

14,18

Эффекты переключения и памяти в композитных пленках полупроводниковых полимеров с частицами графена и оксида графена

© П.С. Крылов^{1,2}, А.С. Берестенников^{1,2}, А.Н. Алешин¹, А.С. Комолов³,
И.П. Щербаков¹, В.Н. Петров¹, И.Н. Трапезникова¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: aleshin@transport.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 11 марта 2015 г.)

Исследованы эффекты переключения в композитных пленках на основе полифункциональных полимеров - производных карбазола (PVK) и флуорена (PFD), а также частиц графена (Gr) и оксида графена (GO). Концентрация частиц Gr и GO в матрице PVK(PFD) варьировалась в пределах 2–3 wt.%, что соответствует порогу перколяции в таких системах. Проведены исследования атомного состава композитных пленок PVK:GO с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Установлено, что эффект переключения в структурах вида Al/PVK(PFD):GO(Gr)/ITO/PET проявляется в резком изменении сопротивления композитной пленки из низкопроводящего в относительно высокопроводящее состояние при подаче смещения на Al-ITO-электроды $\sim 0.1-0.3$ V ($E \sim 3-5 \cdot 10^4$ V/cm), что ниже пороговых напряжений переключения для других подобных композитов. Обсуждается механизм переключения сопротивления, который ассоциируется с процессами захвата и накопления носителей заряда частицами Gr (GO) помещенными в матрицу как высокомолекулярного (PVK), так и относительно низкомолекулярного (PFD) полимера.

Работа выполнена при частичной поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН П-8, а также гранта СПбГУ 11.38.219.2014. П.С. Крылов, А.С. Берестенников выражают благодарность за частичную поддержку грантом НШ-347.2014.2. В работе использовалось оборудование ресурсного центра СПбГУ „Физические методы исследования поверхности“.

1. Введение

Гибридные (органика-неорганика) нанокompозитные материалы в настоящее время представляют большой интерес в связи с перспективами их применения в качестве энергонезависимых запоминающих устройств из-за их высокого быстродействия, большой плотности хранения информации, малого энергопотребления и низкой себестоимости [1]. В большинстве работ в качестве таких гибридных материалов для резистивной одноразовой (write once read many — WORM) и многократной (write many read many — WMRM) памяти использовались композиты полимеров с металлическими или полупроводниковыми наночастицами [1–3]. В последние годы особый интерес вызывает применение в качестве энергонезависимых запоминающих устройств новых гибридных материалов на основе графена (Gr), в частности, композитов на основе частиц Gr и частиц оксида графена (graphene oxide — GO), заключенных в полимерную матрицу. Графен является уникальным материалом, состоящим из одного монослоя атомов углерода, упакованных в двумерной гексагональной решетке [4,5]. Уникальные свойства Gr, такие как высокая подвижность носителей заряда, высокая теплопроводность

и возможность реализации эффективного транспорта носителей заряда, включая баллистический транспорт, при комнатной температуре [4], делают его перспективным материалом для оптоэлектроники. Введение Gr и GO в матрицу полупроводниковых полимеров позволяет значительно повысить подвижность органических полевых транзисторов на основе таких композитов [6,7]. Частицы Gr, являющиеся эффективной средой для накопления носителей заряда, рассматриваются как перспективный материал для ячеек гибридной (полимер — частицы Gr) энергонезависимой WORM памяти. Аналогичную роль играют и частицы GO, обладающие лучшей по сравнению с Gr растворимостью в полимерных матрицах [8].

В настоящей работе исследованы эффекты переключения и памяти в композитных пленках на основе полифункциональных полимеров — PVK, PFD, частиц Gr, а также частиц GO при их концентрациях в матрице полимера — 1–3 wt.%. Эффект памяти в Al/PVK(PFD):GO(Gr)/ITO/PET структурах наблюдался в переключении проводимости композитных пленок из низкопроводящего в высокопроводящее состояние при освещении и при смещении на Al - ITO электродах $\sim 0.15-0.3$ V, что ниже обычных пороговых напряжений для подобных композитов, полученных ранее. Рассмотр-

рены возможные механизмы переключения и памяти в таких системах.

