

**ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МЕМРИСТОРНЫЕ СТРУКТУРЫ
НА ОСНОВЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА
И УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ****А.Н. Баранов¹, Н.Д. Митюшев^{2,3}, А.А. Фирсов², Е.Н. Кабачков^{4,5}, Г.Н. Панин²**¹*Химический Факультет, Московский государственный университет, Москва, Россия*

E-mail: anb@inorg.chem.msu.ru

²*Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Черноголовка, Московская область, Россия*³*Факультет наук о материалах, Московский государственный университет, Москва, Россия*⁴*Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Московская область, Россия*⁵*ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Московская область, Россия**Статья поступила
20.10.2023**С доработки
11.12.2023**Принята к публикации
25.12.2023*

Исследованы фоточувствительные мемристорные структуры на основе оксида графена, восстановленного в гидротермальных условиях. Длина волны поглощения света в таких структурах контролировалась углеродными наночастицами, нанесенными на поверхность пленки оксида графена. Полученные структуры демонстрировали фотомемристивные состояния, которые контролировались светом различной длины волны и напряжением смещения.

DOI: 10.26902/JSC_id125704
EDN: ZYDMXU

Ключевые слова: оксид графена, восстановленный оксид графена, углеродные наночастицы, допирование азотом, мемристивные состояния, фоточувствительность, фотомемристор.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время потребность в более энергоэффективной и быстрой обработке больших объемов данных становится все более очевидной, поскольку современные транзисторные технологии требуют уменьшения размеров элементов до нескольких нанометров, что приводит к неизбежному росту энергопотребления и ограничению их функциональности. В связи с этим активно исследуются новые типы логических и запоминающих элементов для обработки информации [1–3]. В числе наиболее перспективных устройств – мемристор [4]. С приложением напряжения смещения к этому двухэлектродному устройству и появлением энергонезависимых мемристивных состояний происходит нелинейное изменение его проводимости [3]. Мемристоры могут быть изготовлены на основе различных материалов [5], и один из наиболее перспективных – оксид графена.

Оксид графена – квазидвумерный углеродный материал [6], состоящий из sp^2 - и sp^3 -гибридизованного углерода, который связан с кислородными функциональными группами, проводимость которого можно контролировать [7]. Химическая модификация оксида графена может изменить состав функциональных групп [8] и соотношение sp^2 -гибридизации углерода к sp^3 [9]. Оксид графена демонстрирует смешанную электронную и ионную проводимость [10] и фото-

каталитическую активность [11]. Разработанные методы восстановления оксида графена, в том числе в гидротермальных условиях, позволяют, меняя состав гидротермального раствора, проводить не только его восстановление, но и химическую модификацию.

Восстановление и модификация оксида графена изменяют его электрические и оптические свойства, что можно использовать для разработки энергоэффективных фотомемристоров [12], контролируемых светом. Для контроля поглощения света с разной длиной волны в настоящей работе использованы углеродные наночастицы [13], состоящие из углеродного ядра и функциональных групп на поверхности, состав которых определяется составом прекурсоров. Наиболее распространенный метод получения углеродных частиц – термолиз органических прекурсоров в гидротермальных условиях [14]. Оптические свойства указанных частиц обусловлены электронными переходами при возбуждении их светом [15], а их энергия активации зависит от энергетического барьера каждой конкретной функциональной группы. Это позволяет контролировать оптические свойства структуры в заданном диапазоне оптического поглощения.

В настоящей работе описано получение с использованием метода восстановления оксида графена и его химической модификации в гидротермальных условиях фотомемристивных структур из оксида графена и углеродных наночастиц и исследование их фотоэлектрических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Восстановление пленок оксида графена и их модификация фтором и азотом. Пленка из оксида графена (GO) получена из коллоидного раствора исходного оксида графена (произведено компанией ОАО «Минерал», г. Александров, Владимирская область) в метаноле ($C(GO) = 0.1$ мг/мл) накопыванием на кремниевую подложку Si/SiO₂ при ее вращении. Предварительно подложки Si/SiO₂ термически обрабатывали в муфельной печи при температуре 1000 °С в течение 10 ч с последующим вымачиванием в растворе H₂O:NH₄OH:H₂O₂ = 5:1:1 в течение 1 ч. Нанесенные на Si/SiO₂ пленки оксида графена сушили при температуре 120 °С в течение 3 ч.

