

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**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте физики полупроводников им. А.В. Ржанова
Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: **Антонова Ирина Вениаминовна,**
доктор физико-математических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Сорокин Павел Борисович,**
доктор физико-математических наук, доцент
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС», ведущий научный сотрудник

Пономарев Александр Николаевич, кандидат физико-
математических наук,
Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт физики прочности и материаловедения
Сибирского отделения Российской академии наук
(ИФПМ СО РАН), заведующий лабораторией

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт проблем технологии микроэлектроники
и особо чистых материалов Российской академии наук
(ИПТМ РАН)

Защита состоится _____ на заседании
диссертационного совета Д _____ на базе Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института физики полупроводников им. А. В. Ржанова
Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090, г. Новосибирск,
проспект Академика Лаврентьева, 13.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального
государственного бюджетного учреждения науки Института физики полупроводников им.
А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук:

Автореферат разослан «___» _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.ф.-м.н.

Погосов Артур Григорьевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы работы

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, 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 (AlN, NiN), сульфиды (MoS₂), 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 функционализированного 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 пленки графена, оксида графена и фторографена на твердых 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 обеспечивает наличие непроводящих областей в двухфазных системах, необходимых для наблюдения эффекта резистивных переключений. Разработка новых материалов демонстрирующих резистивные переключения на основе фторографена и его композитов имеют важное значение для создания мемристоров и изучения механизмов изменения сопротивления.

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 пленок на основе фторированного графена с поливиниловым спиртом (ПВС) или наночастицами VO_x, оптимизация параметров.
3. Изготовление и исследование работоспособности элементов для гибкой электроники, созданных на основе материалов с фторированным графеном.

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); 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 мемристорные структуры 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.

Научная новизна работы

В работе впервые обнаружено следующие:

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.

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.

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 - 2×10^6 циклов переключений.
3. Варьирование параметров материалов и структур позволяет создавать как мемристоры, так и селектронные 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.

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 ученых: «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. Постановка

задач, обсуждение результатов и их интерпретация, а также подготовка материалов для конференций и публикаций в научных журналах проводились автором совместно с научным руководителем и соавторами статей. Большая часть экспериментальных результатов была получена и обработана автором лично.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **Обзоре литературы** представлены история и современное состояние исследований эффекта резистивных переключений, рассмотрены основные материалы, типы эффектов и механизмы, описывающие эффект переключений, показана реализация мемристоров в настоящее время.

Во **второй главе** описаны методики изготовления материалов и структур на их основе, а также измерения параметров и характеристик образцов. Для изучения поверхностей плёнок и образцов использовались атомно-силовая и сканирующая микроскопии. Структура материалов была описана благодаря просвечивающей электронной микроскопии. Зарядовая релаксационная изотермическая спектроскопия глубоких уровней (Q-DLTS) дала возможность получить информацию об энергии активации носителей заряда, плотности состояний, временах захвата и выброса носителей заряда из электрически активных центров. Измерение вольт-амперных зависимостей и импульсных характеристик позволило описать параметры эффектов резистивных переключений.

Третья глава посвящена эффекту резистивных переключений в плёнках фторированного графена.

Фторированный графен, содержащий нефункционализированные области или в комбинации с органическими компонентами, способными захватывать и переносить электрический заряд, демонстрирует эффект резистивных переключений. Сочетание фторированного графена с оксидом графена, активно исследуемом материале в качестве основы для мемристоров, позволяют улучшить ряд параметров структур на основе оксида графена. Так, нанесение фторированного графена в виде тонкой плёнки (2-3 нм) уменьшает ток через слой оксида графена на величину от 2 до 5 порядков и делает структуру более устойчивой к воздействию температуры. Отжиг двухслойных ФГ/ОГ пленок при температурах до 350 °С приводит к уменьшению сопротивления всего на порядок вместо 3-5 порядков для пленки ОГ. Защита ОГ от потери кислородсодержащих групп позволяет стабилизировать эффект резистивных переключений.

Суспензия графена была изготовлена диспергированием порошка графита в воде либо без добавок, либо с добавлением органических растворителей. В данной работе были созданы и исследованы три типа суспензий: 1) содержащая в качестве органической добавки диметилформамид (DMF) суспензия, называемая далее в тексте ФГ_{DMF}; 2) суспензия с n-метилпирролидоном (NMP) - ФГ_{NMP}; 3) без добавления органических компонентов - ФГ_{ЭРГ} (Электрохимическое Расслоение Графита). Органические молекулы интеркалировали между слоями графита, что способствовало ускорению процесса его расслоения при последующих обработках суспензий ультразвуком [11]. Затем начинался процесс фторирования графеновых чешуек в растворе плавиковой кислоты.

Пленки толщиной 40–100 нм создавались на поверхности кремниевой подложки путем нанесения капель суспензий. Толщина чешуек фторированного графена составляла 1–2 нм. Проведено сравнение трех типов пленок, обозначенных аналогично суспензиям: ФГ_{DMF}, ФГ_{NMP} и ФГ_{ЭРГ}. Наибольший эффект наблюдался для структур из суспензии,

созданной с использованием диметилформамида, и контактами изготовленными из золота, разница между токами в открытом и закрытом состояниях достигала 20-ти раз. Степень функционализации в этом случае составляла ~25%.

Вольт-амперные характеристики образцов, которые демонстрировали максимальный эффект резистивных переключений, были изучены с целью выяснения механизма, ответственного за перенос тока в пленках. Были рассмотрены механизмы Шоттки, Фаулера-Нордгейма, тока ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ) и Френкеля-Пула. Исследование вольт-амперных характеристик показало, что основным механизмом ответственным за изменение сопротивления является механизм Пула-Френкеля.

В работе рассмотрены характеристики плёнок состоящих из фторированного графена и оксида графена. Показано улучшение стабильности свойств плёнок оксида графена и эффекта резистивных переключений, при создании двухслойной структуры ФГ/ОГ, рисунок 1.

