

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Двумерная графеновая электроника: современное состояние и перспективы

П.В. Ратников, А.П. Силин

*Представлен обзор современного состояния в области применения двумерного углеродного материала графена в электронике с нанометровыми элементами — нанoeлектронике. Кратко описана история получения графена. Дан обзор теоретических работ, посвящённых графеновым гетероструктурам. Основное внимание уделено практическому использованию графена в нанoeлектронике. Рассмотрены перспективы графеновой и постграфеновой нанoeлектроники.*

**Ключевые слова:** графен, нанoeлектроника, гетероструктуры, транзисторы, диоды, сенсоры, интегральные схемы

PACS numbers: 68.65.Cd, 68.65.Pq, 73.21.Fg, 73.40.Gk, **73.50. – h**, DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2017.11.038231>  
85.30.Tv, **85.40. – e**, **85.60. – q**, **85.65. + h**

### Содержание

1. Введение (1249).
  2. Свойства графена (1250).
  3. Графеновые гетероструктуры (1252).  
3.1. Слоистые гетероструктуры. 3.2. Латерально наноструктурированные ван-дер-ваальсовы гетероструктуры. 3.3. Планарные гетероструктуры.
  4. Графеновая нанoeлектроника (1259).  
4.1. Транзисторы. 4.2. Диоды. 4.3. Ячейки памяти. 4.4. Интегральные схемы. 4.5. Батареи. 4.6. Суперконденсаторы. 4.7. Термоэлектрические устройства. 4.8. Солнечные элементы. 4.9. Фотодетекторы. 4.10. Сенсоры.
  5. Перспективы графеновой и постграфеновой нанoeлектроники (1280).
  6. Заключение (1281).
- Список литературы (1282).

### 1. Введение

Середина XX века и вся его вторая половина ознаменовались бурным развитием полупроводниковых технологий. Это привело к громадному прогрессу в электронике, главным образом на основе кремния. Создание транзистора в 1947 г. стало эпохальным событием<sup>1</sup>. На смену громоздким и энергозатратным вакуумным лампам в электронику пришли новые устройства относительно малых размеров и менее энергозатратные — транзи-

сторы [1–4]. Помимо этого, транзисторы привлекательны такими свойствами, как отсутствие хрупких деталей, миниатюрность, большой срок работы. Транзистор интересен не только и не столько тем, что может заменить радиолампу, а своими уникальными свойствами, которыми в принципе не обладает радиолампа [5]. За исследования полупроводников и открытие транзисторного эффекта Дж. Бардину, У. Браттейну и У. Шокли была присуждена Нобелевская премия по физике за 1956 г.

Первая микросхема была создана Дж. Килби с сотрудниками в 1958 г. Они разработали технологию, которая совершила переворот в электронной промышленности. Как основа аналоговых схем, работающих в режиме пропорционального (прямого) усиления тока, были изготовлены радиочастотный генератор с фазовым сдвигом и триггер [6]. Впрочем, в последние три десятилетия аналоговые схемы активно вытесняются цифровыми, использующими лишь два крайних состояния — полностью открыт ("включено") и полностью закрыт ("выключено"), которым соответствуют значения 1 и 0 [7].

Нобелевская премия за 2000 г. была присуждена Дж. Килби "за вклад в изобретение интегральных схем" [6], а также Ж.И. Алфёрову и Г. Крёмеру "за разработку полупроводниковых гетероструктур, используемых в высокочастотной электронике и оптоэлектронике" [8, 9].

В 1953 г. Ж.И. Алфёров принял активное участие в создании первого советского транзистора на p–n-

**П.В. Ратников.** Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова 38, 119991 Москва, Российская Федерация  
E-mail: ratnikov@lpi.ru

**А.П. Силин.** Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский просп. 53, 119991 Москва, Российская Федерация  
E-mail: a.p.silin@mail.ru

Статья поступила 8 августа 2017 г.,  
после доработки 20 октября 2017 г.

<sup>1</sup> Историческая справка: фактическое создание транзистора произошло в середине декабря 1947 г., презентация транзистора для сотрудников компании Bell Labs состоялась 23 декабря 1947 г.; приоритет транзисторного патента датирован 17.06.1948, а публичная презентация транзистора состоялась 30 июня 1948 г. [1–4]. Так что историки науки и техники справедливо называют годом создания транзистора как 1947, так и 1948 гг.

переходе [8]. В конце 1960-х годов Алфёров с коллегами реализовали основные идеи управления электронными и световыми потоками в гетероструктурах  $\text{GaAs}-\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  [8]. В двойной гетероструктуре были реализованы принципиально важные фундаментальные идеи, такие как односторонняя эффективная инжекция носителей заряда, сверхинжекция, диагональное тунелирование, электронное и оптическое удержание зарядов. Уникальные преимущества гетероструктур были использованы в таких полупроводниковых приборах, как твердотельные лазеры, светодиоды, солнечные батареи, диносторы и транзисторы.

Важные теоретические исследования гетероструктур были проведены Г. Крёмером, который ввёл понятие квазиэлектрических и квазимагнитных полей в плавном гетеропереходе и показал, что гетеропереходы характеризуются существенно большей эффективностью инжекции, чем гомопереходы [10–12].

Рядом интересных свойств обладают сверхрешётки, представляющие собой твердотельные структуры, в которых, помимо периодического потенциала кристаллической решётки, имеется дополнительный периодический потенциал с периодом, существенно превосходящим постоянную решётки [13]. **Впервые сверхрешётки были теоретически исследованы Л.В. Келдышем в 1962 г. на примере периодического потенциала, создаваемого интенсивной ультразвуковой волной** [14]. Была также предложена сверхрешётка, образованная в поле стоячей световой волны [15]. Экспериментальное изучение сверхрешёток началось в 1970 г. с работы Л. Эсаки и Р. Тсу [16]. Наиболее интенсивно исследовались сверхрешётки гетерогенного типа, в которых чередуются слои разных материалов. Работы Эсаки были отмечены присуждением Нобелевской премии по физике за 1973 г. [17].