Гидротермальную обработку полученных пленок проводили при 90 °С в течение 3 ч с использованием двух типов восстановителей: 1.5 мг/мл аскорбиновой кислоты и 25 мг/мл гидразина, смешанных с 10 мг/мл фторида аммония и 40 мкл гидроксида аммония для получения пленок восстановленного фторированного оксида графена (RGOF) и восстановленного фторированного оксида графена, легированного азотом (RGOFN) соответственно.

Растворение слоя SiO₂ с отделением пленки от кремневой подложки и перенос ее на измерительную структуру осуществляли с применением плавиковой кислоты.

Синтез углеродных наночастиц. Гидротермальный синтез углеродных наночастиц (CNP) проводили с использованием 10 мл воды, 2 г лимонной кислоты и 0.1 г спермина при температуре 160 °С в течение 3 ч. CNP очищали центрифугированием и диализом в течение 3 ч.

Изготовление фоточувствительных мемристивных структур. Пленки восстановленного и модифицированного оксида графена переносили на кремневые подложки с металлическими электродами, полученными методом электронно-лучевой литографии. Углеродные наночастицы наносили на поверхность пленки оксида графена путем накопывания на вращающуюся подложку.

Методы исследования. Контроль однородности пленок и их структуры осуществляли посредством оптической микроскопии и спектроскопии КР. Спектры комбинационного рассеяния света образцов измеряли на спектрометре Inspector R532 с длиной волны лазера 532 нм. Время накопления – 10 с, количество накопленных спектров – 10, а мощность лазера – 40 % (2 МВт).

Поверхность и химический состав перенесенных пленок исследованы в сканирующем электронном микроскопе COX EM 30 Plus (РЭМ) с детектором вторичных электронов (SE) и с энергодисперсионной спектроскопией.

Спектры XPS получены с использованием электронного спектрометра для химического анализа Specs RHOIBOS 150 MCD (Specs, Берлин, Германия). При регистрации спектров вакуум в камере спектрометра не превышал $2 \cdot 10^{-10}$ Торр; рентгеновская трубка была оснащена магние-

вым анодом, излучение MgK_{α} составляло 1253.6 эВ, а мощность источника – 225 Вт. Спектр съемки регистрировали в диапазоне 0–1000 эВ в режиме постоянной энергии передачи (40 эВ для спектра съемки и 10 эВ для отдельных линий). Обзорный спектр регистрировали с шагом 1 эВ, в то время как спектры с отдельными линиями – с шагом 0.05 эВ.

Электрические свойства полученных пленок, перенесенных на измерительные микро-структуры с золотыми электродами, изготовленные методом фотолитографии, исследованы на зондовой станции EPS150TRIAХ, оснащенной прибором Keithley 2636B System SourceMeter и источниками белого света и лазерного излучения малой мощности (не превышающей 50 мВт) с длинами волн 480 нм и 532 нм. Скорость развертки составляла 0.01 секунды. Измерительная структура имела 10 сходящихся к центру контактов, их концы образовывали квадратное окошко, измерения проводились относительно противоположащих друг другу контактов на расстоянии 100 мкм. Структура изготавливалась методом фотолитографии на диэлектрической подложке Si/SiO₂.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

РЭМ изображение поверхности полученной пленки RGOFN (рис. 1а), оптическая фотография измерительной структуры с пленкой (рис. 1б) и рентгеноспектральный микроанализ пленки (рис. 1с) представлены на рис. 1.

Появление в спектре пика фтора и азота указывает на встраивание данных атомов в оксид графена в условиях восстановления и модификации, используемых здесь в одном процессе. Функционализация отдельных слоев RGO фтором приводила к предотвращению их сшивания