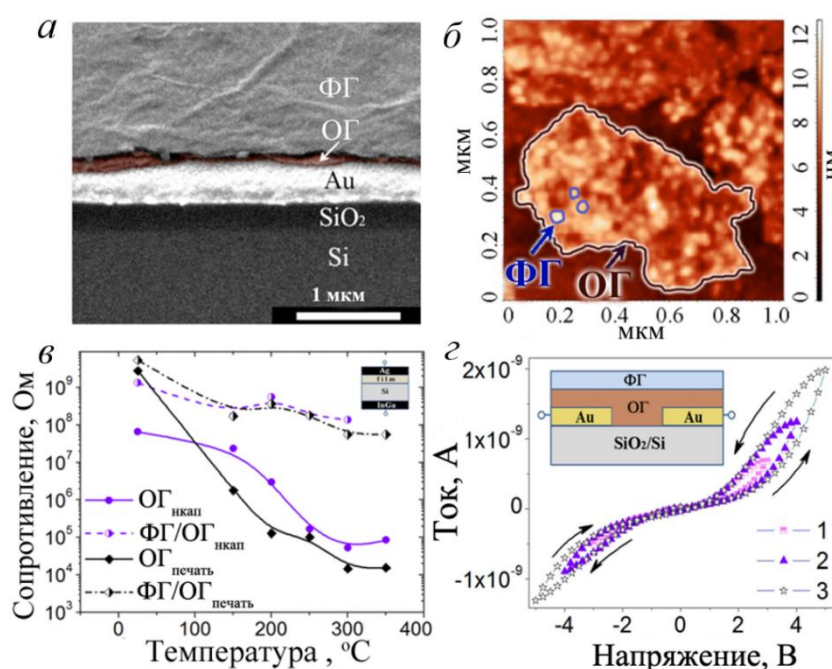


Рисунок 1. Характеристики двухслойных плёнок фторированный графен – оксид графена: а) СЭМ-изображение поперечного сечения двухслойной структуры ФГ / ОГ / Au на подложке SiO₂ / Si, б) АСМ изображение фрагментов оксида графена, поверхность которых декорирована частицами фторированного графена; в) зависимость тока через двухслойные пленки ФГ / ОГ и ОГ от температуры отжига, показано улучшение температурной стабильности оксида графена. Исследованные пленки были изготовлены с помощью

печати или нанесением капель, г) Вольт-амперные характеристики для латеральной плёночной структуры ФГ / ОГ_{капель} толщиной 120 нм, на вставке показано схематичное изображение структуры.

В **четвёртой главе** представлен эффект резистивных переключений в двухслойных и композитных плёнках на основе фторированного графена с поливиниловым спиртом (ПВС), рисунок 2а. Были проанализированы два типа структур. В первом случае пленки создавались с помощью печати чернил ФГ на поверхность пленок ПВС, нанесенных на кремниевые подложки с помощью спин-процесса. Толщина пленок ПВС в разных структурах составляла около 300–400 нм, а толщины слоя фторированного графена - около 5 нм, степень фторирования составляла ~20-25 %. Благодаря частичному растворению ПВС чернилами на водной основе, во время печати нам удалось получить пористую структуру, включающую пленку ФГ, на каркасе из пленки ПВС (см. рисунок 2б). Такие структуры демонстрировали однополярный эффект резистивных переключений величиной до двух порядков (рисунок 3б). Частично фторированные графеновые чешуйки, используемые в настоящем исследовании, включают в себя нефторированные области графена в средней части и фторированную периферию, как показано на изображении просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), (см. Рисунок 2в). На вставке к рисунку 3а показана фотография фрагмента печатной структуры ФГ / ПВС. Схематичное

изображение структуры, содержащей слой ПВС, нанесенный с помощью спин-процесса на поверхность кремниевой подложки, слой ФГ, напечатанный на слое ПВС, а также электрические Ag контакты к слою ФГ и электрические контакты InGa-сплава к кремниевой подложке, показанны на рисунке 3а. АСМ-изображение структуры ФГ / ПВС показано на рисунке 2б; на этом рисунке приведены площади поверхности, покрытые поливиниловым спиртом, и фрагменты частично фторированных графеновых чешуек, находящихся на поверхности ПВС. На рисунке 2г показаны СЭМ изображения напечатанных структур Ag / ФГ / ПВС.

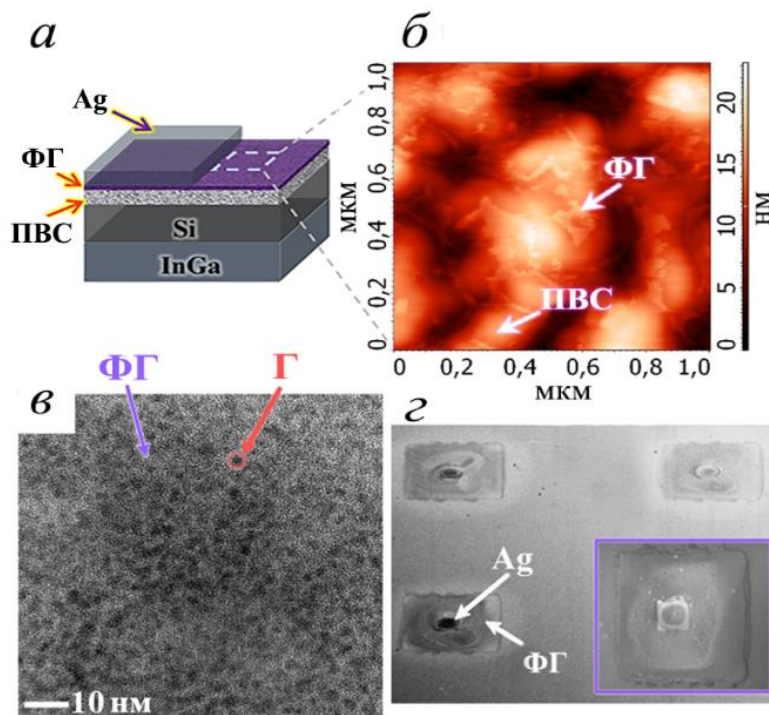


Рисунок 2: Двухслойная структура, образованная слоями фторированного графена и поливинилового спирта (ФГ/ПВС): (а) схематическое изображение структуры; (б) АСМ-изображение поверхности напечатанной пленки ФГ / ПВС; (в) ПЭМ-изображение частично фторированной графеновой пленки, стрелки показывают матрицу ФГ и нефторированную область графена; (г) СЭМ изображения напечатанных структур Ag / ФГ / ПВС. Размер структур ФГ составляет 300х300 мкм, площадок Ag 70х70 мкм. СЭМ-изображение было сделано под углом 55 °, и вставка в правом нижнем углу была сделана без наклона структуры.