С начала 1960-х годов наметилась такая тенденция в развитии микроэлектроники, как миниатюризация её функциональных элементов. До настоящего времени производство микросхем следует так называемому закону Мура: *количество транзисторов, которое можно разместить на микросхеме фиксированной стоимости, удваивается каждые два года* [18].

Пока производителям микроэлектронных устройств удавалось поддерживать столь стремительное их развитие, используя для этого в основном кремний. Однако следует отметить, что бесконечная миниатюризация кремниевых микросхем невозможна: уже сегодня инженеры близки к предельному размеру функциональных элементов кремниевой электроники и необходимо искать замену этому полупроводнику.

В настоящее время микроэлектроника, в которой характерные размеры деталей приборов порядка микрометра, переходит на качественно новый уровень — нанoeлектронику (где эти размеры не превосходят нескольких десятков нанометров). Основные физические концепции, связанные с нанотехнологиями, и возможности создания на их основе электронных и оптоэлектронных приборов подробно изложены в монографиях [19–21].

С началом XXI века развитие нанотехнологий связывают с новым материалом — графеном. Графен представляет собой лист из атомов углерода с гексагональной упаковкой, а его кристаллическая решётка составлена из двух взаимопроникающих треугольных решёток Бравэ.

Достаточно хорошо изученный графит можно представить как стопку листов графена, соединённых между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. В 1970–1980-х годах несколькими группами исследователей удалось провести осаждение одного слоя графита (графена) на поверхности различных материалов. Эти работы подробно освещены в обзоре П.Б. Сорокина и Л.А. Чернотанского [22].

Революционным прорывом в технологии получения графена стал метод микромеханического отщепления его от графита (техника "клеейкой ленты"). Графеновый лист был получен в свободном состоянии (freestanding state) в 2004 г. А.К. Геймом, К.С. Новосёловым и их коллегами [23–25].

Нобелевская премия по физике 2010 г. присуждена Гейму и Новосёлову "за новаторские эксперименты по исследованию двумерного материала графена" [26, 27]. Это присуждение является примером бесспорной премии, когда нет сомнений в приоритете исследователей, сделавших открытие, в важности проведённой работы и её значимости для будущих исследований. Весьма вероятно, что за исследования графена будет присуждена ещё не одна Нобелевская премия. Начиная с 2010 г. количество работ, посвящённых графену, стало возрастать лавинообразно.

Графен обладает рядом замечательных электронных, механических, оптических и тепловых свойств [28–31], что делает его очень привлекательным для многих приложений (не только в нанoeлектронике). Всё же вначале хотелось бы понять: насколько жизнеспособна и надёжна нанoeлектроника на основе углеродных материалов? Будет ли она полноценной заменой ныне существующей кремниевой электроники или возможно взаимное дополнение углеродной и кремниевой ветвей электроники?

В настоящем обзоре предпринята попытка дать читателю общее представление о применении графена в нанoeлектронике. Вначале мы напомним о свойствах графена, которые делают его столь привлекательным для нанoeлектроники. Затем даём краткое описание теоретических и экспериментальных исследований гетероструктур с использованием графена. Далее внимание акцентируется на применении графена в нанoeлектронике. Завершается обзор анализом перспектив графеновой нанoeлектроники на основе текущих научных публикаций.

## 2. Свойства графена

Теоретически графен (монослой графита) был достаточно подробно исследован как составная часть графита [32–34]. Известие о получении графена привлекло большое внимание научного сообщества. Выяснилось, что он обладает необычными свойствами.

Графен на подложке  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  характеризуется довольно большой подвижностью носителей заряда (что важно, например, для работы транзисторов). Рекордная подвижность носителей  $\mu \approx 10^6 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  принадлежит подвешенному графену при гелиевых температурах и концентрации носителей  $n_{2D} \approx 10^{11} \text{ см}^{-2}$ , а при комнатной температуре подвижность уменьшается на порядок [35–38].

Большие образцы эпитаксиального графена, выращенного на никеле и перенесённого на диэлектриче-

скую подложку, имеют подвижность носителей  $\mu \simeq 3,7 \times 10^3 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  [39–41].

Графен является самым гибким (его можно растянуть на 20 %), самым тонким и одним из самых прочных материалов: предельное значение растяжения на разрыв составляет  $42 \text{ Н м}^{-1}$ , а модуль Юнга равен 1 ТПа [42], что значительно превышает модуль Юнга таких прочных материалов, как иридий (0,52 ТПа), вольфрам (0,35 ТПа) и хром (0,3 ТПа) [43].

Графен непроницаем для газов и жидкостей (может быть использован в сверхчувствительных сенсорах химических соединений), а его транспортные характеристики такие, например, как электропроводность и теплопроводность, значительно превосходят характеристики меди [44]. Графен отличается высокой теплопроводностью. При комнатной температуре для подвешенного микромеханически отщепленного графена коэффициент теплопроводности  $\kappa \simeq 5 \times 10^3 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$  [45]. Для подвешенного графена, полученного методом химического осаждения из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition — CVD),  $\kappa \simeq 2,5 \times 10^3 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$  при температуре 350 К [46, 47].

Графен слабо поглощает свет. Он прозрачен в широком спектральном диапазоне (пропускание света 97,7 %), является идеальным прозрачным проводником и может служить для изготовления гибких прозрачных электродов солнечных батарей, сенсорных экранов, светоизлучающих диодов и других приборов гибкой прозрачной наноэлектроники.

