ГРАФЕН НА СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКУ: ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ Й ЗАСТОСУВАННЯ

M.B. CTPIXA

удк 533.9 ©2012 Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України (Просп. Науки, 41, Київ 03650; e-mail: maksym_strikha@hotmail.com)

Полано оглял робіт, присвячених фізичним властивостям та можливим застосуванням графену на сегнетоелектричній підкладці. Система "графен - сегнетоелектрична підкладка" має низку унікальних характеристик. До них належать, насамперед, можливість отримання високих $\sim 10^{12}$ см⁻² концентрацій носіїв при невеликих (порядку одного вольта) напругах на затворі, а також наявність гістерезису (чи антигістерезису) залежності питомого опору графенового каналу від напруги на затворі. Використання сегнетоелектричних підкладок для графену вже сьогодні дозволило створити достатньо надійні елементи енергетично незалежної пам'яті нового покоління. Такі елементи витримують до 10⁵ циклів перемикання і зберігають записану інформацію впродовж понад 1000 с. У перспективі ці системи можуть характеризуватися рекордними швидкостями перемикання (десятки фемтосекунд). Теоретично показано також, що на основі графену на сегнетоелектричній підкладці $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ можуть бути створені ефективні, швидкодійні та мініатюрні модулятори для середнього та близького ІЧдіапазону для різних оптоелектронних застосувань.

3MICT

1. Вступ

- 2. Основні фізичні характеристики сегнетоелектриків та їх застосування
 - 2.1. Сегнетоелектрики: основні поняття
 - 2.2. Сегнетоелектричні кераміки $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3(PZT)$: властивості й застосування
 - 2.3. Застосування сегнетоелектриків у сучасній електроніці
- Графен на сегнетоелектричній підкладці: транспортні характеристики і структури енергонезалежної пам'яті
 - 3.1. Гістерезис у залежності опору графену на рідкокристалічному сегнетоелектрику від напруги на затворі. Застосування в елементах пам'яті
 - 3.2. Антигістерезис у залежності опору графену на підкладці Pb(Zr_{0,2} Ti_{0,8})O₃. Надійна енергонезалежна пам'ять нового покоління
- ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. Огляди 2012. Т. 7, №1

- 3.3. Фізичний механізм антигістерезису в залежності опору графену на підкладці $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$
- Модуляція випромінювання близького та середнього ІЧ-діапазону графеном на сегнетоелектричній підкладці
 - 4.1. Модуляція випромінювання системою графен – діелектрик – затвор: випадок діелектрика з високою діелектричною проникністю
 - 4.2. Модулятори для випромінювання середнього й близького ІЧ-діапазону на основі графену на підкладці Pb(Zr_x Ti_{1-x})O₃

5. Висновки

1. Вступ

Хоча графен було отримано тільки в 2004 році, вже говорять про появу нової "фізики графену" – інтердисплінарної науки, яка лежить на стику фізики твердого тіла, фізики високих енергій, фізичної хімії та інженерії [1–3]. Фізиці графену вже присвячено десятки тисяч статей, а кількість посилань на піонерську роботу А. Гейма і К. Новосьолова [4], де повідомлялось про одержання графену та перші вимірювання на новому матеріалі, у середині січня 2012 року наближалася до 7200 (у кінці листопада 2010 року перевищила 3300, у лютому того ж року становила 2200). Присудження авторам цієї роботи Нобелевської премії з фізики 2010 року дало фізиці графену новий поштовх.

Важливо відзначити, що у творенні підвалин фізики графену помітну участь узяли українські теоретики В.П. Гусинін та С.Г. Шарапов (Інститут теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова НАН України). Вони теоретично передбачили такі неординарні властивості графену, як незвичайний цілочисельний квантовий ефект Холла (КЕХ) [5, 6], зсув фази квантових магнітних осциляцій [7] (зокрема осциляцій Шубнікова – де Гааза [8]) і концентраційна залежність циклотронної маси [8, 9]. Зокрема, КЕХ для діраківських

ферміонів у графені є аномальним (напівцілим) з фактором заповнення $\nu = \pm 4(n + 1/2), n = 0, 1, \dots$ Аномальність КЕХ викликана виродженням найнижчого рівня Ландау, яке дорівнює половині виродження вищих рівнів. Саме на основі експериментального спостереження цих передбачень загальноприйнятим фактом стало те, що квазічастинки у графені поблизу К-точки дотикання зони провідності й валентної зони описуються за допомогою рівняння діраківського типу, а не рівняння Шредінгера, як у інших матеріалах із трансляційною симетрією. Передбачена у роботі [9] універсальна оптична провідність та її порогова залежність від густини носіїв також спостерігалася експериментально, що свідчить: керовані оптичні властивості графену мають великий потенціал застосувань в інфрачервоній оптиці та оптоелектроніці.

Іншою сферою, де внесок українських науковців був і є помітним, стала фізика нерівноважних електронів і дірок (напрямок, що інтенсивно розвивається впродовж останнього часу – див., наприклад, огляд [10]). Натхненником і центральною постаттю цих робіт став Ф.Т. Васько (Інститут фізики напівпровідників НАН України). Він разом зі співробітниками провів квазікласичні розрахунки явищ перенесення для власного та легованого графену, які зумовлені розігрівом носіїв постійним електричним полем, а також фотозбудженням електрон-діркової плазми. Проведені розрахунки ґрунтуються на застосуванні загальних методів квантової кінетичної теорії, викладених у монографії [11], і також важливі для оптичних та оптоелектронних застосувань графену. Здобуткам українських теоретиків у вивченні фізики графену присвячено огляди [12, 13].

Якщо на першому етапі графен привертав увагу власне сам (підкладка й затвор мали суто допоміжний характер, забезпечуючи можливість "легування" графену електронами або дірками), то дуже швидко прийшло усвідомлення: практичне застосування матимуть системи, що включають графен та інші компоненти. Відтак актуальним стало вивчення графену у взаємодії з підкладкою, контактами, фононним та фотонним термостатами й іншими чинниками, що визначають особливості транспортування. Одним із перспективних напрямків досліджень стало вивчення графену на підкладках з високою діелектричною проникністю (див., наприклад, [14, 15]). Адже заміна традиційного кварцу на підкладки з високими значеннями κ (AlN, Al₂O₃, HfO₂, ZrO₂) дозволяє одержати вищі концентрації носіїв для таких самих напруг на затворі. Крім того, існувало припущення, що екранування в таких матеріалах кулонівського поля заряджених домішок у підкладці та на її поверхні дозволить зменшити розсіяння носіїв у графені цими зарядженими домішками, а відтак дозволить досягнути суттєво вищих значень рухливостей.

Однак такі надії не справдилися. Як було показано в [15], у реальних системах зменшення кулонівського розсіяння на домішках супроводжується суттєвим зростанням розсіяння на поверхневих фононних модах. Крім того, найвищі діелектричні проникності, яких можна досягнути на таких "традиційних" діелектриках, не перевищують 24 (для ZrO₂).

Відтак прийшло зацікавлення до можливої заміни "звичайних" діелектричних підкладок на сегнетоелектричні, де діелектрична проникність може досягати на порядки вищих значень. Завдяки цьому використання сегнетоелектричних підкладок типу $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (PZT), які при низьких напругах поводять себе як діелектрики з надзвичайно високою діелектричною проникністю (аж до 3850), може виявитися плідним для створення модуляторів середнього та близького ІЧ-діапазону, що можуть бути перспективними для низьковольтних пристроїв з оптичними з'єднаннями на чіпах [16]. Крім того, наявність у сегнетоелектриках гістерезису в залежності поляризації від величини прикладеного електричного поля робить їх привабливими при створенні елементів пам'яті [17].

