

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
Российской академии наук

На правах рукописи

БАБИЧЕВ Андрей Владимирович

ВЛИЯНИЕ ИНТЕРФЕЙСОВ И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ
CVD-ГРАФЕНА НА ТРАНСПОРТ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

Бутко Владимир Юрьевич, кандидат физико-
математических наук

Санкт-Петербург

2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ.....	2
ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОСОБЕННОСТИ РОСТА И ПЕРЕНОСА CVD-ГРАФЕНА. СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕРМОЭДС И СОПРОТИВЛЕНИЯ В ГРАФЕНЕ С РАЗЛИЧНЫМ ЧИСЛОМ СЛОЕВ	11
§1.1 ОСОБЕННОСТИ РОСТА И ПЕРЕНОСА CVD-ГРАФЕНА	12
§1.1.1 Особенности роста 4-слойного графена.....	12
§1.1.2 Особенности роста монослойного графена.....	12
§1.1.3 Процесс переноса графена.....	13
§1.2 Изучение транспорта носителей заряда в 4-слойном графене.....	13
§1.3 Изучение транспорта носителей заряда в монослойном графене.....	19
§1.4 Теоретический расчет температурной зависимости коэффициента термоэдс монослойного графена.....	22
ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ КОНТАКТНЫХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОВ К ГРАФЕНУ.....	25
§2.1 Исследование контактных свойств к графену на планарных подложках.....	25
§2.1.1 Исследование контактных свойств к 4-слойному графену, локализованному на подложке Si/SiO ₂	27
§2.1.2 Исследование контактных свойств к 4-слойному графену, локализованному на подложке GaAs.....	29
§2.1.3 Исследование контактных свойств к монослойному графену, локализованному на подложке Si/SiO ₂	32
§2.1.4 Исследование контактных свойств к монослойному графену, локализованному на подложке GaAs.....	34
§2.1.5 Исследование контактных свойств к монослойному графену, локализованному на предметном стекле.....	35
§2.2 Исследование контактных свойств к 4-слойному графену, локализованному на сильноструктурированной поверхности сфер опала.....	43

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕГРАЦИИ ГРАФЕНА И СВЕТОДИОДНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР С ПЛАНАРНОЙ И СИЛЬНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ, ИЗУЧЕНИЕ ИХ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ	48
§3.1 Исследование интеграции графена и гетероструктур на основе разбавленных твердых растворов GaPNAs, изучение их оптических свойств.....	48
§3.2 Исследование интеграции графена и светодиодных структур на основе массива GaN пирамид, особенностей токопереноса в одиночных GaN вискерах с графеновым контактом.....	57
§3.2.1 Исследование оптических свойств светодиодных структур на основе массива GaN пирамид.....	57
§3.2.2 Исследование оптических свойств одиночных GaN вискеров, где графен используется в качестве прозрачного контакта.....	65
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕРФЕЙСА ГРАФЕН/МАССИВ GaN ВИСКЕРОВ, ГРАФЕН/МАССИВ ZnO ВИСКЕРОВ, ИЗУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФОТОДЕТЕКТОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ.....	72
§4.1 Исследование интерфейса графен/массив GaN вискеров, изучение оптических свойств фотодетекторов на их основе.....	72
§4.2 Исследование оптических свойств фотодетекторов на основе массива ZnO вискеров.....	78
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	86
Список основных публикаций автора по теме диссертации.....	88
Список литературы	91

ВВЕДЕНИЕ

Органическая электроника имеет ряд преимуществ над традиционной полупроводниковой технологий. В число основных из которых входят: гибкость, малая себестоимость, прозрачность. Быстрое развитие технологий, в том числе электронной литографии в конце 20 века послужили основанием к формированию нового научного направления, посвященного графену. Данное направление получило развитие после работы А. Гейма и К. Новоселова [1]. Присуждение Нобелевской премии в 2010 году было мощным импульсом к развитию областей практических применений графена.

На графене, полученным методом отшелушивания (вследствие его высокого структурного качества) продемонстрирован целый ряд физических эффектов [2]: квантовый эффект Холла [3, 4], квантовый эффект Холла в двухслойном графене [5], дробный квантовый эффект Холла [6-8], квантовый Холл в p-n переходе [9], прямое наблюдение фаз Берри, парадокс Кляйна [10, 11], эффект кулоновского увлечения [12], наличие псевдомагнитных полей [13].

Вследствие высокой подвижности носителей заряда в графене, полученном методом отшелушивания (достигает величины $2 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при $T=25 \text{ С}$) на начальной этапе развития области исследований высказывалось мнение, что графен является наиболее вероятным кандидатом посткремниевой электроники. Графен является бесщелевым полуметаллом (теоретическая работа Валласа о линейном законе дисперсии $E(k)$ для электронной структуры вблизи К точки зоны Бриллюэна 1947 года [14]). Создать запрещенную зону в графене, достаточную для логических применений (свыше 300-400 мэВ) на данный момент сложно [15]. Эйфория, присутствовавшая после присуждения нобелевской премии о том, что графен является альтернативой кремнию прошла, также, как и в случае GaAs в 70-80 годах, углеродных нанотрубок в 90 годах [15].

Несмотря на то, что графен не является альтернативой кремнию, к настоящему моменту сформировалось несколько важных областей его применений.

С одной стороны, за последние годы достигнут большой прогресс в повышении рабочих характеристик СВЧ транзисторов на основе графена. Частота отсечки, f_T , в 427 ГГц (метод химического осаждения из газовой фазы (CVD method) [16] и 350 ГГц (термическое разложение карбида кремния) [17]) были недавно продемонстрированы.

С другой стороны, в последние годы большой интерес прикован к применениям графена в оптоэлектронике [18-20]. Графен обладает хорошими механическими свойствами, малым поглощением света в диапазоне длин волн от ближнего ультрафиолета до инфракрасной области спектра [21-23] и высокой проводимостью.

Высокая подвижность, как электронов, так и дырок в графене, позволяет осуществить быстрый фотоотклик (вплоть до 600 ГГц, по сути, ограничением служит лишь RC цепочка [24]), что послужило мотивацией к созданию фотодетекторов на основе графена. За счет расположения графена в волноводной конфигурации удалось повысить изначально невысокую чувствительность и достичь значений $0.05 \div 0.1$ А/Вт [19, 25]). Несмотря на тот факт, что чувствительность сопоставима с характеристиками кремниевых и германиевых фотодетекторов [26], данные результаты представлены на графене, полученным методом отшелушивания, который абсолютно непригоден для практических применений (типичный размер чешуек не более миллиметра беспорядочно разбросанных на поверхности подложки).

В свою очередь, наиболее близким к практическим применениям в оптоэлектронике является графен, полученный методом химического осаждения из газовой фазы (CVD-метод) на подложках из переходных металлов (Cu, Ni и др.) [21]. Преимущества данного метода: высокая скорость осаждения графена, возможность получения достаточно больших по площади образцов, вплоть до метровых размеров, а также малая себестоимость. К данному моменту с помощью CVD-метода созданы проводящие панели на основе графена с диагональю свыше 40 дюймов и себестоимостью 50 \$/м² (Samsung Corp. [27], Oak Ridge National Laboratory). В 2013 году “Sony Corporation” продемонстрировала листы графена с длиной около 100 м с помощью техники “CVD roll-to-roll” [28]. Таким образом, последние разработки позволяют формировать достаточно большие по площади слои графена и переносить их непосредственно на поверхность полупроводниковых гетероструктур.

Одной из явных областей применения CVD-графена является его использование в качестве прозрачного проводящего контакта большой площади при создании фотодетекторов и светодиодов на основе кремния [29], АзВ₅ соединений [30, 31]. В сравнении с индий-оловянным оксидом (ИТО), графен не подвержен деградации по причинам электромиграции, термической и химической нестабильности [32], обладает лучшим пропусканием в УФ области спектра [18].

Стоит отметить, что несмотря на множество плюсов CVD метода роста, представленных выше, есть и один существенный недостаток – поликристаллическая структура выращенного данной методикой графена. К настоящему моменту продемонстрирована возможность синтеза CVD-графена (монокристалла) с размерами доменов-зерен вплоть до 0,5 - 2,3 мм [33, 34]. Однако, типичный размер зерен CVD-графена лежит в диапазоне от долей микрон до нескольких десятков микрон [35-37].

Исследованиям по изучению вклада границ в транспорт CVD-графена посвящен целый ряд работ [35, 38, 39-44], в большинстве из которых рассматривается либо электрический, либо тепловой транспорта CVD-графена при измерениях на микрометровом масштабе. При процессировании СВЧ транзисторов на основе CVD-графена вклад границ зерен в транспорт

минимизируется за счет скалирования в нанометровую область (минимальная достигнутая длина затвора составляет 67 нм [16] (максимально достигнутая подвижность носителей заряда, измеренная на одном домене (монокристалле) составляет порядка $20000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ [45]).

В свою очередь, применения графена в качестве прозрачного контакта требуют формирования графеновых мез с характерными размерами в сотни микрон. Как следствие, рассеяние носителей заряда на границах зерен многократно возрастает, приводя к протеканию тока через доменную сеть. Для минимизации вклада границ в транспорт графена в ряде работ [35, 41] было предложено использование металлических вискеро в качестве мостиков, по которым протекает ток между соседними доменами графена. Однако, для целого ряда практических применений данный подход неприменим и рассеяние носителей заряда на границах доменов-зерен вносит вклад в транспорт CVD-графена и устройств на его основе [38, 42-44].

Суммируя вышесказанное, для ряда применений графена в оптике требуется изучение вклада границ доменов в транспорт CVD-графена на миллиметровом масштабе. Первой частью данной работы является изучение вклада поликристаллических границ в электрический и термоэлектрический транспорт CVD-графена, локализованного на планарных подложках, при измерении сигнала на различных масштабах, а также влияния границ доменов, сильноструктурированного интерфейса на контактные свойства металлов к графену. Данным исследованиям посвящены ГЛАВЫ 1, 2 настоящей работы. ГЛАВЫ 3, 4 посвящены изучению формирования интерфейса графен/сильноструктурированная подложка, а также изучению оптических свойств светодиодных и фотодетекторных структур с графеновым прозрачным контактом. Вначале рассмотрен случай использования графена в качестве контакта к планарным светодиодным гетероструктурам на основе разбавленных твердых растворов GaPNAs (впервые представлены результаты по интеграции графена и GaPNAs). Далее исследован вопрос интеграции графена и гетероструктур с сильноструктурированной поверхностью. Ранее было показано, геометрия вискеро в и нанопирамид позволяют повысить рабочие характеристики фотодетекторов и светодиодов на их основе, что и определило выбор данного второго класса структур, перспективных с практической точки зрения с целью интеграции с графеном. Стандартным подходом для увеличения растекания тока в данном случае является использование индий-оловянного оксида (ITO). Однако, в случае широкозонных полупроводников, таких как нитрид галлия и оксид цинка, нанесение ITO может приводить к формированию барьера Шоттки на интерфейсе, более того, в коротковолновой части спектра ITO существенно поглощает свет, что ухудшает характеристики устройств. Представленный в данной работе подход, основанный на переносе, формировании качественного интерфейса между CVD-графеном и поверхностью массива вискеро в, массива нанопирамид для

последующего изучения оптических свойств структур на их основе в ряде случаев применен впервые, что подтверждается опубликованными работами по теме диссертации. Согласно обзору литературы, в ходе работы впервые представлены результаты по исследованию фотодетекторов на основе массива GaN вискером, о формировании р-контакта к одиночному GaN вискеру и изучению его оптических свойств через графеновый контакт.

Суммируя вышесказанное, в работе проведены исследования вклада границ в электрический и термоэлектрический транспорт графена, изучены контактные свойства ряда металлов к CVD-графену на миллиметровом масштабе на различных интерфейсах, в том числе на поверхности сильноструктурированных подложек. Данные результаты впоследствии были использованы для формирования прозрачного контакта к ряду светодиодных и фотодетекторных структур для возможных практических применений. Данный факт говорит об **актуальности тематики** проводимых в диссертационной работе исследований.

Работа в рамках диссертации поддержана рядом проектов, в том числе: Collaborative European Project (FP7). EU-RU.NET (2010-2012 гг.), FP7 – Maria Curie Actions – People – Funprobe (2012-2014 гг.), РФФИ № 10-02-00853 А. (2010-2012 гг.), проект РФФИ № 09-02-01444 А (2009-2011 гг.), проект СПбНЦ РАН за 2010 и 2011 года, проект Президиума РАН (2012-2014 гг.), грант Президента Российской Федерации для молодых ученых – кандидатов наук (2012-2013 гг.), РФФИ № 14-02-01212 А (2014-2016 гг.), а также персональный грант Правительства Санкт-Петербурга для студентов и аспирантов в 2011, в 2012 годах, персональный грант компании ОПТЕК (2013 г), проект РФФИ № 14-02-31485 мол_а (2014-2015 гг., руководитель проекта).

Основные цели диссертационной работы:

1. Исследование вклада границ зерен (поликристаллической структуры CVD-графена) в транспорт носителей заряда и контактные свойства металлов к графену на миллиметровом масштабе.
2. Исследование влияния интерфейсов на транспорт носителей заряда и контактные свойства к графену на миллиметровом масштабе для оптических применений.
3. Формирование и исследование оптических свойств новых классов гетероструктур с графеновым прозрачным контактом.

Задачи, на решение которых направлена диссертационная работа:

1. Сравнительное исследование температурных зависимостей коэффициента термоэдс и сопротивления в графене с различным числом слоев.
2. Исследование контактных свойств и проводимости графена на планарных подложках.
3. Исследование возможности интеграции планарных светодиодных гетероструктур на основе разбавленных твердых растворов GaPNAs с прозрачным графеновым контактом.

4. Исследование сильно структурированного интерфейса (графен/массив пирамид, графен/массив вискеро́в, графен/массив сфер опала) с помощью электронной микроскопии сверхвысокого разрешения.

5. Исследование контактных свойств и проводимости графена на сильно структурированной поверхности сфер опала.

6. Оценка энергии адгезии графена к сильно структурированной поверхности (массиву GaN вискеро́в).

7. Измерение и анализ спектров электролюминесценции, спектров фототока гетероструктур с графеновым контактом для оптоэлектронных применений.

Научная новизна диссертационной работы состоит в получении новой информации о вкладе зерен CVD-графена в транспорт носителей заряда на различных масштабах, величине контактного сопротивления ряда металлов к графену на миллиметровом масштабе для применений графена в качестве прозрачного контакта к светодиодным и фотодетекторным гетероструктурам, влиянии структурированного интерфейса на сопротивление графена и контактные свойства металлов к графену, энергии адгезии графена к сильно структурированной поверхности, возможности интеграции графена и ряда перспективных классов гетероструктур для создания приборов оптоэлектроники на их основе.

Научная значимость диссертационной работы состоит в исследовании влияния поликристаллической структуры CVD-графена на транспорт носителей заряда, контактные свойства металлов к графену, изучении формирования интерфейсов между графеном и подложкой, в том числе сильно структурированных интерфейсов и их влияния на проводимость графена, контактные свойства металлов к графену, энергию адгезии между графеном и сильно структурированной поверхностью подложки.

Практическая значимость. В работе впервые представлены результаты по созданию перспективных планарных гетероструктур (на основе GaPNAs) и гетероструктур с сильно структурированной поверхностью (на основе GaN, ZnO) с графеновым прозрачным контактом. Использование графена улучшило характеристики светодиодных и фотодетекторных гетероструктур, что позволяет говорить о перспективности применения графена в качестве альтернативы прозрачному индий-оловянному оксиду при создании устройств оптоэлектроники.

Объекты и методы исследования. Основным объектом исследования работы является поликристаллический CVD-графен с различным числом слоев (монослойный графен, выращенный на медной фольге, 4-слойный графен, выращенный на поверхности никеля). Методами исследования являются: сканирующая электронная микроскопия сверхвысокого разрешения для анализа качества сформированного интерфейса, измерение сопротивления (4-х

зондовая методика) и коэффициента термоэдс (дифференциальный метод) при различных температурах, измерение вольт-амперных характеристик двухзондовой методикой, измерение спектров фотолюминесценции, электролюминесценции, спектральной зависимости фототока.

По результатам работы на защиту выносятся следующие **основные положения**:

1. Продемонстрирован рост сопротивления, ρ , 4-слойного графена с понижением температуры, T , от 300 К до 77 К (слабая полупроводниковая зависимость $\rho(T)$), определяемый рассеянием носителей заряда на границах зерен и взаимодействием зерен, расположенных в разных слоях графена. Зависимость $\rho(T)$ монослойного графена демонстрирует слабый металлический ход, определяемый рассеянием на границах зерен.

2. Корреляции между величиной работы выхода металла (Au, Pt, Ag, Cr, Ni, Ti) и значением контактного сопротивления не наблюдается.

3. Интеграция графена в качестве прозрачного контакта к GaPNAs светодиодным гетероструктурам увеличивает растекание носителей заряда (составляет порядка 300–400 мкм).

4. Перенос графена на структурированные поверхности (сферы опала SiO_2) приводит к росту сопротивления графена в сравнении со случаем расположения на планарной поверхности SiO_2 . Энергия адгезии графена к сильно структурированной поверхности составляет $0,3 \div 0,7 \text{ Дж/м}^2$ и сопоставима с результатами для графена, локализованного на планарной подложке.

5. Интеграция графена к сильно структурированным поверхностям (массив GaN, ZnO вискеро́в, GaN пирамид) сужает спектр электролюминесценции светодиодных GaN гетероструктур и повышает чувствительность фотодетекторных структур на основе ZnO, GaN в ультрафиолетовой области спектра в сравнении со случаем применения индий-оловянного оксида в качестве прозрачного контакта.

Достоверность результатов, полученных в диссертационной работе, определяется использованием надежных экспериментальных методик, позволяющих проводить измерения с высокой точностью, использованием современных средств анализа экспериментальных данных, измерительных приборов, которые проходят калибровку.

Способы получения исследуемых образцов:

В работе исследовались образцы графена, синтезированные методом химического осаждения из газовой фазы (CVD-метод), планарные структуры GaPNAs, а также GaN вискеро́в, выращенные с помощью MBE методики роста (молекулярно-пучковая эпитаксия с азотным плазменным источником), ZnO вискеро́в, выращенные с помощью ECD техники (электрохимическое осаждение).

Техники измерений включают: сканирующую электронную микроскопию сверхвысокого разрешения для анализа качества сформированного интерфейса, измерение

сопротивления (4-х зондовая методика) и коэффициента термоэдс (дифференциальный метод) при различных температурах, измерение вольт-амперных характеристик двухзондовой методикой, измерение спектров фотолюминесценции, электролюминесценции, спектральной зависимости фототока.

Апробация работы: основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на всероссийских и международных научных конференциях: Международной конференции “Advanced carbon nanostructures” (С.-Петербург, 2011), V, VI, VII Всероссийском форуме студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и инновации в технических университетах» (С.-Петербург, 2011, 2012, 2013), II, III, Международной конференции молодых ученых «Физика низких температур» (Харьков, 2011, 2012), 11th International conference on Atomically Controlled surfaces, Interfaces and Nanostructures (С.-Петербург, 2011), 8th Advanced Research Workshop “Fundamentals of Electronic Nanosystems”, NanoPeter 2012 (С.-Петербург, 2012), XXXVI Сессии по физике низких температур (С.-Петербург, 2012), II Международной школе по физике поверхности “Technologies and Measurements on Atomic Scale” (Сочи, 2012), 5th plenary workshop of the French GDR “Semiconductor Nanowires” (Saint-Martin-de-Londres, 2013), Международной конференции “Advanced Carbon Nanostructures”(С.-Петербург, 2013), XV Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (С.-Петербург, 2013), а также на лабораторных семинарах в ФТИ им. А. Ф. Иоффе, СПб АУ НОЦНТ РАН, Institut d’Electronique Fondamentale, Orsay cedex, France и в Forschungszentrum Juelich., Juelich, Germany.

По теме диссертации опубликована 21 работа, из них 6 статей в рецензируемых журналах. Список основных работ автора приведен в конце автореферата.

Личный вклад автора. Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Описанные в диссертации экспериментальные исследования проводились совместно с соавторами, обработка экспериментальных данных проведена автором. Вклад автора является определяющим при написании статей, раскрывающих содержание работы.

Структура и объем диссертации: диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка работ автора по теме диссертации и списка цитированной литературы. Общий объем диссертации составляет 107 страниц, включая 52 рисунка и 3 таблицы. Список литературы включает 203 наименования.

ГЛАВА 1. ОСОБЕННОСТИ РОСТА И ПЕРЕНОСА CVD-ГРАФЕНА. СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕРМОЭДС И СОПРОТИВЛЕНИЯ В ГРАФЕНЕ С РАЗЛИЧНЫМ ЧИСЛОМ СЛОЕВ

К настоящему моменту существуют две методики получения графена большой площади для практических целей. Первая – метод химического осаждения из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition (CVD)), обладающая такими преимуществами, как низкая цена, высокая скорость роста и большие размеры получаемого графена. Вторая методика – термическое разложение карбида кремния (Thermal Decomposition of SiC (ThD)). Из достоинств метода – возможность интеграции в кремниевую технологию. Из недостатков – высокая стоимость получаемого графена, сложности переноса выращенного графена на другие подложки. Таким образом, CVD метод получения графена является наиболее перспективным методом для ряда практических применений, в том числе оптоэлектронных, требующих переноса графена на другую подложку.

Ранее было показано [46], что в органических транзисторных структурах подвижность носителей заряда определяется степенью порядка. Аналогично, подвижность носителей заряда и частота отчески f_t в графеновых транзисторах могут определяться механизмами рассеяния носителей заряда, связанными с разупорядоченностью структуры.

В графене наблюдаются два типа разупорядочения. Первый связан с примесями, адсорбированными молекулами, равномерно расположенными по поверхности графена. [47]. К настоящему моменту проведено большое число исследований электрического, теплового и магнетотранспорта на образцах с данными типом разупорядочения.

Второй вклад в степень порядка в структуре связан с границами зерен в образце. Стоит отметить, что транспорт через сеть зерен наблюдается в целом ряде применений графена. Более того, границы зерен сильно влияют на транспорт двумерных неорганических структур [48, 49]. Границы зерен и транспорт с ними связанный лежат в основе нового направления – “valleytronic” [50]. Суммируя вышесказанное, роль границ зерен в электрическом и термоэлектрическом транспорте является весьма важным направлением исследований, как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. Однако, изучению теплового транспорта в образцах графена с вторым типом разупорядочения в настоящее время посвящено достаточно мало работ. К примеру, коэффициент термоэдс CVD-графена был измерен только при комнатной температуре и на монослойном графене, выращенном на медной фольге [51-53]. Таким образом, наши исследования направлены на изучение низкотемпературного электрического и термоэлектрического транспорта графена через границы зерен в CVD-

графене, наиболее приближенном для практических применений.

§1.1 ОСОБЕННОСТИ РОСТА И ПЕРЕНОСА CVD-ГРАФЕНА

§1.1.1 ОСОБЕННОСТИ РОСТА 4-СЛОЙНОГО ГРАФЕНА

В рамках работы изучался транспорт 4-слойного CVD-графена (от 3 до 5 монослоев, в зависимости от положения точки измерения), выращенного на подложке сильнолегированного кремния, с слоем окисла на поверхности (SiO_2) и слоем никеля. Слой окисла SiO_2 (толщина порядка 500 нм) получен методом сухого оксидирования (окисление за счет нагрева), слой никеля (толщина порядка 100 нм) напылялся при температуре 110 С методом испарения за счет нагрева мишени металла электронным лучом. CVD метод роста графена состоял из следующих этапов [54]: предварительный отжиг подложки в кварцевой трубе при температуре 1000 С на протяжении 50 минут в атмосфере аргона, далее отжиг при той же температуре в течении 15 минут в смеси аргона и водорода. Последующий рост графена производился в смеси аргон/водород/метан с потоками $\sim 900 \text{ см}^3/\text{м}$ (sccm), ~ 300 sccm, and ~ 100 sccm, соответственно. Метан был выбран в качестве источника углерода для роста CVD-графена. Быстрое охлаждение образца проводилось в атмосфере аргона с потоком 2000 sccm.

§1.1.2 ОСОБЕННОСТИ РОСТА МОНОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА

В рамках работы мы также изучали транспорт монослойного графена, выращенного на поверхности медной фольги. Рост производился по методике, аналогично представленной в [21]. В качестве исходной подложки для синтеза графена использовалась медная фольга с толщиной 25 мкм. Фольга помещалась в кварцевую трубу и нагревалась в потоке водорода (20 sccm) до 1000 С в течении 15 минут, после этого производился отжиг фольги при тех же условиях и температуре для снятия окисла с поверхности (длительность – 30 минут). Для формирования монослоя графена использовалась смесь метана и водорода в отношении 4:1 по потокам. Процесс роста завершался быстрым охлаждением за счет сдвига образца из высокотемпературной области магнитным держателем. Стоит отметить, что в ходе охлаждения в качестве подаваемых газов оставался только водород (поток 100 sccm).

§1.1.3 ПРОЦЕСС ПЕРЕНОСА ГРАФЕНА

4-слойный графен, выращенный на подложке Si/SiO₂/Ni покрывался слоем полиметилметакрилата (PMMA) с толщиной около 300 нм без проведения дополнительного отжига. Типичное время испарения растворителя, содержащегося в PMMA (этил лактата), используемого в нашей работе составляло порядка 72 часов при нормальных условиях (сушка при 1 атм. и температуре в 23 C). Выращенная 2 дюймовая кремниевая подложка с графеном на поверхности раскалывалась на кусочки с типичными размерами 1 см×1 см. Раскол на небольшие кусочки проводился для увеличения скорости вытравливания никеля (никель вытравливается только по боковым граням, так как поверхность графена покрыта слоем PMMA, который стоек к травителю никеля). В ряде работ используют дополнительный шаг травления, заключающийся в первоначальном вытравливании слоя окисла кремния (SiO₂). Однако, взаимодействие графена с плавиковой кислотой может приводить к изменению его свойств, что послужило основанием не использовать нами данный шаг при переносе графена. Среднее время вытравливания никеля в растворе FeCl₃ для кусочков с площадью поверхности 1 см² составляло сутки. После вытравливания – слои PMMA/графен переносились в 10% раствор соляной кислоты. Окончательная промывка состояла в погружении в деионизованную воду (удельное сопротивление 18 МОм×см). После этого графен переносился на требуемую подложку. Стоит отметить, непосредственно перед процессом переноса графена, подложки, используемые в экспериментах, подвергались процедуре химической чистки от органических и неорганических примесей. Ранее было показано, что использование ацетона в качестве растворителя слоя PMMA после переноса графена приводит к возникновению разрывов, а также сворачиванию графена. Для предотвращения данных разрывов в ряде случаев шаг растворения PMMA был заменен размещением образцов в парах ацетона.

Процесс переноса монослойного графена производился по методике, аналогичной представленной выше, с тем отличием, что в качестве травителя для медной фольги использовался раствор аммония персульфата ((NH₄)₂S₂O₈). Стоит также отметить, по ходу изложения результатов диссертационной работы приведены детали переноса на конкретный тип подложки.

§1.2 ИЗУЧЕНИЕ ТРАНСПОРТА НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В 4-СЛОЙНОМ ГРАФЕНЕ

Типичное изображение морфологии 4 слойного графена (от 3 до 5 монослоев, в зависимости от положения точки измерения) полученное с помощью атомно-силовой микроскопии (AFM), представлено на рисунке 1. Как видно, поверхность образца имеет поликристаллическую доменную структуру с средней площадью поверхности доменов от 6 до

60 мкм². Стоит отметить, что данное изображение демонстрирует лишь профиль, определяемый доменной структурой верхнего металлического слоя подложки (слоя никеля). В свою очередь, на основе последних данных просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) типичный размер зерен CVD-графена значительно меньше (определяется условиями CVD-синтеза, лежит в диапазоне от 250 нм до нескольких микрон) [44].

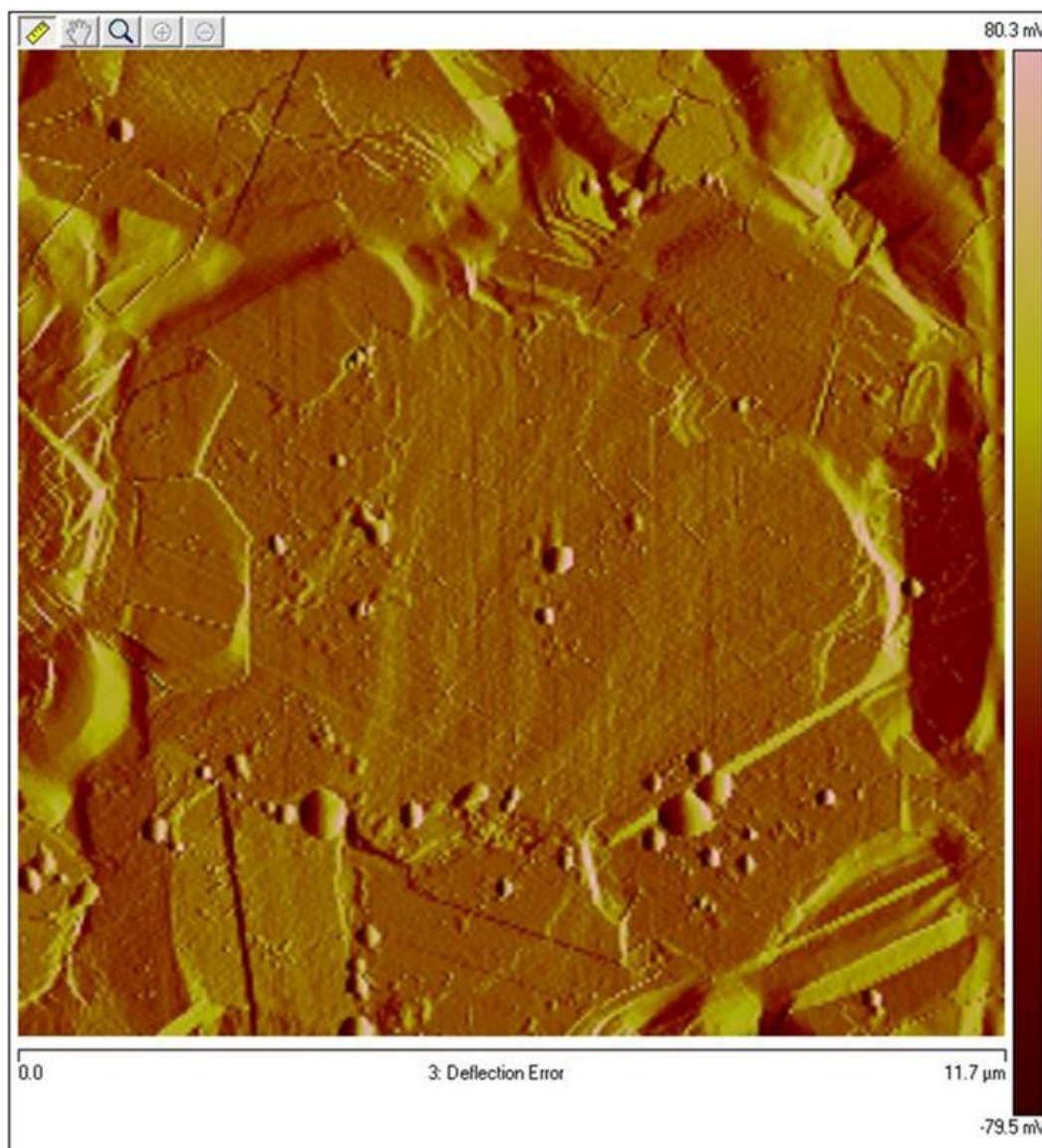


Рисунок 1. Изображение профиля поверхности графена, выращенного на поверхности никеля, полученное с помощью атомно-силовой микроскопии.

Температурные зависимости сопротивления и коэффициента термоэдс измерялись в диапазоне температур от 300 К до 77 К. Сопротивление измерялось стандартной четырех-зондовой схемой на переменном токе (20 Гц) с серебряными контактами. Значения термоэдс определялись дифференциальным методом, относительно медных электродов (данная методика ранее использовалась нами для изучения транспорта высокотемпературных сверхпроводников

[55, 56]). Значения коэффициента термоэдс образцов рассчитывались с учетом вклада термоэдс меди во всем измеренном диапазоне температур. Расстояние между контактами при измерении коэффициента термоэдс составляло 1-2 мм. Рисунок 2 демонстрирует схематический вид структуры при измерениях напряжения термоэдс.

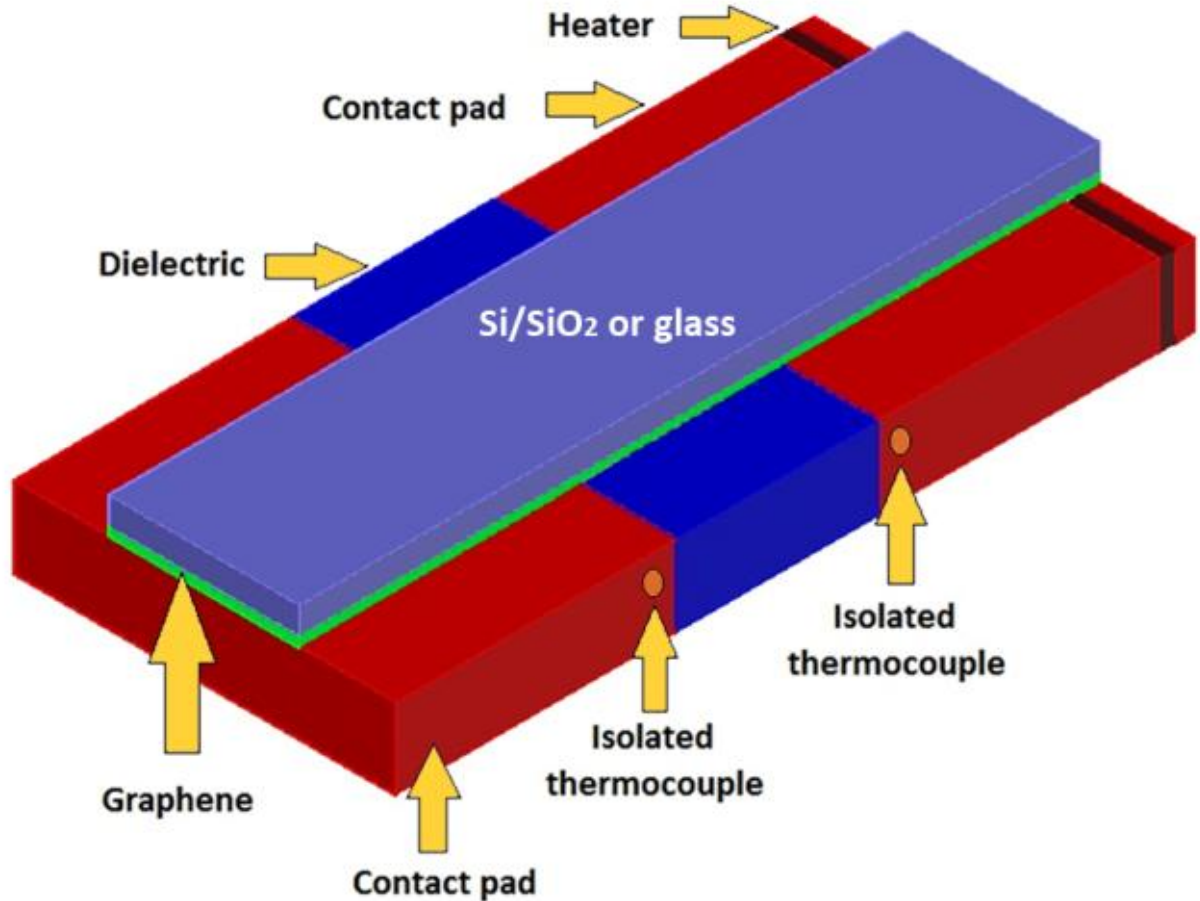


Рисунок 2. Схематический вид расположения образца при измерении коэффициента термоэдс.

Рисунок 3 демонстрирует типичную температурной зависимость удельного сопротивления образцов 4-слойного CVD-графена. Удельное сопротивление графена при комнатной температуре составляет около $3 \cdot 10^{-5}$ Ом·см. Для всех измеренных образцов $\rho(T)$ зависимость демонстрирует рост сопротивления с понижением температуры (значения ρ возрастают на 7-9% при падении температуры с 300 до 77 К). Вид температурной зависимости аналогичен виду $\rho(T)$, для 4-слойного графена, полученного методом отшелушивания [57-60], которое объяснялось в данных работах за счет нарушения электрон –дырочной симметрии данного графена. Однако, в отличие от отшелушенного графена - мы исследуем CVD-графен, имеющий поликристаллическую структуру. Обнаруженный ход зависимости $\rho(T)$ может быть обусловлен вкладом дополнительного рассеяния носителей заряда на границах зерен.

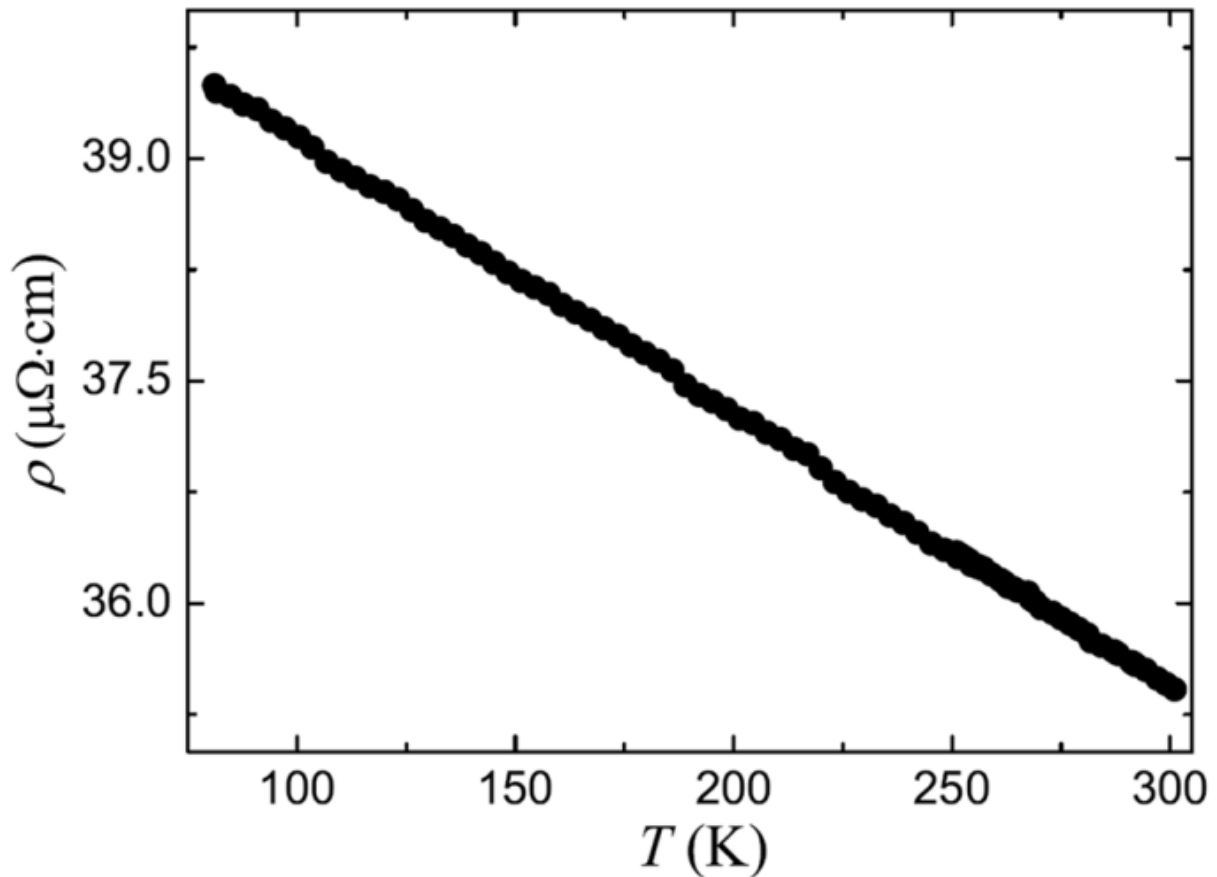


Рисунок 3. Типичная температурная зависимость удельного сопротивления 4-слойного графена, измеренная 4-х зондовым методом.

При измерении коэффициента термоэдс важно понимать, насколько допустимо использование приближения слабого поля (линейная зависимость напряжения термоэдс от перепада температур). Ранее показано, что данное приближение выполняется для монослойного графена, полученного методом отшелушивания [61], для CVD-графена, выращенного на медной фольге [62], для подвешенного монослойного CVD-графена [63] и для графена, полученного методом термического разложения SiC [64]. Для проверки данного приближения в случае 4-слойного CVD-графена мы измерили зависимость напряжения термоэдс (V) от перепада температур ($\Delta T = T_1 - T_2$) в диапазоне от 0.1 до 20 К при T_1 равной 300 К (T_1 и T_2 температуры первого и второго электрода, соответственно). Данный перепад температуры соответствует градиенту температуры в диапазоне от 1 до 100-200 К/см. Рисунок 4 демонстрирует линейную $V(\Delta T)$ зависимость во всем диапазоне. Данный факт подтверждает применимость линейной аппроксимации и приближения слабых полей. Перепад температуры ΔT в 10 К был выбран для дальнейших измерений.

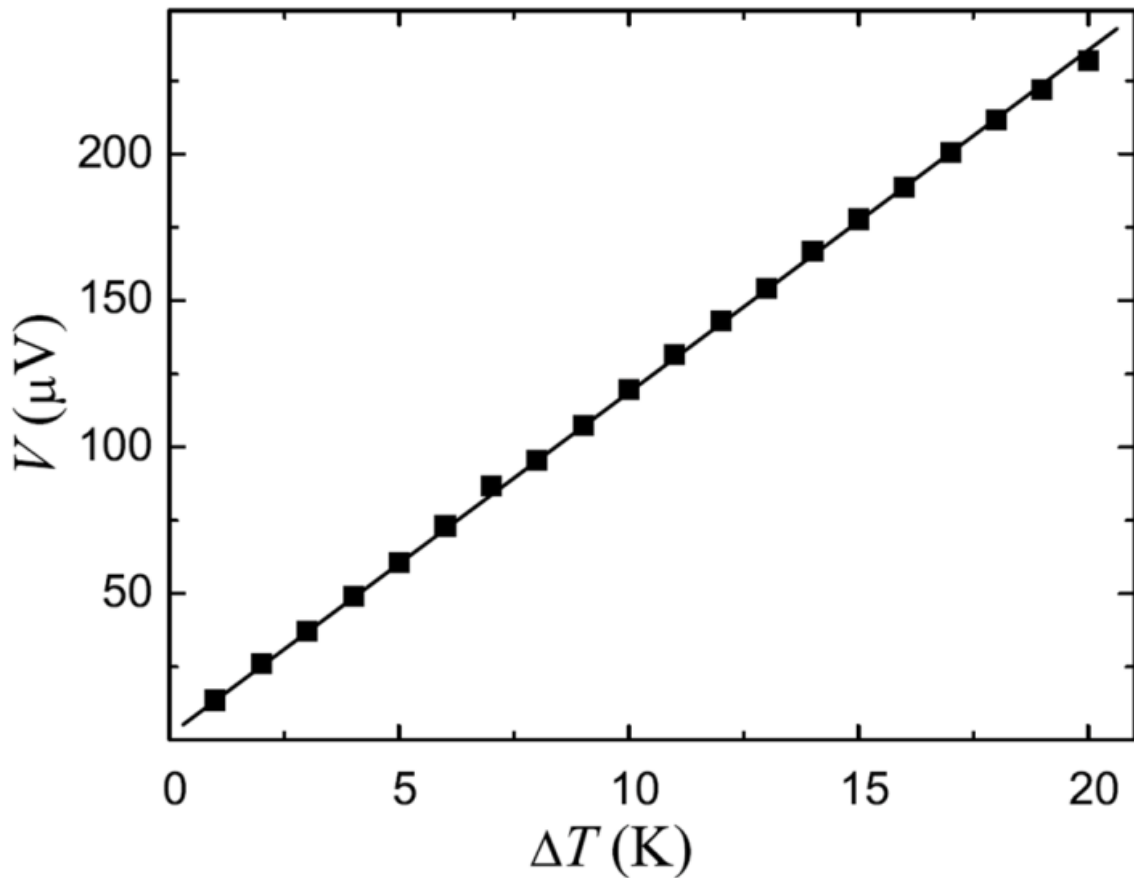


Рисунок 4. Зависимость напряжения термоэдс от разницы температур между контактами.

Типичная температурная зависимость коэффициента термоэдс ($S(T)$) представлена на рисунке 5. Измеренные $S(T)$ зависимости для всех измеренных образцов CVD-графена демонстрируют падение термоэдс с понижением температуры. Типичные значения коэффициента термоэдс при $T=300$ K составили $10 \mu V/K$. CVD-графен, исследуемый в данной работе имеет р-тип проводимости.