Благодаря большому отношению площади поверхности к массе графен используется для создания суперконденсаторов, которые запасают существенно большую плотность энергии, чем традиционные.

В начале исследования графена продольные размеры его чешуек, полученных методом микромеханического отщепления, достигали 10 мкм [23]. Помимо однослойного графена, были получены чешуйки графена с большим числом слоёв. Графен с числом слоёв больше пяти обычно называется многослойным. Чешуйки многослойного графена толщиной более 3 нм достигали продольных размеров 100 мкм.

Нелегированный графен является полупроводником с нулевой энергетической щелью (полуметаллом). При нулевой температуре носители заряда — электроны или дырки — в нём отсутствуют. Двумерную концентрацию носителей заряда  $n_{2D}$  можно изменять (легировать графен) приложением напряжения к кремниевой подложке, которая, как в полевом транзисторе, выполняет роль затвора. Натекание электронов в графен соответствует электронному легированию, а их отток (приток дырок) отвечает дырочному легированию. Изменяя полярность приложенного напряжения, можно менять тип носителей заряда в графене. Интересно, что подвижность электронов и дырок одинакова. Это выгодно отличает графен от многих полупроводников, у которых, как правило, дырки обладают заметно большей эффективной массой и, следовательно, меньшей подвижностью.

В экспериментах были обнаружены следующие необычные свойства графена. Во-первых, проводимость графена не опускается ниже минимального значения  $\sigma_{\min} = 4e^2/h$ , даже когда прикладываемое к подложке (затвору) напряжение стремится к нулю. Во-вторых, квантовый эффект Холла наблюдается при полупроводниковых значениях фактора заполнения. В-третьих, циклотронная

масса  $m_c$  носителей заряда в графене связана с их энергией  $E$  соотношением  $E = m_c v_F^2$  ( $v_F \approx 10^8 \text{ см с}^{-1}$  — скорость Ферми).

Зависимость циклотронной массы носителей заряда от их энергии  $m_c \propto E$  и концентрации  $m_c \propto \sqrt{n_{2D}}$  была восстановлена по данным исследований осцилляций Шубникова–де Гааза [25]. Поскольку транспортные свойства определяются носителями с энергиями вблизи поверхности Ферми,  $E \approx E_F$ , получено характерное для двумерных безмассовых дираковских фермионов соотношение  $E_F \propto \sqrt{n_{2D}}$ .

Наличие для графена в постоянном магнитном поле, перпендикулярном его плоскости, уровней Ландау при  $E = 0$  (своего рода нулевых мод) и для электронов, и для дырок<sup>2</sup> может трактоваться как проявление фазы Берри волновой функции носителей заряда [48], которая для графена равна  $\pi$ . Это означает, что при обходе носителей заряда в импульсном пространстве вокруг дираковской точки их волновая функция меняет знак.

Линейный закон дисперсии носителей заряда вблизи экстремумов зоны проводимости и валентной зоны в дираковских точках подтверждается данными фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением [49]. При сильном электронном (дырочном) легировании графена для энергий носителей заряда  $\sim 1$  эВ наблюдалось заметное отклонение от линейного закона дисперсии, обусловленное, по-видимому, электрон-электронным, электрон-фононным и электрон-плазмонным взаимодействием [50, 51].

Линейный закон дисперсии низкоэнергетических носителей заряда в графене (с энергией менее 1 эВ) такой же, как у ультрарелятивистских фермионов. Поэтому можно ожидать появления в графене эффектов, изученных в рамках квантовой электродинамики (КЭД).

В первую очередь хочется упомянуть об эффекте, называемом в КЭД парадоксом Клейна [52]. Он заключается в том, что туннелирование релятивистской частицы через потенциальный барьер происходит с вероятностью, близкой к единице, а плотность потока отражённых частиц больше плотности потока падающих на барьер частиц (см., например, статью [53] и ссылки в ней).

В случае безмассовых релятивистских фермионов (нейтрино) рассеяние назад является запрещённым процессом в силу сохранения киральности — квантового числа, являющегося проекцией спина частицы на направление её импульса. В этом случае парадокс Клейна проявляется в аномальном (с вероятностью единица) прохождении частиц через барьеры любой высоты и любой формы.

Аналог парадокса Клейна появился в физике твёрдого тела благодаря графену. Ведь носители заряда в графене безмассовые и аналогичны нейтрино! Поэтому любой потенциальный барьер будет прозрачным для носителей заряда в графене. Действительно, в статье Кацнельсона, Новосёлова и Гейма [54] было показано, что электрон в графене туннелирует с вероятностью единица через любые потенциальные барьеры при нормальном падении на границу раздела. Таким преодолели

<sup>2</sup> Отсюда, кстати говоря, и возникает необычное расположение холловских плато проводимости при полупроводниковых значениях фактора заполнения.

мым барьером является, например,  $p$ – $n$ -переход в графене [55]. С помощью  $p$ – $n$ -перехода было экспериментально доказано клеевое туннелирование носителей заряда в графене [56]. Отсутствие рассеяния назад носителей в графене, ранее исследованное для углеродных нанотрубок (УНТ), также связано с фазой Берри [57].

Вместе с этим следует отметить, что в бесщелевом полупроводнике (графене) любой потенциальный барьер, а также любое электрическое или квазиэлектрическое поле вызывают пробой — рождение электронно-дырочных пар. Поэтому задача о прохождении носителей заряда через барьер не может быть корректно решена в одночастичном приближении.

Свой аналог в физике графена имеет такой интересный эффект КЭД, как падение на центр в сильном кулоновском поле сверхтяжёлых ядер с зарядом, большим критического  $Z_c = 1/\alpha \approx 137$ , где  $\alpha = e^2/\hbar c$  — постоянная тонкой структуры<sup>3</sup>. Этот эффект наблюдался в виде спонтанного рождения электрон-позитронных пар в экспериментах по столкновению ядер тяжёлых элементов [72–78].