Цей огляд присвячено першим роботам з дослідження властивостей фізичних властивостей графену на сегнетоелектричних підкладках, які почали інтенсивно з'являтися починаючи з 2009 року, а також практичним здобуткам у застосуванні "графену на сегнетоелектрику" при створенні елементів енергонезалежної пам'яті нового покоління та модуляторів випромінювання.

2. Основні фізичні характеристики сегнетоелектриків та їх застосування

2.1. Сегнетоелектрики: основні поняття

Сегнетоелектриками називають клас матеріалів, що володіють спонтанною електричною поляризацією, напрямок і величина якої можуть бути змінені прикладанням достатньо сильного зовнішнього поля (див., наприклад, [18, 19]). Англійська назва сегнетоелектриків ("ferroelectrics") підкреслює аналогію між сегнетоелектрикою і феромагнетизмом (хоч найпоширеніші сегнетоелектрики заліза не містять). Сегнетоелектрику було відкрито у 1920 році американським фізиком (вихідцем з чеських земель колишньої

Австро-Угорщини) Джозефом Валасеком при дослідженні кристалів сегнетової солі [20], звідки й походить українська назва явища. Цікаво, що назва "сегнетова сіль" стала наслідком усталеного в російській традиції неправильного прочитання імені французького аптекаря Сеньє (фр. Segnet), який уперше отримав цю сіль у місті Ла Рошель (звідси англійська назва Rochelle salt) наприкінці XVII століття. Попри інтенсивний розвиток досліджень сегнетоелектриків кількість посилань на піонерську роботу Валасека [20] було на кінець листопада 2011 року порівняно невелика (лише 84). Як це часом буває, явище вивчали, забувши про його першовідкривача.

Типові залежності поляризації діелектрика, параелектрика і сегнетоелектрика від зовнішнього поля зображено на рис. 1.

Поляризація діелектриків лінійна, в параелектриках наявна залежність нахилу кривої поляризації (а, отже, й діелектричної проникності) від інтенсивності зовнішнього поля. Натомість залежність поляризації сегнетоелектрика від зовнішнього поля має вигляд характерної петлі гістерезису, що нагадує петлю гістерезису намагніченості феромагнетика. Проте таку гістерезисну поведінку поляризації сегнетоелектрики виявляють лише нижче певної температури Кюрі T_c (за якої відбувається фазовий перехід першого або другого роду, який можна описати в термінах теорії Гінзбурга–Ландау). При вищих температурах сегнетоелектрики поводять себе як звичайні параелектрики.

У сегнетоелектриках наявний сильний зв'язок внутрішніх електричних диполів з поверхнею. Таким чином, будь-яка дія на поверхню приводить до зміни сумарного дипольного моменту (і зумовленої ним спонтанної поляризації та поверхневого заряду). Оскільки на стан поверхні, в першу чергу, впливають зовнішня механічна сила й температура, то зміну поверхневого електричного заряду під впливом прикладеної механічної сили називають п'єзоелектрикою (п'єзоелектричні властивості сегнетової солі вивчав ще П'єр Кюрі в 1880 році), а зміну цього заряду під впливом температури – піроелектрикою.

Фазовий перехід у сегнетоелектричну фазу часто описують у термінах зміщування (як-от у $BaTiO_3$) чи впорядкованості-невпорядкованості (у $NaNO_2$), хоч більшість сегнетоелектриків демонструють змішаний тип поведінки. У $BaTiO_3$ фазовий перехід можна описати як "поляризаційну катастрофу", за якої для іона, трохи зміщеного з положення рівноваги, локальні електричні сили з боку інших іонів зростають швидше, аніж сила пружності, що намагається поверну-





Рис. 1. Поляризація лінійного діелектрика, параелектрика (нелінійного діелектрика) й сегнетоелектрика залежно від прикладеного електричного поля

ти його у вихідне місце. Це приводить до асиметричних зсувів іонів титану щодо октаедричної комірки сусідніх атомів кисню і відтак до появи макроскопічного спонтанного дипольного моменту. В іншому поширеному сегнетоелектрику, PbTiO₃, поява сегнетоелектричних властивостей має складнішу природу, проте основну роль так само відіграє взаємодія між іонами свинцю і сусідніми атомами кисню. У сегнетоелектриках, описаних у термінах упорядкованості-невпорядкованості, дипольний момент має кожна елементарна комірка. При високих температурах вони орієнтовані хаотично, а при зниженні температури нижче від T_c відбувається впорядкування напрямів цих моментів у рамках одного домену.

2.2. Сегнетоелектричні кераміки $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3(PZT):$ властивості й застосування

Важливим для практичного застосування є сегнетоелектричний твердий сплав $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$, відомий також під англійською абревіатурою PZT. Це – ке-

раміка типу перовскіту, вперше отримана ученими з Токійського технологічного інституту в 1952 році. Вона характеризується достатньо високою температурою Кюрі порядку 400 °C, яка залежить від хімічного складу х. Слід відзначити, що, на той час, коли один з компонентів PZT (PbTiO₃) є сегнетоелектриком, інший (PbZrO₃) – антисегнетоелектриком. Таким чином, зміна складу x дозволяє отримати сегнетоелектричний матеріал із широким діапазоном властивостей. Для використання в комірках пам'яті краще надаються PZT з малим значенням x, а для застосувань у ролі п'єзоелектрика (для ультразвукових перетворювачів, актуаторів тощо) – з х близько 0,52, оскільки в околі межі морфотропних фаз п'єзоелектричні коефіцієнти мають сингулярність, а діелектрична проникність може досягати надзвичайно високих значень [21].

Кераміки РZТ, як правило, використовують легованими або акцепторними центрами (створюваними аніонними кисневими вакансіями), або ж донорами, які створюють катіонні (металеві) вакансії. РZТ з акцепторами називають "жорсткими", а з донорами – "м'якими"; вони різняться поміж собою своїми п'єзоелектричними сталими. Як правило, "м'які" РZТ мають вищі значення п'єзоелектричних сталих, але й більші втрати у матеріалі завдяки внутрішньому тертю. У "жорстких" РZТ рух доменів стримується домішками, і таким чином внутрішні втрати менші, але й значення п'єзоелектричних сталих так само нижчі.

Використовують як об'ємні РZТ, так і тонкоплівкові, отримані хімічним осаджуванням з парової фази (метод CVD). Найкраще ці технології розроблені для складу Pb(Zr_{0,3}Ti_{0,7})O₃ (який також називають PZT 30/70). Властивості цього сплаву можуть бути модифіковані легуванням лантаном, що дозволяє отримати сплав релаксорний PLZT з формулою Pb_{0,83}La_{0,17}(Zr_{0,3}Ti_{0,7})_{0,9575}O₃ (PLZT 17/30/70) [22]. Діелектрична проникність PZT може перебувати в діапазоні від 30 до 3850 залежно від орієнтації кераміки та її легування.

2.3. Застосування сегнетоелектриків у сучасній електроніці

На основі нелінійних властивостей сегнетоелектриків вже давно було створено конденсатори зі змінюваною ємністю. Конструктивно такі конденсатори дуже прості і складаються з шару сегнетоелектрика, вміщеного поміж двома електродами. Оскільки діелектрична проникність сегнетоелектрика не лише змінюється з прикладеним полем, але й дуже висока, розміри таких конденсаторів можуть бути дуже малими порівняно з розмірами звичайних конденсаторів такої ж ємності.

Такі конденсатори використовують для створення сегнетоелектричних оперативних запам'ятовуючих пристроїв (англ. абревіатура FRAM) для комп'ютерів [23]. Використання тонких сегнетоелектричних плівок завтовшки 10–100 нм дозволяє забезпечити поля, достатні для "перемикання" напряму поляризації, при низьких прикладених напругах. Однак при цьому великого значення для безперебійної роботи пристроїв набуває якість матеріалів, інтерфейсів та електродів [24].