Ранее показано [65], что эффект фононного увлечения проявляется в отклонении от линейности $S(T)$ зависимости. Данной немонотонной зависимости в исследованном диапазоне температур мы не обнаружили. Ранее в ряде работ для отшелушенного графена [66, 67], подвешенного CVD-графена [63] и графена, полученного методом термического разложения SiC [68] не наблюдалось отклонений от линейности и в области низких температур, что согласуется с тем фактом, что электрон-фононное взаимодействие в графене весьма слабое [69-71]. Стоит отметить, что эффект фононного увлечения явно проявляется в графите в виде пика на зависимости $S(T)$ в области температур ниже 30 K [72, 73] и, скорее всего, обусловлен межплоскостным взаимодействием отдельных слоев графена.

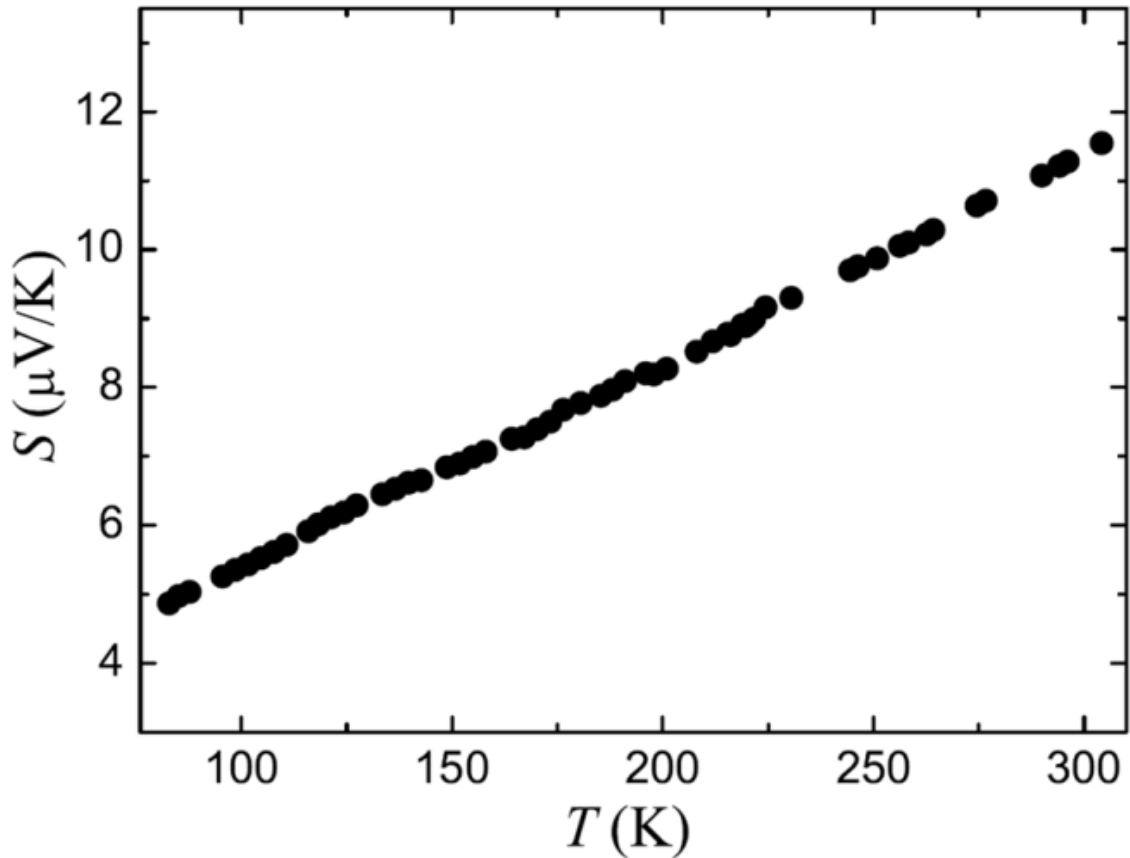


Рисунок 5. Типичная температурная зависимость коэффициента термоэдс 4-слойного графена.

В соответствии с подходом, рассмотренным в [66, 67, 74-75] – сильная температурная зависимость коэффициента термоэдс и ее отклонение от линейности связаны с близким расположением уровня электрохимического потенциала к точке Дирака. Таким образом, слабая линейная зависимость $S(T)$, наблюдаемая нами в эксперименте говорит о слабом изменении положения уровня электрохимического потенциала в исследованном диапазоне температур и большой концентрации носителей заряда (дырок). В противоположность нашим данным, в эпитаксиальном графене наблюдается сильная нелинейность зависимости $S(T)$ [68].

Измеренные зависимости $S(T)$ аналогичны представленным ранее для отшелушенного графена, при проведении измерений на микронном расстоянии между контактными площадками (измерения проводились преимущественно на одной чешуйке, без вклада границ). Данный факт подтверждает вывод о том, что температурный градиент внутри границ чрезвычайно мал, чтобы вносить вклад в значение напряжения термоэдс при измерении на размерах, существенно больших размеров зерен.

§1.3 ИЗУЧЕНИЕ ТРАНСПОРТА НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В МОНОСЛОЙНОМ ГРАФЕНЕ

Рисунок 6 а) демонстрирует температурную зависимость сопротивления, измеренную 4-зондовой методикой монослойного CVD-графена, при измерении сигнала на миллиметровом масштабе. При падении температуры с 260 К до 77 К наблюдается слабый металлический тип с изменением абсолютной величины сопротивления менее 1 %. Обнаруженный ход зависимости $R(T)$ для монослойного графена в сравнении с данными для 4-слойного графена, позволяет сделать вывод о том, что транспорт CVD-графена на миллиметровом масштабе обусловлено не только рассеянием носителей заряда на границах доменов, а также особенностями взаимодействия между разориентированными доменами-зернами графена, расположенными в разных слоях графена [76]. В монослойном графене отдельные домены также разориентированы друг относительно друга [39, 44, 77-79]. Однако, в данном случае мы исследуем монослойный графен и взаимодействие между разориентированными доменами, расположенными в разных слоях отсутствует, чем и обусловлено изменение наклона $R(T)$ с уменьшением числа слоев.

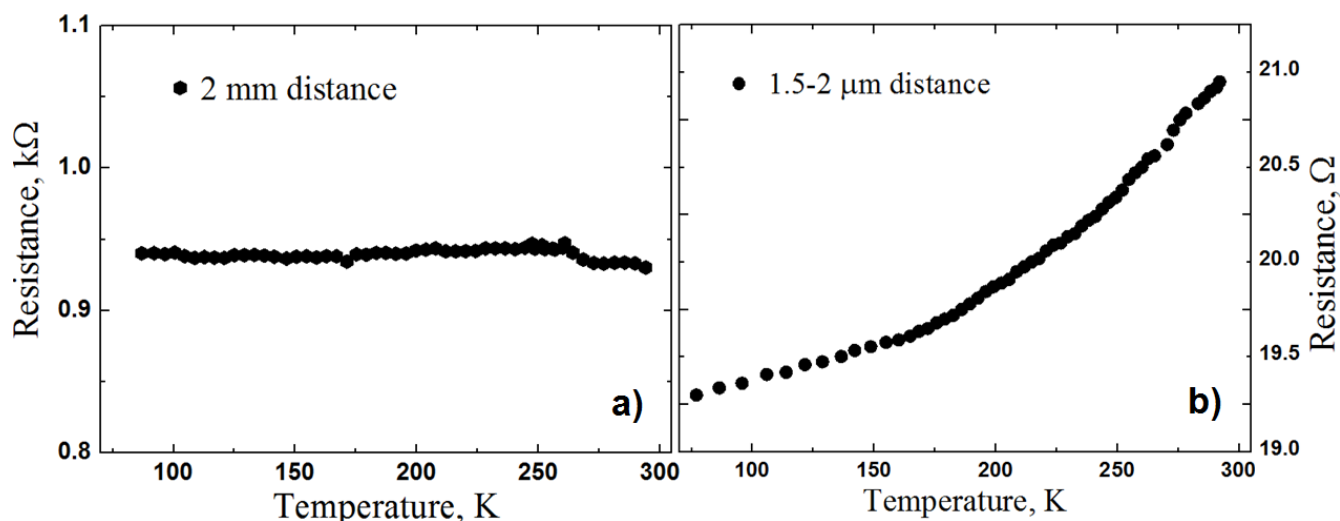


Рисунок 6. Температурные зависимости сопротивления монослойного графена, измеренные 4-х зондовым методом. а) расстояние между потенциальными контактами составляет 2 мм; б) расстояние между потенциальными контактами составляет 1,5-2 мкм.

Рисунок 6 б) демонстрирует температурную зависимость сопротивления монослойного графена, при измерении сигнала на масштабе 1,5-2 мкм. Понижение температуры с 300 К до 77 К приводит к падению сопротивления порядка 8 %.

Суммируя вышесказанное, с уменьшением расстояния между потенциальными контактами наклон температурной зависимости сопротивления возрастает в 8 раз. Данное увеличение может быть связано с уменьшением вклада рассеяния на границах зерен.

Действительно, при измерениях на микрометровом масштабе, общее число границ зерен, через которые протекает ток значительно падает, чем и может быть обусловлен переход к металлическому типу зависимости, типичному для графена, полученному методом отшелушивания. На микрометровом масштабе проявляются особенности, связанные с транспортом через графен, а не через границы зерен.

Перейдем к анализу температурных зависимостей коэффициента термоэдс. Результаты представлены на рисунке 7. Для монослойного графена данная зависимость демонстрирует линейный ход, аналогичный случаю 4-слойного графена. Абсолютная величина S при $T=300$ К составляет 53 мкВ/К. При понижении температуры до 77 К коэффициент термоэдс изменяется на 81%. Отметим, для 4-слойного графена наблюдается более слабая зависимость, с падением величины на 58 % (см. рис.7).

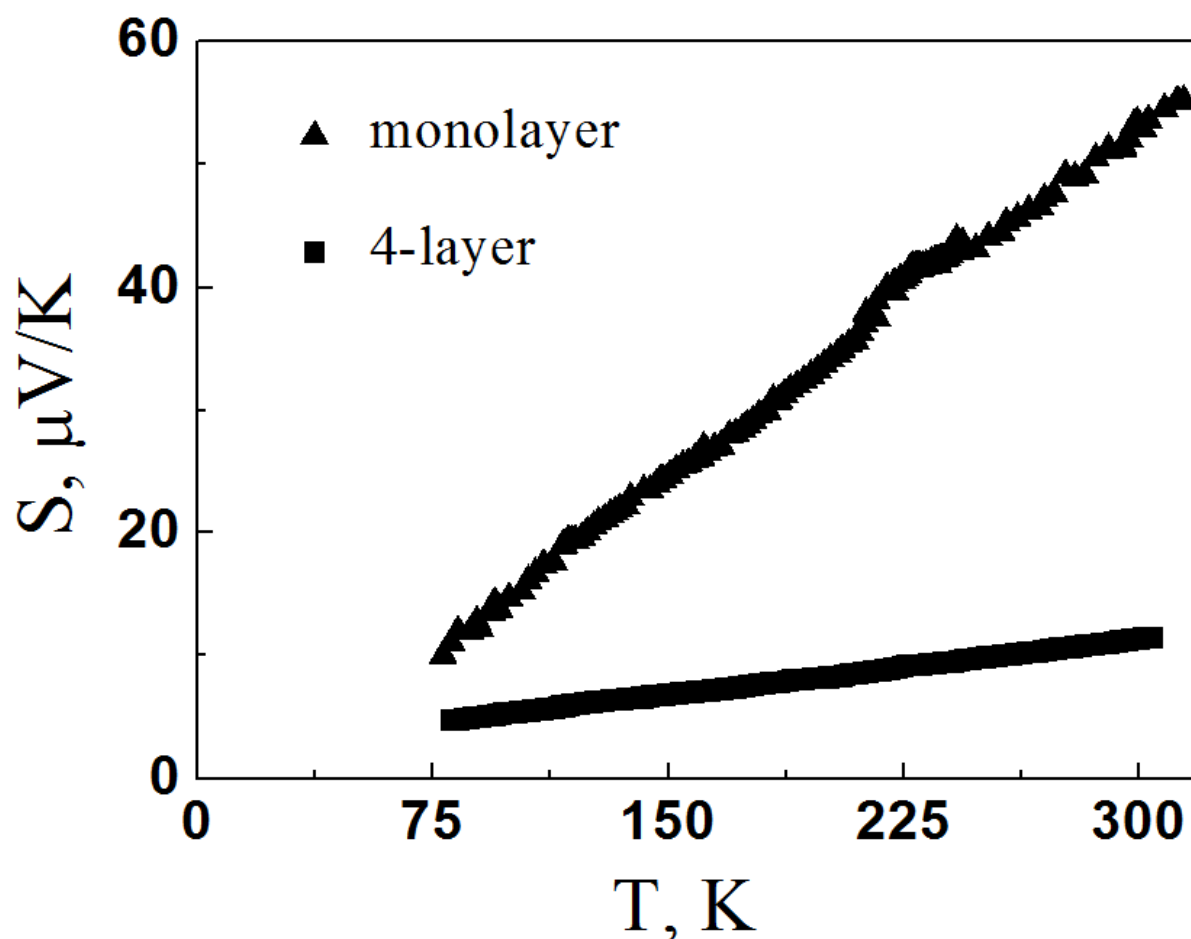


Рисунок 7. Температурные зависимости коэффициента термоэдс монослойного и 4-слойного графена.

Более высокие значения коэффициента термоэдс монослойного CVD-графена в сравнении с 4-слойным графеном могут быть обусловлены как большей чувствительности монослойного графена к осаждаемым на поверхности примесям, так и дополнительными особенностями

зонной структуры 4-слойного графена.

Рисунок 8 демонстрирует сопоставление одной из измеренных в данной работе температурной зависимости коэффициента термоэдс монослойного CVD-графена с результатами для монослойного графена, полученного методом отшелушивания.

На основании сравнения двух зависимостей можно заключить, что монослойный CVD-графен, исследуемый в данной работе, имеет высокий уровень легирования (концентрация носителей заряда порядка $1,44 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$), соответствующий дырочному типу проводимости. Аналогичное сравнение с данными, представленными в [74] говорит о еще большей концентрации носителей заряда в исследуемом монослойном CVD-графене (составляет порядка $1,8 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$). Различия в абсолютных значениях коэффициента термоэдс, соответствующих одному и тому же напряжению затвора определяются толщиной и диэлектрической постоянной SiO_2 слоя, используемым в работе [67] и [74]. Как следствие, одно и то же значение V_g соответствует разной концентрации носителей заряда, обусловленное разной величиной емкости изолятора, через который инжектируются носители заряда.

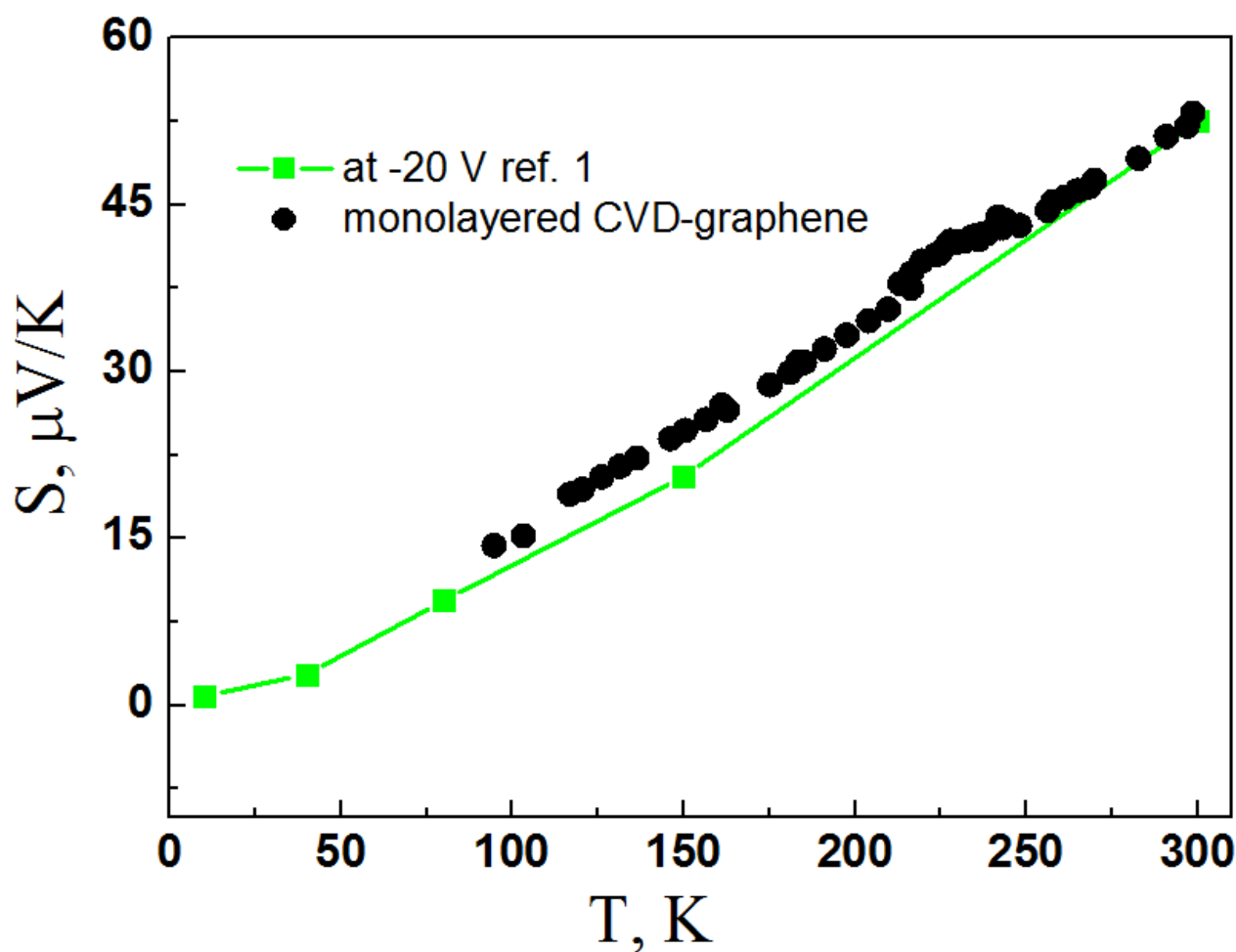


Рисунок 8. Температурные зависимости монослойного графена, полученного методом отшелушивания [67] ($V_g - V_{\text{CNP}} = 20 \text{ В}$), соответствует обозначению ref_1 на графике, в сравнении с данными для CVD-графена, исследуемом в данной работе.

§1.4 ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕРМОЭДС МОНОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА

К настоящему моменту, анализ экспериментальных зависимостей коэффициента термоэдс от напряжения затвора производился на основе формулы Мотта [67]. Данный подход основан на применении феноменологической теории явлений переноса и решения уравнения Больцмана в приближении времени релаксации.

Вдали от точки Дирака (при высоком уровне легирования) система находится в сильно вырожденном состоянии, где применима формула Мотта, которая описывается выражением $S = -(\pi k_B)^2 T (d\sigma/dV_g)(dV_g/dE)/(3|q|\sigma)|_{E=E_F}$, где q – заряд электрона, k_B – постоянная Больцмана, σ – проводимость. В свою очередь, формализм, основанный на применении приближения Зоммерфельда и, как следствие, формулы Мотта нарушается при энергиях электрохимического потенциала $\mu \gg kT$ ($T \gg T_F$) [61, 81], а также в случае, когда ширина области примесных состояний $\gamma \ll kT$ [82]. Явное отклонение от формулы Мотта было также продемонстрировано и для двуслойного графена при температурах выше 130 К [66] и обусловлено конечной величиной плотности состояний вблизи точки Дирака, которая приводит к T_F на порядок ниже по отношению к данной величине в монослойном графене. Из вышесказанного следует, что упрощенный анализ экспериментальных зависимостей $S(V_g)$, основанный на применении формулы Мотта для вырожденной статистики весьма ограничен и применим только при низких температурах или при большой концентрации носителей заряда (вдали от точки Дирака).

В данной работе нами рассмотрен общий случай (не ограничивающийся случаем вырожденной статистики) и произведен численный расчет температурных зависимостей коэффициента термоэдс при различных температурах (рисунок 9), а также при учете различных механизмов рассеяния носителей заряда на основе численного решения уравнения Больцмана в приближении времени релаксации (численный расчет кинетических интегралов). В ходе расчетов учитывался закон дисперсии для монослойного графена (формула 1.4.1).

$$E = \pm \hbar v_F k \quad (1.4.1)$$

Расчет производился на основании выражения 1.4.2 с учетом различных механизмов рассеяния (зависимостей среднего времени релаксации от энергии и температуры) [83].

$$S_d = \frac{1}{eT} \left(\frac{\langle E\tau(E) \rangle}{\langle \tau(E) \rangle} - E_F \right); \quad (1.4.2)$$

$$\langle F(E) \rangle = \frac{\int F(E) E (-df^0/dE) dE}{\int E (-df^0/dE) dE}$$

Стоит отметить, что при расчетах величины коэффициента термоэдс, в силу отношения двух кинетических интегралов, мы можем не учитывать явное выражение для среднего времени

релаксации, а только учитывать энергетическую и температурную зависимость $\tau(E, T)$:

Для рассеяния на ионизованных примесях использовалась зависимость (1.4.3):

$$\tau(E, T) \sim T^0 E^2 \quad (1.4.3)$$

Для рассеяния на точечных дефектах использовалось выражение (1.4.4):

$$\tau(E, T) \sim T^0 E^{-2} \quad (1.4.4)$$

Для рассеяния на нейтральных атомах примеси использовалось выражение (1.4.5):

$$\tau(E, T) \sim T^0 E^0 \quad (1.4.5)$$

Для рассеяния на акустических фононах примеси использовалось выражение (1.4.6):

$$\tau(E, T) \sim T^{-1} E^{-1} \quad (1.4.6)$$

Для рассеяния на неполярных оптических фононах примеси использовалось выражение (1.4.7):

$$\tau(E, T) \sim T^{-1} E^{-2} \quad (1.4.7)$$

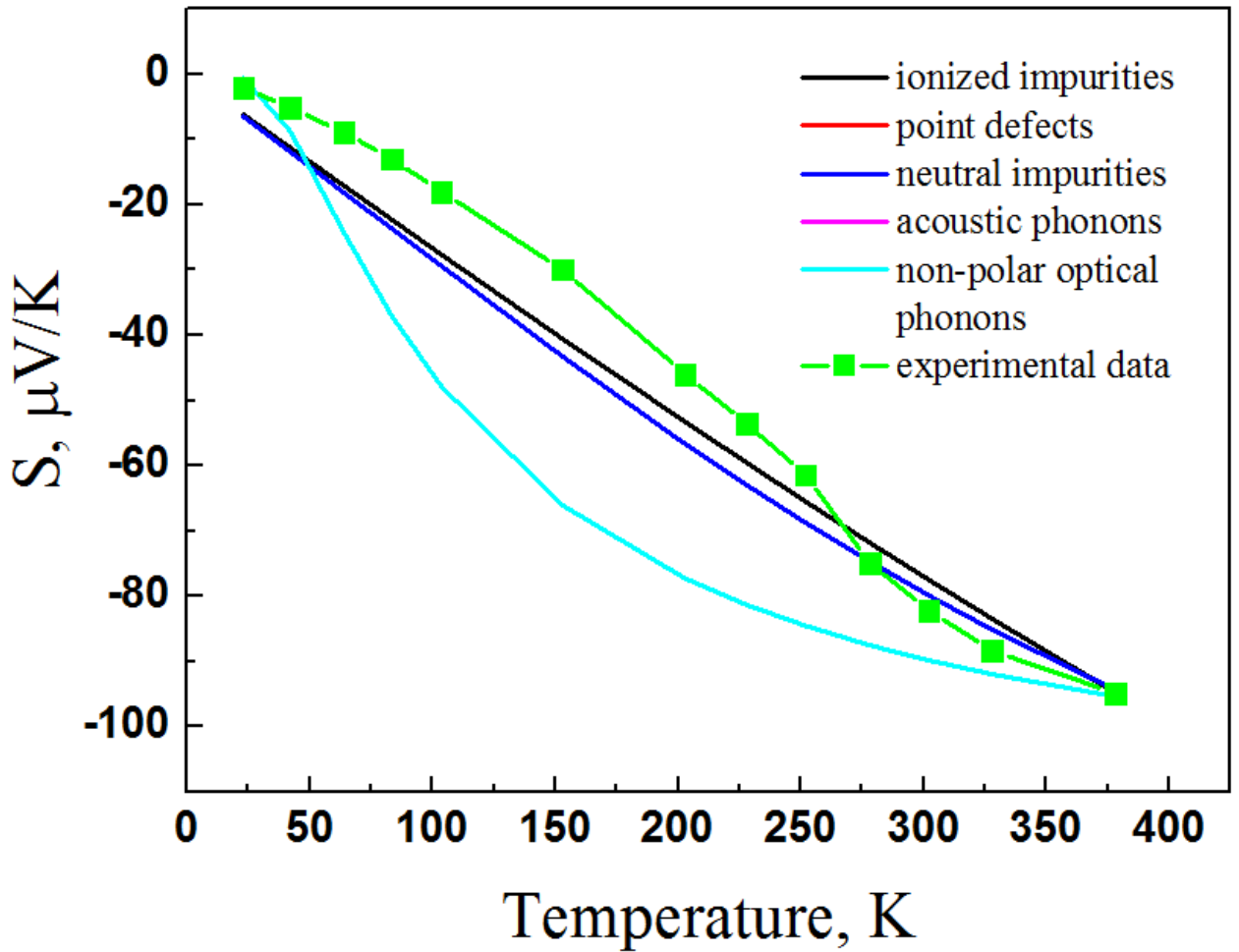


Рисунок 9. Численный расчет зависимости $S(T)$ с учетом различных механизмов рассеяния. Экспериментальная зависимость для электронного типа проводимости взята из работы [84]. Зависимость $S(T)$ для случая рассеяния на точечных дефектах совпадает с $S(T)$ с учетом рассеяния на атомах нейтральной примеси.

Из рисунка 9 следует, что термоэлектрический транспорт монослойного графена можно описать за счет учета рассеяния на атомах примеси (как нейтральных, так и ионизованных) или рассеяния на точечных дефектах. В свою очередь, учет рассеяния на фононах (акустическая и оптическая ветви совпадают на рисунок 9) приводит к нелинейности в зависимости $S(T)$.

ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ КОНТАКТНЫХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОВ К ГРАФЕНУ

§2.1 ИССЛЕДОВАНИЕ КОНТАКТНЫХ СВОЙСТВ К ГРАФЕНУ НА ПЛАНАРНЫХ ПОДЛОЖКАХ

Создание любого устройства связано с минимизацией контактного сопротивления при двух-зондовой схеме измерения. Величина контактного сопротивления влияет на производительность транзисторных структур [85, 86], чувствительность фотодетекторов на основе графена [87-90]), а также на параметры гибридных оптоэлектронных структур, где графен используется в качестве прозрачного проводящего слоя, увеличивающего растекание тока по поверхности гетероструктуры [91].

В стандартной конфигурации, когда контакты напыляются на поверхность графена связывание между графеном и металлом слабое (в некоторых случаях наблюдается отслоение металла [92, 93]). Более того, напыление некоторых металлов (Cr/Au или Ni) на графен приводит к изменению его работы выхода [89].

К настоящему моменту, существует ряд подходов для понижения контактного сопротивления к графену [85]. Некоторые из подходов предполагают обработку в озоне [94, 95] или кислородной плазме [96] перед напылением металла. Предполагается, данная обработка приводит к формированию дефектов, и изменяет гидрофобность графена, таким образом, приводя к увеличению связывания между металлом и графеном [97]. Однако, данная обработка только частично позволяет изменить ситуацию (уменьшить гидрофобность графена [98]). Кроме того, одновременно с уменьшением контактного сопротивления растет разупорядочение в графене и, как следствие, рост плоскостного сопротивления графена [53]. Дальнейшее развитие данного подхода основано на частичном вытравливании графена под областями металлических контактов для увеличения площади границ графена и связывания с металлом [97]. Похожий подход, основанный на формировании контактов «с торца» (edge contacts) представлен в [99].

Другой метод формирования контактов предполагается перенос графена на поверхность сформированных контактов и последующее напыление вторых контактов на графен (double contacts) [85, 100].

Рассмотренные выше подходы предполагают нанесение резиста на поверхность графена. В свою очередь, остатки резиста приводят к дополнительному рассеянию носителей заряда, внося вклад как в электрический [101, 102], так и тепловой транспорт в графене [103].

Напыление слоя алюминия перед нанесением резиста и его вытравливание в растворе тетра-метил аммония гидрооксида (ТМАН) после проявления фоторезиста может уменьшить

количество органических примесей на поверхности графена, а также частично упорядочить (планаризовать) в плоскости подложки домены CVD-графена [104]. Использование маски на основе нитрида кремния при напылении контактов также использовалось для минимизации «загрязнения» поверхности графена [105].

Несмотря на тот факт, что изучению контактных свойств CVD-графена посвящен ряд работ [44, 85, 86, 89, 104], в большинстве работ исследования контактных свойств проводились на графеновых мезах с шириной канала не более 10 мкм. Данный подход связан с изучением свойств транзисторных структур, требующих высокую степень интеграции. Напротив, использование графена в качестве прозрачного контактного слоя (current spreading layer) требует изучения контактных свойств металла к графену на существенно больших расстояниях (при ширине контактных площадок порядка сотен микрон) [106].

Суммируя вышесказанное, в данной главе приводятся результаты по исследованию контактных свойств к CVD-графену с шириной контактных площадок в 1 мм для применений в оптоэлектронике, где графен используется в качестве прозрачного проводящего контакта большой площади. В данной главе представлены результаты в конфигурации, когда графен переносится на поверхность сформированных контактных площадок для минимизации рассеяния носителей заряда, связанного с нанесением фоторезиста. Перенос графена на поверхность сформированных контактов позволяет уменьшить рассеяние носителей заряда, обусловленное наличием органических примесей между слоем графена и напыляемым металлом. Несмотря на то, что в данной конфигурации контактное сопротивление несколько выше в сравнении с случаем, когда контакты напыляются на поверхность графена, данный подход в ряде случаев позволяет несколько увеличить подвижность носителей заряда [85], а также исключить разрывы графена при переносе на сильноструктурированную поверхность с высоким аспектным отношением (массив вискеро́в, нанопирамид, сфер опала). Контакты были сформированы взрывной литографией, последующей промывке в растворе 1-метил-2-пирролидон (NMP) наряду с обработкой в кислородной плазме, удалении окисла с поверхности и последующем переносе графена на поверхность сформированных TLM структур. Отметим, в работе не использовалось вытравливание мез графена для ограничения протекания тока между контактными площадками (травление может вносить дефекты и разупорядочение в слой графена [107]).

Были исследованы контактные свойства к монослойному и 4-слойному CVD-графену. Детали синтеза монослойного графена на медной фольге представлены в [21], 4-слойного графена, выращенного на слое никеля, напыленном на Si/SiO₂ подложке – в [108]. В качестве травителей металлов использовались FeCl₃ и (NH₄)₂S₂O₈ для никеля и меди, соответственно.

Контактные площадки имеют размеры 1 мм (ширина), 50 мкм (длина). Литографический

профиль был сформирован с помощью электронно-лучевой литографии на подложке Si/SiO₂, и с помощью лазерной литографии (на подложке GaAs и предметном стекле). В качестве электронного резиста использовался PMMA A6. Для минимизации времени экспонирования была выбрана 120 апертура (при ширине контактных полос в 1 мм соответствует разрешению в 3 мкм). В качестве фоторезиста при проведении лазерной литографии использовался AZ 5214.

В работе использовались кремниевые подложки легированные бором, удельное сопротивление составило 0.01-0.02 Ом·см, ориентация <100>, толщина окисла 250 нм (сухой окисел), а также подложки GaAs (ориентация <100>) (полуизолятор, удельное сопротивление $\geq 1 \times 10^8$ Ом·см), качества подходящего для эпитаксиального роста (epi-ready). Также в качестве подложки использовалось предметное стекло (удельное сопротивление $> 7 \times 10^9$ Ом·см).

Контакты были напылены с помощью термического испарения в высоком вакууме при температуре подложки в 110 С. В работе исследованы различные металлы в качестве верхнего контактного слоя: Ag, Pt, Cr, Au, Ni, Ti. В качестве адгезионного слоя использовался хром (10 нм), средний слой золота, обеспечивающий растекание тока вдоль металлического контакта имел толщину 250 нм, в качестве верхнего слоя использовался один из исследуемых металлов (Ag, Pt, Cr, Au, Ni, Ti). Толщина верхнего слоя составляла 150 нм.

Для воспроизводимости, измерения проводились на 2 установках. Одна состояла из зондовой станции Suss PM8 подключенной к анализатору параметров полупроводников Agilent B1500A (соответствует аббревиатуре на рисунках [тип металла] 1 или “1 sample”), другая –Janis зондовая станция подключенная к Keithley 2636 (аббревиатура на рисунках [тип металла] 2 или “2 sample”). Дополнительный отжиг в вакууме непосредственно перед измерениями для понижения контактного сопротивления, используемый в ряде работ [85, 86, 97] нами не применялся.

§2.1.1 ИССЛЕДОВАНИЕ КОНТАКТНЫХ СВОЙСТВ К 4-СЛОЙНОМУ ГРАФЕНУ, ЛОКАЛИЗОВАННОМУ НА ПОДЛОЖКЕ Si/SiO₂

При переносе 4-слойного графена как на Si/SiO₂, так и на GaAs подложку мы не использовали полиметил метаакрилат (PMMA).

Измеренные вольт-амперные характеристики (ВАХ) 4-слойного графена как на Si/SiO₂ линейны при больших расстояниях между контактными площадками. В свою очередь, при скалировании на расстоянии в 4 мкм наблюдается отклонение ВАХ от линейности в случае золотых контактов (см. рисунок 1d, вставка).

Данные по скалированию сопротивления с уменьшением расстояния между контактными площадками (величина length) представлены на рисунке 1. Зависимости демонстрируют два

характерных участка. При расстоянии более 5 мкм наблюдается линейное скалирование сопротивления. Определенные значения параметров, характеризующих контактные свойства наряду с плоскостным сопротивлением приведены в ТАБЛИЦЕ 1. Изменение наклона при расстоянии между контактами менее 5 мкм может быть связано с увеличением вклада приконтактных областей в транспорт носителей заряда (образование p^{++} - p - p^{++} переходов за счет взаимодействия между графеном и подложкой [109]), или частичным подвешиванием графена при малых расстояниях между контактами [110, 111].

Также нами было исследовано изменение сопротивления в прошествии 2 месяцев. Изменения абсолютных значений сопротивления не превысили 9%.

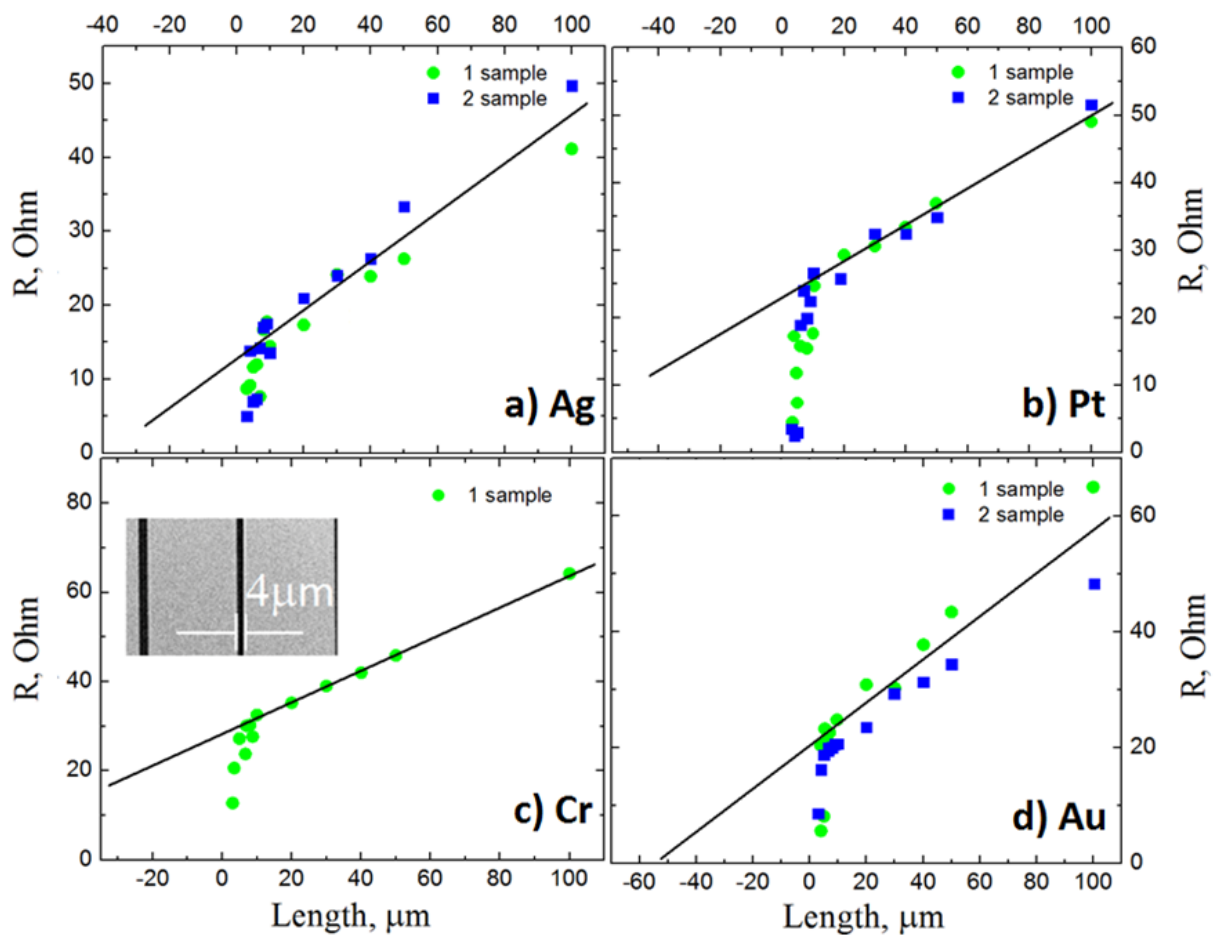


Рисунок 1. Скалирование сопротивления 4-слойного графена, локализованного на Si/SiO₂ подложке. Рисунок а), б), с), d) соответствуют Ag, Pt, Cr, Au в качестве верхнего контактного слоя, соответственно. Вставка на рисунке с) демонстрирует изображение сканирующей электронной микроскопии, подтверждающее отсутствие закороток между контактными площадками при расстоянии между контактами в 4 мкм.

§2.1.2 ИССЛЕДОВАНИЕ КОНТАКТНЫХ СВОЙСТВ К 4-СЛОЙНОМУ ГРАФЕНУ, , ЛОКАЛИЗОВАННЫЙ НА ПОДЛОЖКЕ GaAs

Для исследования причины отклонения от линейности зависимости R (length) были исследованы контактные свойства (Ni, Cr, Ti) к 4-слойному графену на подложке GaAs. ВАХ демонстрируют линейный ход при всех исследованных расстояниях между контактами (см. вставку рисунка 2 а). Зависимости R (length) демонстрируют линейный ход.

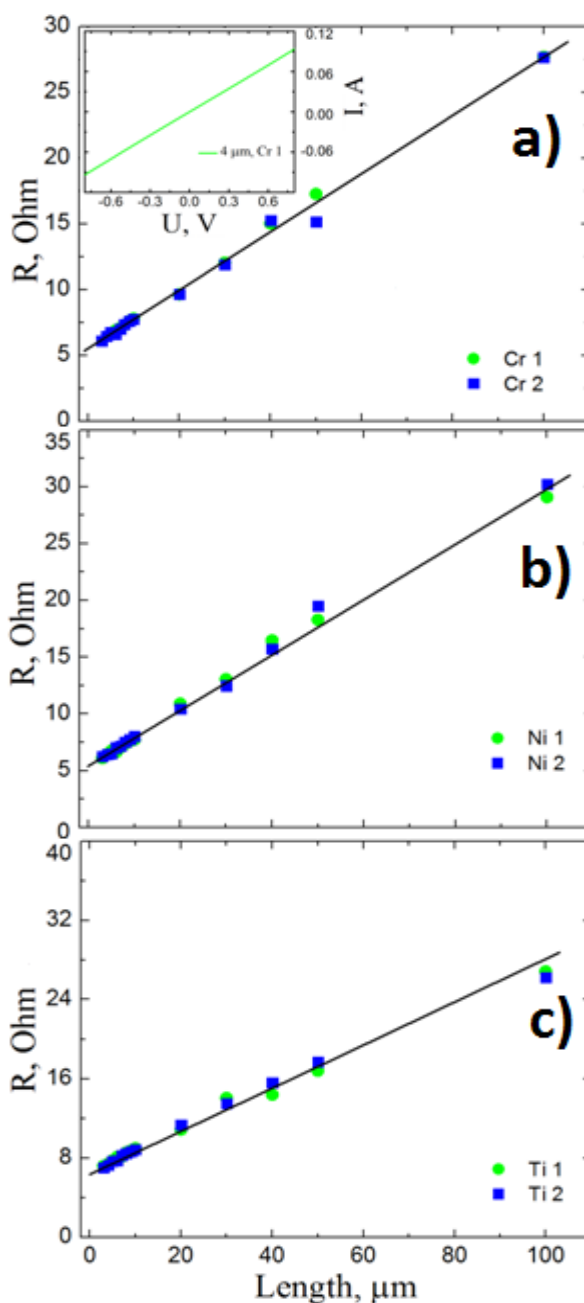


Рисунок 2. Скалирование сопротивления 4-слойного графена, локализованного на GaAs. Вставка на рис. 2 а) демонстрирует линейную ВАХ при расстоянии в 4 мкм между контактными площадками. Рисунок а), б), с) соответствуют Cr, Ni, Au в качестве верхнего контактного слоя, соответственно.

Определенные значения контактных параметров и плоскостного сопротивления представлены в ТАБЛИЦЕ 1. Стоит отметить, значения $R_c \cdot W$ в случае подложки GaAs в 4.6 раза меньше в сравнении с случаем Si/SiO₂ (в качестве верхнего контактного слоя использовался хром). Плоскостное сопротивление графена в случае расположения на подложке GaAs также меньше, что может быть обусловлено особенностями взаимодействием между графеном и подложкой. С нашей точки зрения, 4-слойный графен подвешен при малых расстояниях между контактными площадками в случае его расположения на Si/SiO₂ подложке, а в случае расположения на поверхности арсенида галлия наблюдается прилипание графена к подложке. Меньшие значения контактного и плоскостного сопротивления 4-слойного графена при расположении на GaAs связаны с планаризации графена (планаризация изначально разориентированных в плоскости доменов, за счет высокой степени адгезии графена к GaAs). Ранее было показано, что для диэлектриков с большей диэлектрической постоянной адгезия графена более высокая. Диэлектрическая постоянная арсенида галлия составляет 13.1 и в 3,3 раза превышает аналогичное значение для SiO₂, что говорит в пользу более высокой адгезии графена к GaAs. Однако, для подтверждения данного факта необходимо провести дополнительные исследования величины энергии адгезии графена к GaAs. С нашей точки зрения, причиной отклонения от линейности зависимости R (length) является слабое взаимодействие между графеном и SiO₂ поверхностью, имеющей большое число оборванных связей [112] (как следствие, при малых расстояниях между контактами наблюдается подвешивание графена).

ТАБЛИЦА 1. Параметры, характеризующие контактные свойства к 4-слойному графену на Si/SiO₂ и GaAs подложках. ($R_c \cdot W$ – контактное сопротивление, умноженное на ширину контактных площадок, R_{sh} – плоскостное сопротивление графена, L_T – длина переноса (длина, характеризующая область, в которой происходит протекание тока от края контактной площадки), ρ_c – удельное контактное сопротивление)

Тип верхнего контактного слоя, тип подложки	$R_c \cdot W$, кОм·мкм	R_{sh} , кОм/□	L_T , мкм	ρ_c , Ом·см ²
Ag, Si/SiO ₂	6	0.33	18	$1.1 \cdot 10^{-3}$
Pt, Si/SiO ₂	11	0.27	40,7	$4.5 \cdot 10^{-3}$
Cr, Si/SiO ₂	13	0.35	37	$4.8 \cdot 10^{-3}$
Au, Si/SiO ₂	10	0.37	27	$2.7 \cdot 10^{-3}$
Cr, GaAs	2.8	0.22	12.7	$0.35 \cdot 10^{-3}$
Ni, GaAs	2.7	0.24	11.25	$0.3 \cdot 10^{-3}$
Ti, GaAs	3.6	0.22	16.3	$0.59 \cdot 10^{-3}$

Данные, представленные в таблице соотнесены с величиной работы выхода металлов и приведены на рисунке 3 и 4 для Si/SiO₂ и GaAs подложки, соответственно.