В графене заряд  $Z = 2$  уже может являться сверхкритическим [79–81]. В работах [80, 81] было показано, что значение критического заряда для графена  $Z_c = \hbar v_F/2\tilde{e}^2$ , где  $\tilde{e}^2 = e^2/\epsilon_{\text{eff}}$  и  $\epsilon_{\text{eff}}$  — эффективное значение статической диэлектрической проницаемости графена на подложке. Отметим, что с точки зрения электродинамики сплошных сред у графена нет диэлектрической проницаемости и  $\epsilon_{\text{eff}} = (\epsilon_1 + \epsilon_2)/2$ , где  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  — диэлектрические проницаемости сред, окружающих графен [82].

В графене указанный эффект должен проявляться в виде характерных резонансных состояний свободных носителей заряда рядом с заряженными примесями с  $Z > Z_c$ . Такие состояния наблюдались вблизи искусственных атомов, нанесённых на поверхность графена, с помощью сканирующего туннельного микроскопа [83].

К графену имеет отношение ещё один эффект, характерный для релятивистских фермионов. За этим эффектом в научной литературе закрепилось немецкое название *Zitterbewegung* (дрожание, движение). Он заключается в возникновении быстрого осциллирующего движения частиц вследствие интерференции между положительно- и отрицательно-частотными состояниями [53, 84–87]. Из-за сверхвысоких частот таких осцилляций прямое их наблюдение для электронов ( $\omega_Z \approx 1,6 \times 10^{21}$  Гц) затруднено. В 2007 г. *Zitterbewegung* наблюдался для ультрахолодных нейтральных атомов [88]. Теория *Zitterbewegung* в графене изложена в работах [89–94].

Наличие двух неэквивалентных (по соображениям симметрии) дираковских точек  $K$  и  $K'$  в зоне Бриллюэна определяет наличие двух долин в зонной структуре графена. Поэтому в выражении для минимальной проводимости  $\sigma_{\text{min}} = 4e^2/h$  стоит четвёрка: полная кратность вырождения есть  $g = g_s g_v$  со спиновой двойкой  $g_s = 2$  и кратностью вырождения по долинам  $g_v = 2$ . Наличие двух долин в графене подтверждается рядом наблюдений, в том числе положением холловских плато: расстояние между соседними плато равно  $4e^2/h$ . Состояния носителей заряда в одной долине связаны с состоя-

ниями из другой долины преобразованием обращения времени [95].

Подавленное междолинное рассеяние носителей заряда (малая вероятность переходов между долинами) даёт основание считать принадлежность к одной из двух долин (долинный индекс) "хорошим" квантовым числом. Отсюда возникает заманчивая перспектива использовать долинную степень свободы графена в наноэлектронике нового типа, где наряду с переносом электрического заряда осуществлялся бы селективный перенос носителей с определённым долинным индексом.

По аналогии со спинтроникой (spintronics), использующей спиновую степень свободы [96–98], такой тип наноэлектроники получил название долиннотроника<sup>4</sup> (valleytronics). На данный момент высказано много идей создания приборов долиннотроники на основе графена. Можно создать контакт, который будет играть роль "долинного фильтра", а комбинация двух таких контактов приведёт к возникновению "долинной волны" [99]. Можно добиться, например, зависимости фазы Берри от долинной степени свободы и вследствие этого наблюдать "долинный эффект Холла" [100]. Имеется возможность получить полностью долинно-поляризованный ток, используя адиабатическую накачку в структуре с резонатором Фабри–Перо и двумя ферромагнитными полосками с противоположно направленной намагниченностью [101], а также исследовать ряд других эффектов [102–114]. Следует отметить, что подобные идеи имеют пока небольшие шансы получить промышленное развитие, поэтому мы далее не будем обсуждать возможности создания приборов графеновой долиннотроники<sup>5</sup>.

К настоящему моменту доступен целый ряд довольно содержательных обзоров, посвящённых свойствам графена [123–130]. Ради краткости мы не будем подробно останавливаться на обсуждаемых в них вопросах, а перейдём к изложению достижений в области графеновых гетероструктур и наноэлектроники на их основе.

### 3. Графеновые гетероструктуры

Хорошо известно, что для функционирования ряда приборов электроники необходима энергетическая щель в спектре носителей заряда. Это полупроводниковая электроника. В достаточно большого размера листе чистого графена энергетическая щель отсутствует (графен — бесщелевой полупроводник с линейным энергетическим спектром). Следовательно, для использования графена в полупроводниковой электронике нужно искать способы открытия энергетической щели [131].

Щель в энергетическом спектре носителей заряда в графене может возникнуть благодаря эффекту размерного квантования в нанополосках графена (квантовых ямах) или в наноостровках графена (квантовых точках). Нанополоски и наноостровки графена активно изучаются как теоретически, так и экспериментально. На

<sup>3</sup> По более точным оценкам с учётом конечности размеров атомного ядра  $Z_c \approx 170$  [58–71].

<sup>4</sup> В русскоязычной литературе её также называют долинной электроникой.

<sup>5</sup> На наш взгляд, более перспективной является разработка приборов долиннотроники на основе двумерных дихалькогенидов переходных металлов, в которых проще добиться селективного по долинам возбуждения носителей заряда циркулярно-поляризованной электромагнитной волной [115–122].



сегодняшний день существует обширная научная литература, посвящённая этой области физики твёрдого тела. Недавно был опубликован обзор [22], в котором довольно подробно рассматривались экспериментальные методы создания таких структур.

