

УДК 537.226.83/539.219.3+539.216.2+539.23

В.А. Кондрашов, В.К. Неволин, Р.Ю. Розанов

Наноразмерные мемристорные структуры на основе хлорида меди с подслоем графена

Разработан метод получения графена под тонкой медной плёнкой в структуре Cu/SiO₂. Предложена модель формирования графеновых плёнок в данных структурах. Также продемонстрировано одно из возможных применений данных плёнок в виде тонких проводящих прозрачных электродов к мемристорам.

Ключевые слова: графен, тонкие плёнки, мемристор, зондовая микроскопия, комбинационное рассеяние света.

Графен является перспективным материалом с множеством применений в области оптоэлектроники, сенсорики, возмещения ущерба окружающей среде, антикоррозионных покрытий поверхности, метаматериалов, солнечных батарей, светодиодов, фотоники, плазмоники, фотоприёмников, ультрабыстрой электроники и биоэлектроники [1–3]. Столь широкой областью возможного применения графена обусловлено большое количество работ по изготовлению плёнок данного материала большой площади на различных подложках и созданию приборов на их основе.

Целью данной работы является разработка технологии создания графеновых структур на кремниевых пластинах методом газофазного осаждения углерода из пропана. В разработанной методике используется тонкий слой меди, обладающий меньшим структурным совершенством, по сравнению с фольгой, для подслоного выращивания графена. Также в работе на основе выращенных плёнок были изготовлены мемристоры, что демонстрирует высокое качество получаемого материала и возможность его использования в качестве сверхтонких прозрачных подводящих электродов.

Экспериментальная часть. Для создания графеновых структур разработана и создана установка, имеющая вертикальный индукционный реактор с возможностью нагрева до 1700 °С с водяным охлаждением стенок. Размеры реактора позволяют размещать стандартные пластины кремния диаметром до 50,8 мм (2").

Пластина кремния в установке размещается на молибденовом столике, нагрев которого осуществляется бесконтактно за счет индукции. Температура задается регулятором мощности источника питания индуктора.

Для экспериментов использовались кремниевые подложки ориентации (001) с термически выращенным слоем оксида кремния толщиной не менее 250 нм. Перед загрузкой в реактор пластины подвергались очистке в кипящих органических растворителях, а также стандартному методу очистки RCA в химических растворах. На поверхность оксида кремния методом магнетронного распыления мишени в установке Emitech K575X был нанесен слой меди толщиной не менее 600 нм.

В начале процесса камера продувалась аргоном. Затем проводился нагрев в присутствии негорючей аргон-водородной смеси. После проводился рост графена в течение 10 мин. Заканчивался процесс продувкой аргоном и охлаждением.

Стоит отметить, что адгезионная связь меди с поверхностью SiO₂ является сильной связью. Вероятно, предварительный отжиг в вакууме в потоке водорода при температурах более 900 °С способствует частичному восстановлению кремния из оксида, и тем самым снижает энергию расщепления слоев Cu/SiO₂, что в свою очередь приводит к проникновению углерода в межслойное пространство по межзеренным границам кристаллизовавшихся кластеров меди.

При температуре отжига 1050 °С тонкая пленка меди находится на пороге плавления, что приводит к рекристаллизации аморфной пленки меди. Изображения среза пленки (рис. 1, а) в электронном микроскопе подтвердили наличие вертикальных межзеренных границ. Водород может проходить насквозь зерен меди, в то время как углерод перемещается вглубь образца только посредством кристаллизации на границах зерен (рис. 2).

В связи с малой растворимостью углерода в меди атомы углерода диффундируют по межзеренным границам вглубь пленки вплоть до границы раздела Cu/SiO₂.

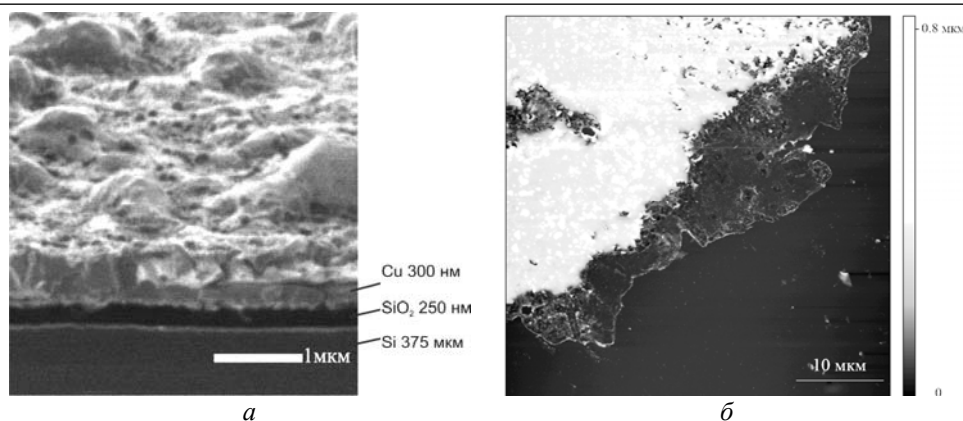


Рис. 1. Изображение во вторичных электронах среза структуры Cu/SiO₂ на кремниевой подложке – *a*; *b* – АСМ-изображение, полученное в зондовом микроскопе

Таким образом, медная пленка способствует медленному проникновению углерода на границу раздела Cu/SiO₂ и качественно структурирует графеновую пленку. Варьируя толщину пленки меди, можно варьировать толщину графеновых структур при неизменных других параметрах.

