

УДК 539.2

## ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ОКСИДА ГРАФЕНА

© 2019 г. А. А. Бабаев<sup>1</sup> \*, М. Е. Зобов<sup>1</sup>, Д. Ю. Корнилов<sup>2</sup>, С. В. Ткачев<sup>2</sup>,  
Е. И. Теруков<sup>3</sup>, В. С. Левицкий<sup>4</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН, г. Махачкала, Россия

<sup>2</sup>ООО “АкКоЛаб”, Москва, Россия

<sup>3</sup>ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup>ООО “НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике”, Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: babaev-arif@mail.ru

Поступила в редакцию 25.12.2017 г.

После доработки 09.04.2018 г.

Принята к печати 10.10.2018 г.

Исследованы температурная зависимость электрического сопротивления оксида графена в процессе непрерывного нагрева и охлаждения в атмосфере аргона в интервале температур 300–550 К и спектры комбинационного рассеяния света. В интервале 300–370 К сопротивление постоянно в процессе охлаждения и последующем нагреве термостабильно. Температурная зависимость сопротивления в области 370–550 К меняется по активационному закону. Уменьшение сопротивления с ростом температуры связано с удалением функциональных кислородсодержащих групп, что подтверждается результатами исследования спектров комбинационного рассеяния света.

DOI: 10.1134/S0040364419020017

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наблюдается большой интерес к изучению функциональных свойств оксида графена, поскольку он является перспективным материалом для многих отраслей промышленности, имеет высокий коммерческий потенциал, выступает в качестве сырья для получения самого графена.

Оксид графена представляет собой случайным образом распределенные по поверхности подложки небольшие островки графена с  $sp^2$ -гибридизованными связями, окруженные обширными областями с  $sp^3$ -связями, функционализированные кислородсодержащими группами (эпоксидными, гидроксильными, карбонильными и карбоксильными) [1]. Для широкого использования оксида графена требуется проведение его восстановления до графена [2, 3]. Термообработка является одним из эффективных способов восстановления оксида графена, в результате которой удастся значительно снизить содержание кислородсодержащих групп в оксиде графена [3].

Несмотря на значительные успехи последних лет в развитии методов получения графена и оксида графена, создание технологии воспроизводимого формирования материала на различных подложках по-прежнему остается нерешенной задачей. Технологические ограничения имеющихся методов получения графена или не позво-

ляют получать одиночные слои углеродных атомов большой площади [4], или приводят к образованию материала с мозаичной структурой, состоящей из взаимно развернутых мелких (около 20–30 нм) фрагментов [5].

Одним из перспективных способов получения графена, позволяющих преодолеть указанные ограничения, является метод химического расщепления природного или пиролитического графита, который уже содержит в своей структуре графеновые листы [6]. Возможность применения подобного расщепления определяется способностью графита к интеркаливанию. Этот процесс приводит к увеличению расстояния между графеновыми слоями в структуре графита и в дальнейшем к его окислению. Наиболее распространенным методом химического расщепления графита является его окисление в жидкой среде с помощью перманганата калия, приводящее к образованию оксида графита [7]. Оксид графита (гидроокись графита, графитовая кислота) не имеет постоянного состава и при максимальной степени окисления его брутто-формула может варьироваться в пределах от  $C_2O$  до  $COH$ , т.е. представляет собой  $(C_2O)_x(COH)_{x-1}$ , где  $0 < x < 1$ . Оксид графита состоит из стопок окисленных графеновых листов, по обе стороны и по краям которых находятся кислородсодержащие группы. Ультразвуковая обработка оксида графита приводит к обра-

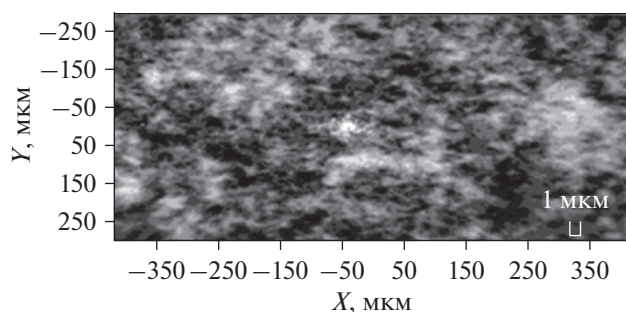


Рис. 1. Микрофотографии поверхности оксида графена.

