

А.І. КУРЧАК, М.В. СТРИХА

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
(Просп. Науки, 41, Київ 03028; e-mail: maksym_strikha@hotmail.com)**ПРОВІДНІСТЬ ГРАФЕНУ
НА СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКУ PVDF-TrFE**

УДК 539

Побудовано теорію провідності графену, вирощеного методом осаджування з парової фази (CVD), на плівці сегнетоелектрика полівініліден флюорид трифлуороетилен (PVDF-TrFE) з урахуванням розсіяння носіїв на великомасштабних неоднорідностях потенціалу, зумовлених як наявністю доменної структури сегнетоелектрика, так і неоднорідностями розподілу хімічних допантів на поверхні графену. Показано, що зі збільшенням кореляційної довжини, яка описує неоднорідності, питомий опір зменшується, і для випадку достатньо однорідного розподілу хімічних домішок і достатньо великих розмірів доменів може становити 100 Ом і менше. Такі значення роблять систему “графен на PVDF-TrFE” конкурентною щодо стандартних провідних прозорих ІТО (індій-оксид олова) покриттів для фотовольтаїки. Проведено порівняння результатів теоретичного опису з експериментальними даними.

Ключові слова: провідність графену, сегнетоелектрик PVDF-TrFE, метод осаджування з парової фази.

Протягом останнього часу значно зріс інтерес до вивчення властивостей графену на сегнетоелектричних підкладках (див. огляди [1–3] і посилення в них). Система “графен – сегнетоелектрична підкладка–затвор” має низку унікальних характеристик. До них належать, насамперед, можливість отримання високих $\sim 10^{12}$ см⁻² концентрацій носіїв для невеликих (порядку одного вольт) напруг на затворі, а також наявність гістерезису в залежності питомого опору графенового каналу від напруги на затворі. Використання сегнетоелектричних підкладок для графену вже сьогодні дозволило створити достатньо надійні елементи енергетично незалежної пам’яті нового покоління. Такі елементи, для яких відмінність між станами “0” та “1” забезпечується суттєво різними станами мінімального і максимального опору каналу графенового польового транзистора, витримують до 10⁵ циклів перемикання і зберігають записану інформацію впродовж понад 1000 с. В перспективі ці системи можуть характеризуватися рекордними швидкостями перемикання (десятки фемтосекунд) [4–9]. Обговорюється можливість створення на основі таких систем модуляторів для середнього і близького ІЧ діапазону [10] і бістабільних оптичних систем [11].

Нещодавно в роботі [12] зроблено успішну спробу використати графен як технологічний прозорий електрод для можливих застосувань у фотовольтаїці, органічних світлодіодах, сенсорних екранах, дисплеях тощо. Основним завданням при вирішенні такої проблеми є досягнуті найкращої комбінації прозорості (97,3% для монотомного шару графену в оптичному та близькому ІЧ діапазоні [13]) і питомого 2D опору, який, щоб ці системи виявилися конкурентоспроможними з наявними ІТО (індій – оксид олова) покриттями, має бути меншим від 100 Ом. Однак досі бракує кількісного (а в ряді випадків – навіть якісного) розуміння фізичних процесів, які визначають провідність такої системи. А без цього не можна говорити й про напрямки ефективного подальшого вдосконалення їх параметрів.

Нижче побудовано кількісну теорію для провідності графену, легованого релаксором полівініліден флюорид трифлуороетилен (PVDF-TrFE), з використанням моделі розсіяння на великомасштабних статичних неоднорідностях, запропонованої в [14]. Проведено порівняння результатів теоретичного опису з експериментальними даними [12].

