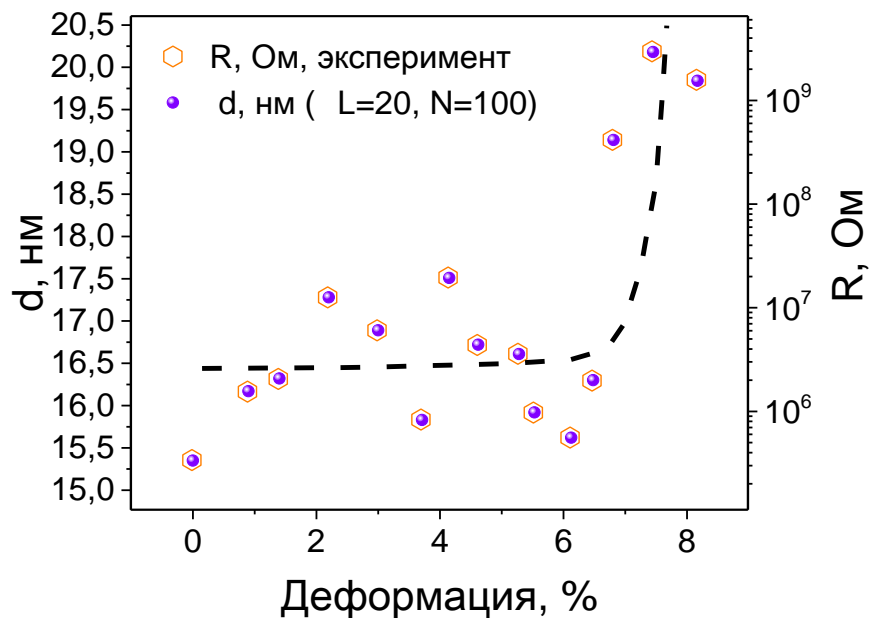


**Рисунок 4.6.3:** Зависимость величины сопротивления от расстояния между проводящими областями частично фторированного графена с поливиниловым спиртом в линейном (а) и логарифмическом (б) масштабах. Для расчетов были использованы параметры  $L=20$  и  $N=100$ ,  $\phi = 1,5$  эВ.

Зависимость значений сопротивления (экспериментальные данные) и соответствующих им расстояний между проводящими областями (расчёт) от приложенных деформаций, представлены на рисунке 4.6.4. Разброс экспериментальных точек в рамках представленной модели описывается изменением эффективной ширины туннельных барьеров. Это, скорее всего, связано с изменением пути протекания тока в активном слое структуры из-за перезарядки



того или иного центра в процессе записи полного цикла переключений при фиксированной деформации. Интересно, что величина  $d_0$  меняется в пределах 15.3 – 17.5 нм. А увеличение  $d_0$  до ~19 нм в результате растяжения приводит к резкому уменьшению тока мемристора. Важно также отметить, что в эксперименте при растягивании отношение токов  $I_{ON}/I_{OFF}$  падает не до нуля, а до двух порядков. Отсутствие дальнейшего уменьшения отношения токов  $I_{ON}/I_{OFF}$  при растяжениях, использованных в эксперименте, может быть связано с формированием в процессе деформации новых электрически активных центров, которые начинают принимать участие в переносе тока. Это предположение согласуется с одновременным увеличением тока в закрытом состоянии (см. рис. 4.4.в).

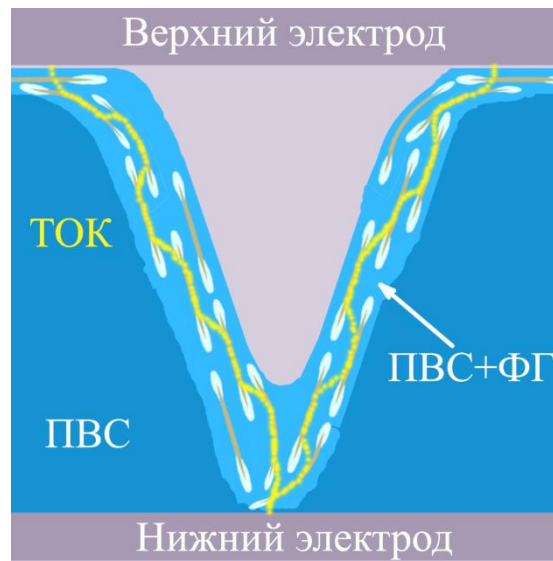


**Рисунок 4.6.4:** Зависимости сопротивления и расстояния между проводящими областями от величины растягивающих деформаций.

Проведённый анализ показывает, что такие величины, как расстояние между проводящими областями графена в активном слое структуры и высота потенциальных барьеров между ними, играют важную роль в формировании проводящих каналов. Растягивающие деформации, возникающие при изгибе, меняют эффективную толщину потенциальных барьеров между островками графена и оказывают значительное влияние на величину токов в закрытом и открытом состояниях.

Важно отметить, что эффективная высота потенциальных барьеров оказалась больше значения 0.5 эВ, экспериментально определенного для барьера графен / ФГ [201], что еще раз подтверждает участие центров на интерфейсе с ПВС в проводимости. Это позволяет предположить следующую качественную модель протекания тока в структуре, когда перенос носителей заряда связан не с туннелированием через барьеры графен / ФГ в плоскости частиц, а

с переходами между слоями, в том числе с участием ловушек на интерфейсе с ПВС, как представлено на рисунке 4.6.5.



**Рисунок 4.6.5:** Качественная модель протекания тока в структуре: перенос носителей заряда преимущественно осуществляется между слоями частично фторированного графена, в том числе с участием ловушек на интерфейсе фторированного графена с ПВС.

#### 4.7 Заключение к главе

В данной главе были изучены резистивные переключения в плёнках частично фторированного графена с поливиниловым спиртом. В таких плёнках наблюдается эффект стабильных резистивных переключений с отношением ON/OFF токов от одного до 4-5 порядков. Уменьшение толщины ПВС в сочетании с увеличением толщины ПФГ приводит к изменению однополярных пороговых переключений на биполярные резистивные переключения.

Металлические атомы контактов не участвуют в формировании проводящих каналов в открытом состоянии, так как эффекты резистивных переключений наблюдались для двух типов структур с контактами Ag и Pt без явных изменений. Тестовые кроссбар структуры сохраняют свои характеристики при деформации до 6,5% (радиус изгиба 1,9 мм) и восстанавливают их после снятия большего механического напряжения. Эффект переключений наблюдался в диапазоне температур от 80 до 300 К. Повторные измерения показали стабильное воспроизведение переключений на протяжении не менее года.  $Q$ -DLTS измерения структур позволили определить характерную концентрацию электрически активных центров в ФГ / ПВС, которая составила  $3,8 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$  и времена излучения носителей заряда из локализованных состояний, которые оказались равными примерно 5 мкс при комнатной температуре. Характерные энергии активации процесса излучения демонстрировали значения  $\sim 0,05 \text{ эВ}$ .

Импульсные измерения показали, что для перехода структур в низкоомное состояние достаточно импульсов длительностью от 30 нс, а сопротивление в открытом состоянии практически не изменяется до  $3 \times 10^5$  импульсов напряжения.

Ориентировочно механизм резистивных переключений можно объяснить формированием путей тока в тонкой плёнке частично фторированного графена, покрывающей поверхность пористого ПВС; такие пути тока включают графеновые квантовые точки и электрически активные центры, образуемые в поливиниловом спирте.

Данное исследование дает дополнительное понимание эффекта резистивных переключений и может найти интересные применения в качестве материала для мемристоров или селекторных устройств, интегрированных с RRAM или мемристоров, сенсорных схем, для хранения информации и обработки данных, для гибкой и носимой электроники.

## **Глава 5. Эффект резистивных переключений в композитных плёнках на основе фторированного графена с наночастицами оксида ванадия ( $V_2O_5$ )**

Комбинация фторированного графена с наночастицами оксида ванадия позволяет значительно усилить эффект резистивных переключений в композитных плёнках [A5]. Для поиска оптимальных параметров композитных плёнок с точки зрения получения максимально возможного резистивного эффекта были исследованы зависимости от размера частиц композита, от состава композита, температуры отжига изготовленной плёнки, что позволяет менять степень гидрирования нанокластеров  $V_2O_5$ , толщины плёнки и площади структур. На основе полученных данных были изготовлены тестовые кроссбар структуры методом 2D печати и проанализированы их характеристики, включая импульсные измерения, определение времени открывания структур и стабильности переключений. Для анализа механизма резистивных переключений, кроме зависимости эффекта от площади были исследованы композитные слои, в которых наночастицы  $V_2O_5$  были заменены на наночастицы серебра, были проведены измерения на отдельных частицах  $V_2O_5$ , капсулированных фторированным графеном. Нужно также отметить, что обнаруженные резистивные переключения на отдельных частицах демонстрируют возможность использования данного материала для создания элементов памяти как микронных размеров с использованием 2D печати, так и нанометровых размеров.

### **5.1 Анализ структуры, выбор состава композитных плёнок ФГ: $V_2O_5$ и размеров наночастиц**

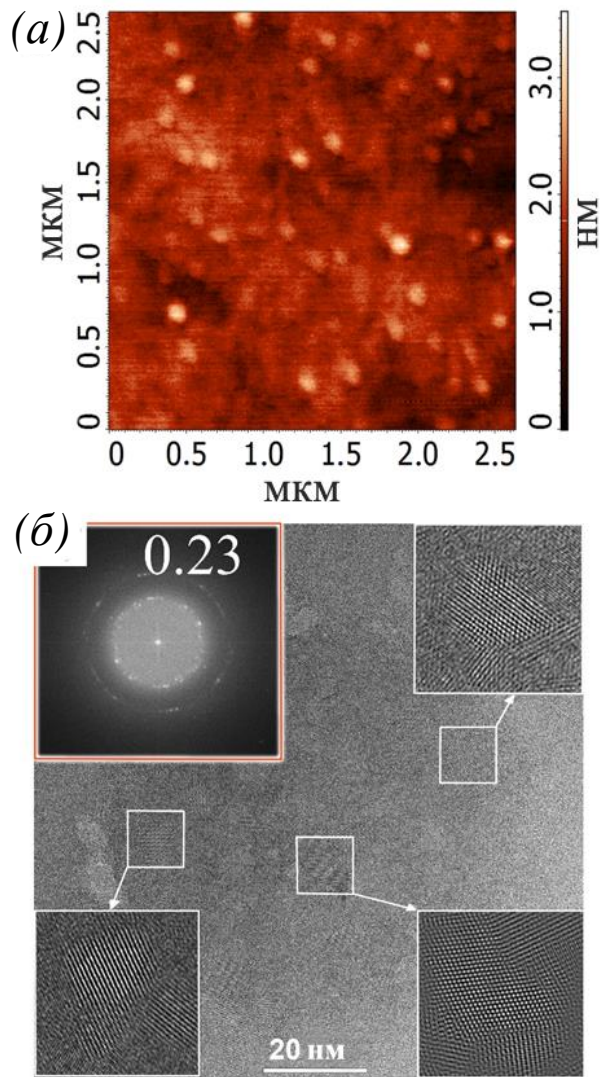
Фторированный графен был изготовлен путём фторирования графеновой суспензии в слабом растворе (~ 3%) плавиковой кислоты [67]. Были созданы две суспензии с различными латеральными размерами частиц фторированного графена ФГ от 100 нм и ФГ не более 20 нм, и толщиной в обоих случаях от одного до 4 монослоёв (до ~2 нм). Изображение отдельных более крупных частиц фторированного графена на поверхности кремниевой подложки, полученное АСМ микроскопией, представлено на рисунке 5.1а. Фрагмент этой плёнки и отдельные (увеличенные в 10 раз) чешуйки показаны на рисунке 5.1б, изображение получено на просвечивающем электронном микроскопе. Дифракционная картина данной плёнки приведена на вставке рисунка 5.1б.

Суспензии оксида ванадия  $VO_x$  (преимущественно  $V_2O_5$ ) создавались по золь-гель технологии с последующим отжигом и заменой раствора на спирт [47,127]. В зависимости от концентрации, готовые суспензии содержали наночастицы  $V_2O_5$ , размер которых не превышал 5 нм, или более крупные кластеры, по форме напоминающие чешуйки. На рисунке 5.2а схематично показаны наночастицы  $V_2O_5$ , которые при большей концентрации способны

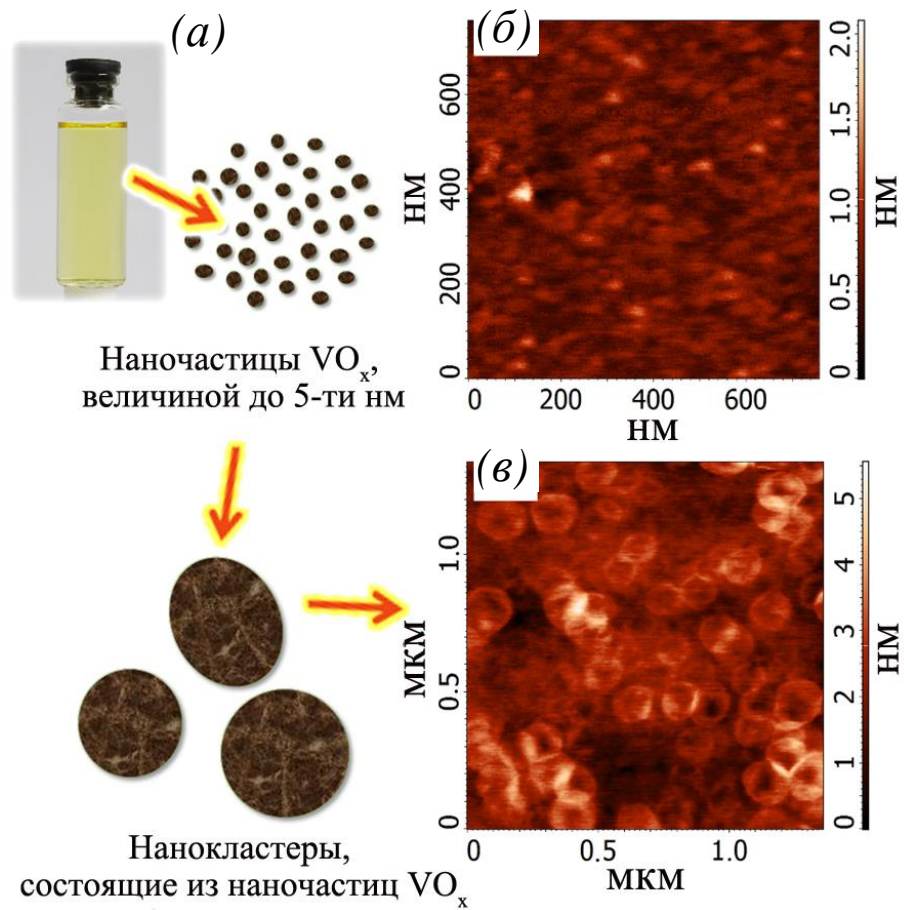
образовывать нанокластеры, также приведено оптическое изображение готовой к использованию суспензии  $V_2O_5$ . Изображения поверхностей плёнок, полученные с использованием атомно-силового микроскопа, состоящих из наночастиц и нанокластеров приведены на рисунке 5.2б и рисунке 5.2в соответственно. Размеры нанокластеров превышают 100 нм. С помощью исследования плёнок оксида ванадия с использованием электронных микроскопов было показано, что размеры наночастиц не превышают 5 нм, рисунки 5.3а и 5.3б, а латеральный размер нанокластеров превышает 100 нм. Под действием различных внешних факторов чешуйки способны образовывать трёхмерные структуры, рисунок 5.3б.

В данной главе исследованы электрические и структурные характеристики композитных плёнок состоящих из фторированного графена и наночастиц или нанокластеров  $VO_x$  (в основном  $V_2O_5$ ). В дальнейшем для удобства введем обозначения ФГVO-1 и ФГVO-2 для случая использования нанокластеров и наночастиц  $V_2O_5$ , соответственно. Нужно отметить еще раз, что в случае использования мелких наночастиц  $V_2O_5$  с латеральным размером менее 20 нм и толщиной  $\sim 5$  нм, суспензия фторографена также выбиралась с мелкими частицами (латеральный размер менее 20 нм, ФГ2) и это суспензия и плёнки ФГVO-2. В случае нанокластеров  $V_2O_5$  латеральные размеры частиц фторографена также были большими ( $\sim 100$  нм, ФГ1) (ФГVO-1). Композиты ФГVO являются рабочим (функциональным) материалом вертикальных Ag/ ФГVO/Si и кроссбар структур Ag/ФГVO/Ag. Вертикальные структуры изготавливались путём нанесения капель композитных суспензий на поверхность кремниевых подложек, кроссбар структуры создавались при помощи 2D печати.

Вольт – амперные характеристики с эффектом резистивных переключений небольшой величины, измеренные для плёнок из фторографена приведены на рисунке 5.4а. На ВАХ плёнок, состоящих только из наночастиц или нанокластеров  $VO_x$ , наблюдался нестабильный биполярный эффект резистивных переключений величиной до 5-ти порядков, рисунок 5.4б. После 1-3 переключений структура переходила в низкоомное состояние и больше не возвращалась в высокоомное. Результат измерений ВАХ для композитной плёнки ФГVO-1 представлен на рисунке 5.4в. Видно увеличение эффекта по сравнению с фторографеновой плёнкой и его стабилизация по сравнению с плёнкой из наночастиц  $VO_x$ .

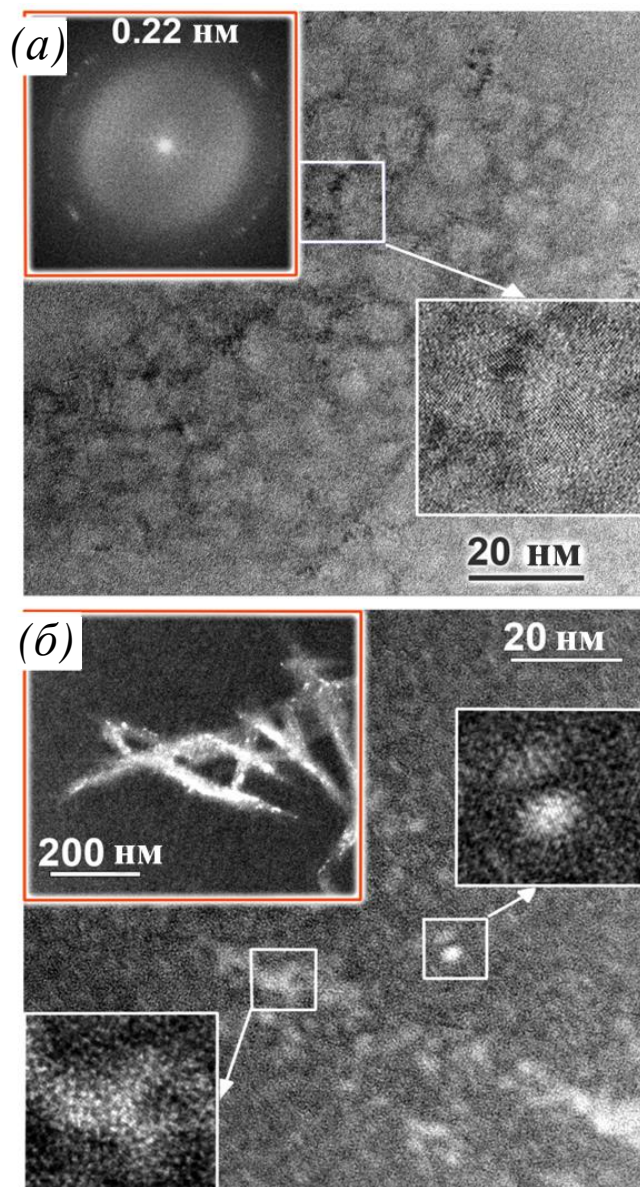


**Рисунок 5.1:** Фторированный графен: (a) АСМ изображение поверхности плёнки на Si подложке, (б) изображение плёнки фторированного графена, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа, на вставках показаны отдельные частицы и дифракционная картина плёнки.