Во втором случае кроссбар структуры Ag / ФГ / ПВС / Ag были изготовлены путем печати на поверхности гибкой подложки (полиимида), схема которой показана на рисунке 3в. Площадь рабочих структур составляет 3600 мкм² (60х60), толщина ПВС составляла 100 нм, а толщина слоя ФГ по данным АСМ-измерений для аналогичной пленки на подложке Si составляла ~ 4 нм (20 печатных циклов). Если принять во внимание меньшую толщину слоя ПВС, толщина ФГ в кроссбар структурах должна быть несколько больше, чем в структурах первого типа.

В случае кроссбар структур был обнаружен биполярный эффект до четырех порядков, как показано на рисунке 3г. Критическим параметром кроссбар структур по сравнению с первым типом двухслойной структуры является меньшая толщина ПВС (~ 100 нм в кроссбар структурах). Предположительно, толщина пленок 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 величиной ~ 2 порядка к биполярным энергонезависимым с коэффициентом тока ON / OFF до пяти порядков.

Были приготовлены и исследованы плёнки из композитных суспензий, содержащие чешуйки ФГ и ПВС в объемном соотношении, которое использовалось при создании двухслойных пленок. Полученные композиции наносили на поверхность кремниевой подложки с использованием процесса печати или каплями. В данном случае наблюдались низкие электрические токи, и эффект резистивных переключений обнаружен не был. Более того, наши эксперименты показывают, что ПВС (с молекулярной массой 13000), взятый отдельно, также не демонстрирует эффекта резистивных переключений.

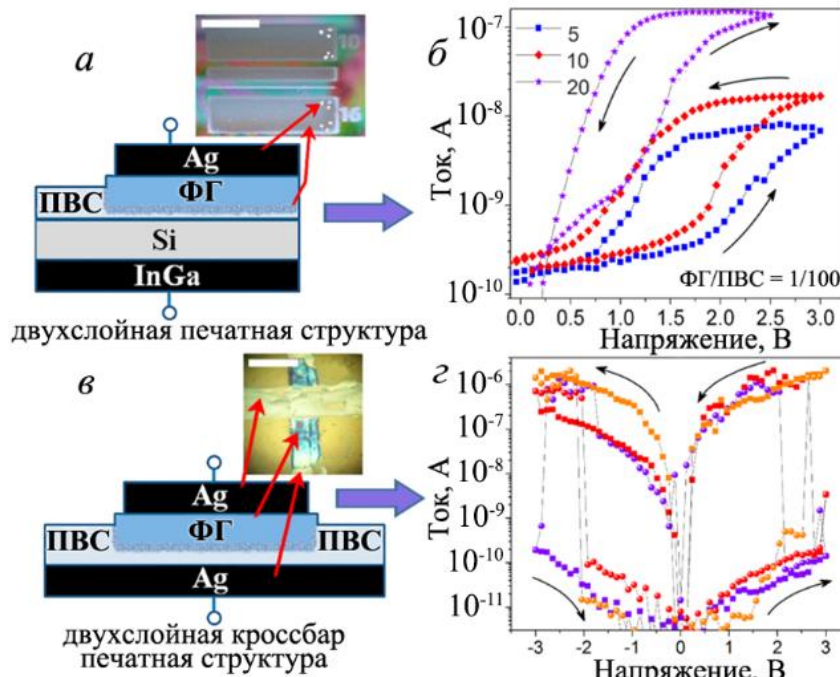


Рисунок 3: Двухслойные и композитные пленки на основе частично фторированного графена и поливинилового спирта: (а) Схематичное изображение вертикальной структуры ФГ / ПВХ. На вставке показано фото печатной конструкции. Длина размерной риски 1 см. (б) Вольт-амперные характеристики печатной вертикальной двухслойной структуры ФГ / ПВХ для толщины ПВХ ~ 400 нм. Количество циклов измерения указано в качестве параметра. Также указано объемное соотношение суспензии ФГ / ПВХ. (в) Схематичное

изображение вертикальной поперечной структуры Ag / ФГ / ПВХ / 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 / ПВХ / Ag, наблюдается эффект резистивных переключений величиной до пяти порядков.

Устойчивость структур при механических деформациях была исследована на печатных кроссбар структурах, изготовленных на поверхности полиимидной пленки. Механическая деформация ε , возникшая в пленке, была оценена (см., Например, [12]) из выражения $\varepsilon = (d + t) / 2r$, где d - толщина гибкой подложки (245 мкм), t - толщина пленки и r - радиус изгиба подложки. В данном случае толщиной пленки $t \sim 100-400$ нм можно пренебречь по сравнению с толщиной подложки. Как показано на рисунке 5а, структуры сохраняют работоспособность и демонстрируют 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 восстановление эффекта, после устранения деформации (см. рисунки 4а, б). Импульсные исследования структур показали, что при подаче импульсов напряжения длительностью 100 нс и амплитудой 2,5 В, структура сохраняет работоспособность с незначительным увеличением сопротивления в открытом состоянии до 10^5 поданных импульсов, а для перехода структуры в низкоомное состояние достаточно импульсов напряжения амплитудой 2,5 В и длительностью 30 нс (см. рисунок 4в, г).

Предложена качественная модель на основе туннелирования, описывающая работоспособность структур при деформациях. 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.