Питомий опір графену на підкладці визначається декількома конкурентними механізмами розсіяння носіїв струму: на акустичних коливаннях у площині xy , на коливаннях з виходом за межі

© А.І. КУРЧАК, М.В. СТРИХА, 2014

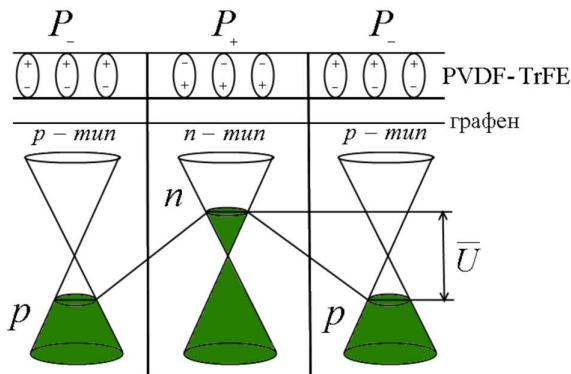


Рис. 1. Графен на плівці PVDF-TrFE з доменами, які мають різні напрямки поляризації, і які зумовлюють наявність p - n -переходів у графені. \bar{U} – усереднена енергія неоднорідностей потенціалу

цієї площини, на різноманітних неоднорідностях, сформованих як підкладкою (наприклад, на кулонівському потенціалі заряджених домішок), так і наявних у самому графені (дефекти графену) – див. огляд [15] та посилання в ньому. Реальна картина механізмів розсіяння критично залежить від технології виготовлення графену, стану інтерфейса й підкладки тощо.

Оскільки плівка PVDF-TrFE за відсутності зовнішнього поля розбивається на домени з протилежною поляризацією, розміри яких (від нанометрів до мікронів) залежать від технології отримання сегнетоелектрика [16], то в графені під відповідно поляризованими доменами PVDF-TrFE утворюються області з електронною й дірковою провідністю, а також p - n -переходи між цими областями, на бар'єрах яких інтенсивно розсіюються носії (рис. 1). Надалі розглянемо ситуацію, коли цей механізм розсіяння суттєво перевищує за інтенсивністю інші. Це можна робити тоді, коли довжина вільного пробігу носіїв у графені на сегнетоелектрику відносно розсіяння на різних дефектах (домінантний механізм розсіяння у графені при високих концентраціях носіїв [15]), яка для якісних підкладок і кімнатних температур може становити порядку 100 нм, виявляється більшою за середній розмір доменів [17].

У роботі [12] досліджувався одношаровий графен, отриманий методом хімічного осаджування з газової фази (CVD) – оскільки саме він дозволяє отримати пристрій з великою площею, необхідні для перелічених вище практичних застосувань, і

насамперед у фотовольтаїці. Такий метод, як відомо, в силу технологічних причин (необхідність витравлювання мідного аркуша, на який початково наноситься плівка графену, й викликане цим хімічне легування) дає лише графен з дірковим типом провідності (рівень Фермі завжди знаходиться за відсутності “легування полем” під точкою Дірака (див., наприклад, [2, 17] і посилання там)).

Концентрація електронів і дірок у цих областях, які відповідають доменам різної поляризації (P_+ відповідає “плюсові” диполя в бік графену, P_- – мінусові) дорівнює:

$$\begin{aligned} n &= \beta P_+ / e - p_d, \\ p &= \beta P_- / e + p_d. \end{aligned} \quad (1)$$

Тут β – константа спарювання між диполями сегнетоелектрика й носіями в графені (для числових оцінок вважатимемо її порядку 1 [12]), p_d – концентрація дірок, які виникають унаслідок “хімічного легування” графену, отриманого методом CVD (яка рівна концентрації хімічних допантів, “закріплених” на поверхні графену). Оскільки спонтанна поляризація PVDF-TrFE $P_+ = P_- \sim 10^{-5}$ К/см² [16] зумовлює високий рівень легування графену $\sim 5 \cdot 10^{13}$ см⁻², то доданком p_d , який зазвичай є на порядок меншим, у першому наближенні знехтуємо. Наголосимо: поки ми вважаємо розподіл дірок, створених “хімічним легуванням”, однорідним по графену.

У рамках теорії транспорту Больцмана в наближенні високих концентрацій носіїв (коли край функції розподілу можемо вважати різким) провідність графену дорівнює [15]:

$$\sigma = \frac{e^2 v_F^2}{2} D(E_F) \tau(E_F). \quad (2)$$

Тут $v_F \approx 10^8$ см/с, E_F – рівень хімпотенціалу (енергія Фермі) у графені, $D(E_F)$ – густина електронних станів у графені на рівні хімпотенціалу, $\tau(E_F)$ – час релаксації імпульсу носіїв з енергією Фермі.