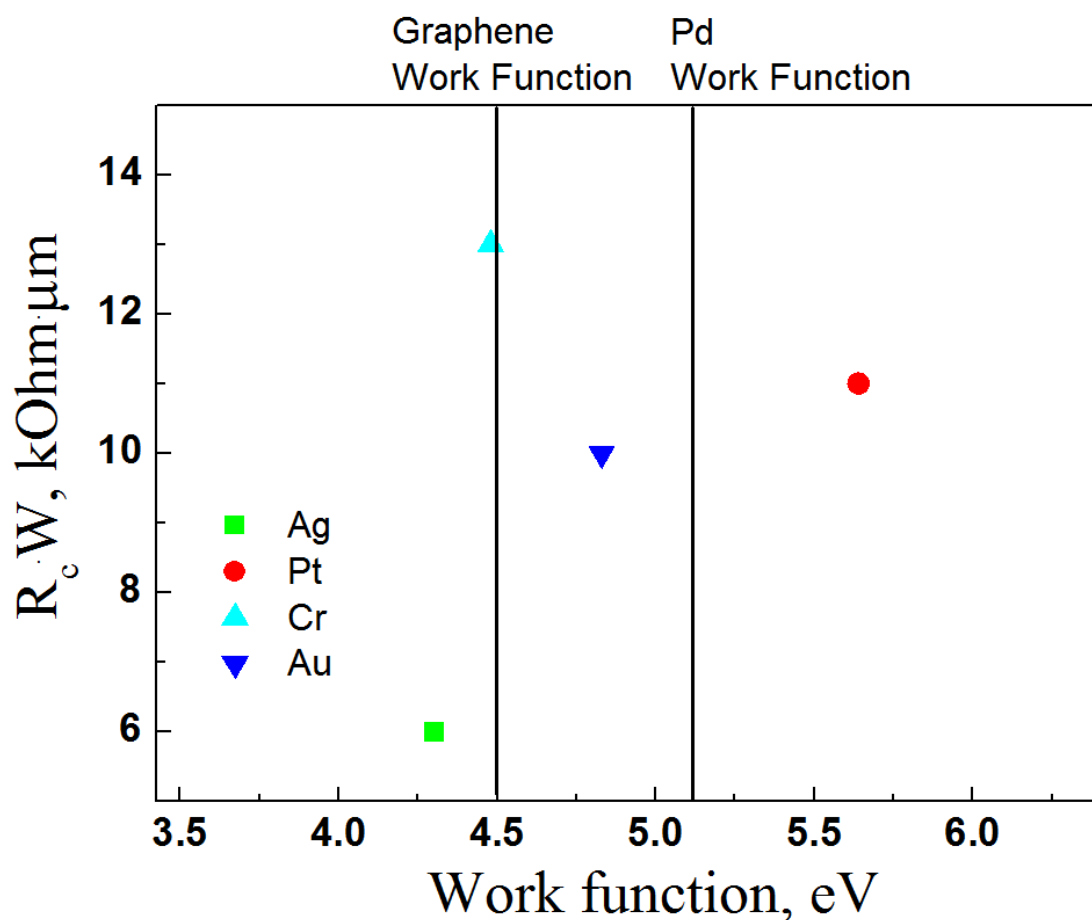


Рисунок 3. Зависимость контактного сопротивления относительно работы выхода верхнего слоя металла при расположении 4-слойного графена на подложке Si/SiO₂. Вертикальными линиями отмечены значения работы выхода графена, а также работа выхода палладия, для которого, согласно литературными данным, достигнуто наименьшее значение контактного сопротивления к графену.

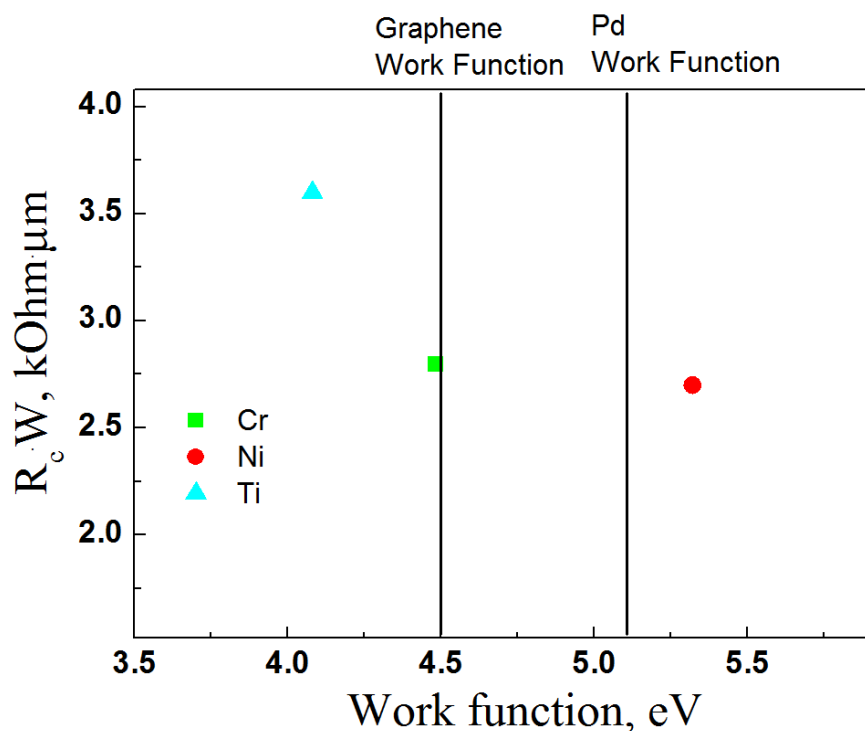


Рисунок 4. Зависимость контактного сопротивления относительно работы выхода верхнего слоя металла при расположении 4-слойного графена на подложке GaAs.

§2.1.3 ИССЛЕДОВАНИЕ КОНТАКТНЫХ СВОЙСТВ К МОНОСЛОЙНОМУ ГРАФЕНУ, ЛОКАЛИЗОВАННОМУ НА ПОДЛОЖКЕ Si/SiO₂

Рассмотрим случай монослойного графена, покрытого PMMA. ВАХ демонстрируют линейный ход при всех исследованных расстояниях между контактными площадками. Скалирование сопротивления представлено на рисунок 5. В отличие от случая 4-слойного графена, локализованного на Si/SiO₂ подложке, зависимости R (length) демонстрируют линейный ход. Определенные значения контактного сопротивления наряду с плоскостным сопротивлением графена представлены в ТАБЛИЦЕ 2. При типичной концентрации носителей заряда порядка $n=1.8 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$, подвижность носителей заряда составляет $2,8 \times 10^3 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и соответствует случаю, где в качестве верхнего контактного слоя использовалось золото. Транспорт в данном случае имеет диффузионный характер с характерной величиной длины свободного пробега λ порядка 44 нм. Расчет произведен на основании формулы (2.1.3.1)

$$\lambda = \hbar \mu \sqrt{\pi n} / e \quad (2.1.3.1)$$

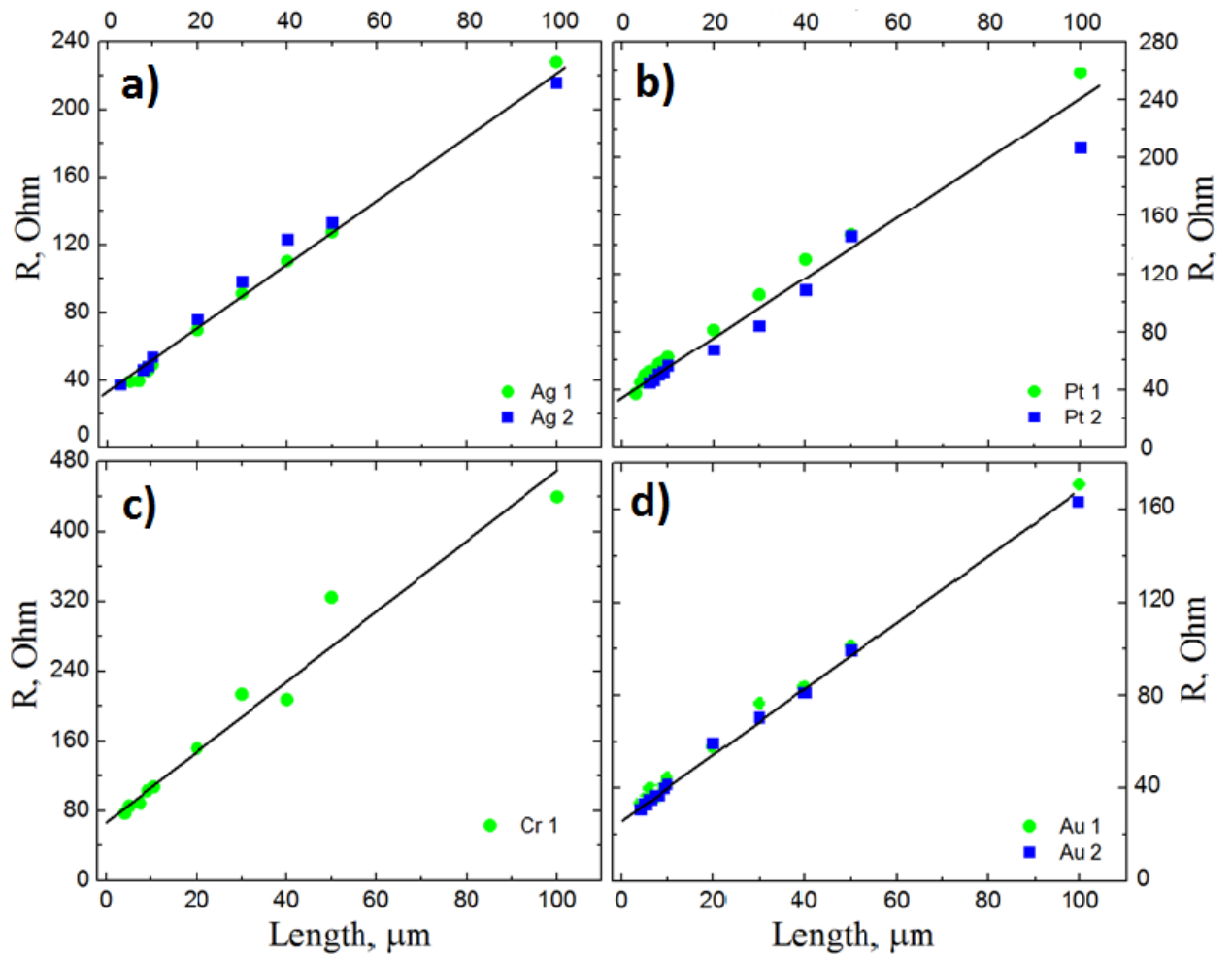


Рисунок 5. Зависимости сопротивления от расстояния между контактными площадками монослойного графена на подложке Si/SiO₂. Поверхность графена покрыта слоем PMMA. Рисунок а), б), с), д) соответствуют Ag, Pt, Cr, Au в качестве верхнего контактного слоя, соответственно.

После измерений графена с слоем PMMA на поверхности, данный слой был растворен за счет последовательного погружения в ацетон, изопропанол и деионизованную воду. ВАХ демонстрируют линейный ход, как и до снятия PMMA. Наклон зависимостей $R(\text{length})$ и пересечение с осью абсцисс не изменились, что свидетельствует о постоянстве плоскостного сопротивления графена и контактного сопротивления. Максимальное отклонение сопротивления при заданном расстоянии между контактными площадками (двух-зондовая схема измерения) не превысило 6 % (серебро в качестве верхнего контактного слоя), 4 % (золото в качестве верхнего контактного слоя) and 13 % (платана в качестве верхнего контактного слоя).

§2.1.4 Исследование контактных свойств к монослойному графену, локализованному на подложке GaAs

Измеренные ВАХ монослойного графена, покрытого PMMA с золотыми контактами демонстрируют отклонение от линейности при всех значениях расстояния между контактными площадками (типичный вид продемонстрирован на вставке рисунок 6).

При этом с уменьшением расстояния между контактными площадками нелинейность ВАХ уменьшается, что может быть обусловлено уменьшением вклада, обусловленного взаимодействием между графеном и подложкой GaAs. Отметим, ранее нелинейность ВАХ наблюдалась для узких графеновых полосков [113], и в двухслойном графене [114, 115]. В обоих случаях данный факт связывался с изменением зонной структуры, в частности с открытием запрещенной зоны.

Скалирование сопротивления представлено на рисунке 6. Зависимости демонстрируют линейный ход, аналогичный случаю монослойного графена, локализованного на подложке Si/SiO₂. Параметры, характеризующие качество сформированных контактов приведены в ТАБЛИЦЕ 2.

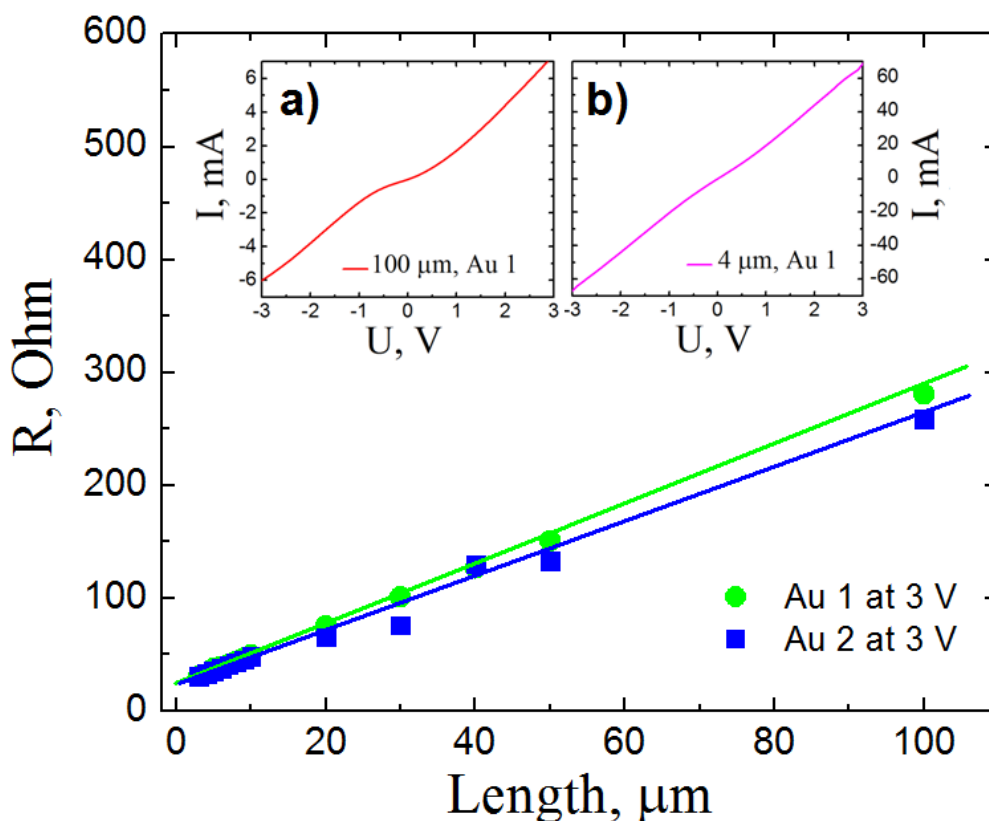


Рисунок 6. Зависимости сопротивления от расстояния между контактами для монослойного графена локализованного на подложке GaAs. Вставка а) ВАХ, соответствует length в 100 мкм, образец Au 1; вставка б) ВАХ при 4 мкм между контактами, образец Au 1. Графен покрыт слоем PMMA.

После измерений ВАХ графена с слоем РММА на поверхности данный слой был растворен по методике, описанной выше. ВАХ также демонстрируют линейный ход. Определенные значения контактного сопротивления также представлены в ТАБЛИЦЕ 2. С одной стороны, растворение РММА привело к незначительному изменению плоскостного сопротивления, с другой – привело к значительному росту контактного сопротивления графена (величины $R_c \cdot W$). Данный рост $R_c \cdot W$ не наблюдался для монослойного графена на подложке Si/SiO₂.

§2.1.5 МОНОСЛОЙНЫЙ ГРАФЕН, ЛОКАЛИЗОВАННЫЙ НА ПРЕДМЕТНОМ СТЕКЛЕ

Данные, представленные в §2.1.5 соответствуют монослойному графену, не покрытому РММА и расположенному на предметном стекле. В качестве верхнего контактного слоя использовалось золото. Измеренные ВАХ линейны при всех расстояниях между контактными площадками. Скалирование сопротивления представлено на рисунке 7. Определенные значения контактного сопротивления представлены в ТАБЛИЦЕ 2. На рисунке 8 представлены результаты по скалированию сопротивления в круговой Corbino геометрии. Данные скорректированы на основании модели, представленной в [116]. Полученные результаты по величине контактного сопротивления сведены в ТАБЛИЦЕ 2. Расчет плоскостного сопротивления графена с помощью данных для круговой геометрии дает по порядку величины значения плоскостного сопротивления, аналогичные рассчитанным значениям для стандартной планарной геометрии. Однако, расчет величины контактного сопротивления, $R_c \cdot W$, на основании данных для круговой геометрии приводит к значительным разногласиям с данными, полученными для планарной топологии контактов.

В заключение параграфа суммируем факторы, которые могут оказывать влияние на величину контактного сопротивления к графену и обсуждаются в литературе:

1. Остатки фоторезиста на интерфейсе между графеном и подложкой [101, 102]
2. Разориентация доменов-зерен в плоскости CVD-графена [104].
3. Корреляция между работой выхода металла и величиной контактного сопротивления. Однако, данная взаимосвязь отсутствует в ряде работ [92, 117, 118].
4. Перенос носителей заряда на сформированном интерфейсе между металлом и графеном вследствие малой величины плотности состояний графена [119, 120, 121].
5. Изменение работы выхода графена, вызванное напыляемым металлом [89], в зависимости от числа слоев и методики синтеза графена [122, 123].

6. Эффект большой плотности тока к приконтактным областям [86, 119, 120] и ошибки при расчете удельного контактного сопротивления при невелировании данного эффекта [124].

7. Топология контактов (контакты напыляются сверху графена, графен переносится на сформированные контакты, двойные контакты) [85] и вытравливание графена под областями контактов [97, 125].

Визуализация данных, сведенных в ТАБЛИЦУ 2 приведена на рисунке 9.

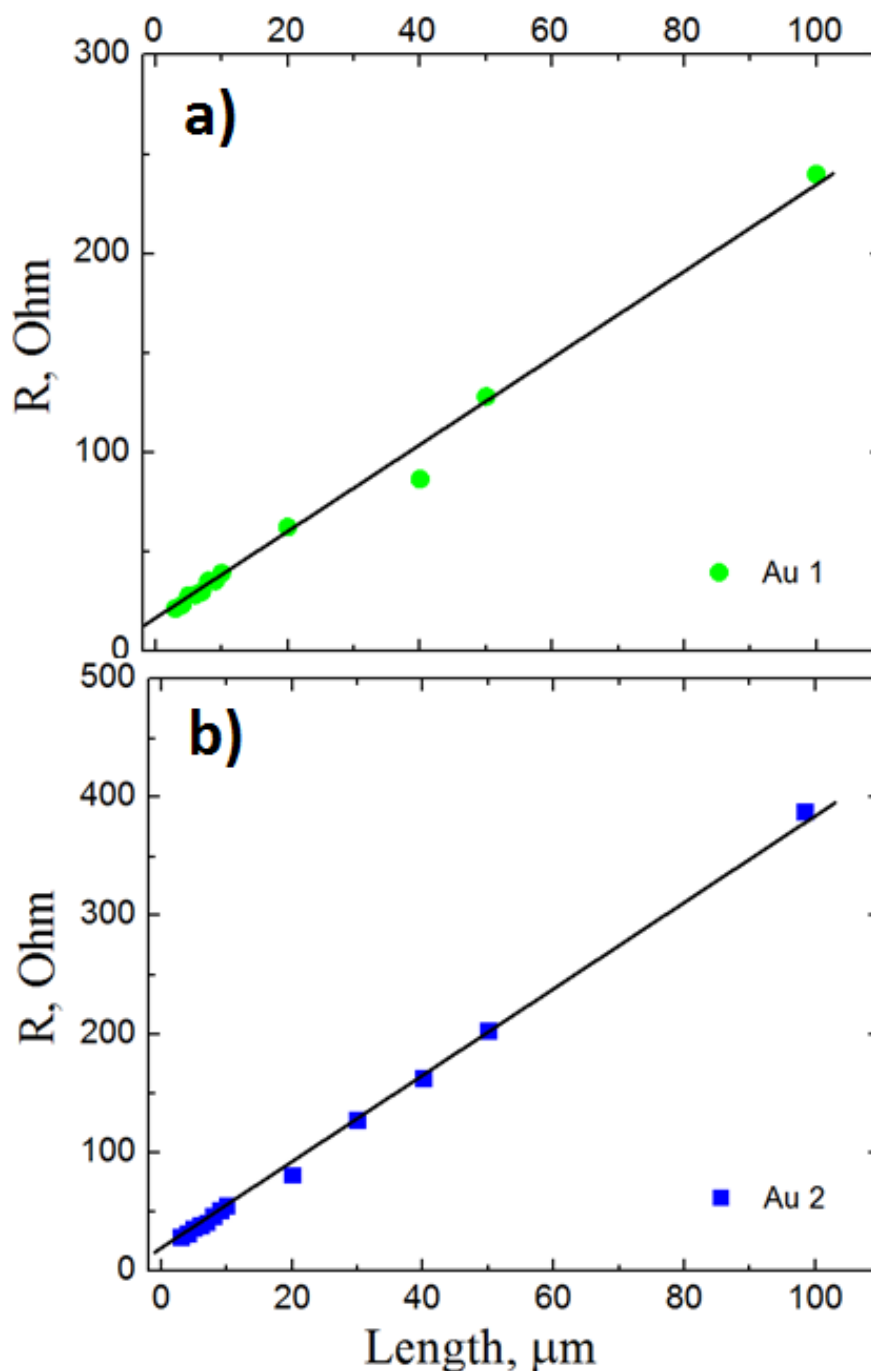


Рисунок 7. Скалирование сопротивления для монослойного графена на подложке предметного стекла. а) образец Au 1; б) образец Au 2. PMMA слой удален с поверхности графена.

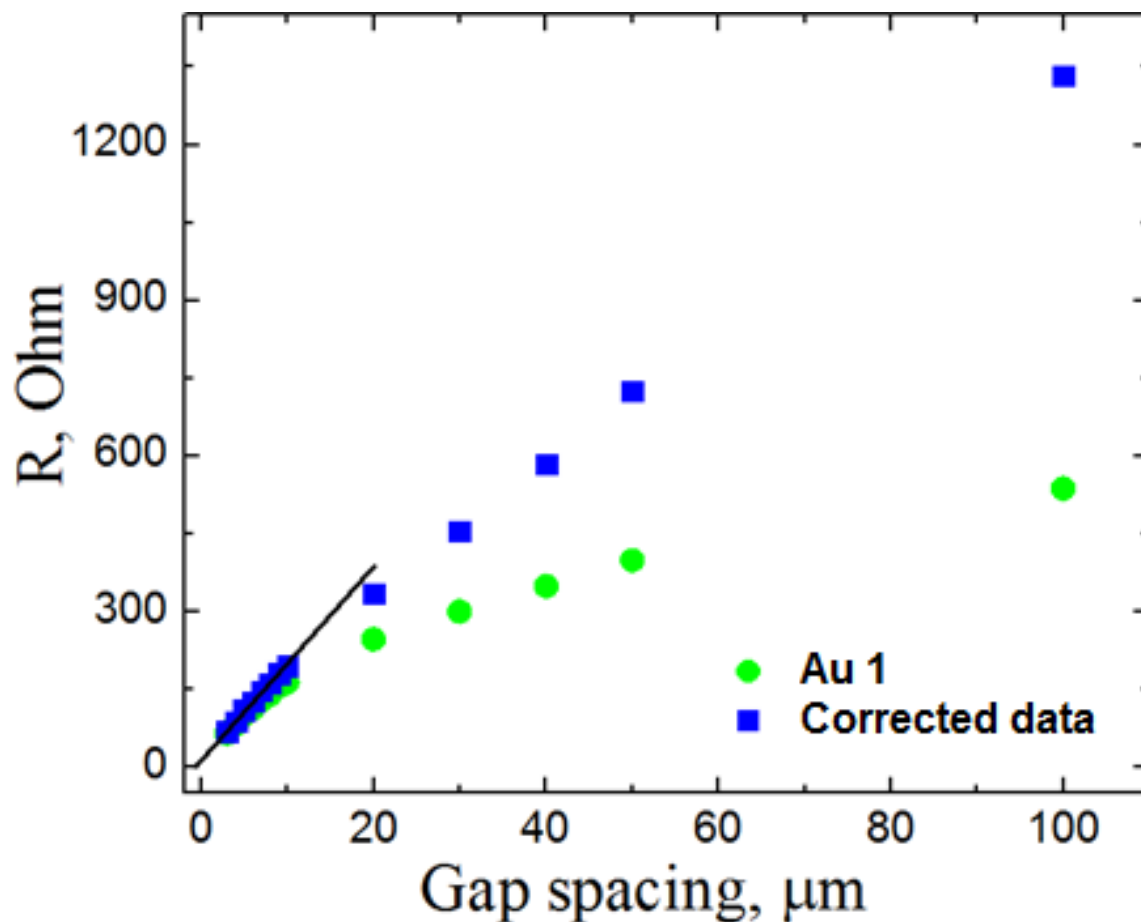


Рисунок 8. Скалирование сопротивления в круговой геометрии для монослойного графена на подложке предметного стекла. Круги соответствуют измеренным значениям, квадраты – скорректированным на основе модели [116].

ТАБЛИЦА 2. Параметры, характеризующие контактные свойства к монослойному графену.

Верхний слой металла, тип подложки, наличие PMMA на поверхности	$R_c \cdot W$, $\text{кОм} \cdot \text{мкм}$	R_{sh} , $\text{кОм}/\square$	L_T , мкм	ρ_c , $\text{Ом} \cdot \text{см}^2$
Ag, Si/SiO ₂	16	1,88	8,51	$1,36 \cdot 10^{-3}$
Pt, Si/SiO ₂	17	2,1	8,1	$1,37 \cdot 10^{-3}$
Cr, Si/SiO ₂	30	7	4,2	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Au, Si/SiO ₂	13	1,4	9,3	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Au 1, GaAs, PMMA	12	2,6	4,6	$0,55 \cdot 10^{-3}$
Au 1, GaAs	18	2,5	7,2	$1,3 \cdot 10^{-3}$
Au 2, GaAs, PMMA	11	2,37	4,6	$0,5 \cdot 10^{-3}$

Au 2, GaAs	14	2,5	6,0	$0,85 \cdot 10^{-3}$
Au 1, планарная геометрия, предметное стекло	8	2,2	3,6	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Au 1, круговая Corbino геометрия, предметное стекло	0,95	2,96	0,35	$3,6 \cdot 10^{-4}$
Au 2, планарная геометрия, предметное стекло	8,6	3,7	2,3	$0,19 \cdot 10^{-3}$
Au 2, круговая Corbino геометрия, предметное стекло	3,4	3,4	1,0	$3,4 \cdot 10^{-5}$

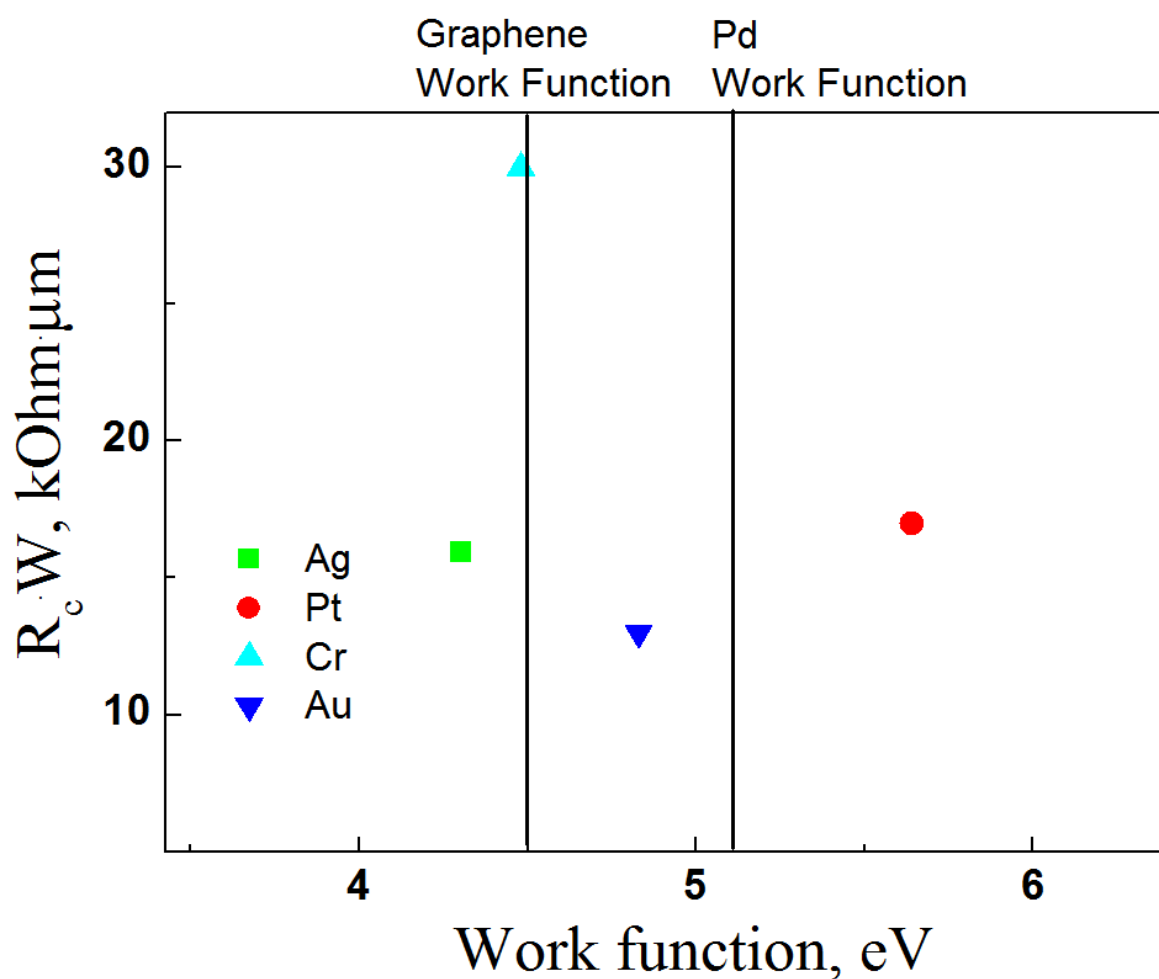


Рисунок 9. Зависимость контактного сопротивления относительно работы выхода металла для монослойного графена на поверхности Si/SiO₂.

Суммируем факты, полученные в ходе работы по исследованию контактных свойств металлов к графену. Транспорт носителей заряда в графене зависит от материала подложки. В частности, для 4-слойного графена, расположенного на поверхности Si/SiO₂ продемонстрирован линейный ход скалирования сопротивления с уменьшением расстояния между контактными площадками, (зависимость $R(L)$), однако при расстояниях менее 5 мкм наблюдается изменение наклона зависимости. В то же время для монослойного графена, расположенного на подложке Si/SiO₂ наблюдается линейный ход $R(L)$ при всех расстояниях между контактными площадками. В силу того, что химическая природа взаимодействия 4-слойного графена с SiO₂ и монослойного графена с SiO₂ одинакова, различное поведение для 4-слойного и монослойного графена на подложке Si/SiO₂ не может быть объяснено за счет взаимодействия графена с подложкой. Обнаруженное изменение наклона может быть вызвано двумя причинами: легированием графена в приконтактных областях, или подвешиванием графена. Первая гипотеза основана на взаимодействии графена и металла. CVD- графен, исследуемый в данной работе при расположении на поверхности SiO₂ имеет p-тип проводимости [108]. Взаимодействие с металлом может вызывать сдвиг уровня Ферми и приводить к n-типу легирования графена в приконтактных областях. Это может приводить к образованию p-n перехода в приконтактных областях, как следствие, высокому сопротивлению графену при больших расстояниях между контактными площадками. В свою очередь, когда расстоянием между контактами уменьшается – эффективная длина p-легированной области уменьшается, что приводит к уменьшению потенциального барьера. Однако, данных эффект должен иметь зависимость от типа металла (уровень легирования графена в приконтактных областях должен определяться работой выхода металла). Для исследованных металлов серебро, Ag имеет работу выхода меньше в сравнении с аналогичной величиной для графена, в то время как Pt и Au имеют работу выхода большую в сравнении с аналогичной величиной для графена. Однако, падение сопротивления при малых расстояниях между контактными площадками наблюдалось для всех этих металлов, что говорит о неприменимости первой гипотезы. Вторая гипотеза основана на слабой адгезии между 4-слойным графеном и поверхностью SiO₂. Вследствии большей жесткости 4-слойного графена в сравнении с монослойным, 4-слойный графен может быть частично или полностью подвешен на малых расстояниях между контактами. Подвижность подвешенного графена выше в сравнении с случаем расположения на поверхности SiO₂, что может объяснить сильное уменьшение сопротивления на малых расстояниях между контактными площадками.

Стоит отметить, что в случае расположения 4-слойного графена на подложке GaAs наблюдается линейный ход зависимости $R(L)$. Высказано предположение, что графен прилипает к GaAs подложке, чем и обусловлен линейный ход $R(L)$. Ранее показано, что более

высокая адгезия к графену наблюдается для материалов, имеющих высокую диэлектрическую постоянную в сравнении с аналогичной величиной оксида кремния. Стоит отметить, что в случае расположения 4-слойного графена на GaAs, наблюдаются более низкие значения контактного и плоскостного сопротивления в сравнении с расположением на Si/SiO₂. Можно предположить, что данный факт связан с малой концентрацией заряженных примесей на интерфейсе графен/GaAs. Однако, результаты, полученные для монослойного графена на подложке GaAs не демонстрируют понижения сопротивления в сравнении с случае расположения графена на подложке Si/SiO₂ (см. ТАБЛИЦУ 2), что опровергает данную гипотезу. Предполагается, что понижение сопротивления для 4-слойного графена на GaAs связано с частичной планаризацией разориентированных доменов 4-слойного вследствие высокой адгезии графена и GaAs, приводящей к лучшему электрическому контакту между отдельными доменами.

Для случая расположения монослойного графена на подложке GaAs наблюдается отклонение от линейности ВАХ. Предыдущие работы объясняли отклонение ВАХ от линейности за счет открытия запрещенной зоны. Однако, при расположении графена на GaAs подложке не было продемонстрировано сдвигов пиков Рамановских спектров, связанных с открытием запрещенной зоны в графене. Таким образом, можно сделать вывод, что отклонение от линейности ВАХ монослойного графена при расположении на GaAs связано с особенностями взаимодействия графена и подложки.

Стоит также отметить, что контактное сопротивление к графену не зависит от работы выхода металла. Ранее аналогичное поведение было продемонстрировано в нескольких работах [92, 117, 118]. Различные предположения были высказаны для объяснения данного факта, включая влияние микроструктуры напыляемого металла, легирование графена за счет взаимодействия с подложкой или наличие областей высоких плотностей тока (current crowding effects) в графене в приконтактных областях. Характеристикой наличия областей высоких плотностей тока является длина переноса, L_T . Типичные значения L_T для графена составляют от нескольких микрон до долей микрона. В наших образцах, длина переноса, L_T в случае расположения графена на поверхности Si/SiO₂ больше и составляет 2÷8 мкм для монослойного графена и 18 ÷ 40 мкм для 4-слойного графена (см. ТАБЛИЦА 1, 2). Таким образом, эффект наличия больших плотностей тока в приконтактных областях не присутствует в исследованных образцах и не может объяснить отсутствие корреляции между работой выхода металла и контактным сопротивлением к графену. Стоит отметить, что максимально контактное сопротивление как для 4-слойного, так и для монослойного графена соответствует случаю металлического контакта с хромом в качестве верхнего слоя. Однако, работа выхода хрома совпадает с величиной работы выхода графена. Для полупроводников, равенство работы

выхода металла и полупроводника говорит о низком контактном сопротивлении, которое не наблюдается для графена. Ранее было показано, что напыление хрома приводит к сильной гибридизации между d орбиталями металла и π орбиталями графена, что приводит к высокому контактному сопротивлению хрома к графену.

Слабое связывание между графеном и металлом (соответствует случая напыления Al, Cu, Ir, Ag, Au и Pt) приводит к сдвигу уровня Ферми графена до аналогичной величины в металле. В случае, когда графен переносится на уже сформированные контакты (исследуемые в данной работе) связывание между металлом и графеном ниже в сравнении, когда металл напыляется на поверхность графена. Таким образом, перенос графена на поверхность металлических площадок, сформированных из любого металла, приводит к нежелательному легированию графена в приконтактных областях, как следствие, формированию p - n переходов в области контакта графен/металл. Данный факт имеет место в исследованных образцах, что приводит к отсутствию корреляции между работой выхода металла и контактным сопротивлением ряда металлов к графену.

Ранее была показана зависимость плоскостного сопротивления CVD-графена от размеров доменов зерен на микрометровом масштабе [44]. В исследованных в работе TLM структурах с шириной в 1 мм, вклад границ доменов в транспорт значительно возрастает. Большое число границ доменов на миллиметровом масштабе наряду с слабым связыванием между металлом и графеном могут приводить к большим значениям R_{sh} и $R_c \cdot W$, полученным в данной работе в сравнении с данным для TLM структур с шириной в несколько микрон [85].

В заключение, в данной части главы проанализированы контактные свойства различных металлов к монослойному и 4-слойному графену, перенесенному на поверхность Si/SiO₂, GaAs и предметного стекла. Данные по исследованию контактного сопротивления графена, расположенного на поверхности GaAs представлены впервые. Сопротивление 4-слойного графена на поверхности Si/SiO₂ значительно падает в области малых расстояний между контактными площадками (менее 5 мкм). Данное изменение наклона зависимости $R(L)$ объяснено за счет подвешивания графена, и наличия баллистического транспорта при малых расстояниях между контактными площадками. Исследование контактных свойств металлов с различной работой выхода к графену не демонстрирует корреляции между величиной работы выхода металла и значением контактного сопротивления. Данный факт был обнаружен ранее в нескольких работах [92, 117, 118] и был нами объяснен за счет слабого связывания между графеном и металлом в конфигурации, когда графен переносится на поверхность уже сформированных контактных площадок. Данное слабое связывание с металлом приводит к легированию графена в приконтактных областях. Минимальное контактное сопротивление, $R_c \cdot W$, полученное в рамках исследовательской работы составило 8 кОм·мкм для монослойного

CVD-графена, и $2.7 \text{ кОм} \cdot \text{мкм}$ для 4-слойного графена. Минимальное плоскостное сопротивление, R_{sh} , 4-слойного графена составило $0.22 \text{ кОм}/\square$ и соответствует случаю расположения графена на подложке GaAs, в то время как для монослойного графена минимальное плоскостное сопротивление соответствует расположению на Si/SiO₂ поверхности ($1.4 \text{ кОм}/\square$). Стоит отметить, что значения $R_c \cdot W$ для 4-слойного графена на подложке GaAs в 4.6 раза меньше в сравнении с случаем расположения на поверхности Si/SiO₂, что может быть связано с частичной планаризацией разоринетированных доменов-зерен 4-слойного графена, вызванной высокой адгезией между графеном и подложкой арсенида галлия. Отклонение от линейности ВАХ монослойного графена на поверхности GaAs объяснено за счет взаимодействия между графеном и подложкой. В данной работе исследованы TLM структуры с шириной контактных площадок в 1 мм, где вклад границ зерен в транспорт носителей заряда сильно возрастает. Полученные результаты имеют важное значение при создании устройств оптоэлектроники, где графен используется в качестве прозрачного контакта.

§2.2 ИССЛЕДОВАНИЕ КОНТАКТНЫХ СВОЙСТВ К 4-СЛОЙНОМУ ГРАФЕНУ, ЛОКАЛИЗОВАННОМУ НА СИЛЬНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ СФЕР ОПАЛА

В первой части главы приведены результаты по исследованию контактных свойств металлов к графену, локализованному на планарных подложках. В свою очередь, одной из целей данных исследований было исследование контактных свойств на миллиметровом масштабе для применений графена в качестве прозрачного контакта к новым типам светодиодных и фотодетекторных структур на основе массива вискеро́в, нанопирамид. Исследование контактных свойств к графену, локализованному на столь сильноструктурированных поверхностях требует изготовления тестовых структур с диэлектрическими свойствами для исключения их вклада в измеряемый сигнал графеновых мез, что сопряжено с рядом технологических трудностей. В GaN вискерах остаточное легирование составляет порядка $5 \times 10^{16} \div 1 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, в ZnO вискерах легирование еще выше. Нанесение диэлектрических слоев является одним из подходов для решения данной задачи. Другой подход состоит в использовании диэлектрических столбиков из электронного резиста [126] или сфер опала (впервые предложено в данной работе), и расположение графена на их поверхности для моделирования воздействия деформаций на контактные свойства к графену.

В качестве подложки нами использовались сферы опала (оксид кремния), выращенные на кремнии с помощью методики, описанной в [127, 128]. СЭМ изображение исследованных сфер опала представлено на рисунке 10. Средний диаметр сфер опала составляет 230 нм. На подложке в среднем расположены 5 слоев сфер опала.

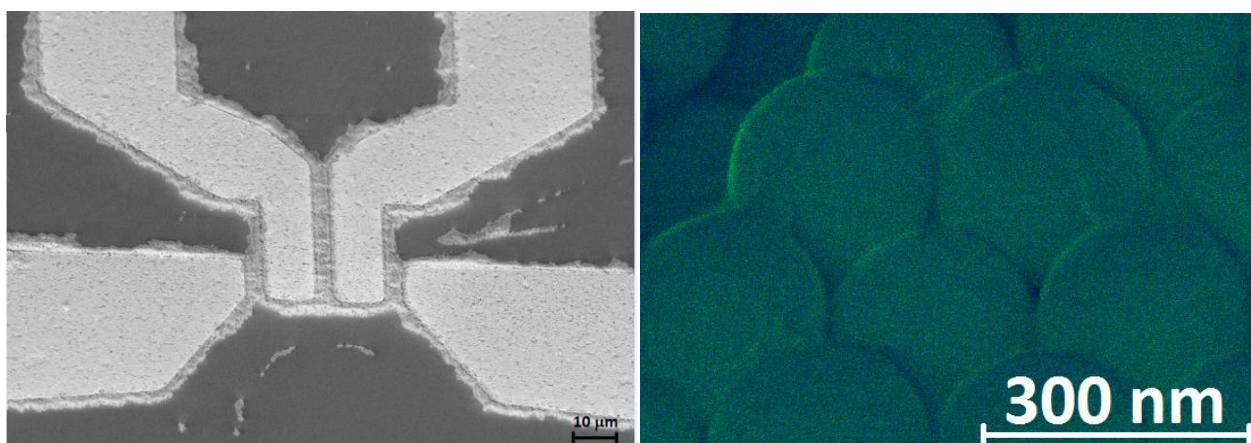


Рис. 10. СЭМ изображение для 4-х зондовых измерений (слева), СЭМ изображение сфер опала (справа).

Первый шаг состоял в создании профиля контактов Cr/Au контактов (см. рисунок 10). На этапе взрывной литографии за счет слабой адгезии сфер опала к подложке последние остались в растворе в областях, не покрытых металлом. Таким образом, произвольно был сформирован профиль мез, состоящих из сфер опала. Стоит отметить, что при рассмотрении планарных TLM структур за счет геометрии профиля мез сферы опала остались на поверхности при расстоянии между контактными площадками вплоть до 300 мкм. После формирования профиля контактов структура подвергалась чистке, аналогичной представленной ранее за счет погружения в раствор NMP и последующей обработки в кислородной плазме. Перенос 4-слойного CVD-графена на массив сфер опала, проводился согласно методике, описанной в [108]. Таким образом, была реализована конфигурация, когда графен переносится на сформированные контакты.

На рисунке 10 представлена 4-х контактная схема измерения сопротивления. Также на поверхности массива сфер опала был сформирован набор круговых и планарных TLM структур для исследования плоскостного и контактного сопротивления металла к графену. Как было показано позже, исследование контактной области с помощью сканирующей электронной микроскопии приводит к существенной деградации и разрыву графена в области экспозиции. В данном случае, помимо прямого воздействия пучка электронов за счет внесения дефектов в структуру графена [129, 131], которое может быть минимизировано путем понижения ускоряющего напряжения или уменьшения тока, воздействие электронного пучка приводит к накоплению заряда на поверхности образца и существенному сдвигу диэлектрических сфер опала относительно своего равновесного положения, приводя, как следствие, к механическому разрыву графена на их поверхности, даже при малых ускоряющих напряжениях. В силу слабой адгезии между сферами опала и подложкой, на шаге растворения частично задубленного фоторезиста после процесса вытравливания графеновых мез, сферы опала отслоились от поверхности подложки. Таким образом, для дальнейших исследований был выбран подход, исключаящий шаг вытравливания графеновых мез, а именно перенос графена на поверхность TLM структур различной геометрии.

Измерения транспорта при различных температурах проводились с помощью зондов-иглолок в вакуумной камере (Janis micromanipulated probe station). Вакуум составлял 10^{-6} мбар во всем диапазоне температур (от 300 К до 77 К) и обеспечивался с помощью вакуумного поста Pfeiffer HiCube80. Электрические измерения проводились с помощью Keithley 2636 Source-Meter. В силу того, что типичные значения длины свободного пробега графена малы (составляют порядка 30-150 нм [69, 132-134]) в сравнении с диаметром сфер опала, можно предположить, что транспорт на данном масштабе является диффузионным. Как следствие,

исследование контактного сопротивления на основе анализа сопротивления сформированных TLM структур корректно.