зованию оксида графена [8]. Оксид графена образует устойчивые дисперсии в гидрофильных растворителях, легко восстанавливается, частично теряя кислородсодержащие группы при нагреве, интенсивном освещении или под действием химических восстановителей. В результате восстановления оксида графена образуется графен. Это обстоятельство открывает возможность получения графеновых пленок на любых смачиваемых водой подложках путем осаждения пленок оксида графена из водных суспензий и последующего восстановления.

Следует отметить, что результаты исследований, выполненные в ряде работ [9, 10], указывают на наличие существенных ограничений, препятствующих созданию технологии, обсуждаемой выше. Важным препятствием для воспроизводимого получения графена является неоднородность синтезируемого оксида графена. Для решения данной задачи необходимо обеспечить условия предельного окисления графита и контроля образования в чешуйках оксида графена многочисленных дефектов углеродного слоя, связанных со сменой гибридизации углерода с  $sp^2$  на  $sp^3$  при взаимодействии с кислородом [9]. Указанные обстоятельства существенным образом ограничивают возможности использования оксида графита для получения графена [11].

В настоящее время оксид графена производится путем окисления графита известными, хорошо отработанными методами: Броди [11], Штауденмайера [12] и Хаммерса [13]. Причем последний способ и его модификации являются наиболее распространенными. Обсуждаемые методы позволяют получать образцы оксида графена с различными физическими параметрами из-за различных концентраций дефектов.

В данной работе приводятся результаты исследования температурной зависимости сопротивления оксида графена (ООО «АкКоЛаб») в процессе непрерывного нагрева и охлаждения в атмосфере аргона в интервале температур 300–550 К.

## ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Исследуемые пленки площадью в  $1.5 \text{ см}^2$  получены из водной дисперсии оксида графена с концентрацией 1 мг/мл путем нанесения на предметные стекла методом спин-коатинга при скорости вращения 5000 об./мин. Подача дисперсии оксида графена на поверхность подложки производилась в объеме 0.1 мл.

Очистка стеклянных подложек проводилась в несколько стадий, содержащих следующие виды обработки: отмывка поверхностно-активным веществом (ПАВ); ополаскивание деионизованной водой (ДВ); выдержка в водном растворе 20% NaOH при комнатной температуре в течение 20 мин; ополаскивание ДВ; выдержка в водном растворе 5% HF при комнатной температуре в течение 5 мин; ополаскивание ДВ; обработка в ультразвуковой ванне в течение 10 мин; ополаскивание ДВ; сушка на воздухе в течение 1 ч.

Исходным веществом для получения оксида графена служил китайский природный графит высокой чистоты (99.9% C), раздробленный в шаровой мельнице до фракции 200–300 мкм.

Оксид графена был получен по модифицированному методу Хаммерса [14] (в перерасчете на 1 г природного графита).

Для получения водной дисперсии оксида графена использовалась навеска массой 0.15 г, которая помещалась в цилиндрический стакан объемом 250 мл, добавлялось 150 мл деионизованной воды, затем производилась ультразвуковая обработка (частота – 20.4 кГц, удельная мощность –  $0.1\text{--}1 \text{ Вт/см}^3$ ) в течение 15 мин.

На рис. 1 приведена микрофотография поверхности оксида графена. Содержащиеся в дисперсии чешуйки оксида графена латеральным размером от 0.1 до 4 мкм и толщиной до 1.5 нм (менее 10 графеновых слоев) охарактеризованы современными физико-химическими методами анализа, результаты которых представлены в [14].

Методом рентгенофазового анализа установлено наличие уширенного интенсивного рефлекса, характерного для оксида графена ( $2\theta = 11.5^\circ$ ). Согласно данным молекулярной спектроскопии, в спектрах оксида графена присутствуют следующие пики: D-полоса ( $\sim 1320 \text{ см}^{-1}$ ); G-полоса, характеризующая колебания системы  $sp^2$ -углеродных связей ( $\sim 1582 \text{ см}^{-1}$ ); 2D-полоса ( $\sim 2720 \text{ см}^{-1}$ ). Считается, что появление D-полосы для оксида графена свидетельствует об образовании дефектной структуры по отношению к графиту. Данные ИК-спектроскопии и РФЭС свидетельствуют о наличии различных функциональных кислородсодержащих групп в структуре оксида графена: C=O, C–O, –OH, C–OH, C(O)C. Методом C, H, N-анализа определено массовое содержание эле-

ментов в составе оксида графена (мас. %): С ( $58.0 \pm 1.0$ ), Н ( $1.5 \pm 0.5$ ), О ( $39.0 \pm 1.0$ ), N (0); мольное содержание С/О  $\sim 2/1$ .