2. Объекты и методы исследования

В работе исследовались электрические и оптические свойства композитных пленок на основе растворимых в органических растворителях полифункциональных полимеров - производных карбазола — poly(9-vinylcarbazole)-PVK, $(C_{14}H_{11}N)_n$, молекулярная масса, $M_w \sim 1.1 \cdot 10^6$, ширина запрещенной зоны, $E_g \sim 3.6$ eV, и производных флуорена — poly(9,9-di-*n*-dodecylfluorenyl-2,7-diyl)-PFD, $C_{31}H_{44}B_2O_5$, $M_w \sim 5.18 \cdot 10^2$, $E_g \sim 3.36$ eV, а также их композитов с частицами Gr диаметром 200–300 nm (высокотемпературно восстановленный графен — HTRG) и частицами GO размером 400–500 nm. Концентрация частиц Gr и GO в полимерной матрице PVK и PFD варьировалась в пределах 1–3 wt.%, таким образом, образцы композитных пленок находились на границе или ниже порога перколяции в таких системах. Структуры молекул полимеров PVK, PFD и GO [9] приведены на рис. 1. Полимеры PVK и PFD, используемые в наших исследованиях, были приобретены в Sigma-Aldrich и использовались без дополнительной обработки. Частицы Gr и GO были приобретены в ООО АкКоЛаб, Москва и также использовались без дополнительной модификации. В процессе изготовления образцов полимеры PVK, PFD растворяли в хлороформе, в котором также готовили коллоидный раствор частиц Gr и GO. Раство-

ры смешивали и обрабатывали ультразвуком (Bandelin Sonopuls HD 2070, $f \sim 20$ kHz) в течение 3–5 min. Полученные 20%-растворы полимеров с частицами Gr (или GO) в хлороформе (концентрация частиц Gr или GO — от 0 до 9.5 wt.%) наносили на гибкие (PET) или жесткие (стекло) подложки с ИТО (In_2O_3/SnO_2) проводящим слоем (поверхностное удельное сопротивление ИТО $\sim 60 \Omega/cm^2$ методом центрифугирования при 2500–3000 rpm с последующим высушиванием при 80°C в течение 20 min. Толщина и морфология полученных слоев оценивалась с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) P47-Solver и составляла ~ 100 –150 nm. Для проведения диагностики атомного состава композитов были приготовлены пленки PVK, GO и композита PVK:GO (GO ~ 3 wt.%) толщиной $\sim 2 \mu m$, полученные методом полива растворов на подложки Si/SiO₂ при 300 K. Дополнительно был приготовлен образец композита PVK:GO, подвергнутый отжигу при $\sim 80^\circ C$ в течение 15 min после осаждения. Изучение атомного состава композитов PVK:GO, проводилось на установке рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) Escalab 250Xi (Thermo Fisher Scientific Inc.), измерения проводили в вакууме при давлении 10^{-7} Pa. Исследования спектров поглощения композитных пленок проводились с использованием спектрометра Cary-50 (Varian). Спектры ФЛ пленок композитов PVK исследовались с помощью высокочувствительного оптоволоконного спектрометра с ультрафиолетовым рассеянием света фирмы AVANTES-AvaSpec-ULSi2048L-USB2 OEM, работающего в спектральной области 322–1100 nm со спектральным разрешением 4 nm. Для возбуждения ФЛ использовался импульсный ультрафиолетовый азотный лазер ЛГИ-21 с длиной волны излучения 337.1 nm, плотностью энергии в импульсе более $10^{-4} J/cm^2$ и длительностью импульса $\sim 10^{-8}$ s. Разрешающая способность всей установки составляла ~ 2 nm. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) композитных слоев PVK:Gr, PVK:GO, PFD:Gr измерялись на постоянном токе при 300 K в сэндвич геометрии (Al/PVK(PFD):GO(Gr)/ITO/PET) с помощью автоматизированной измерительной установки на основе пикоамперметра Keithley 6487 в диапазоне напряжений от -5 V до 5 V.