Измеренные ВАХ демонстрируют линейный ход при различном расстоянии между контактными площадками (см. рисунок 11). Отклонений от линейности, наблюдавшихся ранее для графена, локализованного на Si/SiO₂ подложке с золотыми контактами – не продемонстрировано в данном случае.

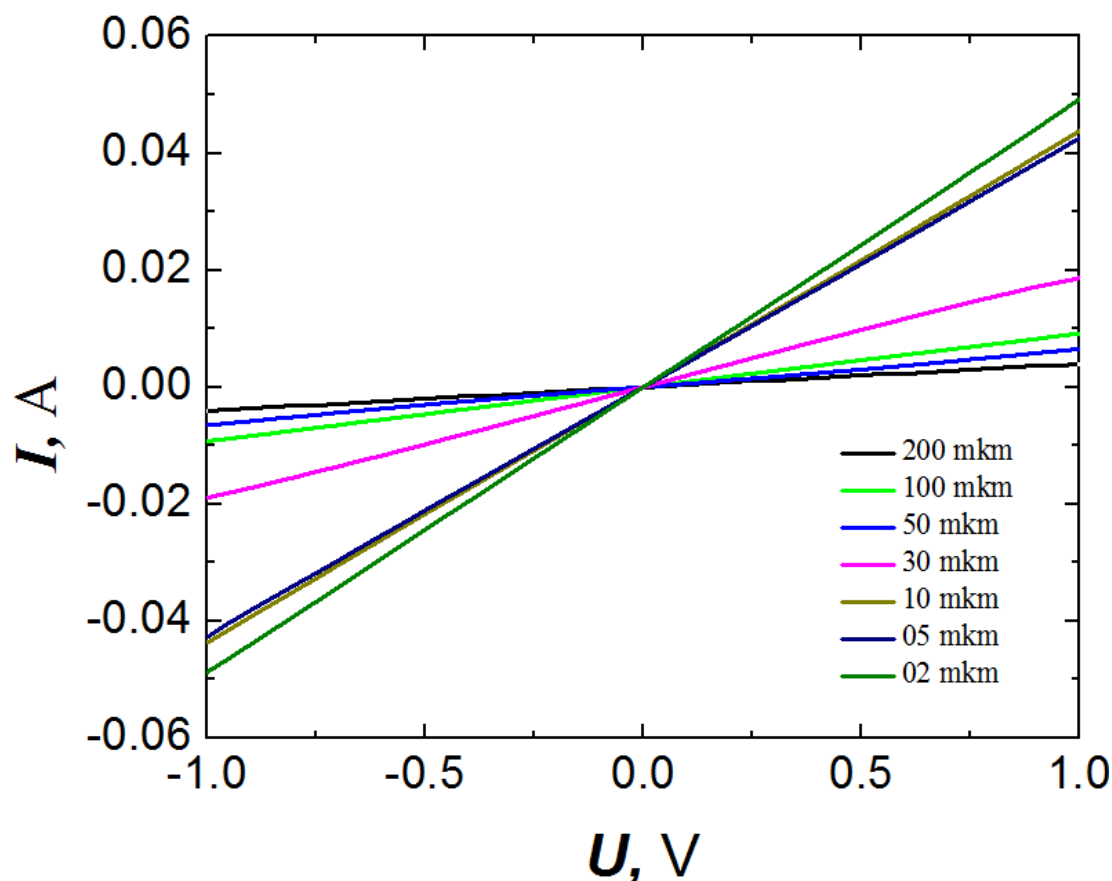


Рисунок 11. ВАХ при различном расстоянии между контактными площадками.

Рисунок 12 демонстрирует скалирование сопротивления при $T = 298$ К и при $T = 77$ К. Отметим, что расстояния между контактными площадками пересчитывалось в соответствии с увеличением площади графена за счет повторения профиля сфер опала (рисунок 13). Параметры, характеризующие контактные свойства, сведены в ТАБЛИЦЕ 3. Плоскостное сопротивление, измеренное при $T = 298$ К, для 4-слойного графена, локализованного на массиве сфер опала в 3,2 раза выше в сравнении со случаем графена, локализованного на планарной подложке Si/SiO₂ (золото в качестве верхнего контактного слоя). С понижением температуры с 298 К до 77 К наблюдается падение плоскостного сопротивления (порядка 19 %).

Значения L_T существенно меньше длины контактных площадок, как и в случае расположения графена на планарной подложке, что свидетельствует о наличии эффекта

больших плотностей тока в приконтактных областях (“current crowding effect”). В связи с этим, параметр $R_c \cdot W$ дает более достоверную информацию о качестве сформированного контакта в сравнении с величиной ρ_c . С увеличением температуры с 77 К до 298 К наблюдается значительный рост параметра $R_c \cdot W$ (порядка 75%). Ранее для монослойного графена, полученного методом отшелушивания, рост параметра $R_c \cdot W$ составлял порядка 50% при нагреве с 6 К до 300 К [124]. В свою очередь, расположение чешуйки графена между двумя листами BN и создание боковых контактов через градицы графена (edge-contacts) приводит к весьма слабой температурной зависимости контактного сопротивления (15 % и 23 % при нагреве с 9 К до 300 К для электронной ($n = 2.3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$) и дырочной ($p = 2.3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$) ветви проводимости, соответственно) [99].

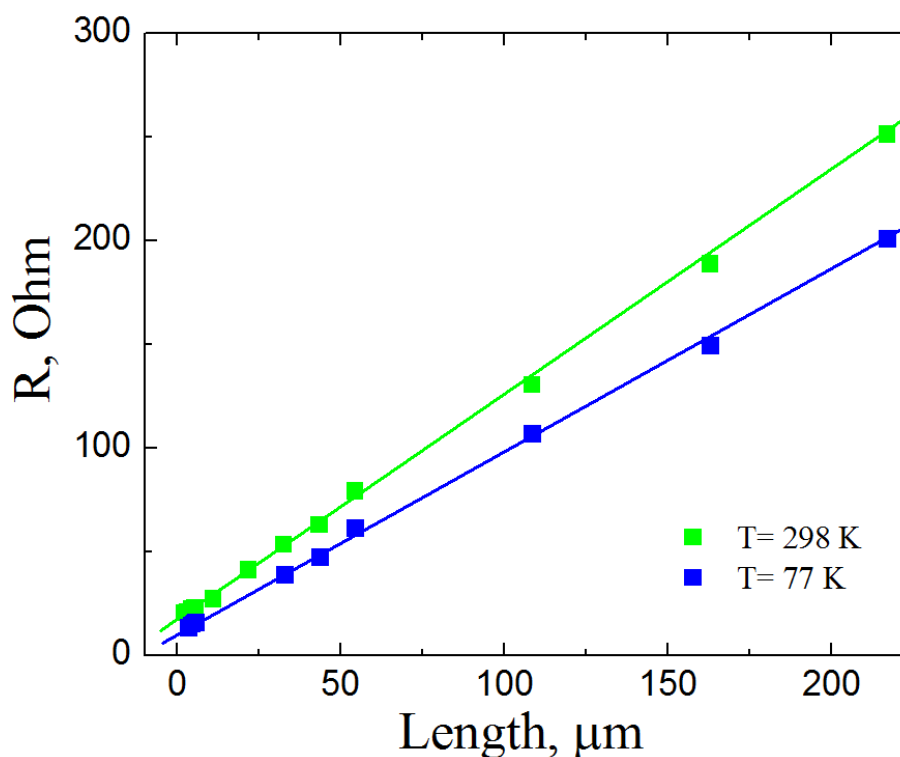


Рисунок 12. Скалирование сопротивления при $T = 298 \text{ K}$ и при $T = 77 \text{ K}$

ТАБЛИЦА 3. Параметры, характеризующие контактные свойства к графену, локализованному на сферах опала (с учетом увеличения площади графена, связанного с повторением профиля сфер опала).

Температура, при которой проводились измерения	$R_c \cdot W$, $\text{кОм} \cdot \text{мкм}$	R_{sh} , $\text{кОм}/\square$	L_T , мкм	ρ_c , $\text{Ом} \cdot \text{см}^2$
298 К	9,49	1,18	8	$0,75 \cdot 10^{-3}$

77 К	5,42	0,96	5,6	$0,30 \cdot 10^{-3}$
------	------	------	-----	----------------------

Необходимо также отметить, что значение $R_c \cdot W$ при $T=298$ К соответствует аналогичной величине, полученной для графена, локализованного на планарной подложке оксида кремния (см. ТАБЛИЦУ 1). Суммируя вышесказанное, локальные деформации графена (повторение профиля сфер опала, продемонстрированное на рисунке 13) не приводят к изменению величины контактного сопротивления к графену при 298 К, но при этом значительно увеличивают его плоскостное сопротивление в сравнении с случаем расположения на планарной подложке оксида кремния.

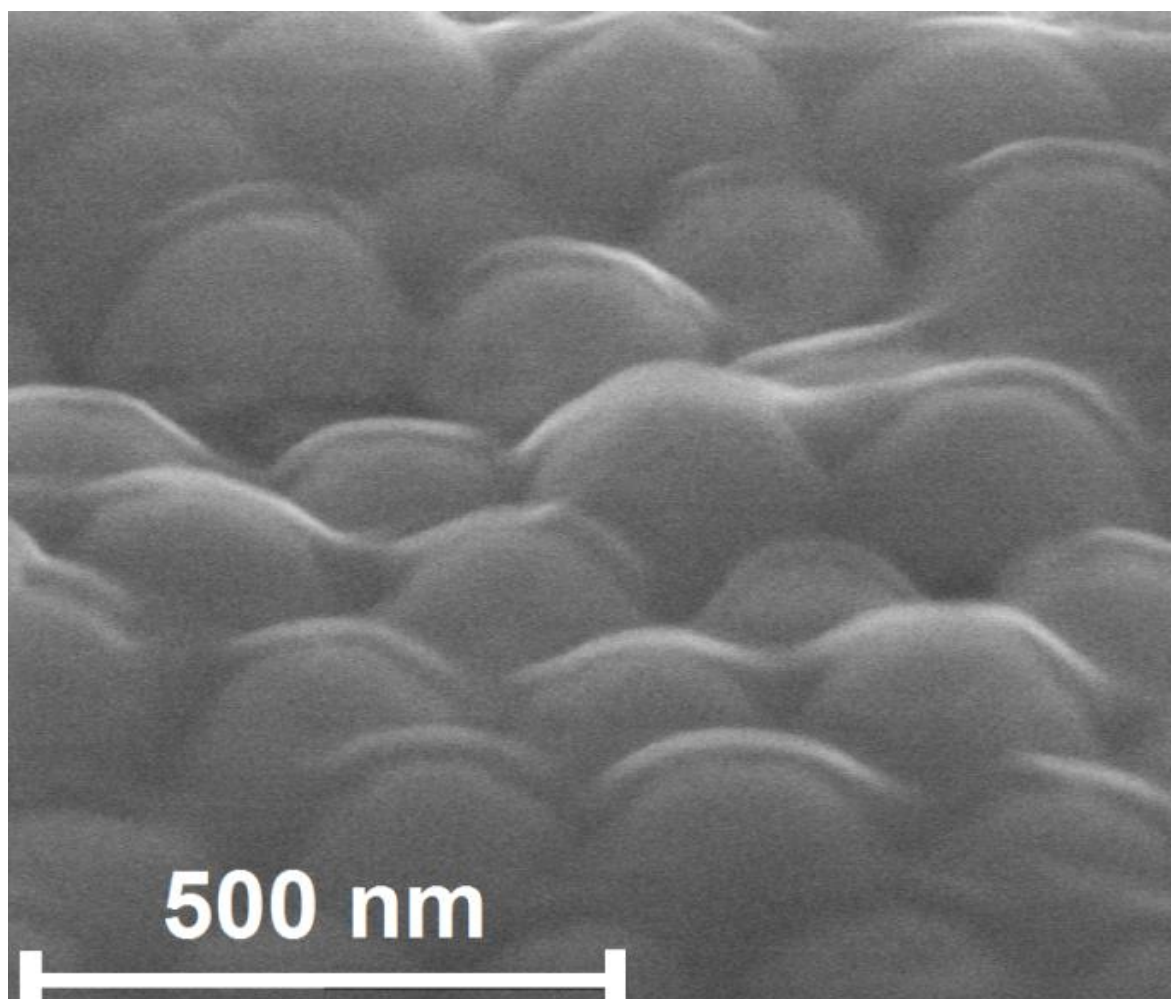


Рис. 13. СЭМ изображение графена на сферах опала, снятое под углом в 45° . Графен повторяет профиль подложки (сфер опала).

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕГРАЦИИ ГРАФЕНА И СВЕТОДИОДНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР С ПЛАНАРНОЙ И СИЛЬНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ, ИЗУЧЕНИЕ ИХ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

§3.1 ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕГРАЦИИ ГРАФЕНА И ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ РАЗБАВЛЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ GaPNA_s, ИЗУЧЕНИЕ ИХ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Данный параграф посвящен изучению возможности использования графена в качестве прозрачного электродов на основе графена на поверхности полупроводниковых наногетероструктур твердых растворов GaP_xN_yAs_{1-x-y} и исследованию их оптических свойств. Во-первых, твердые растворы GaP_xN_yAs_{1-x-y} могут быть псевдоморфно выращены на подложке Si с сохранением высокого структурного качества [135]. Во-вторых, добавление в GaP даже относительно небольшого количества азота приводит к формированию прямой структуры зон и открывает возможность для создания эффективных приборов оптоэлектроники, в том числе на кремнии [136, 137]. Более того, замещение небольшой доли элементов пятой группы, As и P, атомами азота в таких растворах приводит к расщеплению зоны проводимости и образованию двух непараболических подзон (E⁻ и E⁺) (см. рисунок 1). Модель, описывающая формирование новой зонной структуры, была предложена Кентом, Зунгером и др. [138-140.]. Данная модель объясняет переход от непрямозонной структуры энергетических зон GaP к прямозонной зонной структуре тройного твердого раствора GaN_xP_{1-x} при концентрациях азота, x, менее одного процента. Так, величина расщепления подзон зоны проводимости, E⁻ и E⁺, в четверном твердом растворе GaP_{0.74}As_{0.24}N_{0.02} приблизительно 1.11 эВ. То есть, практически, можно реализовать многозонный полупроводник, с двумя зонами проводимости, со структурой зон обеспечивающей три оптических перехода, приблизительно: 1.11 эВ (1117 нм) между подзонами E⁻ и E⁺, 1.68 эВ (738 нм) между потолком валентной зоны и подзоной E⁻ и 2.79 эВ (444 нм) между потолком валентной зоны и подзоной E⁺.

По сравнению с коммерческими светодиодами на основе квантовых ям AlInGaP светодиоды на основе GaP_xN_yAs_{1-x-y} потенциально должны отличаться повышенной стабильностью длины волны излучения при увеличении инжекционного тока и температуры, что было продемонстрировано в данной работе.

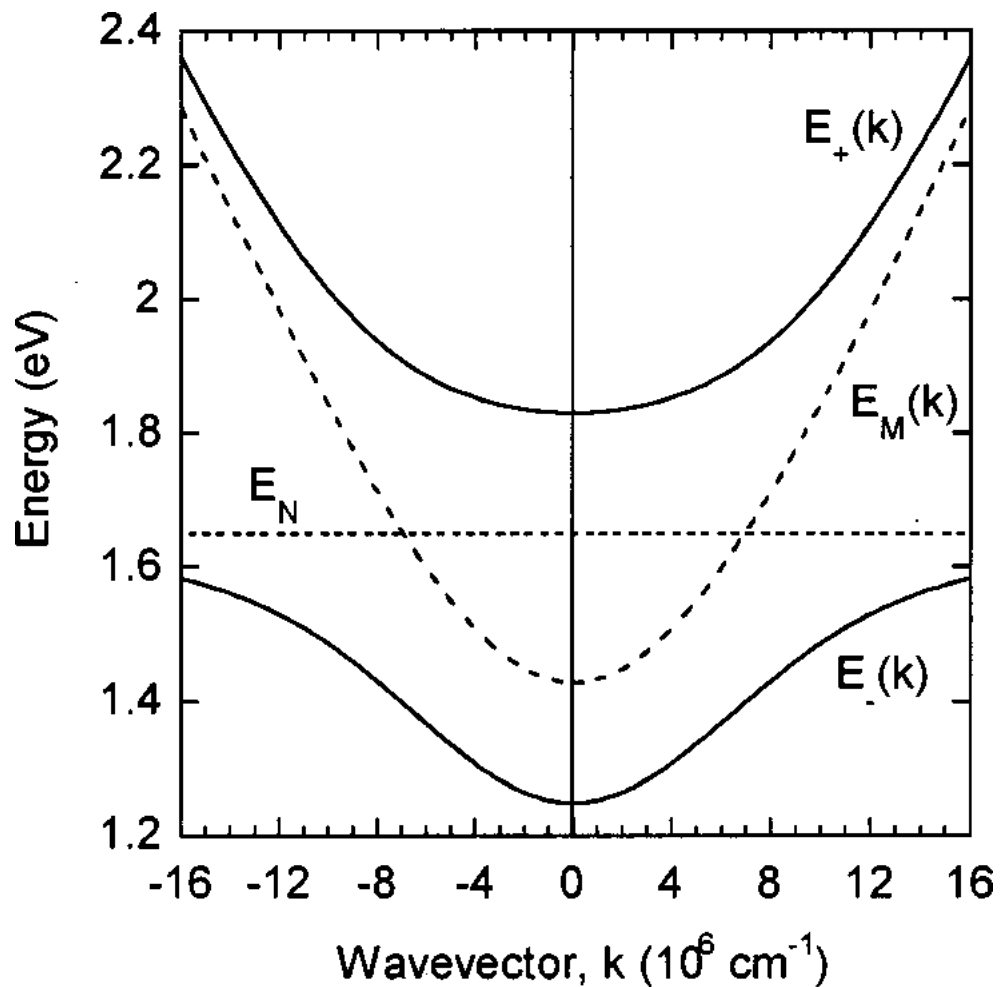


Рисунок 1. Закон дисперсии для $\text{GaN}_{0.01}\text{As}_{0.99}$, рассчитанный с помощью “anticrossing model”, результаты взяты из работы [141].

Таким образом, светодиодные наногетероструктуры на основе $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$ являются новым, перспективным для практических применений, классом твердых растворов. За счет изменения состава активной области, топологии структуры, возможна реализация как узкую линию электролюминесценции в красной области спектра с высокой стабильностью длины волны излучения в зависимости от токов накачки и температуры, так и реализация излучения в необычайно широком спектральном диапазоне, от 350 до 1050 нм. Суммируя вышесказанное, в главе представлены результаты по изучению возможности использования графена в качестве прозрачного электродов на основе графена на поверхности полупроводниковых наногетероструктур твердых растворов $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$ и исследованию их электролюминесцентных свойств. Эпитаксиальные образцы наногетероструктур с квантовыми ямами $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$, были выращены на поверхности подложек GaP с кристаллографической ориентацией, близкой к (100). Образцы представляли собой $p-i-n$ диоды с квантовыми ямами $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$ толщиной 5 нм, разделенными барьерными слоями GaP. Проводящий электрод из CVD-графена был сформирован на поверхностном слое наногетероструктур.

Поверхностный слой представлял собой GaP с проводимостью *p*-типа, легированный до уровня $3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Условия синтеза слоев CVD-графена аналогичны условиям, приведенным в работе [108]. Процесс последующего переноса CVD-графена на поверхность полупроводника был проведен нами по технологии, описанной в работе [22]. Образцы со слоем графена, изготовленные по указанной выше технологии, были покрыты слоем раствора полиметилметакрилата (PMMA) толщиной 300 нм и затем отожжены при температуре порядка 180°C для удаления растворителя. Далее образцы были помещены в раствор FeCl₃ с целью вытравливания нижележащего слоя никеля. В результате травления в течение 24 ч слои графен/PMMA были отделены от подложки. После промывки в деионизованной воде для удаления остатка FeCl₃ слои графен/PMMA были перенесены на поверхность квадратного образца полупроводниковой наногетероструктуры GaPNAs/GaP с размерами 4 мм × 4 мм. Конечный этап переноса состоял в растворении слоя PMMA с помощью ацетона. После формирования омического контакта между графеном и полупроводником и снижения контактного сопротивления был произведен отжиг образцов в атмосфере азота. Снижение контактного сопротивления в 3 раза достигнуто за счет вакуумного напыления на поверхность полупроводника сверхтонкого прозрачного слоя титана перед процессом переноса графена на гетероструктуру, практически не приводя к уменьшению прозрачности электрода.

Вольт-амперные характеристики экспериментальных образцов измерялись на анализаторе полупроводниковых устройств Agilent B1500A при помощи зондовой станции ZUSS MicroTec PM8. Исследование спектральных характеристик электролюминесценции (ЭЛ) проводилось при помощи монохроматора Spectral Product DK480 и охлаждаемого кремниевого детектора. Для стабилизации температуры в ходе измерения и исследования влияния температуры на спектральные характеристики ЭЛ образцы монтировались на теплоотводящий электрод, температура которого контролировалась модулем Пельтье. Фотография электролюминесценции образца светодиодной гетероструктуры GaPNAs/GaP с прозрачным электродом, сформированным из графена, показана на рисунке 2.

Графен нанесен на большую часть поверхности образца (порядка 75% площади). В свою очередь, токопроводящая площадка контакта на поверхности графена имеет размеры порядка $0.5 \times 0.5 \text{ мм}$. Токопроводящая площадка обозначена цифрой 1, токопроводящий зонд обозначен цифрой 2. Через прозрачный электрод и с торцов образца наблюдается излучение с максимумом спектральной плотности на 650 нм. Размеры области эмиссии образца составили около $1.3 \times 1.3 \text{ мм}$. Оценочная дистанция растекания носителей заряда от края токопроводящей площадки 300–400 мкм. Толщина поверхностного контактного слоя GaP составляет 0.8 мкм. Согласно оценкам [142-143], дистанция растекания носителей заряда в таком слое не должна превышать 10 мкм.



Рисунок 2. Фотография электролюминесценции образца светодиодной гетероструктуры GaPNAs/GaP с прозрачным электродом, сформированным из графена.

Таким образом, в исследованных структурах растекание носителей заряда от края токопроводящей площадки происходит в слое графена. На рисунке 3 приведена вольт-амперная характеристика (ВАХ) образца гетероструктуры GaPNAs/GaP размером 4×4 мм с *p*-электродом на основе графена, сформированным на поверхности контактного слоя гетероструктуры. Наблюдается отклонение от ВАХ идеального светодиода (рисунок 3), обусловленное разогревом образца за счет непрерывного пропускания тока в ходе измерения.

Отметим также, что напряжение пробоя светодиода превышает значение -8 В. Спектры электролюминесценции светодиодной гетероструктуры GaPNAs/GaP через прозрачный электрод, сформированный из графена при различных температурах теплоотвода, показаны на рисунке 4. Спектры зарегистрированы при токе накачки 0.1 А и температурах теплопроводящего электрода $12-60^\circ\text{C}$. Во всем диапазоне температур была получена электролюминесценция с максимумом интенсивности вблизи длины волны 650 нм.

С увеличением температуры наблюдается постепенное уменьшение интенсивности люминесценции, при этом спектральное положение и полуширина линии электролюминесценции практически не изменяются. Зависимость интегральной интенсивности электролюминесценции светодиодной гетероструктуры GaPNAs/GaP через прозрачный электрод, сформированный из графена, при токе накачки 0.1 А и различных температурах теплоотвода, $12-60^\circ\text{C}$, приведена на рисунке 5.

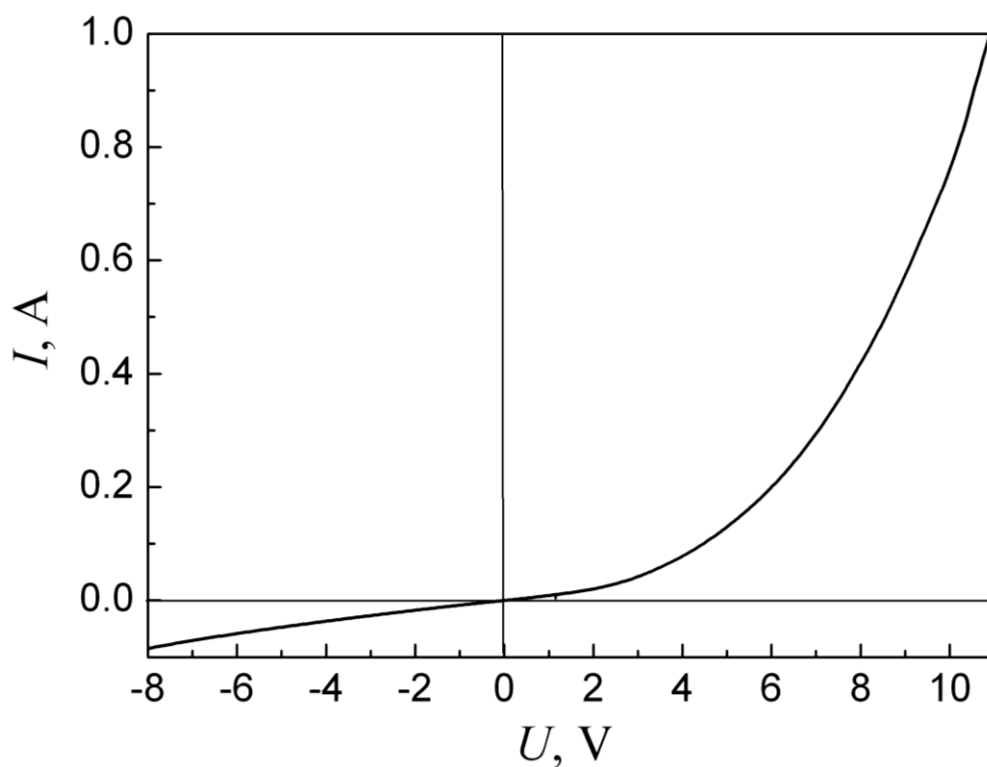


Рисунок 3. Вольт-амперная характеристика образца гетероструктуры GaPNAs/GaP с электродом из графена, сформированным на поверхности контактного слоя гетероструктуры с проводимостью р-типа.

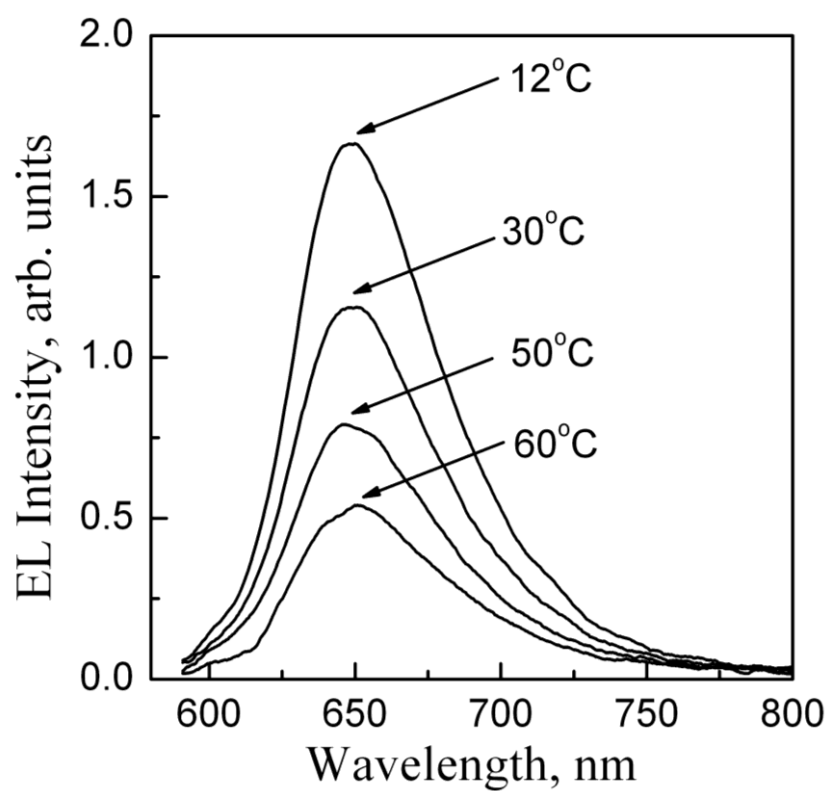


Рисунок 4. Спектры электролюминесценции светодиодной гетероструктуры GaAsPN/GaP через прозрачный электрод, сформированный из графена при различных температурах теплоотводящего электрода.

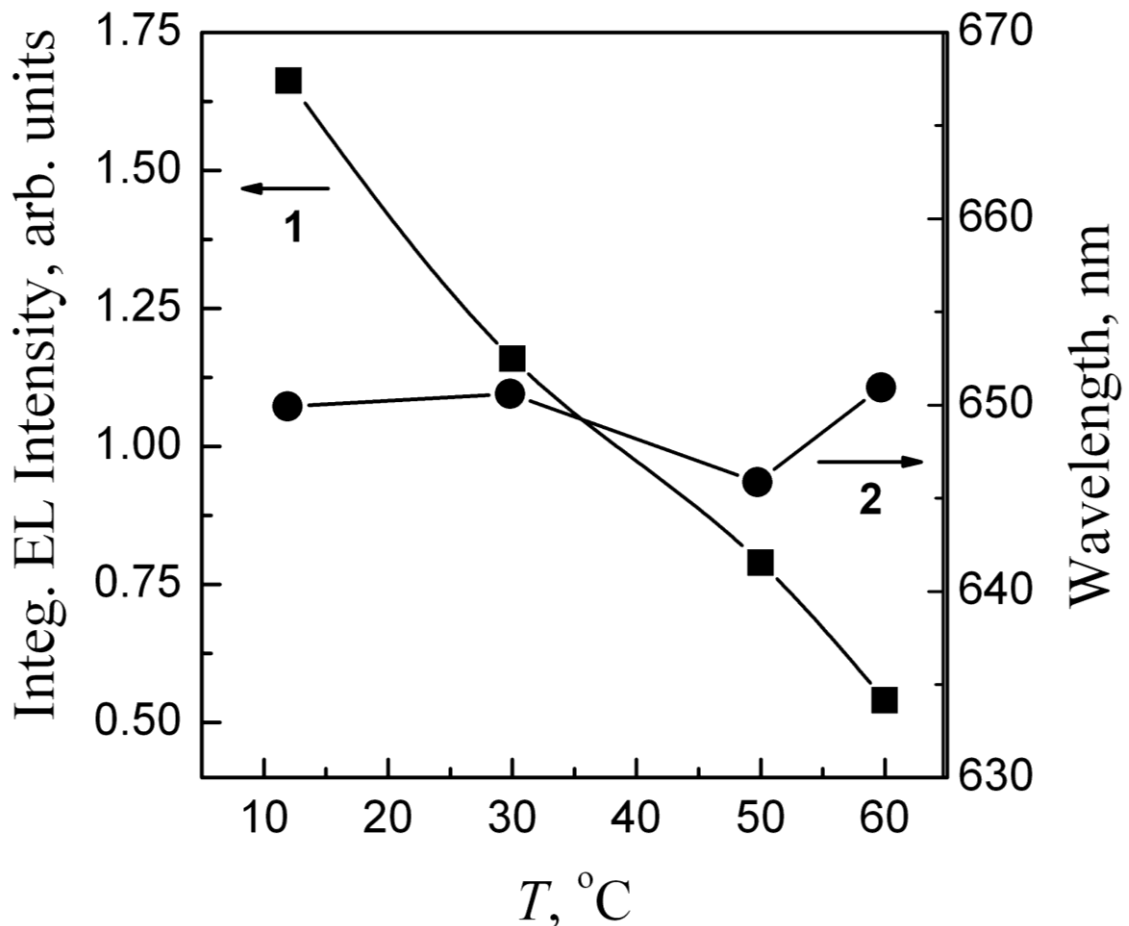


Рисунок 5. Зависимость интегральной интенсивности электролюминесценции при различных температурах теплоотводящего электрода.

В исследованном диапазоне температур наблюдается линейное падение интегральной интенсивности электролюминесценции с ростом температуры (от 12 до 60°C интегральная интенсивность электролюминесценции уменьшается в 3 раза). Спектры электролюминесценции светодиодной гетероструктуры GaAsPN/GaP через прозрачный электрод, сформированный из графена, при различных токах накачки показаны на рисунке 6.

Спектры зарегистрированы при температуре теплоотводящего электрода 12°C и токе накачки в диапазоне 0.2–0.9 А. С увеличением тока накачки наблюдается увеличение интенсивности люминесценции. Однако при превышении значения тока 0.4 А наблюдается спад интенсивности люминесценции, при этом спектральное положение и полуширина линии электролюминесценции практически не изменяются. Зависимости интегральной интенсивности электролюминесценции (кривая 1) и спектрального положения максимума линии электролюминесценции (кривая 2) светодиодной гетероструктуры GaPNAs/GaP через прозрачный электрод, сформированный из графена, от тока накачки изображены на рисунке 7.

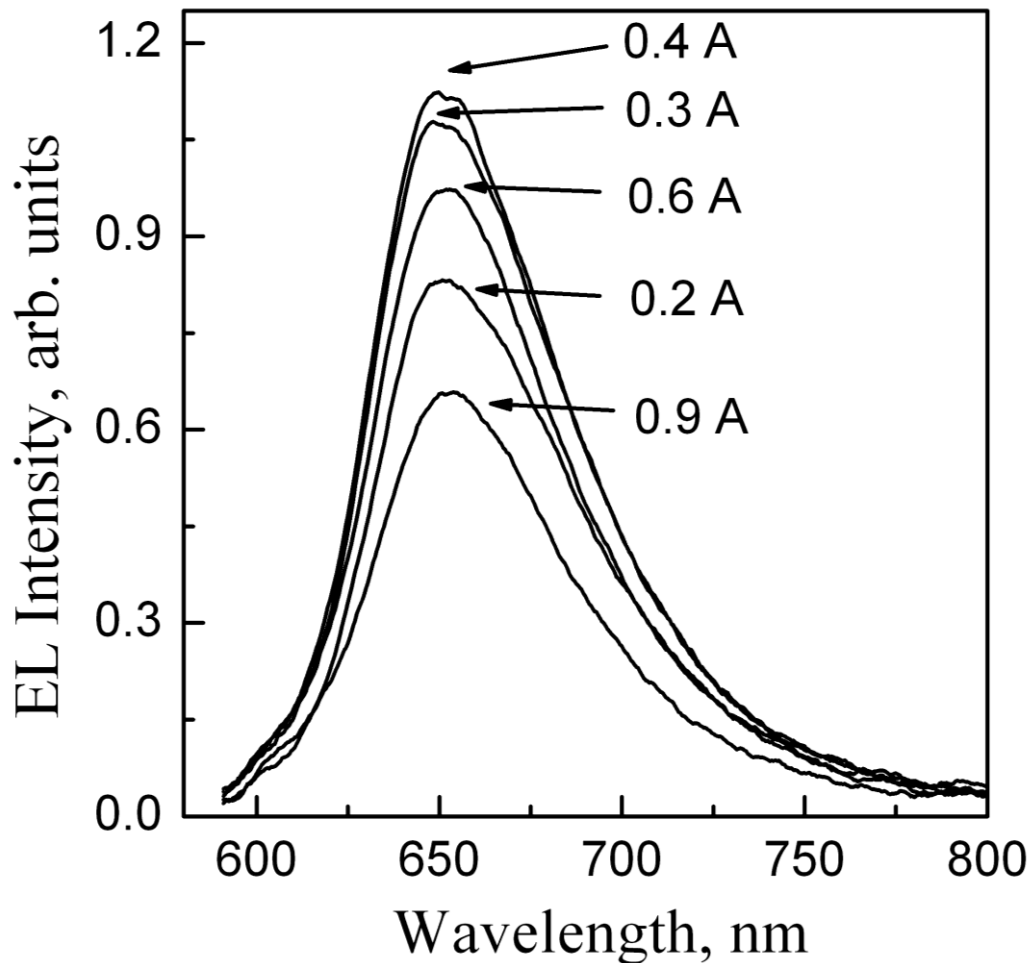


Рисунок 6. Спектры электролюминесценции светодиодной гетероструктуры GaAsPN/GaP через прозрачный электрод, сформированный из графена, при различных токах накачки.

При токах накачки в диапазоне 0.2–0.4 А обнаружены увеличение интенсивности люминесценции и незначительный коротковолновый сдвиг максимума линии электролюминесценции, при токах накачки в диапазоне 0.4–0.9 А наблюдаются уменьшение интенсивности люминесценции и длинноволновый сдвиг максимума линии электролюминесценции.

Коротковолновый сдвиг максимума линии электролюминесценции, вероятно, обусловлен заполнением вышележащих состояний активной области гетероструктуры при увеличении накачки, при этом интенсивность сигнала растет. Длинноволновый сдвиг обусловлен разогревом активной области, при этом интенсивность сигнала падает, что наблюдалось и ранее при исследовании влияния температуры образца на его электролюминесцентные свойства (рис. 3, 4). При высоких токах накачки последний механизм начинает доминировать. Тем не менее максимальный сдвиг спектрального положения максимума линии электролюминесценции в диапазоне токов накачки 0.2–0.9 А не превышает 2 нм. Для сравнения, коммерческие светодиоды на основе AlInGaP демонстрируют сдвиг положения максимума спектра

электролюминесценции на 13 нм (с 590 до 603 нм) при увеличении тока накачки с 10 до 60 мА [142]. Оценочные расчеты, основанные на сопоставлении зависимостей, приведенных на рисунке 5 и 7, дают значение температуры образца 80–90°C при токе накачки 0.9 А.

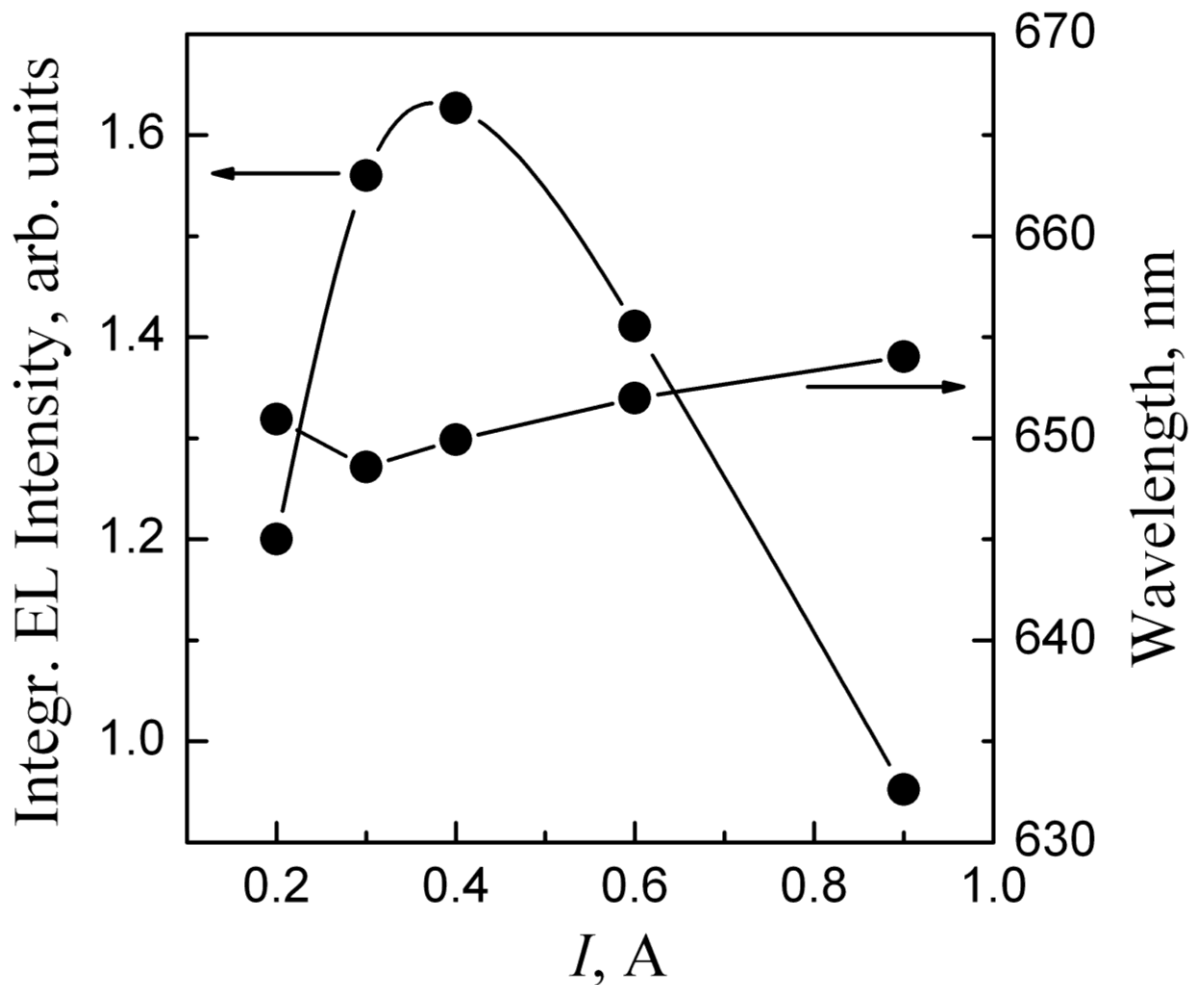


Рисунок 7. Зависимость интегральной интенсивности электролюминесценции (кривая 1) и спектрального положения максимума линии электролюминесценции (кривая 2) от тока накачки.

Стоит отметить, что за счет изменения активной области структуры на основе GaPNAs (вставки слоев GaPNAs с различной шириной запрещённой зоны в диапазоне 1.67-1.95 эВ.) и активации трех видов переходов между подзонами E_- и E_+ , между потолком валентной зоны и подзоной E_- и между потолком валентной зоны и подзоной E_+ возможно реализовать излучение в необычайно широком спектральном диапазоне, от 350 до 1050 нм, что также впервые продемонстрировано в рамках диссертационной работы. Визуально, за счет смешения излучения с разной длиной волны, это теплый белый свет с слегка желтоватым оттенком (спектры ЭЛ приведены на рисунке 8).

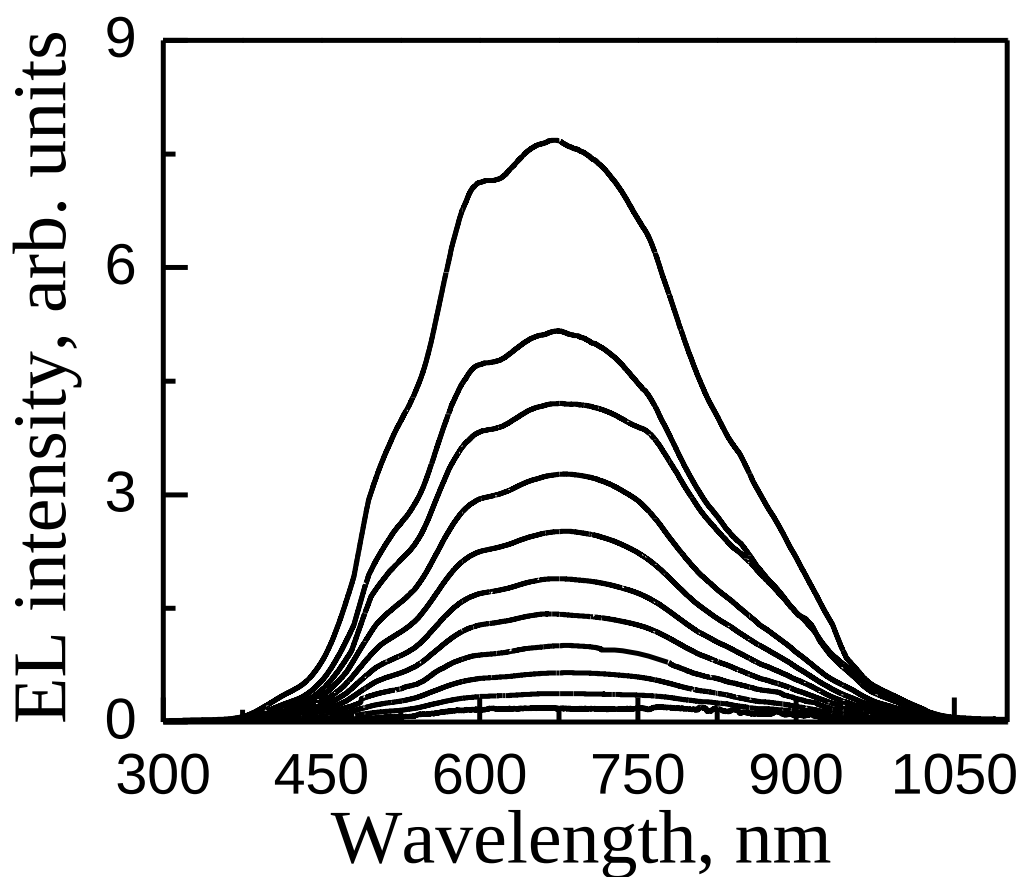


Рисунок 8. Спектры электролюминесценции одной из спрoцессированных круглых мез (диаметр 300 мкм). Нижний спектр соответствует напряжению, равному 5 В. Последующие спектры измерены при увеличении прикладываемого напряжения с шагом 1 В вплоть до 14 В, включительно. Верхний спектр измерен при напряжении в 18 В.