Исходные образцы проявляли диэлектрические свойства с сопротивлением более 10 ГОм и шириной запрещенной зоны более 3 эВ. В качестве контактов использована серебряная паста. Расстояние между контактами — 1.7 мм. Температурная зависимость сопротивления измерялась при непрерывном нагреве и охлаждении со скоростью 1–1.5 К/мин. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) получены при помощи спектрометра LabRamHR 800 при комнатной температуре. Длина волны возбуждения при измерении спектров КРС составляла 532 нм. Для предотвращения перегрева образца мощность излучения в пучке лазера выбрана равной 2–3 мВт. Измерения сопротивления выполнены на четырех образцах двухзондовым методом терраомметром Е6-13А.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На рис. 2 представлены результаты исследования температурной зависимости сопротивления. В процессе нагрева и охлаждения исходного оксида графена сопротивление уменьшается от  $9 \times 10^9$  Ом до  $5.6 \times 10^9$  Ом при комнатной температуре, а при 300–550 К сопротивление снижается до  $0.8 \times 10^9$  Ом. В температурном интервале 370–550 К сопротивление меняется по активационному закону. В процессе охлаждения оксида графена в области температур 300–370 К сопротивление оксида графена постоянно. На температурной зависимости сопротивления наблюдается гистерезис. Для объяснения полученных результатов проведены исследования оксида графена методом комбинационного рассеивания, который дает информацию о внутримолекулярных, межмолекулярных взаимодействиях и релаксационных процессах.

Элементарная ячейка графена содержит два атома углерода, поэтому существует шесть фоновых ветвей: три акустических (А) и три оптических (О). Четыре из этих фоновых ветвей (две А и две О) отвечают за планарные колебания атомов углерода в плоскости слоев (i), а остальные две отвечают за колебания в плоскости, перпендикулярной слоям (o). Колебания в плоскости слоев подразделяются на колебания вдоль (L) и поперек (T) связи С–С. Основной вклад в КРС дают iLO- и iTО-колебания. Схема, показывающая электронную дисперсию графена вблизи уровня Ферми в точках K и K' гексагональной зоны Бриллюэна, и дисперсионные кривые в зоне Бриллюэна приведены в [15].

Линия G в спектре КРС соответствует рассеянию света в Г-точке зоны Бриллюэна на оптическом фоне симметрии  $E_{2g}$ , порожденном планарными колебаниями атомов углерода в плоско-

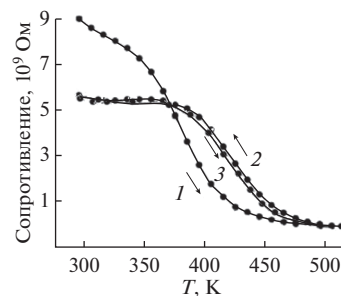
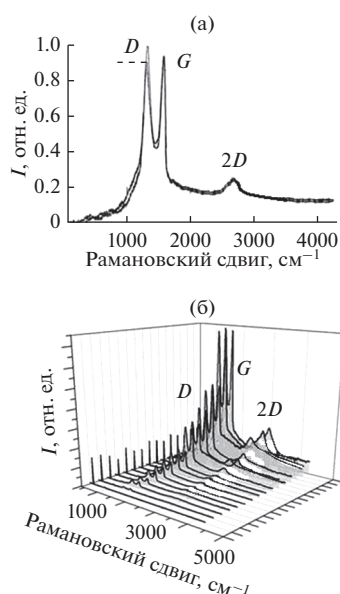


Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления оксида графена: 1 — при нагреве, 2 — охлаждении, 3 — последующем нагреве.