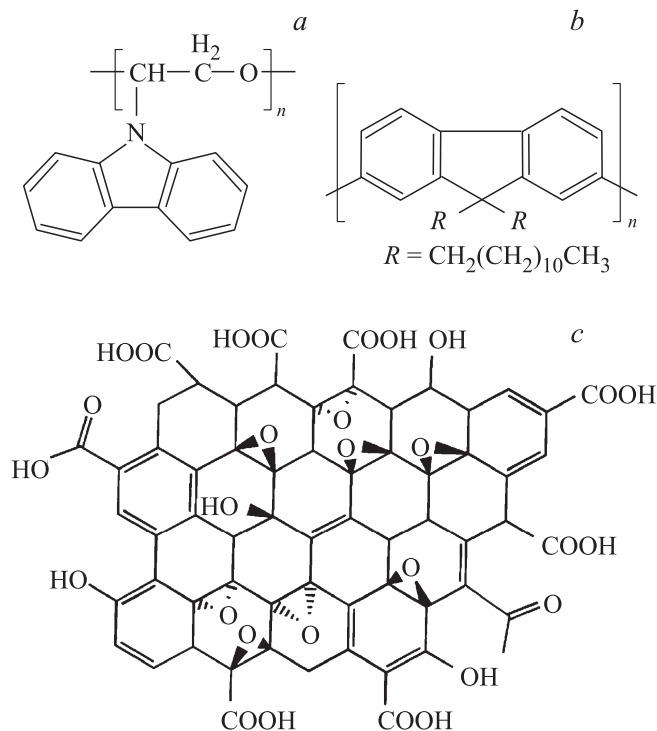


Рис. 1. Структура молекул полимеров: а) PVK ($E_g \sim 3.6$ eV), б) PFD ($E_g \sim 3.36$ eV) и в) оксида графена [9].

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены результаты АСМ-исследования морфологии композитных пленок PVK:GO (а) и PFD:Gr (б) при концентрации GO и Gr ~ 2 –3 wt.%. Как видно из рис. 2, введение частиц Gr и GO в матрицы полимеров PVK, PFD приводит к различному уровню шероховатости в случае высокомолекулярного (PVK) и сравнительно низкомолекулярного (PFD) полимеров. Так в случае PVK:GO (рис. 2, а) наблюдается довольно развитая поверхность композитной пленки (Root Mean Square, $R_q \sim 6$ nm), при этом средний размер неоднородностей (зерен) ~ 400 –500 nm коррелирует с

размером частиц GO. Что касается композитов PFD:Gr, то, как видно из рис. 2, *b*, такие пленки имеют несколько более шероховатую поверхность (Root Mean Square, $Rq \sim 11$ nm), однако размеры неоднородностей крупнее чем в PVK:GO, что, по-видимому, связано с большей степенью пластичности низкомолекулярной матрицы на основе полимера PFD.

Результаты исследований спектров поглощения пленок PVK, PVK:Gr, PVK:GO показаны на рис. 3. Из приведенных данных видно, что край поглощения чистого PVK полимера лежит в спектральной области

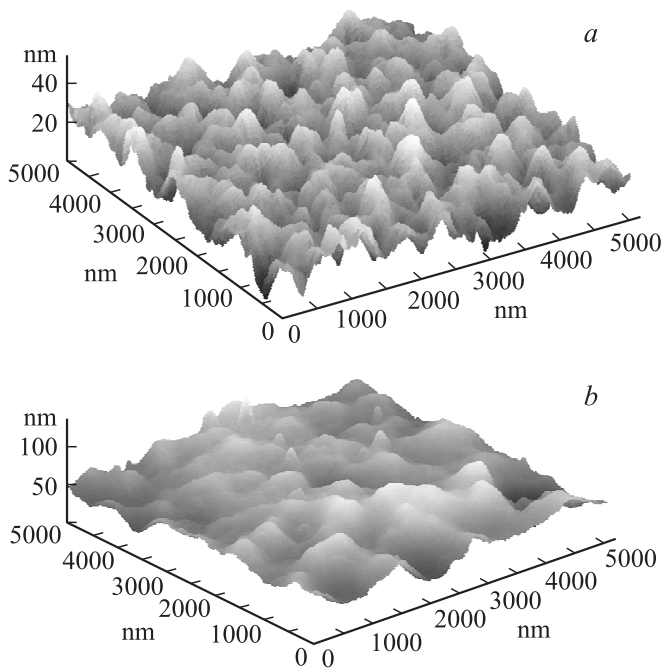


Рис. 2. Результаты AFM-исследований композитных пленок PVK:GO (*a*) и PFD:Gr (*b*). Концентрация GO и Gr $\sim 2-3$ wt.%.

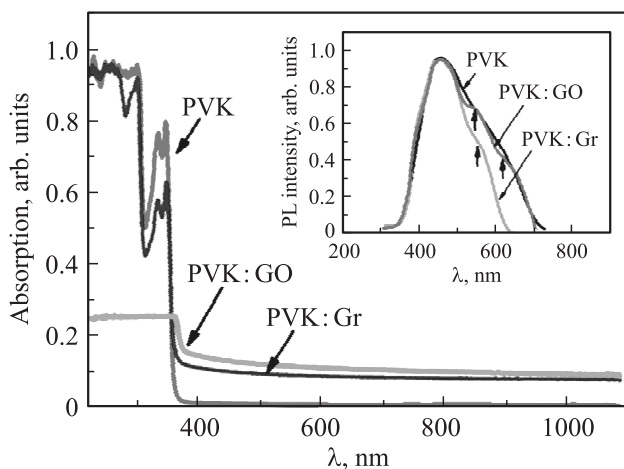


Рис. 3. Спектры поглощения пленок PVK, PVK:Gr, PVK:GO (GO и Gr $\sim 2-3$ wt.%). Вставка: Спектры ФЛ пленок PVK, PVK:Gr, PVK:GO (GO и Gr $\sim 2-3$ wt.%) при 300 K.