§3.2 ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕГРАЦИИ ГРАФЕНА И СВЕТОДИОДНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ МАССИВА GaN ПИРАМИД, ОСОБЕННОСТЕЙ ТОКОПЕРЕНОСА В ОДИНОЧНЫХ GaN ВИСКЕРАХ С ГРАФЕНОВЫМ КОНТАКТОМ

К настоящему моменту, большой интерес наблюдается к тематике интеграции графена и одномерных и квазиодномерных структур. В частности, графен используется как в качестве подложки для роста нановискеров [144] так и в качестве прозрачного контакта [145]. Интеграция графена и нановискеров весьма перспективна для ряда применений, таких как солнечная энергетика [145], пьезогенераторы [146], суперконденсаторы [147], светодиоды [148], газовые сенсоры [149]. Несколько видов фотодетекторов нановискеры/графен были недавно представлены на основе CdS [150] and ZnO [151, 152] нановискеров.

Главное преимущество графена для данных применений это высокая прозрачность и проводимость. Эти характеристики особенно важны в коротковолновой области спектра, так как на данный момент отсутствуют материалы, обладающие одновременно высокой прозрачностью в УФ области и проводимостью.

§3.2.1 ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СВЕТОДИОДНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ МАССИВА GaN ПИРАМИД

К настоящему моменту, вискеры и пирамиды на основе нитрида галлия (GaN) представляют повышенный интерес для создания светодиодов на их основе. Данные структуры с пониженной размерностью позволяют увеличить внешнюю квантовую эффективность светодиодов без использования просветляющего покрытия (высокий показатель преломления GaN затрудняет вывод излучения и требует нанесения просветления или структурирования планарной структуры).

Сильная структурированность поверхности в данном случае, уменьшающая переотражение внутри структуры и увеличивающая долю выводимого излучения наряду с возможностью интеграции в кремниевую технологию [153] позволяют говорить о перспективности данного подхода при создании светодиодов (LED). В свою очередь, «прямозонность» нитридов и возможность варьирования ширины запрещенной зоны от 6.2 эВ для AlN до 0.7 эВ для InN позволяют перекрывать широкую область спектра для создания светодиодов на их основе [154].

Традиционно используемые планарные нитридные структуры обладают высокой плотностью дислокаций (порядка $10^8 \div 10^{10} \text{ см}^{-2}$), обусловленной рассогласованием по параметру кристаллической решетки между подложкой и планарной GaN структурой.

Существует ряд подходов, позволяющих уменьшить плотность дислокаций, среди которых одним из самых эффективных является создание микропор, подробно описанный в работе [155]. Данный подход позволяет уменьшить плотность дислокаций вплоть до 10^7 см^{-2} . Также широко применяется подход, основанный на релаксации напряжений за счет формирования толстого буферного слоя, выращенного на подложке (метод «заращивания дефектов») [156].

В свою очередь, нитриды на основе массива вискеро́в или массива пирамид могут быть выращены без дислокаций [157] с помощью различных методик, таких как молекулярно-пучковая эпитаксия с плазменным источником азота (PAMBE) [158], металлоорганическое осаждение (MOCVD) [158], металл-органическая газофазовая эпитаксия (MOVPE) [159]. Благодаря геометрии пирамид [160], возможности их роста в определенных направлениях в областях, не покрытых слоем оксида/нитрида кремния (“selective area growth method”) возможна реализация электролюминесценции без потери эффективности люминесценции. Более того, за счет интеграции пирамид с МКЯ на основе InGaN/GaN на поверхности планарных GaN структур удастся реализовать белое свечение [161]. Также изменять интенсивность электролюминесценции вискеро́в/пирамид можно за счет изменения их диаметра.

Таким образом, реализация светодиодов на основе GaN пирамид с множественными квантовыми ямами является весьма перспективным направлением для создания светодиодов видимого спектра в одном чипе.

При работе светодиода инжекция носителей осуществляется через контактные области и, таким образом, именно их площадь определяет эффективность люминесценции. Равномерное растекание тока по поверхности обеспечивает однородность эмиссии. Нанесение прозрачных контактов положительно сказывается как на эффективности люминесценции, так и на надежности работы LED [162]. Наибольшие применения нашли прозрачные электроды на основе ITO. Однако, как показано в [163], использование данного соединения в качестве р-контакта к GaN приводит к формированию барьера Шоттки. Более того, при больших плотностях тока происходит электромиграция индия в активную область (результаты приведены ниже).

Нанесение промежуточных слоев, таких как Ni или NiO между ITO и структурой LED для улучшения контактных свойств, приводит к дополнительному поглощению света [164].

Существует целый ряд работ, в которых в качестве контакта к планарным GaN светодиодам использовался графен [165-167]. Использование графена позволяет реализовать омический контакт к p-GaN [167].

Несмотря на большой интерес к использованию графена в качестве прозрачного контакта большой площади к планарному нитриду галлия – на данный момент не

продемонстрирована интеграция графена с сильноструктурированными поверхностями GaN, такими как вис커еры, пирамиды для использования в качестве светодиодов. В силу высоких прочностных характеристик графена (прочность на разрыв около 130 ГПа, высокой жесткости (деформация на разрыв достигает значения в 25%)), предполагается, что графен может быть использован в качестве контакта к столь сильноструктурированной подложке.

В работе исследовались светодиодные структуры на основе массива GaN пирамид, сформированные с помощью “selective area growth” метода. На подложке сапфира выращивается слой n-GaN, далее наносится слой SiO₂ или Si₃N₄. С помощью наноимпринт литографии или электронной литографии и шагов реактивного ионного травления (RIE) открываются окна (типичный диаметр окон составляет 40 нм), через которые начинается рост пирамид с помощью металл-органической газовой эпитаксии (MOCVD). Таким образом, формируется светодиодная структура. Основание вискера (core) – n-GaN, активная область – набор множественных квантовых ям InGaN, внешняя оболочка (shell) – p-GaN.

После роста с помощью травления в индуктивно-связанной плазме (ICP etching) вытравливается область под n-контакт.

Далее на поверхности пирамид осуществляется формирование квадратных площадок с размерами 300×300 мкм² за счет напыления Ni/Au слоев через сформированную оптической литографией маску.

В работе исследовались два типа прозрачных контактов: на основе ИТО и на основе графена. ИТО наносился через маску из фоторезиста, аналогично этапу взрывной литографии при нанесении металла. В случае графенового контакта последовательность процессирования была следующей: графен переносился на поверхность гетероструктуры, затем с помощью оптической литографии и травления в кислородной плазме создавались графеновые мезы с размерами 300×300 мкм² из листа графена площадью 1 см².

Использование ИТО в качестве прозрачного контакта приводит к расширению спектров ЭЛ и сдвигу в синюю область спектра (рисунок 9) с ростом токов накачки. Увеличение тока накачки до 20 мА соответствует визуально белому свечению (рисунок 10). Данное уширение спектров электролюминесценции с ростом токов накачки может быть связано с активацией квантовых ям с различным содержанием индия, расположенных на различном расстоянии относительно вершины пирамиды (слой ИТО покрывает всю поверхность пирамид).

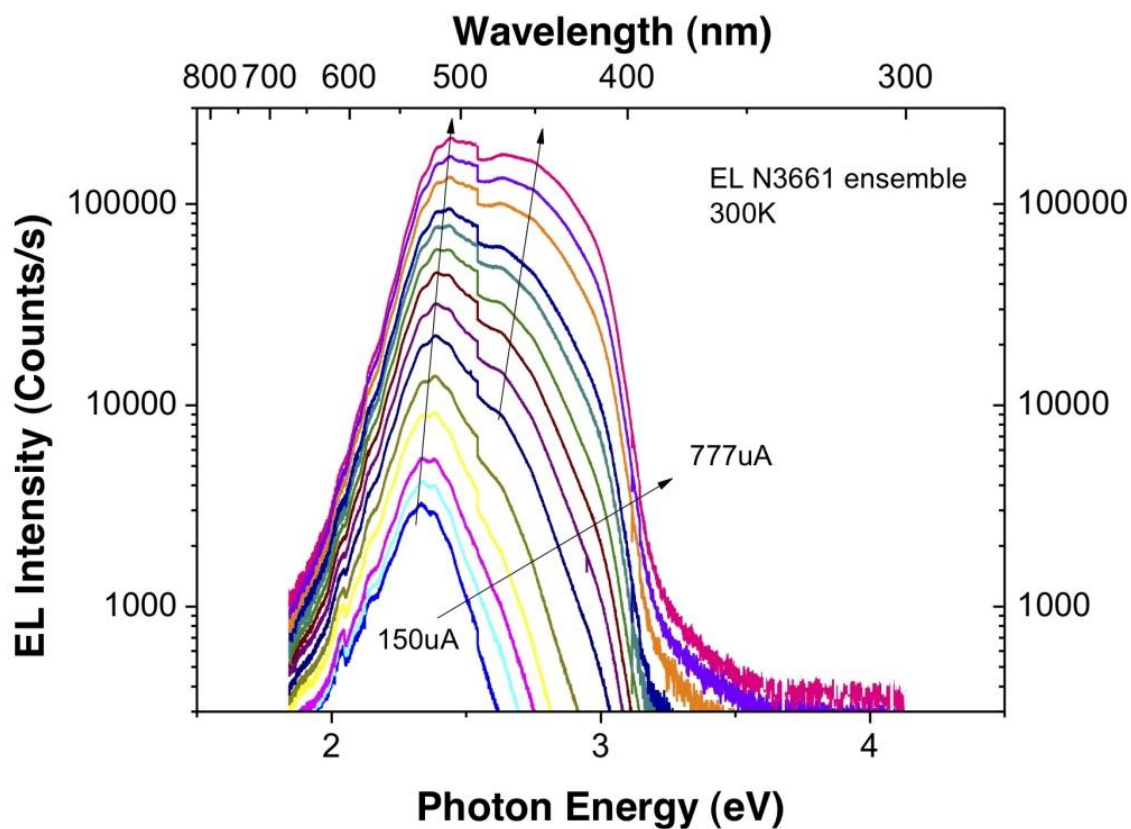


Рисунок 9. Спектры ЭЛ GaN светодиодной гетероструктуры с ИТО в качестве прозрачного контакта. Нижний спектр соответствует току накачки в 150 мкА, верхний – 777 мкА.

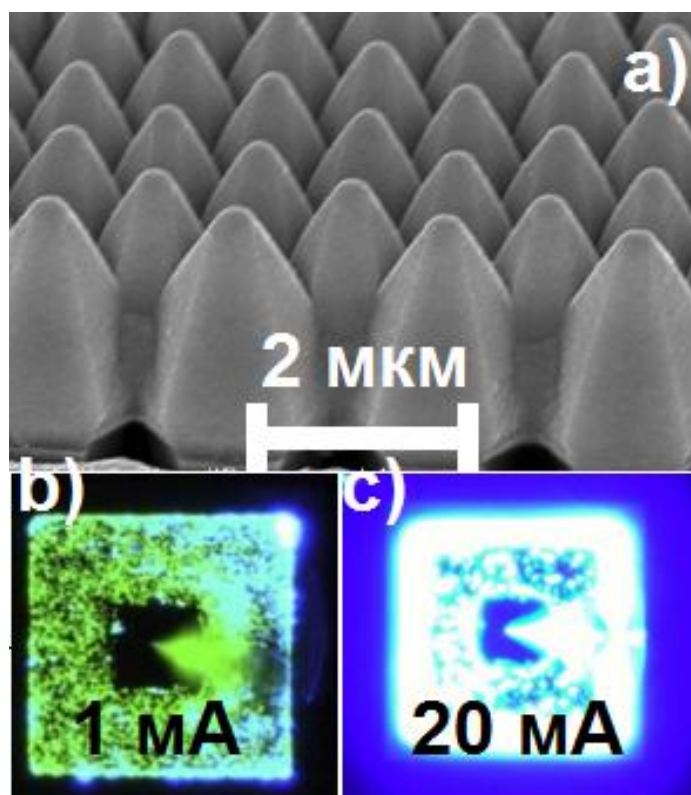


Рисунок 10. а) СЭМ изображение пирамид с ИТО, в качестве прозрачного контакта. б), с) Фотографии ЭЛ при различных токах накачки: б) 1 мА, с) 20 мА.

Данный факт послужил основанием к выбору альтернативного материала в качестве прозрачного контакта, который осуществляет точечный контакт только с вершинами пирамид. Использование 4-слойного графена в качестве прозрачного контакта позволило реализовать точечный контакт с вершинами пирамид. СЭМ изображение (рисунок 11) демонстрирует спрощенную светодиодную структуру с графеновым контактом. В ходе работы достигнуто равномерное покрытие графеном массива пирамид. Типичный диаметр точечного контакта между вершинами пирамид и графеном составляет $50\div 60$ нм.

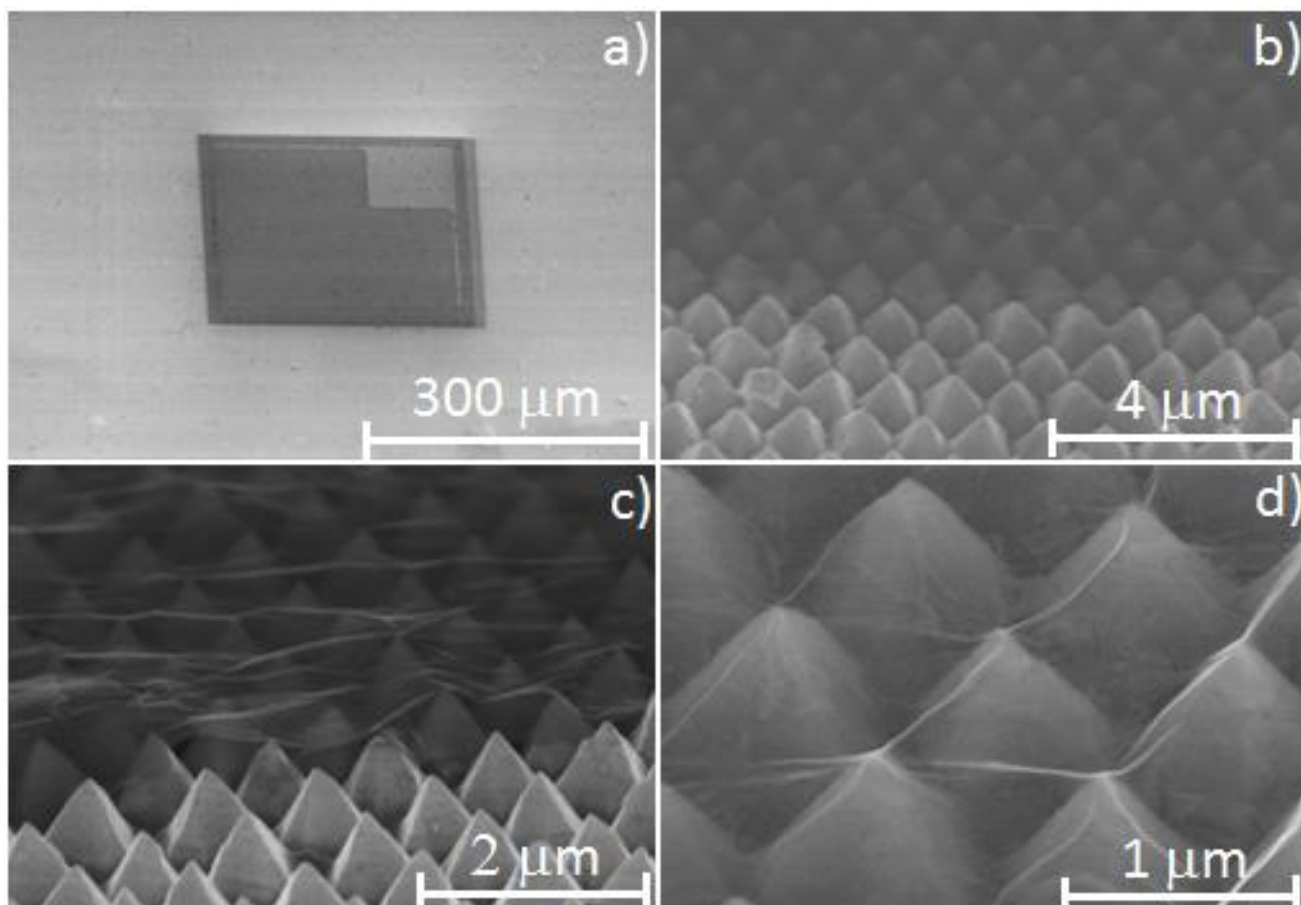


Рисунок 11. СЭМ изображение спрощенной светодиодной структуры. а) общий вид мезы с размерами 300×300 мкм²; б) вид границы мезы (верхняя часть покрыта графеном, нижняя – область вне графеновой мезы); в) вид границы мезы с большим увеличением (верхняя часть покрыта графеном, нижняя – область вне графеновой мезы); г) область мезы, покрытой графеном.

Несмотря на малую площадь контакта графен обеспечивает достаточную инжекцию носителей заряда. Предельная плотность тока, измеренная для 4-слойного CVD-графена составляет $10^8\div 10^9$ А/см². Типичная вольт-амперная характеристика одной из измеряемых мез представлена на рисунке 12. Электролюминесценция начинается при напряжении в 4 В с

уровнем тока порядка 0,15 мА. Отметим, что благодаря использованию графена удалось избежать уширения спектров, наблюдаемых при использовании ИТО в качестве прозрачного контакта. Вставка рисунка 12 демонстрирует фотографию ЭЛ, соответствующую току накачки в 25 мА.

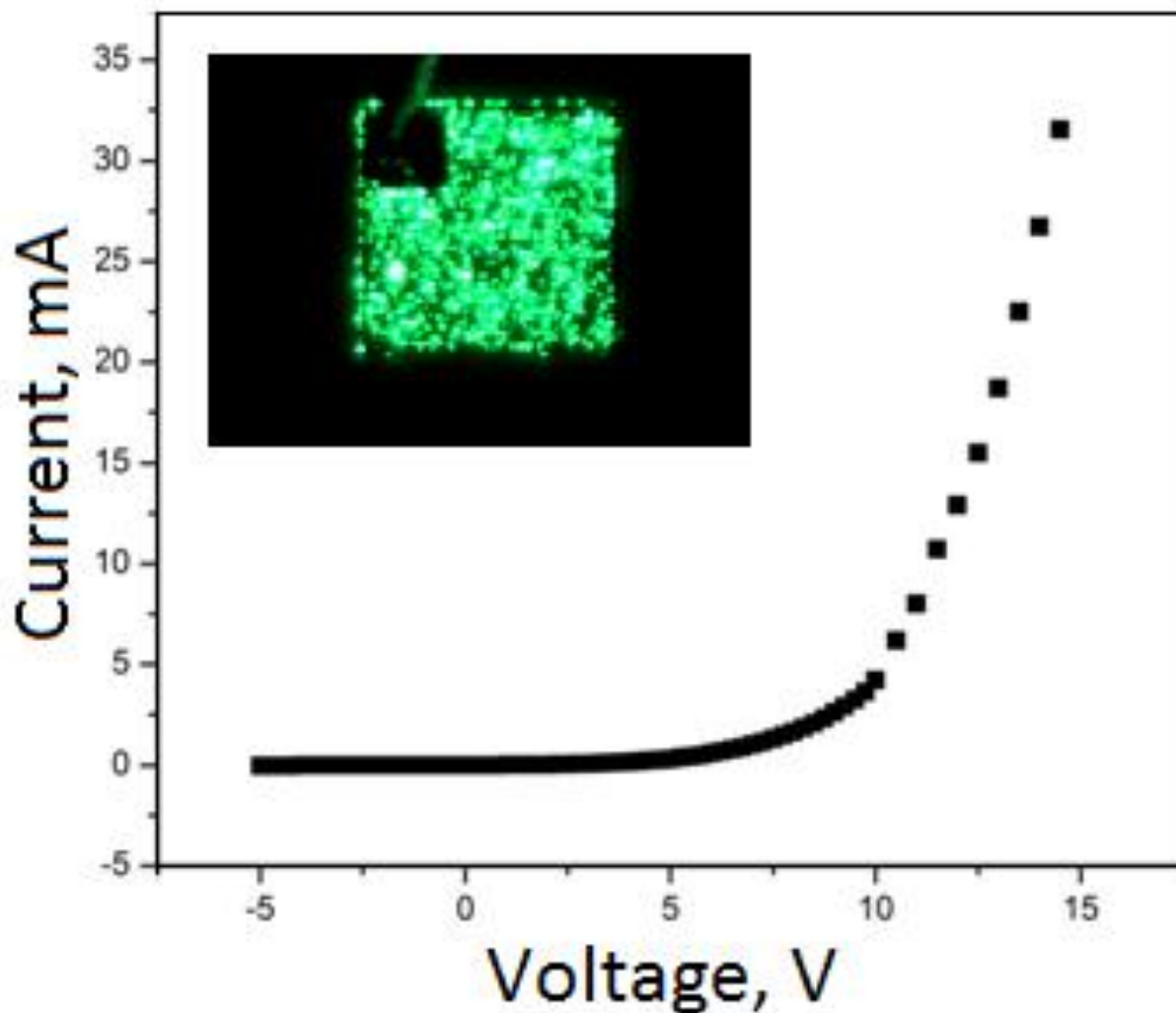


Рисунок 12. ВАХ одной из измеренных мез. Вставка демонстрирует электролюминесценцию при токе накачки в 25 мА.

Спектры электролюминесценции при различных токах накачки измерялись при комнатной температуре с помощью Jobin Yvon Triax 180 спектрометра и представлены на рисунке 13. Существенного сдвига в коротковолновую область спектра (аналогичного случаю использования ИТО) не наблюдается при применении графена в качестве прозрачного проводящего контакта (рисунок 13).

Максимальная интенсивность электролюминесценции достигнута при плотности тока порядка 130 A/cm^2 (рисунок 14).

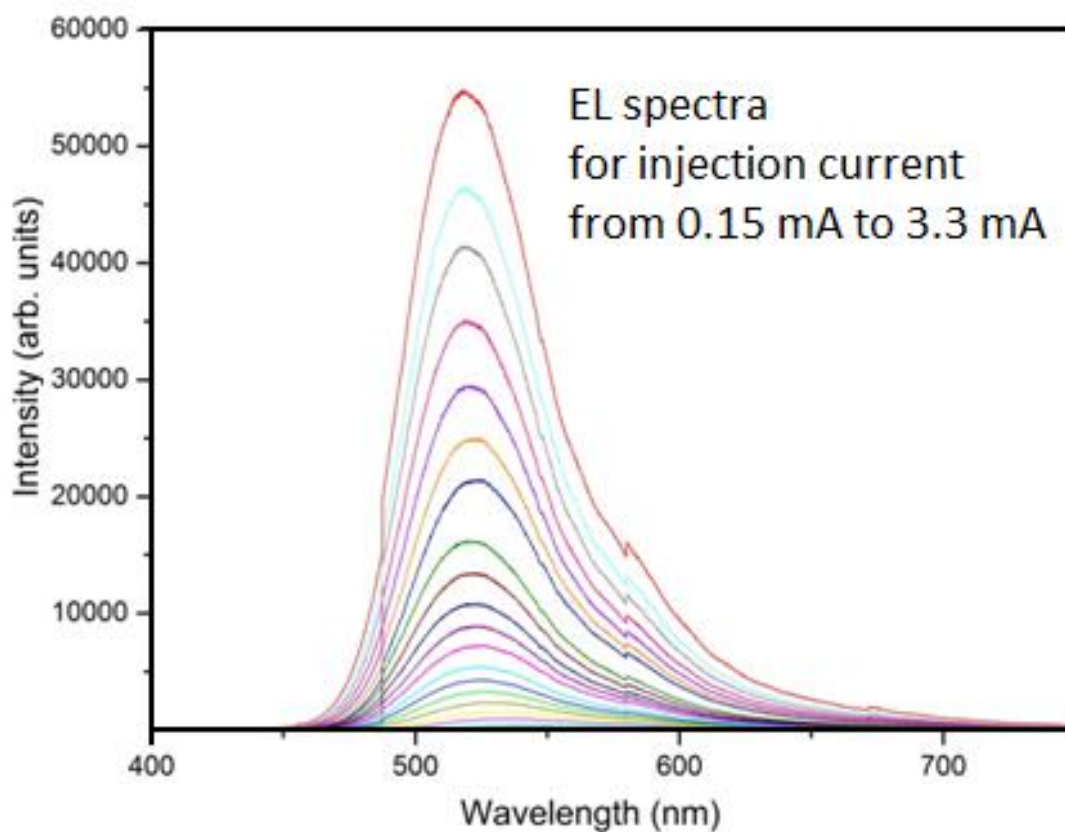


Рисунок 13. Спектры электролюминесценции, измеренные через прозрачный графеновый контакт. Нижний спектр соответствует току накачки в 0,15 мА, верхний – 3,3 мА.

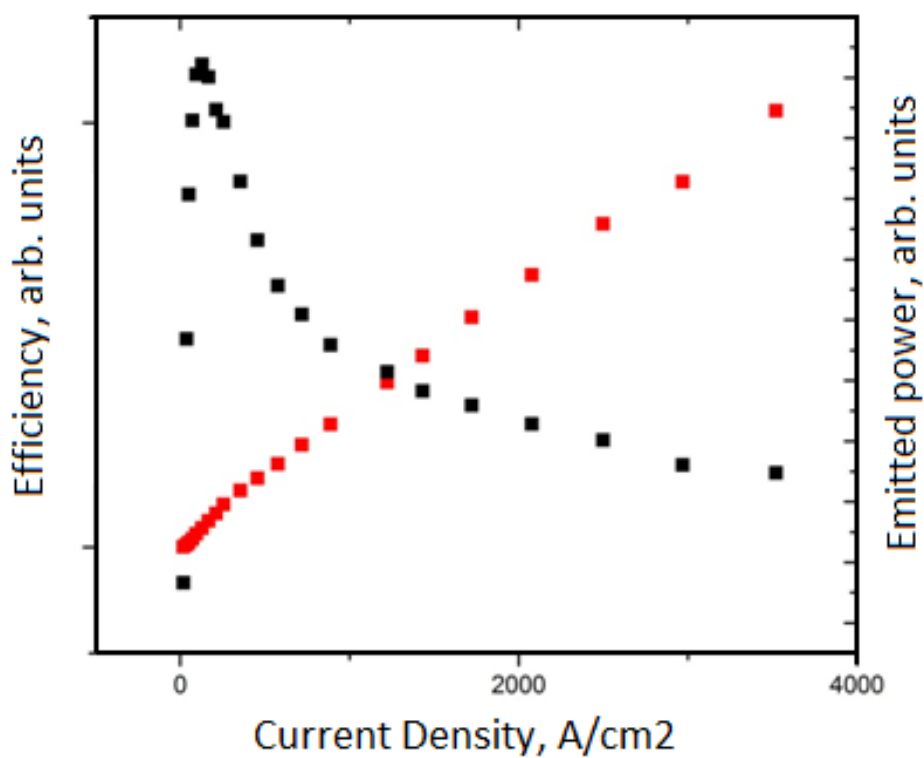


Рисунок 14. Зависимость эффективности электролюминесценции от плотности токов накачки.

Зависимость положения максимума интенсивности спектра электролюминесценции от плотности токов накачки представлена на рисунке 15. Максимальная интенсивности электролюминесценции соответствует энергии 2,3 эВ (537 нм). С ростом плотности тока вплоть до 3500 А/см² наблюдается сдвиг положения максимума в коротковолновую область спектра до 2,39 эВ (518 нм).

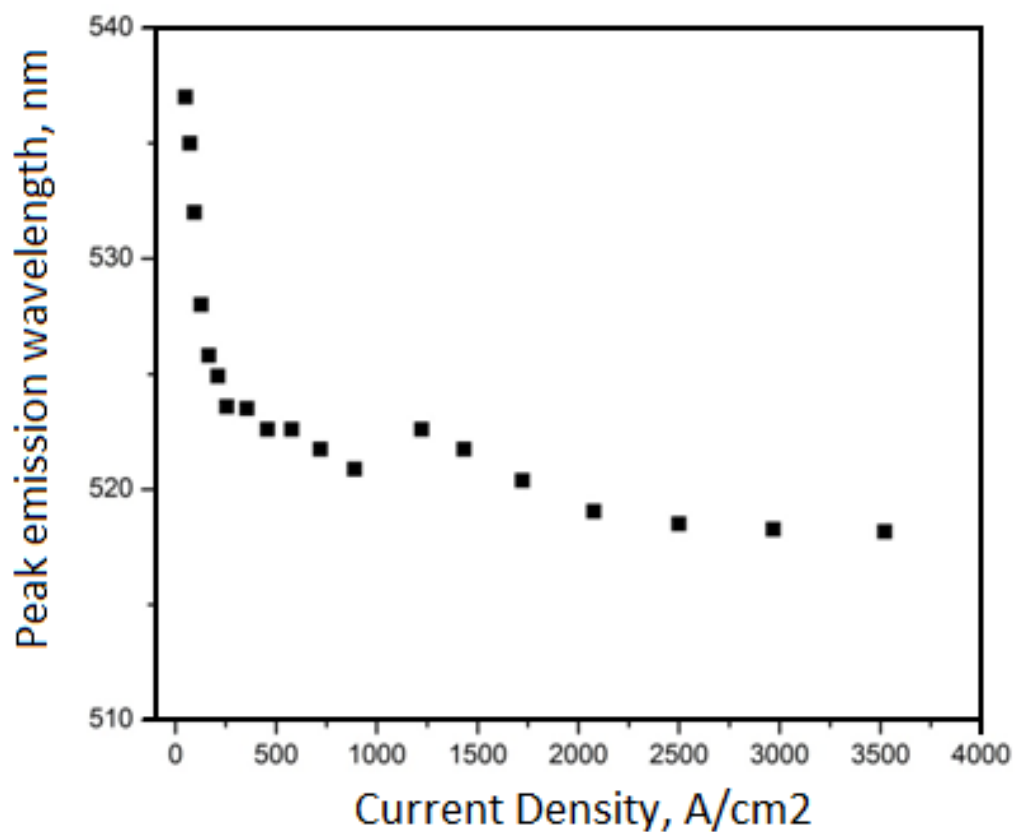


Рисунок 15. Зависимость положения максимума интенсивности спектра электролюминесценции от плотности токов накачки.

§3.2.2 ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОДИНОЧНЫХ GaN ВИСКЕРОВ, ГДЕ ГРАФЕН ИСПОЛЬЗУЕТСЯ В КАЧЕСТВЕ ПРОЗРАЧНОГО КОНТАКТА

К настоящему моменту, исследованию свойств одиночных вискеро́в посвящено огромное число работ. Точная характеристика свойств одиночного объекта лежит в основе контролируемого изменения свойств массива вискеро́в для ряда практических применений. На сегодняшний день, наряду с традиционным исследованием проводимости 4-х зондовым методом [168] продемонстрировано изучение коэффициента термоэдс одиночных вискеро́в [169], измерение теплопроводности [170] и эффекта Холла для одиночных вискеро́в [171].

Исследованию оптических свойств, таких как катодолюминисценция [172], спектроскопия фототока [173], спектроскопия фотолюминесценции с временным разрешением [174], двухфотонная люминесценция [175], электролюминесценция [176] уделено большое внимание научного сообщества. Данный интерес обусловлен, с одной стороны, применениями вискеро́в в оптоэлектронике, с другой – возможностью более полной характеристики свойств, созданию картины транспорта в нановискерах за счет комбинации оптических и электрических методов измерения.

Использование вискеро́в в оптоэлектронике главным образом связано с созданием эффективным светоизлучающих структур и фотоприемников. В основе увеличения эффективности электролюминесценции массива вискеро́в лежит подход, основанный на исследовании оптических свойств одиночных вискеро́в [176]. Использование металлических непрозрачных контактов к одиночным вискерам приводит к затенению поверхности светоизлучающей структуры. При типичных размерах вискера в несколько микрон использование металла накладывает дополнительные ограничения при изучении оптических свойств вискеро́в. В свою очередь, для получения полной информации об уровне легирования вдоль вискера (выявления областей, насыщенных индием в GaN/InGaN “core-shell” структурах), разброса по глубине квантовых ям, их вклада в излучательную рекомбинацию использование прозрачных контактов при изучении оптических свойств является предпочтительным. Как говорилось ранее, при напылении ИТО на поверхность GaN формируется барьер Шоттки [164]. Данный факт наряду с существенным поглощением света в коротковолновой области спектра накладывает явные ограничения на применения ИТО в качестве прозрачного контакта к нитриду галлия.

Несмотря на большой интерес к использованию графена в качестве прозрачного контакта большой площади к планарному нитриду галлия – на данный момент не продемонстрировано использование графена в качестве прозрачного контакта к одиночным вискерам для изучения их оптических свойств.

В свою очередь, задача создания контакта к объекту (вискеру) с длиной порядка 2 микрон и диаметром около 300 нм сопряжена как с рядом технологических трудностей, так и трудностей с измерением оптических свойств объекта с такими размерами.

Стандартный подход при создании контактов к одиночным вискерам основан на использовании электронной литографии [171]. На первом шаге, с помощью электронной литографии и этапов нанесения металла на подложке кремния создается набор меток-крестов. Следующий шаг состоит в диспергировании вискероидов на поверхность подложки с метками. После этого беспорядочно разбросанные вискероиды заливаются слоем водород-силсесквиоксана (Hydrogen silsesquioxane - HSQ). После визуализации толщины нанесенного слоя HSQ (с помощью электронной микроскопии) – производится стравливание части слоя HSQ для открытия вискероидов и создания контактов к ним. Следующий этап состоит в считывании координат каждого вискера согласно крестам-меткам с помощью электронного микроскопа с интерферометрическим столом. По исследованным координатам производится создание дизайна контактов к каждому вискеру. С помощью электронной литографии проводится экспозиция по меткам совмещения и напыляется слой металла с последующим шагом взрывной литографии. Как видно из данного описания – создание контактов к одиночным вискерам является сложным многостадийным этапом.

Цель данных исследований состояла в разработке этапов процессирования структур (разработка этапов формирования неметаллических прозрачных р-контактов субмикронных размеров к одиночным GaN вискерам), где в качестве р-контакта будет впервые использован графен, а также в измерении их оптических свойств (спектров электролюминесценции) через прозрачный графеновый контакт микронной площади на основе CVD-графена.

В работе исследовались GaN вискероиды с набором InGaN квантовых ям, выращенные MOCVD методом по методике, аналогичной росту пирамид, описанной выше в первой части данной главы. После процесса роста производилось диспергирование вискероидов (в ультразвуке в растворе изопропилового спирта). Затем спиртовой раствор с вискероидами раскручивался на подложке Si/SiO₂ с заранее сформированными на поверхности подложки метками совмещения. Метки создавались с помощью электронной литографии и последующих шагов нанесения металла. Далее на подложку с вискероидами наносился слой HSQ, который под воздействием отжига трансформировался в SiO_x группы. Следующий шаг состоял в планаризации и открытии одиночных вискероидов, залитых слоем HSQ. Стравливание HSQ до нужной толщины производилось с помощью реактивного ионного травления (RIE) и последовательного контроля с помощью сканирующей электронной микроскопии. Следующий шаг процессирования состоял в переносе монослойного графена, выращенного CVD-методом на подложку Si/SiO₂ с беспорядочно разбросанными GaN вискероидами. Считывание координат каждого вискера

производилось с помощью электронного литографа на базе Raith системы с интерферометрическим столом согласно меткам, созданным на первом этапе процессирования. В соответствии с координатами вискером создавался дизайн графенового контакта. После электронной литографии с негативным резистом – слой графена вытравливался в областях, незащищенных резистом с помощью кислородной плазмы. Таким образом, был сформирован графеновый р-контакт к одиночным вискерам. Этап создания металлического n-контакта на основе Ti/Al/Ti/Au аналогичен вышеописанной последовательности создания р-контакта: создание дизайна к одиночным вискерам в соответствии с их координатами, экспозиция в локальных координатах, далее был включен этап снятия окисла в растворе соляной кислоты непосредственно перед нанесением Ti/Al/Ti/Au слоев.

Типичный вид спрощенных контактов к одиночным вискерам представлен на рисунок 16. Площадью покрытия графеном вискера составляет около 1 мкм^2 .

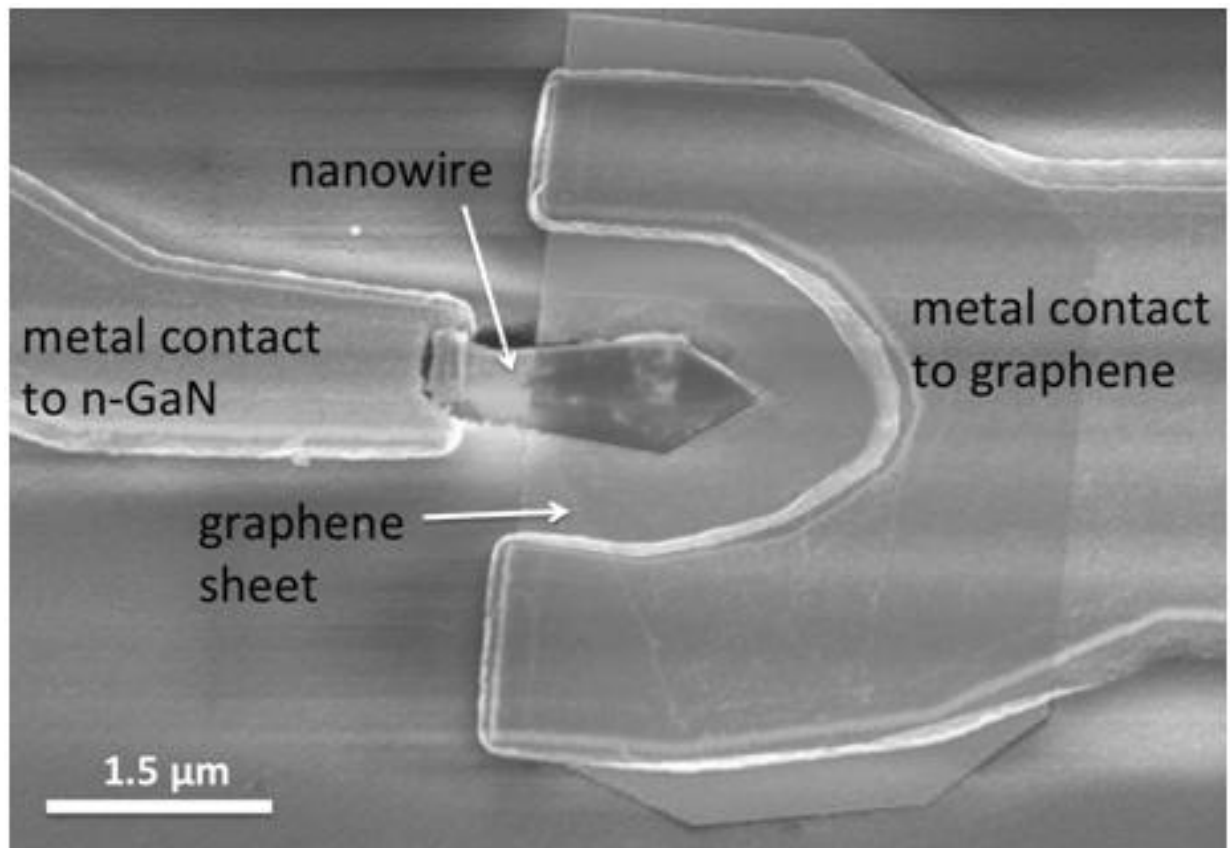


Рисунок 16. Спрощенная структура InGaN/GaN вискера для измерения спектров электролюминесценции через прозрачный графеновый контакт.

Типичная вольт-амперная зависимость представлена на рисунке 17. Ток утечки при -5 В составляет 3.5×10^{-2} мкА. Электролюминесценция начинается при токе накачки в 0.16 мкА (соответствует напряжению 6 В).

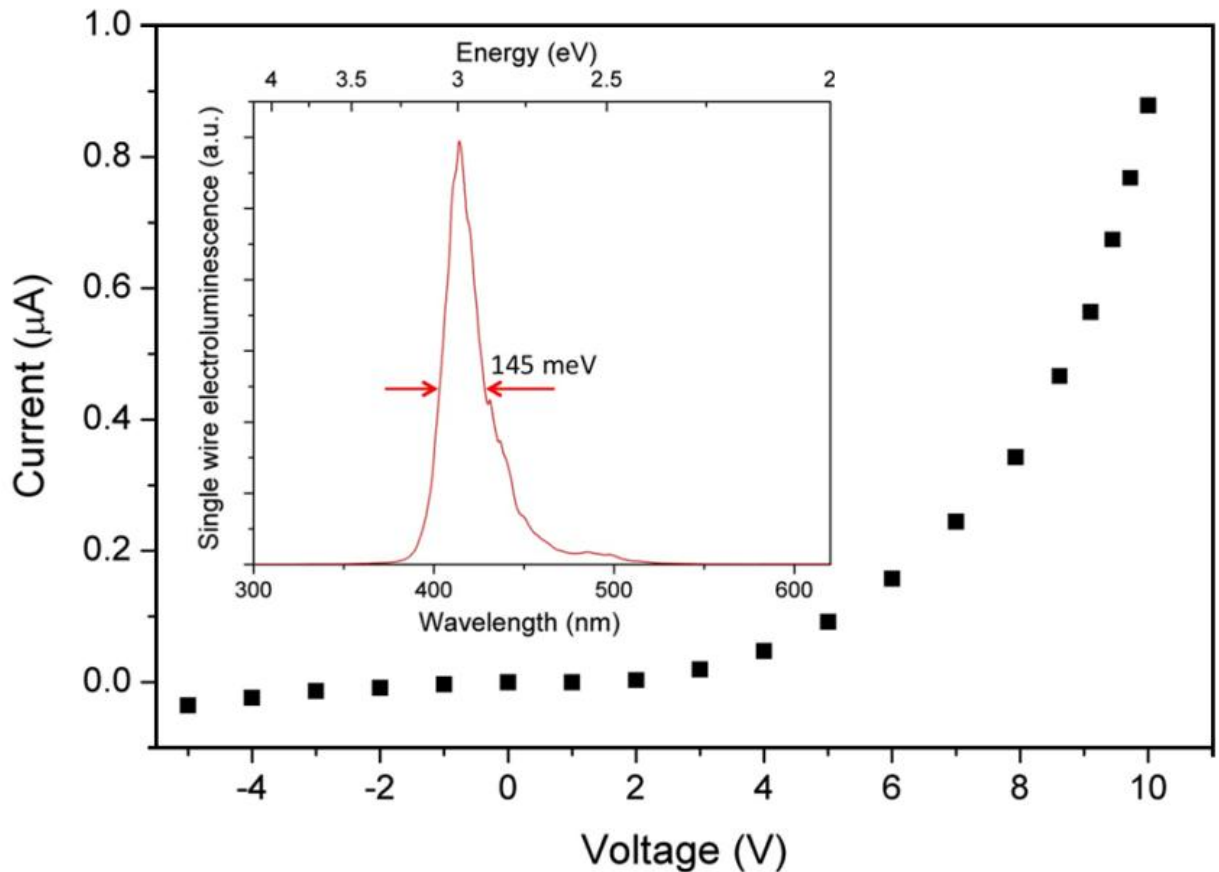


Рисунок 17. Вольт-амперная характеристика одиночного GaN вискера с квантовыми ямами InGaN, измеренная при пропускании тока через прозрачный графеновый контакт, вставка демонстрирует спектр ЭЛ (соответствует накачке в 10 мкА). Максимум спектра соответствует длине волны в 415 нм, полуширина, FWHM, составляет 145 мэВ.

При эффективной длине границы графен/металл в 5,5 мкм была произведена оценка плотности тока через графеновый контакт. Последняя составила величину $\sim 6 \times 10^5$ А/см². Стоит отметить, что в данном случае предполагалось, что ток течет равномерно по всей поверхности и не учитывает особенностей геометрии структуры.

На рисунке 18 представлено сравнение ВАХ двух вискеро́в: один – с графеновым р-контактом, второй с точечным металлическим р-контактом на основе Ni/Au. Контакт никель/золото демонстрирует более крутой рост тока в сравнении с графеном. По порядку величины тока разницы между графеновым контактом и контактом Ni/Au не наблюдается.