З урахуванням виразу, що зв'язує енергію Фермі в легованому полем графені з $2D$ концентрацією носіїв n ,

$$E_F = \hbar v_F (\pi n)^{1/2}, \quad (3)$$

який є наслідком лінійності зонного спектра графену поблизу точки Дірака [15], вираз для густини

станів запишеться як:

$$D(E_F) = \frac{2\sqrt{n}}{\sqrt{\pi}\hbar v_F}. \quad (4)$$

Натомість вираз для $\tau(E_F)$ можна отримати в рамках модельних припущень про домінуючий механізм розсіяння. Коли домінує розсіяння на потенціалі випадкових p - n -переходів, постає задача про розсіяння на великомасштабних випадково розташованих неоднорідностях потенціалу. Опишемо такий неоднорідний залежний від координати потенціал $U(\mathbf{r})$ у рамках математичного формалізму, розвинутого в [18], через гауссову кореляційну функцію:

$$\langle U_{\mathbf{r}} U_{\mathbf{r}'} \rangle = \bar{U}^2 \exp \left[-\frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2}{l_c} \right]. \quad (5)$$

Тут \bar{U} – усереднена енергія неоднорідностей потенціалу (яка в нашій задачі залежатиме від поля поляризації), l_c – кореляційна довжина, яка визначається масштабом неоднорідностей (розміром доменів з однаковою поляризацією) у сегнетоелектрику.

Застосування формалізму знаходження часів розсіяння носіїв у графені, запропонованого в [14], дає час розсіяння, підстановка якого до (2) з урахуванням (4) приводить до дальшого значення питомого опору:

$$\frac{1}{\sigma} \equiv R = \frac{\hbar}{e^2} \left(\frac{\pi \bar{U} l_c}{2\hbar v_F} \right)^2 \Psi \left(\frac{E_F l_c}{v_F \hbar} \right), \quad (6)$$

де

$$\Psi(z) = \frac{e^{-\frac{z^2}{2}}}{z^2} I_1 \left(\frac{z^2}{2} \right). \quad (7)$$

У виразі (7) I_1 – бесселева функція першого порядку. Відзначмо, що питомий опір у $2D$ системі має розмірність Ом (на відміну від $3D$ системи, де ця розмірність Ом·см, див., наприклад, [19]).

Вважатимемо, що \bar{U} , як це якісно впливає з виразів (1), визначається за порядком величин енергії (рис. 1):

$$\bar{U} = 2E_F = 2\hbar v_F (\pi n)^{1/2}. \quad (8)$$

З урахуванням (8) перепишемо (6) як:

$$R = \frac{\hbar}{e^2} \left(\frac{e^{-\frac{z^2}{2}}}{2} I_1 \left(\frac{z^2}{2} \right) \right), \quad (9)$$

$$z = \sqrt{\pi n} l_c.$$

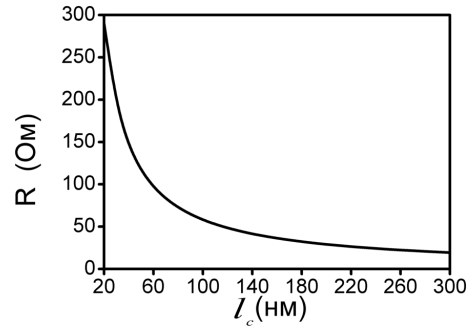


Рис. 2. Опір графенового шару як функція розміру домену l_c для $n = 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$

Таким чином, значення опору шару графену на сегнетоелектрику визначатиметься квантовим опором Клітцинга:

$$R_K = \frac{h}{e^2} = 25,812807572 \text{ кОм}, \quad (10)$$

помноженим на функцію співвідношення міжелектронної відстані в шарі графену $1/\sqrt{n}$ і розміру домену l_c . Значення (6), обчислене для $n = 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, яке визначається спонтанною поляризацією PVDF-TrFE, і для різних значень l_c зображено на рис. 2