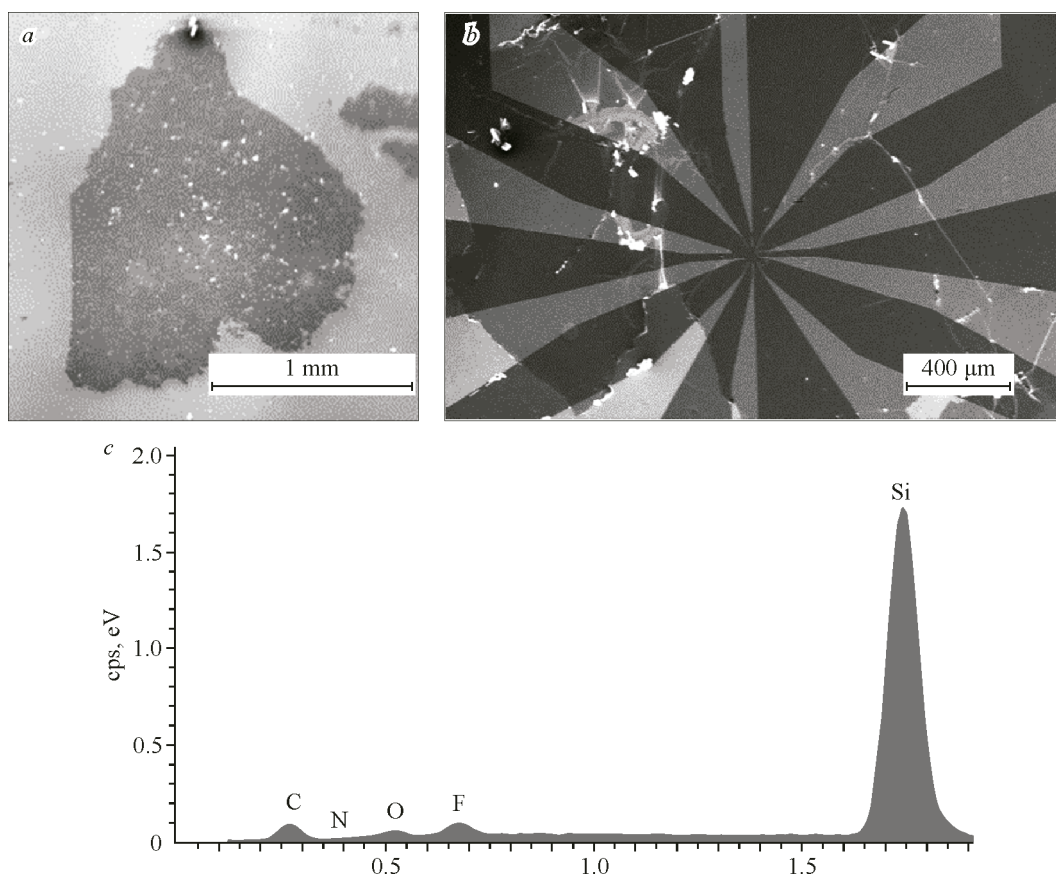


Рис. 1. РЭМ изображение поверхности полученной пленки (а), оптическая фотография измерительной структуры с пленкой RGOFN на ее поверхности (б) и спектр энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, записанный для пленки RGOFN (с)