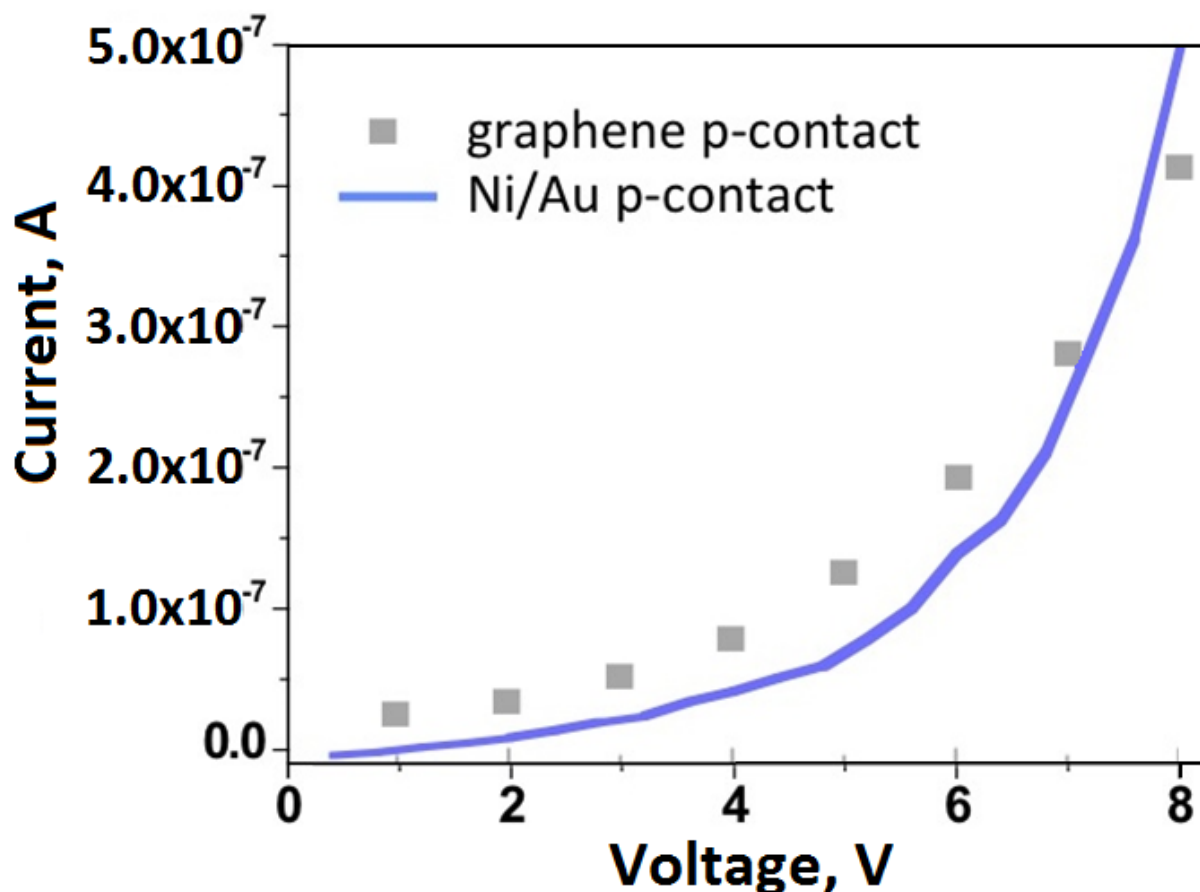


Рисунок 18. ВАХ вискера с графеновым контактом и вискера с контактом Ni/Au.

Спектры электролюминесценции одиночного вискера с графеновым р-контактом приведены на рисунке 19 а). С ростом тока накачки наблюдается сдвиг положения пиков. При величине тока в 0,16 мкА наблюдается одиночный «зеленый» пик с длиной волны 494 нм (полуширина, FWHM, составляет 118 мэВ). При токе в 0.37 мкА возникает второй «синий» пик на длине волны в 430 нм. С дальнейшим ростом тока интенсивность данного «синего» пика быстро возрастает, в то время как интенсивность «зеленого» пика на длине 494 нм слабо возрастает. Отметим также сдвиг «синего» пика в коротковолновую область с 430 нм (соответствует току в 0.4 мкА) до 415 нм (соответствует току в 10 мкА) и одновременное уширение спектра ЭЛ.

Аналогичное изменение спектров ЭЛ от токов накачки продемонстрировано на “reference” образце, состоящем из параллельно соединенных более чем 42000 вискеров с р-контактом на основе Ni/Au (рисунок 19 b)). ЭЛ при малых токах накачки соответствует пику в (494 нм, FWHM = 228 мэВ), второй «синий» пик соответствует меньшим длинам волн и существенно сдвигается в синюю область с увеличением токов накачки (вплоть до 424 нм, FWHM = 258 мэВ).

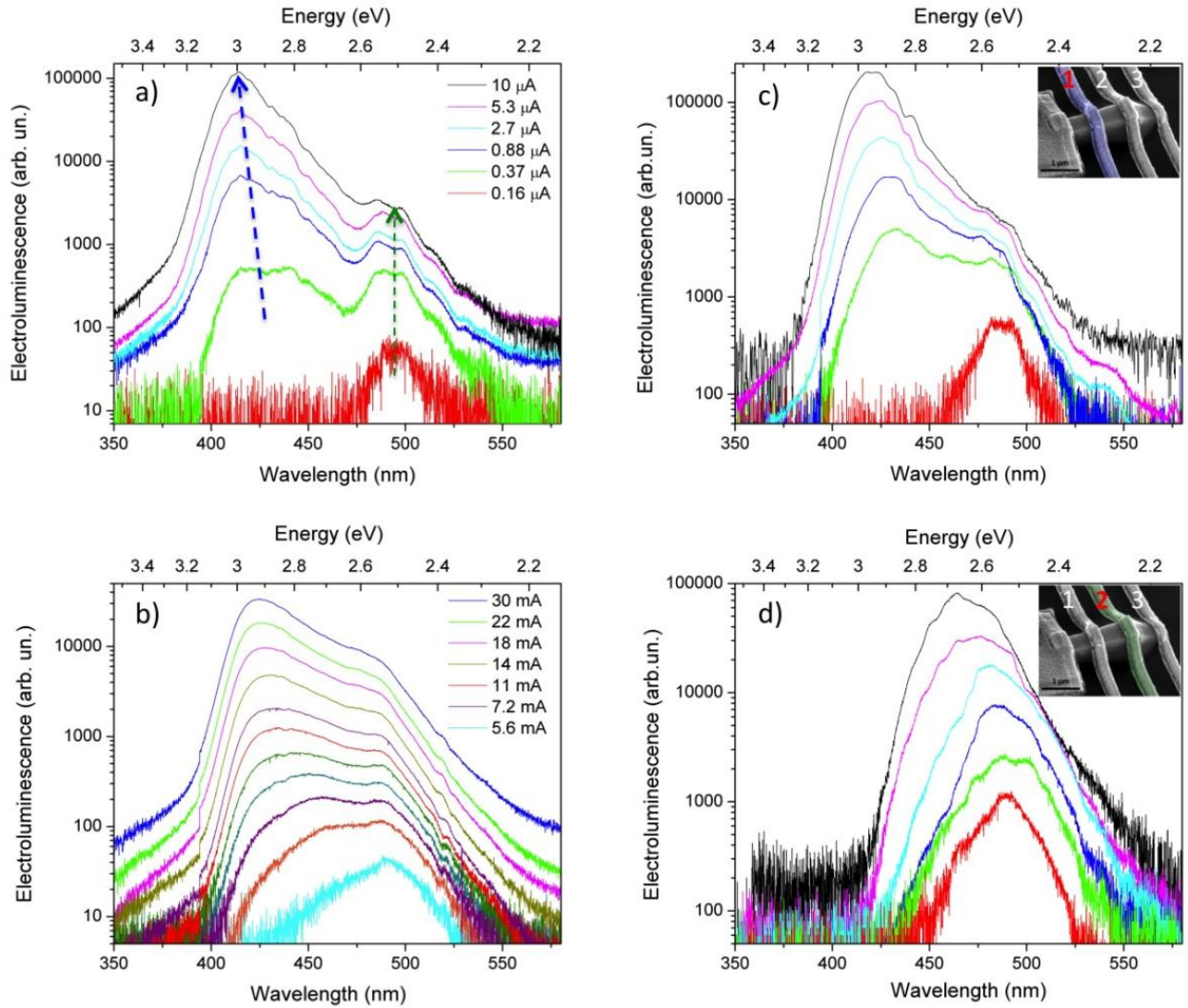


Рисунок 19. Спектры электролюминесценции при различных токах накачки. а) для одиночного вискера с графеновым р-контактом, б) для массива вискеро́в с р-контактом на основе Ni/Au, в) для одиночного вискера с точечным металлическим р-контактом в середине m -плоскости, д) для одиночного вискера с точечным металлическим р-контактом в области перехода с плоскости $\{10-10\}$ к $\{10-11\}$.

Показано хорошее соответствие между пиками спектров (а также сдвигом положения пиков с ростом накачки) одиночного вискера с графеновым р-контактом и массива вискеро́в с стандартным металлическим контактом на основе Ni/Au. Уширение спектров (рост FWHM) для случая массива вискеро́в обусловлено флуктуацией состава на больших расстояниях и некоторой неоднородностью инжекции.

Рисунок 19 в) и д) демонстрируют спектры ЭЛ с ростом токов накачки с 0.08 мкА до 15 мкА для одиночного “reference” вискера, имеющего три металлических р-контакта (см. вставки рисунок 4 в, д)). Для контакта 1, расположенного в середине неполярной m -плоскости (плоскость $\{10-10\}$) спектры ЭЛ при различных токах накачки аналогичны спектрам с

графеновым р-контактом: при малых токах возникает «зеленый» пик (соответствует 488 нм), при дальнейшем увеличении тока сильно возрастает интенсивность «синего» пика (419 нм). В свою очередь, для контакта с номером 2, расположенного в области перехода с *m*-плоскости (плоскость {10-10}) к плоскости {10-11}) наблюдается другая картина: спектр ЭЛ имеет пик при 488 нм при малых токах накачки и сильно уширяется и немного сдвигается в синюю область (до 465 нм) при высоких токах накачки. Отметим отсутствие явного «синего» пика для контакта 2 при высоких токах накачки. Расположение контакта в позиции 3, вблизи вершины пирамиды, не демонстрирует электролюминесценции вовсе.

Пик при 494 нм соответствует области, насыщенной индием, что согласуется с данными, полученными ранее с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), а также катодолюминисценции. Область, насыщенная индием расположена вблизи вершины вискера. С ростом тока накачки начинают активироваться квантовые ямы в *m*-плоскости (плоскости {10-10}) с меньшей концентрацией индия, что приводит к росту интенсивности пика в коротковолновой области спектра и его уширению.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕРФЕЙСА ГРАФЕН/МАССИВ GaN ВИСКЕРОВ, ГРАФЕН/МАССИВ ZnO, ИЗУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФОТОДЕТЕКТОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

§4.1 ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕРФЕЙСА ГРАФЕН/МАССИВ GaN ВИСКЕРОВ, ИЗУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФОТОДЕТЕКТОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Широкозонные GaN нановискеры демонстрируют высокую фоточувствительность. Так, уже продемонстрированы УФ фотодетекты на основе как одиночных GaN вискеров [177], так и на основе массиве вискеров с индий-оловянным оксидом (ITO) в качестве верхнего контакта [178]. Однако, существенное поглощение ITO ограничивает фоточувствительность в ультрафиолетовой области спектра. Графен в сравнении с ITO обладает лучшей прозрачностью и может послужить альтернативой ITO.

Отметим, что к настоящему моменту в литературе нет данных о создании фотодетекторов на основе GaN вискеров с графеновым контактом большой площади.

Рост GaN нановискеров был произведен на n⁺-легированной Si (111) подложке с помощью молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменным источником азота (PAMBE). Детали роста структур подробно описаны в работе [179]. Средняя длина и диаметр вискеров составляли около 1 ± 0.2 мкм и 100 ± 50 нм, соответственно. Вследствие высокой плотности, некоторые вискеры слипались во время роста, формируя массивы вискеров с диаметром вплоть до 400 нм. Вставка рисунка 1 демонстрирует морфологию вискеров (изображение получено с помощью сканирующей электронной микроскопии).

Характеризация оптических свойств выращенных вискеров проведена с помощью фотолюминесценции (PL). Измерения на массиве вискеров проводились при комнатной температуре с помощью аргонового лазера с удвоением частоты в постоянном режиме с длиной волны, равной 244 нм. Диаметр сфокусированного пятна составлял около 5 мкм. Фокусировка производилась через УФ 20 кратный объектив с числовой апертурой, равной 0,4. Спектры фотолюминесценции измерялись с помощью HR460 спектрометра с решеткой 600 периодов на мм и CCD камерой. Спектр фотолюминесценции представлен на рисунке 1. Пик интенсивности соответствует энергии 3,415 эВ с полушириной 128 мэВ. Слабая асимметрия со стороны малых энергий может быть связана с переходами, определяемыми примесью-донором, а также дефектами при слипании вискеров во время роста.

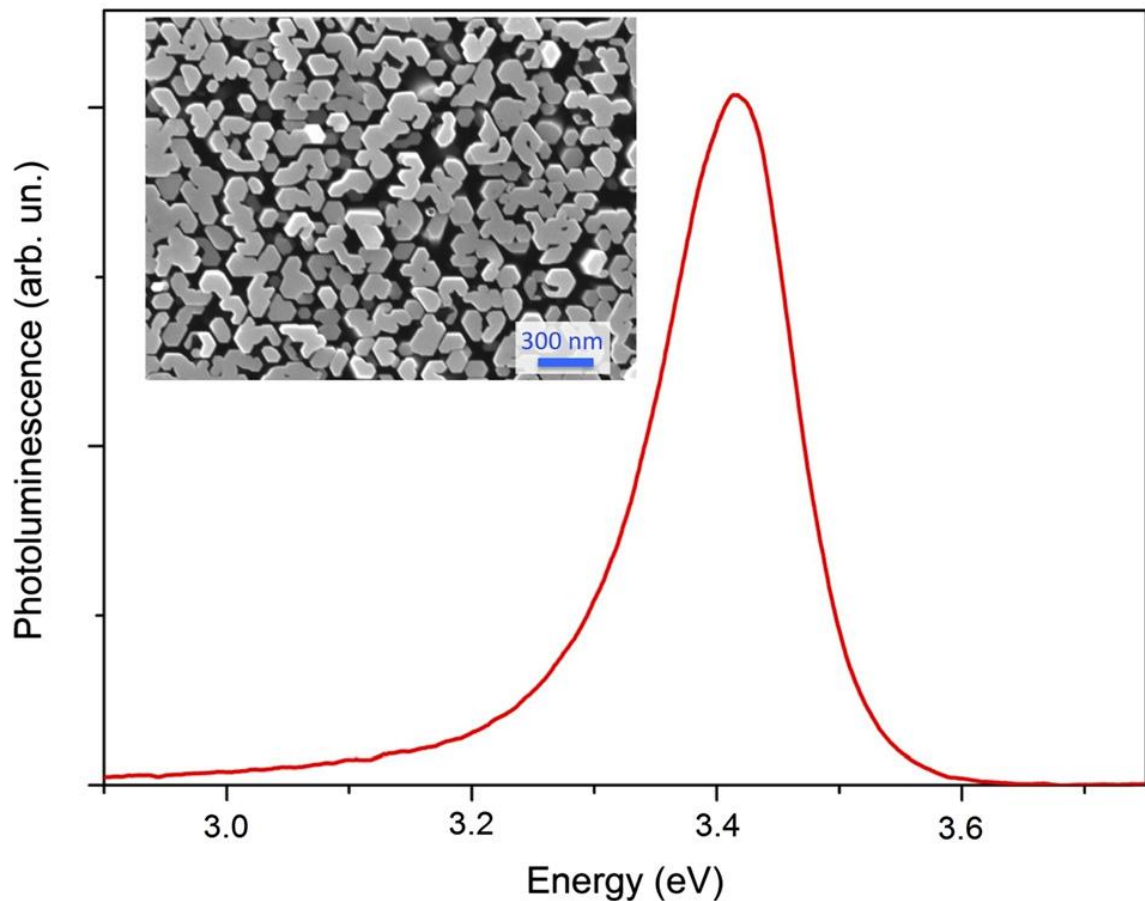


Рисунок 1. Спектр фотолюминесценции выращенных вискеро́в. Вставка демонстрирует СЭМ изображение массива вискеро́в (вид сверху).

Перед переносом графена, нижняя часть вискеро́в заливалась тонким слоем жидкого диэлектрика HSQ, который под действием температуры преобразовывался в SiO_x (номинальная толщина на планарной поверхности составляла 50 нм). Избытки HSQ с поверхности вискеро́в вытравливались с помощью реактивного ионного травления на основе CF_4 химии. Массив вискеро́в подвергался последующей чистке в кислородной плазме для удаления остатков органики. Слой окисла, образующийся на поверхности GaN вискеро́в стравливался в растворе разбавленной соляной кислоты $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ (1:3) (время погружения – 60 секунд) непосредственно перед процессом переноса графена. Слои графена содержали в среднем 4 монослоя и были выращены методом осаждения из газовой фазы (CVD метод) на подложке $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Ni}$ (особенности синтеза и переноса описаны в работе [108]). Слой никеля вытравливался в растворе FeCl_3 , промывка графена осуществлялась в растворе деионизованной воды, затем производился перенос графена на массив вискеро́в. Размер листа графена составлял 1 см^2 . Помимо деионизованной воды в работе также применялся изопропанол в качестве среды переноса графена, однако существенных изменений в адгезии графена к массиву вискеро́в не было обнаружено. Различные методики удаления воды на интерфейсе между графеном и

массивом вискером был применены. Сушка в вакууме наряду с сушкой в атмосфере азота с избыточным давлением приводили к формированию разрывов в слоях графена. Сушка при внешних условиях была признана оптимальной как с точки зрения формирования непрерывного графенового покрытия, так и с точки зрения адгезии графена к подложке.

Изображения сканирующей электронной микроскопии слоев графена на поверхности массива вискером представлены на рисунке 2. Достигнуто однородное покрытие графеном массива вискером за исключением нескольких локальных точечных дефектов, которые помечены стрелками на рисунке 2а. Как показано на рисунке 2с), эти дефекты соответствуют прорыву графена вискерами с длиной, превышающей среднюю длину вискером в массиве более чем на 100 нм. Однако, эти дефекты достаточно редкие.

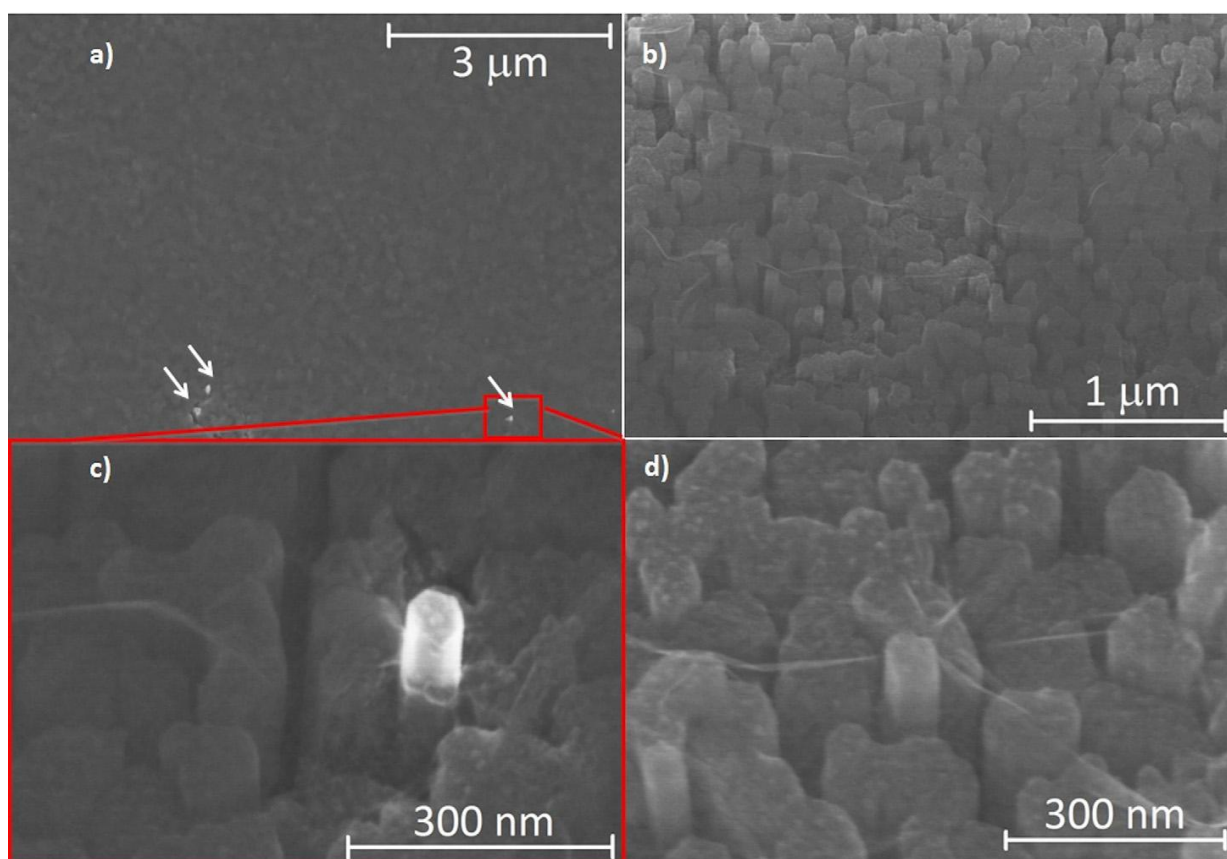


Рисунок 2. СЭМ изображения графена на поверхности массива вискером (изображения снят под углом 30° по отношению к стандартной конфигурации – вид сверху). а) – изображение большой площади образца, демонстрирующие наличие нескольких точечных дефектов (отмечены белыми стрелками); б) – изображение с увеличением, демонстрирующее складки графена; в) – область дефекта, снятая с высоким пространственным разрешением; г) – область дефекта снятая с высоким пространственным разрешением и демонстрирующая провисание графена по типу вантового моста. Изображение а) (изображения б)-г)) получены при величине ускоряющего напряжения 5 кВ (30 кВ), соответственно.

На большей части образца наблюдается ситуация, продемонстрированная на рисунке 2b) и рисунке 2d). Стоит отметить, что при отсутствии выбросов по высоте в массиве вискеро́в удастся добиться однородного покрытия графеном данной структурированной поверхности, как и в случае вытравленных GaN наностолбиков, продемонстрированных ранее [180]. По СЭМ изображению графенового блистера, созданного за счет наличия вискера с выбросом высоты (типичный пример представлен на рисунке 2d)) нами была произведена оценка энергии адгезии графена к массиву GaN вискеро́в на основе выражения (4.1.1), представленного в [181]:

$$\gamma = \chi E h \left(\frac{w}{a} \right)^4. \quad (4.1.1)$$

Для расчета использовалась величина модуля упругости $E = 1$ ТПа [182], толщина слоев графена $h = 0.34 \text{ нм} \times 4 = 1.36 \text{ нм}$, геометрический фактор $\chi = 1/16$, величина радиуса блистера определялась по СЭМ изображению и составила $a = 500\text{--}550 \text{ нм}$, высота блистера составила $w = 140 \pm 10 \text{ нм}$. Оценочная величина энергии адгезии γ лежит в пределах $0.3\text{--}0.7 \text{ Дж/м}^2$. Данная величина сравнима с результатами для величины энергии адгезии графена к планарной SiO_2 поверхности (0.31 Дж/м^2), полученные на основе измерений с помощью атомно-силовой микроскопии [182]. Наша оценка величины энергии адгезии говорит о хорошей адгезии графена к массиву GaN нановискеро́в. Массив вискеро́в с графеновым контактом был использован далее для создания фотодетектора. Контакты на основе Ti/Al/Ti/Au слоев напылялись на поверхность графена с помощью шагов оптической литографии, напыления металлов за счет разогрева мишени металла электронным лучом и проведения взрывной литографии. СЭМ изображения спроцессированной структуры демонстрируют, что данные шаги процессирования позволяют использовать графен при создании фотодетектора на основе столь структурированной поверхности. Графен между контурами контактов был удален за счет применения оптической литографии и шагов реактивного ионного травления в кислородной плазме в течении 3 минут. Второй контакт на основе Ti/Al/Ti/Au был напылен прямо на поверхность нановискеро́в. Конечный вид устройства представлял массив вискеро́в с графеновыми площадками с размерами $300 \times 300 \text{ мкм}^2$ с двумя металлическими контактами: один - на поверхности графена, другой – вне области графена. Схематический вид устройства представлен на рисунке 3 (вставка).

В данной конфигурации ток течет через контакт графен/вискеры, через вискеры в направлении подложки, через сильнолегированную (n+) Si подложку, вискеры и контакт вискеры/металл. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) между центральным контактом и окружающим контактом представлены на рисунке 3 и демонстрируют нелинейное поведение с

током 4.3×10^{-5} А при 1 В. ВАХ между окружающим контактом и двумя соседними микро-детекторами демонстрируют омическое поведение с током на порядок выше. Предполагается, что увеличение сопротивления и обнаруженная нелинейность ВАХ связаны главным образом с контактом графен/вискеры. Как было показано для двумерного случая [183], графен на слаболегированной кремнием поверхности GaN (10^{16} cm^{-3}) приводит к формированию барьера Шоттки, однако, низкоомный контакт между графеном и GaN был получен при высокой степени легирования слоя GaN [184]. Нелинейность ВАХ (рисунок 3) может быть связана с промежуточным уровнем легирования GaN вискеро́в, исследованных в данной работе.

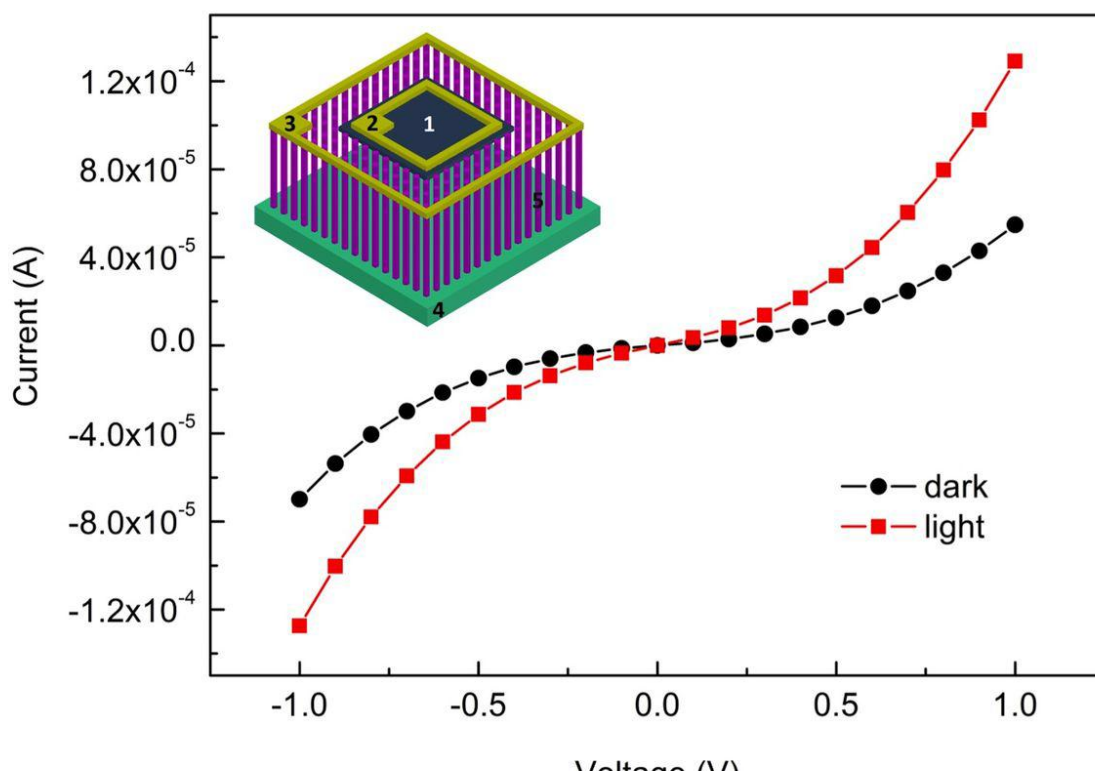


Рисунок 3. Вольт-амперные характеристики устройства в темновом режиме и при облучении ультрафиолетом. Вставка демонстрирует схематический вид фотодетектора: 1. – графен, 2 и 3 – металлические контакты, 4 – p^+ -легированная Si (111) подложка, 5 – GaN нановискеры.

Чувствительность фотодетектора в ультрафиолетовом диапазоне (УФ) определялась за счет облучения образца светом мощностью 0,2 мВт на длине волны $\lambda=357$ нм. Как показано на рисунке 4 рост тока до 1.28×10^{-4} А при 1 В определяется фотооткликом GaN нановискеров [185]. Стоит отметить, что графен также может приводить к фотоотклику в УФ диапазоне, который зависит от числа слоев, уровня легирования и т.д. [20]. Однако, предполагается, вследствие малой величины поглощения графена, измеряемый сигнал связан с фотооткликом именно массива GaN вискеро́в. Более того, максимальной чувствительность 3-слойного графенового

фотодетектора составляет величину ~ 0.05 А/Вт в инфракрасной области спектра и 0.008 А/Вт на длине волны $\lambda=476$ нм [19, 111]. Отметим также отсутствие фототока при возбуждении с энергией меньше ширины запрещенной зоны GaN (на длине волны 633 нм), что подтверждает вывод о том, что вклад графена в генерируемый фототок измеряемого фотодетектора незначителен. Для дальнейшего выяснения источника фототока, спектральный отклик детектора был измерен при комнатной температуре с использованием перестраиваемого источника УФ, на основе ксеноновой лампы и Jobin Yvon Triax 180 спектрометра. Модуляция света производилась на частоте 4 Гц, измерения проводились с помощью “lock-in” техники. Типичный спектр фототока представлен на рисунке 4.

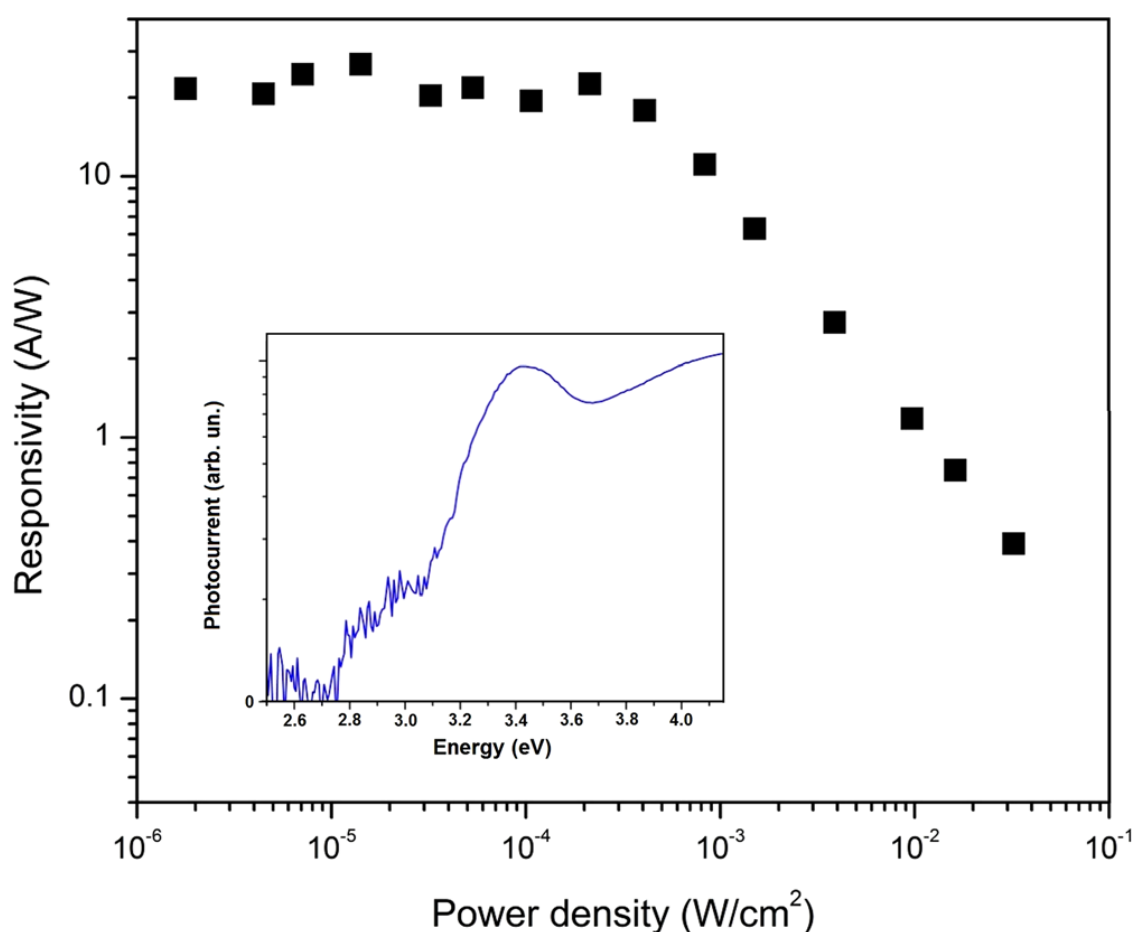


Рисунок 4. Зависимость чувствительности фотодетектора при смещении в 1 В от мощности падающего света. Вставка демонстрирует спектр фототока в логарифмическом масштабе.

Спектр был нормирован с учетом вычета оптического отклика системы. С ростом энергии сигнал быстро возрастает (соответствует энергии 3,2 эВ) и демонстрирует максимум при 3,42 эВ вблизи ширины запрещенной зоны GaN, что подтверждает вывод о том, что фототок связан

именно с откликом массива GaN нановискеров. Слабый подзонный отклик наблюдается вплоть до 2,7 эВ, что может быть связано с наличием дефектов в GaN нановискерах [186]. Высокая величина фотоотклика в УФ диапазоне свидетельствует о значительной прозрачности графена по крайней мере вплоть до 4,15 эВ. Для сравнения, ИТО демонстрирует существенное поглощение уже при энергиях в 3,88 эВ.

Зависимость чувствительности фотодетектора от мощности облучаемого света (мощность падающего света изменялась более чем на 4 порядка) представлена на рисунке 4. При малой интенсивности падающего света фототок линейно зависит от мощности с фоточувствительностью 25 А/Вт при смещении в 1 В. Однако, при высоких интенсивностях фотоотклик насыщается и чувствительность существенно падает.

Стоит отметить, что сублинейная зависимость фототока от мощности для GaN нановискеров была также получена в работах [177, 187], что определяется механизмами фототока в GaN нановискерах, прыжковой проводимостью по поверхности вискером [185, 187].

§4.2 ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФОТОДЕТЕКТОРОВ НА ОСНОВЕ МАССИВА ZnO ВИСКЕРОВ

Интерес к использованию ZnO вискером в качестве фотодетекторов начался с работы 2000 года, где была продемонстрирована высокая чувствительность фотодетекторов на основе одиночных нановискеров [188]. Одним из явных преимуществ ZnO вискером над GaN вискерами является возможность использования дешевых технологий синтеза на различных подложках из раствора [189]. В последнее время в качестве одного из путей дальнейшего увеличения эффективности фотодетекторов на основе ZnO вискером является создание гибридных с углеродными материалами. Сочетание высокой чувствительности ZnO наряду с прозрачностью и низкой стоимостью углеродных структур лежат в основе данного подхода.

К настоящему моменту продемонстрирован фотоотклик одиночного ZnO вискера с графеновыми контактами на подложке Si/SiO₂ [151]. Также продемонстрировано использование углеродных нанотрубок для создания фотодетектора на основе массива ZnO вискером [190]. Также проведены исследования по созданию фоточувствительного композита ZnO/графен, где графен получен из оксида графена восстановлением [152]. Подвешенный графеновый контакт к ZnO нановискеру использовался для создания газового сенсора на основе графена [149]. Продemonстрировано создание фотодетектора на основе массива ZnO вискером с графеновым верхним контактом на основе барьера Шоттки (чувствительность составила 100 А/Вт [191]). В свою очередь, реализация омического контакта, продемонстрированная в данной работе, позволила существенно увеличить чувствительность фотодетекторов на основе ZnO вискером с

графеновым контактом.

Синтез ZnO вискеро́в производился методом электрохимического осаждения (ECD) [192, 193]. Водный раствор содержал 0.2 ммоль ZnCl_2 (Merck, 99%) и 0.1 моля KCl (Fluka 99%). Осаждение производилось при 85°C с точностью $\pm 0.2^\circ\text{C}$ [194]. Рост вискеро́в производился на проводящем слое FTO (fluorine-doped tin oxide –оксид олова, легированный фтором) на подложке – стекле. Плоскостное сопротивление FTO составляло 10 Ом/□. Постоянное напряжение было приложено с помощью Autolab PGSTAT30 гальваностата. Рабочий электрод вращался с частотой 300 вращений в минуту для достижения однородности в процессе осаждения [195]. После роста образцы с массивом вискеро́в на поверхности промывались в деионизованной воде, сушились, и отжигались при 400°C в течение часа для уменьшения п-легирования.

Морфология вискеро́в характеризовалась с помощью сканирующей электронной микроскопии (вставка рисунка 5). Средняя плотность выращенных вискеро́в составила 10 вискеро́в на мкм^2 с преимущественно вертикальной ориентацией. Средний диаметр вискеро́в составил 150 нм, а средняя длина порядка 1 мкм.

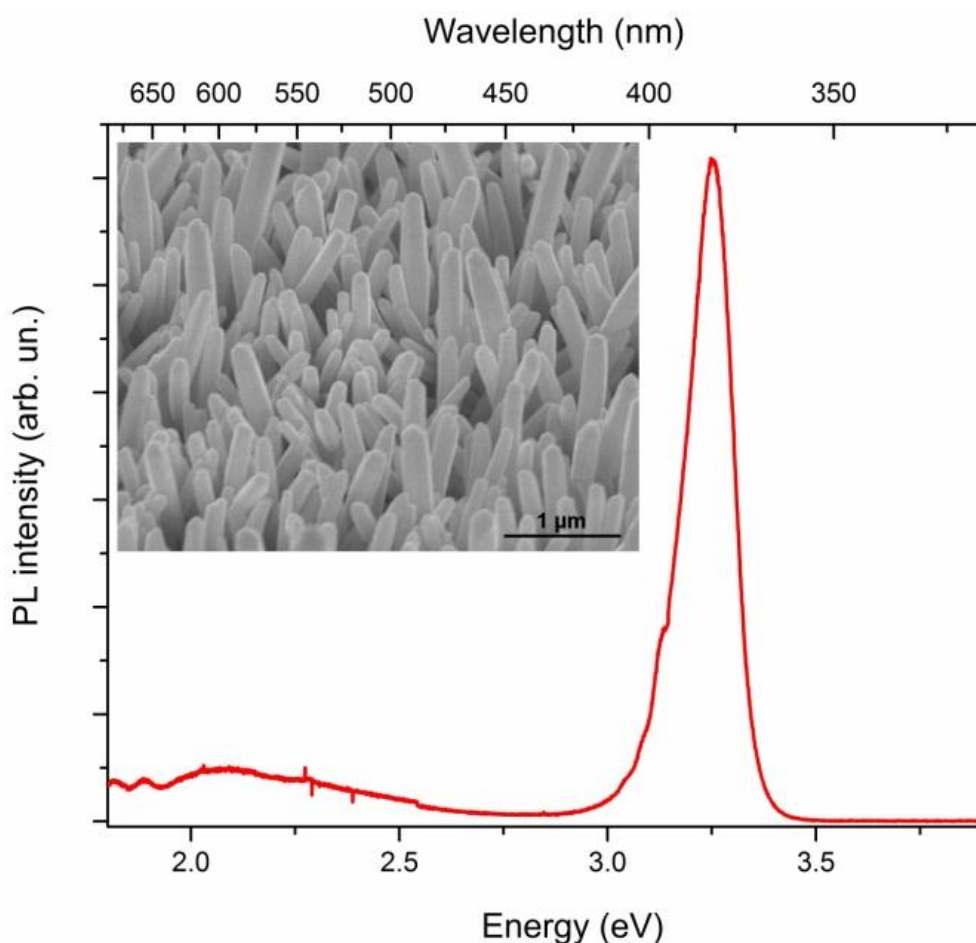


Рисунок 5. Спектр фотолюминесценции массива ZnO вискеро́в, измеренный при комнатной температуре. Вставка демонстрирует изображение сканирующей электронной микроскопии под углом в 45° .

Спектры фотолюминесценции выращенных вискеро́в измерялись при комнатной температуре с накачкой на длине волны 244 нм в непрерывном режиме с помощью аргонового лазера с удвоением частоты с помощью спектрометра с фокусным расстоянием 460 мм и CCD камеры. Типичный спектр представлен на рисунке 5. Спектр демонстрирует пик, центрированный около 380 нм с полушириной 130 мэВ. Слабая желто-зеленая люминесценция обнаружена в области около 600 нм. Данная люминесценция обусловлена дефектами и кислородными вакансиями в ZnO вискерах [196]. Интенсивность в области 600 нм, по крайней мере, в 10 раз слабее основного пика, что говорит о высоком структурном качестве образцов и согласуется с ранее полученными данными [196, 197].

Для процессирования фотодетекторов – вискеры были залиты слоем HSQ. С помощью реактивного ионного травления на основе CF_4 химии были открыты вершины вискеро́в (рисунок 6 а). 4-слойный графен был синтезирован с помощью химического осаждения из газовой фазы (CVD) на подложке Si/SiO₂/Ni (детали роста представлены в [108]). Вытравливание никеля производилось в растворе FeCl₃. Перенос осуществлялся согласно методике, описанной в [198]. Размер перенесенного графена составил 5×5 мм². Качество переноса графена на поверхность вискеро́в представлено на рисунке 6 б.

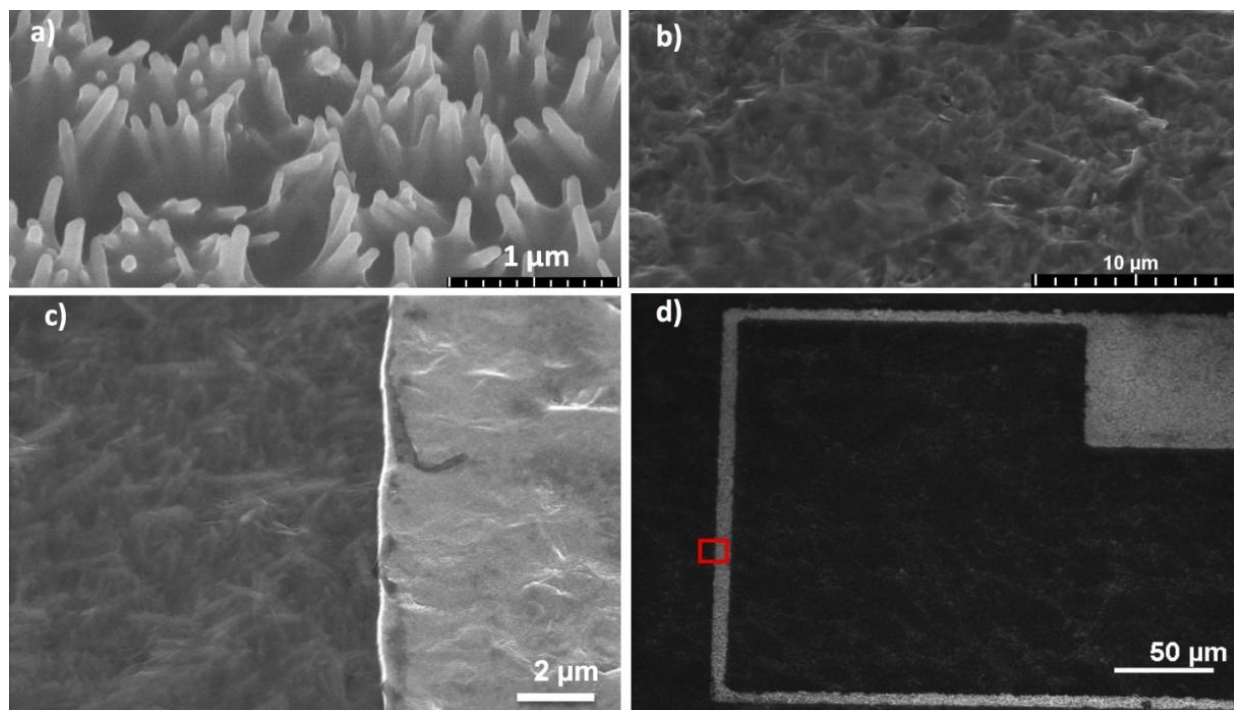


Рисунок 6. СЭМ изображение, снятое под углом 45° а) ZnO вискеры, залитые HSQ; б) слой графена на поверхности залитых HSQ вискеро́в; в) и д) спрессованный фотодетектор.

Металлический контакт сформирован стандартными шагами оптической литографии,

напыления Ti(10 нм)/Au(150 нм) слоев. Рис. 6 d) демонстрирует СЭМ изображение спрощенной структуры. Граница металлическая полоска/графен (выделенная красным цветом на рисунке 6d)) представлена на рисунке 6с). Второй контакт напылен на поверхность вискоз в области графена.

Схематический вид фотодетектора представлен на рисунке 7. ВАХ, измеренные при комнатной температуре с помощью Keithley 4260 Source-Meter в темновом режиме и при засветке представлены на рисунке 8. Время интегрирования составляло 150 мс в каждой точке. Засветка осуществлялась на длине волны 357 нм. ВАХ в темновом режиме демонстрируют линейную зависимость (омический контакт). По разным данным работа выхода ZnO составляет 4,25 эВ, 4,64 эВ и 4,95 эВ (в зависимости от грани [199]), а работа выхода графена изменяется в пределах 4,32 - 5,08 эВ в зависимости от числа слоев и легирования [122]). Таким образом, можно сделать вывод, что работы выхода графена и ZnO близки, что и является причиной омического контакта, продемонстрированного в данной работе.