Можно добиться открытия энергетической щели в графене, не прибегая к пространственному ограничению листа графена, а используя взаимодействие графена с материалом подложки и (или) осаждение на графен определённых атомов или молекул. Такие графены называются *целевыми модификациями графена*.

Щелевые модификации графена можно получить несколькими способами. Энергетическая щель может открываться за счёт того, что графен наносится на подложку не из  $\text{SiO}_2$ , а из какого-нибудь обычно слоистого материала, например гексагонального нитрида бора (h-BN), получившего название "белый графен" [132]. Графен, эпитаксиально выращенный на подложке SiC, также является щелевым [133]. Согласно данным фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением энергетическая щель равна 0,26 эВ [134].

Осаждение водорода на графен приводит к синтезу графана [135], в котором, согласно расчётам, прямая энергетическая щель в Г-точке равна 5,4 эВ [136].

Согласно первопринципным расчётам энергетическая щель 0,12 эВ открывается в графене, на котором осажжены молекулы  $\text{CrO}_3$  [137].

Возможны две геометрии синтеза гетероструктур с использованием слоёв графена: *вертикальные (слоистые)*, в которых проводящими слоями являются листы графена, а потенциальными барьерами служат слои диэлектриков, и *планарные*, где роль потенциальных барьеров выполняют щелевые модификации графена, расположенные в той же плоскости, что и бесщелевой графен. Также можно выделить подвид слоистых гетероструктур — латерально наноструктурированные, в которых потенциальные барьеры существуют как перпендикулярно листам графена, так и в их плоскости. Далее мы кратко обсудим экспериментальные и теоретические достижения в исследовании графеновых гетероструктур этих типов.

### 3.1. Слоистые гетероструктуры

Начать синтез слоистых гетероструктур побудила необходимость повысить подвижность носителей заряда в графеновых плёнках. В графене на подложке из диоксида кремния рассеяние носителей заряда, вызывающее понижение их подвижности, индуцируется шероховатостью аморфной структуры материала подложки, наличием адатомов и локализованных зарядов на поверхности раздела [138, 139]. К тому же известно, что приборы на подвешенном графене чрезвычайно хрупкие и чувствительные к окружающей среде [140].

В начале 2010-х годов началось бурное развитие нового класса гетероструктур на основе графена. Стали создаваться вертикальные (слоистые) гетероструктуры, во многом напоминающие квантовые ямы и сверхрешётки на основе довольно толстых ( $\sim 10$  нм) слоёв традиционных полупроводников (см., например, обзор [13]).

В 2010 г. приборы на основе графена на подложке h-BN показали десятикратное увеличение подвижности носителей заряда  $\mu > 10^5 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  по сравнению с приборами, использующими графен на подложке  $\text{SiO}_2$

[138, 141]. h-BN является слоистым изолятором с энергетической щелью  $\sim 6$  эВ, малым количеством примесей и высоким полем пробоя ( $\gtrsim 0,5 \text{ В}$ ) на слой [142].

В графене на подложках h-BN наблюдался дробный квантовый эффект Холла [143, 144], дальний спиновый транспорт [145] и спиновый квантовый эффект Холла [146]. Величина спинового эффекта Холла на два порядка больше, чем в традиционных полупроводниках. Спин-орбитальное взаимодействие в графене слабое, и спиновые эффекты обусловлены зеемановским расщеплением энергетических уровней в магнитном поле и нулевой энергетической щелью [147].

В 2011 г. группа Новосёлова и Гейма синтезировала слоистые гетероструктуры толщиной  $\sim 10$  нм, состоящие из листа графена в обкладках из слоёв h-BN [140]. Такие листы графена называют инкапсулированным графеном (encapsulated graphene).

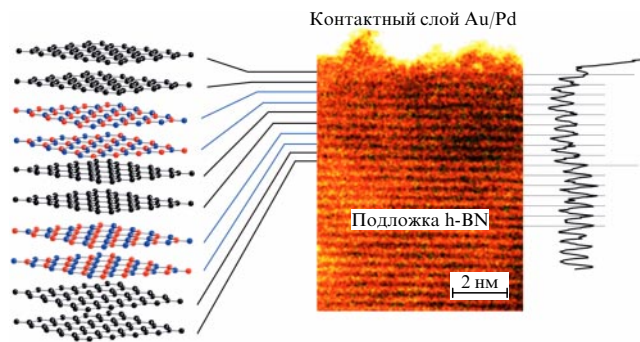
На проводимость графена существенно влияют не только свойства подложки, но и состояние его поверхности, граничащей с окружающей средой. Осаждение на поверхность даже отдельных молекул существенно уменьшает подвижность носителей заряда. Возможное решение этой проблемы, которое позволяет защитить графен от воздействия окружающей среды, — покрыть графен различными веществами, т.е. произвести его инкапсуляцию. Надежды на улучшение транспортных характеристик графена оправдались: транспорт в инкапсулированном графене является баллистическим с длиной свободного пробега носителей  $\sim 1$  мкм и подвижностью  $\mu > 10^5 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  при концентрации  $n_{2D} \simeq 10^{11} \text{ см}^{-2}$  и комнатной температуре. Инкапсуляция графена привела к тому, что графен стал почти нечувствительным к отрицательному воздействию окружающей среды, которое приводит к деградации его характеристик. Неоднократная и продолжительная экспозиция инкапсулированного графена на воздухе привела лишь к незначительному изменению подвижности носителей заряда.

Для инкапсулированного двухслойного графена наблюдалось открытие энергетической щели в сильном электрическом поле, приложенном поперёк слоёв гетероструктуры [148].