~ 350 nm. Внедрение частиц Gr и GO при их концентрации $\sim 2-3$ wt.% приводит к уменьшению интенсивности поглощения на 20% и 40% соответственно в диапазоне 350–380 nm, а также к появлению „хвостов“ спектров поглощения в спектральном диапазоне выше 380–1100 nm. Такой характер спектров поглощения аналогичен поглощению в композитных пленках на основе других полимерных полупроводников с частицами Gr и GO [10]. На вставке к рис. 3 представлены спектры ФЛ пленок PVK, PVK:Gr, PVK:GO (Gr, GO ~ 3 wt.%). Как видно из этих данных, введение частиц Gr и GO в матрицу PVK приводит к более сложному виду спектра ФЛ по сравнению со спектром ФЛ исходного PVK. В частности, в спектрах ФЛ-пленок PVK:Gr, PVK:GO наблюдаются „плечи“ и максимумы при $\lambda \sim 380$ nm и $\lambda \sim 450$ nm обусловленные процессами излучательной рекомбинации носителей в карбазольном хромофоре, а также максимумы при $\lambda \sim 550$ nm (PVK:Gr) и $\lambda \sim 540$ nm и $\lambda \sim 610$ nm предположительно связанные с формированием агломератов и комплексов PVK с частицами Gr и GO. Последнее предложение находится в хорошем соответствии с видом спектров ФЛ-поглощения пленок GO, полученных при 300 K в работе [11]. Наблюдаемый характер спектров ФЛ может указывать на наличие переноса заряда между карбазольным фрагментом полимера и частицами Gr, GO, а также на формирование комплекса с переносом заряда, который проявляется в спектрах ФЛ композитов PVK:Gr, PVK:GO (Gr, GO ~ 3 wt.%). Стоит отметить, что в отличие от Gr, довольно неожиданным следствием гетерогенных атомных и электронных структур GO и *r*-GO является наблюдение ФЛ в ближнем инфракрасном, видимом и ультрафиолетовом спектральных диапазонах [12,13]. По-видимому, сильная гетерогенность атомной и электронной структуры GO обуславливают тот факт, что ФЛ в GO возникает вследствие рекомбинации электронно-дырочных пар в локализованных электронных состояниях, являющихся результатом различных возможных конфигураций, а не в результате излучательных переходов между краями зон, как в случае типичных полупроводников [10]. Детали механизма отвечающего за ФЛ в GO и его композитах с PVK до настоящего времени до конца не выяснены и будут предметом наших дальнейших исследований.

Методом XPS была проведена диагностика атомного состава пленок PVK:GO, PVK, и GO с целью установления относительных концентраций атомов C, N и O в составе исследованных пленок, а также для получения доказательств отсутствия следов восстановленного GO (*r*-GO). Согласно полученным результатам, в XPS-спектрах пленок PVK:GO (GO ~ 3 wt.%) наблюдались максимумы C_{1s} (284.5 eV), O_{1s} (532 eV) и N_{1s} (400 eV). С учетом известных значений чувствительности установки при регистрации XPS-сигнала при указанных выше энергиях, для случая пленки чистого GO отношение концентраций C:O составило 2.1:1, при этом сигнал атома N_{1s} обнаружен не был. В случае пленок PVK и композита PVK:GO было получено соотношение

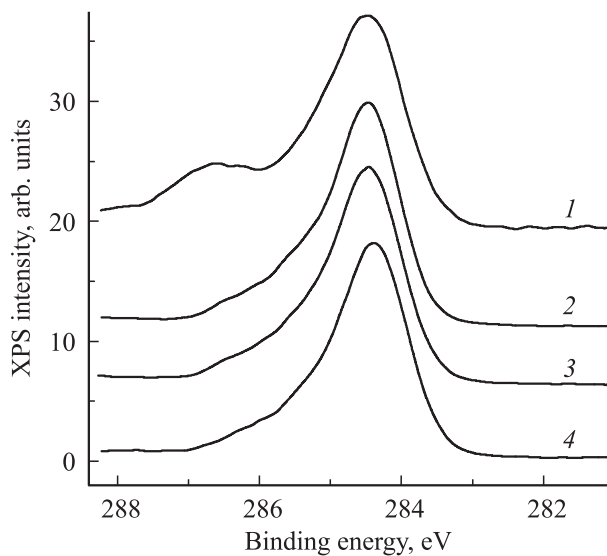


Рис. 4. Рентгеновские фотоэлектронные (XPS) C_{1s} максимумы исследованных пленок. Кривая 1 — пленка GO, кривая 2 — пленка PVK, кривая 3 — пленка композита PVK:GO (GO $\sim 2-3$ wt.%), кривая 4 — пленка композита PVK:GO, выдержанного 15 min при 80°C .