Інші фізичні принципи, які можуть лежати в основі створення енергонезалежної пам'яті на основі сегнетоелектричних наноплівок, докладно проаналізовано в огляді [25]. Відзначимо, однак, що мініатюризація таких пристроїв зустрічає фундаментальні обмеження, пов'язані з тим, що сегнетоелектрика є кооперативним явищем і при зменшенні розмірів сегнетоелектричні властивості наносистеми починають залежати від її розмірів (наприклад, при досягненні певної критичної величини сегнетоелектрик може перетворитися на антисегнетоелектрик або на звичайний параелектрик). Фізичні ефекти, які при цьому виникають, узагальнено в огляді [26].

Набір характеристик пам'яті, п'єзоелектричних та піроелектричних властивостей сегнетоелектриків робить їх надзвичайно корисними для сенсорики. Сегнетоелектричні конденсатори зі змінною ємністю використовують у медицині в апаратах ультразвукового обстеження (конденсатори генерують ультразвуковий сигнал, а потім детектують його "відлуння", за допомогою якого можна бачити структуру внутрішніх органів організму); у високоякісних інфрачервоних камерах (сигнал проектують на двовимірну систему сегнетоелектричних конденсаторів, здатних "відчути" різницю температур у 10^{-6} градуса Кельвіна), у сенсорах пожежної небезпеки, сенсорах вібрацій, у інжекторах палива дизельних двигунів тощо.

Протягом останніх років тривають інтенсивні роботи з дослідження сегнетоелектричного тунельного переходу (англ. абревіатура FTJ) через тонку (порядку нанометрів завтовшки) сегнетоелектричну плівку між двома металевими електродами [27, 28]. Спершу було теоретично передбачено, що у процесі тунелювання електронів через тонкий прошарок п'єзоелектрика (сегнетоелектрика) з металу в метал через п'єзоелектричні ефекти на інтерфейсі разом з прикладанням зовнішнього поля деполяризації виникає ефект гігантського електроопору (англ. абревіатура

GER) – своєрідний аналог гігантського магнітоопору – та асиметрія вольт-амперних характеристик, що можуть бути використані для логічних комірок з перемиканням між станами "0" та "1". Експериментальну реалізацію цього ефекту ставили під сумнів доки не було принципово продемонстровано можливість збереження поляризації у надтонких плівках сегнетоелектриків товщиною аж до 3–5 сталих ґратки (див. [25]).

Також розвивається інтенсивне дослідження мультифероїків (англ. multiferroics), у яких одночасно реалізується сегнетоелектричне і феромагнітне впорядкування. Такі матеріали (до них належать ферит вісмуту BiFeO₃, а також лантаніди марганцю La_{1-x}Sr_xMnO₃ та алюмінію La_{1-x}Sr_xAlO₃) завдяки своїй подвійній природі обіцяють бути надзвичайно перспективними для низки технологічних застосувань, зокрема для спінтроніки (див. огляд [29]).

У 1979 році Свен Торбйорн Лагервал і Ноел Кларк відкрили сегнетоелектричні рідкі кристали, в основі яких – включення хіральної домішки до а-хіральної смектичної матриці. Такі кристали можуть легко переходити з одного стабільного стану в інший при перемиканні напрямку електричного поля [30]. Рідкі сегнетоелектрики мають час перемикання приблизно в 1000 разів менший, аніж нематики, які використовують у простих дисплеях. На основі ефекту Лагервала–Кларка створено плоскі монітори. Масове виробництво цих моніторів розпочала в 1994 році фірма "Canon".

3. Графен на сегнетоелектричній підкладці: транспортні характеристики і структури енергонезалежної пам'яті

3.1. Гістерезис в залежності опору графену на рідкокристалічному сегнетоелектрику від напруги на затворі. Застосування в елементах пам'яті

Як уже зазначалося вище, недоліком традиційної кварцової (SiO₂) підкладки для графену є її невисока діелектрична проникність ($\kappa = 3, 9$), що накладає обмеження на отримання високих концентрацій носіїв. Як відомо, концентрація у "легованому" графені n лінійно залежить від напруги на затворі V_g , діелектричної проникності підкладки κ і обернено пропорційна до товщини підкладки d:

$$n(\mathrm{cM}^{-2}) = 7, 2 \cdot 10^{10} \left(\frac{300}{d(\mathrm{HM})}\right) \left(\frac{\kappa}{3,9}\right) V_g(\mathrm{B}).$$
(1)

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. Огляди 2012. Т. 7, №1

Цифри в (1) нормовано до характеристик кварцової SiO₂ підкладки завтовшки 300 нм, яку використовували в перших роботах на графенну тематику (див. [1–4]). Таким чином, гранично можливі значення концентрації (й провідності) визначаються полем пробою діелектричної підкладки, яке для SiO₂ становить близько 0,5 В/нм.

Застосування сегнетоелектричних підкладок теоретично дозволяє отримати значення концентрацій у легованому графені порядку $6 \cdot 10^{14}$ см⁻², що на два порядки перевищує величини, досяжні для графену на традиційній підкладці з SiO₂. Це дозволяє досягнути таких значень енергії Фермі (порядку 1 еВ), для яких зонний спектр уже перестає бути лінійним. Крім того, використання сегнетоелектричних підкладок, для яких властива велика залишкова поляризація, дозволяє отримати енергетично незалежні пристрої пам'яті.

Вперше такий пристрій було реалізовано на графеновому польовому транзисторі в роботі групи дослідників із Сингапура [17]. Стани "0" та "1" двійкової системи забезпечували стани з високим і низьким опором графенового провідного каналу. Перемикання між ними забезпечувалося зміною поляризації тонкої сегнетоелектричної плівки під впливом напруги на затворі. Такі гібридні пристрої графен– сегнетоелектрик відразу ж забезпечили енергетично незалежну зміну опору в понад 200%.

Схему пристрою, реалізованого в роботі [17], зображено на рис. 2, а. Шар графену наносили на традиційну кварцову підкладку на кремнієвому затворі. Згори на графен накладали шар рідкокристалічного сегнетоелектрика (полівініледен флюорид трифлуороетилен, PVDF-TrFE) завтовшки приблизно 0,7 мкм, а згори прикладався ще один затвор із золота (на рис. 2, в показано геометрію "холлівських" електродів). Неперервність і цілісність сегнетоелектричної плівки доводить зображення, отримане за допомогою атомного силового мікроскопа (рис. 2, d). Характеристики графену на кварцовій підкладці визначалися до нанесення шару сегнетоелектрика, при цьому залежність опору від напруги на "нижньому" кремнієвому затворі V_{BG} мала вигляд кривої з максимумом (рис. 2,c). З нахилу кривої $R(V_{BG})$ визначалася рухливість $(\sim 1500 \text{ cm}^2 \cdot \text{B}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}).$

Залежність опору від напруги на верхньому електроді V_{TG} для всіх 15 досліджуваних зразків мала вигляд, зображений на рис. 3,*a*. Ця залежність має вигляд повної симетричної петлі гістерезису при зміні значення напруги від 0 до +85 В, потім від +85 В до -85 В, потім від -85 В знов до 0. При цьому значення



Рис. 2. Схема й характеристики енергетично незалежного запам'ятовуючого пристрою на основі графену й сегнетоелектрика, реалізованого в роботі [17]

відносної зміни напруги $\Delta R/R = (R_{\text{max}} - R_{\text{min}})/R_{\text{min}}$ для окремих зразків досягало позначки 3,5.

Такий вигляд залежності $R(V_{\text{TG}})$ зумовлений особливостями залежності поляризації сегнетоелектрика від прикладеного поля, зображеними на рис. 1, с. При цьому концентрацію носіїв у графені зумовлює як поле напруги, прикладеної до верхнього затвора, так і поле диполів на інтерфейсі графен–сегнетоелектрична плівка. Таким чином, графен може залишатися електронним (дірковим) навіть при прикладанні негативної (позитивної) напруги на верхній затвор – доки її значення недостатнє для того, щоб "переполяризувати" диполі сегнетоелектричної плівки.