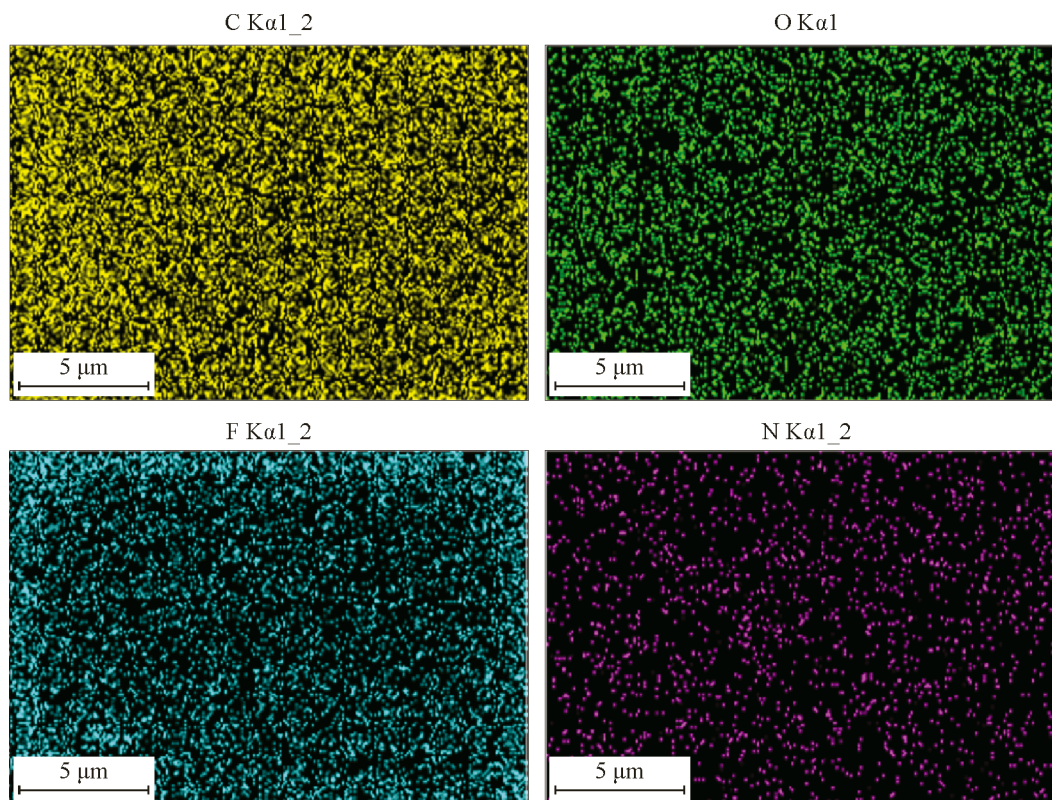


Рис. 2. Результаты EDX картирования образца RGOFN

вертикально и росту их латерально с формированием двумерных пленок большой площади (рис. 1а).

Для подтверждения равномерности полученной пленки по всей ее площади было проведено EDX картирование по всем возможным элементам, по всей поверхности пленки оксида графена, результаты представлены на рис. 2.

EDX картирование подтверждает равномерность распределения легированных атомов по всей площади сканирования пленки, что позволяет говорить о возможности масштабирования получаемых образцов на большие площади, вплоть до нескольких сантиметров.

Спектры КР исходного GO, восстановленного и модифицированного фтором (RGOF) и азотом (RGOFN), представлены на рис. 3.

Анализ спектров КР указывает на увеличение площади и интенсивности пика D относительно пика G при модификации оксида графена фтором и азотом в процессе восстановления, что можно объяснить увеличением содержания sp^3 -гибридизованного углерода, внедрением фтора и легированием азотом восстановленного оксида графена. Ширина пика G на половине высоты уменьшается с увеличением потенциала восстановления, что указывает на уменьшение разупорядоченности углеродной сетки [16].

Спектры РФЭС образца RGOFN представлены на рис. 4.

На спектре углерода (рис. 4а) видно изменение соотношения числа двойных сопряженных связей C=C к кислородным связям, что указывает на сильную степень восстановления образца, и одновременно с этим возникает пик связи C—F, что, в свою очередь, подтверждает фторирование образца.

Соотношение связей C=O в полученной RGOFN пленке, как видно из рис. 4b, увеличено по сравнению с C—OH и COOH, что обусловлено более прочной, чем другие углерод-кислородные связи, двойной C=O и хорошо сохраняется в условиях гидротермального восстановления.

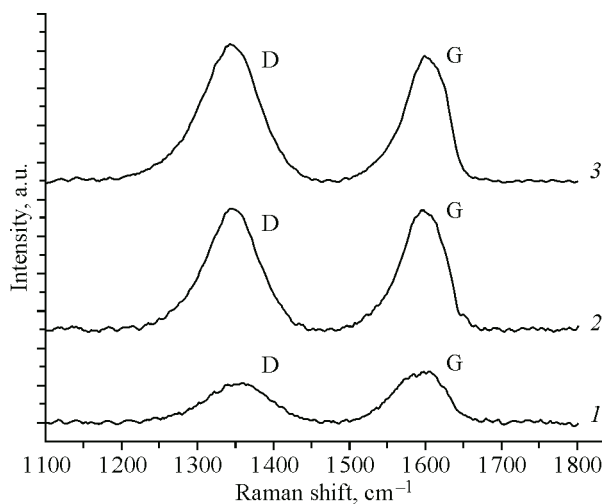


Рис. 3. Спектры КР пленок GO (1), RGO (2) и RGOFN (3)