концентраций C:N:O, равное 12:1:1. Заметим, что при достаточно малом (~ 3 wt.%) добавлении GO в состав композита на основе PVK не следовало ожидать значимого изменения относительных атомных концентраций, по сравнению с результатами, полученными для чистого PVK. Таким образом, результаты XPS-диагностики показывают, что атомный состав исследованных образцов хорошо соответствует химическому составу использованных компонентов PVK и GO. Различия между образцами пленок PVK и GO рассматривались при анализе формы C_{1s} максимума в измеренных XPS-спектрах, приведенных на рис. 4. Как видно из рис. 4, для всех исследованных образцов максимум C_{1s} расположен при энергии связи ~ 284.5 eV, что хорошо соответствует литературным данным по энергии связи атома углерода в графене или в составе ароматических соединений [13–15]. В дополнение к этому, в случае образца GO наблюдается менее интенсивный максимум при энергии 286.7 eV (рис. 4, кривая 1). Наличие этого максимума свидетельствует о том, что в GO значительная часть атомов углерода ковалентно связана с атомами кислорода [14]. Спектры XPS пленки PVK:GO (GO ~ 3 wt.%), нагретой до 80°C с целью удаления растворителя после осаждения на подложку, имели вид аналогичный XPS-спектрам пленок высушенных без нагрева. Таким образом, в исследованных методом XPS пленках PVK:GO (GO ~ 3 wt.%) не наблюдалось признаков восстановления GO в r-GO при нагреве образцов до $70-80^\circ\text{C}$.

Описанные выше композитные пленки были использованы нами для исследования энергонезависимого эффекта WORM-памяти, при этом полупроводниковые

полимеры PVK и PFD работали в качестве матриц для частиц Gr и GO, являющихся ловушками для носителей заряда. Структура исследованных образцов показана на рис. 5, а полученные экспериментально типичные ВАХ таких структур — на рис. 6, a–d). Как видно из рис. 5, 6, эффект памяти для структур вида Al/PVK(PFD):GO(Gr)/ITO/PET заключается в переключении проводимости композитной пленки из низкопроводящего в высокопроводящее состояние при освещении, а также при подаче смещения $\sim 0.1-0.2$ V на Al-ITO-электроды, что соответствует напряженности электрического поля $E \sim 3-4 \cdot 10^4$ V/cm. При этом, как видно из представленных результатов, ВАХ образцов следуют линейному (омическому) закону, как в исходном, так и в конечном состоянии, а отношение конечного и начального тока через образец, (j_2/j_1) , варьировалось в пределах $\sim 2-200$. Аналогичные результаты были получены для ряда других образцов композитных пленок PVK:Gr, PVK:GO и PFD:Gr с содержанием Gr и GO в пределах 1–3 wt.%. Важно отметить, что величина напряжения переключения в случае структур вида Al/PVK(PFD):GO(Gr)/ITO/PET оказалась значительно ниже порогового напряжения, полученного для композитов полимер-наночастицы и полимер-графен в работах других авторов [8]. Для всех исследованных образцов при эффекте переключения наблюдается резкое, на 1–2 порядка, увеличение тока через структуру, что указывает на переход из состояния „выключено“ в состояние „включено“ (процесс „записи“). Образец остается во „включенном“ состоянии и при обратном направлении сканирования по напряжению, а также при многократном сканировании, как при положительном, так и при отрицательном смещении на электродах. Также было установлено, что аналогичный эффект переключения тока наблюдается в пленках Al/PVK:GO/ITO/PET при освещении их „белым“ светом (рис. 6, d). В ряде случаев наблюдался эффект обратного переключения пленок Al/PVK:GO(Gr)/ITO/PET в относительно низкопроводящее состояние. На рис. 7. в

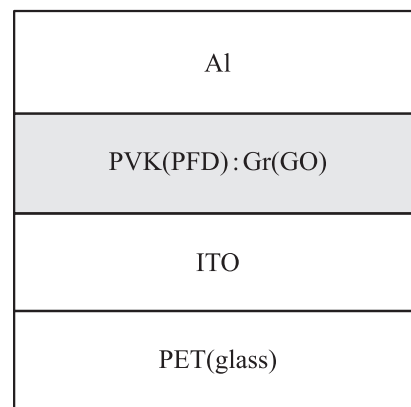


Рис. 5. Структура образцов исследованных композитных пленок PVK:GO (PVK:Gr, PFD:Gr).