Для вживання у приладних застосуваннях автори [17] запропонували визначати стан з максимальним опором як "1", а стан з мінімальним опором – як "0". На рис. 3 показано, як може здійснюватися перемикання між цими двома станами.

Така гібридна пам'ять на основі графену та сегнетоелектрика має ту перевагу, що потенційно може забезпечити дуже високу швидкість перемикання. З огляду на те, що система графен–сегнетоелектрик теоретично може характеризуватися рухливостями в каналі порядку 200000 см²· B⁻¹· c⁻¹, то для перемикаючих напруг порядку 1 В і довжин каналу близько мікрона час перемикання може становити величину кількох десятків фемтосекунд (менше 10^{-13} с). Таким чином, описані системи відразу здобули собі місце перспективних кандидатів на статус одних з основних елементів надшвидких пристроїв енергонезалежної пам'яті майбутнього покоління.

У наступній роботі [31] ця ж група отримала в аналогічній геометрії задачі, зображеній на рис. 2, суттєво вищі значення рухливостей ($\sim 4200 \text{ см}^2 \cdot \text{B}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$), відносної зміни опору (порядку 500%) і відтворюваності енергонезалежної пам'яті упродовж 10⁵ циклів перемикань.

3.2. Антигістерезис залежно від опору графену на підкладці Pb(Zr_{0,2} Ti_{0,8})O₃. Надійна енергонезалежна пам'ять нового покоління

У роботі [32] (автори – дослідники з двох американських університетів, Єльського й Пенсільван-



Рис. 3. Залежність опору графенового каналу від напруги на верхньому затворі і шляхи перемикання між станами "0" та "1" у двійковій системі

ського) вперше отримано польовий транзистор на *п*-шаровому графені (*n* = 2–15), на тонкій плівці Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃. На рис. 4 зображено питомий опір 7-шарового графену (у відносних одиницях) у залежності від напруги на затворі при 300 К. Діелектрична проникність плівки сегнетоелектрика (визначена з формули 1 та холлівських вимірювань концентрації) становила $\kappa \sim 100$. Залежність $\rho(V_a)$ мала виразно різний вигляд для великих і малих напруг на затворі. Коли діапазон зміни цих напруг лежав у межах $|V_q| < 2$ В (ліва крива на рис. 4), концентрація носіїв і питомий опір визначено за формулою (1), а процес зміни додатних напруг на від'ємні виявився зворотним. У такому режимі вдавалося одержати холлівську рухливість порядку $\sim 70000 \text{ см}^2 \cdot \text{B}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$. При цьому невелике зміщення максимуму щодо нуля (електронейтральності відповідала точка $V_q = 0.17 \text{ B}$) пояснювалося залишковою поляризацією сегнетоелектричної плівки.

При $V_g > 2$ В поведінка залежності опору від напруги на затворі набувала вигляду петлі гістерезису, подібної до тієї, що раніше спостерігалася в [17]. При зменшенні напруги від граничного значення до нуля опір змінювався за кривою з максимумом, зобра-



Рис. 4. Питомий опір 7-шарового графену на плівці $Pb(Zr_{0,2}Ti_{0,8})O_3$ залежно від напруги на затворі (за даними [32])

женою на рис. 4 праворуч. При цьому точка виходу опору на насичення при збільшенні напруги наближено відповідала точці електронейтральності при зменшенні напруги й навпаки.



Рис. 5. Залежність опору каналу графену на підкладці Pb(Zr_{0,3}Ti_{0,7})O₃ від напруги на затворі (дані з роботи [34])

При цьому мікроскопічний механізм спостережуваного ефекту залишався переважно незрозумілим, оскільки таким малим напругам на затворі відповідали поля в шарі сегнетоелектрика, значно менші від його коерцитивної сили, достатньої для переполяризації сегнетоелектричної плівки. Крім того, сам напрямок гістерезису був протилежним до очікуваного, виходячи лише зі зміни поляризації сегнетоелектрика. Таку поведінку (відтворену в усіх пізніших роботах щодо графену на РZТ) автори [32] назвали "антигістерезисною".

Однак спостережуваний гістерезис відтворюваний і супроводжувався значним часом релаксації. На рис. 4 криві з максимумом ліворуч виявлялися більш стабільними в області низьких напруг, а криві з максимумом праворуч – в області високих напруг. При плавному збільшенні напруги від 0 до 2 В опір змінюється вздовж "лівої" кривої. Проте, якщо зафіксувати напругу на затворі в цій точці, значення питомого опору повільно збільшується до того, що відповідало кривій з "правим" максимумом. Така зміна відбувалася за експоненціальною кривою, де стала часу τ дорівнювала шести годинам для 300 К і 80 дням для 77 К. Вважаючи, що має місце процес термічної релаксації між двома метастабільними станами, автори визначили значення енергії активації ΔE з формули

$$\frac{1}{\tau} \sim \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right].$$
(2)

Значення цієї енергії лежало в межах 50–110 меВ.

Аналогічні проблеми виникали для пояснення "антигістерезису" в інших сегнетоелектричних структурах (наприклад, у вуглецевих нанотрубках і епітаксіальних плівках ВаТіО₃). Як вважають, критичну роль у їх виникненні відіграють молекули води, пов'язані з інтерфейсом [33]. Баланс процесу дисоціації та рекомбінації води $H_2O \leftrightarrow H^+ + HO^-$ залежить від геометрії поверхні і зовнішніх електричних полів, а аніон HO^- , захоплюючись на підґратку Pb ультратонкого шару PZT, може екранувати поляризацію.

Автори [32] так само запропонували використовувати виявлений ними гістерезисний ефект для створення елементів пам'яті. Отримане ними співвідношення максимального і мінімального опорів (станів "1" і "0", див. рис. 4) $\Delta R/R = (R_{\text{max}} - R_{\text{min}})/R_{\text{min}}$ коливається в межах 2–3,5 для різної кількості графенових шарів. Високі отримані рухливості дозволяють сподіватися високих частот перемикання. Проте отримання енергонезалежної пам'яті з великим часом збереження інформації потребуватиме, очевидно, переходу до контрольованих абсорбатів на інтерфейсі, які б приводили до значно більших енергій активації, ніж ті, що входять до виразу (2).

У [34] сингапурсько-корейська група так само відмовилася від ідеї двох затворів і вивчала польові транзистори на моно- і подвійному шарі графену, утвореного методом хімічного осадження на Си, на підкладці Pb(Zr_{0,3}Ti_{0,7})O₃ завтовшки 360 нм. Надзвичайно високі значення діелектричної проникності ($\kappa \approx 400$) дозволяли отримувати в рамках зміщення на затворі ±1 В концентрації порядку 10¹³ см⁻². У межах лінійного режиму виконувалося співвідношення $n = \alpha V_q$, $\alpha = 6, 1 \cdot 10^{12}$ см⁻². В⁻¹.

При виході за межі лінійного режиму $V_g > 1,1$ В поляризація сегнетоелектрика приводила до появи яскраво вираженого гістерезису в залежності опору від напруги на затворі (рис. 5). Збільшення поляризації сегнетоелектрика приводить до збільшення відстані між двома піками. При цьому в [34] було показано, що пристрій енергонезалежної пам'яті може бути створений не лише на основі графену, отриманого дорогим методом "відлущування" (відокремлення надтонких шарів графіту скотчем з подальшою фіксацією їх на підкладці – exfoliation), а й на осно-



Рис. 6. Контрастність системи графен-сегнетоелектрик-затвор як функція довжини хвилі й товщини сегнетоелектричної підкладки (a); контрастність як функція довжини хвилі для РZT завтовшки 180 нм (b); раманівський спектр шару графену, отриманого методом "відлущування" (верхня крива) й методом хімічного осадження (нижня крива) (c); схема досліджуваної системи пам'яті (за даними [35]) (d)

ві "дешевого" графену, отриманого методом хімічного осадження з парової фази.