сти слоев [16]. Эта полоса является дважды вырожденной и существует у всех углеродных материалов, имеющих  $sp^2$ -гибридизацию. Процесс возникновения этой линии можно пояснить следующим образом: падающий фотон с энергией  $E_{ex}$  резонансно возбуждает виртуальную электрон-дырочную пару, затем электрон или дырка рассеиваются на iLO- или iTО-фононе с энергией  $E_{pp}$  и рекомбинируют с испусканием фотона с энергией  $E_{pt} = E_{ex} - E_{pp}$ . Для графена линия G вырождена, однако это вырождение может быть снято применением одноосной деформации к графеновому слою или при сворачивании графенового листа в углеродную нанотрубку. В этом случае произойдет расщепление линии G [17, 18].

Спектральная линия 2D обусловлена резонансным рассеянием света с участием двух фононов с одинаковой энергией, но противоположным направлением импульса. Рассеяние происходит в K-точке зоны Бриллюэна и вызвано симметричными колебаниями растяжения—сжатия графенового кольца. Падающий фотон возбуждает электрон-дырочную пару вблизи K-точки зоны Бриллюэна. Электрон неупруго рассеивается на iTО-фононе в точку K'. Поскольку в процессе КРС должны выполняться законы сохранения энергии и импульса, то электрон обязан рассеяться обратно в K-точку прежде, чем произойдет рекомбинация с дыркой. В случае 2D-линии обратное рассеяние электрона происходит за счет второго iTО-фонона. Аналогичный процесс может происходить и для дырки. Эти процессы получили название двойного резонанса, так как появление и рассеяние фотона и первый или второй процесс рассеяния фононов совпадают с электронными уровнями в графене.

Другой важной особенностью в спектрах КРС Г является линия D, появление которой обусловлено рассеянием на дефектах. Эта линия, так же как и 2D, возникает при рассеянии на iTО-фононе вблизи K-точки зоны Бриллюэна [19, 20], однако, в отличие от G- и 2D-линий, для выполнения закона сохранения импульса необходим дефект.



**Рис. 3.** Спектры комбинационного рассеяния оксида графена (а) до и после нагрева и охлаждения при  $T = 300$  К; массив спектров КРС (б) как функция числа слоев, расположенных по степени возрастания их интенсивности.

В этом случае электрон неупруго рассеивается на  $i$ ТО-фононе в  $K'$ -точку, а затем упруго рассеивается на дефекте обратно в  $K$ -точку [21, 22]. Поскольку процесс рассеяния происходит с участием одного фонона, то частотный сдвиг для  $D$ -линии составляет половину значения от  $2D$ -линии. Дефектом может являться любое нарушение симметрии решетки графена, например  $sp^3$ -дефекты [23], вакансии [24, 25], границы зерен [26] и др. [27–29].

На рис. 3а приведены типичные спектры КРС оксида графена. Видно, что в спектрах КРС присутствуют типичные узкие линии с положением максимума вблизи  $1320\text{ см}^{-1}$  (линия  $D$ ) и  $1582\text{ см}^{-1}$  ( $G$ ), а также  $2D$ -полоса ( $\sim 2720\text{ см}^{-1}$ ).

На рис. 3б приведен массив спектров КРС образца оксида графена. Интенсивность спектров КРС в различных точках слоя оксида графена существенно меняется и зависит от толщины слоя. Однако во всех спектрах существуют две основные линии  $D$  и  $G$ . По результатам работы [30], авторы которой показали зависимость толщины слоя оксида графена от интенсивности линии  $G$  в спектрах КРС, определена толщина слоя оксида графена в диапазоне от 1 до 10 слоев.

Природа данных пиков связана с колебаниями  $sp^3$ -гибридизированных (полоса  $D$ ) и  $sp^2$  (полоса  $G$ ) фрагментов углеродной сетки [31, 32]. Отношение интенсивностей  $D$ - и  $G$ -полос ( $I_D/I_G$ ) пропорционально количественному отношению обла-