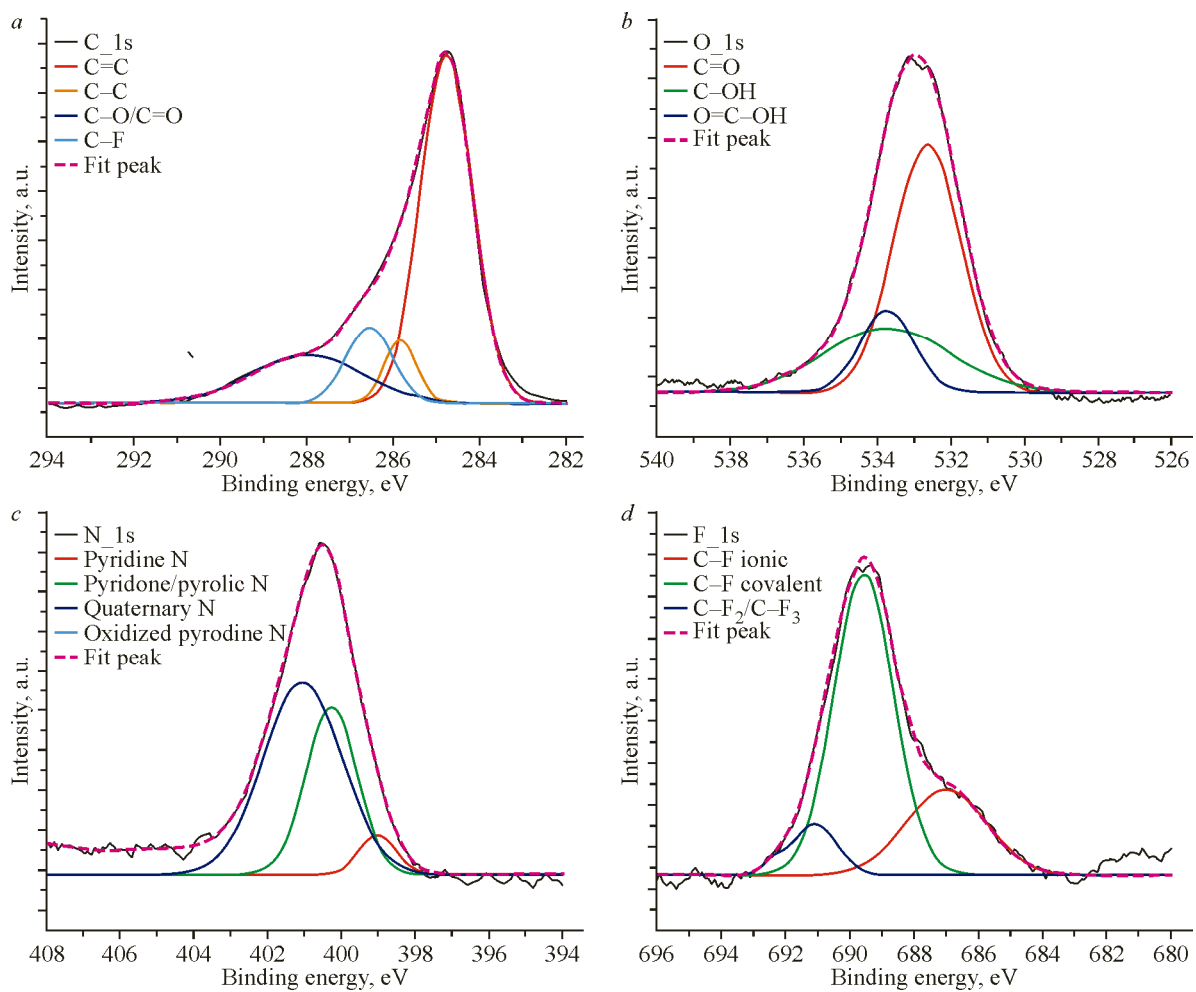


Рис. 4. РФЭС спектры углерода C_{1s} (a), кислорода O_{1s} (b), азота N_{1s} (c), фтора F_{1s} (d) образца RGOFN

Пики, полученные путем разложения исходных спектров функцией Гаусса, их положение, ширина, % площади от изначального спектра

Спектр	Пик	E_b , эВ	FWHM, эВ	I , %
C_1s	C=C	284.8	1.4	62.8
	C—C	285.8	0.9	6.8
	C—O/C=O	286.6	1.3	12.1
	C—F	288	3	18.4
O_1s	C=O	532.7	2.2	57.3
	C—OH	533.7	4.1	27.7
	O=C—OH	533.8	1.7	15.0
F_1s	C—F ionic	687	3	25.0
	C—F covalent	689.6	2.2	66.1
	C—F ₂ /C—F ₃	691.1	1.8	8.9
N_1s	Pyridine N	399	1.2	4.9
	Pyridone/pyrolic N	400.3	1.6	29.5
	Quaternary N	401.1	2.5	52.1
	Oxidized pyrodine N	404.5	5	13.6

Значительное встраивание фтора (рис. 4d) можно объяснить заменой большого количества кислородных групп в процессе восстановления. При этом фтор выполняет важную функцию: сохраняет двумерную структуру отдельных слоев оксида графена, что позволяет получать пленки в виде латерально сшитых двумерных атомарных слоев, а не трехмерных частиц.