У роботі [35] групою американських і корейських дослідників було презентовано, як зазначали автори, "надійну" енергонезалежну пам'ять на основі одношарового графену на сегнетоелектричній підкладці РZТ ($\kappa \sim 400$ –500). Схему досліджуваної ними системи зображено на рис. 6, d. Автори здійснили докладну оптичну та раманівську специфікацію системи. Так, було показано (рис. 6, *a*, *b*), що тришарова система (графен, сегнетоелектрик, затвор із Pt) має найкращу контрастність при товщині шару РZТ у 180 нм, за таких умов графен може бути видимим в оптичному діапазоні. Наявність чітких G і 2D піків у раманівських спектрах (рис. 6,с) свідчила про наявність якісного одношарового графену, отриманого як методом "відлущування", так і методом хімічного осадження з парової фази.

Електричні вимірювання проводили у вакуумі $(1, 1 \cdot 10^{-6} \text{ Top})$ при сталій напрузі на електроді стоку V_{ds} . Залежність струму в колі витік-стік I_d від напруги на затворі V_g для графену, отриманого методом "відлущування", для достатньо великих напруг перемикання на затворі $V_{g(\text{sweep})} > 1$ В мала вигляд характерної петлі гістерезису з двома мінімумами (рис. 7,*a*). Два мінімуми провідності відповідають значенням V_{gmin}^+ і V_{gmin}^- відповідно. При таких напругах на затворі рівень Фермі проходить через діраківську точку, а електростатичний потенціал диполів сегнетоелектрика урівноважується залишковим потенціалом домішок, адсорбованих на його поверхні. Мінімальне значення провідності визначається відомим значенням $4e^2/\hbar$ [3]. Асиметрію значень електронних і діркових провідностей насичення автори [35] пояснили легуванням металами біля інтерфейсу графен-металеві контакти витоку і стоку.

Аналогічну залежність для графену, отриманого методом хімічного осадження з парової фази, зображено на рис. 7, b. Її відмінність від випадку графену, отриманого методом "відлущування", пояснюється істотним хімічним легуванням графену, неминучим під час витравлювання мідного аркуша, на якому графен первісно вирощувався. Це хімічне легування опускає рівень Фермі нижче точки Дірака й пригнічує можливість отримання електронної провідності. Однак у цілому така залежність теж має вигляд пе-



Рис. 7. Залежність струму в колі витік-стік I_d від напруги на затворі V_g для графену, отриманого методом "відлущування" (a) та хімічного осадження з парової фази (b)

тлі гістерезису з двома різко відмінними станами – з високою і низькою провідністю.

Теоретичне верхнє значення "вікна пам'яті" ΔV_M (ширини петлі гістерезису) визначається напругою V_C , що відповідає коерцитивній силі сегнетоелектрика: $\Delta V_M = 2V_C$. Однак у роботі [35] це вікно введено так, як це зображено на рис. 7 (для графену, отриманого методом "відлущування", "вікно пам'яті" за шкалою напруг дорівнює інтервалу між двома проходженнями рівнем Фермі точки Дірака; а для графену, отриманого методом осадження з парової фази, який завжди залишається дірковим, воно дорівнює ширині петлі гістерезису). Як видно, при збільшенні напруги перемикання "вікно пам'яті" виходить на насичення при значеннях близько 7 В; у традиційних напівпровідникових польових транзисторах ці значення значно менші. Слід також відзначити, що у досліджуваній системі два стани "0" і "1" зберігалися впродовж близько 1000 с.

3.3. Фізичний механізм антигістерезису в залежності опору графену на підкладці $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$

Автори [35] запропонували якісний механізм "антигістерезисної" поведінки залежності $I_d(V_g)$ (від "протифазної" до "гістерезисної" поведінки залежності поляризації сегнетоелектрика від напруги на затворі – що спостерігалася в усіх роботах з використанням плівок РZT). Нехай напруга на затворі збільшується і за значенням V_{g1} така, що сума зовнішнього поля $E_{\rm ex}$ й поля диполів сегнетоелектрика E_p "легує" графен електронами (рис. 8,*a*). За подальшого збільшення напруги на затворі електрони починають захоплюватися поверхневими станами на інтерфейсі (рис. 8,*b*). Ко-

ли напруга на затворі проходить "напругу перемикання", електрони однак залишаються локалізованими на поверхневих станах і знижують електрохімічний потенціал РZT на $\Delta \mu$ (рис. 8,c) і, відповідно, зменшують поле E_p . Коли напруга, зменшуючись, знову досягає значення V_{g1} , концентрація електронів буде меншою, аніж при тому самому значенні напруги, досягнутому при її збільшенні (рис. 8,d).

Кількісну модель антигістерезисної поведінки опору у графені на підкладці РZТ було побудовано в [36]. Розглядався одношаровий графен, у якому енергія Фермі пов'язана з концентрацією носіїв співвідношенням

$$E_{\rm F} = \hbar \nu_{\rm F} (\pi n)^{1/2}, \tag{3}$$

де $v_{\rm F} = 10^8$ см/с. Вважали, що на інтерфейсі графенсегнетоелектрик існують стани з енергією E_T . Коли напруга на затворі V_g збільшується, але все ще перебуває в межах, для яких $E_F < E_T$, концентрація носіїв описується простим співвідношенням

$$n = \kappa V_q / 4\pi ed,\tag{4}$$

де d – товщина підкладки. Однак, коли виконується рівність $E_F = E_T$, електрони з легованого графену починають захоплюватися на інтерфейсні стани з 2D концентрацією n_T (вважаємо цю концентрацію достатньо великою). Негативний заряд заповнених інтерфейсних станів екранує поле в підкладці, і тому за дальшого збільшення напруги на затворі V_g концентрація носіїв у легованому графені дорівнюватиме

$$n = \kappa V_q / 4\pi e d - n_T. \tag{5}$$

Подальше припущення полягає у тому, що час життя електронів на інтерфейсних станах значно більший



Рис. 8. Фізичний механізм "антигістерезисної" поведінки залежності струму через графен на підкладці РZT від напруги на затворі

від часу перемикання системи. Тому співвідношення (5) справедливе й для зменшення напруги, і загальний вигляд залежності концентрації n від напруги на затворі має форму гістерезису, зображеного на рис. 9 (криві 1 і 2, стрілки вказують напрям зміни напруги на затворі). Крива 2 досягає точки Дірака при певній напрузі на затворі V_{DP} , що визначається концентрацією інтерфейсних станів n_T :

$$V_{DP} = 4\pi e dn_T / \kappa. \tag{6}$$

Слід зазначити, що лівіше від точок Дірака криві 1і 2 на рис. 9 відповідають концентраціям дірок у легованому графені. При великих негативних V_g захоплені електрони рекомбінують з дірками в шарі графену, концентрація n знову описується (4) і петля гістерезису замикається.

Повний питомий опір шару графену обернено пропорційний до його провідності:

$$\rho(V_g) \approx 1/(\sigma(V_g) + \sigma_{\min}). \tag{7}$$

Перший доданок у знаменнику (7) описує провідність легованого графену, що лінійно змінюється з напругою V_g і концентрацією n; а другий $\sigma_{\min} \approx 4e^2/\hbar$ є мінімальною провідністю власного графену в точці Дірака [3]. Залежність ρ від V_g зображено на рис. 9

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. Огляди 2012. Т. 7, №1



Рис. 9. Антигістерезис залежно концентрації носіїв та опору легованого графену від напруги на затворі [36]

(крива 3 відповідає збільшенню напруги, 4 -її зменшенню). Як бачимо, ця крива має вигляд антигістерезису, що спостерігався експериментально в [32, 34, 35]. Відстань між точками Дірака кривих 1, 3 і 2, 4 за шкалою напруг визначається концентрацією інтерфейсних станів через (6) і в застосованому простому наближенні не залежить від E_T . Підстановка



Рис. 10. Загальна схема пристрою з роботи [43]. Тонка сапфірова підкладка розташована між графеном і кремнієм

експериментальних значень [32] в (6) дає величину $n_T = 2, 7 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Це значення, як виглядає, є цілком розумним для інтерфейсу графену з сегнетоелектриком, бо на поверхні сегнетоелектрика спостерігали й значно вищі концентрації поверхневих станів [37].