Як видно, значення опору при цьому очікувано зменшується зі збільшенням l_c , і для розмірів доменів, більших за 60 нм, можна отримати значення опору менше 100 Ом, що робить покриття “графен на релаксорі” ефективним конкурентом стандартних ІТО плівок для пристроїв фотovoltaїки. Зрозуміло, що важко очікувати падіння опору до значень у кілька десятків Ом, як це передбачає крива на рис. 2, оскільки в реальній ситуації існує ще й сильна нерівномірність розподілу хімічних допантів, зумовлена недосконалістю CVD технології отримання великих графенових плівок [17, 20], якою ми досі нехтували

Спробуємо описати вплив цієї нерівномірності, використовуючи найпростішу модель. Нехай тепер хімічні допанти рівномірно розподілені в рамках певних хаотично розташованих областей з концентрацією p_d , а на решті поверхні графену цих допантів немає зовсім. Зрозуміло, що локальна концентрація p_d може виявитися набагато вищою, аніж віднесена до всієї площі графену, і бути одного порядку з легуванням, зумовленим поляризацією доменів. При цьому розміри доменів сегнето-

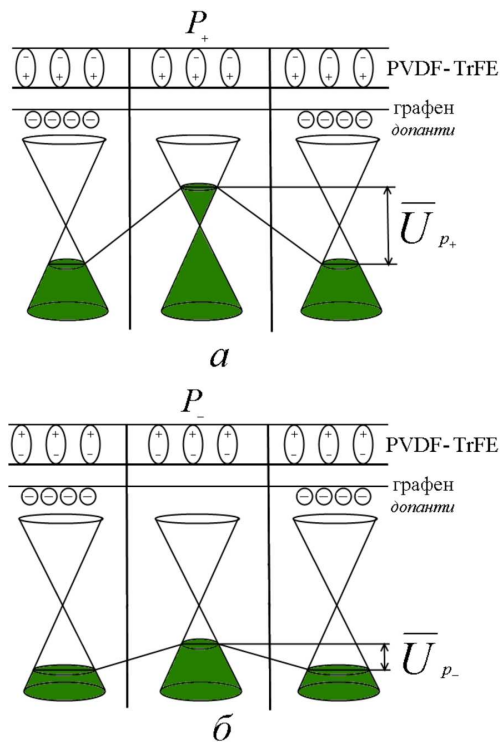


Рис. 3. Графен на однодомному сегнетоелектрику за умови неоднорідного розподілу хімічних допантів: поляризація домену P_+ (a – p - n -переходи ϵ) і P_- (b – p - n -переходи відсутні). Рисунок ілюструє те, що $\bar{U}_{P_+} > \bar{U}_{P_-}$

електрика ми вважаємо великими (а опір, зумовлений цими межами, малим, порівняно з опором, зумовленим неоднорідністю легування).

Зрозуміло, що така ситуація так само може бути описана виразом (5), де кореляційна довжина l_c тепер визначається характерним розподілом “плям” допантів, які зумовлюють локальну концентрацію дірок у цих областях p_d . За відсутності зовнішнього поля, зумовленого диполями сегнетоелектрика, потенціал \bar{U} в такій простій моделі дорівнюватиме:

$$\bar{U} = \hbar v_F (\pi p_d)^{1/2}. \tag{11}$$

Якісний вигляд залежності питомого опору графенового аркуша від кореляційної довжини l_c буде той самий, що й зображено на рис. 2, однак його числові значення виявляться інші залежно від конкретних параметрів, зумовлених погано контрольованими деталями технологічного CVD процесу [20].

Тепер врахуємо наявність однорідного (в нашому наближенні “великих” доменів, коли вся робоча область вміщується в рамках лише одного домену) поля, зумовленого диполями сегнетоелектрика. Для випадку поляризації P_+ в рамках “острівців” зосередження хімічних допантів концентрація електронів становитиме

$$n = \beta P_+ / e - p_d, \tag{12}$$

а поза ними:

$$n = \beta P_+ / e. \tag{13}$$

Якщо локальна концентрація хімічних допантів p_d велика і перевищує $\beta P_+ / e$, це означає, що в графені існують локальні області з електронною і дірковою провідністю і p - n -переходи між ними (рис. 3, a).