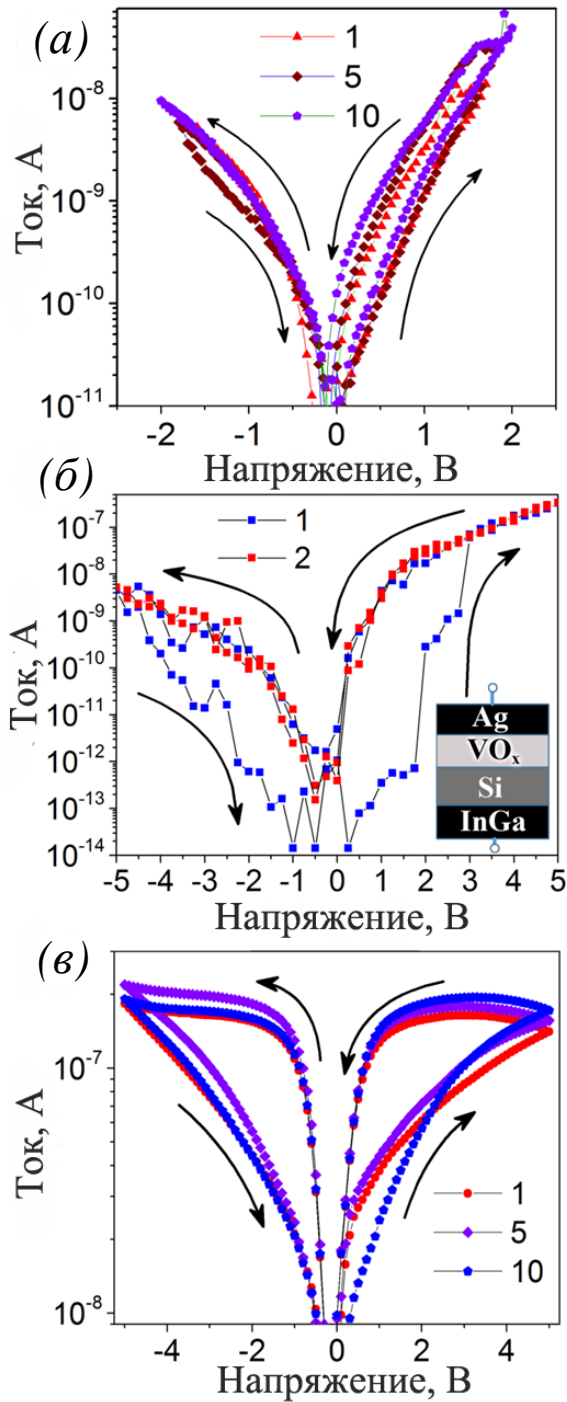
**Рисунок 5.2:** плёнки оксида ванадия: (а) схематичное изображение наночастиц оксида ванадия, величиной до 5 нм, и нанокластеров, состоящих из наночастиц. На вставке приведено фотоизображение суспензии, (б) изображение поверхности плёнки наночастиц  $\text{V}_2\text{O}_5$ , полученное и помощью АСМ, (в) изображение АСМ нанокластеров, состоящих из наночастиц  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Латеральный размер кластеров превышает 100 мкм.





**Рисунок 5.3:** структура плёнок оксида ванадия: (а) представлено ПЭМ изображение плёнки  $V_2O_5$ , состоящей из наночастиц, величина которых не превышает 5 нм. На вставках показаны картина ДМЭ и увеличенный фрагмент плёнки (в 5 раз). (б) ПЭМ изображения нанокластеров  $V_2O_5$ , в том числе образовавших трёхмерные структуры. При увеличении фрагмента структуры видны наночастицы, на вставках приведены увеличенные фрагменты плёнки.

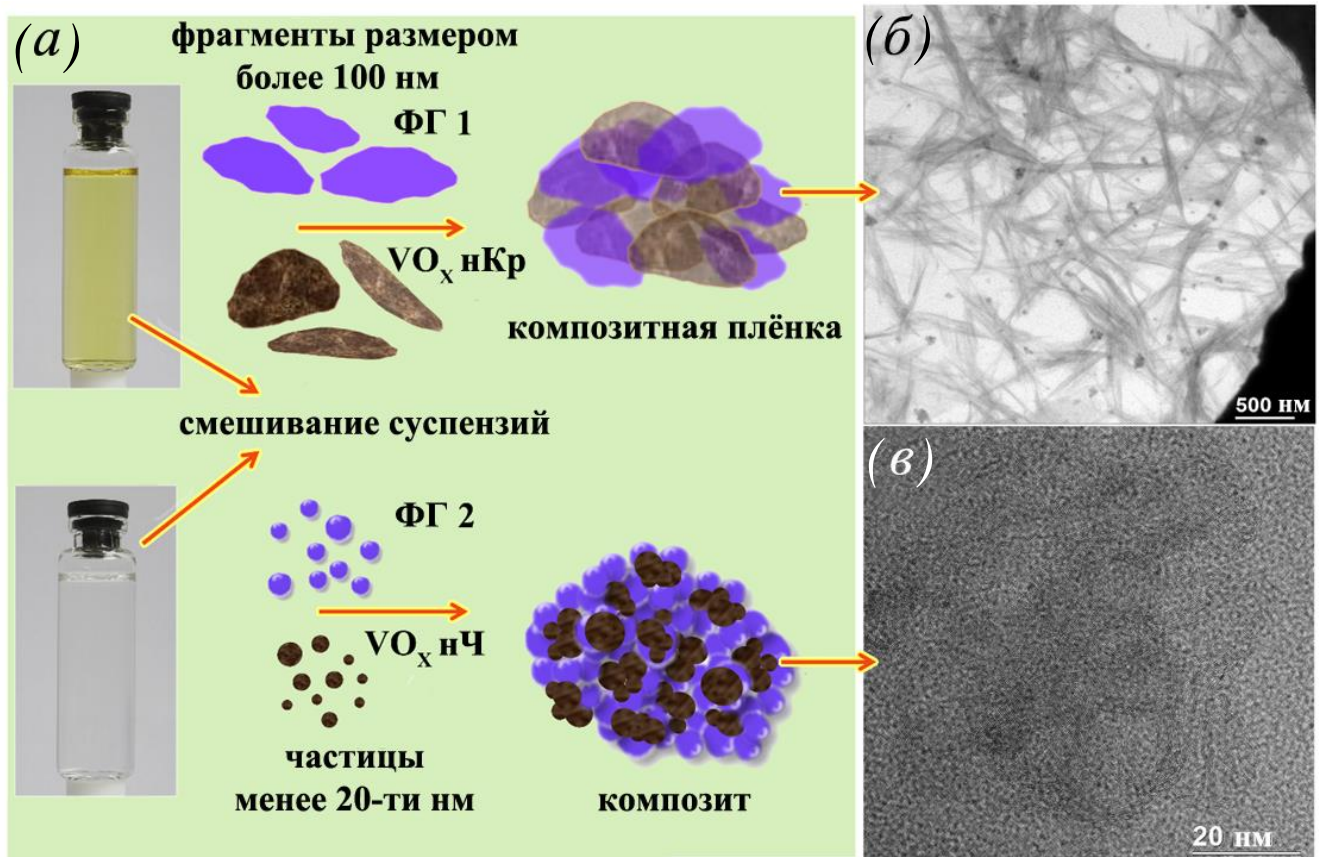




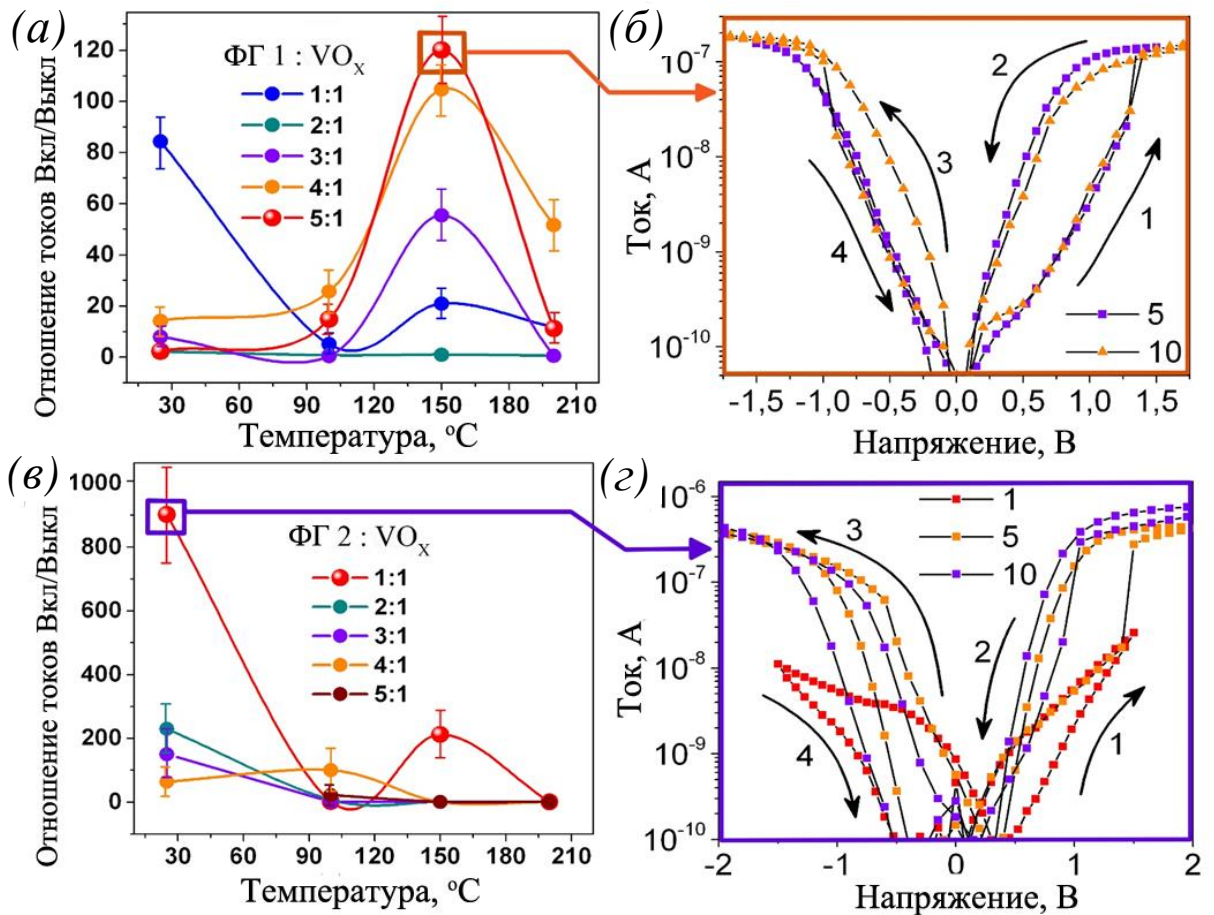
**Рисунок 5.4:** Эффект резистивных переключений: (а) Вольт-амперные характеристики плёнки фторографена. Наблюдается стабильный эффект резистивных переключений небольшой величины. Число измерений приведено в качестве параметра, (б) ВАХ плёнки  $V_2O_5$ , изготовленной путём нанесения суспензии на поверхность кремниевой подложки, на вставке схематично представлена вертикальная структура образца, (в) вольтамперные характеристики, измеренные для композитного материала ФГVO-1.

Фотоизображения суспензий и схематичное изображение структуры плёнок ФГVO-1 и ФГVO-2 представлены на рисунке 5.5а. На рисунке 5.5б представлено ПЭМ изображения композитной плёнки ФГVO-1, состоящей из накладывающихся друг на друга чешуек фторированного графена и нанокластеров оксида ванадия. Структура композитной плёнки ФГVO-2 представлена на ПЭМ изображении, приведённом на рисунке 5.5в. В данном случае композит состоит из наночастиц VO<sub>x</sub> величиной не более 20 нм, «упакованных» листиками фторированного графена.

Чтобы определить оптимальный состав рабочего материала для каждого из двух типов композитных суспензий, были изготовлены по 5 различных соотношений между ФГ и VO<sub>x</sub>: 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5. Изготовленные на их основе плёнки толщиной ~ 100-150 нм были исследованы на наличие эффекта резистивных переключений. Для измерения ВАХ создавались вертикальные структуры Ag/ФГVO/Si подложка/InGa. Также для всех образцов ВАХ были измерены после различных температур отжига готовых плёнок в течении 30 мин (без отжига и при температурах 100 - 200 °C). Величины относительного изменения тока  $\Delta I/I = (I_{ON} - I_{OFF})/I_{OFF}$  в низкоомном  $I_{ON}$  и высокоомном  $I_{OFF}$  состояниях для плёнок с различным соотношением компонентов от различных температур отжига представлены на рисунке 5.6а для ФГVO-1 и на рисунке 5.6б для ФГVO-2. Максимальные эффекты переключения сопротивлений наблюдались при температуре отжига в 150 °C и соотношении ФГ: VO<sub>x</sub> = 5:1 для плёнок ФГVO-1 и при комнатной температуре изготовления и соотношении ФГ: VO<sub>x</sub> = 1:1 для плёнок ФГVO-2. Соответствующие точки на зависимостях рисунков 5.6а и 5.6в выделены оранжевым и фиолетовым квадратами, а вольт-амперные характеристики образцов представлены на рисунках 5.6б и 5.6г, соответственно. Поскольку эффект во втором случае оказался больше, а изготовление рабочих структур не требовало дополнительного отжига, последующие печатные кроссбар-структуры были изготовлены на основе композита ФГVO-2 для соотношения суспензий ФГ: VO<sub>x</sub> = 1:1. Соотношение содержания фторографена к содержанию кристаллогидрата оксида ванадия, от 0,5 до 0,7 масс. %, включая указанные значения, что обеспечивает полное покрытие наночастиц фторированным графеном и возможность перехода структуры в открытое состояние.



**Рисунок 5.5:** Композитные плёнки ФГVO: (a) фотоизображения исходных суспензий ФГ1 и  $VO_x$  и схематичные изображения структуры композитных плёнок, получаемых в результате смешивания суспензий ФГ и  $V_2O_5$  с латеральными размерами фрагментов ФГ1 от 100 нм и ФГ2 не более 20 нм. (б) Изображение структуры композитной плёнки ФГVO-1, полученное с использованием ПЭМ. Размеры частиц превышают 100 нм, (в) ПЭМ изображение композитной плёнки ФГVO-2, латеральный размер фрагментов которой менее 20 нм.

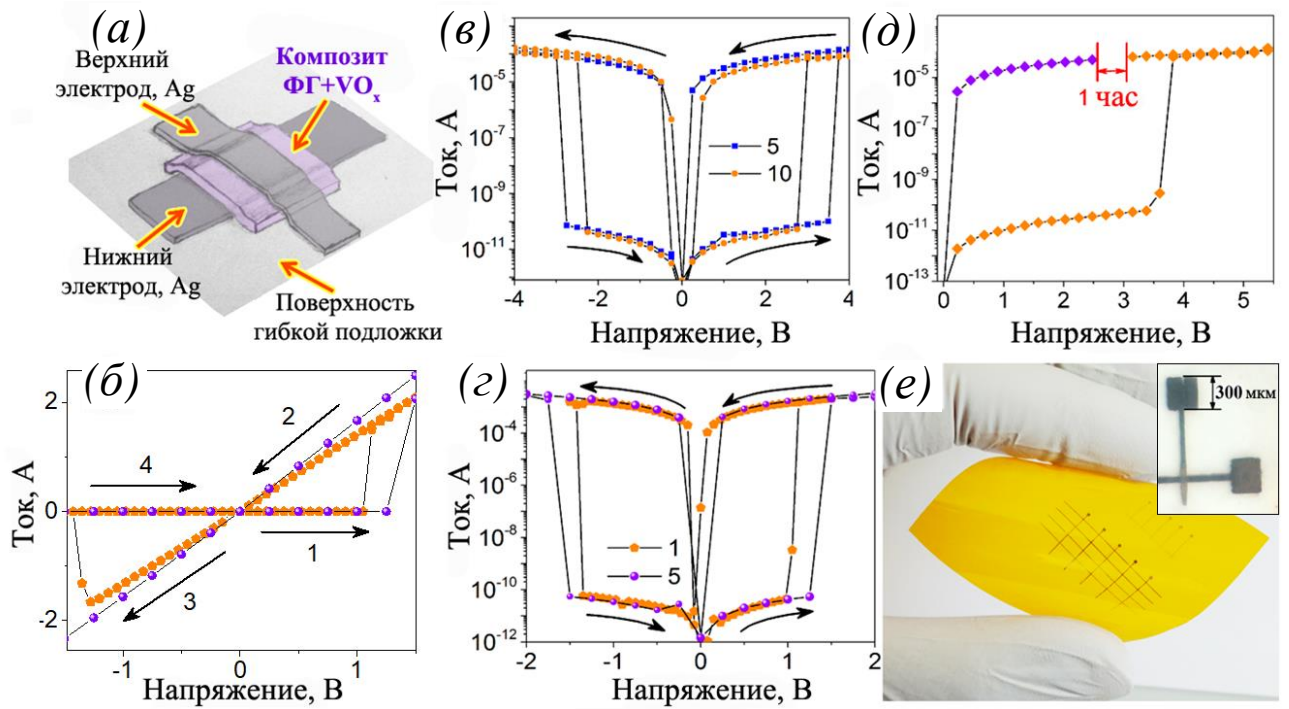


**Рисунок 5.6:** Характеристики плёнок ФГVO: (а) Зависимость максимальных относительных разностей токов в открытом и закрытом состояниях от соотношения компонентов композитной суспензии и температуры отжига созданных плёнок. Фрагменты ФГ и VO<sub>x</sub> превышают 100 нм. (б) Вольт-амперная характеристика вертикальной структуры Ag/ ФГVO-1 плёнка/Si подложка/InGa, соотношение ФГ1:VO<sub>x</sub> = 5:1, температура отжига образцов 150 °С. (в) Зависимость максимальных относительных разностей токов в открытом и закрытом состоянии от соотношения компонентов композитной суспензии и температуры отжига полученных плёнок. Фрагменты ФГ2 и VO<sub>x</sub> менее 20 нм. (г) ВАХ вертикальной структуры Ag/ ФГVO-2 плёнка/Si подложка/ InGa, соотношения ФГ2:VO<sub>x</sub> = 1:1, структуры отжигу не подвергались.

## 5.2 Импульсные характеристики резистивных переключений тестовых структур с кроссбар архитектурой

Далее рассмотрим кроссбар структуры Ag/ФГВО-2/Ag, созданные с помощью 2D печати. В этом случае композитные плёнки в кроссбар структурах получались более тонкими ~ 20-50 нм и располагались между двумя металлическими контактами. Схематичное изображение кроссбар структуры представлено на рисунке 5.7а: два скрещивающихся проводника находятся на поверхности подложки, а между ними располагается плёнка рабочего композита. Вольт –амперные характеристики печатных кроссбар структур площадью 120x120 мкм в линейном масштабе показаны на рисунке 5.7б. В качестве проводников были напечатаны проводящие дорожки из серебряной пасты, а в местах скрещивания (между ними) – плёнки рабочего материала ФГВО-2. Вольт –амперные характеристики в логарифмическом масштабе кроссбар структур с площадью рабочего элемента 60x60 мкм приведены на рисунке 5.7в. В данном случае наблюдался биполярный эффект резистивных переключений величиной до 6-ти порядков. В случае, когда площадь рабочего элемента составляла 120x120 мкм, величина разницы между токами увеличивалась до 8-ми порядков, как показано на рисунке 5.7г.

Чтобы проверить энергонезависимость эффекта переключений и отличить его от гистерезиса, ВАХ структуры была прописана в 2 этапа. После подачи напряжения на структуру и её перехода в низкоомное состояние напряжение было снято, и образец оставался без внешнего электрического поля на протяжении 1 часа. Спустя указанный промежуток времени подача напряжения и запись тока возобновлялись, и на характеристике было видно, что структура сохранила низкоомное состояние, как показано на рисунке 5.7д. Фотоизображение печатной кроссбар-структуры на гибкой подложке представлено на рисунке 5.7е, на вставке представлено фотоизображение печатной кроссбар структуры на гибкой бумажной подложке.

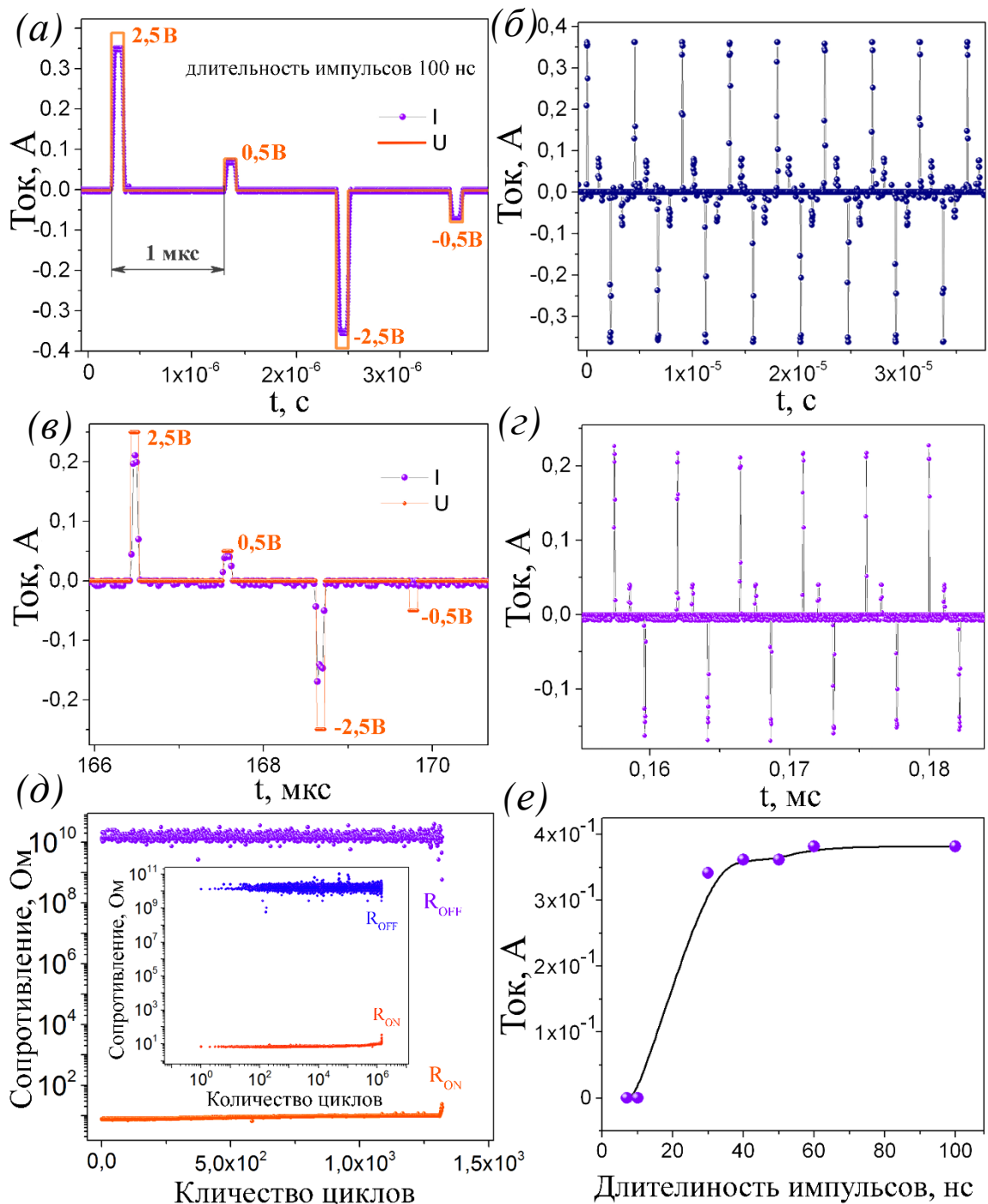


**Рисунок 5.7:** Кроссбар структуры, созданные 2D печатью: (а) схематичное изображение кроссбар структуры, состоящей из скрещивающихся серебряных проводников между которыми расположена плёнка рабочего композитного материала ФГVO-2, (б) ВАХ печатных кроссбар структур площадью 120x120 мкм в линейном масштабе, (в) ВАХ печатных кроссбар структур площадью 60x60 мкм, в логарифмическом масштабе. (г) ВАХ печатных кроссбар структур площадью 120x120 мкм. (д) ВАХ кроссбар структуры площадью 60x60 мкм, прописанная в 2 этапа: после перехода структуры в низкоомное состояние подача напряжения прекращалась и возобновлялась спустя час. (е) Фотоизображение печатной структуры на поверхности гибкой полиимидной пленки. На вставке фотоизображение печатной кроссбар структуры на гибкой, бумажной подложке: проводники напечатаны серебряными чернилами, между проводниками расположена плёнка композита ФГVO-2, размер рабочей ячейки 60x60 микрон.