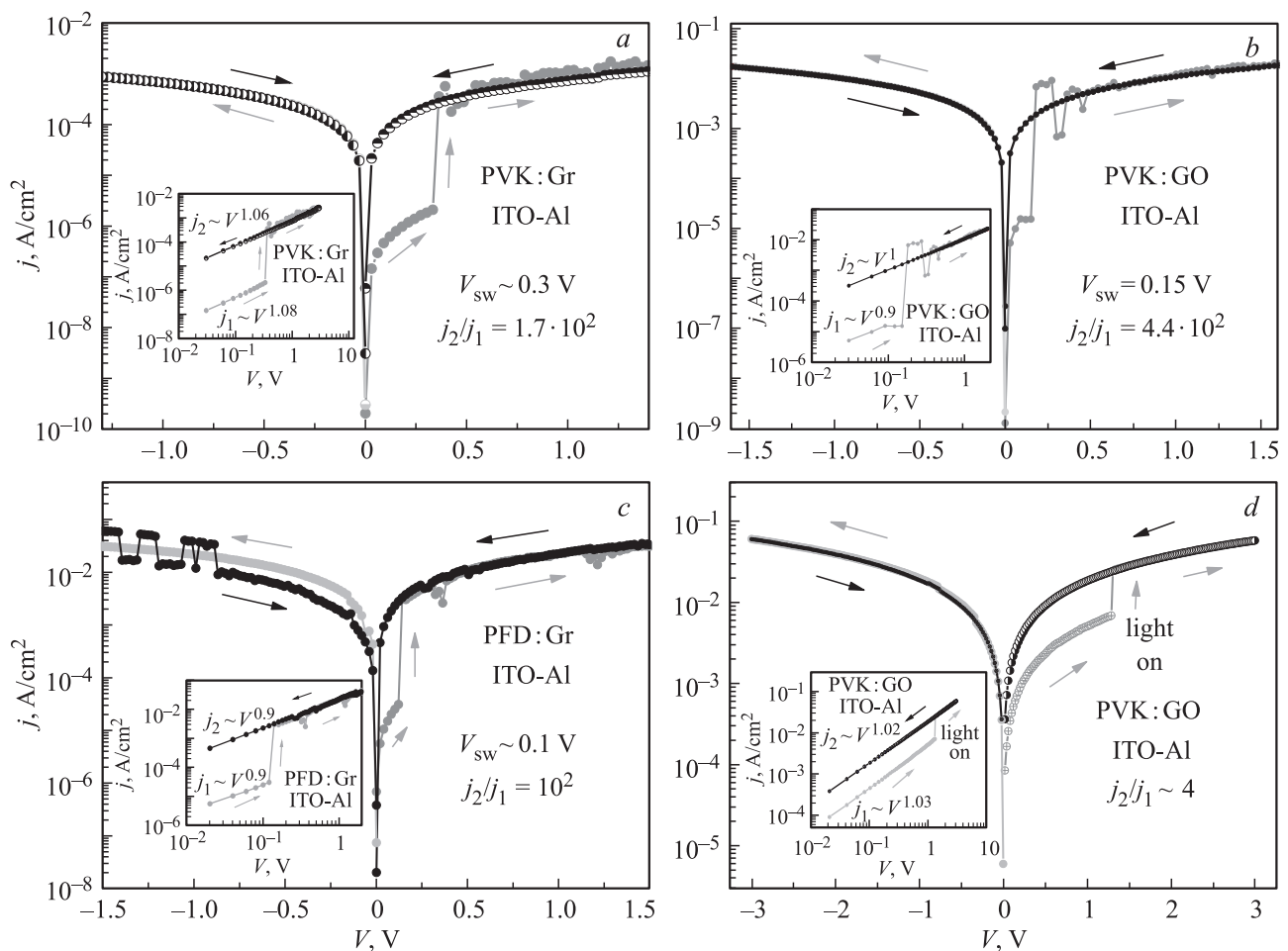


Рис. 6. ВАХ композитных пленок: *a* — Al/PVK:Gr/ITO/PET, *b* — Al/PVK:GO/ITO/PET, *c* — Al/PFD:Gr/ITO/PET, *d* — Al/PVK:GO/ITO/PET (light) демонстрирующие эффект переключения тока при малых напряжениях и при облучении светом (*d*).