Были изготовлены слоистые гетероструктуры с двумя слоями инкапсулированного графена, разделёнными несколькими слоями h-BN. В особо чистых гетероструктурах такого вида наблюдался целый ряд интересных явлений. Исследован перестраиваемый переход металл — диэлектрик, связанный с сильной локализацией носителей заряда при низких температурах [149]. Наблюдалось кулоновское увлечение и другие эффекты, вызванные кулоновским взаимодействием носителей в двух графеновых слоях, разделённых слоем диэлектрика (в данном случае h-BN) [150].

Инкапсулированный графеновый полевой транзистор с барьером  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , созданным осаждением атомных слоёв, может стабильно работать в течение нескольких месяцев [151].

В 2012 г. впервые была изготовлена сверхрешётка из слоёв h-BN и листов двухслойного графена (рис. 1) [152]. Она проявляла характерные особенности традиционных сверхрешёток, синтезированных послойным напылением довольно толстых слоёв различных материалов, чаще всего при помощи молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) [13]. Метод "клеейкой ленты" позволяет исполь-



**Рис. 1.** Выращенная на подложке h-BN сверхрешётка, состоящая из шести листов двухслойного графена, между которыми вставлены слои h-BN. В центре показано поперечное сечение гетероструктуры (масштаб составляет 2 нм), справа — профиль интенсивности электронного пучка сканирующего просвечивающего микроскопа, слева — схематическое изображение последовательности слоёв [153].

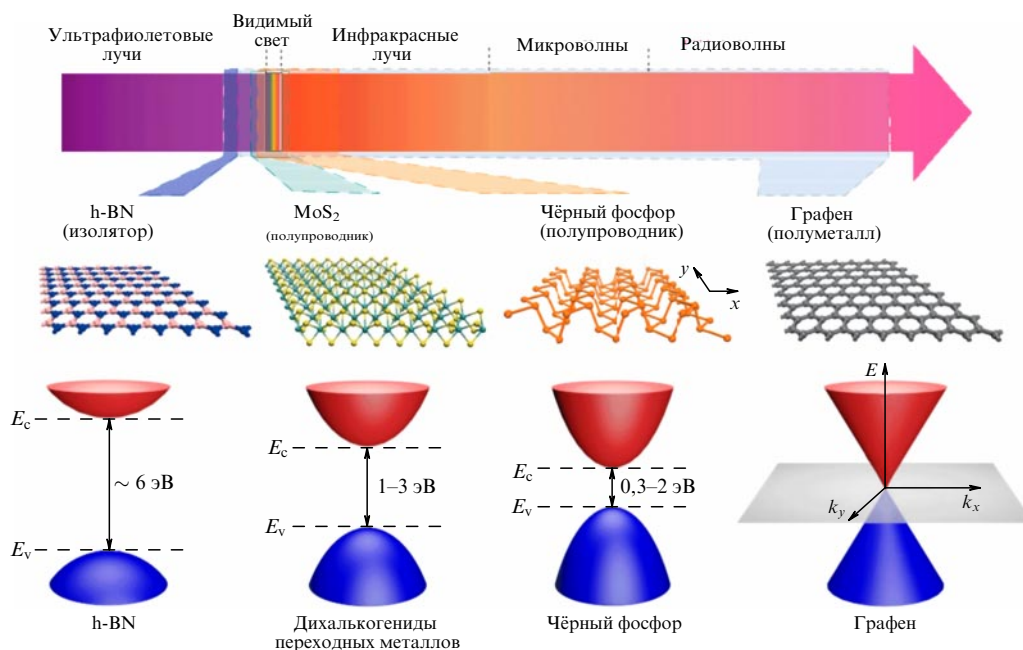
зовать исходные материалы, с которыми достаточно сложно работать в МЛЭ, например, такие слоистые материалы, как h-BN и дихалькогениды переходных металлов (ДПМ) [153]. Существенными недостатками метода "клеякой ленты" являются трудоёмкость и большие затраты времени на изготовление сверхрешёток с числом периодов более 10, в то время как МЛЭ позволяет получать сверхрешётки с числом периодов  $\sim 1000$  (см., например, работу [154])<sup>6</sup> со средней скоростью напыления  $\sim 1 \text{ \AA s}^{-1}$  [13].

С начала 2010-х годов в качестве "строительных блоков" слоистых гетероструктур рассматривались различные слоистые материалы [153]: ДПМ [157–170] и их

сплавы [171–174]; оксиды молибдена, вольфрама, титана, марганца, ванадия, тантала [175–180]; перовскиты [181–188]; гидроксиды никеля, европия и некоторых других металлов [189–193]; производные графена — графан [135], флуорографен, получаемый фторированием графена [194], нитрографен, синтезируемый из графена частичным замещением атомов углерода атомами азота [195], оксид графена [196], карбид-нитрид бора, имеющий нестехиометрический состав, промежуточный между графеном и h-BN [197].

В последние годы, помимо графена, синтезированы другие двумерные материалы: фосфорен [198, 199], силицен [200–208], германен [209–211] и станен [212] — гексагональные монослои чёрного фосфора, кремния, германия и олова соответственно. Эти материалы покрывают почти весь спектр необходимых для создания полупроводниковых приборов электрических свойств веществ — от диэлектрика (h-BN) до полуметалла (графен). На рисунке 2 показаны характерные значения энергетических щелей и соответствующие им диапазоны поглощения (излучения) электромагнитных волн. Недавно был создан атлас двумерных материалов, содержащий описание свойств более 140 различных материалов [213].

Отдельные слои двумерных материалов можно наносить друг на друга, синтезируя различные гетероструктуры: одиночные, двойные квантовые ямы, сверхрешётки и т.п., в которых слои удерживаются вместе благодаря ван-дер-ваальсову притяжению. Поэтому такие гетероструктуры называются также *ван-дер-ваальсовыми* [153]. На рисунке 3 наглядно продемонстрирован принцип их сборки. Учитывая количество всевозможных комбинаций составления стопок из различных двумерных материалов, можно синтезировать ван-дер-ваальсову гетероструктуру с нужными нам свойствами. Учёные всего мира пока находятся на первых этапах их исследования.