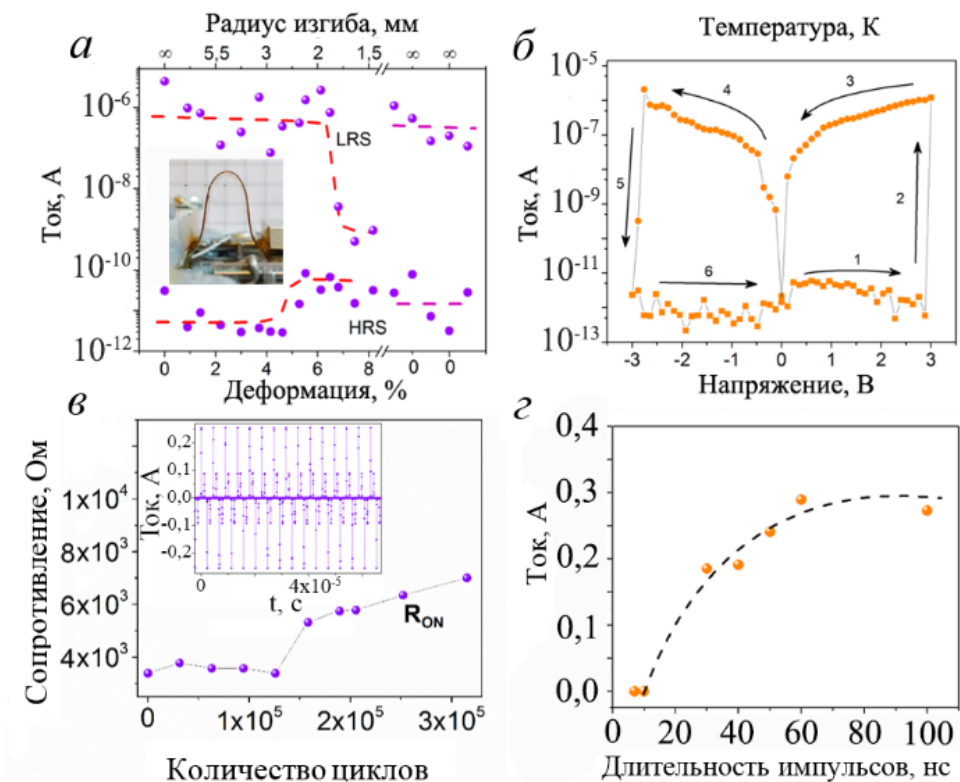


Рисунок 4 : Воспроизводимость эффекта резистивных переключений в двухслойных структурах ФГ-ПВС: а) Зависимость величины тока в состояниях низкого и высокого сопротивления от радиуса изгиба кроссбар структуры. После разрыва на оси x приведены несколько значений токов I_{ON} и I_{OFF} для конструкции после снятия деформации. Фотография деформированной структуры показана на вставке; б) Вольт-амперные характеристики для печатной кроссбар структуры, измеренные после удаления деформации, в) Зависимость сопротивления структуры в открытом состоянии от числа приложенных импульсов напряжения, г) Зависимость величины тока I_{ON} от длительности подаваемых импульсов напряжения, амплитудой 2,5 В.

Предполагаемый механизм резистивных переключений заключается в следующем. При печати по поверхности поливинилового спирта чернилами ФГ на водной основе в ПВС образуются поры вследствие растворения ПВС в воде (рисунок 5а). В этом случае частично фторированные частицы графена покрывают поверхность пористой пленки в поливиниловом спирте и, когда они перекрывают друг друга, образуют тонкую пленку, состоящую из проводящих (нефторированные области графена) и непроводящих областей. Чешуйки ФГ отчетливо видны на поверхности ПВС (рисунок 2б). В настоящем исследовании суспензия графена для фторирования была получена электрохимическим отшелушиванием (то есть без использования органических компонентов). Представляется, что под действием приложенного напряжения на границе раздела ФГ / ПВС образуются электрически активные состояния, участие которых в проводимости приводит к переходу пленки в низкоомное состояние. Гипотетически эти состояния наблюдаются при анализе температурной зависимости тока и обеспечивают реализацию механизма проводимости Пула - Френкеля в выключенном состоянии. Последнее может быть результатом изменения зарядового состояния 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 пленку 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 разветвленной эластичной подложки; с другой стороны, этот материал участвует в формировании поверхностных состояний и в создании двухфазной структуры. Схематичное представление зонной структуры Gr / ПВС / Si показано на рисунке 5б.

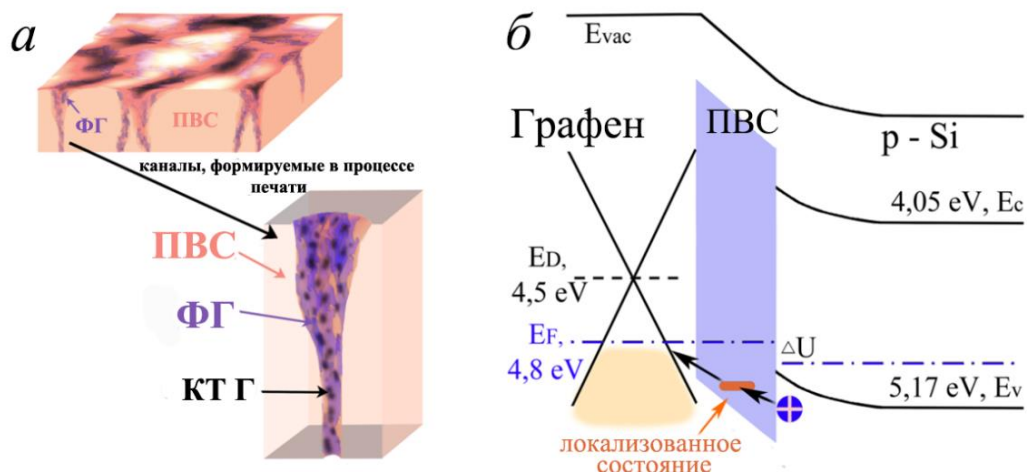


Рисунок 5: Качественная модель, описывающая эффект резистивных переключений в двухслойных пленках: а) Схематичное представление двухслойной структуры ФГ / ПВС. Пути протекания тока образуются благодаря не фторированным графеновым областям и электрически активным центрам во фторированном графене и на границе раздела ФГ / ПВС. б) зонная диаграмма структуры ФГ / ПВС, напечатанной на поверхности кремниевой подложки при отрицательном напряжении, приложенном к ФГ.

В **пятой главе** рассмотрен Эффект резистивных переключений в композитных плёнках на основе фторированного графена с наночастицами оксида ванадия (V_2O_5).

Суспензии оксида ванадия VO_x (преимущественно V_2O_5) создавались по золь-гель технологии с последующим отжигом и заменой раствора на спирт [13,14]. В зависимости от концентрации, готовые суспензии содержали наночастицы V_2O_5 , размер которых не превышал 5 нм или формировались более крупные кластеры, по форме напоминающие чешуйки.

В данной главе исследованы электрические и структурные характеристики композитных плёнок состоящих из фторированного графена и наночастиц или нанокластеров 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 размером менее 20 нм, суспензия фторографена также выбиралась с мелкими частицами (менее 20 нм) и это суспензия и пленки ФГVO-2. В случае нанокластеров V_2O_5 латеральные размеры частиц фторографена также были большими (~100 нм) (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.