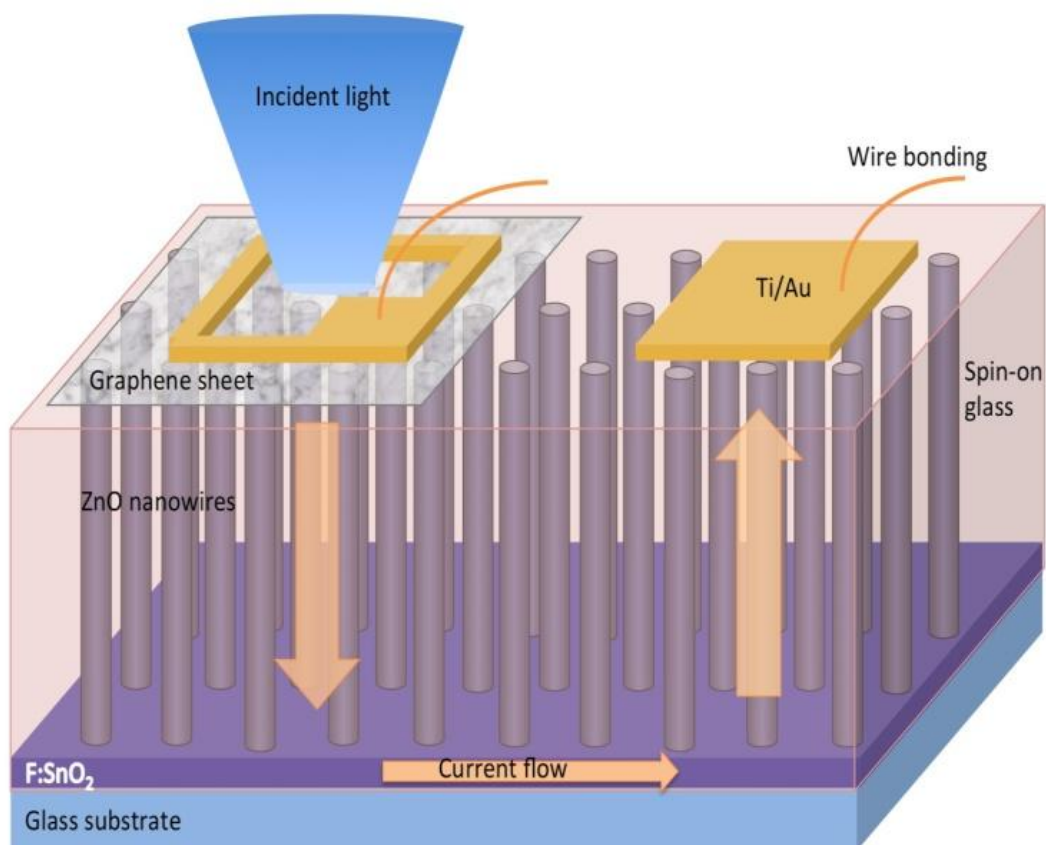


Рисунок 7: Схематический вид фотодетектора.

Стоит отметить, что в противоположность результатам данной работы, в работе [151, 191] говорится о формировании Шоттки барьера на границе графен/ZnO. Это отличие может быть обусловлено как зависимостью работы выхода от числа слоев графена, так и более высоким

уровнем n-легирования ZnO вискеро́в, исследованных в данной работе (обусловленным методом синтеза).

При засветке с плотностью мощности, 8.5 мВт/см^2 проводимость увеличивается. При смещении в 1 В ток в случае засветки ток возрастает с 3.9 мА (темновой режим) до 9.9 мА.

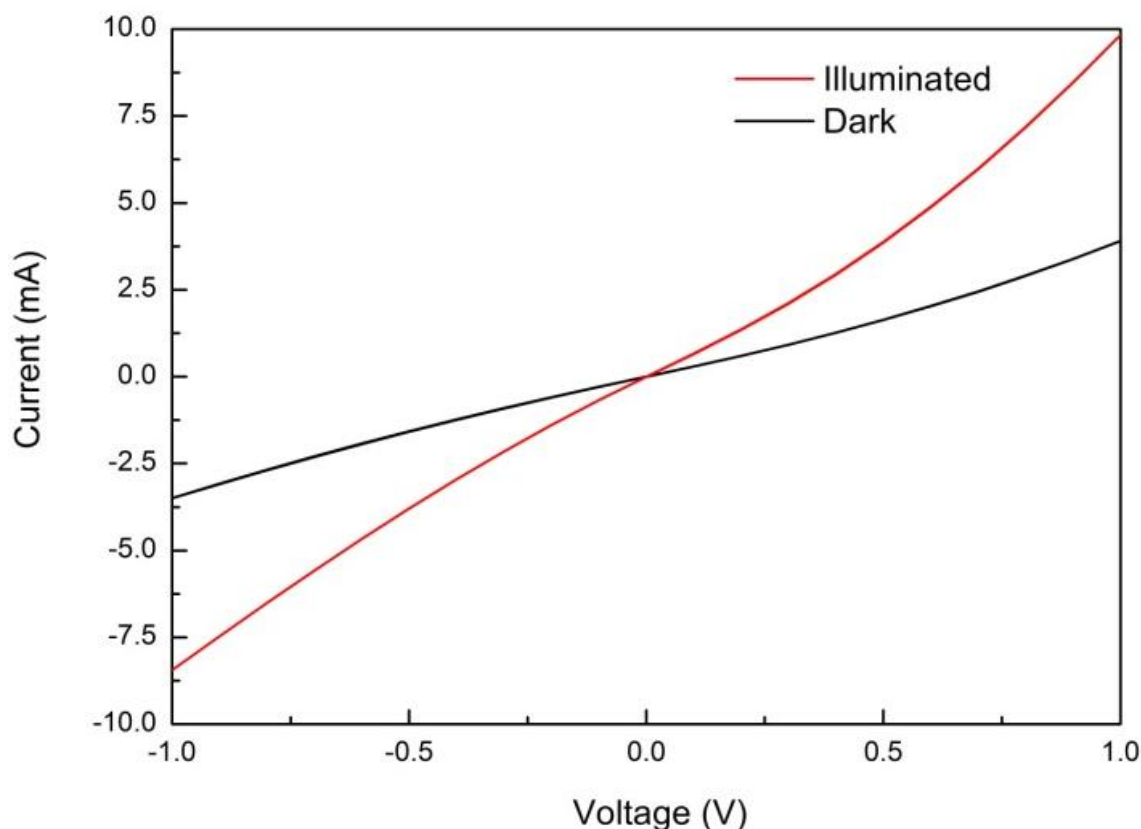


Рисунок 8. ВАХ устройства в темновом режиме и при засветке.

Спектральная зависимость фототока измерялась на основе установки, описанной выше. Рисунок 9 демонстрирует спектр фототока, измеренный при смещении 20 мВ. Рост фототока наблюдается при 3 эВ, что немного ниже пика спектра фотолюминесценции (3.25 эВ) и запрещенной зоны ZnO (3.3 эВ при комнатной температуре [200]). Данный подзонный вклад может быть связан с наличием хвостов плотности состояний вследствие легирования и описан с помощью энергии E_U , характеризующей остаточную плотность состояний. Выражение (4.2.1) для фототока имеет вид [201]:

$$I_{ph} = I_0 \exp\left(\frac{E - E_G}{E_U}\right), \quad (4.2.1)$$

где I_0 – фототок для энергии фотонов равной E_G - ширина запрещенной зоны ZnO.

Аппроксимация экспериментальной зависимости спектра фототока (рисунок 9) на основе выражения (4.2.1) дает значения $E_G = 3.32 \text{ эВ}$ и $E_U = 83 \text{ эВ}$. Значение энергии Урбаха соотносится с величиной 76 мэВ, полученной из спектров поглощения нелегированных пленок ZnO [202].

Для энергий меньше 3,0 эВ, значение фототока лежит на уровне шумов. Спектральная зависимость демонстрирует быстрый рост, вплоть до 3,365 эВ и медленный спад при более высоких значениях энергии фотонов. Это уменьшение может быть связано с уменьшением глубины проникновения света на коротких длинах волн, а также с поглощением HSQ.

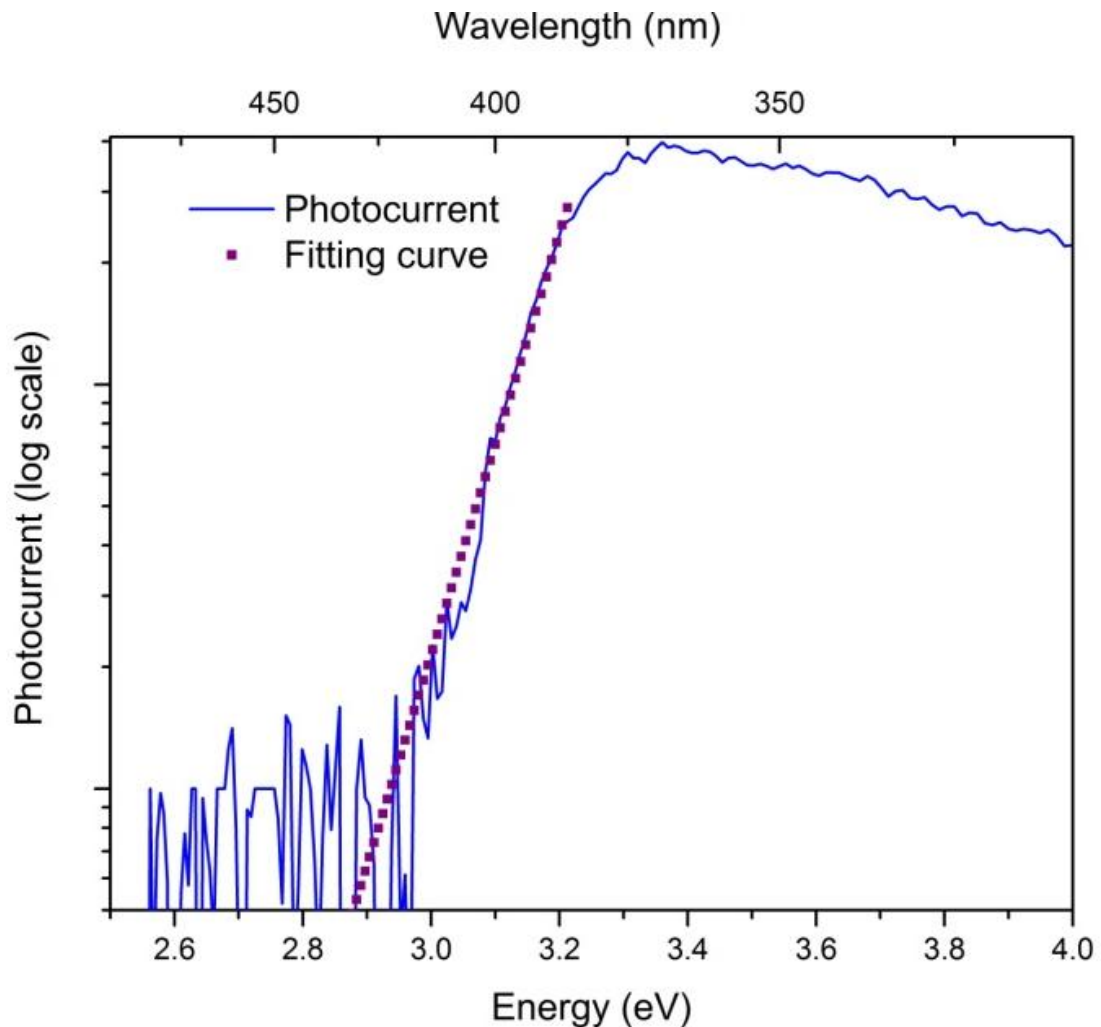


Рисунок 9. Спектр фототока с аппроксимацией длинноволновой части спектра.

Рисунок 10 демонстрирует временную зависимость фотодетектора при смещении в 1 В при включении и выключении засветки на длине волны $\lambda=357$ нм, плотность мощности 8.5 мВт/см^2 . Рост фототока наблюдался в течении 450 с., спад фототока соответствует 600 с. Вставка рисунка 10 демонстрирует минимальное время роста фототока в 5 с и время спада фототока в 240 с. При засветке ток фотодетектора быстро возрастает с начального значения 3.9 мА с характерной скоростью роста $\sim 0.24 \text{ мА/с}$ (стоит отметить, что временное разрешение установки ограничено временем отклика 0,5 с.). Ток достигает 5.1 мА за 5 секунд, далее скорость роста тока падает. После 450 секунд с начала засветки ток достигает значения 9,5 мА, что меньше величины фототока в непрерывном режиме (9,9 мА). Временные константы

биэкспоненциальной зависимости соответствуют времени $t_1 = 7.7$ с и $t_2 = 142$ с. Возвращение в равновесное состояние медленное. При выключении света, временная зависимость фототока описывается также биэкспоненциальной зависимостью с характерными временами $t_1 = 25$ с и $t_2 = 254$ с. Данная временная зависимость, описываемая двумя характерными временами говорит, что о том, что фотоотклик определяется несколькими процессами. Это может быть процесс обмена зарядами с окружающей средой или обменными процессами, обусловленными взаимодействием с HSQ.

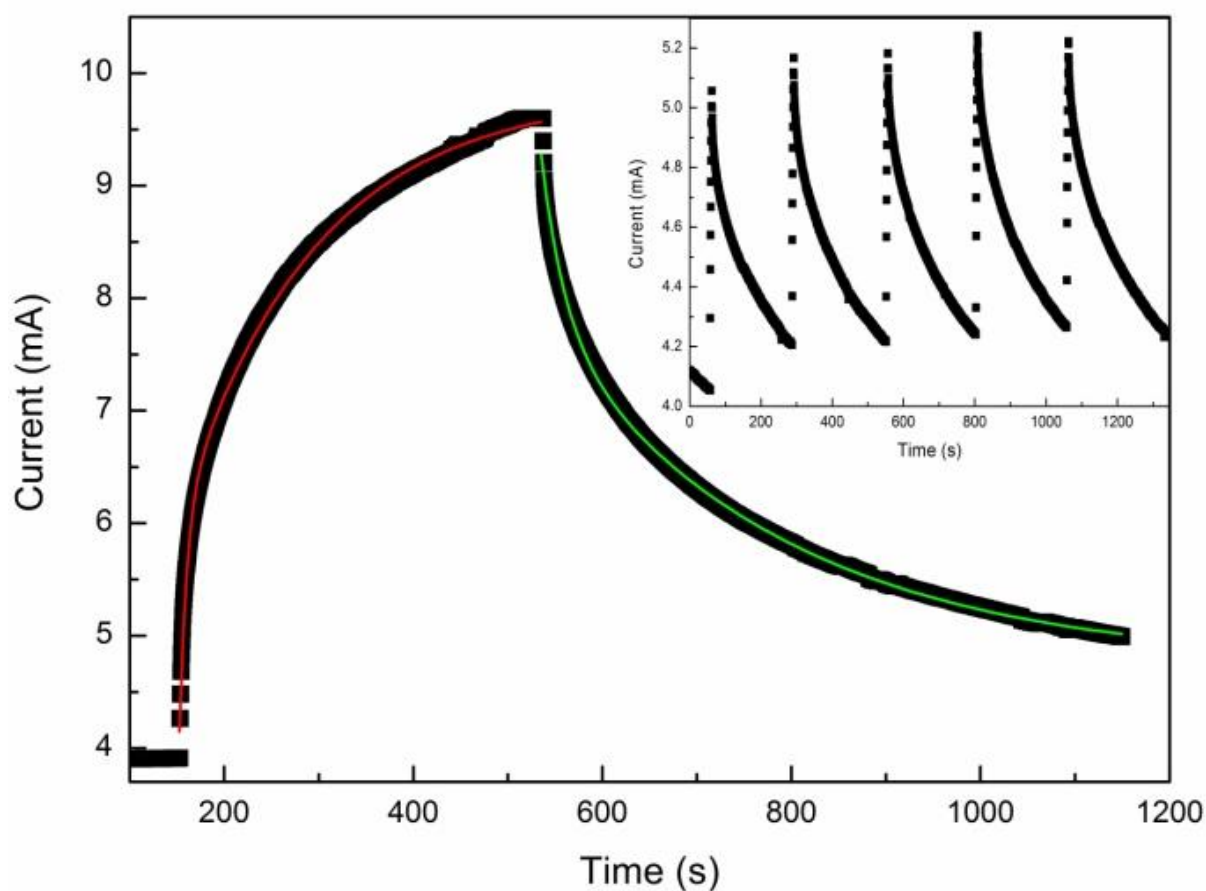


Рисунок 10. Временная зависимость фототока. Вставка демонстрирует зависимость при многократной засветке.

Зависимость фототока от мощности падающего излучения с длиной волны $\lambda = 357$ нм приведена на рисунке 11. Мощность падающего света изменялась на 4 порядка (плотность мощности изменялась в пределах $7.2 \times 10^{-6} \div 2.2 \times 10^{-2}$ Вт/см²). Измерения соответствуют напряжению в 1 В. При малых плотностях мощности ($< 2 \times 10^{-4}$ Вт/см²), фототок линейно зависит от мощности. Далее, зависимость становится сублинейной и наблюдается насыщение фототока при плотностях мощности около 0.01 Вт/см².

Чувствительность фотодетектора R , определяемая как отношение фототока $I_{ph} = I_{light} - I_{dark}$

к мощности падающего излучения P_{opt} (выражение (4.2.2)) представлена на рисунке 11.

$$R = \frac{I_{ph}}{P_{opt}} \quad (4.2.2)$$

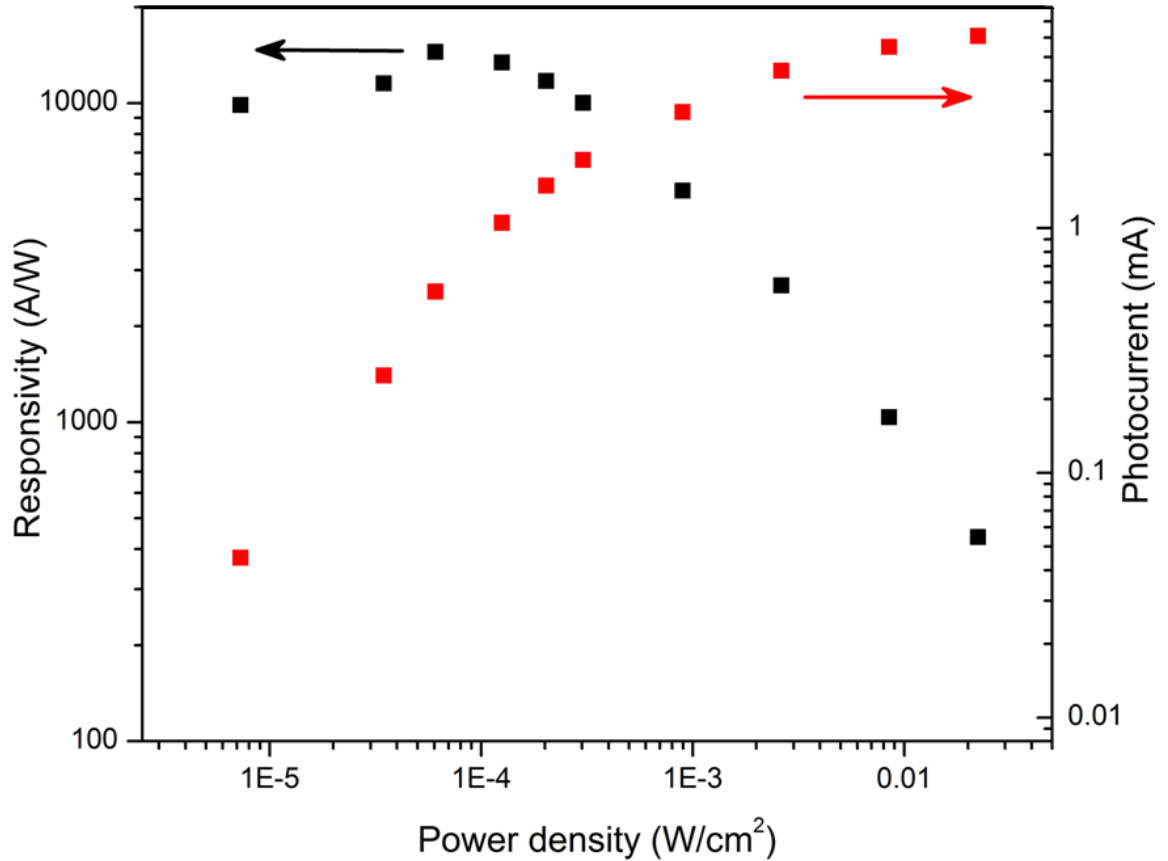


Рисунок 11. Зависимость фототока от плотности мощности.

Чувствительность изменяется слабо при малых плотностях мощности и достигает величины 1.4×10^4 А/Вт при плотностях мощности 6×10^{-5} Вт/см². Соответствующее значение коэффициента усиления фототока, определяемое как отношение числа детектируемых носителей к поглощенному фотону (выражение (4.2.3)) [203] составляет 5×10^4 в предположении, что падающий свет полностью поглощается вискерами в пренебрежении потерями на отражение.

$$G = \frac{N_e}{N_{ph}} = \frac{I_{ph}}{P_{opt}} \times \frac{h\nu}{e} \quad (4.2.3)$$

При высоких интенсивностях падающего излучения чувствительность фотодетектора падает более чем на порядок. Предполагается, что данное поведение связано с изменением изгиба зон и сужением области обедненного заряда при высокой интенсивности света.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении сформулированы основные результаты работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

В диссертационной работе проведено исследование вклада границ в электрический и термоэлектрический транспорт CVD-графена, имеющего поликристаллическую структуру, интерфейсов (планарного и сильно структурированного) в электрический транспорт и контактные свойства металлов к графену на миллиметровом масштабе для оптоэлектронных применений. Продемонстрированы результаты по успешной интеграции графена в качестве прозрачного проводящего контакта к планарным и сильно структурированным светодиодным и фотодетекторным гетероструктурам, что позволило, в ряде случаев, повысить рабочие характеристики устройств оптоэлектроники на их основе.

В соответствии с целями диссертационной работы получены следующие **основные результаты:**

1. Продемонстрирован рост сопротивления, ρ , 4-слойного графена с понижением температуры, T , от 300 К до 77 К (слабая полупроводниковая зависимость $\rho(T)$), определяемый рассеянием носителей заряда на границах зерен и взаимодействием зерен, расположенных в разных слоях графена. Зависимость $\rho(T)$ монослойного графена демонстрирует слабый металлический ход, определяемый рассеянием на границах зерен.
2. Корреляции между величиной работы выхода металла (Au, Pt, Ag, Cr, Ni, Ti) и значением контактного сопротивления не наблюдается.
3. Интеграция графена в качестве прозрачного контакта к GaPNAs светодиодным гетероструктурам увеличивает растекание носителей заряда (составляет порядка 300–400 мкм).
4. Перенос графена на структурированные поверхности (сферы опала SiO_2) приводит к росту сопротивления графена в 3,2 раза в сравнении со случаем расположения на планарной поверхности SiO_2 .
5. Энергия адгезии между графеном и массивом вискероов составляет $0,3 \div 0,7$ Дж/м², что согласуется с ранее полученными данными для энергии адгезии графена к планарной поверхности оксида кремния.

6. Интеграция графена и массива GaN пирамид позволила сузить спектр электролюминесценции светодиодных GaN гетероструктур. Интеграция графена и массива ZnO вискером, а также графена и массива GaN вискером позволила повысить чувствительность фотодетекторных структур в ультрафиолетовой области спектра (вплоть до 298 нм), где индий-оловянный оксид существенно поглощает свет.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- [A1] **Бабичев, А.В.** Электронный транспорт в CVD-графене сантиметрового размера [Текст] / Бабичев А.В., Гасумянц В. Э., Бутко В.Ю. // Научно-технические ведомости СПбГПУ, серия «Физико-математические науки». – 2011. – Вып. 2(122). – С. 30-34.
- [A2] **Бабичев, А.В.** Электролюминесценция наногетероструктур $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$ через прозрачный электрод, сформированный из CVD-графена [Текст] / Бабичев А.В., Бутко В.Ю., Соболев М.С., Никитина Е.В., Крыжановская Н.В., Егоров А.Ю. // ФТП. – 2012. – Т. 46. – Вып. 6. – С. 815-819.
- [A3] **Babichev, A.V.** Resistivity and thermopower of graphene made by chemical vapor deposition technique [Text] / Babichev A.V., Gasumyants V.E., Butko V.Y. // Journal of Applied Physics. – 2013. – Vol. 113 (7). – P. 076101.
- [A4] **Бабичев, А.В.** Сверхширокий спектр электролюминесценции светодиодных гетероструктур на основе полупроводниковых твердых растворов GaPAsN [Текст] / Бабичев А.В., Лазаренко А.А., Никитина Е.В., Пирогов Е.В., Соболев М.С., Егоров А.Ю. // ФТП. – 2014. – Т. 48. – Вып. 4. – С. 518-522.
- [A5] **Babichev, A.V.** GaN nanowire photodetector with new transparent contact based on graphene [Text] / Babichev A.V., Zhang H., Lavenus P., Julien F.H., Egorov A.Yu., Lin Y.T., Tu L.W., Tchernycheva M. // Applied Physics Letter. – 2013. – Vol. 103. – 201103.
- [A6] **Zhang H.** Characterization and modeling of a ZnO nanowire ultraviolet photodetector with graphene transparent contact [Text] / Zhang H., Babichev A.V., Jacopin G., Lavenus P., Julien F.H., Egorov A.Yu., Zhang J., Pauporté T., Tchernycheva M. // J. Appl. Phys. – 2013. – Vol. 114. – 234505.
- [A7] **Babichev, A.V.** Electron Transport and Thermoelectric Power in CVD Grown Centimeter Size Graphene [Text] / Babichev A.V., Gasumyants V.E., **Butko V.Y.** // Book of abstracts. International Conference “Advanced carbon nanostructures”. – St Petersburg, 2011. – P. 72.
- [A8] **Babichev, A.V.** On possibility of contribution of different types of carriers in electron transport in CVD-grown centimeter size graphene [Text] / Babichev A.V., Gasumyants V.E., Butko V.Y. // “II International Conference for Young Scientists LOW TEMPERATURE PHYSICS (ICYS–LTP–2011)”. Conference programme and Abstract book. – Kharkiv, 2011. – P. 133.
- [A9] **Бабичев, А.В.** Особенности диффузионного транспорта в CVD-графене [Текст] / Бабичев А.В., Гасумянц В. Э., Бутко В.Ю. // Наука и инновации в технических университетах: материалы Пятого Всероссийского форума студентов, аспирантов и молодых ученых. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2011. – С. 93-95.
- [A10] **Бабичев, А.В.** Светодиодные наногетероструктуры $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$ с прозрачным электродом на основе CVD-графена [Текст] / Бабичев А.В., Бутко В.Ю., Соболев М.С., Никитина Е.В., Егоров А.Ю., Vitusevich S. // Наука и инновации в технических университетах:

материалы Пятого Всероссийского форума студентов, аспирантов и молодых ученых. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2011. – С. 92-93.

[A11] **Babichev, A.V.** Transport and Thermo Power in CVD Grown Centimeter Size Graphene [Text] / Babichev A.V., Gasumyants V.E., Butko V.Y. // ACSIN 2011, 11th International conference on Atomically Controlled surfaces, Interfaces and Nanostructures, Book of Abstracts. – St. Petersburg, 2011. – P. 302.

[A12] **Babichev, A.V.** Investigation of metal–graphene contacts [Text] / Babichev A.V., Butko V.Yu., Gasumyants V.E., Martynova O.A., Pud S., Sydoruk V., Offenhäusser A., Vitusevich S // “III International Conference for Young Scientists LOW TEMPERATURE PHYSICS (ICYS–LTP–2012)”. Conference programme and Abstract book. – Kharkiv, 2012. – P. 179.

[A13] **Babichev, V. E.** Electrical Transport and Thermopower in CVD Grown Graphene [Text] / Babichev A.V., Gasumyants V.E., Butko V.Y. // 8th Advanced Research Workshop “Fundamentals of Electronic Nanosystems”, НАНОПИТЕР-2012. – СПб.: СОЛО, 2012. – С. 32.

[A14] **Бабичев, А.В.** Удельное сопротивление и термоэдс монослойного графена большой площади [Текст] / Бабичев А.В., Гасумянц В. Э., Бутко В.Ю. // Тезисы докладов XXXVI совещания по физике низких температур. Физико-Технический институт им. А. Ф. Иоффе. – Санкт-Петербург, 2012. – С. 233.

[A15] **Babichev, A.V.** Resistivity and thermopower of monolayered graphene [Text] / Babichev A.V., Gasumyants V.E., **Butko V.Y.** // 2nd International School on Surface Science “Technologies and Measurements on Atomic Scale”. – Sochi, 2012.

[A16] **Babichev, A. V.** Electroluminescence of $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$ Nanoheterostructures through a Transparent Electrode Made of CVD Graphene [Text] / Babichev A. V., Butko V. Yu., Sobolev M. S., Nikitina E. V., Kryzhanovskaya N. V., Egorov A. Yu. // 2nd International School on Surface Science “Technologies and Measurements on Atomic Scale”. – Sochi, 2012.

[A17] **Бабичев, А.В.** Оптимизация прозрачных контактов на основе CVD-графена для светодиодных гетероструктур $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$ [Текст] / Бабичев А.В., Бутко В.Ю., Никитина Е.В., Егоров А.Ю., Гасумянц В.Э., Vitusevich S. // Наука и инновации в технических университетах: материалы Шестого Всероссийского форума студентов, аспирантов и молодых ученых.– СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2012. – С. 152-154.

[A18] **Zhang, H.** Electrical properties and photodetection with electrodeposited ZnO nanowires [Text] / Zhang H., Lavenus P., Jacopin G., De Luna Bugallo A., Julien F.H., Babichev A., Lupan O., Viana B., Pauporté T., Tchernycheva M. // 5th plenary workshop of the French GDR “Semiconductor Nanowires”. – Saint-Martin-de-Londres, 2013.

[A19] **Butko, V.Y.** Interfacial and dimensional effects in graphene based nanostructures [Text] / Butko V.Y., Fokin A.V., Nevedomsky V.N., Babichev A.V., Butko A.V., Kumzerov Y.A. // Advanced Carbon Nanostructures ACNS`2013. – Saint-Petersburg.: Из-во ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, 2013. – С.107.

[A20] **Бабичев, А.В.** Изучение оптических свойств светодиодных гетероструктур на основе массива GaN пирамид [Текст] Бабичев А.В., Thecrnycheva М. // «Наука и инновации в технических университетах: материалы Седьмого Всероссийского форума студентов, аспирантов и молодых ученых.» – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2013. – С. 174-175.

[A21] **Бабичев, А.В.** Светодиодные гетероструктуры на основе массива GaN пирамид с графеновым прозрачным контактом [Текст] / Бабичев А.В., Thecrnycheva М. // «Физика полупроводников и наноструктур, полупроводниковая опто- и наноэлектроника» Тезисы докладов 15-й всероссийской молодежной конференции, –СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2013. – С. 70.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] **Novoselov, K. S.** Electric field effect in atomically thin carbon films [Text] / Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. // Science. – 2004. – Vol. 306 (5696). – P.666-669.
- [2] **Морозов, С. В.** Новые эффекты в графене с высокой подвижностью носителей [Текст] / Морозов С. В. // Успехи физических наук. – 2012. – Вып. 182 (4). – С. 437-442.
- [3] **Novoselov, K. S.** Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene [Text] / Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Katsnelson M.I., Grigorieva I.V., Dubonos S.V., Firsov A.A. // Nature. – 2005. – Vol. 438 (7065). – P. 197-200.
- [4] **Zhang, Y.** Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene [Text] / Zhang Y., Tan Y. W., Stormer H. L., Kim P. // Nature. – 2005. – Vol. 438 (7065), 201-204.
- [5] **Novoselov, K. S.** Unconventional quantum Hall effect and Berry's phase of 2π in bilayer graphene [Text] / Novoselov K. S., McCann E., Morozov S. V., Fal'ko V. I., Katsnelson M. I., Zeitler U., Jiang D., Schedin F., Geim A. K. // Nature Physics. – 2006. – Vol. 2(3). – P. 177-180.
- [6] **Dean, C. R.** (2011). Multicomponent fractional quantum Hall effect in graphene [Text] / Dean C.R., Young A.F., Cadden-Zimansky P., Wang L., Ren H., Watanabe K., Taniguchi T., Kim P., Hone J., Shepard K.L. // Nature Physics. – 2005. – Vol. 7(9). – P.693-696.
- [7] **Du, X.** Fractional quantum Hall effect and insulating phase of Dirac electrons in graphene [Text] / Du X., Skachko I., Duerr F., Luican A., Andrei E.Y. // Nature. – 2009. – Vol. 462 (7270). – P. 192-195.
- [8] **Bolotin, K. I.** Observation of the fractional quantum Hall effect in graphene [Text] / Bolotin K. I., Ghahari F., Shulman M.D., Stormer H.L., Kim, P. Nature. – 2009. – Vol. 462 (7270). – P. 196-199.
- [9] **Williams, J. R.** Quantum Hall effect in a gate-controlled pn junction of graphene [Text] / Williams J.R., DiCarlo L., Marcus, C.M. // Science. – 2007. – Vol. 317 (5838). – P. 638-641.
- [10] **Katsnelson, M. I.** Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene [Text] / Katsnelson M.I., Novoselov K.S., Geim A.K. // Nature Physics. – 2006. – Vol. 2 (9). – P. 620-625.
- [11] **Young, A. F.** Quantum interference and Klein tunnelling in graphene heterojunctions [Text] / Young A.F., Kim P. // Nature Physics. – 2009. – Vol. 5 (3). – P. 222-226.
- [12] **Gorbachev, R. V.** Strong Coulomb drag and broken symmetry in double-layer graphene [Text] / Gorbachev R.V., Geim A.K., Katsnelson M.I., Novoselov K.S., Tudorovskiy T., Grigorieva I.V., MacDonald A.H., Morozov S.V., Watanabe K., Taniguchi T., Ponomarenko L. A. // Nature Physics. – 2012. – Vol. 8. – P.896-901.
- [13] **Levy, N.** Strain-induced pseudo-magnetic fields greater than 300 tesla in graphene nanobubbles [Text] / Levy N., Burke S. A., Meaker K. L., Panlasigui M., Zettl A., Guinea F., Castro Neto A.H,

Crommie M. F. // Science. – 2010. – Vol. 329 (5991). – P. 544-547.

[14] **Wallace, P.R.** The band theory of graphite [Text] / Wallace P.R. // Physical Review. – 1947. – Vol. 71 (9). – P. 622.

[15] **Schwierz, F.** Graphene Transistors: Status, Prospects, and Problems [Text] / Schwierz F. // Proceedings of the IEEE. – 2013. – Vol. 101 (7). – P. 1567-1584.

[16] **Cheng, R.** High-frequency self-aligned graphene transistors with transferred gate stacks [Text] / Cheng R., Bai J., Liao L., Zhou H., Chen Y., Liu L., Lin Y.C., Jiang S., Huang Y., Duan X. // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2012. – Vol. 109 (29). – P. 11588-11592.

[17] **Wu, Y.** State-of-the-art graphene high-frequency electronics [Text] / Wu Y., Jenkins K.A., Valdes-Garcia A., Farmer D. B., Zhu Y., Bol A. A., Dimitrakopoulos C., Zhu W., Xia F., Avouris P., Lin Y. M. // Nano Letters. – 2012. – Vol. 12 (6). – P. 3062-3067.

[18] **Bonaccorso, F.** Graphene photonics and optoelectronics [Text] / Bonaccorso F., Sun Z., Hasan T., Ferrari A.C. // Nature Photonics. – 2010. – Vol. 4(9). – P. 611-622.

[19] **Pospischil, A.** CMOS-compatible graphene photodetector covering all optical communication bands [Text] / Pospischil A., Humer M., Furchi M.M., Bachmann D., Guider R., Fromherz T., Mueller T. // Nature Photonics. – 2013. – Vol. 7 (11). – P. 892-896.

[20] **Bao, Q.** Graphene photonics, plasmonics, and broadband optoelectronic devices [Text] / Bao Q., Loh K.P. // ACS Nano. – 2012. – Vol. 6 (5). – P. 3677-3694.

[21] **Bae, S.** Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes [Text] / Bae S., Kim H., Lee Y., Xu X., Park J. S., Zheng Y., Balakrishnan J., Lei T., Kim H.R., Song Y.I., Kim Y.J., Kim K.S., Özyilmaz B., Ahn J.H., Hong B.H., Iijima S. // Nature nanotechnology. – 2010. – Vol. 5 (8). – P. 574-578.

[22] **Li, X.** Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes [Text] / Li X., Zhu Y., Cai W., Borysiak M., Han B., Chen D., Piner R.D., Colombo L., Ruoff R.S. // Nano Letters. – 2009. – Vol. 9 (12). – P. 4359-4363.

[23] **Choi, Y. Y.** Multilayer graphene films as transparent electrodes for organic photovoltaic devices [Text] / Choi Y.Y., Kang S.J., Kim H.K., Choi W.M., Na S.I. // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2012. – Vol. 96. – P. 281-285.

[24] **Urich, A.** Intrinsic response time of graphene photodetectors [Text] / Urich A., Unterrainer K., Mueller T. // Nano letters. – 2011. – Vol. 11 (7). – P. 2804-2808.

[25] **Gan, X.** Chip-integrated ultrafast graphene photodetector with high responsivity [Text] / Gan X., Shiue R.J., Gao Y., Meric I., Heinz T.F., Shepard K., Hone J., Assefa S., Englund D. // Nature Photonics. – 2013. – Vol. 7 (11). – P. 883-887.

[26] **Avouris, P.** Graphene Photonics, Plasmonics and Optoelectronics [Text] / Avouris P., Freitag M. // IEEE Journal of selected topics in quantum electronics. – 2013. – Vol. 20 (1). – P. 1-12.

- [27] **Han, G.H.** Poly (ethylene co-vinyl acetate)-assisted one-step transfer of ultra-large graphene [Text] / Han G.H., Shin H.J., Kim E.S., Chae S.J., Choi J.Y., Lee Y.H. // Nano. – 2011. – Vol. 6 (01). – P. 59-65.
- [28] **Kobayashi, T.** Production of a 100-m-long high-quality graphene transparent conductive film by roll-to-roll chemical vapor deposition and transfer process [Text] / Kobayashi T., Bando M., Kimura N., Shimizu K., Kadono K., Umezumi N., Miyahara K., Hayazaki S., Nagai S., Mizuguchi Y., Murakami Y., Hobara D. // Applied Physics Letters. – 2013. – Vol. 102 (2). – P. 023112-023112.
- [29] **Feng, T.** Graphene based Schottky junction solar cells on patterned silicon-pillar-array substrate [Text] / Feng T., Xie D., Lin Y., Zang Y., Ren T., Song R., Zhao H., Tian H., Li X., Zhu H., Liu L. // Applied Physics Letters. – 2011. – Vol. 99 (23),. – P. 233505-233505.
- [30] **Zhang, Y.** Annealed InGaN green light-emitting diodes with graphene transparent conductive electrodes [Text] / Zhang Y., Wang L., Li X., Yi X., Zhang N., Li J., Zhu H., Wang G. // Journal of Applied Physics. – 2012. – Vol. 111 (11). – P. 114501-114501.
- [31] **Kim, B.J.** Buried graphene electrodes on GaN-based ultra-violet light-emitting diodes [Text] / Kim B.J., Lee C., Mastro M.A., Hite J.K., Eddy C.R., Ren F., Pearton S.J., Kim J. // Applied Physics Letters. – 2012. – Vol. 101 (3). – P. 031108-031108.
- [32] **Wang, X.** Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells [Text] / Wang X., Zhi L., Müllen K. // Nano letters. – 2008. – Vol. 8 (1). – P. 323-327.
- [33] **Li, X.** Large-area graphene single crystals grown by low-pressure chemical vapor deposition of methane on copper [Text] / Li X., Magnuson C.W., Venugopal A., Tromp R.M., Hannon J.B., Vogel E.M., Colombo L., Ruoff R.S. // Journal of the American Chemical Society. – 2011. – Vol. 133 (9). – P. 2816-2819.
- [34] **Yan, Z.** Toward the synthesis of wafer-scale single-crystal graphene on copper foils [Text] / Yan Z., Lin J., Peng Z., Sun Z., Zhu Y., Li L., Xiang C., Samuel E.L., Kittrell C., Tour J.M. // ACS Nano. – 2012. – Vol. 6(10), 9110-9117.
- [35] **Chen, R.** Co-Percolating Graphene-Wrapped Silver Nanowire Network for High Performance, Highly Stable, Transparent Conducting Electrodes [Text] / Chen R., Das S. R., Jeong C., Khan M. R., Janes D. B., Alam M. A. // Advanced Functional Materials. – 2013. – Vol. 23 (41). – P. 5150-5158.
- [36] **Lee, G.H.** High-Strength Chemical-Vapor-Deposited Graphene and Grain Boundaries [Text] / Lee G.H., Cooper R.C., An S.J., Lee S., van der Zande A., Petrone N., Hammerberg A.G., Lee C., Crawford B., Oliver W., Kysar J.W., Hone J. // Science. – 2013. – Vol. 340 (6136). – P. 1073-1076.
- [37] **Duong, D.L.** Probing graphene grain boundaries with optical microscopy [Text] / Duong D.L., Han G.H., Lee S.M., Gunes F., Kim E.S., Kim S.T., Kim H., Ta Q.H., So K.P., Yoon S.J., Chae S.J., Jo Y.W., Park M.H., Chae S.H., Lim S.H., Choi J.Y., Lee Y.H. // Nature. – 2013. – Vol. 490 (7419). – P. 235-239.

- [38] **Koepke, J.C.** Atomic-Scale Evidence for Potential Barriers and Strong Carrier Scattering at Graphene Grain Boundaries: A Scanning Tunneling Microscopy Study [Text] / Koepke J.C., Wood J.D., Estrada D., Ong Z.Y., He K.T., Pop E., Lyding J.W. // ACS nano. – 2013. – Vol. 7 (1). – P. 75-86.
- [39] **Kim, K.** Grain boundary mapping in polycrystalline graphene [Text] / Kim K., Lee Z., Regan W., Kisielowski C., Crommie M.F., Zettl A. // ACS Nano. – 2011. – Vol. 5 (3). – P. 2142-2146.
- [40] **Levendorf, M.P.** Graphene and boron nitride lateral heterostructures for atomically thin circuitry [Text] / Levendof M.P., Kim C.J., Brown L., Huang P.Y., Havener R.W., Muller D.A., Park J. // Nature. – 2013. – Vol. 488 (7413). – P. 627-632.
- [41] **Kholmanov, I.N.** Improved electrical conductivity of graphene films integrated with metal nanowires [Text] / Kholmanov I.N., Magnuson C.W., Aliev A.E., Li H., Zhang B., Suk J.W., Zhang L.L., Peng E, Mousavi S.H., Khanikaev A.B. , Piner R., Shvets G., Ruoff R.S. // Nano letters. – 2012. – Vol. 12 (11). – P. 5679-5683.
- [42] **Van Tuan, D.** Scaling Properties of Charge Transport in Polycrystalline Graphene [Text] / Van Tuan D., Kotakoski J., Louvet T., Ortmann F., Meyer J.C., Roche S. // Nano letters. – 2013. – Vol. 13 (4). – P.1730-1735.
- [43] **Zhu, W.** Structure and electronic transport in graphene wrinkles [Text] / Zhu W., Low T., Perebeinos V., Bol A. A., Zhu Y., Yan H., Tersoff J., Avouris P. // Nano letters. – 2012. – Vol. 12 (7). – P.3431-3436.
- [44] **Tsen, A.W.** Tailoring electrical transport across grain boundaries in polycrystalline graphene [Text] / Tsen A. W., Brown L., Levendof M.P., Ghahari F., Huang P.Y., Havener R.W., Ruiz-Vargas C.S., Muller D.A., Kim P., Park J. // Science. – 2012. – Vol. 336 (6085). – P. 1143-1146.
- [45] **Petrone, N.** Chemical vapor deposition-derived graphene with electrical performance of exfoliated graphene [Text] / Petrone N., Dean C.R., Meric I., Van Der Zande A.M., Huang P.Y., Wang L., Muller D., Shepard K.L., Hone J. // Nano letters. – 2012. – Vol. 12 (6). – P. 2751-2756.
- [46] **Podzorov, V.** Field-effect transistors on rubrene single crystals with parylene gate insulator [Text] / Podzorov V., Pudalov V.M., Gershenson M.E // Applied physics letters. – 2003. – Vol. 82 (11). – P.1739-1741.
- [47] **Lin, Y.M.** Enhanced performance in epitaxial graphene FETs with optimized channel morphology [Text] / Lin Y.M., Farmer D.B., Jenkins K.A., Wu Y., Tedesco J.L., Myers-Ward R.L., Eddy C.R., Gaskill D.K., Dimitrakopoulos C., Avouris P. // Electron Device Letters, IEEE. – 2011. – Vol. 32 (10). – P.1343-1345.
- [48] **Butko, V.Y.** Coulomb gap: How a metal film becomes an insulator [Text] / Butko V.Y., DiTusa J.F., Adams P.W. // Physical review letters. – 2000. – Vol. 84 (7). – P. 1543.
- [49] **Butko, V.Y.** Quantum metallicity in a two-dimensional insulator [Text] / Butko V.Y., Adams

P.W. // Nature. – 2001. – Vol. 409 (6817). – P. 161-164.