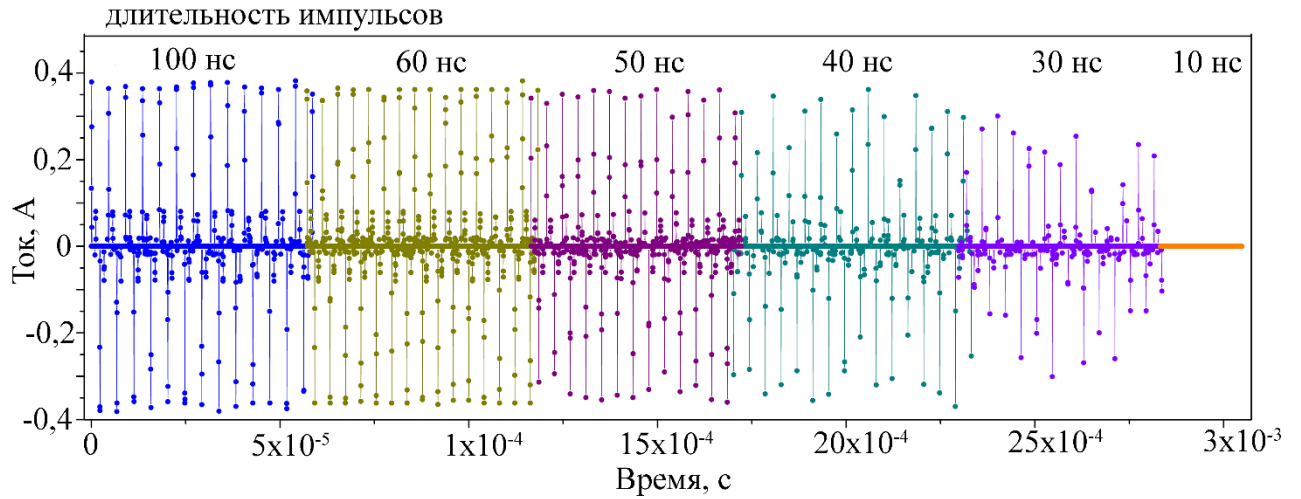
Измерения при импульсной подаче напряжения для двух типов печатных кроссбар структур на основе композита ФГВО-2 показаны на рисунке 5.8. Переключения в ON состояния изучались при амплитуде прикладываемых импульсов напряжения 2,5 В (рисунок 5.8а), длительность импульса переключения варьировалась от 10 до 100 нс. Амплитуда импульса считывания составляла 0,5 В, а его длительность 100 нс. Два типа токового отклика, наблюдаемых в разных структурах, показаны на рисунках 5.8а и 5.8с. В первом случае структура переходит в открытое состояние при напряжении 2,5 В, а затем сохраняет это состояние во время импульсных измерений. Во втором случае импульс с амплитудой -2,5 В приводит к переходу в закрытое состояние и структура переключается после каждого приложенного положительного импульса. Измерения с использованием заданных импульсов для обоих типов структур приведены на рисунках 5.8б и 5.8г. Отсутствие тока во время второго считывающего импульса хорошо видно на рисунках 5.8в и 5.8г. На рисунке 5.8д приведены данные о стабильности резистивных переключений тестовых структур. Получено, что отношение сопротивлений в открытом и закрытом состояниях почти не изменялось при подачи импульсов напряжения переменного тока в течение  $10^3$  (второй тип структур) -  $2 \times 10^6$  (первый тип структур) циклов. Стоит отметить, что в исследуемой структуре отношение сопротивлений в открытом и закрытом состояниях было  $10^9$ . Ток  $I_{ON}$  в зависимости от длительности импульса напряжения переключения в состоянии ON приведен на рисунке 5.8е. Пороговая длительность импульса напряжения для перехода структуры в открытое состояние оказалась равной 30 нс. Приведенные выше результаты демонстрируют хорошие параметры наших структур и перспективность их применения в устройствах памяти, включая гибкую память.

На рисунке 5.9 представлены фрагменты пакетов импульсных измерений при различной длительности прикладываемых к структуре импульсов. Длительность подаваемых импульсов указана на рисунке в качестве параметра. Видно, что уменьшение длительности импульсов приводит к изменению сопротивления структуры в открытом (ON) состоянии. Отклик структуры первого типа на импульсы напряжения, поданные на структуру, от их количества представлен на рисунке 5.10. Показаны фрагменты разных пакетов импульсов напряжения длительностью 100 нс и периодом 1 мкс. Цветное число указывает номер пакета импульсов, из которого был взят фрагмент, черные цифры - это количество суммарных импульсов, приложенных к структуре на момент измерения. Для структуры второго типа, на рисунке 5.11, приведено два пакета импульсов, для случаев, когда структура переключается стабильно, рисунок 5.11а, и когда перестаёт реагировать на часть подаваемых импульсов, рисунок 5.11б – число поданных импульсов  $\sim 1,3 \times 10^3$ .

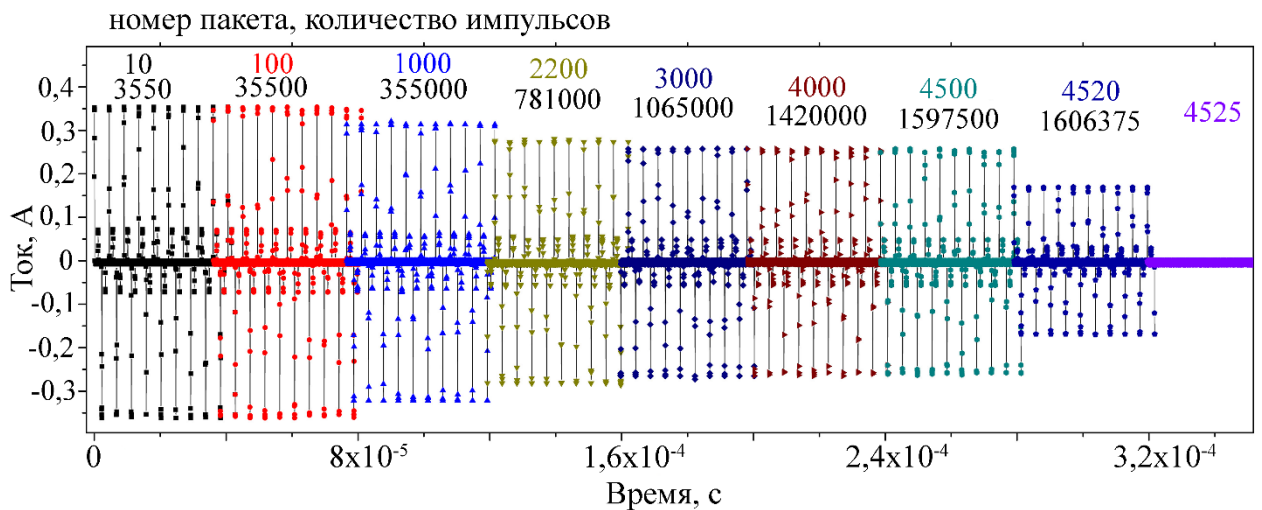


**Рисунок 5.8:** (а, в) Эскизы последовательности импульсов, используемых для измерений (первый импульс должен переключить структуру во включенное состояние, а второй - импульс считывания) и токовый отклик для двух типов печатных кроссбар ФГВО-2 структур. Длительность импульса переключения в обоих случаях составила 100 нс. (б, г) Набор импульсов переключения для тех же двух кроссбар конструкций ФГВО-2 из (а, в). (д) Данные о стабильности переключений для обоих типов напечатанных кроссбар структур (вставка соответствует случаю а, б). (е) Ток как функция длительности импульса напряжения переключения в низкоомном (ON) состоянии.

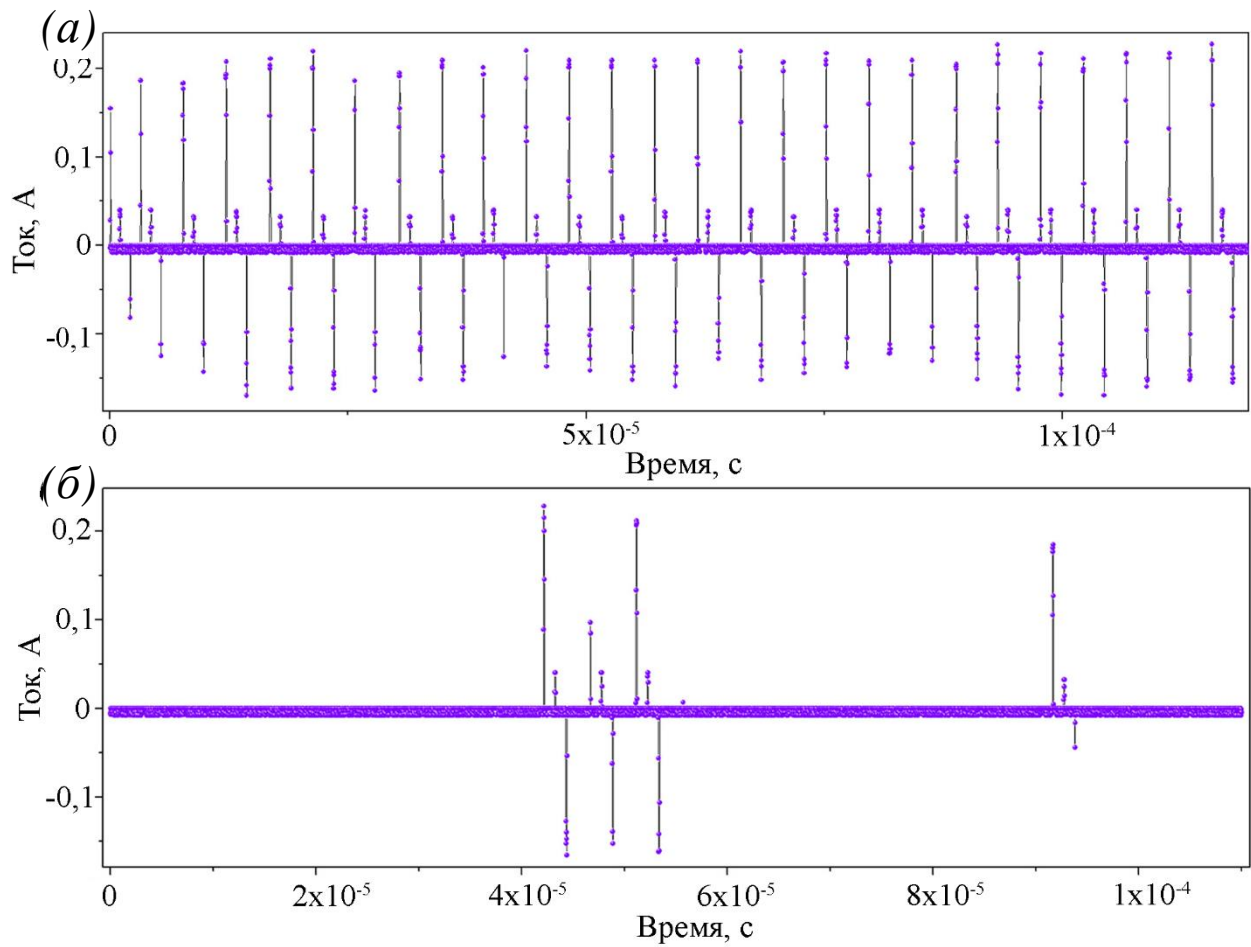




**Рисунок 5.9:** Фрагменты пакетов импульсных измерений. Длительность подаваемых импульсов указана на рисунке в качестве параметра.



**Рисунок 5.10:** Отклик структуры первого типа на импульсы напряжения, поданные на структуру, от их количества. Фрагменты вырезаны из разных пакетов импульсов напряжения длительностью 100 нс и периодом 1 мкс. Цветное число указывает номер пакета импульсов, из которого был взят фрагмент, черные цифры - количество суммарных импульсов напряжения, приложенных к структуре.

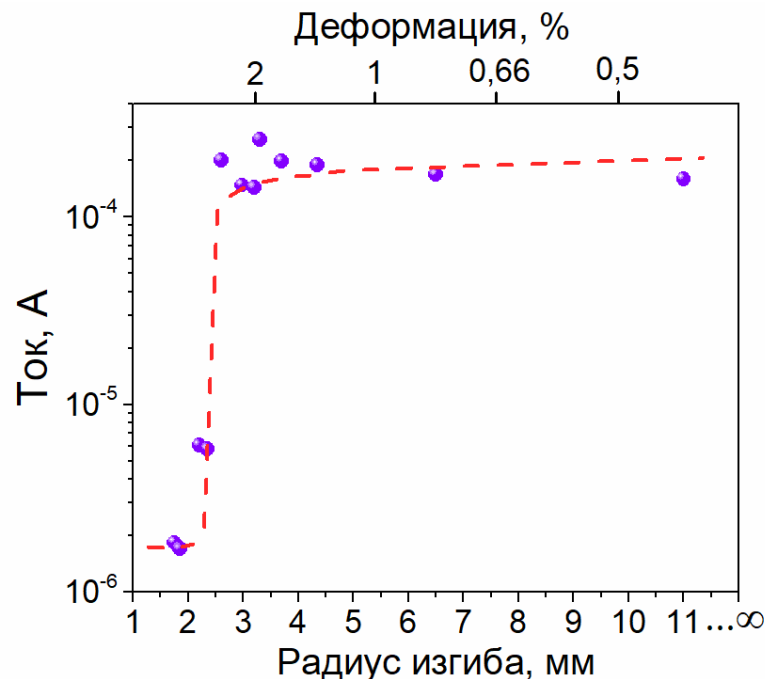


**Рисунок 5.11:** Пакеты импульсов структуры второго типа: (а) для номеров циклов  $\ll 10^3$  и (б) для номеров циклов  $\sim 1,3 \times 10^3$ . В данном случае, текущая величина сопротивления в открытом состоянии сохраняет постоянные значения, но с увеличением номера цикла структура перестает открываться.

Приводя данные по статистике исследованных структур, следует отметить следующее. Было изготовлено более двухсот структур на твёрдых и гибких подложках. Из них работоспособных оказалось ~ 60%.

### 5.3 Устойчивость резистивных переключений тестовых структур с кроссбар архитектурой при механических деформациях

Работоспособность структур на основе ФГVO-2 при механических деформациях была исследована на печатных кроссбар структурах, изготовленных на поверхности плёнки полиэтилентерефталата (ПЭТ). Механическая деформация  $\epsilon$ , возникшая в плёнке, была также как и в предыдущем случае оценена (см., например, [166]) из выражения  $\epsilon = (d + t) / 2r$ , где  $d$  - толщина гибкой подложки (100 мкм),  $t$  - толщина плёнки и  $r$  - радиус изгиба подложки. В данном случае толщиной плёнки  $t \sim 100-400$  нм можно пренебречь по сравнению с толщиной подложки. Как показано на рисунке 5.12, структуры сохраняют работоспособность и демонстрируют мемристорские характеристики без изменения параметров до деформации 2 % (радиус изгиба  $\sim 2,5$  мм). Дальнейшее увеличение деформации приводит к резкому уменьшению тока через структуру в открытом состоянии.



**Рисунок 5.12** : Зависимость величины тока в состояниях низкого сопротивления от радиуса изгиба кроссбар структуры на основе ФГVO-2.

#### **5.4 Эффект резистивных переключений на отдельных частицах ядро-оболочка - оксида ванадия, капсулированного фторированным графеном.**

Современные тенденции развития электронных приборов ведут к миниатюризации рабочих элементов, привычными становятся приборные структуры нанометровой величины. Чтобы проверить работоспособность композитного материала при минимально возможных размерах рабочих элементов, были проведены измерения вольт-амперных характеристик отдельных частиц оксида ванадия, капсулированных фторированным графеном, с использованием зонда атомно-силового микроскопа.

На поверхность кремниевой пластины, покрытой слоем золота, наносился тонкий слой композитного материала ФГVO-2 так, что на поверхности подложки формировалась тонкая плёнка в одну частицу ядро-оболочка (ядро –  $V_2O_5$ , оболочка – фторированный графен), как схематически показано на вставке рисунка 5.13а. Изображение поверхности плёнки композита, полученное с использованием атомно-силового микроскопа, показано на рисунках 5.13а. При детальном рассмотрении поверхности плёнки видны отдельные капсулированные наночастицы и слой фторированного графена между ними. На вставках представлены схематический рисунок АСМ-измерений и рельеф поверхности наночастиц с характерной высотой плёнки. Первый прижимной контакт размещался на поверхности плёнки золота не покрытой частицами. В качестве второго контакта выступал проводящий зонд АСМ, с поверхностью покрытой золотом. Площадь контакта к частице в этом случае составляла  $\sim 100 \text{ нм}^2$ . К вертикальной структуре зонд – частица - подложка прикладывалось напряжение и записывались вольт-амперные характеристики в диапазоне напряжений до  $\pm 10 \text{ В}$ . Резистивные переключения наблюдались при приложении к частицам напряжений  $\pm (3 - 6) \text{ В}$ , в большинстве случаев величина открывающего напряжения составляла 3-5 В.

Вольт-амперные характеристики частиц оксида ванадия, покрытых фторированным графеном, измеряли двумя способами. В первом случае измерения проводились с использованием зонда атомно-силового микроскопа в качестве верхнего электрода, без сопротивления нагрузки, ограничивающего большой ток в цепи. Во втором случае вольт-амперные характеристики измерялись вручную при подаче напряжения с помощью генератора напряжения Keithley 2200-72-1, а токи - с помощью пикоамперметра Keithley 6485 в диапазоне 1-200 нА (нА - нижний предел измеряемой величины тока). Чтобы ограничить большие через частицы, в цепь добавлено нагрузочное сопротивление 100 Мом. Верхним контактом также служил зонд АСМ.

Результаты измерений для первого случая показаны на рисунке 5.13б. Наблюдается биполярный эффект резистивных переключений величиной более 3-х порядков. Токи в

выключенном состоянии составляют сотни пикоампер, величина которых ограничена сопротивлением оболочки фторированного графена. В открытом состоянии измеряемые токи ограничены аппаратурой и не превышают 20 нА, поскольку используемый в системе АСМ (NT-MDT Solver PRO) усилитель насыщается при этих величинах. Пунктирными линиями показана экстраполяция вольт-амперных характеристик в область больших токов. Максимальное значение превышает  $10^2$  нА, что подтверждают измерения структур во втором (ручном) режиме. Напряжения переключений для подавляющего числа частиц находятся в диапазоне 3-5 В. Учитывая, что площадь контакта зонда с наночастицей составляет  $\sim 100$  нм<sup>2</sup>, плотность тока через структуру достигает  $\sim 2 \times 10^4$  А/см<sup>2</sup>. Однако токи могут превышать это значение и приводить к нагреву исследуемых наночастиц. Типичная плотность тока через пленку составляет  $\sim 10^6$  А/см<sup>2</sup> [203], поэтому в случае исследуемых частиц токи, превышающие 2 мкА ( $2 \times 10^6$  А/см<sup>2</sup>), могут привести к разрушению структуры, и, следовательно, количество регистрируемых таким образом переключений не превышает 120 циклов.