Фотоизображения суспензий и схематичное изображение структуры плёнок ФГVO-1 и ФГVO-2 представлены на рисунке 6а. На рисунке 6б 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 6в, в данном случае, композит состоит из наночастиц VO_x величиной не более 20 нм, «упакованных» листиками фторированного графена.

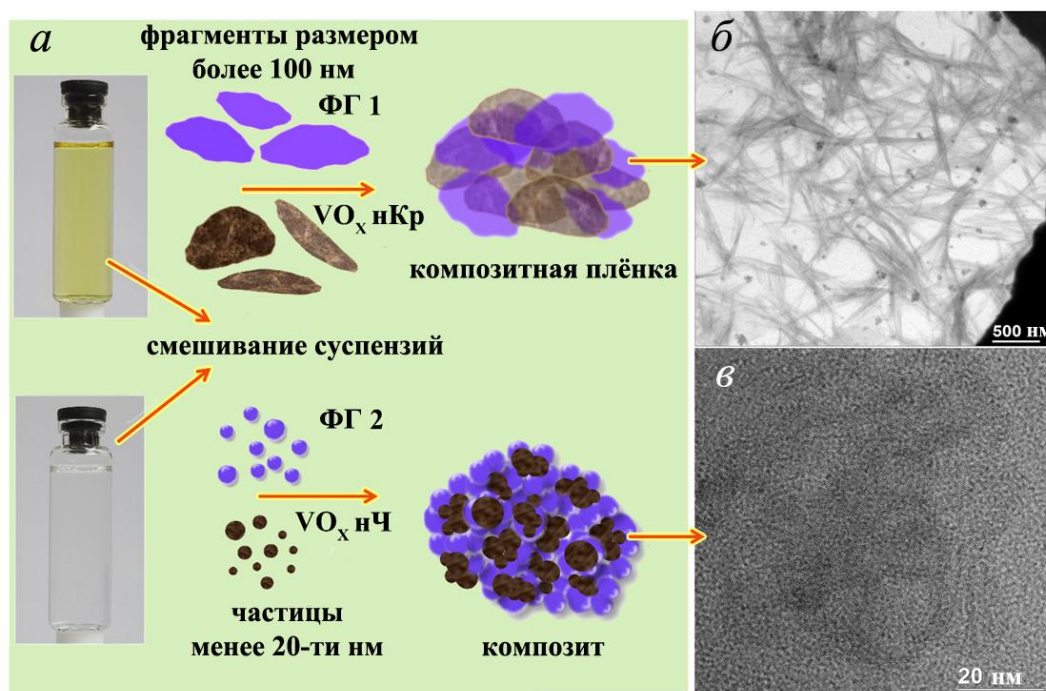


Рисунок 6: Композитные плёнки ФГVO: а) фотоизображения исходных суспензий ФГ1 и VO_x и схематичные изображения структуры композитных плёнок, получаемых в результате смешивания суспензий ФГ и V₂O₅ с латеральными размерами фрагментов ФГ1 от 100 нм и ФГ2 не более 20 нм. б) Изображение структуры композитной 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.

Поскольку в первых экспериментах, наибольший эффект наблюдался для композита ФГVO 2, данный материал был использован для изготовления печатных кроссбар структур. В этом случае композитные пленки получались более тонкими ~ 20-50 нм и располагались между двумя металлическими контактами. Схематичное изображение кроссбар структуры представлено на рисунке 7а. Вольт –амперные характеристики печатных кроссбар структур площадью 120x120 мкм в линейном масштабе показаны на рисунке 7б. В качестве проводников были напечатаны проводящие дорожки из серебряных частиц, а в местах скрещивания (между ними) – плёнки рабочего материала ФГVO-2. Вольт –амперные характеристики в логарифмическом масштабе кроссбар структур с площадью рабочего элемента 60x60 мкм приведены на рисунке 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, рисунок 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, рисунок 7д. Фотоизображение печатной кроссбар-структуры на гибкой полиимидной подложке представлено на рисунке 7е, на вставке представлено фотоизображение печатной кроссбар структуры на гибкой бумажной подложке.