Встраивание четвертичного азота (рис. 4c) в восстановленный оксид графена приводит к увеличению концентрации электронов, которая влияет на электрическую проводимость оксида графена [17].

Далее также представлена подробная информация о полученных пиках в ходе разложения исходных РФЭ спектров (таблица).

Спектры поглощения и флуоресценции синтезированных углеродных наночастиц показаны на рис. 5a и b соответственно.

Синтезированные частицы демонстрируют сильное поглощение в ультрафиолетовой области 225–250 нм и 340 нм. Возбуждение частиц светом с длиной волны 400–420 нм приводит к интенсивной флуоресценции в синей области спектра, тогда как возбуждение в диапазоне более длинных длин волн (440–500 нм) – к смещению флуоресценции в зеленую область.

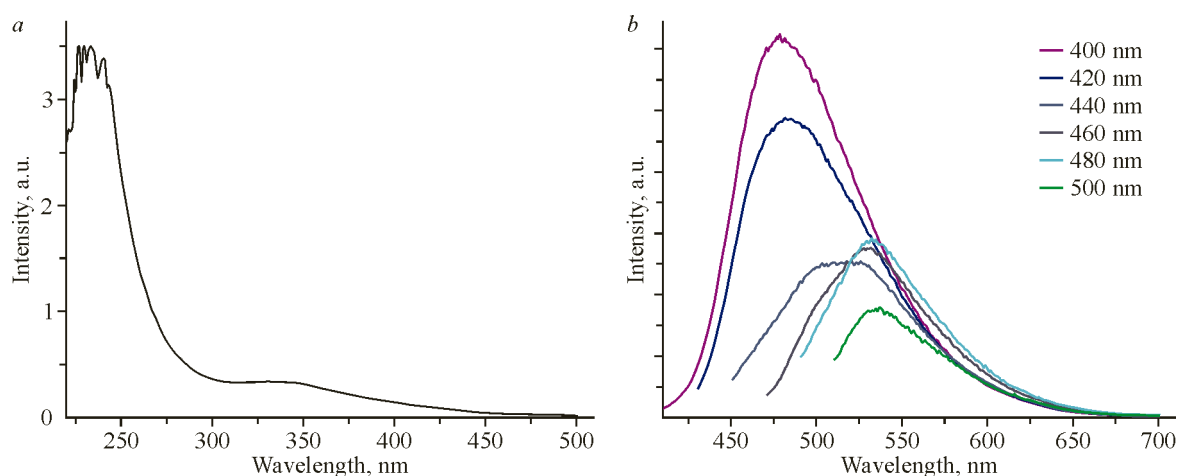


Рис. 5. Спектр поглощения CNP (a) и спектры флуоресценции (b) при возбуждении CNP светом разной длины волны

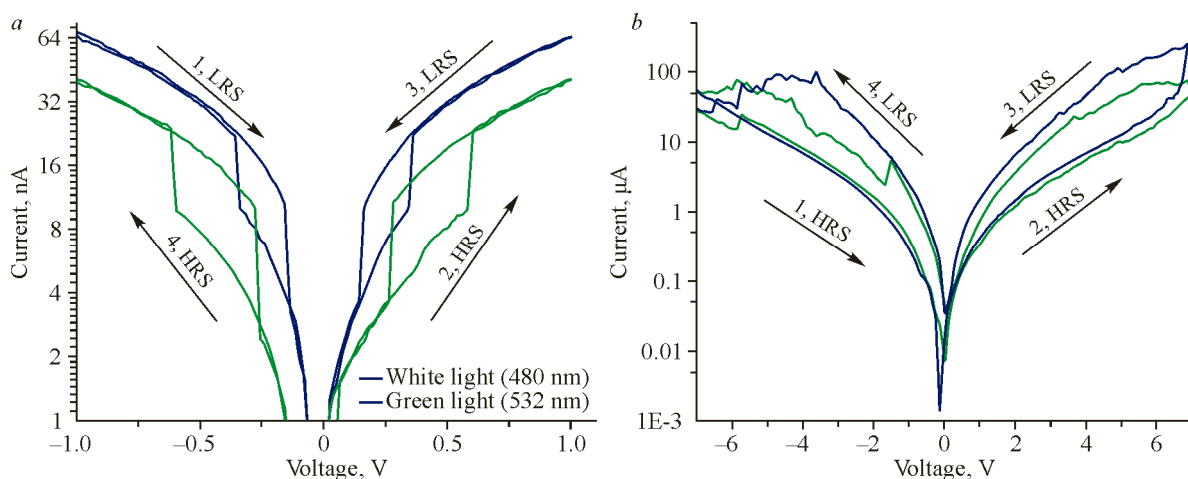


Рис. 6. Вольтамперные характеристики Au/RGOF/CNP/Au (a) и Au/RGOFN/CNP/Au структур (b)