Типичными графиками для оптимально высушенных образцов являются зависимости представленные на рисунке 5.13б. Данные образцы были высушены в условиях нагрева в течение 15-20 минут при 100 °С, соблюдение которых важно при создании приборных структур, поскольку наличие воды в оболочке шунтирует ток через частицу. На рисунке 5.13в представлены результаты для 3-х типов образцов. Зависимость 1 – соответствует оптимально высушенным структурам, которые демонстрируют стабильные биполярные переключения и не требуют дальнейшего обезвоживания. Образцы, описываемые зависимостями 2 и 3, содержат избыточное количество воды, где 3 практически не подвергался температурной сушке. Присутствие воды приводит к образованию шунтирующего слоя между контактами и частицами, что увеличивает площадь контакта и токи через структуру в выключенном состоянии до нескольких нА (возрастают токи утечки). Сушка структур с нагревом при 100 °С в течение 15 минут позволяет удалить шунтирующий слой и уменьшить токи утечки до пикоампер. Удаление адсорбированной воды позволяет охарактеризовать поведение отдельных частиц, исключая влияние тока по их поверхности. Зависимость 4 описывает ток в открытом состоянии для кривой 2 и не сильно отличается от открытого состояния кривых 1 и 3. Пунктирная линия отделяет верхние значения токов, которые ограничиваются усилителем устройства.

Во втором случае вольт-амперные характеристики измерялись при подаче напряжения с помощью генератора напряжения Keithley 2200-72-1, а токи записывались с помощью пикоамперметра Keithley 6485 в диапазоне 1-200 нА (нА - нижний предел измеряемых величин). Ранее было описано, что при больших токах возникает неустойчивость в работе образцов, что ограничивает количество циклов переключения. Чтобы ограничить пиковые

токи во время переключения, в токовую цепь последовательно с образцом было добавлено нагрузочное сопротивление  $R_{lim} = 100 \text{ МОм}$ , а токи через структуры контролировались и не превышали  $30 \text{ нА}$  для предотвращения перегрева структуры и зонда АСМ. Частицы демонстрируют биполярный резистивный эффект с напряжением переключений  $3\text{-}4 \text{ В}$ .

Продолжительная сушка, особенно при повышенных температурах, приводила к сильному обезвоживанию материала и его переходу в изолирующее состояние. Однако если образцы были помещены во влажную среду (влажность  $70\%$ ) на  $1 \text{ час}$ , их проводимость восстанавливалась.

Устойчивость материала к внешним воздействиям - важный параметр для оценки потенциальных применений структур. Были проведены импульсные измерения, чтобы проверить способность материала совершать многократные циклические переключения. На отдельные наночастицы ФГВО-2 подавались треугольные импульсы напряжения в диапазоне напряжений от  $-3$  до  $3 \text{ В}$  и длительностью импульса  $500 \text{ нс}$ .

На рис. 5.14а представлена принципиальная схема измерения импульсных характеристик структур. Импульсы напряжения подавались в систему с помощью генератора Agilent 81101, которые считывались осциллографом в одной цепи ( $x1$ ) и подавались на наночастицы в другой ( $x2$ ). Измеряемые данные записывались осциллографом Keysight InfiniVision DSOX3012T в режимах отображения напряжений (канал  $x1$ ) и токов (канал  $x2$ ). Как описано ранее большие токи в системе приводят к разогреву структуры и неустойчивой работе прижимного контакта. Поэтому, сначала измерения были выполнены на группах (кластерах) частиц, чтобы увеличить сигнал и видеть стабильные биполярные отклики при входном сопротивлении осциллографа величиной  $50 \text{ Ом}$ . При небольших напряжениях переключения  $\sim 1,5\text{-}2 \text{ В}$  хорошо видны переходы между резистивными состояниями, как представлено на рисунке 5.14б. При исследовании одной частицы уверенно регистрировалось окончание работы переключающейся структуры (прекращение тока). Нужно отметить, что количество подаваемых в систему импульсов точно фиксировалось с использованием встроенной функции счётчика осциллографа. Импульсы напряжения и тока показаны на рисунке 5.14б. На вставке к рисунку показана часть зависимости тока от напряжения во время импульсных измерений, когда происходит переход структуры между выключенным и включенным состояниями. Соответствующие диапазоны развертки и импульсного отклика структуры отмечены цифрами. Показано, как изменяется ток, проходящий через структуры, при изменении полярности приложенного напряжения, если в системе отсутствует сопротивление нагрузки.

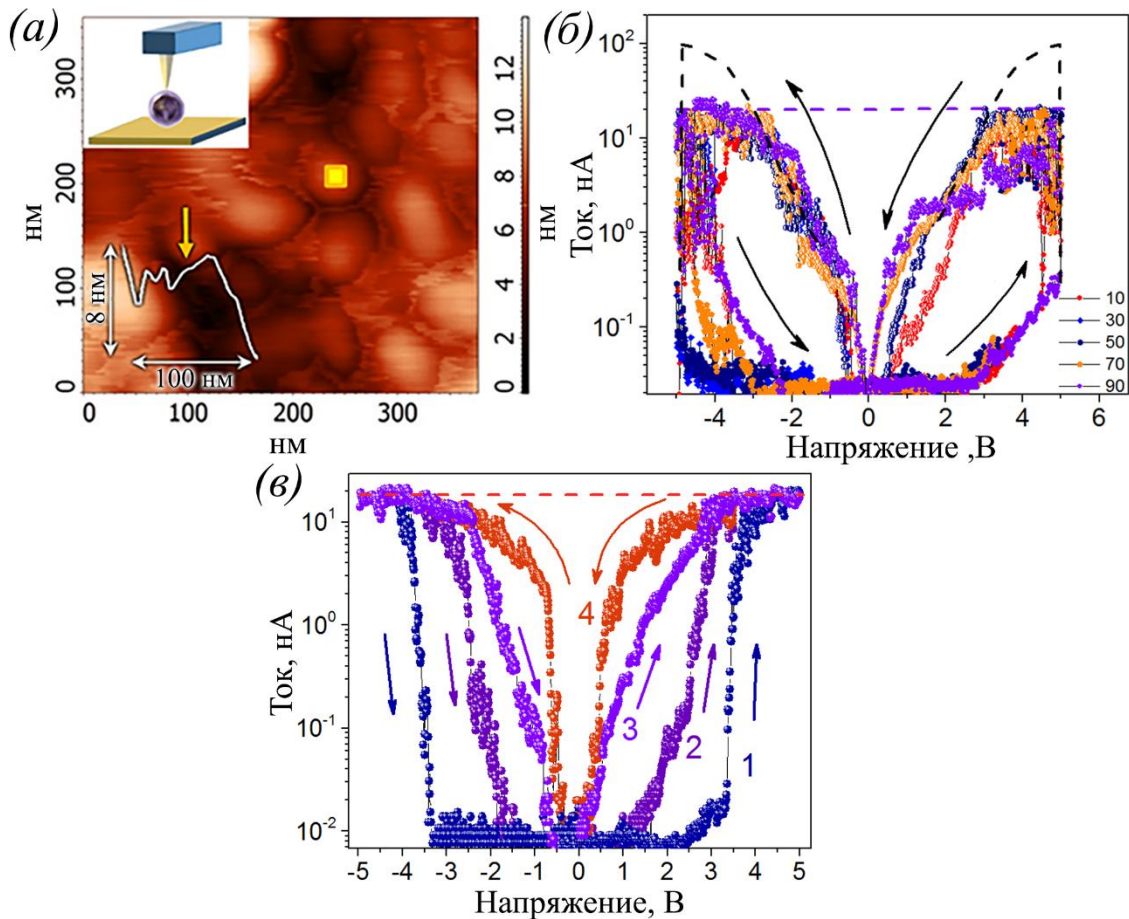
Многократными измерениями с использованием АСМ установки, вручную и импульсно было установлено, что как только ток превышает  $1 \text{ мкА}$  частица и прижимной контакт не выдерживают больше  $100$  переключений. Очевидно, что если уменьшить ток через структуру,

то количество переключений должно возрасти. После измерения характеристик выбранных частиц вручную, удалось установить, что если напряжения переключения не превышают 3 В, ток через них составлял не более 30 нА и не приводил к перегреву и разрушению образцов. Поэтому, на структуру подавались треугольные импульсы амплитудой 3 В. Но, из-за флуктуаций в точном позиционировании напряжений переключений и резких переходах в открытые состояния с большими, чем 30 нА токами, наблюдать более  $10^3$  откликов не удалось.

Подключение в цепь дополнительного сопротивления, величиной в 100 МОм, позволяло уменьшить ток через образец в открытом состоянии, однако из-за влияния RC связи, приводило к сильному искажению импульсов. Тем не менее, мы могли наблюдать слабые сигналы от переключений, а счётчик осциллографа фиксировал количество поданных в систему импульсов. Количество переключений в этом случае доходило до  $10^4$ , а после каждой тысячи импульсов проводилась проверка структуры на способность переключаться: подавалось несколько импульсов без дополнительного сопротивления в цепи, как показано на рисунке 5.14в.

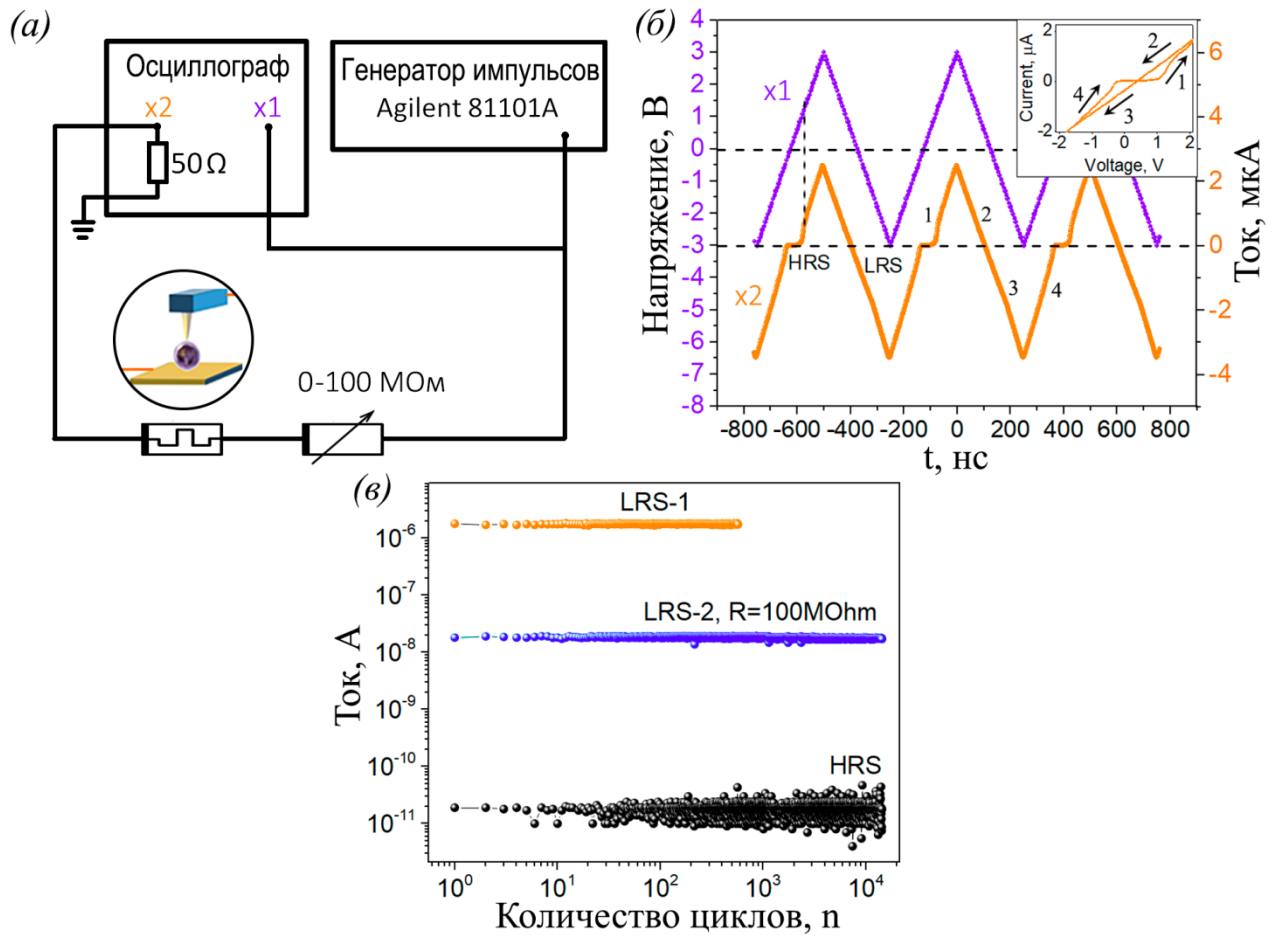
Таким образом, было показано, что отдельные наночастицы оксида ванадия, капсулированные фторированным графеном, демонстрируют биполярные резистивные переключения величиной до 3-х-5-ти порядков.

Сравнивая данные, приведенные в параграфе, и результаты для структур изготовленных с помощью 2D печатных технологий, можно сделать вывод, что композитный материал из наночастиц  $V_2O_5$  капсулированных фторографеном может быть использован для создания элементов памяти микронных и нанометровых размеров. И даже в предельном случае (1 частица), величина эффекта сохраняется высокой и достаточной для приложений.



**Рисунок 5.13:** Эффект резистивных переключений отдельных наночастиц ядро-оболочка (ядро –  $V_2O_5$ , оболочка - фторированный графен): а) АСМ-изображение тонкой пленки, состоящей из наночастиц оксида ванадия, покрытых фрагментами фторированного графена, характерные размеры показаны на вставке в нижней части рисунка. Желтым квадратом показано место расположения зонда АСМ. В верхней части рисунка показано схематичное изображение измеряемой структуры. б) Вольт-амперные характеристики наночастиц, измеренные с помощью АСМ. Фиолетовая пунктирная линия отделяет верхние значения токов, которые ограничиваются усилителем устройства. Черная пунктирная линия показывает характерное поведение токов при постоянном напряжении без ограничений. Для удобства представления результатов отрицательные токи показаны на положительной оси. в) Вольт-амперные характеристики с эффектом переключений для подобных индивидуальных наночастиц  $V_2O_5$ , покрытых фторированным графеном (ФГ) (состав композита 1:1), при различных режимах температурной обработки материала: 1 - сушка в течение 15-20 мин при 100 °С, 2 - сушка в течение 10 мин при 100 °С, 3 - в течение 5 мин при 100 °С. Кривая 4 описывает ток в открытом состоянии для кривой 2 и аналогична кривым 1 и 3, которые не показаны. Пунктирная линия разделяет верхние значения токов, которые ограничиваются усилителем устройства.





**Рисунок 5.14:** Воспроизводимость резистивных переключений на отдельных частицах  $V_2O_5$ , покрытых фторированным графеном: а) схема измерения импульсных характеристик, б) вольт-амперная характеристика, измеренная при подаче треугольных импульсов от внешнего генератора. Цифрами обозначены этапы развертки и импульсные отклики структуры (HRS - состояние с высоким сопротивлением, LRS - состояние с низким сопротивлением), в) Величина токов через наночастицы в зависимости от количества приложенных импульсов. Значения токов без сопротивления нагрузки в системе указаны оранжевым цветом, при этом величина эффекта может достигать 5 порядков (LRS-1). Значения тока при сопротивлении нагрузки 100 Ом в измерительной системе указаны синим цветом (LRS-2).

### 5.5 Механизм резистивных переключений композитных слоёв ФГ: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

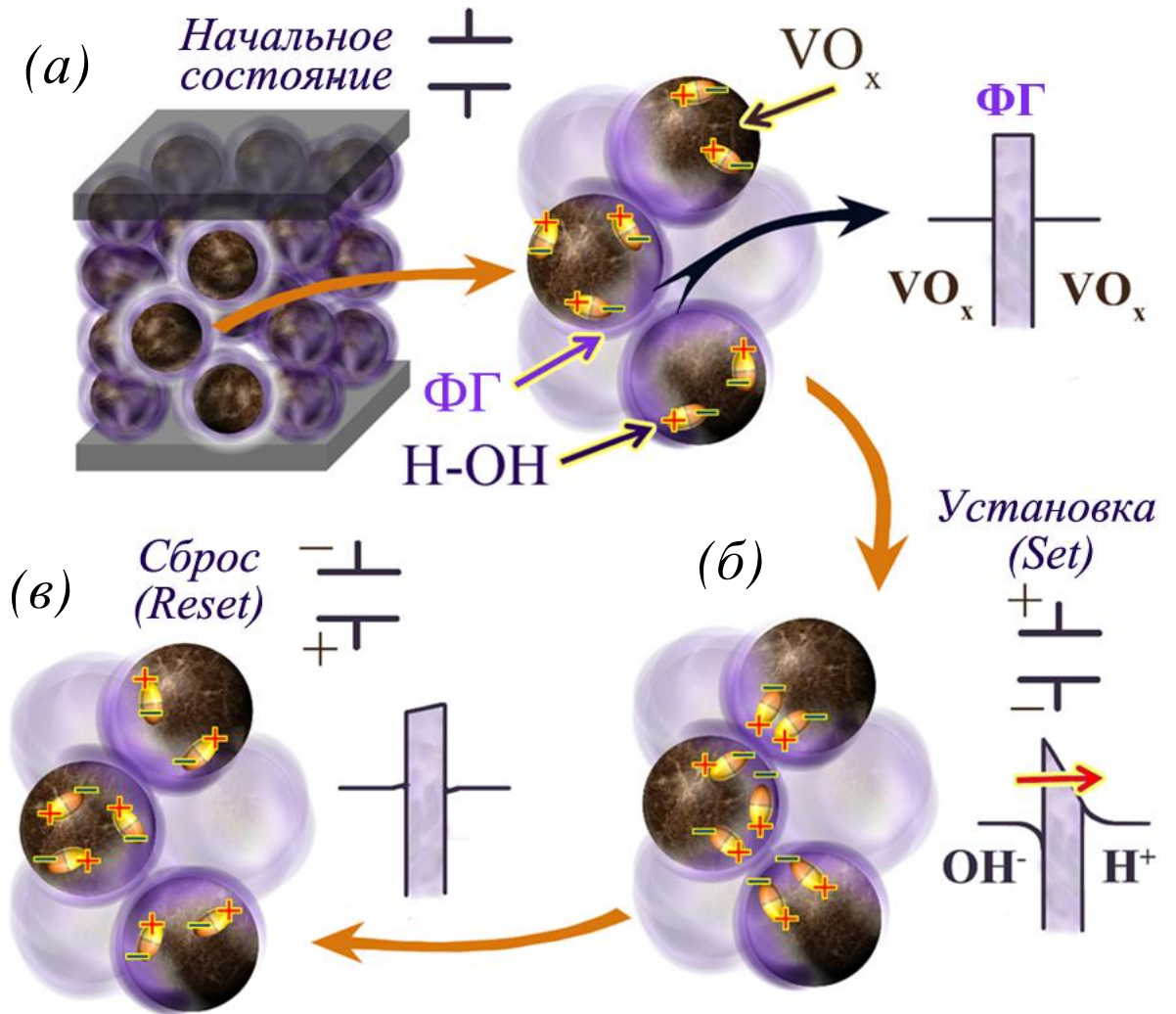
Как было показано ранее, плёнки, состоящие из фторированного графена демонстрируют стабильный эффект резистивных переключений небольшой величины [67], тогда как плёнки состоящие из нанокластеров оксида ванадия демонстрируют нестабильный биполярный эффект переключений величиной до 4 порядков. Создание композита позволило объединить сильные стороны эффектов переключений, и добиться стабильного эффекта величиной до 6-9 порядков, числа циклов переключения порядка  $10^3 - 2 \times 10^6$  раз и времени переключения около 30 нс. Это отличные характеристики печатных кроссбар структур с толщиной плёнки 20-50 нм. Кроме того, возможность создавать мемристорные структуры с помощью струйной 2D печати делает такие структуры перспективными для их использования в разработках для гибкой электроники с применением дешевых печатных технологий.

Хорошо известно, что частицы V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> являются кристаллогидратами (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>•nH<sub>2</sub>O Xerogels), содержащими n молекул воды [52, 204-206]. Типичное значение  $n \leq 2$ . Согласно экспериментальным данным, часть молекул воды может испаряться при температуре ~ 120 °С, в количестве, зависящем от влажности окружающей среды. Считается, что данные молекулы воды располагаются между би-слоями [52]. Ещё часть воды испаряется при температуре ~ 250 °С, вероятно, данные молекулы сильнее связаны с оксидом ванадия. При температуре ~ 350 °С, гель теряет всю воду и превращается в кристаллический V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [52]. При комнатной температуре кристаллогидраты V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>•nH<sub>2</sub>O являются стабильными.