Для випадку поляризації P_- концентрація дірок в області зосередженості хімічних допантів становитиме

$$p = \beta P_- / e + p_d, \tag{14}$$

а поза ними:

$$p = \beta P_- / e. \tag{15}$$

Важливо, що у цьому випадку весь матеріал має діркову провідність (рис. 3, b) і висота потенціального бар’єра між областями з вищим і нижчим легуванням у ньому менша в силу кореневої залежності енергії Фермі в графені від концентрації (3). Відсутність p - n -переходів також означає відсутність електрон-діркового розсіювання, роль якого при високих концентраціях може виявитися значною [14]. Це означає, що у випадку, коли домінуючою є роль розсіювання на неоднорідностях хімічного легування, електричний опір для поляризації P_+ повинен суттєво збільшитися для високих зовнішніх полів, що призводять до максимальної поляризації сегнетоелектрика, а для поляризації P_- – навпаки, суттєво зменшитися.

Це відкриває можливість для дискримінації двох випадків, які розглядаються в цій статті, оскільки при однорідному хімічному легуванні перехід до максимальної поляризації сегнетоелектрика означатиме зникнення p - n -переходів і отримання графену з однорідною електронною провідністю для поляризації P_+ і з однорідною дірковою провідністю – для поляризації P_- . Таким чином, опір графену при прикладенні зовнішнього

поля, вищого від критичного для обох випадків, зменшиться, але для поляризації P_- він виявиться меншим, аніж для поляризації P_+ , бо діркова концентрація в силу (1) виявиться вищою, аніж електронна.

У [12] вперше експериментально здійснено енергонезалежне “легування” графену полем диполів плівки PVDF-TrFE мікронної товщини. Це дозволило отримати високі концентрації носіїв порядку $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, які забезпечили питомий $2D$ опір близько 120 Ом за кімнатної температури. При цьому система “сегнетоелектрик-графен” демонструвала високу прозорість (більш як 95%), прекрасну механічну гнучкість, хімічну інертність, а технологія її виготовлення виявилася простою, що дозволило авторам [12] говорити про наявність прориву у створенні графенових прозорих електродів і оптоелектронних пристроїв нового покоління.

Однак необхідно відзначити: такі значення опору було отримано лише при повній поляризації сегнетоелектрика прикладеним зовнішнім полем відповідного напрямку. Для полів, нижчих від критичних, ішлося про питомі опори в сотні Ом.

Також важливо, що при прикладанні до PVDF-TrFE сильного зовнішнього електричного поля для полів порядку 70 мВ/м у [12] чітко спостерігався ефект збільшення опору (приблизно вдвічі) для поляризації P_+ і зменшення його (на порядок, від 1200 Ом до 120 Ом) для поляризації P_- . Це повністю збігається з передбаченою вище картиною для випадку, коли домінує розсіяння на неоднорідностях просторового розподілу хімічних допантів, зумовлених недосконаlostями CVD технологій отримання великих графенових аркушів. Таким чином, наведені вище числові оцінки показують, що вдосконалення технологій отримання рівномірнішого розподілу домішок і водночас використання плівок з достатньо великими (100 нм і більше) розмірами диполів може цілком призвести до створення прозорих систем “графен на сегнетоелектрику” з питомим опором у 100 Ом і менше.

У цій роботі нами побудовано теорію провідності графену, вирощеного методом CVD на плівці сегнетоелектрика PVDF-TrFE з урахуванням розсіяння носіїв на великомасштабних неоднорідностях потенціалу, зумовлених як наявністю доменної структури сегнетоелектрика, так і неоднорідностями розподілу хімічних допантів на поверхні

графену. Показано, що зі збільшенням кореляційної довжини, яка описує неоднорідності, питомий опір зменшується, і для випадку достатньо однорідного розподілу хімічних домішок і достатньо великих розмірів доменів може становити 100 Ом і менше. Такі значення роблять систему “графен на сегнетоелектрику” конкурентною щодо стандартних провідних прозорих ІТО покриттів для фотовольтаїки.

Робота була виконана за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень України (грант 53.2/006).