Вольтамперные характеристики (ВАХ) полученных структур RGOF и RGOFN представлены на рис. 6a и b соответственно.

На рис. 6a показана вольтамперная характеристика структуры, в которой оксид графена восстановлен аскорбиновой кислотой, с прямой и обратной разверткой напряжения в диапазоне от -1 В до $+1$ В. Сопротивление структуры переключается при облучении светом, т.е. напряжение переключения зависит от длины волны возбуждаемого света в диапазоне от -0.15 В до -0.7 В и от 0.15 В до 0.6 В для обратной и прямой развертки соответственно с изменением тока от 2 нА до 12 нА. Это позволяет создать универсальную ячейку памяти, переключающуюся между различными резистивными состояниями с помощью света, при этом память структуры кратковременна.

На рис. 6b показана ВАХ структуры, оксид графена в которой восстановлен гидразином. Эта структура демонстрирует более высокую проводимость (на 2–3 порядка).

Более сильный восстановительный потенциал при использовании гидразина, приводит к образованию большего числа двойных связей $C=C$ [17]. Анализируя ход вольтамперных характеристик при облучении светом, можно отметить что резистивные состояния энергозависимы.

Важная особенность мемристивных и фотомемристивных состояний, наблюдаемых в Au/RGOF/CNP/Au структурах, их запоминание в узком диапазоне напряжения смещения. При напряжениях смещения меньше 0.3 В изменения сопротивления структур не наблюдалось. Такое поведение мемристивных и фотомемристивных состояний можно объяснить переносом и захватом носителей заряда на интерфейсе восстановленного оксида графена и углеродных наночастиц с встроенным потенциальным барьером для носителей заряда, генерируемых в частицах светом с длиной волны, оптимальной для поглощения света в них. Возбуждение светом вызывает генерацию электронно-дырочных пар в углеродных наночастицах и перенос электронов в GOF, при этом дырки могут захватываться и контролировать сопротивление структуры. При малых (0.3 В) или больших (0.7 В) напряжениях может происходить перенос носителей заряда или их рекомбинация, что приводит к восстановлению сопротивления структуры. При облучении светом с разной длиной волны увеличивается сопротивление структур, что можно объяснить возрастанием заряда углеродных наноточек, приводящим к снижению проводимости восстановленного фторированного оксида графена. Следует отметить, что подобные энергозависимые резистивные структуры могут быть использованы для создания памяти с ферроэлектрическим затвором, потенциал которого может контролировать эти состояния.

ВЫВОДЫ

Модифицированный оксид графена в виде тонкой равномерной пленки охарактеризован с помощью EDX, КР и РФЭС спектроскопии. Исследования показали встраивание в структуру

фтора и азота, а также их равномерное распределение по всей поверхности полученных образцов.

Синтезированные CNP характеризуются интенсивным поглощением света, что позволило использовать их при изготовлении фотомемристивных структур. Структура с CNP на основе GO, восстановленного аскорбиновой кислотой, показала энергозависимые резистивные состояния при облучении светом, причем данные переключения смещались по напряжению относительно друг друга на 0.25 В при облучении светом с разной длиной волны – 480 нм и 532 нм соответственно. Структура с CNP, изготовленная на основе GO, восстановленного гидразином, продемонстрировала резистивные переключения. Эти данные свидетельствуют о возможности контролировать их резистивные состояния с помощью света и варьировать их путем модификации GO.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 23-49-00159.

Авторы выражают благодарность Министерству науки и высшего образования Российской Федерации за поддержку исследований (тема № 124013000692-4).