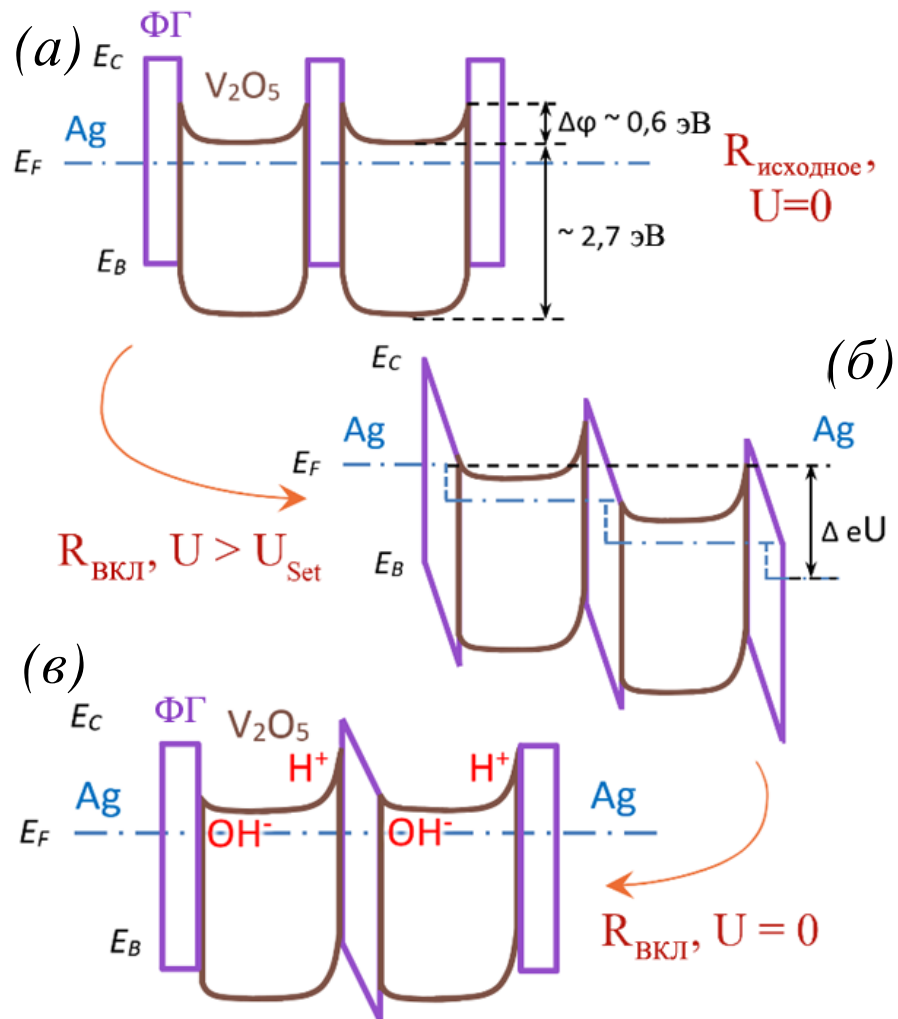
В литературе показано, что эффект резистивных переключений в кристаллогидратах связан с активностью молекул воды и её концентрации в кристаллогидрате [207]. В случае нашего композитного материала, эффект переключений предположительно связан с активностью заряженных групп Н<sup>+</sup> и ОН<sup>-</sup>, образующих диполи воды в кристаллогидратах V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [45]. Исходное состояние структуры схематично показано на рисунке 5.15а. Под действием напряжения диполи выстраиваются вдоль границы раздела между нанокластерами V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> согласно приложенному электрическому полю (рисунок 5.15б), что приводит к облегчению процесса туннелирования между нанокластерами частиц V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, разделённых фторированным графеном из-за понижения или утончения потенциальных барьеров, и способствует формированию многочисленных путей для протекания электрического тока. Воздействие поля обратной полярности приводит к разориентации диполей, разрушению каналов протекания тока и переходу структуры в высокоомное состояние, рисунок 5.15в. В данном случае нанокластеры оксида ванадия являются материалом, изменяющим своё сопротивление в результате воздействия электрического поля (за счёт работы диполей воды), а фторированный графен выполняет роль изолирующих барьеров, отделяющих нанокластеры друг о друга, с одной стороны, и препятствует потере (испарению под действием напряжения), водорода,

гидроксильных групп или диполей воды, с другой стороны. Сочетание нанокластеров оксида ванадия с частицами фторированного графена позволяет увеличить эффект резистивных переключений от 1-4 порядков, что свойственно плёнкам фторографена и оксида ванадия, до 6-9-ти порядков и стабилизировать его. Изготовленный композит может быть использован для устройств памяти гибкой и печатной электроники. Пробные испытания структур на изгиб не привели к деградации свойств структуры.

Схематичные изображения зонной структуры образца в различных резистивных состояниях представлены на рисунке 5.16. Для упрощения считаем, что плёнка состоит из двух слоёв наночастиц  $V_2O_5$ , отделённых фторированным графеном. Величина запрещённой зоны  $E_g$  плёнок фторированного графена, согласно литературным данным, варьируется в зависимости от качества материала, а наиболее часто используемое значение составляет  $\sim 3,2$  эВ. Величина работы выхода составляет  $\sim 4,5$  эВ [208]. Оксид ванадия ( $V_2O_5$ ), плёнки которого состоят из кристаллогидратов, имеет ширину запрещённой зоны  $E_g \sim 2,7$  эВ, электронное сродство  $\sim 5,5$  эВ, а уровень Ферми расположен на расстоянии  $\sim 0,3$  эВ от зоны проводимости [209]. На рисунке 5.16а представлено исходное состояние композитной плёнки из двух слоёв наночастиц  $V_2O_5$ , отделённых фторированным графеном, с учётом вышеперечисленных параметров. Под действием напряжения равного или превышающего напряжение переключения  $U_{Set}$ , рисунок 5.16б, происходит перемещение заряженных частиц  $H^+$  и  $OH^-$  к фторированному графену, что создаёт встроенные электрические поля, сохраняющиеся после отключения внешнего поля. Сформировавшаяся структура приводит к изменению формы потенциальных барьеров в композите, облегчает протекание носителей заряда через материал и способствует сохранению низкоомного состояния ( $R_{ON}$ ) в случае снятия напряжения, рисунок 5.16в.



**Рисунок 5.15:** Схематичное изображение структуры в различных функциональных состояниях: (а) исходная структура, (б) схема структуры с диполями воды выстраивающимися согласно приложенному электрическому полю, упорядоченное расположение заряженных групп позволяет формироваться многочисленным путям протекания эл. тока, (в) разрушение проводящих каналов при обратной полярности приложенного напряжения, что обусловлено разориентацией заряженных групп в композите ФГVO-2.



**Рисунок 5.16:** Схематичное изображение зонных структур композитной плёнки ФГVO-2: (a) исходное состояние, (б) образца, находящегося под напряжением, (в) после отключения приложенного напряжения. За счёт перемещения заряженных групп  $H^+$  и  $OH^-$  образуются внутренние поля, облегчающие туннелирование электронов через барьеры. Структура перешла в низкоомное состояние.

Согласно Ge [111], эффект стабильных энергонезависимых резистивных переключений наблюдается в однослойных атомных листах  $\text{MoS}_2$ , расположенных между металлическими электродами. В этом случае  $\text{MoS}_2$  создает единую барьерную структуру, и переключение сопротивления атомристора на основе  $\text{MoS}_2$  во включенное состояние может быть объяснено предложенной моделью формирования нитевидных (филаменто-подобных) 1D проводящих каналов в потенциальных барьерах. В нашем случае мы имеем мультибарьерную систему, и высокие эксплуатационные характеристики в ON состоянии могут быть объяснены образованием сети нитевидных (филаменто-подобных) 1D проводящих благодаря поляризации частиц кристаллогидрата  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Следует отметить еще один фактор, который также может вносить вклад в изменение параметров барьеров ФГ и переходу в открытое состояние. В работе [210] было показано, что деформация плёнок  $\text{MoS}_2$  сопровождается значительным уменьшением эффективной толщины потенциального барьера. Капсулирование наночастиц  $\text{V}_2\text{O}_5$  фторированным графеном обеспечивает изгиб частиц ФГ, создавая тем самым условия для формирования более тонких потенциальных барьеров, чем этого можно было ожидать исходя из толщины использованных частиц ФГ (0,4 – 2 нм). Данное утверждение может быть особенно эффективно в локальных местах, где толщина барьера становится менее 0,4 нм, формируя в результате локальные проводящие каналы.

Импульсные измерения демонстрируют выдающиеся параметры кроссбар структур на основе ФГVO-2: импульс напряжения длительностью около 30 нс приводит к переключению структуры во включенное состояние, наблюдаются до  $2 \times 10^6$  циклов переключения с неизменным отношением токов в открытом и закрытом состояниях структуры. Периодические повторные измерения, проводившиеся более одного года, демонстрируют стабильность данных структур. Кроме того, отношение  $R_{\text{ON}} / R_{\text{OFF}}$  до  $10^9$  является выдающимся значением среди большого количества материалов для мемристоров. Эти особенности в сочетании с дешевыми и простыми технологиями создания композитных материалов и возможностями использования печатных технологий открывают огромный потенциал для применений, включая гибкую электронику.

## 5.6 Заключение к главе

В главе рассмотрен эффект резистивных переключений в структурах на основе композитных плёнок фторированного графена с наночастицами оксида ванадия. Величина эффекта зависит от размера частиц композита, времени отжига изготовленной плёнки (степени гидрирования нанокластеров  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) и площади структур. Максимальный эффект наблюдался для композитной плёнки ФГVO-2 (не подвергавшейся термической обработке и размеры частиц

которой не превышали 20 нм). В данном случае, соотношение сопротивлений в ON/OFF состояниях достигло  $10^6 - 10^9$  для плёнок толщиной 20-50 нм. Было обнаружено, что импульс напряжения длительностью около 30 нс при напряжении 3 В приводит к переключению структуры во включенное (ON) состояние. Воспроизводимость циклов резистивных переключений печатной кроссбар печатной структуры демонстрирует  $2 \times 10^6$  циклов, без сильного изменения соотношения токов ON/OFF.

Показано, что отдельные частицы ядро-оболочка (ядро -  $V_2O_5$ , оболочка - чешуйки фторированного графена) размером  $\sim 8-12$  нм, демонстрируют биполярный эффект резистивных переключений с соотношением ON/OFF токов до 3-х-5-ти порядков. Уменьшение величины тока через структуру приводит к снижению разогрева, а количество импульсно измеренных переключений достигает  $10^4$ . Напряжение переключения структур составляет  $\sim 3 - 4$  В. Исследования проведены с использованием проводящих зондов атомно-силового микроскопа. Эти результаты показывают возможность использования наночастиц для создания элементов памяти нанометрового размера.

Предложено качественное описание механизма резистивных переключений в данных структурах, предполагается участие диполей воды кристаллогидратов  $V_2O_5$  в изменении проводимости. Под действием приложенного напряжения диполи воды занимают свое положение вблизи потенциальных барьеров, состоящих из фторированных графеновых частиц и сохраняют это положение при снятии приложенного напряжения. Встроенные электрические поля, возникающие благодаря поляризации молекул воды, в сочетании с деформациями ФГ делают потенциальный барьер более тонким, увеличивая тем самым вероятность туннелирования носителей заряда через барьеры в структуре и способствуя образованию путей для протекания тока. Разрушение путей протекания тока и переход структуры в высокоомное состояние происходит под действием внешнего поля противоположной полярности, когда происходит разориентацией диполей воды и восстановление размеров потенциальных барьеров для носителей заряда. Следовательно, эффект памяти и стабильность переключений в нашем композитном материале связаны с образованием внутренних знакопеременных полей в мультибарьерной структуре.

Исследуемый композиционный материал представляет интерес для изготовления энергонезависимых ячеек памяти с размерами элементов как микронного, так и нанометрового диапазонов, в том числе памяти для гибкой электроники с использованием 2D печатных технологий.

## Заключение

В диссертации разработаны и исследованы новые композитные материалы и мемристорные структуры на основе фторированного графена, которые демонстрируют стабильные резистивные переключения. Наиболее интересные результаты получены для следующих типов материалов и структур: (а) двухслойные структуры фторированный графен с квантовыми точками графена на пленке поливинилового спирта, (б) пленки из композитного материала на основе фторированного графена с наночастицами  $V_2O_5$ , в) наночастицы ядро-оболочка (ядро -  $V_2O_5$ , оболочка – фторированный графен) в качестве основы для наномемристора.

- 1) Впервые показано, что из композитного материала на основе наночастиц  $V_2O_5$  капсулированных фторированным графеном формируются мемристоры с биполярными переключениями и рекордно большой величиной изменения проводимости от закрытого состояния в открытое в  $10^9$  раз. Величина эффекта зависит от размера частиц композита, степени гидрирования наночастиц  $V_2O_5$  и площади структур. Установлено, что оптимальными параметрами материала являются толщина плёнки 20-50 нм, а размеры капсулированных частиц в плёнке 5-20 нм. Напряжение переключения структур составляет 1,5-2 В.

- 2) Обнаружено, что импульс напряжения длительностью около 30 нс и амплитудой 2.5 В приводит к переключению структуры из композитного материала -фторированного графена с наночастицами  $V_2O_5$  в низкоомное состояние. Созданные кроссбар структуры демонстрируют до  $2 \times 10^6$  циклов переключений без изменения соотношения токов в низко- и высокоомных состояниях.

- 3) Наночастицы ядро-оболочка, состоящие из  $V_2O_5$  размером  $\sim 5-7$  ( до 10 ) нм, капсулированных фторированным графеном  $\sim 2$  нм, демонстрируют эффект резистивных переключений до 5-ти порядков. Количество импульсно измеренных переключений достигает  $10^4$ . Эти результаты показывают возможность использования наночастиц для создания элементов памяти нанометрового размера.

- 4) Предложена качественная модель эффекта резистивных переключений в мемристорных структурах на основе наночастицы кристаллогидрата  $V_2O_5$  с двумя последовательно включёнными барьерами из фторированного графена. При приложении внешнего напряжения в начале открывается барьер из фторированного графена, затем происходит переориентация диполей  $H^+$  -  $OH^-$  структуры и наблюдается биполярное переключение.

- 5) Показано, что величина эффекта резистивных переключений возрастает с 1 до 4-5 порядков при нанесении плёнки фторированного графена толщиной 2-4 нм на поверхность плёнки поливинилового спирта.



- 6) Впервые установлено, что если толщина плёнки поливинилового спирта в двухслойных структурах с фторированным графеном (при сохранении толщины плёнки ФГ) менее 100 нм, то наблюдаются биполярные резистивные переключения, при толщине более 300 нм – однополярные резистивные переключения, что связано с глубиной расположения интерфейсных состояний менее 100 нм.

- 7) Показано, что полностью напечатанные тестовые мемристорные структуры на основе фторированного графена с поливиниловым спиртом на поверхности гибкой подложки сохраняют свои характеристики при деформации до 6,5% (радиус изгиба 1,9 мм) и восстанавливают их после снятия больших механических напряжений.

- 8) Предложен механизм резистивных переключений в структурах на основе тонкой пленки частично фторированного графена, покрывающей поверхность плёнки поливинилового спирта. Электрически активные состояния на интерфейсе поливинилового спирта и фторированного графена активируются под действием электрического поля одной полярности и становятся нейтральными при обратной полярности. Совместно с графеновыми областями, активированные электрически активные центры на интерфейсе формируют пути для протекания электрического тока в открытом состоянии.

- 9) Определена характерная плотность электрически активных центров, участвующих в проводимости в открытом состоянии для структур фторированного графена на поливиниловом спирте ( $3.8 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ ) и показана прямопропорциональная зависимость эффекта резистивных переключений от плотности электрически активных центров. Характерные энергии активации носителей с этих центров составили  $\sim 0,05 \text{ эВ}$ .

- 10) Установлено, что для стабилизации параметров плёнки оксида графена толщиной 100-120 нм: достаточно покрыть его фторированным графеном толщиной 2-3 нм (несколько монослоёв). Данная наноплёнка препятствует уменьшению количества кислородсодержащих групп из активных слоёв структур, благодаря чему наблюдается увеличение температурной стабильности (хим. состава и изолирующих свойств) оксида графена и расширения перспектив его использования.

- 11) Показано, что в оксиде графена, защищённом фторированным графеном, количество резистивных переключений увеличивается от нескольких единиц, для оксида графена, до нескольких сотен, а эффект переключений становится более стабильным, поскольку уменьшается скорость деградации (восстановления) оксида графена.

Проведённые исследования показывают, что фторированный графен и композитные материалы на его основе являются перспективными для создания активных слоев мемристорных структур. Исследование структуры, морфологии, стационарных и импульсных электрических характеристик, переходных процессов захвата и выброса зарядов в слоях позволило описать

физические причины возникновения эффекта резистивных переключений. Разработка материалов в виде суспензии позволяет создавать тестовые структуры с использованием технологий 2D печати. Полученные результаты могут быть использованы для создания мемристоров или селекторных устройств, интегрированных с RRAM, нейроморфных структур, сенсорных схем, для хранения информации и обработки данных, в том числе для гибкой и носимой электроники.

**Список сокращений и условных обозначений:**

ОГ – оксид графена,

ФГ – фторированный графен,

ПВС – поливиниловый спирт,

ПЭМ– просвечивающая электронная микроскопия,

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия,

АСМ – атомно силовая микроскопия,

ТОПЗ – ток ограниченный пространственным зарядом,

DRAM (dynamic random access memory) – динамическая память с произвольным доступом,

RRAM, ReRAM – Resistive Random Access Memory – резистивная память с произвольным доступом,

*Q*-DLTS (charge deep-level transient spectroscopy) – зарядовая спектроскопия глубоких уровней,

$I_{on}$  – ток мемристорной структуры в открытом (ON) состоянии,

$I_{off}$  – ток мемристорной структуры в закрытом (OFF) состоянии,

$R_{on}$  – сопротивление мемристорной структуры в открытом (ON) состоянии,

$R_{off}$  – сопротивление мемристорной структуры в закрытом (OFF) состоянии,

$U_{set}$  – напряжение установи (открытия) мемристорной структуры,

$U_{reset}$  – напряжение сброса (зарытия) мемристорной структуры,

$C_{FB}$  – ёмкость плоских зон,

$U_{FB}$  – напряжение в области плоских зон,

### Публикации по теме диссертации

**Статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемые международными системами цитирования:**

[A1] Two-layer and composite films based on oxidized and fluorinated graphene [Электронный ресурс] / **A.I. Ivanov**, N.A. Nebogatikova, I.A. Kotin, I.A. Antonova // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2017. – Vol.19. – Pp. 19010-19020.

[A2] Mechanism of resistive switching in films based on partially fluorinated graphene [Электронный ресурс] / **A.I. Ivanov**, N.A. Nebogatikova, I.I. Kurkina, I.V. Antonova // Semiconductors. – 2017. – Vol. 51. – № 10. – Pp. 1306-1312.

[A3] Fluorinated graphene suspension for flexible and printed electronics: Flakes, 2D films, and heterostructures / I.V. Antonova, I.I. Kurkina, A.K. Gutakovskii, I.A. Kotin, **A.I. Ivanov**, N.A. Nebogatikova, R.A. Soots, S.A. Smagulova // Materials & Design. – 2019. – Vol 164. – P. 107526.

[A4] Resistive switching effects in fluorinated graphene films with graphene quantum dots enhanced by polyvinyl alcohol / **A.I. Ivanov**, N.A. Nebogatikova, I.A. Kotin, S.A. Smagulova, I.V. Antonova // Nanotechnology. – 2019. – Vol. 30. – №25. – P. 255701.

[A5] Resistive Switching Effect with ON/OFF current relation up to  $10^9$  in 2D Printed Composite Films of Fluorinated Graphene with  $V_2O_5$  Nanoparticles / **A.I. Ivanov**, A.K. Gutakovskii, I.A. Kotin, R.A. Soots, I.V. Antonova / Advanced Electronic Materials . – 2019. – Vol. 5. – № 10. – P. 1900310.

[A6] Flexibility of fluorinated graphene-based materials / Antonova I. V., Nebogatikova N. A., Zerrouki N., Kurkina I. I., **Ivanov A. I.** // Materials. – 2020. – Vol 13. – №. 5. – P. 1032.

[A7] Fluorinated graphene nanoparticles with 1–3 nm electrically active graphene quantum dots / Nebogatikova N. A., Antonova I. V., **Ivanov A. I.**, Demin V. A., Kvashnin D. G., Olejniczak A., Gutakovskii A.K., Kornieieva K. A., Renault P. L. J., Skuratov V. A., Chernozatonskii L. A. // Nanotechnology. – 2020. – Vol 31. – №. 29. – P. 295602.

[A8] Graphene Flakes for Electronic Applications: DC Plasma Jet-Assisted Synthesis. Nanomaterials /Antonova I. V., Shavelkina M. B., **Ivanov A. I.**, Soots R. A., Ivanov P. P., Bocharov A. N. // Nanomaterials. – 2020. – Vol 10. – №. 10. – P. 2050.

**Патенты:**

[A9] Пат. 2714379 Российская Федерация, МПК С 01 В 32/182. Элемент резистивной памяти / Иванов А. И. [и др.] ; заявитель и патентообладатель ФГБНУ ИФП СО РАН. – № 2019116920; приоритет от 31.05.2019 ; опубл. 14.02.2020, Бюл. № 5. – 15 с.

[A10] Пат. 2711580 Российская Федерация, МПК С 01 В 32/194. Материал для мемристора / Иванов А. И. [и др.] ; заявитель и патентообладатель ФГБНУ ИФП СО РАН. – № 2019131487; приоритет от 8.10.2019; опубл. 17.01.2020, Бюл. № 2. – 17 с.

#### **В материалах научных конференций:**

[A11] Иванов А.И. Структура и резистивный эффект в двухслойных плёнках оксид графена-фторографен [Стендовый доклад] / А.И. Иванов, Н.А. Небогатикова, И.В. Антонова // Научная школа для молодых учёных: Углеродные нанотрубки и графен – новые горизонты : книга тезисов (Москва ; 30 ноября – 4 декабря 2015). – Москва : НИЯУ МИФИ, 2015. – С. 102.