1. М.В. Стріха, УФЖ Огляди **7**, 31 (2012).
2. M.V. Strikha. Ukr. J. Phys. Opt. **13**, Suppl. 3, S5 (2012).
3. X. Hong, K. Zou, A.M. DaSilva, C.H. Ahn, and J. Zhu, Solid State Commun. **132**, 1365 (2012).
4. Y. Zheng, G.-X. Ni, C.-T. Toh *et al.*, Appl. Phys. Lett. **94**, 163505 (2009).
5. Y. Zheng, G.-X. Ni, C.-T. Toh *et al.*, Phys. Rev. Lett. **105**, 166602 (2010).
6. S. Raghavan, I. Stolichnov, N. Setter *et al.*, Appl. Phys. Lett. **100**, 023507 (2012).
7. X. Hong, J. Hoffman, A. Posadas *et al.*, Appl. Phys. Lett. **97**, 033114 (2010).
8. Y. Zheng, G.-X. Ni, S. Bae *et al.*, Europhys. Lett. **93**, 17002 (2011).
9. E.B. Song, B. Lian, S.M. Kim *et al.*, Appl. Phys. Lett. **99**, 042109 (2011).
10. M.V. Strikha. Ukr. J. Phys. Opt. **12**, 162 (2011).
11. M.V. Strikha. Ukr. J. Phys. Opt. **13**, 45 (2012).
12. G.-X. Ni, Y. Zheng, S. Bae, C.Y. Tan, O. Kahya, J. Wu, B.H. Hong, K. Yao, and B. Ozyilmaz, ACS NANO **6**, 3935 (2012).
13. R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Brooth, T. Stauber, N.M.R. Peres, and A.K. Geim, Science **320**, 5881 (2008).
14. F.T. Vasko and V. Ryzhii, Phys. Rev. B **76**, 233404 (2007).
15. S. Das Sarma, S. Adam, E.H. Hwang, and E. Rossi, Rev. Mod. Phys. **83**, 407 (2011).
16. V. Fridkin and S. Ducharme, *Ferroelectricity at the Nanoscale. Basics and Applications* (Springer, Berlin, 2014).
17. J. Heo, H.C. Chung, S.-H. Lee *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 035421 (2011).
18. M.V. Strikha and F.T. Vasko, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 663 (1997).
19. Ю.А. Кругляк, Н.Ю. Кругляк, М.В.Стріха. Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. **3(9)**, № 4, 5 (2012).
20. B. Guo, L. Fang, B. Zhang, and J.R. Gong, Insciences J. **1**, 80 (2011).

Одержано 17.02.14

А.И. Курчак, М.В. Стриха

ПРОВОДИМОСТЬ ГРАФЕНА
НА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ PVDF-TrFE

Резюме

Построена теория проводимости графена, выращенного методом осаждения из паровой фазы (CVD), на пленке сегнетоэлектрика поливинилэден флюорид трифлуорэтилен (PVDF-TrFE) с учетом рассеяния носителей на крупномасштабных неоднородностях потенциала, обусловленных как наличием доменной структуры сегнетоэлектрика, так и неоднородностями распределения химических допантов на поверхности графена. Показано, что с увеличением корреляционной длины, которая описывает неоднородности, удельное сопротивление уменьшается, и для случая достаточно однородного распределения химических примесей и достаточно больших размеров доменов может составлять 100 Ом и менее. Такие значения делают систему “графен на PVDF-TrFE” конкурентной относительно стандартных проводящих прозрачных ITO (индий-оксид олова) покрытий для фотовольтаики. Проведено сравнение результатов теоретического описания с экспериментальными данными.

A.I. Kurchak, M.V. Strikha

CONDUCTIVITY OF GRAPHENE
ON FERROELECTRIC PVDF-TrFE

S u m m a r y

The theory of conductivity in graphene grown by the chemical vapor deposition on a poly[(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) (PVDF-TrFE) ferroelectric film has been developed with regard for the charge carrier scattering at large-scale potential nonuniformities created by both the domain structure of the ferroelectric and a nonuniform distribution of chemical dopants over the graphene surface. As the correlation length of nonuniformities increases, the graphene resistivity has been shown to decrease, and, in the case of a sufficiently uniform distribution of chemical dopants and the sufficiently large domain sizes, to achieve values of 100 Ω and less. Such values make the “graphene on PVDF-TrFE” system competitive with standard conductive and transparent indium tin oxide coverings for photovoltaics. The theoretical results have been compared with experimental data.