качестве примера показана зонная диаграмма структуры Al/PVK:GO/ITO/PET. Как видно из рис. 7, приложение напряжения к ITO — Al-электродам приводит к переносу носителей заряда из PVK в GO посредством внутримолекулярного транспорта, что может приводить к возрастанию проводимости композитной пленки [16].

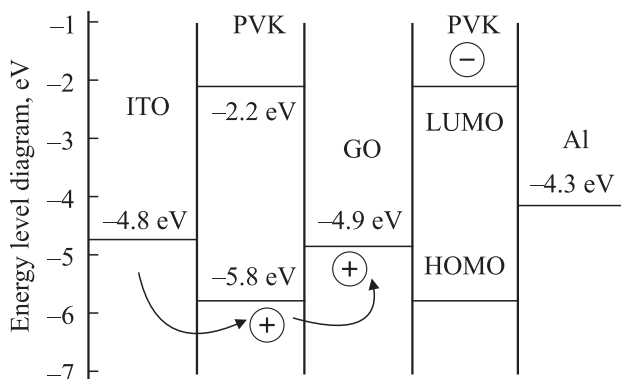


Рис. 7. Зонная диаграмма структуры Al/PVK:GO/ITO/PET.

С целью анализа механизма переноса носителей заряда при эффекте переключения в структурах вида Al/PVK:GO(Gr)/ITO/PET их ВАХ были представлены в двойном логарифмическом масштабе (вставки к рис. 6, *a–d*). Как видно из этих графиков, наклоны ВАХ близки к 1 как в низко-, так и в высокопроводящем состоянии, при помещении частиц Gr и GO в матрицы как высокомолекулярного (PVK), так и относительно низкомолекулярного (PFD) полимера, что свидетельствует об омической проводимости композитных пленок, следующей закону $I(V) = \alpha V$. Так как эффект переключения наблюдался при сравнительно малых смещениях (менее 1 В), то отсутствие ВАХ вида $I(V) \sim \beta V^2$ характерного для механизма токов ограниченного пространственным зарядом может свидетельствовать о том, что этот механизм не является причиной наблюдаемого эффекта [17]. В случае структур вида Al/PVK:GO/ITO/PET можно, по аналогии с работой [18], предположить, что возникновение проводящего канала между нижним и верхним электродами связано с присутствием вакансий кислорода, а также электронных ловушек в частицах

GO формирующих проводящий канал. Присутствие вакансий кислорода в частицах GO может указывать на частичное восстановление частиц GO, и в связи с этим на преобладание sp^2 - над sp^3 -гибридизацией, что может приводить к возникновению проводящего канала обусловленного появлением r -GO, который возникает даже без процесса формовки. Отметим, что проведенные нами XPS-исследования не зафиксировали присутствие r -GO-компоненты в исследуемых композитах, что может указывать на локальный характер таких трансформаций по сравнению с общим объемом частиц GO в матрице PVK. Тем не менее, подобный механизм был описан в работе [19], где было показано, что наличие ионов кислорода в слое GO приводит к его переходу от sp^2 к sp^3 -гибридизации и обратно, что может быть причиной эффекта переключения (в том числе обратимого) в структурах памяти на основе пленок GO. При этом частицы GO, а также, по нашему мнению и частицы Gr, работают в качестве ловушек для инжектированных из электродов носителей заряда, которые создают локальное электрическое поле внутри композитного слоя, приводящее к изменению проводимости пленки. Важно отметить, что глубина ловушек играет ключевую роль при определении параметров эффекта памяти в таких гибридных устройствах [20]. Аналогичные результаты, касающиеся определяющей роли ионов кислорода и вакансий в возникновении проводящих каналов в слоях GO, были получены в работах [21,22]. В частности, в работе [22] было предположено, что возможная миграция ионов кислорода из нижнего ИТО-электрода может приводить к уменьшению концентрации вакансий кислорода в пленке GO тем самым увеличивая вероятность перехода к sp^3 -гибридизации, преобладание которой может снова приводить к переключению в низкопроводящее состояние слоя GO. Такое обратное переключение наблюдалось нами в отдельных образцах Al/PVK:GO/ИТО/PET структур.

В заключение следует отметить, что рассмотренный нами эффект переключения в композитных пленках Al/PVK(PFD):GO(Gr)/ИТО/PET позволяет создавать на основе таких структур одноразовые и многоразовые (в случае обратного переключения) ячейки памяти с электрической и оптической записью информации.