[A12] Nebogatikova N.A. Composite films based on graphene oxide and fluorographene suspensions mixture [Устный доклад] / N.A. Nebogatikova, A.I. Ivanov, I.V. Antonova // GM-16 Graphene and related Materials: Properties and Applications : Abstracts Book of Intern. Conf. (Paestum, Salerno, Italy, 23-27 May, 2016) [Электронный ресурс] / CNR-SPIN, Univ. of Salerno. – 2016. – [155 p.] – Режим доступа: – [http://gm2016.fisica.unisa.it/files/gm2016\\_abstract\\_book\\_v3\\_may20.pdf](http://gm2016.fisica.unisa.it/files/gm2016_abstract_book_v3_may20.pdf). – Загл. с экрана. (РИНЦ)

[A13] Resistive switching effect in the composite films of fluorinated graphene with organic additives [Стендовый доклад] / A.I. Ivanov, N.A. Nebogatikova, I.A. Kotin, I.V. Antonova // Young scientists summer school “Nanocarbon for optics and electronics”: Book of Abstracts (Kaliningrad ; July 24-29, 2016). – Калининград : Федеральный ун-т им. Иммануила Канта, 2016. – С. 85.

[A14] Ivanov A.I. The mechanism of resistance switching in films based on partially fluorinated graphene [Стендовый доклад] / A.I. Ivanov, N.A. Nebogatikova, I.V. Antonova // The 6th International Workshop “Nanocarbon photonics and optoelectronics” : Book of Abstracts (Sochi, Krasnaya Polyana ; March 19-24, 2017). – P.50.

[A15] The resistive switching effect in the two-layered structures of partially fluorinated graphene and polyvinyl alcohol [Стендовый доклад] / A.I. Ivanov, N.A. Nebogatikova, I.A. Kotin, I.V. Antonova // The International Conference Advanced Carbon Nanostructures 2017 (ACNS' 2017) : Book of Abstracts ACNS'2017 (St. Petersburg ; July 3-7, 2017). – СПб. : Изд.-полиграф. центр Санкт-Петербургского политехн. ун-та, 2017. – P. 185.

[A16] Ivanov A.I. The resistive switching effect in the composite films of partially fluorinated graphene with a nanocrystals of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / A.I. Ivanov, N.A. Nebogatikova, I.V. Antonova // The International Conference Advanced Carbon Nanostructures 2017 (ACNS' 2017) : Book of Abstracts ACNS'2017 (St. Petersburg ; July 3-7, 2017). – СПб. : Изд.-полиграф. центр Санкт-Петербургского политехн. ун-та, 2017. – С. 186. – (стендовый доклад, 1-е место в конкурсе молодых учёных).

[A17] Иванов А.И. Эффект резистивных переключений в плёнках частично фторированного графена / Иванов А.И., Антонова И.В. // Вторая российская конференция "Графен: молекула и 2D кристалл" : программа и сборник тезисов докладов (Новосибирск ; 7-11 августа 2017). – Новосибирск. – Печ. л. 19,0. – Уч-изд. л. 18,5. – 2017. – С.69. – (устный доклад, 1-е место в конкурсе молодых учёных).

[A18] Эффект резистивных переключений в композитных плёнках частично фторированного графена с нанокристаллами V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / А.И. Иванов, Н.А. Небогатикова, И.А. Котин, И.В. Антонова // Вторая российская конференция "Графен: молекула и 2D кристалл": программа и сборник тезисов докладов (Новосибирск; 7-11 августа 2017). – Новосибирск. – Печ. л. 19,0. – Уч-изд. л. 18,5. – 2017. – С.69.

[A19] Эффект резистивных переключений в слоистых структурах частично фторированного графена с поливиниловым спиртом / А.И. Иванов, Н.А. Небогатикова, И.А. Котин, И.В. Антонова // Вторая российская конференция "Графен: молекула и 2D кристалл": программа и сборник тезисов докладов (Новосибирск; 7-11 августа 2017). – Новосибирск. – Печ. л. 19,0. – Уч-изд. л. 18,5. – 2017. – С.70. – (стендовый доклад, 2-е место в конкурсе молодых учёных).

[A20] Иванов А.И. Импульсные и стационарные резистивные переключения в материалах на основе фторирографена на твёрдых и гибких подложках / А.И. Иванов, И.А. Котин, И.В. Антонова // Сильно коррелированные двумерные системы: от теории к практике: тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием (18-23 июня 2018 г.) [электронное издание]. – Якутск : Изд. дом СВФУ, 2018. – 1 электрон. опт. диск.

[A21] Conductivity mechanisms in the structures based on virgin and partially fluorinated graphene films [стендовый доклад Мо-22] / Ivanov A.I., Kashcheev A. S., Nebogatikova N. A., Antonova I. V. // Graphene Week 2018 : Digital Abstract Book (San Sebastian, Spain ; 10-14 September, 2018) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: – <https://graphene.azurewebsites.net/GW2018AB/assets/4097469.pdf>. – Загл. с экрана.

[A22] Ivanov A.I. The resistive switching effect in the composite films based on fluorinated graphene [стендовый доклад Мо-66] / Artem Ivanov, Igor Kotin, Irina Antonova // Graphene Week 2018 : Digital Abstract Book (San Sebastian, Spain ; 10-14 September, 2018) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: – <https://graphene.azurewebsites.net/GW2018AB/assets/4044143.pdf>. – Загл. с экрана.

[A23] Artem I. Ivanov. Composite of Fluorinated Graphene with Nanoparticles  $V_2O_5$  as Material for Flexible and Printed Memristors [приглашённый устный доклад] / Global Conference on Carbon Nanotubes and Graphene Technologies : Digital Abstract Book (Milan ; March 28-29, 2019) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://scientificfederation.com/graphene-technology-2019/#>. – Загл. с экрана.

[A24] Иванов А.И., Импульсные измерения резистивных переключений в композитных материалах на основе фторированного графена/ А.И. Иванов, И.В. Антонова //Третья российская конференция "Графен: молекула и 2D кристалл", Новосибирск, 5-9 августа 2019 г.): Программа и сборник тезисов докладов. – С 66 [электронный ресурс] – Режим доступа: [http://grapheneconf.nsu.ru/obj/abstract\\_book2019\\_13\\_08.pdf](http://grapheneconf.nsu.ru/obj/abstract_book2019_13_08.pdf) ( 3-е место (диплом) за устный доклад в конкурсе молодых учёных).

[A25] Наноструктурирование материалов на основе графена путем облучения тяжелыми ионами высоких энергий / Н.А. Небогатикова, И.В. Антонова, А.И. Иванов, А. Олейничак, В.А. Скуратов // Третья российская конференция "Графен: молекула и 2D кристалл", Новосибирск, 5-9 августа 2019 г.): Программа и сборник тезисов докладов. – С 23 [электронный ресурс] – Режим доступа: [http://grapheneconf.nsu.ru/obj/abstract\\_book2019\\_13\\_08.pdf](http://grapheneconf.nsu.ru/obj/abstract_book2019_13_08.pdf).

[A26] Ivanov A.I., Progress in fluorinated graphene-based materials for memristors [приглашённый устный доклад] / 2th Global Conference on Carbon Nanotubes and Graphene Technologies: Digital Abstract Book (Lisbon, Portugal; February 13-14, 20) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.scientificfederation.com/graphene-technology-2020/graphene-technology-2020ebook/#features/35>.

[A27] Ivanov A.I., The resistive switching effect in graphene based materials for flexible and printed electronics [приглашённый устный доклад] / XXI International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices // EDM 2020 : Digital Abstract Book (Novosibirsk, 29 June - 3 July, 2020) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: - [https://lomonosov-msu.ru/file/event/5946/eid5946\\_attach\\_7183468859553b806fc6fec2e540cf4db0c4da7d.pdf](https://lomonosov-msu.ru/file/event/5946/eid5946_attach_7183468859553b806fc6fec2e540cf4db0c4da7d.pdf)

## Список литературы

1. Resistance random access memory / T.C. Chang, K.C. Chang, T.M. Tsai, T.J. Chu, S.M. Sze // *Materials Today*. – 2016. – Vol. 19. – №5. – Pp. 254-264.
2. Recent progress in resistive random access memories: materials, switching mechanisms, and performance / F. Pan, S. Gao, C. Chen, C. Song, F. Zeng // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. – 2014. – Vol. 83. – Pp. 1-59.
3. Polymer memristor for information storage and neuromorphic applications / Y. Chen, G. Liu, C. Wang, W. Zhang, R.W. Li, L. Wang // *Materials Horizons*. – 2014. – Vol. 1. – №5. – Pp. 489-506.
4. Graphene and related materials for resistive random access memories / F. Hui, E. Grustan-Gutierrez, S. Long, Q. Liu, A.K. Ott, A.C. Ferrari, M. Lanza // *Advanced Electronic Materials*. – 2017. – Vol. 3. – № 8. – P. 1600195.
5. Novel concepts in functional resistive switching memories / K. Qian, V.C. Nguyen, T. Chen, P.S. Lee // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2016. – Vol. 4. – №41. – Pp. 9637-9645.
6. Rani A. A mechanistic study on graphene-based nonvolatile ReRAM devices / A. Rani, D. H. Kim // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2016. – Vol. 4. – №47. – Pp. 11007-11031.
7. Yang J. J. Memristive devices for computing / J.J. Yang, D.B. Strukov, D.R. Stewart // *Nature nanotechnology*. – 2013. – Vol. 8. – №1. – P. 13.
8. Graphene oxide thin films for flexible nonvolatile memory applications / H.Y. Jeong [et al.] // *Nano letters*. – 2010. – Vol. 10. – №11. – Pp. 4381-4386.
9. Hazra P. Gate controllable resistive random access memory devices using reduced graphene oxide / P. Hazra, A.N. Resmi, K.B. Jinesh // *Applied Physics Letters*. – 2016. – Vol. 108. – №15. – C. 153503.
10. One-Step All-Solution-Based Au–GO Core–Shell Nanosphere Active Layers in Nonvolatile ReRAM Devices / A. Rani, D.B. Velusamy, F. Marques Mota, Y.H. Jang, R.H. Kim, C. Park, D.H. Kim // *Advanced Functional Materials*. – 2017. – Vol. 27. – №10. – P. 1604604.
11. The missing memristor found / D.B. Strukov, G.S. Snider, D.R. Stewart, R.S. Williams // *Nature*. – 2008. – T. 453. – №7191. – P. 80.
12. Chua L.O. Memristors-the missing circuit element / L.O. Chua // *IEEE Trans. Circuit Theory*. – 1971. – Vol. 18. – №5. – Pp. 507-519.
13. Chua L. O. Memristive devices and systems / L.O. Chua, S.M. Kang // *Proceedings of the IEEE*. – 1976. – Vol. 64. – №2. – Pp. 209-223.



14. Pershin Y. V. Memory effects in complex materials and nanoscale systems / Y.V. Pershin, M. Di Ventra // *Advances in Physics*. – 2011. – Vol. 60. – №2. – Pp. 145-227.
15. Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices / J.J. Yang, M.D. Pickett, X. Li, D.A. Ohlberg, D.R. Stewart, R.S. Williams // *Nature nanotechnology*. – 2008. – Vol. 3. – №7. – Pp. 429-433.
16. A fast, high-endurance and scalable non-volatile memory device made from asymmetric Ta<sub>2</sub>O<sub>5-x</sub>/TaO<sub>2-x</sub> bilayer structures / M.J. Lee [et al.] // *Nature materials*. – 2011. – Vol. 10. – №8. – Pp. 625-630.
17. Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO<sub>2</sub> resistive switching memory / D.H. Kwon, K.M. Kim, J.H. Jang, J.M. Jeon, M.H. Lee, G.H. Kim, X.S. Li, G.S. Park, B. Lee, S. Han, M. Kim, C.S. Hwang // *Nature nanotechnology*. – 2010. – Vol. 5. – №2. – Pp. 148-153.
18. Observation of conducting filament growth in nanoscale resistive memories / Y. Yang, P. Gao, S. Gaba, T. Chang, X. Pan, W. Lu // *Nature communications*. – 2012. – Vol. 3. – Pp. 732.
19. Wuttig M. Phase-change materials for rewriteable data storage / M. Wuttig, N. Yamada // *Nature materials*. – 2007. – Vol. 6. – №11. – Pp. 824-832.
20. Hysteresis in the Voltage Dependence of HCN Channels Conversion between Two Modes Affects Pacemaker Properties / R. Männikkö, S. Pandey, H.P. Larsson, F. Elinder // *The Journal of general physiology*. – 2005. – Vol. 125. – №3. – Pp. 305-326.
21. Bruening-Wright A. Kinetic relationship between the voltage sensor and the activation gate in spHCN channels / A. Bruening-Wright, F. Elinder, H.P. Larsson // *The Journal of General Physiology*. – 2007. – Vol. 130. – №1. – Pp. 71-81.
22. Human blood liquid memristor / S.P. Kosta, Y.P. Kosta, M. Bhatele, Y.M. Dubey, A. Gaur, S. Kosta, J. Gupta, A. Patel, B. Patel // *International Journal of Medical Engineering and Informatics*. – 2011. – Vol. 3. – №1. – Pp. 16-29.
23. Sharma G. Imply logic based on TiO<sub>2</sub> memristor model for computational circuits / G. Sharma, L. Bhargava // *International Conference on Circuits, Power and Computing Technologies [ICCPCT-2015]*. – IEEE, 2015. – Pp. 1-7.
24. HfOx-based vertical resistive switching random access memory suitable for bit-cost-effective three-dimensional cross-point architecture / S. Yu, H.Y. Chen, B. Gao, J. Kang, H.S.P. Wong // *ACS Nano*. – 2013. – Vol. 7. – №3. – Pp. 2320-2325.

25. Resistive switching characteristics of sputtered AlN thin films / Z.L. Tseng, L.C. Chen, W.Y. Li, S.Y. Chu // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42. – №8. – Pp. 9496-9503.
26. Effect of nanopyramid bottom electrodes on bipolar resistive switching phenomena in nickel nitride films-based crossbar arrays / H.D. Kim, M.J. Yun, S.M. Hong, T.G. Kim // *Nanotechnology*. – 2014. – Vol. 25. – №12. – P. 125201.
27. Gate-tunable memristive phenomena mediated by grain boundaries in single-layer MoS<sub>2</sub> / V.K. Sangwan, D. Jariwala, I.S. Kim, K.S. Chen, T.J. Marks, L.J. Lauhon, M.C. Hersam // *Nature Nanotechnology*. – 2015. – Vol. 10. – №5. – P. 403.
28. Resistive switching memories in MoS<sub>2</sub> nanosphere assemblies / X.Y. Xu, Z.Y. Yin, C.X. Xu, J. Dai, J.G. Hu, // *Applied Physics Letters*. – 2014. – Vol. 104. – №3. – P. 033504.
29. MoS<sub>2</sub> memristor with photoresistive switching / W. Wang, G.N. Panin, X. Fu, L. Zhang, P. Ilanchezhyan, V. O. Pelenovich, D. Fu, T.W. Kang // *Scientific reports*. – 2016. – Vol. 6. – P. 31224.
30. A Redox-Based Resistive Switching Memory Device Consisting of Organic–Inorganic Hybrid Perovskite/Polymer Composite Thin Film / E. Ercan, J.Y. Chen, P.C. Tsai, J.Y. Lam, S.C.W. Huang, C.C. Chueh, W.C. Chen // *Advanced Electronic Materials*. – 2017. – Vol. 3. – №12. – P. 1700344.
31. Sun Y. Nonvolatile ternary resistive switching memory devices based on the polymer composites containing zinc oxide nanoparticles / Y. Sun, D. Wen, X. Bai // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2018. – Vol. 20. – №8. – Pp. 5771-5779.
32. Effect of adding a polymer and varying device size on the resistive switching characteristics of perovskite nanocubes heterojunction / Y.J. Yang, M.M. Rehman, G.U. Siddiqui, K.H. Na, K.H. Choi // *Current Applied Physics*. – 2017. – Vol. 17. – №12. – Pp. 1733-1741.
33. Bipolar resistive switching memory behaviors of the micro-size composite particles / G. Zhou, B. Sun, X. Liu, B. Wu, S. Zhang, A. Zhou // *Composite Structures*. – 2017. – Vol. 166. – Pp. 177-183.
34. Electrical reliability, multilevel data storage and mechanical stability of MoS<sub>2</sub>-PMMA nanocomposite-based non-volatile memory device / S. Bhattacharjee, P.K. Sarkar, M. Prajapat, A. Roy // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2017. – Vol. 50. – №26. – P. 265103.
35. Flexible nonvolatile resistive memory devices based on SrTiO<sub>3</sub> nanosheets and polyvinylpyrrolidone composites / G. Chen, P. Zhang, L. Pan, L. Qi, F. Yu, C. Gao // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2017. – Vol. 5. – №37. – Pp. 9799-9805.

36. Kaur R. Incorporation of inorganic nanoparticles into an organic polymer matrix for data storage application / R. Kaur, J. Singh, S.K. Tripathi // *Current Applied Physics*. – 2017. – Vol. 17. – №5. – Pp. 756-762.
37. Unipolar nonvolatile memory devices based on the composites of poly (9-vinylcarbazole) and zinc oxide nanoparticles / E. Zhao, D. Liu, L. Liu, X. Yang, W. Kan, Y. Sun // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2017. – Vol. 28. – №16. – Pp. 11749-11754.
38. Li Y. Interfacial effects on resistive switching of flexible polymer thin films embedded with TiO<sub>2</sub> nanoparticles / Y. Li, W. Sui, J. C. Li // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – Vol. 121. – №14. – Pp. 7944-7950.
39. An All-Organic Composite System for Resistive Change Memory via the Self-Assembly of Plastic-Crystalline Molecules / A.N. Cha, S.A. Lee, S. Bae, S.H. Lee, D.S. Lee, G. Wang, T.W. Kim // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2017. – Vol. 9. – №3. – Pp. 2730-2738.
40. Bipolar resistive switching and nonvolatile memory effect in poly (3-hexylthiophene)–carbon nanotube composite films / D. Chaudhary, S. Munjal, N. Khare, V.D. Vankar // *Carbon*. – 2018. – Vol. 130. – Pp. 553-558.
41. Flexible rewritable organic memory devices using nitrogen-doped CNTs/PEDOT: PSS composites / I. Rosales-Gallegos, J.A. Ávila-Niño, D. Hernández-Arriaga, M. Reyes-Reyes, R. López-Sandoval // *Organic Electronics*. – 2017. – Vol. 45. – Pp. 159-168.
42. Comprehensive resistive switching behavior of hybrid polyvinyl alcohol and TiO<sub>2</sub> nanotube nanocomposites identified by combining experimental and density functional theory studies / N.K. Pham, N.H. Vu, V. Van Pham, H.K.T. Ta, T.M. Cao, N. Thoai, V.C. Tran // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2018. – Vol. 6. – №8. – Pp. 1971-1979.
43. Fully Printed Memristors from Cu–SiO<sub>2</sub> Core–Shell Nanowire Composites / M.J. Catenacci, P.F. Flowers, C. Cao, J.B. Andrews, A.D. Franklin, B.J. Wiley // *Journal of Electronic Materials*. – 2017. – Vol. 46. – №7. – Pp. 4596-4603.
44. Non-Volatile ReRAM Devices Based on Self-Assembled Multilayers of Modified Graphene Oxide 2D Nanosheets / A. Rani, D.B. Velusamy, R.H. Kim, K. Chung, F.M. Mota, C. Park, D.H. Kim // *Small*. – 2016. – Vol. 12. – №44. – Pp. 6167-6174.

45. Pergament A. L. Optical and electrical properties of vanadium pentoxide xerogel films: modification in electric field and the role of ion transport / A.L. Pergament, E.L. Kazakova, G.B. Stefanovich // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2002. – Vol. 35. – №17. – P. 2187.
46. Characterization of nanostructured VO<sub>2</sub> thin films grown by magnetron controlled sputtering deposition and post annealing method / S. Chen, J. Lai, J. Dai, H. Ma, H. Wang, X. Yi // *Optics Express*. – 2009. – Vol. 17. – №26. – Pp. 24153-24161.
47. Nag J. Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanoparticles / J. Nag, R. F. Haglund Jr. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2008. – Vol. 20. – №26. – Pp. 264016.
48. Vanadium dioxide: metal-insulator transition, electrical switching and oscillations. A review of state of the art and recent progress / A. Pergament, A. Crunteanu, A. Beaumont, G. Stefanovich, A. Velichko // *arXiv:1601.06246*. – 2016.
49. Attaining resistive switching characteristics and selector properties by varying forming polarities in a single HfO<sub>2</sub>-based RRAM device with a vanadium electrode / C.Y. Lin [et al.] // *Nanoscale*. – 2017. – Vol. 9. – №25. – Pp. 8586-8590.
50. Switching mechanism in two-terminal vanadium dioxide devices / I.P. Radu [et al.] // *Nanotechnology*. – 2015. – Vol. 26. – №16. – P. 165202.
51. Atomic layer deposition of transparent VO<sub>x</sub> thin films for resistive switching applications / T. Singh, S. Wang, N. Aslam, H. Zhang, S. Hoffmann-Eifert, S. Mathur // *Chemical vapor deposition*. – 2014. – Vol. 20. – №7-8-9. – Pp. 291-297.
52. Kristoffersen H. H. Structure of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>· n H<sub>2</sub>O Xerogels / H.H. Kristoffersen, H. Metiu // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – Vol. 120. – №7. – Pp. 3986-3992.
53. Bipolar resistive switching in room temperature grown disordered vanadium oxide thin-film devices / F.J. Wong, T.S. Sriram, B.R. Smith, S. Ramanathan // *Solid-State Electronics*. – 2013. – Vol. 87. – Pp. 21-26.
54. Influence of Thermal Annealing Treatment on Bipolar Switching Properties of Vanadium Oxide Thin-Film Resistance Random-Access Memory Devices / K.H. Chen, C.M. Cheng, M.C. Kao, K.C. Chang, T.C. Chang, T.M. Tsai, S. Wu, F.Y. Su // *Journal of Electronic Materials*. – 2017. – Vol. 46. – №4. – Pp. 2147-2152.