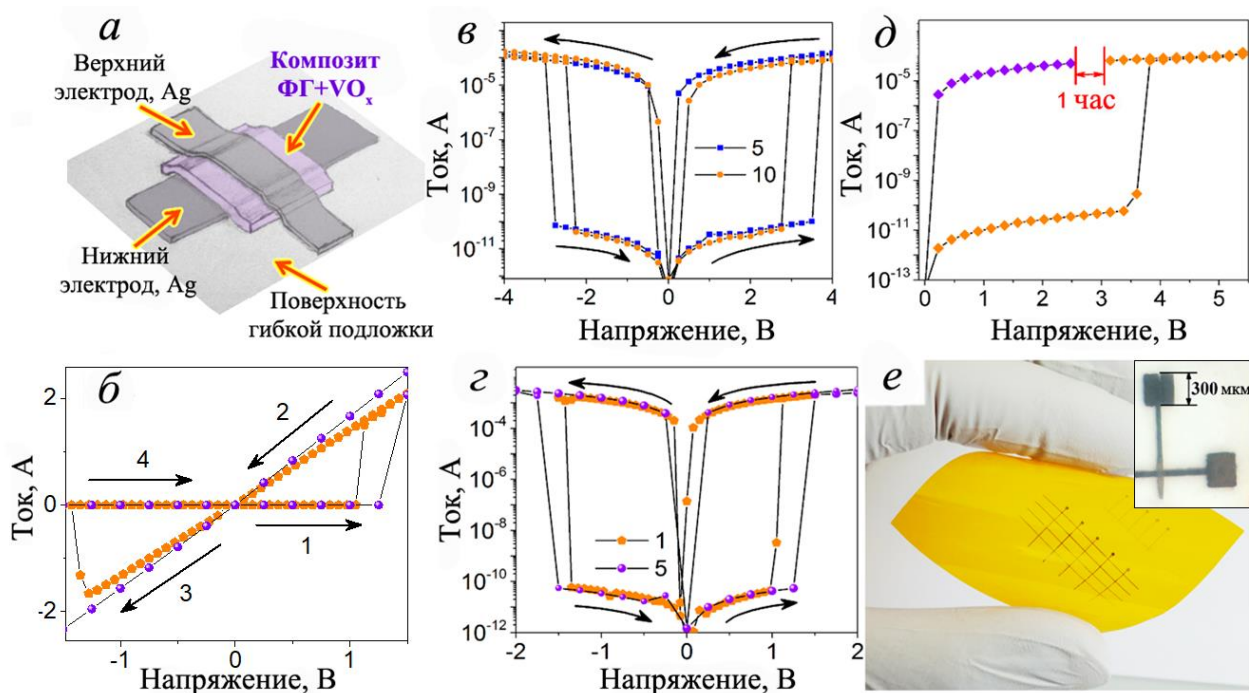


Рисунок 7: Структуры со скрещивающимися проводниками (кроссбар), созданные 2D печатью: а) схематичное изображение кроссбар структуры, состоящей из скрещивающихся серебряных проводников между которыми расположена плёнка рабочего композитного материала ФГVO-2, б) ВАХ печатных кроссбар структур площадью 120x120 мкм в линейном масштабе в) ВАХ печатных кроссбар структур площадью 60x60 мкм. 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. Видно, что низкоомное состояние сохраняется и после периода, когда на структуру не подавалось напряжение, 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.

Импульсные измерения для двух типов печатных кроссбар структур FGVO-2 показаны на рисунке 8. Переключения в ON состояния изучались при амплитуде прикладываемых импульсов напряжения 2,5 В (рисунок 8а, в), длительность импульса переключения варьировалась от 10 до 100 нс. Амплитуда импульса считывания составляла 0,5 В с длительностью 100 нс. Два типа отклика тока, наблюдаемые для разных структур, показаны на рисунке 8а, в. В первом случае структура переходит во включенное 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 сбросу ON состояния структуры, а затем данная структура переключает состояние после каждого приложенного импульса. Измерения, проведённые с использованием заданных импульсов, для обоих типов структур представлены на рисунках 8б, г. Отсутствие тока во время второго импульса чтения хорошо видно на рисунках 8в, г. Таким образом, слабое изменение параметров структуры и, в первую очередь, толщины активного слоя приводит к тому, что в некоторых структурах при импульсных измерениях мы наблюдали переключение ON / OFF или нет. Испытание на стабильность структур с переключением ON / OFF проводилось в течение $1,3 \times 10^3$ циклов и были показаны стабильные переключения без изменений. В этом случае амплитуда тока в открытом состоянии сохраняет постоянные значения, но с увеличением номера цикла более $1,3 \times 10^3$ структура перестает открываться. Как показано на вставке к рисунку 8 (д), характеристика

выносливости для структуры, которая сохраняет состояние ON во время импульсных измерений, проводилась вплоть до 2×10^6 импульсных циклов, после чего, отношение ON / OFF токов начинает резко уменьшаться. Пороговая длительность импульса напряжения необходимая для перехода структуры во включенное состояние оказалась ~ 30 нс (см. рисунок 8е).

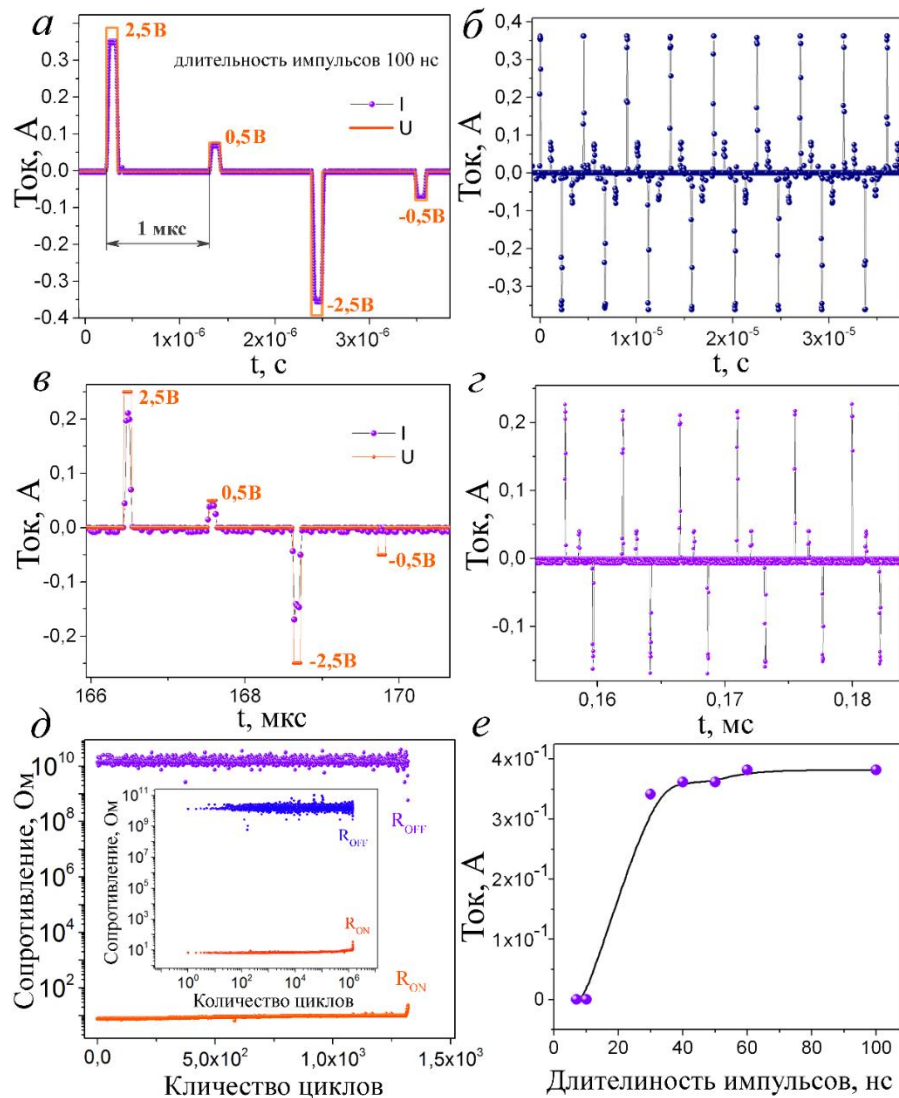


Рисунок 8: (а, в) Эскизы последовательности импульсов, используемых для измерений (первый импульс должен переключить структуру во включенное состояние, а второй - импульс считывания) и токовый отклик для двух типов печатных кроссбар FGVO-2 структур. Длительность импульса переключения в обоих случаях составила 100 нс. (б, г) Набор импульсов переключения для тех же двух кроссбар конструкций FGVO-2 из (а, в). (д) Данные о стабильности обоих типов напечатанных кроссбар структур (вставка соответствует случаю а, б). (е) Ток как функция длительности импульса напряжения переключения в низкоомном (ON) состоянии. Эскиз последовательности импульсов, используемых для измерений. Первый импульс должен переключать структуру во включенное состояние, а второй - импульс считывания. Длительность импульса переключения варьировалась от 10 до 100 нс.