стей со связями углерода с  $sp^3$ -гибридизацией и областей со связями углерода с  $sp^2$ -гибридизацией, а также количественному отношению атомов кислорода и атомов углерода в структуре оксида графена [33]. С увеличением температуры оксида графена  $I_D/I_G$  уменьшается от 1 до 0.95 (рис. 3). Это свидетельствует о том, что в оксиде графена уменьшается содержание кислорода и увеличивается доля областей углеродной сетки с  $sp^2$ -связями. Высокая интенсивность и значительная ширина линии  $D$  в спектрах КРС указывает на большую концентрацию структурных дефектов. По результатам работы [34], в которой предложена модель и методы расчета концентрации структурных дефектов в графене, здесь определена концентрация дефектов в структуре оксида графена  $N_d \sim 1 \times 10^{14}\text{ см}^{-2}$ . Удаление кислородсодержащих функциональных групп сопровождается уменьшением электрического сопротивления, приводит к изменению структуры оксида графена, в результате наблюдается гистерезисное поведение температурной зависимости сопротивления, которое исчезает при последующем нагреве. Из-за сильной связи кислорода с углеродом в интервале температур 300–370 К сопротивление оксида графена термостабильно.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены слои оксида графена с латеральными размерами чешуек от 0.1 до 4 мкм. Результаты исследования спектров КРС, в частности уменьшение интенсивности  $D$ -полосы после термообработки от 1 до 0.95, связано с уменьшением содержания кислородсодержащих групп. Сопротивление оксида графена уменьшается с ростом температуры за счет уменьшения содержания кислородсодержащих групп. В интервале температур 300–370 К сопротивление оксида графена термостабильно. При этих температурах кислородсодержащие группы находятся в сильно связанном с углеродом состоянии. Для уменьшения кислородсодержащих групп необходимы более высокие температуры.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Singh V., Joung D., Zhai L., Khodaker S.I. Graphene Based Materials: Past, Present, and Future // Prog. Mater. Sci. 2011. V. 56. P. 1178.
2. Pei S., Cheng Hu-M. The Reduction of Graphene Oxide // Carbon. 2012. V. 50. P. 3210.
3. Stankovich S., Dikin D., Finer R.D. et al. Synthesis of Graphene-based Nanosheets via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide // Carbon. 2007. V. 45. P. 1558.
4. Allen M.J., Tung V.C., Kaner R.B. The Effect of Graphene/Ag Nanoparticles Addition on the Performances of Organic Solar Cells // Chem. Rev. 2010. V. 110. № LP. 132.