После проведения процесса роста графенового слоя в медной плёнке вскрывалось окно. Для этого использовался 25% водный раствор аммиака, который образует водорастворимый комплекс. Далее проводились исследования полученного материала методами оптической, зондовой и электронной, микроскопии, а также методом комбинационного рассеяния света (рис. 1, *b*).

Спектр комбинационного рассеяния полученной плёнки *1* показан на рис. 3. Из рис. 3 видно, что присутствуют характерные пики колебаний D 1332 см^{-1} и G 1586 см^{-1} , соответствующие углероду. Также на спектрах присутствуют пики 94, 288, 510, 950 см^{-1} , которые характеризуют подложку, а именно SiO₂/Si. Три пика расшифровать не удалось. Они соответствуют $141, 323, 385\text{ см}^{-1}$.

Отношение D -пика к G -пику на полученном спектре равно 0,69, ширина на полувысоте и положение $2D$ -пика равны 49 и 2670 см^{-1} соответственно, что подтверждает получение многослойного графена до 10 слоев. АСМ-изображение (рис. 1, *b*) показывает, что высота слоя составила 3,5 нм. Это в совокупности с данными спектров комбинационного рассеяния подтверждает получение графена на поверхности оксида кремния под медной пленкой. Полученные данные согласуются с зарубежными результатами [4]. Качество графеновых структур сравнимо с результатами, получаемыми на медной фольге [5].

Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния:
1 – спектр плёнки под медью;
2 – спектр медной плёнки после хлорирования

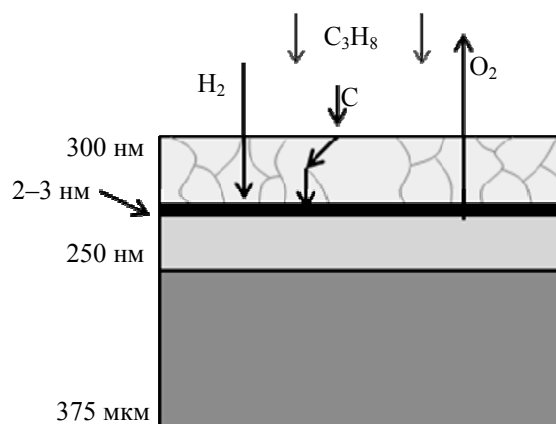
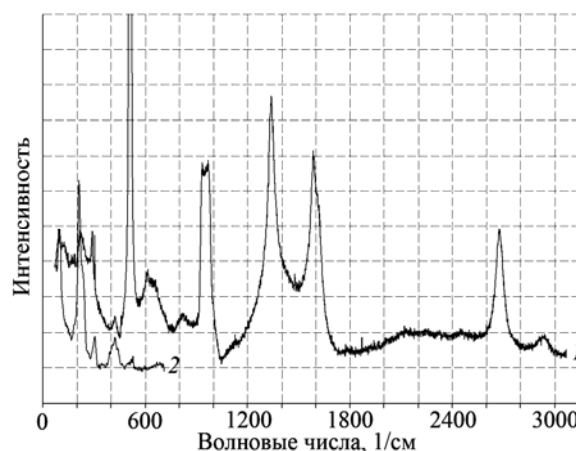


Рис. 2. Схематичное изображение процесса формирования графена под поликристаллической пленкой меди



Плёнки графена, полученные предложенным способом, возможно непосредственно использовать во множестве приложений, благодаря тому, что материал выращивается непосредственно на диэлектрической подложке. В данной работе была продемонстрирована возможность использования

выращиваемых графеновых слоёв в качестве сверхтонких прозрачных подводящих электродов к мемристорам.

В качестве активного слоя мемристора использовался хлорид меди (CuCl_2), переключение сопротивления которого обуславливается возникновением и разрывом проводящих нитей под действием прикладываемого напряжения. Для создания мемристорных структур полученные структуры помещались в атмосферу хлора и проводилось хлорирование оставшегося медного катализатора. Полученный хлорид меди являлся активным слоем мемристорных структур. Спектр комбинационного рассеяния света плёнки меди после хлорирования представлен на рис. 3 (спектр 2). Наличие пиков 88, 200, 216, 412 см^{-1} подтверждает получение необходимого материала.