55. Integrated all-organic  $8 \times 8$  one transistor-one resistor (1T-1R) crossbar resistive switching memory array / Y. Ji, A.N. Cha, S.A. Lee, S. Bae, S.H. Lee, D.S. Lee, H. Choi, G. Wang, T.W. Kim // *Organic Electronics*. – 2016. – Vol. 29. – Pp. 66-71.
56. Resistive switching in polymethyl methacrylate thin films / J. Mangalam, S. Agarwal, A.N. Resmi, M. Sundararajan K.B. Jinesh // *Organic Electronics*. – 2016. – Vol. 29. – Pp. 33-38.
57. Ma L. P. Organic electrical bistable devices and rewritable memory cells / L.P. Ma, J. Liu, Y. Yang // *Applied Physics Letters*. – 2002. – Vol. 80. – №16. – Pp. 2997-2999.
58. Analysis on switching mechanism of graphene oxide resistive memory device / S. Ki Hong, J. Eun Kim, S.O. Kim, B. Jin Cho // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – Vol. 110. – №4. – P. 044506.
59. Mechanism of nonvolatile resistive switching in graphene oxide thin films / F. Zhuge, B. Hu, C. He, X. Zhou, Z. Liu, R.W. Li // *Carbon*. – 2011. – Vol. 49. – №12. – Pp. 3796-3802.
60. Kim W. K. Effect of a PEDOT: PSS modified layer on the electrical characteristics of flexible memristive devices based on graphene oxide: polyvinylpyrrolidone nanocomposites / W.K. Kim, C. Wu, T.W. Kim // *Applied Surface Science*. – 2018. – Vol. 444. – Pp. 65-70.
61. Resistive switching effect in the planar structure of all-printed, flexible and rewritable memory device based on advanced 2D nanocomposite of graphene quantum dots and white graphene flakes / M.M. Rehman, G.U. Siddiqui, S. Kim, K.H. Choi // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2017. – Vol. 50. – №33. – P. 335104.
62. Bok C. H. Operating mechanisms of highly-reproducible write-once-read-many-times memory devices based on graphene quantum dot: poly (methyl silsesquioxane) nanocomposites / C.H. Bok, C. Wu, T.W. Kim // *Applied Physics Letters*. – 2017. – Vol. 110. – №1. – P. 013301.
63. Ternary Resistance Switching Memory Behavior Based on Graphene Oxide Embedded in a Polystyrene Polymer Layer / Y. Sun, D. Wen, X. Bai, J. Lu, C. Ai // *Scientific reports*. – 2017. – Vol. 7. – №1. – P. 3938.
64. Yang P. Nonvolatile resistance switching memory devices fabricated from the photopolymerized poly (N-vinylcarbazole)-graphene oxide composites / P. Yang, X. Ma, X. Ni // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2017. – Vol. 28. – №4. – Pp. 3695-3702.
65. Nonvolatile memory devices based on poly (vinyl alcohol) + graphene oxide hybrid composites / Y. Sun, J. Lu, C. Ai, D. Wen // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – Vol. 18. – №16. – Pp. 11341-11347.

66. Graphene/fluorinated graphene systems for a wide spectrum of electronics application / I.V. Antonova, I.K. Kotin, I.I. Kurkina, A.I. Ivanov, E.A. Yakimchuk, N.A. Nebogatikova, V.I. Vdovin, A.K. Gutakovskii, R.A. Soots // *Journal of Material Science & Engineering*. – 2017. – Vol. 6. – №379. – Pp. 2169-0022.1000379.
67. Functionalization of graphene and few-layer graphene films in an hydrofluoric acid aqueous solution / N.A. Nebogatikova, I.V. Antonova, V.Y. Prinz, V.A. Volodin, D.A. Zatsepin, E.Z. Kurmaev, I.S. Zhidkov, S.O. Cholakh // *Nanotechnologies in Russia*. – 2014. – Vol. 9. – №1-2. – Pp. 51-59.
68. Two-layer and composite films based on oxidized and fluorinated graphene / A.I. Ivanov, N.A. Nebogatikova, I.A. Kotin, I.V. Antonova // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2017. – Vol. 19. – №29. – Pp. 19010-19020.
69. Resistive switching effect and traps in partially fluorinated graphene films / I.I. Kurkina, I.V. Antonova, N.A. Nebogatikova, A.N. Kapitonov, S.A. Smagulova // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2016. – Vol. 49. – №9. – Pp. 095303.
70. Mechanism of resistive switching in films based on partially fluorinated graphene / A.I. Ivanov, N.A. Nebogatikova, I.I. Kurkina, I.V. Antonova // *Semiconductors*. – 2017. – Vol. 51. – №10. – Pp. 1306-1312.
71. Fluorinated graphene suspension for flexible and printed electronics: Flakes, 2D films, and heterostructures / I.V. Antonova, I.I. Kurkina, A.K. Gutakovskii, I.A. Kotin, A.I. Ivanov, N.A. Nebogatikova, R.A. Soots, S.A. Smagulova // *Materials & Design*. – 2019. – Vol. 164. – P. 107526.
72. Electrochemical metallization memories—fundamentals, applications, prospects / I. Valov, R. Waser, J.R. Jameson, M.N. Kozicki // *Nanotechnology*. – 2011. – Vol. 22. – №25. – P. 254003.
73. Electrochemical metallization cells—blending nanoionics into nanoelectronics? / W. Lu, D.S. Jeong, M. Kozicki, R. Waser // *MRS Bulletin*. – 2012. – Vol. 37. – №2. – Pp. 124-130.
74. Atomic switch: Atom/ion movement controlled devices for beyond Von-Neumann computers / T. Hasegawa, K. Terabe, T. Tsuruoka, M. Aono // *Advanced Materials*. – 2012. – Vol. 24. – №2. – Pp. 252-267.
75. Yang Y. Nanoscale resistive switching devices: mechanisms and modeling / Y. Yang, W. Lu // *Nanoscale*. – 2013. – Vol. 5. – №21. – Pp. 10076-10092.

76. Nonvolatile resistive switching in single crystalline ZnO nanowires / Y.C. Yang, X.X. Zhang, M. Gao, F. Zeng, W.Y. Zhou, S.S. Xie, F. Pan // *Nanoscale*. – 2011. – Vol. 3. – №4. – Pp. 1917-1921.
77. Direct observation of oxygen movement during resistance switching in NiO/Pt film / C. Yoshida, K. Kinoshita, T. Yamasaki, Y. Sugiyama // *Applied Physics Letters*. – 2008. – Vol. 93. – №4. – P. 042106.
78. Resistive switching mechanisms relating to oxygen vacancies migration in both interfaces in Ti/HfO<sub>x</sub>/Pt memory devices / Y.S. Lin, F. Zeng, S.G. Tang, H.Y. Liu, C. Chen, S. Gao, Y.G. Wang, F. Pan // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – Vol. 113. – №6. – P. 064510.
79. Oxygen migration induced resistive switching effect and its thermal stability in W/TaO<sub>x</sub>/Pt structure / C. Chen, C. Song, J. Yang, F. Zeng, F. Pan // *Applied Physics Letters*. – 2012. – Vol. 100. – №25. – P. 253509.
80. Flexible organic bistable devices based on graphene embedded in an insulating poly (methyl methacrylate) polymer layer / D.I. Son, T.W. Kim, J.H. Shim, J.H. Jung, D.U. Lee, J.M. Lee, W. Il Park, W.K. Choi // *Nano letters*. – 2010. – Vol. 10. – №7. – Pp. 2441-2447.
81. Nitride memristors / B.J. Choi [et al.] // *Applied Physics A*. – 2012. – Vol. 109. – №1. – Pp. 1-4.
82. Kim H. D. Ultrafast resistive-switching phenomena observed in NiN-based ReRAM cells / H.D. Kim, H.M. An, T.G. Kim // *IEEE Transactions on Electron Devices*. – 2012. – Vol. 59. – №9. – Pp. 2302-2307.
83. Redox-based resistive switching memories—nanoionic mechanisms, prospects, and challenges / R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, K. Szot // *Advanced Materials*. – 2009. – Vol. 21. – №25-26. – Pp. 2632-2663.
84. Metal oxide memories based on thermochemical and valence change mechanisms / J.J. Yang, I.H. Inoue, T. Mikolajick, C.S. Hwang // *MRS Bulletin*. – 2012. – Vol. 37. – №2. – Pp. 131-137.
85. Comprehensive study of the resistance switching in SrTiO<sub>3</sub> and Nb-doped SrTiO<sub>3</sub> / X.G. Chen, X.B. Ma, Y.B. Yang, L.P. Chen, G.C. Xiong, G.J. Lian, Y.C. Yang, J.B. Yang // *Applied Physics Letters*. – 2011. – Vol. 98. – №12. – P. 122102.
86. Yan Z. B. Coexistence of high performance resistance and capacitance memory based on multilayered metal-oxide structures / Z.B. Yan, J.M. Liu // *Scientific Reports*. – 2013. – Vol. 3. – P. 2482.

87. Charge trapping-detrapping induced resistive switching in  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$  / X. Zou, H.G. Ong, L. You, W. Chen, H. Ding, H. Funakubo, L. Chen, J. Wang // *AIP Advances*. – 2012. – Vol. 2. – №3. – P. 032166.
88. Switching mechanism transition induced by annealing treatment in nonvolatile Cu/ZnO/Cu/ZnO/Pt resistive memory: from carrier trapping/detrapping to electrochemical metallization / Y.C. Yang, F. Pan, F. Zeng, M. Liu // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – Vol. 106. – №12. – P. 123705.
89. Mechanism for bistability in organic memory elements / L.D. Bozano, B.W. Kean, V.R. Deline, J.R. Salem, J.C. Scott // *Applied Physics Letters*. – 2004. – Vol. 84. – №4. – Pp. 607-609.
90. Organic Materials and Thin-Film Structures for Cross-Point Memory Cells Based on Trapping in Metallic Nanoparticles / L.D. Bozano, B.W. Kean, M. Beinhoff, K.R. Carter, P.M. Rice, J.C. Scott // *Advanced Functional Materials*. – 2005. – Vol. 15. – №12. – Pp. 1933-1939.
91. Simmons J. G. New conduction and reversible memory phenomena in thin insulating films / J.G. Simmons, R.R. Verderber // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. – 1967. – Vol. 301. – №1464. – Pp. 77-102.
92. Lin H. T. Carrier transport mechanism in a nanoparticle-incorporated organic bistable memory device / H.T. Lin, Z. Pei, Y.J. Chan // *IEEE Electron Device Letters*. – 2007. – Vol. 28. – №7. – Pp. 569-571.
93. Electrical memory devices based on inorganic/organic nanocomposites / T.W. Kim, Y. Yang, F. Li, W.L. Kwan // *NPG Asia Materials*. – 2012. – Vol. 4. – №6. – P. e18.
94. Flexible multilevel resistive memory with controlled charge trap B- and N-doped carbon nanotubes / S.K. Hwang, J.M. Lee, S. Kim, J.S. Park, H.I. Park, C.W. Ahn, K.J. Lee, T. Lee, S.O. Kim // *Nano letters*. – 2012. – Vol. 12. – №5. – Pp. 2217-2221.
95. Synthesis of blue light-emitting graphene quantum dots and their application in flexible nonvolatile memory / L. Kou, F. Li, W. Chen, T. Guo // *Organic Electronics*. – 2013. – Vol. 14. – №6. – Pp. 1447-1451.
96. Reproducible switching effect in thin oxide films for memory applications / A. Beck, J.G. Bednorz, Ch. Gerber, C. Rossel, D. Widmer // *Applied Physics Letters*. – 2000. – Vol. 77. – №1. – Pp. 139-141.
97. Colossal electroresistance of a  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  thin film at room temperature / A. Odagawa, H. Sato, I.H. Inoue, H. Akoh, M. Kawasaki, Y. Tokura // *Physical Review B*. – 2004. – Vol. 70. – №22. – Pp. 224403.



98. A size-dependent nanoscale metal–insulator transition in random materials / A.B.K. Chen, S.G. Kim, Y. Wang, W.S. Tung, I.W. Chen // *Nature Nanotechnology*. – 2011. – Vol. 6. – №4. – P. 237.
99. Temperature dependence of high-and low-resistance bistable states in polycrystalline NiO films / K. Jung, H. Seo, Y. Kim, H. Im, J. Hong, J.W. Park, J.K. Lee // *Applied Physics Letters*. – 2007. – Vol. 90. – №5. – P. 052104.
100. Low-temperature-grown transition metal oxide based storage materials and oxide transistors for high-density non-volatile memory / M.-J. Lee [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2009. – Vol. 19. – №10. – Pp. 1587-1593.
101. Dynamic evolution of conducting nanofilament in resistive switching memories / J.Y. Chen, C.L. Hsin, C.W. Huang, C.H. Chiu, Y.T. Huang, S.J. Lin, W.W. Wu, L.J. Chen // *Nano letters*. – 2013. – Vol. 13. – №8. – Pp. 3671-3677.
102. Segui Y. Switching in polystyrene films: Transition from on to off state / Y. Segui, B. Ai, H. Carchano // *Journal of Applied Physics*. – 1976. – Vol. 47. – №1. – Pp. 140-143.
103. Filamentary resistive switching localized at cathode interface in NiO thin films / K.M. Kim, B.J. Choi, S.J. Song, G.H. Kim, C.S. Hwang // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2009. – Vol. 156. – №12. – Pp. G213-G216.
104. Carrier type dependence on spatial asymmetry of unipolar resistive switching of metal oxides / K. Nagashima [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2013. – Vol. 103. – №17. – P. 173506.
105. Kim K. M. Localized switching mechanism in resistive switching of atomic-layer-deposited TiO<sub>2</sub> thin films / K.M. Kim, B.J. Choi, C.S. Hwang // *Applied Physics Letters*. – 2007. – Vol. 90. – №24. – P. 242906.
106. Unipolar resistive switching properties of diamondlike carbon-based RRAM devices / D. Fu, D. Xie, T. Feng, C. Zhang, J. Niu, H. Qian, L. Liu // *IEEE Electron Device Letters*. – 2011. – Vol. 32. – №6. – Pp. 803-805.
107. Carbon-based resistive memory / F. Kreupl [et al.] // *IEEE International Electron Devices Meeting*. – IEEE, 2008. – Pp. 1-4.
108. Preparation and characteristics of nanoscale diamond-like carbon films for resistive memory applications / F. Di, X. Dan, Z. Chen-Hui, Z. Di, N. Jie-Bin, Q. He, L. Li-Tian // *Chinese Physics Letters*. – 2010. – Vol. 27. – №9. – P. 098102.

109. Real-time observation of tubule formation from amorphous carbon nanowires under high-bias Joule heating / J.Y. Huang, S. Chen, Z.F. Ren, G. Chen, M.S. Dresselhaus // *Nano letters*. – 2006. – Vol. 6. – №8. – Pp. 1699-1705.
110. Resistance switching at the nanometre scale in amorphous carbon / A. Sebastian, A. Pauza, C. Rossel, R.M. Shelby, A.F. Rodri'guez, H. Pozidis, E. Eleftheriou // *New Journal of Physics*. – 2011. – Vol. 13. – №1. – P. 013020.
111. Atomristor: nonvolatile resistance switching in atomic sheets of transition metal dichalcogenides / R. Ge, X. Wu, M. Kim, J. Shi, S. Sonde, L. Tao, Y. Zhang, J. C.Lee, D. Akinwande // *Nano letters*. – 2017. – Vol. 18. – №1. – Pp. 434-441.
112. Programmable polymer thin film and non-volatile memory device / J.Y. Ouyang, C.W. Chu, C.R. Szmada, L.P. Ma, Y. Yang // *Nature Materials*. – 2004. – Vol. 3. – №12. – P. 918.
113. Organic donor–acceptor system exhibiting electrical bistability for use in memory devices / C.W. Chu, J. Ouyang, H.H. Tseng, Y. Yang // *Advanced Materials*. – 2005. – Vol. 17. – №11. – Pp. 1440-1443.
114. Nonvolatile polymer memory device based on bistable electrical switching in a thin film of poly (N-vinylcarbazole) with covalently bonded C<sub>60</sub> / Q.D. Ling, S.L. Lim, Y. Song, C.X. Zhu, D.S.H. Chan, E.T. Kang, K.G. Neoh // *Langmuir*. – 2007. – Vol. 23. – №1. – Pp. 312-319.
115. Conjugated-polymer-functionalized graphene oxide: synthesis and nonvolatile rewritable memory effect / X.D. Zhuang, Y. Chen, G. Liu, P.P. Li, C.X. Zhu, E.T. Kang, K.G. Noeh, B. Zhang, J.H. Zhu, Y.X. Li // *Advanced Materials*. – 2010. – Vol. 22. – №15. – Pp. 1731-1735.
116. Bandyopadhyay A. Multilevel conductivity and conductance switching in supramolecular structures of an organic molecule / A. Bandyopadhyay, A. J. Pal // *Applied Physics Letters*. – 2004. – Vol. 84. – №6. – Pp. 999-1001.
117. Non-volatile WORM memory device based on an acrylate polymer with electron donating carbazole pendant groups / E. Teo, Q. Ling, Y. Song, Y. Tan, W. Wang, E. Kang, D. Chan, C. Zhu // *Organic Electronics*. – 2006. – Vol. 7. – №3. – Pp. 173-180.
118. Conformation-induced electrical bistability in non-conjugated polymers with pendant carbazole moieties / S.L. Lim, Q. Ling, E.Y.H. Teo, C.X. Zhu, D.S.H. Chan, E.T. Kang, K.G. Neoh // *Chemistry of Materials*. – 2007. – Vol. 19. – №21. – Pp. 5148-5157.

119. An effective Friedel– Crafts postfunctionalization of poly (N-vinylcarbazole) to tune carrier transportation of supramolecular organic semiconductors based on  $\pi$ -stacked polymers for nonvolatile flash memory cell / L.H. Xie, Q.D. Ling, X.Y. Hou, W. Huang // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – Vol. 130. – №7. – Pp. 2120-2121.
120. Western Digital: [сайт] [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.westerndigital.com/company/innovations#non-volatile-memory> (дата обращения: 28.05.2019).
121. Crossbar: [сайт] [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.crossbar-inc.com/en/products/solutions/> (дата обращения: 28.05.2019).
122. DigChip : [сайт] [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.digchip.com/datasheets/8754026-8-bit-microcontrollers-mcu-rom-64kb.html> (дата обращения: 21.02.2020).
123. Thin partially reduced oxide-graphene films: structural, optical, and electrical properties / G.N. Alexandrov, S.A. Smagulova, A.N. Kapitonov, F.D. Vasil'eva, I.I. Kurkina, P.V. Vinokurov, V.B. Timofeev, I.V. Antonova // *Nanotechnologies in Russia*. – 2014. – Vol. 9. – №7-8. – Pp. 363-368.
124. Fluorinated graphene dielectric films obtained from functionalized graphene suspension: preparation and properties / N.A. Nebogatikova, I.V. Antonova, V.Ya. Prinz, I.I. Kurkina, V.I. Vdovin, G.N. Aleksandrov, V.B. Timofeev, S.A. Smagulova, E.R. Zakirova, V.G. Kesler // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – Vol. 17. – №20. – Pp. 13257-13266.
125. Fluorinated graphene suspension for inkjet printed technologies / N.A. Nebogatikova, I.V. Antonova, I.I. Kurkina, R.A. Soots, V.I. Vdovin, V.B. Timofeev, S.A. Smagulova, V.Ya. Prinz // *Nanotechnology*. – 2016. – Vol. 27. – №20. – P. 205601.
126. Fluorinated graphene as high performance dielectric materials and the applications for graphene nanoelectronics / K.I. Ho, C. Huang, J. Liao, W. Zhang, L. Li, C. Lai, C. Su // *Scientific Reports*. – 2014. – Vol. 4. – P. 5893.
127. Vanadium oxide thin films and fibers obtained by acetylacetonate sol–gel method / O. Berezina, D. Kirienko, A. Pergament, G. Stefanovich, A. Velichko, V. Zlomanov // *Thin Solid Films*. – 2015. – Vol. 574. – Pp. 15-19.
128. Electrostatic deposition of graphene / A.N. Sidorov, M.M. Yazdanpanah, R. Jalilian, P.J. Ouseph, R.W. Cohn, G.U. Sumanasekera // *Nanotechnology*. – 2007. – Vol. 18. – №13. – P. 135301.