5. *Bae S., Kim H., Lee Y., Xu X., Park J.S., Zheng Y., Balakrishnan J., Lei T., Kim H.R., Song Y.I.* Roll to Roll Production of 30-inch Grapheme Films for Transparent Electrodes // *Nat. Nanotechnol.* 2010. V. 5. № 8. P. 574.
6. *Novoselov K., Fal V., Colombo L., Gellert P., Schwab M., Kim K.* A Roadmap for Graphene // *Nature.* 2012. V. 490. P. 192.
7. *Offeman R., Hummers W.* Preparation of Graphitic Oxide // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. V. 80. P. 1339.
8. *Bao Q., Eda G., Chhowalla M.* Graphene Oxide as a Chemically Tunable Platform for Optical Applications // *Nat. Chem.* 2010. V. 2. № 12. P. 1015.
9. *Park S., Ruoff R.S.* Chemical Methods for the Production of Graphenes // *Nat. Nanotechnol.* 2009. V. 4. № 4. P. 217.
10. *Chen W., Yan L.* Preparation of Graphene by a Low-temperature Thermal Reduction at Atmosphere Pressure // *Nanoscale.* 2010. V. 2. P. 559.
11. *Eda G., Fanchini G., Chhowalla M.* Large-area Ultrathin Films of Reduced Graphene Oxide as a Transparent and Flexible Electronic Material // *Nat. Nanotechnol.* 2008. V. 3. № 5. P. 270.
12. *Soldano C., Mahmood A., Dujardin E.* Production, Properties and Potential of Graphene // *Carbon.* 2010. V. 48. № 8. P. 2127.
13. *Brodie B.C.* Sur le poids atomique du graphite // *Ann. Chim. Phys.* 1860. V. 59. P. 466.
14. *Ткачев С.В., Буслаева Е.Ю., Наумкин А.В., Котова С.Л., Лауре И.В., Губин С.П.* Графен, полученный восстановлением оксида графена // *Неорг. материалы.* 2012. Т. 48. № 8. С. 909.
15. *Beams R., Cancado L.G., Novotny L.* Raman Characterization of Defects and Dopants in Grapheme // *J. Phys. Condens. Matter.* 2015. V. 27. P. 083002.
16. *Nemanich R.J., Solin S.A.* First- and Second-order Raman Scattering from Finite-size Crystals of Graphite // *Phys. Rev. B.* 1979. V. 20. P. 392.
17. *Ni Z.H., Chen W., Fan X.F., Kuo J.L., Yu T., Wee A.T.S., Shen Z.X.* Raman Spectroscopy of Epitaxial Graphene on a SiC Substrate // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 77. P. 115416.
18. *Jorio A., Souza Filho A.G., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Swan A.K., Ünlü M.S., Goldberg B.B., Pimenta M.A., Hafner J.H., Lieber C.M., Saito R.* G-band Resonant Raman Study of 62 Isolated Single-wall Carbon Nanotubes // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 65. P. 155412.
19. *Thomsen C., Reich S.* Double Resonant Raman Scattering in Graphite // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 85. P. 5214.
20. *Das A., Chakraborty B., Sood A.K.* Raman Spectroscopy of Grapheme on Different Substrates and Influence of Defects // *Bull. Mater. Sci.* 2008. V. 31. P. 579.
21. *Saito R., Jorio A., Souza Filho A.G., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Pimenta M.A.* Probing Phonon Dispersion Relations of Graphite by Double Resonance Raman Scattering // *Phys. Rev. Lett.* 2001. V. 88. P. 027401.
22. *Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Cancado L.G., Jorio A., Saito R.* Studying Disorder in Graphite-based Systems by Raman Spectroscopy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. V. 9. P. 1276.
23. *Eckmann A., Felten A., Mishchenko A., Britnell L., Krupke R., Novoselov K.S., Casiraghi C.* Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy // *Nano Lett.* 2012. V. 12. P. 3925.
24. *Lucchese M.M., Stavale F., Ferreira E.H.M., Vilani C., Moutinho M.V.O., Capaz R.B., Achete C.A., Jorio A.* Quantifying Ion-induced Defects and Raman Relaxation Length in Graphene // *Carbon.* 2010. V. 48. P. 1592.
25. *Cancado L.G., Jorio A., Ferreira E.H.M., Stavale F., Achete C.A., Capaz R.B., Moutinho M.V.O., Lombardo A., Kulmala T.S., Ferrari A.C.* Quantifying Defects in Grapheme via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies // *Nano Lett.* 2001. V. 11. P. 3190.
26. *Lespade P., Marchand A., Couzi M., Cruette F.* Characterisation de matériaux carbonés par microspectrométrie Raman // *Carbon.* 1984. V. 22. P. 375.
27. *Casiraghi C., Hartschuh A., Qian H., Piscanec S., Georgi C., Fasoli A., Novoselov K.S., Basko D.M., Ferrari A.C.* Raman Spectroscopy of Graphene Edges // *Nano Lett.* 2009. V. 9. P. 1433.
28. *Beams R., Cancado L.G., Novotny L.* Low Temperature Raman Study of the Electron Coherence Length near Graphene Edges // *Nano Lett.* 2011. V. 11. P. 1177.
29. *Cancado L.G., Pimenta M.A., Neves B.R.A., Dantas M.S.S., Jorio A.* Influence of the Atomic Structure on the Raman Spectra of Graphite Edges // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 93. P. 247401.
30. *Diez-Betriu X., Alvarez-Garsia S., Botas C. et al.* Raman Spectroscopy for the Study of Reduction Mechanisms and Optimization of Conductivity in Graphene Oxide thin Films // *J. Mater. Chem. C.* 2013. V. LP. 6905.
31. *Kudin K.N., Ozbas B., Schniepp H.C. et al.* Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets // *Nano Lett.* 2008. V. 8. P. 36.
32. *Александров Г.Н., Смагулова С.А., Капитонов А.Н., Васильева Ф.Д., Куркина И.И., Винокуров П.В., Тумофеев В.Б., Антонова И.В.* Тонкие частично восстановленные оксид-графеновые пленки: структурные, оптические и электрические свойства // *Рос. нанотехнологии.* 2014. Т. 9. С. 18.
33. *Lucchese M.M., Stavale F., Ferreira E.H.M., Vilani C., Moutinho M.V.O., Capaz R.B., Achete C.A., Jorio A.* Quantifying Ion-induced Defects and Raman Relaxation Length in Graphene // *Carbon.* 2010. V. 48. P. 1592.
34. *Yang K., Hu K., Wang Y., Yu T.* Rapid and Non-destructive Identification of Graphene Oxide Thickness Using White Light Contrast Spectroscopy // *Carbon.* 2013. V. 52. P. 528.