Исследование электрических характеристик с целью выявления мемристорных свойств созданных элементов проводилось при помощи зондового микроскопа. Для указанных исследований использовались проводящие кантилеверы с платиноиридиевым покрытием. Для проведения измерений зонд приводился в контакт с плёнкой хлорида меди и на него подавался пилообразный импульс напряжения в диапазоне $\pm 5 \text{ В}$. Во время проведения измерений графеновая плёнка заземлялась. На

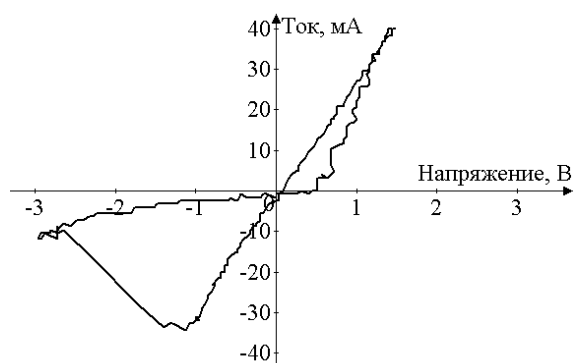


рис. 4 представлена одна из характеристик созданных элементов, на которой видна характерная для мемристоров петля гистерезиса с разницей сопротивлений в полтора порядка величины. Напряжения переключения созданных структур и значения сопротивлений в высокоомном и низкоомном состояниях не уступают мировым аналогам [6, 7].

Рис. 4. Вольт-амперная характеристика сформированных мемристорных элементов

Выводы. В данной работе реализован метод выращивания графеновых слоёв на границе раздела Cu/SiO_2 , а также предложена модель роста данных слоёв. При помощи методов зондовой микроскопии и комбинационного рассеяния света показано, что получаемый данным методом материал не уступает зарубежным аналогам. Кроме того, показано одно из возможных приложений получаемых плёнок в виде контактов к мемристорным структурам. Продемонстрированы мемристорные структуры на основе хлорида меди, процесс создания которых хорошо совместим с методом подслоного выращивания графена. Данные структуры обладают способностью запоминания состояния проводимости и обладают широкой петлёй гистерезиса. По данным параметрам элементы не уступают мировым аналогам.

Литература

1. Bonaccorso F. Graphene photonics and optoelectronics / F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, A.C. Ferrari // *Nature Photon.* – 2010. – Vol. 4, I. 9. – P. 611–622.
2. Ferrari A.C. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers / A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – Vol. 97, I. 18. – P. 187401-1–187401-4.
3. Geim A.K. The rise of grapheme / A.K. Geim, K.S. Novoselov // *Nature Mater.* – 2007. – Vol. 6, I. 3. – P. 183–191.
4. Tommi Kaplas. Few-layer graphene synthesis on a dielectric substrate / Tommi Kaplas, Deepika Sharma, Yuri Svirko // *Carbon.* – 2012. – Vol. 50, I. 4. – P. 1503–1509.
5. Hawaldar R. Large-area high-throughput synthesis of monolayer graphene sheet by Hot Filament Thermal Chemical Vapor Deposition / R. Hawaldar, P. Merino, M.R. Correia et al. // *Sci. Rep.* – 2012. – Vol. 2. – P. 682-1–682-9.
6. Jeong D.S. Characteristic electroforming behavior in Pt/TiO₂/Pt resistive switching cells depending on atmosphere / D.S. Jeong, H. Schroeder, U. Breuer, R. Waser // *J. Appl. Phys.* – 2008. – Vol. 104. – P. 123716-1–123716-8.
7. Yang J. Joshua. Engineering nonlinearity into memristors for passive crossbar applications / J. Joshua Yang, M.-X. Zhang, Matthew D. Pickett et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – Vol. 100. – P. 113501-1–113501-4.

Кондрашов Владислав Андреевич

Аспирант Национального исследовательского университета «МИЭТ», научно-образовательный центр «Зондовая микроскопия и нанотехнология» (НОЦ ЗМНТ), Москва, Зеленоград

Тел.: 8-499-720-89-22

Эл. почта: kondrashovva@mail.ru

Неволин Владимир Кириллович

Д-р ф.-м.н., профессор каф. квантовой физики и наноэлектроники

Национального исследовательского университета «МИЭТ», руководитель НОЦ ЗМНТ

Тел.: 8-499-720-89-22

Эл. почта: vkn@miee.ru

Розанов Роман Юрьевич

Аспирант Национального исследовательского университета «МИЭТ», НОЦ ЗМНТ

Тел.: 8-963-693-01-73

Эл. почта: roman-roz@yandex.ru

Kondrashov V.A., Nevolin V.K., Rozanov R.Yu.

Nanosized memristor-based structures of copper chloride with a graphene sublayer

Method of growing graphene layers under a thin copper film in the structure of Cu/SiO₂ was developed in this work. The model of formation graphene films in these structures was proposed. One of the possible applications of these films in the form of thin conductive transparent electrodes to memristor was also shown.

Keywords: graphene, thin films, memristor, probe microscopy, Raman scattering.