4. Заключение

Исследованы эффекты переключения и памяти в композитных пленках на основе полифункциональных полимеров PVK, PDF и частиц Gr, GO при концентрациях частиц Gr и GO в матрице PVK, равных 1–3 wt.%. Эффект памяти в Al/PVK(PFD):GO(Gr)/ИТО/PET структурах заключается в переключении проводимости композитной пленки из низкопроводящего в высокопроводящее состояние при освещении, а также при подаче смещения на Al–ИТО-электроды ~ 0.1 – 0.3 V, что ниже обычных пороговых напряжений переключения для подобных

композитов, полученных ранее. При этом отношение плотности токов при переключении, j_2/j_1 , составляло ~ 2 – 200 . Механизм переключения и памяти в таких системах ассоциируется с присутствием вакансий кислорода, а также электронных ловушек в частицах GO формирующих проводящий канал, а также с процессами захвата и накопления носителей заряда частицами GO (Gr) в полимерной матрице как высокомолекулярного (PVK), так и относительно низкомолекулярного (PFD) полимера.

Список литературы

- [1] T.A. Skotheim, J.R. Reynolds. Handbook of Conducting Polymers. 3rd ed. CRC Press, NY. (2007). P.620.
- [2] Y. Yang, J. Ouyang, L. Ma, R.J. Tseng, C.W. Chu. Adv. Func. Mater. **16**, 1001 (2006).
- [3] А.Н. Алешин, Е.Л. Александрова. ФТТ **50**, 1895 (2008).
- [4] A.K. Geim, K.S. Novoselov. Nature Mater. **6**, 183 (2007).
- [5] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Grigorieva, I.V. Dubonos, A.A. Firsov. Science **306**, 666 (2004).
- [6] J. Huang, D.R. Hines, B.J. Jung, M.S. Brongseest, A. Tunnell, V. Ballarotto, H.E. Katz, M.S. Fuhrer, E.D. Williams, J. Cumings. Organic Electronics **12**, 1471 (2011).
- [7] A.N. Aleshin, I.P. Shcherbakov, A.S. Komolov, V.N. Petrov, I.N. Trapeznikova. Organic Electronics **16**, 186 (2015).
- [8] W.-P. Lin, S.-J. Liu, T. Gong, Q. Zhao, W. Huang. Adv. Mater. **26**, 570 (2014).
- [9] H. He, J. Klinowski, M. Forster, A. Lerf. Chem. Phys. Lett., **287**, 53 (1998).
- [10] K.P. Loh, Q. Bao, G. Eda, M. Chhowalla. Nature Chem. **2**, 1015 (2010).
- [11] Z. Luo, P.M. Vora, E.J. Mele, A.T.C. Johnson, J.M. Kikkawa. Appl. Phys. Lett. **94**, 111 909 (2009).
- [12] G. Eda, Y.Y. Lin, C. Mattevi, H. Yamaguchi, H.A. Chen, I.S. Chen, C.W. Chen, M. Chhowalla. Adv. Mater. **22**, 505 (2009).
- [13] A.S. Komolov, K. Schaumburg, P.J. Møller, V.V. Monakhov. Appl. Surf. Sci. **142**, 591 (1999).
- [14] Y.L.F. Musico, C.M. Santos, M.L.P. Dalidab, D.F. Rodrigues. J. Mater. Chem. A **1**, 3789 (2013).
- [15] A. Opitz, J. Frisch, R. Schlesinger, A. Wilke, N. Koch. J. Electr. Spec. Rel. Phen. **190**, 12 (2013).
- [16] E.H. Hwang, S. Adam, S.D. Sarma. Phys. Rev. Lett. **98**, 186 806 (2007).
- [17] T. Harada, I. Ohkubo, K. Tsubouchi, H. Kumigashira, T. Ohnishi, M. Lippmaa, Y. Matsumoto, H. Koinuma, M. Oshima. Appl. Phys. Lett. **92**, 222 113 (2008).
- [18] D. Joung, A. Chunder, L. Zhai, S.I. Khondaker. Appl. Phys. Lett. **97**, 093 105 (2010).
- [19] G. Khorana, R. Misra, R.S. Katiyar. J. Appl. Phys. **114**, 124 508 (2013).
- [20] D.I. Son, T.W. Kim, J.H. Shim, J.H. Jung, D.U. Lee, J.M. Lee, W. Park, W.K. Choi. Nano Lett. **10**, 2441 (2010).
- [21] A. Younis, D. Chu, S. Li. J. Phys. D **45**, 355 101 (2012).
- [22] S.K. Hong, E.J. Kim, S.O. Kim, B.J. Cho. J. Appl. Phys. **110**, 044 506 (2011).