Современные тенденции развития электронных приборов ведут к миниатюризации рабочих элементов, привычными становятся приборные структуры величиной с десятков нанометров. Чтобы проверить работоспособность композитного материала при минимально возможных размерах рабочих элементов, были проведены измерения воль-

амперных характеристик отдельных частиц ядро-оболочка (ядро – наночастицы V_2O_5 , оболочка – чешуйки фторированного графена) с использованием атомно-силовой микроскопии (рисунок 9).

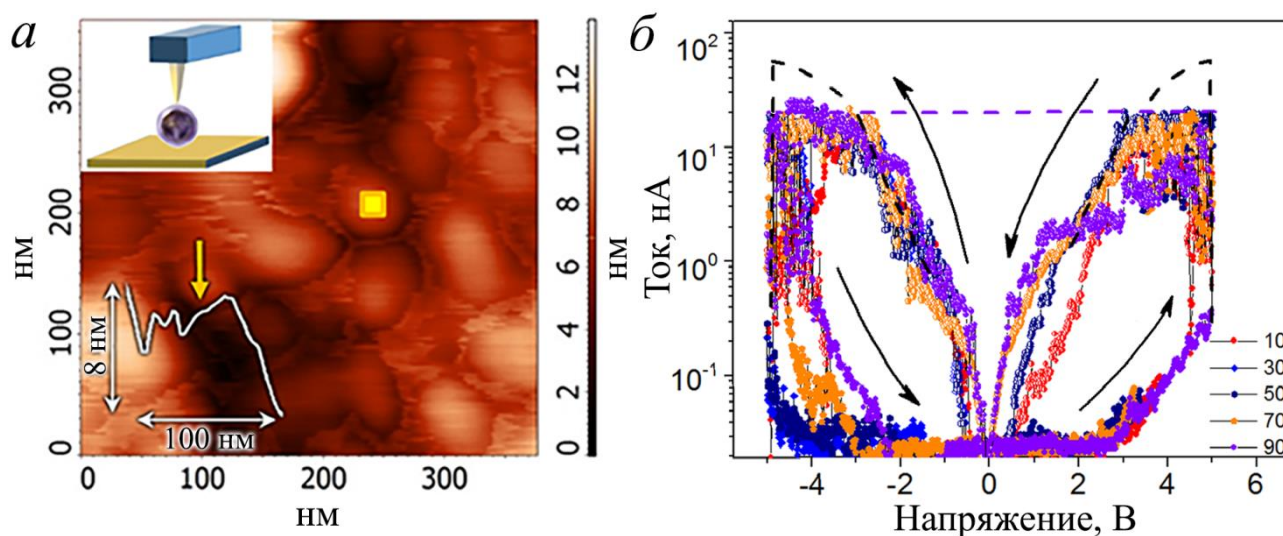


Рисунок 9: Эффект резистивных переключений на отдельных частицах ядро-оболочка (ядро – V_2O_5 , оболочка – чешуйки фторированного графена) из композитного материала FGVO-2: а) АСМ изображение поверхности тонкой плёнки, состоящей из отдельных, покрытых фторированным графеном, частиц оксида ванадия; жёлтым квадратом обозначено место контакта зонда к частице; б) Вольт-амперные характеристики записанные на частице оксида ванадия, покрытой фторированным графеном. Измерения проводились с помощью атомно-силовой микроскопии, номер измерения приведён в качестве параметра для оценки воспроизводимости переключений.

Показано, что отдельные частицы V_2O_5 , размером $\sim 8-12$ нм, покрытые чешуйками фторированного графена, 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. Полученные результаты показывают возможность использования наночастиц для создания элементов памяти нанометрового размера.

Хорошо известно, что частицы VO_x (преимущественно V_2O_5), создаваемые по золь-гель методу, являются кристаллогидратами ($V_2O_5 \cdot nH_2O$ Xerogels), содержащими n молекул воды [15-18]. 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 [15]. Часть воды испаряется при температуре ~ 250 °С, поскольку она связана с кристаллической решеткой оксида ванадия. При температуре ~ 350 °С, гель теряет всю воду и превращается в кристаллический V_2O_5 [15]. При комнатной температуре кристаллогидраты $V_2O_5 \cdot nH_2O$ являются стабильными.

Эффект резистивных переключений, связан с активностью заряженных групп H^+ и OH^- , образующих диполи воды в кристаллогидратах V_2O_5 [19]. Исходное состояние структуры схематично показано на рисунке 10a1. Под действием напряжения, диполи выстраиваются вдоль границы раздела между нанокластерами VO_x , согласно приложенному электрическому полю (рисунок 10a2), что приводит к облегчению процесса туннелирования между нанокластерами частиц V_2O_5 , разделённых фторированным графеном из-за уменьшения эффективной толщины и высоты

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 10а3. 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 нокластеры друг о друга и препятствует потере (испарению под действием напряжения), водорода, гидроксильных групп, или диполей воды. Сочетание нанокластеров оксида ванадия с частицами фторированного графена позволяет увеличить эффект резистивных переключений от 1-5 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.