Релаксацію антигістерезису, яку експериментально спостерігали в [32], можна пояснити тим, що час життя електронів на інтерфейсних станах великий, але скінченний.

Важливо відзначити, що запропонована в [36] модель пояснює антигістерезис, що спостерігався експериментально, наявністю специфічних інтерфейсних станів високої концентрації (які, можливо, пов'язані з аніонами HO⁻, захоплюваними у підґратку Pb²⁻ PZT – при цьому виникає стан з енергією зв'язку ~200 меВ [38], що за порядком величин відповідає значенню енергії термічної активації, спостережуваної в [32]), і не потребує врахування гістерезисної поведінки власне сегнетоелектричної підкладки. Таке наближення можна застосовувати лише для малих напруг на затворі, яким відповідають концентрації носіїв у графені, значно менші від концентрацій, що відповідають переполяризації плівки РZT (~ $3 \cdot 10^{14}$ см⁻²).

4. Модуляція випромінювання близького та середнього ІЧ-діапазону графеном на сегнетоелектричній підкладці

4.1. Модуляція випромінювання системою графен-діелектрик-затвор: випадок діелектрика з високою діелектричною проникністю

Важливою рисою оптичних властивостей графену є його ефективна взаємодія з випромінюванням дуже широкого спектрального діапазону – від далекого інфрачервоного (IЧ) до ультрафіолетового – завдяки ефективним міжзонним переходам [39–41]. Саме підсилення такого відгуку завдяки інтерференції у френелівській системі графен–підкладка кварцу завтовшки 300 нм – кремнієвий затвор дозволяло зробити графен видимим у першій роботі на графенову тематику [4]. Прикладом використання унікальних оптичних властивостей графену є, зокрема, можливість створення насичуваного поглинача для ультрашвидких лазерів у телекомунікаційному діапазоні (див. [42]).

Зовсім нещодавно було експериментально спостережено модуляцію [43] і поляризацію [44] ІЧ випромінювання у графеновій структурі, інтегрованій з хвилеводом. Зокрема, оснований на графені модулятор для близького ІЧ-діапазону (1.35–1.6 мкм) реалізовано в [43] групою дослідників з Берклі (США). Було показано, що такий модулятор може бути перспективним для пристроїв з оптичними з'єднаннями на чіпах, а ефективність модуляції на ньому порівнянна, коли не вища, від ефективності модуляції пристроїв на таких традиційних напівпровідникових матеріалах, як Si, GeSi, InGaAs, активний об'єм яких на порядки величин більший. У цій роботі моношар графену було фіксовано на сапфіровій Al₂O₃ підкладці завтовшки 7 нм, нанесеній на кремнієвий затвор, який також слугував хвилеводом для випромінювання близького ІЧ-діапазону (рис. 10). Розмір основи пристрою не перевищував 25 мкм², а операційна швидкість становила 1,2 ГГц.

Загальну теорію зумовленої носіями модуляції випромінювання легованим графеном розроблено в [45]. Внесок носіїв суттєво змінює відгук графену завдяки блокаді Паулі, поглинання пригнічене для енергії квантів $\hbar\omega/2 < E_{\rm F}$, де $E_{\rm F}$ – енергія Фермі. Для низьких температур чи для високих рівнів легування порогова частота для стрибка поглинання (коли поглинання стає суттєвим) визначається умовою (див. рис. 11):

$$\hbar\omega_{\rm th} = 2E_{\rm F} \sim \sqrt{n},\tag{8}$$

де концентрація n визначається за виразом (1).

Як уже зазначалося, використання підкладок з високими значеннями κ (AlN, Al₂O₃, HfO₂, ZrO₂) дозволяє одержати вищі концентрації для таких самих напруг на затворі у порівнянні з системами на традиційних кварцових підкладках. Це дуже важливо, оскільки для порогової довжини хвилі $\lambda_{\rm th}$, що відповідає пороговій частоті (8), вирази (1), (8) приводять



Рис. 11. Оптичний перехід у графені, дозволений для енергій кванта випромінювання $\hbar\omega>2E_{\rm F}$

до:

$$\lambda_{\rm th} \sim \sqrt{\frac{d}{V_g}} \equiv 1/\sqrt{E_s}.$$
 (9)

Тут E_s – напруженість гомогенного електричного поля у підкладці, створеного напругою на затворі. З (9) випливає, що для отримання модуляції на менпій довжині хвилі (наприклад, у видимому діапазоні) потрібні будуть сильніші поля (й вищі напруги на затворі), що врешті-решт приведе до пробою діелектрика.

Коефіцієнти пропускання і відбиття для системи графен-підкладка-затвор можуть бути записані як (див. [45]):

$$T_{\lambda} = \sqrt{\kappa_{\rm Si}(\lambda)} \frac{|E_t|^2}{E_{in}^2}; \quad R_{\lambda} = \frac{|E_r|^2}{E_{in}^2}.$$
 (10)

Тут $\kappa_{\rm Si}$ – діелектрична проникність затвора Si, яка залежить від довжини хвилі. Співвідношення між амплітудами *E* падаючої (*in*), відбитої назад у вакуум (*r*), і прохідної до затвора Si (*t*) хвиль може бути отримано через розв'язання системи хвильових рівнянь у вакуумі, підкладці та затворі з відповідними крайовими умовами з урахуванням поглинання, зумовленого міжзонними переходами, у шарі графену.

Обчислення, проведені в [45], показують, що модулятор для телекомунікаційного близького ІЧдіапазону (~1,5 мкм) може ґрунтуватися на одношаровому чи багатошаровому графені, фіксованому на підкладці діелектрика з високою діелектричною проникністю (саме такий випадок було реалізовано в





Рис. 12. Принципова схема модулятора, розглянута в [45]. V_g – напруга на затворі



Рис. 13. Пропускання (R) і відбиття (T) графену на кварцовій підкладці для $\lambda = 10,6$ мкм як функція поля в цій підкладці. Криві 1–8 відповідають товщинам підкладки в 0,3, 0,6, 0,9, 1,2, 1,5, 1,8, 2,1, 2,4 мкм відповідно [45]

[43]). Обчислення виконувалися для структур різного ступеня виродження в умовах геометрії нормального падіння й проходження хвилі (рис. 12).

Ефективної модуляції випромінювання телекомунікаційного діапазону (1,55 мкм) з глибиною в декілька відсотків (приблизно по 2,3% на кожен шар графену) можна досягнути, варіюючи напругу на затворі (тобто концентрацію носіїв), діелектричну проникність підкладки і кількість шарів графену на цій підкладці для напруженості внутрішніх полів у підкладці порядку ~ 5 MB/см. Однак для випадку підкладки SiO₂ з низькою діелектричною проникністю напруженість поля повинна бути суттєво вищою ~ 20 MB/см, що вже явно перевищує поле пробою. Водночас графен на кварцовій підкладці може бути модулятором випромінювання середнього ІЧ-діапазону (рис. 13).

Найвищі значення полів E_s , яких досягнуто в [43], становили близько 5 MB/см. Це вимагало надзвичайно тонкої й ретельної процедури виготовлення підкладки (7 нм шару Al₂O₃ нанесли на затвор Si, що слугував також хвилеводом, методом пошарового атомного осадження).