**Рис. 2.** Кристаллические структуры и энергетический спектр различных слоистых материалов: диэлектрик (h-BN), полупроводники ( $\text{MoS}_2$  и чёрный фосфор, энергетическая щель которых увеличивается при уменьшении толщины слоя [214, 215]) и полуметалл (графен). Сверху показаны диапазоны поглощаемого (излучаемого) ими электромагнитного излучения [216].

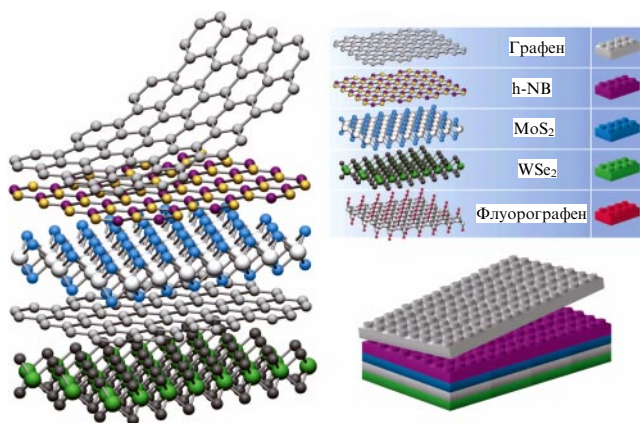


Рис. 3. Наглядное представление принципа составления ван-дер-ваальсовых гетероструктур с графеном в виде своеобразного конструктора Лего [153].

В таких гетероструктурах при низких температурах возможна сверхтекучесть экситонов, сверхпроводимость со спариванием пространственно разделённых квазичастиц [217–223] и высокотемпературная сверхпроводимость [153], а также образование электронно-дырочной жидкости [224–228].

На границах раздела графена с h-BN или ДПМ (например,  $\text{MoS}_2$  и  $\text{WS}_2$ ) идут процессы самоочистки. На поверхностях раздела поверхностные загрязнения объединяются в большие ансамбли ("кляксы" — rockets), поэтому от них легко избавиться и сделать поверхности раздела чистыми. Если площадь поверхности раздела достаточно велика, "кляксы" загрязнений могут быть исключены из активной области прибора. На основе гетероструктуры, содержащей графен и h-BN, созданы приборы с размерами более 10 мкм и подвижностью  $\mu \approx 5 \times 10^5 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  при концентрации носителей заряда  $n_{2D} < 2 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$  и температуре  $T < 20 \text{ К}$  [138].

Существует принципиальное различие контактов между различными атомно-гладкими поверхностями. На границах раздела графена с олеофильными (lipophilic) веществами (h-BN,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ) происходит процесс самоочистки, в котором большие части поверхности графена становятся свободными от загрязнений и электроны в чистых областях слабо рассеиваются. На границах раздела графена с гидрофильными (hydrophilic) веществами — например, оксидом ванадия — процесс самоочистки не идёт [138].

Гетероструктуры, созданные из атомно-гладких слоёв различных веществ толщиной в один или несколько атомов и графена, обладают уникальными свойствами и могут использоваться в посткремниевой эре электроники [229]. Технология создания ван-дер-ваальсовых гетероструктур может заменить КМОП-технологии<sup>7</sup>. Использование в туннельных полевых транзисторах  $\text{WS}_2$  вместо  $\text{SiO}_2$  или h-BN существенно улучшает характеристики приборов. Вертикальные слоистые гетероструктуры графен/ $\text{WS}_2$ , по-видимому, являются идеальными для создания гибкой и прозрачной электроники.

<sup>7</sup> Так называется технология создания комплементарной структуры металл–оксид–полупроводник. В англоязычной литературе употребляется термин CMOS technology — Complementary Metal-Oxide-Semiconductor technology.

На пути синтеза ван-дер-ваальсовых гетероструктур стоит ряд проблем, главная из которых — деградация свойств двумерных слоёв после их отщепления от трёхмерных кристаллов, а также их коррозия и распад. В случае графана, например, выяснилось, что он со временем теряет атомы водорода [153]. Следовательно, при его использовании в слоистых гетероструктурах весьма вероятен отрыв атомов водорода на поверхностях раздела и их диффузия по гетероструктуре. Это приводит к нестабильности характеристик таких гетероструктур.

На настоящий момент синтезированы ван-дер-ваальсовые гетероструктуры, состоящие из графена и слоёв h-BN,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ , GaSe,  $\text{VSe}_2$ ,  $\text{GeSe}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{HfSe}_2$  и  $\text{MoTe}_2$  [149, 150, 152, 230–251]. Исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показывают, что поверхности раздела ван-дер-ваальсовых гетероструктур являются атомно-гладкими и не содержат примесей.