[50] **Gunlycke, D.** Graphene valley filter using a line defect [Text] / Gunlycke D., White C. T. // Physical Review Letters. – 2011. – Vol. 106 (13). – P. 136806.

[51] **Sidorov, A. N.** Thermoelectric power of graphene as surface charge doping indicator [Text] / Sidorov A.N., Sherehiy A., Jayasinghe R., Stallard R., Benjamin D.K., Yu Q., Liu Z., Wu W., Cao H., Chen Y.P., Jiang Z., Sumanasekera G.U. // Applied Physics Letters. – 2011. – Vol. 99 (1). – P. 013115-013115.

[52] **Sim, D.** Power factor enhancement for few-layered graphene films by molecular attachments [Text] / Sim D., Liu D., Dong X., Xiao N., Li S., Zhao Y., Li L.J., Yan Q., Hng H.H. // The Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – Vol. 115 (5). – P.1780-1785.

[53] **Xiao, N.** Enhanced thermopower of graphene films with oxygen plasma treatment [Text] / Xiao N., Dong X., Song L., Liu D., Tay Y., Wu S., Li L.J., Zhao Y., Yu T., Zhang H., Huang W., Hng H.H., Ajayan P.M., Yan Q. // ACS nano. – 2011. – Vol. 5 (4). – P. 2749-2755.

[54] **Yu, Q.** Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators [Text] / Yu Q., Lian J., Siriponglert S., Li H., Chen Y.P., Pei S S. // Applied Physics Letters. – 2008. – Vol. 93. – P. 113103.

[55] **Martynova, O.A.** Specific features of praseodymium-doping induced changes in the critical temperature and energy spectrum parameters of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ in the presence of calcium ions in the lattice [Text] / Martynova O.A., Gasumyants V.E., Babichev A.V. Physics of the Solid State. – 2011. – Vol. 53(9). – P. 1769-1775.

[56] **Elizarova, M.V.** Band spectrum transformation and T_c variation in the $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_y$ system in the underdoped and overdoped regimes [Text] / Elizarova M.V., Gasumyants V.E. // Physical Review B. – 2000. – Vol. 62 (9). – P. 5989.

[57] **Lee, S.** Hot electron transport in suspended multilayer graphene [Text] / Lee S., Wijesinghe N., Diaz-Pinto C., Peng H. // Physical Review B. – 2010. – Vol. 82 (4). – P. 045411.

[58] **Taychatanapat, T.** Electronic transport in dual-gated bilayer graphene at large displacement fields [Text] / Taychatanapat T., Jarillo-Herrero P. // Physical review letters. – 2010. – Vol. 105(16). – P. 166601.

[60] **Liu, Y.** Effect of magnetic field on the electronic transport in trilayer graphene [Text] / Liu Y., Goolaup S., Murapaka C., Lew W.S., Wong S.K. ACS nano. – 2010. – Vol. 4 (12). – P.7087-7092.

[61] **Wei, P.** Anomalous thermoelectric transport of Dirac particles in graphene [Text] / Wei P., Bao W., Pu Y., Lau C.N., Shi J. // Physical review letters. – 2009. – Vol. 102 (16). – P.166808.

[62] **Li, X.** Exceptional high Seebeck coefficient and gas-flow-induced voltage in multilayer graphene [Text] / Li X., Yin J., Zhou J., Wang Q., Guo W. // Applied Physics Letters. – 2012. – Vol. 100 (18). – P. 183108-183108.

[63] **Xu, X.** Phonon transport in suspended single layer graphene [Text] / Xu X., Wang Y., Zhang K.,

- Zhao X., Bae S., Heinrich M., Bui C.T., Xie R., Thong J.T.L., Hong B.H., Loh K.P., Li B., Oezylmaz B. // arXiv preprint arXiv:1012.2937. – 2010.
- [64] **Cho, S.** Thermoelectric imaging of structural disorder in epitaxial graphene [Text] / Cho S., Kang S.D., Kim W., Lee E.S., Woo S.J., Kong K.J., Kim I., Kim H.D., Zhang T., Strosio J.A., Kim Y.H., Lyeo H.K. // arXiv preprint arXiv:1305.2845.– 2013.
- [65] **Scarola, V.W.** Phonon drag effect in single-walled carbon nanotubes [Text] / Scarola V.W., Mahan G.D. // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 66. – P. 205405.
- [66] **Nam, S.G.** Thermoelectric transport of massive Dirac fermions in bilayer graphene [Text] / Nam S.G., Ki D.K., Lee H.J. // Physical Review B. – 2010. – Vol. 82 (24). – P. 245416.
- [67] **Zuev, Y.** Thermoelectric and magnetothermoelectric transport measurements of graphene [Text] / Zuev Y.M., Chang W., Kim P. // Physical review letters. – 2009. – Vol. 102 (9). – P. 096807.
- [68] Wu, X. Thermoelectric effect in high mobility single layer epitaxial graphene [Text] / Wu X., Hu Y., Ruan M., Madiomanana N.K., Berger C., de Heer W.A. // Applied Physics Letters. – 2011. – Vol. 99 (13). – P. 133102-133102.
- [69] **Bolotin, K.I.** Temperature-dependent transport in suspended graphene [Text] / Bolotin K.I., Sikes K. J., Hone J., Stormer H.L., Kim, P. // Physical review letters. – 2008. – Vol. 101 (9). – P. 096802.
- [70] **Hwang, E.H.** Acoustic phonon scattering limited carrier mobility in two-dimensional extrinsic graphene [Text] / Hwang E.H., Sarma S.D. // Physical Review B. – 2008. – Vol. 77 (11). – P. 115449.
- [71] **Morozov, S.V.** Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer [Text] / Morozov S.V., Novoselov K.S., Katsnelson M.I., Schedin F., Elias D.C., Jaszczak J.A., Geim A.K. // Physical Review Letters. – 2008. – Vol. 100 (1). – P. 016602.
- [72] **Ayache, C.** Observation of a new anomaly in the low-temperature thermoelectric power of graphite: Interpretation by a phonon-drag effect acting on the H-point minority holes [Text] / Ayache C., De Combarieu A., Jay-Gerin J.P. // Physical Review B. – 1980. – Vol. 21 (6). – P.2462.
- [73] **Sugihara, K.** Low-temperature anomalies in the thermoelectric power of highly oriented graphite [Text] / Sugihara K., Hishiyama Y., Ono A. // Physical Review B. – 1986. – Vol. 34 (6). – P. 4298.
- [74] **Checkelsky, J.G.** Thermopower and Nernst effect in graphene in a magnetic field [Text] / Checkelsky J.G., Ong N.P. // Physical Review B. – 2009. – Vol. 80 (8). – P. 081413.
- [75] **Wang, C.R.** Transverse thermoelectric conductivity of bilayer graphene in the quantum Hall regime [Text] / Wang C.R., Lu W.S., Lee W.L. // Physical Review B. – 2010. – Vol. 82 (12). – P. 121406.
- [76] **Reina, A.** Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition [Text] / Reina A., Jia X., Ho J., Nezich D., Son H., Bulovic V., Dresselhaus M.S., Kong J. // Nano letters. – 2008. – Vol. 9 (1). – P. 30-35.
- [77] **Han, G.H.** Influence of copper morphology in forming nucleation seeds for graphene growth

- [Text] / Han G.H., Güneş F., Bae J.J., Kim E.S., Chae S.J., Shin H.J., Choi J.Y., Pribat D., Lee Y.H. // Nano letters. – 2011. – Vol. 11 (10). – P. 4144-4148.
- [78] **Robertson, A.W.** Hexagonal single crystal domains of few-layer graphene on copper foils [Text] / Robertson A.W., Warner J.H. // Nano letters. – 2011. – Vol. 11 (3). – P. 1182-1189.
- [79] **Huang, P. Y.** Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts [Text] / Huang P.Y., Ruiz-Vargas C.S., van der Zande A.M., Whitney W.S., Levendorf M.P., Kevek J.W., Garg S., Alden J.S., Hustedt C.J., Zhu Y., Park J., McEuen P.L., Muller D.A. // Nature. – 2011. – Vol. 469 (7330). – P. 389-392.
- [80] **Wei, P.** Anomalous thermoelectric transport of Dirac particles in graphene [Text] / Wei P., Bao W., Pu Y., Lau C.N., Shi J. // Physical review letters. – 2009. – Vol. 102(16). – P. 166808.
- [81] **Wang, C.R.** Enhanced Thermoelectric Power in Dual-Gated Bilayer Graphene [Text] / Wang C.R., Lu W.S., Hao L., Lee W.L., Lee T.K., Lin F., Cheng I.C., Chen J.Z. // Physical Review Letters. – 2011. – Vol. 107 (18). – P. 186602.
- [82] **Löfwander, T.** Impurity scattering and Mott's formula in graphene [Text] / Löfwander T., Fogelström M. // Physical Review B. – 2007. – Vol. 76 (19). – P. 193401.
- [83] **Sankeshwar, N.S.** Thermoelectric Power in Graphene [Text] / Sankeshwar, N. S., Kubakaddi, S. S., & Mulimani, B. G. // Advances in Graphene Science. – 2013. – P.217-271.
- [84] **Seol, J.H.** Two-dimensional phonon transport in supported graphene [Text] / Seol J. H., Jo I., Moore A.L., Lindsay L., Aitken Z.H., Pettes M.T., Li X., Yao Z, Huang R., Broido D., Mingo N., Ruoff R.S., Shi L. // Science. – Vol. 328 (5975). – P. 213-216.
- [85] **Franklin, A.D.** Double contacts for improved performance of graphene transistors [Text] / Franklin A.D., Han S.J., Bol A.A., Perebeinos V. // Electron Device Letters, IEEE. – 2012. – Vol. 33 (1). – P.17-19.
- [86] **Huang, B.C.** Contact resistance in top-gated graphene field-effect transistors [Text] / Huang B.C., Zhang M., Wang Y., Woo J. // Applied Physics Letters. – 2011. – Vol. 99 (3). – P. 032107-032107.
- [87] **Mueller, T.** Graphene photodetectors for high-speed optical communications [Text] / Mueller T., Xia F., Avouris P. // Nature Photonics. – 2010. – Vol. 4 (5). – P. 297-301.
- [88] **Blake, P.** Influence of metal contacts and charge inhomogeneity on transport properties of graphene near the neutrality point [Text] / Blake P., Yang R., Morozov S.V., Schedin F., Ponomarenko L.A., Zhukov A.A., Nair R.R., Grigorieva I.V., Novoselova K.S., Geim A.K. // Solid State Communications. – 2009. – Vol. 149 (27). – P. 1068-1071.
- [89] **Song, S.M.** Determination of Work Function of Graphene under a Metal Electrode and Its Role in Contact Resistance [Text] / Song S.M., Park J.K., Sul O.J., Cho B.J. // Nano letters. – 2012. – Vol. 12 (8). – P. 3887-3892.
- [90] **Giovannetti, G.** Doping graphene with metal contacts [Text] / Giovannetti G., Khomyakov P.A.,

- Brocks G., Karpan V.M., Van den Brink J., Kelly P.J. // *Physical Review Letters*. – 2008. – Vol. 101 (2). – P. 026803.
- [91] **Wang, L.** Partially sandwiched graphene as transparent conductive layer for InGaN-based vertical light emitting diodes Wang L., Zhang Y., Li X., Liu Z., Guo E., Yi X., Wang J., Zhu H., Wang G. *Applied Physics Letters*. – 2012. – Vol. 101 (6). – P. 061102-061102.
- [92] **Robinson, J.A.** Contacting graphene [Text] / Robinson J.A., LaBella M., Zhu M., Hollander M., Kasarda R., Hughes Z., Trumbull K., Cavalero R., Snyder D. // *Applied Physics Letters*. – 2011. – Vol. 98 (5). – P. 053103-053103.83.
- [93] **Wang, Y.** Optimizing the fabrication process for high performance graphene field effect transistors [Text] / Wang Y., Huang B.C., Zhang M., Woo J. // *Microelectronics Reliability*. – 2012. – Vol. 52 (8). – P. 1602-1605.
- [94] **Wei Chen, C.** UV ozone treatment for improving contact resistance on graphene [Text] / Wei Chen C., Ren F., Chi G.C., Hung S.C., Huang Y.P., Kim J., Kravchenko I.I., Pearton S.J. // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*. – 2012. – Vol. 30 (6). – P. 060604-060604.
- [95] **Li, W.** Ultraviolet/ozone treatment to reduce metal-graphene contact resistance [Text] / Li, W., Liang, Y., Yu, D., Peng, L., Pernstich, K. P., Shen, T., Hight Walker A.R., Cheng G., Hacker C.A., Richter C.A., Li Q., Gundlach D.J., Liang, X. // *Applied Physics Letters*. – 2013. – Vol. 102(18). – P. 183110-183110.
- [96] **Choi, M.S.** Plasma treatments to improve metal contacts in graphene field effect transistor [Text] / Choi M.S., Lee S.H., Yoo W.J. // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – Vol. 110 (7). – P. 073305-073305.
- [97] **Smith, J.T.** Reducing Contact Resistance in Graphene Devices through Contact Area Patterning [Text] / Smith J.T., Franklin A.D., Farmer D.B., Dimitrakopoulos C.D. // *ACS Nano*. – 2013. – Vol. 7 (4). – P. 3661-3667.
- [98] **Li, Z.** Effect of airborne contaminants on the wettability of supported graphene and graphite [Text] / Li Z., Wang Y., Kozbial A., Shenoy G., Zhou F., McGinley R., Ireland P., Morganstein B., Kunkel A., Surwade S.P., Li L., Liu H. // *Nature materials*. – 2013. – Vol. 12 (10). – P. 925-931.
- [99] **Wang, L.** One-Dimensional Electrical Contact to a Two-Dimensional Material [Text] / Wang L., Meric I., Huang P.Y., Gao Q., Gao Y., Tran H., Taniguchi T., Watanabe K., Campos L.M., Muller D.A., Guo J., Kim P., Hone J., Shepard K.L., Dean C.R. // *Science*. – 2013. – Vol. 342 (6158). – P. 614-617.
- [100] **Gong, C.** Metal–Graphene–Metal Sandwich Contacts for Enhanced Interface Bonding and Work Function Control [Text] / Gong C., Hinojos D., Wang W., Nijem N., Shan B., Wallace R.M., Cho K., Chabal Y.J. // *Acs Nano*. – 2012. – Vol. 6 (6). – P. 5381-5387.

- [101] **Suk, J.W.** Enhancement of the electrical properties of graphene grown by chemical vapor deposition via controlling the effects of polymer residue [Text] / Suk J.W., Lee W.H., Lee J., Chou H., Piner R.D., Hao Y., Akinwande D., Ruoff R.S. // Nano letters. – 2013. – Vol. 13 (4). – P. 1462-1467.
- [102] **Lin, Y.C.** Graphene annealing: how clean can it be [Text] / Lin Y.C., Lu C.C., Yeh C.H., Jin C., Suenaga K., Chiu P.W. // Nano letters. – 2011. – Vol. 12 (1). – P. 414-419.
- [103] **Pettes, M.T.** Influence of polymeric residue on the thermal conductivity of suspended bilayer graphene [Text] / Pettes M.T., Jo I., Yao Z., Shi L. // Nano letters. – 2011. – Vol. 11 (3). – P.1195-1200.
- [104] **Hsu, A.** Impact of graphene interface quality on contact resistance and RF device performance [Text] / Hsu A., Wang H., Kim K.K., Kong J., Palacios T. // Electron Device Letters, IEEE. – 2011. – Vol. 32 (8). – P. 1008-1010.
- [105] **Bao, W.** Lithography-free fabrication of high quality substrate-supported and freestanding graphene devices [Text] / Bao W., Liu G., Zhao Z., Zhang H., Yan D., Deshpande A., LeRoy B., Lau C.N. // Nano Research. – 2010. – Vol. 3 (2). – P. 98-102.
- [106] **Wang, L.** Partially sandwiched graphene as transparent conductive layer for InGaN-based vertical light emitting diodes Wang L., Zhang Y., Li X., Liu Z., Guo E., Yi X., Wang J., Zhu H., Wang G. Applied Physics Letters. – 2012. – Vol. 101 (6). – P. 061102-061102.
- [107] **Joo, K.** Reduction of graphene damages during the fabrication of InGaN/GaN light emitting diodes with graphene electrodes [Text] / Joo K., Jerng S.K., Kim Y.S., Kim B., Moon S., Moon D., Lee G.D., Song Y.K., Chun S.H., Yoon E. // Nanotechnology. – 2012. – Vol. 23 (42). – P. 425302.
- [108] **Babichev, A.V.** Resistivity and thermopower of graphene made by chemical vapor deposition technique [Text] / Babichev A.V., Gasumyants V.E., Butko V.Y. // Journal of Applied Physics. – 2013. – Vol. 113 (7). – P. 076101-076101.
- [109] **Huard, B.** Evidence of the role of contacts on the observed electron-hole asymmetry in graphene [Text] / Huard B., Stander N., Sulpizio J.A., Goldhaber-Gordon D. // Physical Review B. – 2008. – Vol. 78 (12). – P. 121402.
- [110] **van der Zande, A. M.** Large-scale arrays of single-layer graphene resonators [Text] / van der Zande A.M., Barton R.A., Alden J.S., Ruiz-Vargas C.S., Whitney W.S., Pham P.H., Park J., Parpia J.M., Craighead H.G., McEuen P.L. // Nano letters. – 2010. – Vol. 10 (12). – P. 4869-4873.
- [111] **Freitag, M.** Increased Responsivity of Suspended Graphene Photodetectors [Text] / Freitag M., Low T., Avouris P. // Nano letters. – 2013. – Vol. 13 (4). – P. 1644-1648.
- [112] **Forster, F.** Dielectric screening of the Kohn anomaly of graphene on hexagonal boron nitride [Text] / Forster F., Molina-Sanchez A., Engels S., Epping A., Watanabe K., Taniguchi T., Wirtz L., Stampfer C. // Physical Review B. – 2013. – Vol. 88 (8). – P. 085419.
- [113] **Liu, W.** A Study on Graphene - Metal Contact [Text] / Liu W., Wei J., Sun X., Yu H. //

Crystals. – 2013. – Vol. 3 (1). – P. 257-274.

[114] **Shioya, H.** Gate tunable non-linear currents in bilayer graphene diodes [Text] / Shioya H., Yamamoto M., Russo S., Craciun M.F., Tarucha S. // *Applied Physics Letters*. – 2012. – Vol. 100 (3). – P. 033113-033113.

[115] **Aparecido-Ferreira, A.** Enhanced current-rectification in bilayer graphene with an electrically tuned sloped bandgap [Text] / Aparecido-Ferreira A., Miyazaki H., Li S.L., Komatsu K., Nakaharai S., Tsukagoshi K. // *Nanoscale*. – 2012. – Vol. 4 (24). – P. 7842-7846.

[116] **Klootwijk, J.H.** Merits and limitations of circular TLM structures for contact resistance determination for novel III-V HBTs [Text] / Klootwijk J.H., Timmering C.E // In *Microelectronic Test Structures, 2004. Proceedings. ICMTS'04*. – 2004. – P. 247-252.

[117] **Watanabe, E.** Low contact resistance metals for graphene based devices [Text] / Watanabe E., Conwill A., Tsuya D., Koide Y. // *Diamond and Related Materials*. – 2012. – Vol. 24. – P. 171-174.

[118] **Balci, O.** Rapid thermal annealing of graphene-metal contact [Text] / Balci O., Kocabas C. // *Applied Physics Letters*. – 2012. – Vol. 101 (24). – P. 243105-243105.

[119] **Nagashio, K.** Contact resistivity and current flow path at metal/graphene contact [Text] / Nagashio K., Nishimura T., Kita K., Toriumi A. // *Applied Physics Letters*. – 2010. – Vol. 97 (14). – P. 143514-143514.

[120] **Nagashio, K.** Density-of-states limited contact resistance in graphene field-effect transistors [Text] / Nagashio K., Toriumi A. // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2011. – Vol. 50 (7). – P. 0108.

[121] **Moon, J.S.** Ultra-low resistance ohmic contacts in graphene field effect transistors [Text] / Moon J.S., Antcliffe M., Seo H.C., Curtis D., Lin S., Schmitz A., Milosavljevic I., Kiselev A.A., Ross R.S., Gaskill D.K., Campbell P.M., Fitch R.C., Lee K.M., Asbeck P. // *Applied Physics Letters*. – 2012. – Vol. 100 (20). – P. 203512-203512.

[122] **Han, T.H.** Extremely efficient flexible organic light-emitting diodes with modified graphene anode [Text] / Han T.H., Lee Y., Choi M.R., Woo S.H., Bae S.H., Hong B.H., Ahn J.H., Lee T.W. // *Nature Photonics*. – 2012. – Vol. 6 (2). – P. 105-110.

[123] **Yu, Y.J.** Tuning the graphene work function by electric field effect [Text] / Yu Y.J., Zhao Y., Ryu S., Brus L.E., Kim K.S., Kim P. // *Nano letters*. – 2009. – Vol. 9 (10). – P. 3430-3434.

[124] **Xia, F.** The origins and limits of metal-graphene junction resistance [Text] / Xia F., Perebeinos V., Lin Y.M., Wu Y., Avouris P. // *Nature nanotechnology*. – 2011. – Vol. 6 (3). – P. 179-184.

[125] **Leong, W.S.** Low-Contact-Resistance Graphene Devices with Nickel-Etched-Graphene Contacts [Text] / Leong W.S., Gong H., Thong J.T. // *ACS Nano*. – 2013. – in press.

[126] **Tomori, H.** Introducing nonuniform strain to graphene using dielectric nanopillars [Text] / Tomori H., Kanda A., Goto H., Ootuka Y., Tsukagoshi K., Moriyama S., Watanabe E., Tsuya D. //

Appl. Phys. Express. – 2011. – Vol. 4. – P. 075102.

[127] **Bogomolov, V.N.** Photonic band gap phenomenon and optical properties of artificial opals [Text] / Bogomolov V.N., Gaponenko S.V., Germanenko I.N., Kapitonov A.M., Petrov E.P., Gaponenko N.V., Prokofiev A.V., Ponyavina A.N., Samoilovich S.M. // Physical Review E. – 1997. – Vol. 55 (6). – P. 7619.

[128] **Kavtreva, O.A.** Optical characterization of natural and synthetic opals by Bragg reflection spectroscopy [Text] / Kavtreva O.A., Ankudinov A.V., Bazhenova A.G., Kumzerov Y.A., Limonov M.F., Samusev K.B., Sel'kin A.V. // Physics of the Solid State. – 2007. – Vol. 49 (4). – P. 708-714.

[129] **Tao, L.** Modification on Single-Layer Graphene Induced by Low-Energy Electron-Beam Irradiation [Text] / Tao L., Qiu C., Yu F., Yang H., Chen M., Wang G., Sun L. // The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – Vol. 117 (19). – P. 10079–10085.

[130] **Teweldebrhan, D.** Modification of graphene properties due to electron-beam irradiation [Text] / Teweldebrhan D., Balandin A.A. // Applied Physics Letters. – 2009. – Vol. 94 (1). – P. 013101-013101.

[131] **Dorgan, V.E.** High-field electrical and thermal transport in suspended graphene [Text] / Dorgan V.E., Behnam A., Conley H.J., Bolotin K.I., Pop E. // Nano letters. – 2013. – Vol. 13 (10). – P. 4581–4586.

[132] **Zhu, W.** Carrier scattering, mobilities, and electrostatic potential in monolayer, bilayer, and trilayer graphene [Text] / Zhu W., Perebeinos V., Freitag M., Avouris P. // Physical Review B. – 2009. – Vol. 80 (23). – P. 235402.

[133] **Bae, M. H.** Scaling of high-field transport and localized heating in graphene transistors [Text] / Islam S., Dorgan V.E., Pop E. // ACS Nano. – 2011. – Vol. 5 (10). – P. 7936-7944.

[134] **Bae, M.H.** Imaging, simulation, and electrostatic control of power dissipation in graphene devices [Text] / Bae M.H., Ong Z.Y., Estrada D., Pop E. // Nano letters. – 2010. – Vol. 10 (12). – P. 4787-4793.

[135] **Yonezu, H.** Control of structural defects in group III–V–N alloys grown on Si [Text] / Yonezu H. // Semiconductor science and technology. – 2002. – Vol. 17 (8). – P. 762.

[136] **Shan, W.** Nature of the fundamental band gap in GaN_xP_{1-x} alloys [Text] / Shan W., Walukiewicz W., Yu K.M., Wu J., Ager J.W., Haller E.E., Xin H.P., Tu C.W. // Applied Physics Letters. – 2000. – Vol. 76 (22). – P. 3251-3253.

[137] **Buyanova, I.A.** Time-resolved studies of photoluminescence in GaNP alloys: Evidence for indirect-direct band gap crossover [Text] / Buyanova I.A., Pozina G., Bergman J.P., Chen W.M., Xin H.P., Tu C.W. // Applied physics letters. – 2002. – Vol. 81. – P. 52.

[138] **Kent, P.R.C.** Theory of electronic structure evolution in GaAsN and GaPN alloys [Text] / Kent P.R.C., Zunger A. // Physical review B. – 2001. – Vol. 64 (11). – P. 115208.

- [139] **Shan, W.** Band anticrossing in GaInNAs alloys Shan W., Walukiewicz W., Ager III J.W., Haller E.E., Geisz J.F., Friedman D.J., Olson J.M., Kurtz S.R. *Physical Review Letters*. – 1999. – Vol. 82 (6). – P. 1221.
- [140] **Shan, W.** Nature of the fundamental band gap in GaN_xP_{1-x} alloys [Text] / Shan W., Walukiewicz W., Yu K.M., Wu J., Ager J.W., Haller E.E., Xin H.P., Tu C.W. // *Applied Physics Letters*. – 2000. – Vol. 76 (22). – P. 3251-3253.
- [141] **Skierbiszewski, C.** Large, nitrogen-induced increase of the electron effective mass in In_yGa_{1-y}N_xAs_{1-x} [Text] / Skierbiszewski C., Perlin P., Wisniewski P., Knap W., Suski T., Walukiewicz W., Shan W., Yu K.M., Ager J.W., Haller E.E., Geisz J.F., Olson J.M. // *Applied Physics Letters*. – 2000. – Vol. 76 (17). – P. 2409-2411.
- [142] **Odnoblyudov, V.A.** Amber GaNP-based light-emitting diodes directly grown on GaP(100) substrates [Text] / Odnoblyudov V.A., Tu C.W. // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*. – 2006. – Vol. 24 (5). – P. 2202-2204.
- [143] **Schubert, E.F.** *Light-emitting diodes*, Second edition. / Schubert E.F. – New-York, Cambridge, 2006.– ch. 8. – P. 130.
- [144] **Hong, Y.J.** van der Waals epitaxy of InAs nanowires vertically aligned on single-layer graphene [Text] / Hong Y.J., Lee W.H., Wu Y., Ruoff R.S., Fukui T. // *Nano letters*. – 2012. – Vol. 12 (3). – P. 1431-1436.
- [145] **Xie, C.** Monolayer graphene film/silicon nanowire array Schottky junction solar cells [Text] / Xie C., Lv P., Nie B., Jie J., Zhang X., Wang Z., Jiang P., Hu Z., Luo L., Zhu Z., Wang L., Wu C. // *Applied Physics Letters*. – 2011. – Vol. 99 (13). – P. 133113-133113.
- [146] **Choi, D.** Fully rollable transparent nanogenerators based on graphene electrodes [Text] / Choi D., Choi M.Y., Choi W.M., Shin H.J., Park H.K., Seo J.S., Park J., Yoon S.M., Chae S.J., Lee Y.H., Kim S.W., Choi J.Y., Lee S.Y., Kim J.M. // *Advanced Materials*. – 2010. – Vol. 22 (19). – P. 2187-2192.
- [147] **Lee, S.E.** Highly robust silicon nanowire/graphene core-shell electrodes without polymeric binders [Text] / Lee S.E., Kim H.J., Kim H., Park J.H., Choi D.G.. // *Nanoscale*. – 2013. – Vol. 5. – P. 8986-8991.
- [148] **Kim, S.** Hybrid nanowire–multilayer graphene film light-emitting sources [Text] / Kim S., Choi H., Jung M., Choi S.Y., Ju S. // *Nanotechnology*. – 2010. – Vol. 21 (42). – P. 425203.
- [149] **Yi, J.** Vertically aligned ZnO nanorods and graphene hybrid architectures for high-sensitive flexible gas sensors [Text] / Yi J., Lee J.M., Park W.I. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2011. – Vol. 155 (1). – P. 264-269.
- [150] **HeeáHong, B.** Graphene–nanowire hybrid structures for high-performance photoconductive devices [Text] / HeeáHong B. // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – Vol. 22 (17). – P. 8372-

8376.

[151] Fu, X.W. Graphene/ZnO nanowire/graphene vertical structure based fast-response ultraviolet photodetector [Text] / Fu X.W., Liao Z.M., Zhou Y.B., Wu H.C., Bie Y.Q., Xu J., Yu D.P. // Applied Physics Letters. – 2012. – Vol. 100 (22). – P. 223114-223114.

[152] **Chang, H.A.** highly sensitive ultraviolet sensor based on a facile in situ solution-grown ZnO nanorod/graphene heterostructure [Text] / Chang H., Sun Z., Ho K.Y.F., Tao X., Yan F., Kwok W.M., Zheng Z. // Nanoscale. – 2011. – Vol. 3 (1). – P. 258-264.

[153] **Consonni, V.** Nucleation mechanisms of epitaxial GaN nanowires: Origin of their self-induced formation and initial radius [Text] / Consonni V., Knelangen M., Geelhaar L., Trampert A., Riechert H. // Physical Review B. – 2010. – Vol. 81 (8). – P. 085310.

[154] **Zagonel, L.F.** Visualizing highly localized luminescence in GaN/AlN heterostructures in nanowires [Text] / Zagonel L.F., Rigutti L., Tchernycheva M., Jacopin G., Songmuang R., Kociak M. // Nanotechnology. – 2012. – Vol. 23 (45). – P. 455205.

[155] **Frajtag, P.** Embedded voids approach for low defect density in epitaxial GaN films [Text] / Frajtag P., El-Masry N.A., Nepal N., Bedair S.M. // Applied Physics Letters. – 2011. – Vol. 98 (2). – P. 023115-023115.

[156] **Бабичев, А.В.** Сверхширокий спектр электролюминесценции светодиодных гетероструктур на основе полупроводниковых твердых растворов GaPAsN [Текст] / Бабичев А.В., Лазаренко А.А., Никитина Е.В., Пирогов Е.В., Соболев М.С., Егоров А.Ю. // ФТП. – 2014. – Т. 48. – Вып. 4. – С. 518-522.

[157] **Qian, F.** Core/multishell nanowire heterostructures as multicolor, high-efficiency light-emitting diodes [Text] / Qian F., Gradecak S., Li Y., Wen C.Y., Lieber C.M. // Nano letters. – 2005. – Vol. 5 (11). – P. 2287-2291.

[158] **Carnevale, S.D.** Three-Dimensional GaN/AlN Nanowire Heterostructures by Separating Nucleation and Growth Processes [Text] / Carnevale S.D., Yang J., Phillips P.J., Mills M.J., Myers R.C. // Nano letters. – 2011. – Vol. 11 (2). – P. 866-871.

[159] **Tchernycheva, M.** Growth of GaN free-standing nanowires by plasma-assisted molecular beam epitaxy: structural and optical characterization [Text] / Tchernycheva M., Sartel C., Cirlin G., Travers L., Patriarche G., Harmand J.C., Dang L.S., Renard J., Gayral B. Nevou L., Julien F. // Nanotechnology. – 2007. – Vol. 18 (38). – P. 385306.

[160] **Choi, J.H.** Prospect of GaN light-emitting diodes grown on glass substrates [Text] / Choi J.H., Lee Y.S., Baik C.W., Ahn H.Y., Cho K.S., Kim S.I., Hwang S. // In SPIE. OPTO International Society for Optics and Photonics. – 2013. – P. 86251C-86251C.

[161] **Kim, T.** Monolithic White LED with Controllable Color Temperature [Text] / Kim T., Kim J., Yang M., Ko Y. // In CLEO: Applications and Technology. Optical Society of America. – 2012.

- [162] **Chien, C.W.** High-performance flexible a-IGZO TFTs adopting stacked electrodes and transparent polyimide-based nanocomposite substrates [Text] / Chien C.W., Wu C.H., Tsai Y.T., Kung Y.C., Lin C.Y., Hsu P.C., Hsieh H.H., Wu C.C., Yeh Y.H., Leu C.M., Lee T.M. // *Electron Devices, IEEE Transactions on.* – 2011. – Vol. 58 (5). – P. 1440-1446.
- [163] **Liu, C.H.** InGaN/GaN MQW blue LEDs with GaN/SiN double buffer layers [Text] / Liu C.H., Chuang R.W., Chang S.J., Su Y.K., Kuo C.H., Tsai J.M., Lin C.C. // *Materials Science and Engineering: B.* – 2004. – Vol. 111 (2). – P.214-217.
- [164] **Chang, K.M.** Highly reliable GaN-based light-emitting diodes formed by p-In_{0.1}Ga_{0.9}N-ITO structure [Text] / Chang K.M., Chu J.Y., Cheng C.C. // *Photonics Technology Letters, IEEE.* – 2004. – Vol. 16 (8). – P. 1807-1809.
- [165] **Choe, M.** Au nanoparticle-decorated graphene electrodes for GaN-based optoelectronic devices [Text] / Choe M., Cho C.Y., Shim J.P., Park W., Lim S.K., Hong W.K., Hun L. B., Lee D.S., Park S.J. Lee T. // *Applied Physics Letters.* – 2012. – Vol. 101 (3). – P. 031115-031115.
- [166] **Huang, H.M.** Enhanced internal quantum efficiency in graphene/InGaN multiple-quantum-well hybrid structures [Text] / Huang H.M., Chang C.Y., Hsu Y.S., Lu T.C., Lan Y.P., Lai W.C. // *Applied Physics Letters.* – 2012. – Vol. 101 (6). – P. 061905-061905.
- [167] **Min Lee, J.** Metal/graphene sheets as p-type transparent conducting electrodes in GaN light emitting diodes [Text] / Min Lee J., Yong Jeong H., Jin Choi K., Il Park W. // *Applied Physics Letters.* – 2011. – Vol. 99 (4). – P. 041115-041115.
- [168] **Tchoulfian, P.** High conductivity in Si-doped GaN wires [Text] / Tchoulfian P., Donatini F., Levy F., Amstatt B., Ferret P., Pernot J. // *Applied Physics Letters.* – 2013. – Vol. 102 (12). – P. 122116-122116.
- [169] **Roddaro, S.** Giant Thermovoltage in Single InAs Nanowire Field-Effect Transistors [Text] / Roddaro S., Ercolani D., Safeen M.A., Suomalainen S., Rossella F., Giazotto F., Sorba L., Beltram F. // *Nano letters.* – 2013. – Vol. 13 (8). – P. 3638-3642.
- [170] **Li, D.** Thermal conductivity of individual silicon nanowires [Text] / Li D., Wu Y., Kim P., Shi L., Yang P., Majumdar A. // *Applied Physics Letters.* – 2003. – Vol. 83 (14). – P. 2934-2936.
- [171] **Storm, K.** Spatially resolved Hall effect measurement in a single semiconductor nanowire [Text] / Storm K., Halvardsson F., Heurlin M., Lindgren D., Gustafsson A., Wu P.M., Monemar B., Samuelson L. // *Nature nanotechnology.* – 2012. – Vol. 7. – P. 718–722.
- [172] **Spirkoska, D.** Structural and optical properties of high quality zinc-blende/wurtzite GaAs nanowire heterostructures [Text] / Spirkoska D., Arbiol J., Gustafsson A., Conesa-Boj S., Glas F., Zardo I., Heigoldt M., Gass M.H., Bleloch A.L., Estrade S., Kaniber M., Rossler J., Peiro F., Morante J. R., Abstreiter G., Samuelson L., Morral A.F. // *Physical Review B.* – 2009. – Vol. 80 (24). – P. 245325.

- [173] **Chen, G.** Direct Measurement of Band Edge Discontinuity in Individual Core–Shell Nanowires by Photocurrent Spectroscopy [Text] / Chen G., Sun G., Ding Y.J., Prete P., Miccoli I., Lovergine N., Shtrikman H., Kung P., Livneh T., Spanier J.E. // Nano letters. – 2013. – Vol. 13 (9).– P. 4152-4157.
- [174] **Dovrat, M.** Optical properties of silicon nanowires from cathodoluminescence imaging and time-resolved photoluminescence spectroscopy [Text] / Dovrat M., Arad N., Zhang X.H., Lee S.T., Sa'ar A. // Physical Review B. – 2007. – Vol. 75 (20).– P. 205343.
- [175] **Zhuang, J.** Axially-Resolved Luminescence Properties of Individual ZnSe Nanowires [Text] / Zhuang J., Liang Y., Xiao X.D., Hark S.K. // The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – Vol. 116 (15).– P. 8819-8823.
- [176] **Koester, R.** M-Plane Core–Shell InGaN/GaN Multiple-Quantum-Wells on GaN Wires for Electroluminescent Devices [Text] / Koester R., Hwang J.S., Salomon D., Chen X., Bougerol C., Barnes J.P., Dang D.L.S., Rigutti L., de Luna Bugallo A., Jacopin G., Tchernycheva M., Durand C., Eymery J. // Nano letters. – 2011. – Vol. 11 (11).– P. 4839-4845.
- [177] **González-Posada, F.** Room-temperature photodetection dynamics of single GaN nanowires [Text] / González-Posada F., Songmuang R., Den Hertog M., Monroy E. // Nano letters. – 2011. – Vol. 12 (1).– P. 172-176.
- [178] **de Luna Bugallo, A.** Visible-blind photodetector based on p–i–n junction GaN nanowire ensembles [Text] / de Luna Bugallo A., Tchernycheva M., Jacopin G., Rigutti L., Julien F.H., Chou S.T., Lin Y.T., Tseng P.H., Tu L.W. // Nanotechnology. – 2010. – Vol. 21 (31).– P. 315201.
- [179] **Babichev, A.V.** GaN nanowire photodetector with new transparent contact based on graphene [Text] / Babichev A.V., Zhang H., Lavenus P., Julien F.H., Egorov A.Yu., Lin Y.T., Tu L.W., Tchernycheva M. // Applied Physics Letter. – 2013. – Vol. 103. – 201103.
- [180] **Lee, C.** Large-area suspended graphene on GaN nanopillars [Text] / Lee C., Kim B.J., Ren F., Pearton S.J., Kim J. // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures. – 2011. – Vol. 29 (6).– P. 060601-060601.
- [181] **Zong, Z.** Direct measurement of graphene adhesion on silicon surface by intercalation of nanoparticles [Text] / Zong Z., Chen C.L., Dokmeci M.R., Wan K.T. // Journal of Applied Physics. – 2010. – Vol. 107 (2).– P. 026104-026104.
- [182] **Bunch, J.S.** Adhesion mechanics of graphene membranes [Text] / Bunch J.S., Dunn M.L. // Solid State Communications. – 2012. – Vol. 152 (15).– P. 1359-1364.
- [183] **Tongay, S.** Graphene/GaN Schottky diodes: Stability at elevated temperatures [Text] / Tongay S., Lemaitre M., Schumann T., Berke K., Appleton B R., Gila B., Hebard A.F. // Applied Physics Letters. – 2011. – Vol. 99 (10).– P. 102102-102102.
- [184] **Wang, L.** Interface and transport properties of GaN/graphene junction in GaN-based LEDs [Text] / Wang L., Zhang Y., Li X., Liu Z., Guo E., Yi X., Wang J., Zhu H., Wang G. // Journal of

Physics D: Applied Physics. – 2012. – Vol. 45 (50).– P. 505102.

[185] **Calarco, R.** Size-dependent photoconductivity in MBE-grown GaN-nanowires [Text] / Calarco R., Marso M., Richter T., Aykanat A.I., Meijers R., vd Hart A., Stoica T., Lüth H. // Nano letters. – 2005. – Vol. 5(5).– P. 981-984.

[186] **Polenta, L.** Investigation on localized states in GaN nanowires [Text] / Polenta L., Rossi M., Cavallini A., Calarco R., Marso M., Meijers R., Richter T., Stoica T., Lüth H. // ACS nano. – 2008. – Vol. 2 (2).– P. 287-292.

[187] **Sanford, N. A.** Steady-state and transient photoconductivity in c-axis GaN nanowires grown by nitrogen-plasma-assisted molecular beam epitaxy [Text] / Sanford N.A., Blanchard P.T., Bertness K.A., Mansfield L., Schlager J.B., Sanders A.W., Roshko A., Burton B.B., George S.M. // Journal of Applied Physics. – 2010. – Vol. 107 (3).– P. 034318-034318.

[188] **Kind, H.** Nanowire ultraviolet photodetectors and optical switches [Text] / Kind H., Yan H., Messer B., Law M., Yang P. // Advanced Materials. – 2002. – Vol. 14 (2).– P. 158.

[189] **Lupan, O.** Hydrothermal treatment for the marked structural and optical quality improvement of ZnO nanowire arrays deposited on lightweight flexible substrates [Text] / Lupan O., Pauporte T. // Journal of Crystal Growth. – 2010. – Vol. 312 (16).– P. 2454–2458.

[190] **Ates, E.S.** Zinc Oxide Nanowire Photodetectors with Single-Walled Carbon Nanotube Thin-Film Electrodes [Text] / Ates E.S., Kucukyildiz S., Unalan H.E. // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2012. – Vol. 4 (10).– P. 5142-5146.

[191] **Nie, B.** Monolayer Graphene Film on ZnO Nanorod Array for High-Performance Schottky Junction Ultraviolet Photodetectors [Text] / Nie B., Hu J.G., Luo L.B., Xie C., Zeng L.H., Lv P., Li F.Z., Jie J.S., Feng M., Wu C.Y., Yu Y.Q., Yu S H. // Small. – 2013. – Vol. 9 (17) .– P. 2872-2879.

[192] **Lupan, O.** Low-Voltage UV-Electroluminescence from ZnO-Nanowire Array/p-GaN Light-Emitting Diodes [Text] / Lupan O., Pauporté T., Viana B. // Advanced Materials. – 2010. – Vol. 22 (30).– P. 3298-3302.

[193] **Lupan, O.** Epitaxial electrodeposition of ZnO nanowire arrays on p-GaN for efficient UV-light-emitting diode fabrication [Text] / Lupan O., Pauporté T., Viana B., Tiginyanu I.M., Ursaki V.V., Cortes R. // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2010. – Vol. 2(7).– P. 2083-2090.

[194] **Pauporté, T.** Well-aligned ZnO nanowire arrays prepared by seed-layer-free electrodeposition and their Cassie–Wenzel transition after hydrophobization [Text] / Pauporté T., Bataille G., Joulaud L., Vermersch F.J. // The Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – Vol. 114 (1).– P. 194-202.

[195] **Mandin, P.** Modelling and numerical simulation of hydrodynamical processes in a confined rotating electrode configuration [Text] / Mandin P., Pauporté T., Fanouillère P., Lincot D. // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2004. – Vol. 565 (2).– P. 159-173.

[196] **Pauporté, T.** Key growth parameters for the electrodeposition of ZnO films with an intense UV-

- light emission at room temperature [Text] / Pauporté T., Jouanno E., Pellé F., Viana B., Aschehoug P. // The Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – Vol. 113 (24) .– P. 10422-10431.
- [197] **Lupan, O.** Well-aligned arrays of vertically oriented ZnO nanowires electrodeposited on ITO-coated glass and their integration in dye sensitized solar cells [Text] / Lupan O., Guérin V.M., Tiginyanu I.M., Ursaki V.V., Chow L., Heinrich H., Pauporté T. // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2010. – Vol. 211 (1).– P. 65-73.
- [198] **Бабичев, А.В.** Электролюминесценция наногетероструктур $\text{GaP}_x\text{N}_y\text{As}_{1-x-y}$ через прозрачный электрод, сформированный из CVD-графена [Текст] / Бабичев А.В., Бутко В.Ю., Соболев М.С., Никитина Е.В., Крыжановская Н.В., Егоров А.Ю. // ФТП. – 2012. – Т. 46. – Вып. 6. – С. 815-819.
- [199] **Moormann, H.** Work function and band bending on clean cleaved zinc oxide surfaces [Text] / Moormann H., Kohl D., Heiland G. // Surface Science. – 1979. – Vol. 80.– P. 261-264.
- [200] **Srikant, V.** On the optical band gap of zinc oxide [Text] / Srikant V., Clarke D.R. // Journal of Applied Physics. – 1998. – Vol. 83.– P. 5447.
- [201] **Urbach, F.** The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids [Text] / Urbach, F. // Physical Review. – 1953. – Vol. 92.– P. 1324.
- [202] **Rai, R.C.** Analysis of the Urbach tails in absorption spectra of undoped ZnO thin films [Text] / Rai R.C. // Journal of Applied Physics. – 2013. – Vol. 113 (15).– P. 153508-153508.
- [203] **Soci, C.** ZnO nanowire UV photodetectors with high internal gain [Text] / Soci C., Zhang A., Xiang B., Dayeh S.A., Aplin D.P.R., Park J., Bao X.Y., Lo Y.H., Wang D. // Nano Letters. – 2007. – Vol. 7 (4).– P. 1003-1009.