Рис. 14. Залежність порогової довжини хвилі від поля у підкладці для різних підкладок: SiO₂ (крива 1), Al₂O₃ (крива 2), ZrO₂ (3), PZT (x = 0,2, крива 4), PZT (x = 0,3, крива 5). Прямі 6 та 7 відповідають 1,55 та 10,6 мкм

4.2. Модулятори для випромінювання середнього й близького IЧ-діапазону на основі графену на підкладці $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$

Використання сегнетоелектричних підкладок з надзвичайно високою діелектричною проникністю може виявитися надалі перспективним для розвитку модуляторів на легованому графені. Важливо, що для низьких напруг ($V < V_{\rm cr} \sim 1-2$ В) епітаксійні сегнетоелектричні плівки Pb($\operatorname{Zr}_x \operatorname{Ti}_{1-x}$)O₃ (PZT) поводять себе як діелектрики з високим $\kappa = 73$ (x = 0, 2 [32]), $\kappa = 400$ (x = 0, 3 [34]). Це дозволяє використати такі структури у графенових низьковольтних модуляторах для середнього ІЧ-діапазону.

Критичне значення поля для підкладки РZT, за якого підкладка все ще поводиться як діелектрик з високим κ , може бути отримане з [32] (d = 300 нм, $V_{\rm cr} \sim 2$ В) та [34] (d = 360 нм, $V_{\rm cr} \sim 1$ В). Це дає значення $E_{\rm cr} = 67$ кВ/см (x = 0,2), $E_{\rm cr} = 28$ кВ/см (x = 0,3).

На рис. 14 подано залежність порогового значення довжини хвилі (4) від поля у підкладках з різними значеннями κ : SiO₂ (3,9, крива 1), Al₂O₃ (12,53, крива 2), ZrO₂ (24,0, крива 3), PZT 20/80 (73, крива 4), PZT 30/70 (400, крива 5).

Як видно з рис. 14, поля, що відповідають $\lambda_{\rm th}$ для телекомунікаційного діапазону ($\lambda = 1,55$ мкм, горизонтальна лінія), для графену на підкладці РZT у



Рис. 15. Залежність коефіцієнта відбиття R для довжини хвилі 10,6 мкм від поля в підкладці при кімнатній температурі для різних товщин підкладки (крива 1 - 240 нм, 2 - 280 нм, 3 - 320 нм, 4 - 360 нм, 5 - 400 нм). А – одношаровий графен, В – п'ятишаровий графен [6]

декілька разів вищі за $E_{\rm cr}$. Однак для середнього ІЧдіапазону (надалі для визначеності ми розглядатимемо довжину хвилі $\lambda = 10,6$ мкм, що відповідає CO₂ лазеру) модуляції можна досягнути для полів, суттєво нижчих від $E_{\rm cr}$, для яких РZT все ще поводить себе як діелектрик з надзвичайно високим κ .

Розраховані відповідно до (10) коефіцієнти відбиття й поглинання для одношарового (*a*) і п'ятишарового графену (*b*) на підкладці РZT з x = 0, 3для плівок різної товщини зображено на рис. 15, 16.

0,77

2

3

Діелектрична проникність РZT для $\lambda = 10,6$ мкм дорівнювала 5 (див. [16]).

Як можна бачити, стрибок поглинання для полів приблизно 2,5-3 кВ/см для одношарового графену й 13-15 кВ/см для п'ятишарового графену на підкладці РZT з x = 0.3 (де діелектрична проникність $\kappa \approx$ 400) приводить до суттєвого стрибка коефіцієнтів відбиття й проходження. Глибина модуляції для багатошарового графену може перевищувати 20% (по 2,3% на кожен шар) для полів, значно нижчих від критичних, починаючи з яких слід враховувати явища сегнетоелектричного гістерезису. Порівнюючи рис. 15, 16 із рис. 13, можна зробити висновок, що електричні поля у підкладці, за яких відбувається модуляція середнього ІЧ-випромінювання, для графену на сегнетоелектричній підкладці на два порядки менші, аніж для графену на кварці. Крім того, сам "край модуляції" в цьому випадку значно різкіший. Це надзвичайно важливо для практичних застосувань у пристроях, які мають діяти при невисоких напругах перемикання.

Отримані результати вказують на можливість створення ефективного низьковольтного модулятора для середнього ІЧ-діапазону на основі легованого графену на пікладці РZТ сегнетоелектрика. Перевагою такого модулятора порівняно з тим, який був реалізований в [43] на основі графену на шарі 7 нм сапфіру Al₂O₃, виготовленого методом атомного осадження, може бути порівняна простота виготовлення епітаксійних плівок РZТ. Такий модулятор потенційно може працювати на частоті 500 ГГц, оскільки часи процесів рекомбінації й генерації носіїв у графені лежать у пікосекундному діапазоні. Крім того, оскільки модуляція середнього ІЧ-діапазону яскраво виражена не лише в спектрі пропускання, а й у спектрі відбиття (рис. 15), геометрія модулятора може бути суттєво простіша за зображену на рис. 10 (де затвор водночас виконував роль хвилевода).

Модулятор для близького IЧ-діапазону, що оснований на цьому ж механізмі, може бути створений з використанням підкладок РZТ з іще вищими значеннями κ . Як відомо, РZТ може мати надзвичайно високе κ на морфотропній межі фаз поблизу x = 0,52 [21]. Діелектрична проникність РZТ може досягати 3850 при відповідній орієнтації та рівні легування. Автори [34] отримували значення $\kappa = 2000$ шляхом легувального заміщення Pb атомами La і ретельного добору співвідношення поміж Zr та Ti. Таке значення є цілком достатнім для ефективної модуляції у близькому телекомунікаційному IЧ-діапазоні.



Рис. 16. Залежність коефіцієнта проходження T для довжини хвилі 10,6 мкм від поля в підкладці при кімнатній температурі для різних товщин підкладки (крива 1 - 240 нм, 2 - 280 нм, 3 - 320 нм, 4 - 360 нм, 5 - 400 нм). А – одношаровий графен, В – п'ятишаровий графен [16]

5. Висновки

Система "графен – сегнетоелектрична підкладка" має низку унікальних характеристик. До них належать, насамперед, можливість отримання високих ~ 10^{12} см⁻² концентрацій носіїв для невеликих (порядку одного вольта) напруг на затворі, а також наявність гістерезису (антигістерезису) в залежності питомого опору графенового каналу від напруги на затворі.

Використання сегнетоелектричних підкладок для графену вже сьогодні дозволило створити достатньо

надійні елементи енергетично незалежної пам'яті нового покоління. Такі елементи, для яких відмінність між станами "0" та "1" забезпечується суттєво різними станами мінімального і максимального опору каналу графенового польового транзистора, витримують до 10^5 циклів перемикання і зберігають записану інформацію впродовж понад 1000 с. У перспективі ці системи можуть характеризуватися рекордними швидкостями перемикання (десятки фемтосекунд).

З практичного погляду найперспективнішим матеріалом для підкладок у таких пристроях є, очевидно, сегнетоелектрична кераміка $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$, відома також під англійською абревіатурою РДТ. Така підкладка достатньо технологічна й може мати рекордні значення діелектричної проникності (понад 3800). Проте мікроскопічний механізм "антигістерезисної" поведінки залежності опору каналу від напруги на затворі в такій системі (зумовлений, очевидно, захопленням електронів на інтерфейсні стани і екрануванням ними електричного поля в підкладці) потребує подальшого обговорення й верифікації [36]. Це повинно стимулювати подальші фізикохімічні дослідження інтерфейсних станів на межі графен-сегнетоелектрик, а також їх теоретичне моделювання.

Теоретично показано також, що на основі графену на сегнетоелектричній підкладці РZТ можуть бути створені ефективні, швидкодійні та мініатюрні модулятори для середнього та близького ІЧ-діапазону для різних оптоелектронних застосувань [16]. Отримані результати повинні стимулювати експериментальне вивчення електрооптичної модуляції близького та середнього ІЧ-діапазону структурами одношарового/багатошарового графену на сегнетоелектричних підкладках з високою діелектричною проникністю.