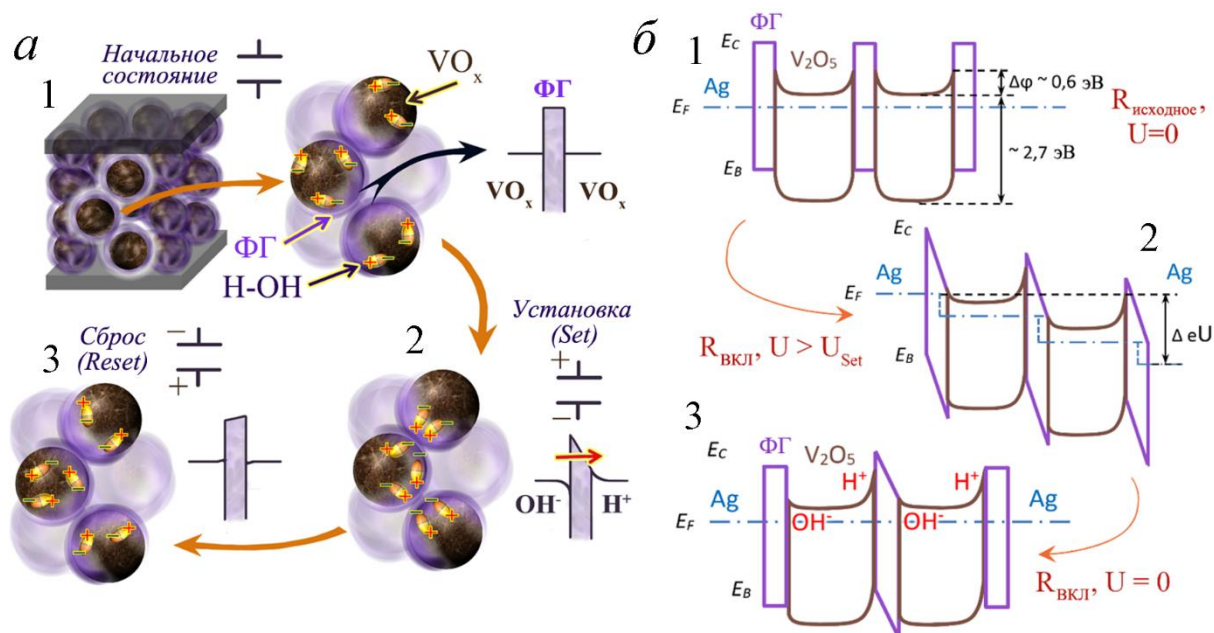


Рисунок 10: а) Схематичное изображение структуры в различных функциональных состояниях: 1) исходная структура, 2) схема структуры с диполями воды выстраивающимися согласно приложенному электрическому полю, упорядоченное расположение заряженных групп позволяет формироваться многочисленным путям протекания эл. тока, 3) разрушение проводящих каналов при обратной полярности приложенного напряжения, что обусловлено разориентацией заряженных групп в композите ФГVO-2, б) Схематичное изображение зонных структур композитной плёнки ФГVO-2: 1) исходное состояние, 2) образца, находящегося под напряжением, 3) 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.

Схематичные изображения зонной структуры образца в различных резистивных состояниях представлены на рисунке 10б. Для упрощения считаем, что плёнка состоит из двух слоёв наночастиц V_2O_5 , отделенных 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 $\sim 3,2 \text{ эВ}$, величина работа выхода составляет $\sim 4,5 \text{ эВ}$ [20]. Оксид ванадия (V_2O_5), плёнки которого состоят из кристаллогидратов, имеет ширину запрещённой зоны $E_g \sim 2,7 \text{ эВ}$, электронное сродство $\sim 5,5 \text{ эВ}$, а уровень Ферми

расположен на расстоянии $\sim 0,3$ эВ от зоны проводимости [21]. На рисунке 1061 представлено исходное состояние композитной плёнки из двух слоёв наночастиц V_2O_5 , отделенных фторированным графеном, с учётом вышеперечисленных параметров. Под действием напряжения равного или превышающего напряжение переключения U_{Set} , рисунок 1062, 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 1063).

Согласно Ruijing Ge [22], эффект стабильных энергонезависимых резистивных переключений наблюдается в однослойных атомных листах, расположенных между металлическими электродами. В этом случае MoS_2 создает единую барьерную структуру, и переключение сопротивления атомистора на основе MoS_2 во включенное состояние может быть объяснено предложенной моделью формирования нитевидных (филаментоподобных) 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 (филаментоподобных) 1D проводящих благодаря поляризации частиц кристаллогидрата $V_2O_5 \cdot nH_2O$.

Импульсные измерения демонстрируют выдающиеся параметры кроссбар структур на основе ФГВО-2: импульс напряжения длительностью около 30 нс приводит к переключению структуры во включенное состояние, наблюдаются 2×10^6 циклов переключения с неизменным отношением тока включения / выключения. Периодические повторные измерения, проводившиеся более одного года демонстрируют стабильность данных структур. Кроме того, отношение R_{ON} / R_{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.

В заключении представлены основные результаты и выводы:

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 2×10^6 циклов переключений без изменения соотношения токов в низко- и высокоомных состояниях.

- 3) Наночастицы ядро-оболочка, состоящие из V_2O_5 размером $\sim 5-7$ нм, капсулированных фторированным графеном ~ 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 $\sim 0,05$ 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 цитированной 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. 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.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. Kristoffersen H. H. Structure of $V_2O_5 \cdot n H_2O$ Xerogels / H.H. Kristoffersen, H. Metiu // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – Vol. 120. – №7. – Pp. 3986-3992.
16. Structure of $V_2O_5 \cdot n H_2O$ 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.
17. Adsorption of H_2O on the V_2O_5 (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.
18. 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.
19. 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.
20. 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.
21. 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.
22. 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.

Список публикаций:

1. 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. – Режим доступа: <http://pubs.rsc.org/-/content/articlelanding/2017/cp/c7cp03609d/unauth#!divAbstract>.
2. 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. – P. 2169-0022.1000379.
3. 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. – Режим доступа: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/45013>.
4. 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. – Режим доступа: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127518308694>.
5. 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. – Режим доступа: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6528/ab0cb3/meta>.
6. 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. – Режим доступа: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aelm.201900310>.
7. 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. – Режим доступа: <https://doi.org/10.3390/ma13051032>.
8. 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. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab83b8>.
9. 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. – Режим доступа: <https://www.mdpi.com/2079-4991/10/10/2050>.

Патенты:

1. **Патент 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; заявл. 31.05.2019 ; опубл. 14.02.2020, Бюл. № 5. – 15 с.
2. **Патент 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; заявл. 8.10.2019; опубл. 17.01.2020, Бюл. № 2. – 17 с.