Работа выполнена с использованием аналитического оборудования АЦКП ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН и ИЦЧ Института физики твердого тела РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M. Di Ventra, Y.V. Pershin, L.O. Chua. Circuit elements with memory: Memristors, memcapacitors, and me-inductors. *Proc. IEEE*, **2009**, 97(10), 1717–1724. <https://doi.org/10.1109/jproc.2009.2021077>
2. W. Wang, G.N. Panin, X. Fu, L. Zhang, P. Ilanchezhian, V.O. Pelenovich, D. Fu, T.W. Kang. MoS₂ memristor with photoresistive switching. *Sci. Rep.*, **2016**, 6(1), 31224. <https://doi.org/10.1038/srep31224>
3. G.N. Panin. Low-dimensional layered light-sensitive memristive structures for energy-efficient machine vision. *Electronics*, **2022**, 11(4), 619. <https://doi.org/10.3390/electronics11040619>
4. L. Chua. Resistance switching memories are memristors. In: *Handbook of Memristor Networks* / Eds. L. Chua, G.Ch. Sirakoulis, A. Adamatzky. Cham, Switzerland: Springer, **2019**, 197–230. https://doi.org/10.1007/978-3-319-76375-0_6
5. K. Sun, J. Chen, X. Yan. The future of memristors: Materials engineering and neural networks. *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31(8). <https://doi.org/10.1002/adfm.202006773>
6. F. Kim, L.J. Cote, J. Huang. Graphene oxide: Surface activity and two-dimensional assembly. *Adv. Mater.*, **2010**, 22(17), 1954–1958. <https://doi.org/10.1002/adma.200903932>
7. G. Venugopal, K. Krishnamoorthy, R. Mohan, S.-J. Kim. An investigation of the electrical transport properties of graphene-oxide thin films. *Mater. Chem. Phys.*, **2012**, 132(1), 29–33. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.10.040>
8. J.-A. Yan, M.Y. Chou. Oxidation functional groups on graphene: Structural and electronic properties. *Phys. Rev. B*, **2010**, 82(12), 125403. <https://doi.org/10.1103/physrevb.82.125403>
9. C.V. Gomez, E. Robalino, D. Haro, T. Tene, P. Escudero, A. Haro, J. Orbe. Structural and electronic properties of graphene oxide for different degree of oxidation. *Mater. Today: Proc.*, **2016**, 3(3), 796–802. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.02.011>
10. K. Hatakeyama, H. Tateishi, T. Taniguchi, M. Koinuma, T. Kida, S. Hayami, H. Yokoi, Y. Matsumoto. Tunable graphene oxide proton/electron mixed conductor that functions at room temperature. *Chem. Mater.*, **2014**, 26(19), 5598–5604. <https://doi.org/10.1021/cm502098e>
11. T. Yeh, C. Teng, S. Chen, H. Teng. Nitrogen-doped graphene oxide quantum dots as photocatalysts for overall water-splitting under visible light illumination. *Adv. Mater.*, **2014**, 26(20), 3297–3303. <https://doi.org/10.1002/adma.201305299>
12. W. Wang, G.N. Panin, X. Fu, L. Zhang, P. Ilanchezhian, V.O. Pelenovich, D. Fu, T.W. Kang. MoS₂ memristor with photoresistive switching. *Sci. Rep.*, **2016**, 6(1), 31224. <https://doi.org/10.1038/srep31224>
13. H. Li, Z. Kang, Y. Liu, S.-T. Lee. Carbon nanodots: Synthesis, properties and applications. *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22(46), 24230. <https://doi.org/10.1039/c2jm34690g>
14. S.N. Baker, G.A. Baker. Luminescent carbon nanodots: Emergent nanolights. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2010**, 49(38), 6726–6744. <https://doi.org/10.1002/anie.200906623>
15. V. Strauss, J.T. Margraf, C. Dolle, B. Butz, T.J. Nacken, J. Walter, W. Bauer, W. Peukert, E. Spiecker, T. Clark, D.M. Guldi. Carbon nanodots: Toward a comprehensive understanding of their photoluminescence. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136(49), 17308–17316. <https://doi.org/10.1021/ja510183c>

16. R. Muzyka, S. Drewniak, T. Pustelny, M. Chrubasik, G. Gryglewicz. Characterization of graphite oxide and reduced graphene oxide obtained from different graphite precursors and oxidized by different methods using Raman spectroscopy. *Materials*, **2018**, *11*(7), 1050. <https://doi.org/10.3390/ma11071050>
17. N. Mitushev, E. Kabachkov, K. Laptinskiy, A. Firsov, G. Panin, A. Baranov. One-stage process of reduction, fluorination, and doping with nitrogen of graphene oxide films. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, *15*(45), 52853–52862. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c12567>