129. Fluorographene nanosheets with broad solvent dispersibility and their applications as a modified layer in organic field-effect transistors / M. Zhu, X. Xie, Y. Guo, P. Chen, X. Ou, G. Yu, M. Liu // *Physical Chemistry & Chemical Physics*. – 2013. – Vol. 15. – №48. – Pp. 20992-21000.
130. High yield synthesis of single-layer graphene microsheets with dimensional control / Z. Chen, T. Huang, B.C. Jin, J. Hu, H. Lu, S. Nutt // *Carbon*. – 2014. – Vol. 68. – Pp. 167-174.
131. Gu Y. Graphene-wrapped CoS nanoparticles for high-capacity lithium-ion storage / Y. Gu, Y. Xu, Y. Wang // *ACS applied materials & interfaces*. – 2013. – Vol. 5. – №3. – Pp. 801-806.
132. Graphene fluoride: a stable stoichiometric graphene derivative and its chemical conversion to graphene / R. Zbořil, F. Karlický, A.B. Bourlinos, T.A. Steriotis, A.K. Stubos, V. Georgakilas, K. Šafářová, D. Jančík, C. Trapalis, M. Otyepka // *Small*. – 2010. – Vol. 6. – №24. – Pp. 2885-2891.
133. Nanopatterning of fluorinated graphene by electron beam irradiation / F. Withers, T.H. Bointon, M. Dubois, S. Russo, M.F. Craciun // *Nano letters*. – 2011. – Vol. 11. – №9. – Pp. 3912-3916.
134. XPS evidence for molecular charge-transfer doping of graphene / D. Choudhury, B. Das, D. Sarma D., C.N.R. Rao // *Chemical Physics Letters*. – 2010. – Vol. 497. – №1-3. – Pp. 66-69.
135. Properties of fluorinated graphene films / J.T. Robinson, J.S. Burgess, C.E. Junkermeier, S.C. Badescu, T.L. Reinecke, F.K. Perkins, M.K. Zalalutdniov, J.W. Baldwin, J.C. Culbertson, P.E. Sheehan, E.S. Snow // *Nano letters*. – 2010. – Vol. 10. – №8. – Pp. 3001-3005.
136. Large homogeneous mono-/bi-layer graphene on 6H-SiC (0 0 0 1) and buffer layer elimination / C. Virojanadara, R. Yakimova, A.A. Zakharov, L. I. Johansson // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2010. – Vol. 43. – №37. – P. 374010.
137. Highly p-doped epitaxial graphene obtained by fluorine intercalation / A.L. Walter, K.J. Jeon, A. Bostwick, F. Speck, M. Ostler, T. Seyller, L. Moreschini, Y.S. Kim, Y.S. Chang, K. Horn, E. Rotenberg // *Applied Physics Letters*. – 2011. – Vol. 98. – №18. – P. 184102.
138. Fluorographene: a two-dimensional counterpart of Teflon / R.R. Nair [et al.] // *Small*. – 2010. – Vol. 6. – №24. – Pp. 2877-2884.
139. Fluorinated graphene for promoting neuro-induction of stem cells / Y. Wang, W.C. Lee, K.K. Manga, P.K. Ang, J. Lu, Y.P. Liu, C.T. Lim, K.P. Loh // *Advanced Materials*. – 2012. – Vol. 24. – №31. – Pp. 4285-4290.

140. High-yield production of highly fluorinated graphene by direct heating fluorination of graphene-oxide / X. Wang, Y. Dai, J. Gao, J. Huang, B. Li, C. Fan, J. Yang, X. Liu // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2013. – Vol. 5. – №17. – Pp. 8294-8299.
141. Comparative study of fluorinated single-and few-wall carbon nanotubes by X-ray photoelectron and X-ray absorption spectroscopy / Y.V. Lavskaya, L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub, N.F. Yudanova, D.V. Vyalikh, A. Fonseca // *Carbon*. – 2009. – Vol. 47. – №7. – Pp. 1629-1636.
142. Гриценко В.А. Физика диэлектрических плёнок: механизмы транспорта заряда и физические основы приборов памяти / Гриценко В.А., Исламов Д.Р. – Новосибирск : ПАРАЛЛЕЛЬ, 2017. – 352 с.
143. Graphene-oxide films printed on rigid and flexible substrates for a wide spectrum of applications / I.V. Antonova, I.A. Kotin, V.I. Popov, F.D. Vasilev, A.N. Kapitonov, S.A. Smagulova // *Semiconductors*. – 2016. – Vol. 50. – №8. – Pp. 1065-1073.
144. Graphene-based composite materials / S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff // *Nature*. – 2006. – Vol. 442. – №7100. – P. 282.
145. Ramasubramaniam R. Homogeneous carbon nanotube/polymer composites for electrical applications / R. Ramasubramaniam, J. Chen, H. Liu // *Applied Physics Letters*. – 2003. – Vol. 83. – №14. – Pp. 2928-2930.
146. Graphene/poly (vinylidene fluoride) composites with high dielectric constant and low percolation threshold / P. Fan, L. Wang, J. Yang, F. Chen, M. Zhong // *Nanotechnology*. – 2012. – Vol. 23. – №36. – P. 365702.
147. Mutlay İ. Percolation behavior of electrically conductive graphene nanoplatelets/polymer nanocomposites: theory and experiment / İ. Mutlay, L.B. Tudoran // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. – 2014. – Vol. 22. – №5. – Pp. 413-433.
148. Patterning nanoroads and quantum dots on fluorinated graphene / M.A. Ribas, A.K. Singh, P.B. Sorokin, B.I. Yakobson // *Nano Research*. – 2011. – Vol. 4. – №1. – Pp. 143-152.
149. Li J. Percolation threshold of conducting polymer composites containing 3D randomly distributed graphite nanoplatelets / J. Li, J. K. Kim // *Composites Science and Technology*. – 2007. – Vol. 67. – №. 10. – Pp. 2114-2120.

150. Dani A. Electrical percolation behavior of short-fiber composites: Experimental characterization and modeling / A. Dani, A.A. Ogale // *Composites science and technology*. – 1996. – Vol. 56. – №8. – Pp. 911-920.
151. Graphene–graphite oxide field-effect transistors / B. Standley, A. Mendez, E. Schmidgall, M. Bockrath // *Nano letters*. – 2012. – Vol. 12. – №3. – Pp. 1165-1169.
152. Temperature-dependent electrical property transition of graphene oxide paper / X. Huang, C. Zhi, P. Jiang, D. Golberg, Y. Bando, T. Tanaka // *Nanotechnology*. – 2012. – Vol. 23. – №45. – P. 455705.
153. Graphene-oxide-based resistive switching device for flexible nonvolatile memory application / C. C. Lin, H.Y. Wu, N.C. Lin, C.H. Lin // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2014. – Vol. 53. – №5S1. – P. 05FD03.
154. Two-Dimensional Fluorinated Graphene: Synthesis, Structures, Properties and Applications / W. Feng, P. Long, Y. Feng, Y. Li // *Advanced Science*. – 2016. – Vol. 3. – №7. – P. 1500413.
155. Photothermally controlled structural switching in fluorinated polyene–graphene hybrids / G. Bruno, G.V. Bianco, M.M. Giangregorio, M. Losurdo, P. Capezzuto // *Physical Chemistry & Chemical Physics*. – 2014. – Vol. 16. – №27. – Pp. 13948-13955.
156. Wei W. Electronic and optical properties of fluorinated graphene: A many-body perturbation theory study / W. Wei, T. Jacob // *Physical Review B*. – 2013. – Vol. 87. – №11. – P. 115431.
157. Exfoliated graphite oxide decorated by PDMAEMA chains and polymer particles / Y. Yang, J. Wang, J. Zhang, J. Liu, X. Yang, H. Zhao // *Langmuir*. – 2009. – Vol. 25. – №19. – Pp. 11808-11814.
158. One-step synthesis of metal nanoparticle decorated graphene by liquid phase exfoliation / K. Liu, L. Liu, L. Luo, D. Jia // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – Vol. 22. – №38. – Pp. 20342-20352.
159. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems / A.C. Ferrari [et al.] // *Nanoscale*. – 2015. – Vol. 7. – №11. – Pp. 4598-4810.
160. On the c-Si surface passivation mechanism by the negative-charge-dielectric Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / B. Hoex, J.J. H. Gielis, M.C.M. Van de Sanden, W.M.M. Kessels // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – Vol. 104. – №11. – P. 113703.
161. Electrical characteristics of thermally evaporated HfO<sub>2</sub> / R. Garg, N.A. Chowdhury, M. Bhaskaran, P.K. Swain, D. Misra // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2004. – Vol. 151. – №10. – Pp. F215-F219.

162. Influence of the SiO<sub>2</sub> interlayer thickness on the density and polarity of charges in Si/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stacks as studied by optical second-harmonic generation / N.M. Terlinden, G. Dingemans, V. Vandalon, R.H.E.C. Bosch, W.M.M. Kessels // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – Vol. 115. – №3. – P. 033708.
163. Waser R. Nanoionics-based resistive switching memories / R. Waser, M. Aono // *Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*. – 2010. – Pp. 158-165.
164. All graphene-based thin film transistors on flexible plastic substrates / S.K. Lee, H.Y. Jang, S. Jang, E. Choi, B.H. Hong, J. Lee, S. Park, J.H. Ahn // *Nano letters*. – 2012. – Vol. 12. – №7. – Pp. 3472-3476.
165. Jewel M. U. Flexible graphene field effect transistor with graphene oxide dielectric on polyimide substrate / M.U. Jewel, T.A. Siddiquee, M.R. Islam // *International Conference on Electrical Information and Communication Technology (EICT-2013)*. – IEEE, 2014. – Pp. 1-5.
166. Chemically isolated graphene nanoribbons reversibly formed in fluorographene using polymer nanowire masks / W.K. Lee, J.T. Robinson, D. Gunlycke, R.R. Stine, C.R. Tamanaha, W.P. King, P.E. Sheehan // *Nano letters*. – 2011. – Vol. 11. – №12. – Pp. 5461-5464.
167. Antonova I.V. Self-organized arrays of graphene and few-layer graphene quantum dots in fluorographene matrix: charge transient spectroscopy / I.V. Antonova, N.A. Nebogatikova, V.Ya. Prinz // *Applied Physics Letters*. – 2014. – Vol. 104. – №19. – P. 193108.
168. Doping graphene with metal contacts / G. Giovannetti, P.A. Khomyakov, G. Brocks, V.M. Karpan, J. Van den Brink, P.J. Kelly // *Physical Review Letters*. – 2008. – Vol. 101. – №2. – P. 026803.
169. High-responsivity graphene/silicon-heterostructure waveguide photodetectors / X. Wang, Z. Cheng, K. Xu, H. K. Tsang, J.B. Xu // *Nature Photonics*. – 2013. – Vol. 7. – №11. – P. 888.
170. Threshold Switching Behavior of Ag-SiTe-Based Selector Device and Annealing Effect on its Characteristics / B. Song, H. Xu, S. Liu, H. Liu, Q. Li // *IEEE Journal of the Electron Devices Society*. – 2018. – Vol. 6. – Pp. 674-679.
171. Unidirectional threshold resistive switching in Au/NiO/Nb: SrTiO<sub>3</sub> devices / M.Q. Guo, Y.C. Chen, C.Y. Lin, Y.F. Chang, B. Fowler, Q.Q. Li, J. Lee, Y.G. Zhao // *Applied Physics Letters*. – 2017. – Vol. 110. – №23. – P. 233504.

172. Reduced threshold current in NbO<sub>2</sub> selector by engineering device structure / X. Liu, S.K. Nandi, D.K. Venkatachalam, K. Belay, S. Song, R.G. Elliman // IEEE Electron Device Letters. – 2014. – Vol. 35. – №10. – Pp. 1055-1057.
173. Multi-layered NiO<sub>y</sub>/NbO<sub>x</sub>/NiO<sub>y</sub> fast drift-free threshold switch with high I<sub>on</sub>/I<sub>off</sub> ratio for selector application / J. Park, T. Hadamek, A.B. Posadas, E. Cha, A.A. Demkov, H. Hwang // Scientific Reports. – 2017. – Vol. 7. – №1. – P. 4068.
174. Threshold Switching in Te–SbO Films for the Selection Device of Crossbar Resistive Memory Applications / J.W. Park, Y.S. Kim, S.W. Ryu, J.H. Lee, J. Heo, H.J. Kim // ECS Solid State Letters. – 2015. – Vol. 4. – №8. – Pp. N5-N8.
175. Impact of threshold voltage variation on 1S1R crossbar array with threshold switching selectors / B. Song, H. Xu, H. Liu, Q. Li // Applied Physics A. – 2017. – Vol. 123. – №5. – P. 356.
176. The mechanism of the asymmetric SET and RESET speed of graphene oxide based flexible resistive switching memories / L.H. Wang, W. Yang, Q.Q. Sun, P. Zhou, H.L. Lu, S.J. Ding, D.W. Zhang // Applied Physics Letters. – 2012. – Vol. 100. – №6. – P. 063509.
177. Highly transparent nonvolatile resistive memory devices from silicon oxide and graphene / J. Yao, J. Lin, Y. Dai, G. Ruan, Z. Yan, L. Li, L. Zhong, D. Natelson, J. M. Tour // Nature Communications. – 2012. – Vol. 3. – P. 1101.
178. Nanoscale imaging and control of resistance switching in VO<sub>2</sub> at room temperature / J. Kim, C. Ko, A. Frenzel, S. Ramanathan, J. E. Hoffman // Applied Physics Letters. – 2010. – Vol. 96. – №21. – P. 213106.
179. Electric-field-induced metal maintained by current of the Mott insulator Ca<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> / F. Nakamura, M. Sakaki, Y. Yamanaka, S. Tamaru, T. Suzuki, Y. Maeno // Scientific Reports. – 2013. – Vol. 3. – P. 2536.
180. Diode-less bilayer oxide (WO<sub>x</sub>–NbO<sub>x</sub>) device for cross-point resistive memory applications / X. Liu, S.M. Sadaf, M. Son, J. Shin, J. Park, J. Lee, S. Park, H. Hwang // Nanotechnology. – 2011. – Vol. 22. – №47. – P. 475702.
181. Cost-effective, transfer-free, flexible resistive random access memory using laser-scribed reduced graphene oxide patterning technology / H. Tian, H. YL. Chen, T.L. Ren, C.Li, Q.T. Xue, M.A. Mohammad, C. Wu, Y. Yang, H.S.P. Wong // Nano letters. – 2014. – Vol. 14. – №6. – Pp. 3214-3219.



182. Ag<sup>+</sup> ion transport studies in a polyvinyl alcohol-based polymer electrolyte system / G. Hirankumar, S. Selvasekarapandian, M.S. Bhuvaneshwari, R. Baskaran, M. Vijayakumar // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2006. – Vol. 10. – №4. – P. 193.
183. Electrochemical synthesis and characterization of silver doped poly (vinyl alcohol)/chitosan hydrogels / K. Nešović, V. Kojić, K.Y. Rhee, V. Mišković-Stanković // *Corrosion*. – 2017. – Vol. 73. – №12. – Pp. 1437-1447.
184. In situ electrochemical synthesis of silver-doped poly (vinyl alcohol)/graphene composite hydrogels and their physico-chemical and thermal properties / M.M. Abudabbus, I. Jevremović, K. Nešović, A. Perić-Grujić, K.Y. Rhee, V. Mišković-Stanković // *Composites. Part B: Engineering*. – 2018. – Vol. 140. – Pp. 99-107.
185. Jabbar W. A. Optical characterization of silver doped poly (vinyl alcohol) films / W.A. Jabbar, N.F. Habubi, S.S. Chiad // *Journal of the Arkansas Academy of Science*. – 2010. – Vol. 64. – №1. – Pp. 101-105.
186. Ghanipour M. Nonlinear optical characterization of the Ag nanoparticles doped in polyvinyl alcohol films / M. Ghanipour, D. Dorrnian // *Optics and Spectroscopy*. – 2015. – Vol. 118. – №6. – Pp. 949-954.
187. Temperature dependent electrical and dielectric properties of Au/polyvinyl alcohol (Ni, Zn-doped)/n-Si Schottky diodes / I. Dökme, Ş. Altındal, T. Tunç, I. Uslu // *Microelectronics Reliability*. – 2010. – Vol. 50. – №1. – Pp. 39-44.
188. Abdelaziz M. Effect of dopant mixture on structural, optical and electron spin resonance properties of polyvinyl alcohol / M. Abdelaziz, E.M. Abdelrazek // *Physica B: Condensed Matter*. – 2007. – Vol. 390. – №1-2. – Pp. 1-9.
189. Zhao J. et al. Ultra-sensitive strain sensors based on piezoresistive nanographene films // *Applied Physics Letters*. – 2012. – T. 101. – №. 6. – C. 063112.
190. Topsakal M., Bağcı V. M. K., Ciraci S. Current-voltage (I– V) characteristics of armchair graphene nanoribbons under uniaxial strain // *Physical Review B*. – 2010. – T. 81. – №. 20. – C. 205437.
191. Pereira V. M. et al. Geometry, mechanics, and electronics of singular structures and wrinkles in graphene // *Physical review letters*. – 2010. – T. 105. – №. 15. – C. 156603.
192. Kim Y. J. et al. Preparation of piezoresistive nano smart hybrid material based on graphene // *Current Applied Physics*. – 2011. – T. 11. – №. 1. – C. S350-S352.

193. Yang W. et al. Growth, characterization, and properties of nanographene //Small. – 2012. – T. 8. – №. 9. – C. 1429-1435.
194. Simmons J. G. Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film //Journal of applied physics. – 1963. – T. 34. – №. 6. – C. 1793-1803.
195. Strumpler R. S., Reichenbach G. Conducting polymer composites //Journal of Electroceramics. – 1999. – T. 3. – №. 4. – C. 329-346.
196. Vossmeier T. et al. Networked Gold- Nanoparticle Coatings on Polyethylene: Charge Transport and Strain Sensitivity //Advanced Functional Materials. – 2008. – T. 18. – №. 11. – C. 1611-1616.
197. Herrmann J. et al. Nanoparticle films as sensitive strain gauges //Applied Physics Letters. – 2007. – T. 91. – №. 18. – C. 183105.
198. Wittstock A., Biener J., Bäumer M. Nanoporous gold: a new material for catalytic and sensor applications //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2010. – T. 12. – №. 40. – C. 12919-12930.
199. Al- solamy F. R., Al- Ghamdi A. A., Mahmoud W. E. Piezoresistive behavior of graphite nanoplatelets based rubber nanocomposites //Polymers for Advanced Technologies. – 2012. – T. 23. – №. 3. – C. 478-482.
200. Lu J. R. et al. Piezoresistive Materials from Directed Shear- Induced Assembly of Graphite Nanosheets in Polyethylene //Advanced functional materials. – 2005. – T. 15. – №. 8. – C. 1358-1363.
201. Antonova I. V. et al. Films fabricated from partially fluorinated graphene suspension: structural, electronic properties and negative differential resistance //Nanotechnology. – 2017. – T. 28. – №. 7. – C. 074001.
202. Jiang J. W., Park H. S. Mechanical properties of MoS<sub>2</sub>/graphene heterostructures //Applied Physics Letters. – 2014. – T. 105. – №. 3. – C. 033108.
203. A new approach to the fabrication of VO<sub>2</sub> nanoswitches with ultra-low energy consumption / V. Y. Prinz, S. V. Mutilin, L. V. Yakovkina, A. K.Gutakovskii, A. I. Komonov // Nanoscale. – 2020. – Vol. 12. – №5. – Pp. 3443-3454.
204. Structure of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>· n H<sub>2</sub>O Xerogel Solved by the Atomic Pair Distribution Function Technique / V. Petkov, P.N. Trikalitis, E.S. Bozin, S.J. Billinge, T. Vogt, M.G. Kanatzidis // Journal of the American Chemical Society. – 2002. – Vol. 124. – №34. – Pp. 10157-10162.
205. Adsorption of H<sub>2</sub>O on the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (010) surface studied by periodic density functional calculations / X. Yin, A. Fahmi, H. Han, A. Endou, S.S.C. Ammal, M. Kubo, K. Teraishi, A. Miyamoto // The Journal of Physical Chemistry B. – 1999. – Vol. 103. – №16. – Pp. 3218-3224.

206. Evolution analysis of  $V_2O_5 \cdot n H_2O$  gels for preparation of xerogels having a high specific surface area and their replicas / K. Ishii, Y. Kimura, T. Yamazaki, Y. Oaki, H. Imai // RSC Advances. – 2017. – Vol. 7. – №57. – Pp. 35711-35716.
207. Engineering of the resistive switching properties in  $V_2O_5$  thin film by atomic structural transition: Experiment and theory / Z. Wan, H. Mohammad, Y. Zhao, C. Yu, R. B. Darling, M. P. Anantram // Journal of Applied Physics. – 2018. – Vol. 124. – №10. – P. 105301.
208. Graphene quantum dots in fluorographene matrix formed by means of chemical functionalization / N.A. Nebogatikova, I.V. Antonova, V.Y. Prinz, V.B. Timofeev, S.A. Smagulova // Carbon. – 2014. – Vol. 77. – Pp. 1095-1103.
209. Low-temperature, solution-processed, layered  $V_2O_5$  hydrate as the hole-transport layer for stable organic solar cells / G. Terán-Escobar, J. Pampel, J.M. Caicedo, M. Lira-Cantú, // Energy & Environmental Science. – 2013. – Vol. 6. – №10. – Pp. 3088-3098.
210. Mechanically modulated tunneling resistance in monolayer  $MoS_2$  / Fu D. et al. // Applied Physics Letters. – 2013. – Vol. 103. – №18. – P. 183105.