Написання цього огляду здійснено в межах виконання проекту, підтриманого грантом Державного фонду фундаментальних досліджень НАН України №40.2/069. Автор вдячний професорові В.О. Кочелапу, чия наполегливість стала безпосереднім стимулом для написання огляду і професорові Ф.Т. Ваську, який звернув його увагу на проблему "графен на сегнетоелектрику".

- 1. A. Geim, Science **324**, 1530 (2009).
- 2. N.M.R. Peres, Europhysics News 40, 17 (2009).
- S. Das Sarma, Shaffique Adam, E.H. Hwang, and Enrico Rossi, Rev. Mod. Phys. 83, 407 (2011).

- K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov *et al.*, Science 306, 666 (2004).
- V.P. Gusynin and S.G. Sharapov, Phys. Rev. Lett. 95, 146801 (2005).
- V.P. Gusynin and S.G. Sharapov, Phys. Rev. B. 73, 245411 (2006).
- V.P. Gusynin and S.G. Sharapov, H. Beck, Phys. Rev. B. 69, 075104 (2004).
- V.P. Gusynin and S.G. Sharapov, Phys. Rev. B. 71, 125124 (2005).
- V.P. Gusynin and S.G. Sharapov, Phys. Rev. Lett. 96, 256802 (2006).
- 10. N.M.R. Peres, Rev. Mod. Phys. 82, 2673 (2010).
- F.T. Vasko and O.E. Raichev, Quantum Kinetic Theory and Applications (Springer, New York, 2005).
- 12. В. Гусинін, В. Локтєв, С. Шарапов, Вісник НАН України, вип. 12, **51**, (2010).
- 13. М.В. Стріха, Сенсорна електроніка і мікросистемні технології **2** (8), 10 (2011).
- S. Kim, J. Nah, I. Jo *et al.*, Appl. Phys. Lett. **94**, 062107 (2009).
- A. Konar, T. Fang, D. Jena, Phys. Rev. B. 82, 115452 (2010).
- 16. M.V. Strikha, Ukr. Journ. of Phys. Optics 12, 162 (2011).
- Yi Zheng, G.-X. Ni, C.-T. Toh *et al.*, Appl. Phys. Lett. 94, 163505 (2009).
- И.С.Желудев, Основы сегнетоэлектричества (Атомиздат, Москва, 1973).
- Б.А.Струков, А.П.Леванюк, Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах (Наука, Москва, 1983).
- 20. J. Valasek, Phys. Rev. 15, 537 (1920).
- J. Rouquette, J. Haines, V. Bornand *et al.*, Phys. Rev. B 70, 014108 (2004).
- W. Liu, B. Jiang, and W. Zhu, Appl. Phys. Lett. 77, 1047 (2000).
- J.F. Scott, *Ferroelectric Memories* (Springer, New York, 2000).
- M. Dawber, K.M. Rabe, and J.F. Scott, Rev. Mod. Phys. 77, 1083 (2005).
- Г.М. Морозовська, Г.С. Свечніков, УФЖ. Огляди 6, 140 (2010).
- М.Д. Глинчук, Є.А. Єлісєєв, Г.М. Морозовська, УФЖ. Огляди 5, 34 (2009).
- 27. H. Kohlstedt, N.A. Pertsev, J. Rodrigues Contreras, and R. Waser, Phys. Rev. B 72, 125341 (2005).
- M.Ye. Zhuravlev, R.F. Sabirianov *et al*, Phys. Rev. Lett. 94, 246802 (2005).
- R. Ramesh and N.A Spaldin, Nature Materials 6, 21 (2007).

- N.A. Clark and S.T. Lagerwall, Appl. Phys. Lett. 36, 899 (1980).
- Yi Zheng, G.-X. Ni, C.-T. Toh *et al.*, Phys. Rev. Lett. 105, 166602 (2010).
- 32. X. Hong, J. Hoffman, A. Posadas *et al.*, Appl. Phys. Lett. 97, 033114 (2010).
- W. Kim, A. Javey, O. Vermesh *et al.*, Nano Letters 3, 193 (2003).
- 34. Yi Zheng, G.-X. Ni, S. Bae *et al.*, Europ. Phys. Lett. **93**, 17002 (2011).
- 35. E.B. Song, B. Lian, S.M. Kim *et al.*, Appl. Phys. Lett. 99, 042109 (2011).
- 36. М.В.Стриха, Письма ЖЭТФ 95, 224 (2012).
- A. Ohtomo, D.A. Muller, J.L. Grazul, and H.Y. Hwang, Nature 419, 378 (2002).
- D.D. Fong, A.M. Kolpak. J.A. Eastman *et al.*, Phys. Rev. Lett. **96**, 127601 (2006).
- R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko *et al.*, Science **320**, 5881 (2008).
- 40. M.V. Strikha and F.T. Vasko, Phys. Rev. B 81, 115413 (2010).
- M. Orlita and M. Potemski, Semicond. Sci. Technol. 25, 063001 (2010).
- 42. F.T. Vasko, Phys. Rev. B 82, 245422 (2010).
- 43. M. Liu, X. Yin, E. Ulin-Avila *et al.*, Nature **474**, 64 (2011).
- Q. Bao, H. Zhang, B. Wang *et al.*, Nature Photonics 5, 411 (2011).
- M.V. Strikha and F.T. Vasko, J. Appl. Phys. **110**, 083106 (2010).

Одержано 13.02.12

ГРАФЕН НА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ: ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

M.B. Cmpuxa

Резюме

Представлен обзор работ, посвященных физическим свойствам и возможным применениям графена на сегнетоэлектрической подкладке. Система графен–сегнетоэлектрическая подкладка имеет ряд уникальных характеристик. К ним принадлежат, в первую очередь, возможность получения высоких $\sim~10^{12}~{\rm cm}^{-2}$ концентраций носителей при небольших (порядка одного вольта) напряжениях на затворе, а также наличие гистерезиса (или антигистерезиса) зависимо удельного сопротивления графенового канала от напряжения на затворе. Использование сегнетоэлектрических подкладок для графена уже сегодня позволило создать достаточно надежные элементы энергетически независимой памяти нового поколения. Такие элементы выдерживают до 10⁵ циклов переключения и сохраняют записанную информацию в течение свыше 1000 с. В перспективе эти системы могут характеризоваться рекордными скоростями переключения (десятки фемтосекунд). Теоретически показано также, что на основе графена на сегнетоэлектрической подкладке $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ могут быть созданы эффективные, быстродействующие и миниатюрные модуляторы для среднего и ближнего ИК-диапазона для разных оптоэлектронных применений.

GRAPHENE ON FERROELECTRIC: PHYSICAL PROPERTIES AND APPLICATIONS

M.V. Strikha

V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics,

Nat. Acad. of Sci. of Ukraine

(41, Nauky Ave., Kyiv-28 03650, Ukraine;

 $e\text{-mail: }maksym_strikha@hotmail.com)$

Summary

A review of works devoted to physical properties and possible applications of graphene on a ferroelectric substrate is presented. Graphene-on-ferroelectric system has several unique features. Among them are the possibility to obtain the high $\sim 10^{12}$ cm⁻² concentrations for the moderate (of 1 V order) gate voltages, and the existence of hysteresis (or antihysteresis) in the dependence of the resistance of a graphene channel on the gate voltage. The use of ferroelectric substrates for graphene had enabled the construction of the robust elements of a non-volatile memory new-generation. These elements work for more than 10^5 switches and preserve information for more than 1000 s. Such systems can be characterized theoretically by the ultrafast rate of switching ($\sim 10-100$ fs). It is also demonstrated theoretically that the effective, fast and small modulators of the middle- and near-IR radiation for different optoelectronic applications can be constructed on the base of graphene on the $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ferroelectric substrate.