Для синтеза слоистых гетероструктур в последнее время стала развиваться ван-дер-ваальсова эпитаксия. Она является разновидностью эпитаксии, впервые применённой в 1984 г. А. Кома с сотрудниками для гетероэпитаксиального выращивания  $\text{NbSe}_2$  на поверхности  $\text{MoS}_2$  (рассогласование постоянных решёток более 10 %) [252–256]. Характерной особенностью ван-дер-ваальсовой эпитаксии является отсутствие оборванных связей и дефектов на атомно-гладких границах раздела. Слабые ван-дер-ваальсовы силы обеспечивают релаксацию решётки при таких рассогласованиях постоянных решётки. На рисунке 4 представлены возможные типы слоистых

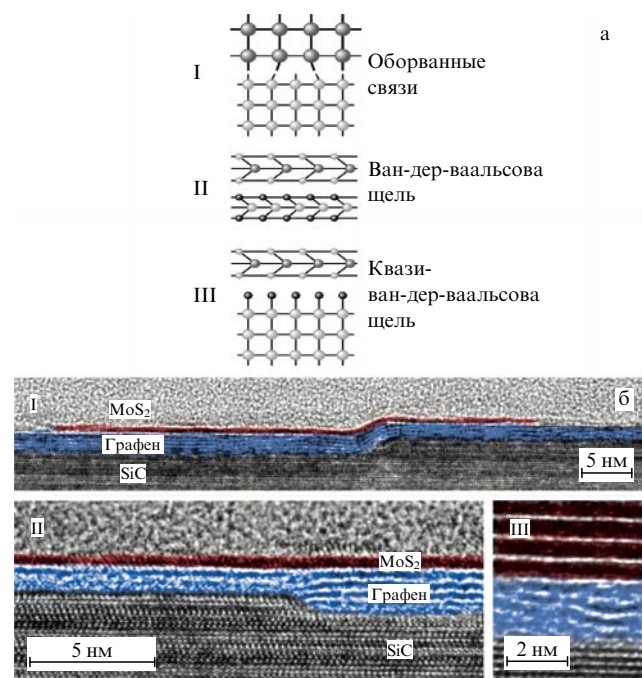


Рис. 4. (а) Типы поверхностей гетероструктур, получаемых путём гетероэпитаксиального роста: (I) гетероструктуры с оборванными связями, (II) ван-дер-ваальсовые гетероструктуры, (III) квази-ван-дер-ваальсовые гетероструктуры, получаемые путём нанесения двумерных материалов на поверхности трёхмерных материалов, в которых оборванные связи пассивируются (например, атомами водорода). (б) Изображения поперечного сечения таких гетероструктур, полученные с помощью туннельной электронной микроскопии высокого разрешения [257].



гетероструктур с использованием графена, синтезированных ван-дер-ваальсовой эпитаксией [257]. Изготовление таких гетероструктур стало возможным после освоения осаждения из газовой фазы (Vapor-Phase Deposition — VPD) слоёв ДПМ [258–262] и получения CVD-графена на h-BN [263].

Ван-дер-ваальсова эпитаксия позволяет "соединять" такие сильно отличающиеся вещества, как, например, CdTe и графен с разным типом симметрии кристаллических решёток (кубическая и гексагональная) и огромным (46 %) рассогласованием постоянных решёток [264].

Недавно ван-дер-ваальсовой эпитаксией были получены многослойные плёнки GaSe на эпитаксиальном графене, выращенном на подложке SiC<sup>8</sup>. GaSe является полупроводником р-типа, в отличие от большинства ДПМ — полупроводников n-типа [265].

Также была успешно синтезирована плёнка Bi<sub>0,5</sub>Sb<sub>1,5</sub>Te<sub>3</sub> на графене, лежащем на подложке SiO<sub>2</sub>/Si. Графен был получен путём химического осаждения из газовой фазы на медной фольге, а затем перенесён на подложку SiO<sub>2</sub>/Si. Удельная проводимость в плоскости  $\sigma \approx 1003 \text{ См см}^{-1}$  и холловская подвижность носителей заряда  $\mu_H \approx 338 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  плёнки Bi<sub>0,5</sub>Sb<sub>1,5</sub>Te<sub>3</sub> при комнатной температуре были выше, чем у той же плёнки на подложке SiO<sub>2</sub>/Si без графена ( $\sigma \approx 562 \text{ См см}^{-1}$  и  $\mu_H \approx 15,5 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ). Сравнение значений коэффициента Зеебека в плоскости плёнок также в пользу первой из них:  $S \approx 216 \text{ мкВ К}^{-1}$  против  $S \approx 131 \text{ мкВ К}^{-1}$ . Плёнка Bi<sub>0,5</sub>Sb<sub>1,5</sub>Te<sub>3</sub> на подложке SiO<sub>2</sub>/Si с графеном является сейчас одной из лучших термоэлектрических плёнок [266].

На данный момент ван-дер-ваальсова эпитаксия является, по-видимому, одной из самых востребованных и активно применяемых методик создания слоистых гетероструктур. Она заслуживает изложения в отдельной обзорной статье. Далее мы не будем на этом подробно останавливаться.

### 3.2. Латерально наноструктурированные ван-дер-ваальсовы гетероструктуры

Простейшими латерально наноструктурированными ван-дер-ваальсовыми гетероструктурами являются нанополоски графена, нанесённые на поверхность подложки h-BN [267, 268]. Гетероструктура такого типа схематично показана на рис. 5а. В отличие от листов графена, перенос графеновых нанополосок на подложку

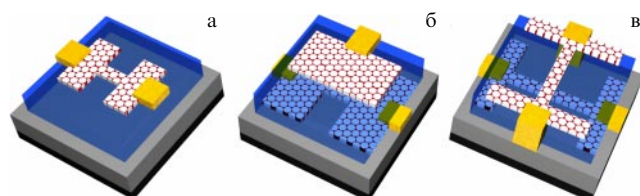


Рис. 5. Схематическое изображение латерально наноструктурированных гетероструктур: (а) графеновая нанополоска на подложке h-BN, (б) графеновый слой, отделённый от графеновой нанополоски тонким слоем h-BN, (в) две графеновые нанополоски, расположенные крест-накрест и разделённые тонким слоем h-BN [273].

<sup>8</sup> Возникло такое понятие, как графеновая подложка (graphene substrate) — подложка с нанесённым на неё или выращенным на ней графеном, которая затем используется для нанесения следующего слоя атомов.

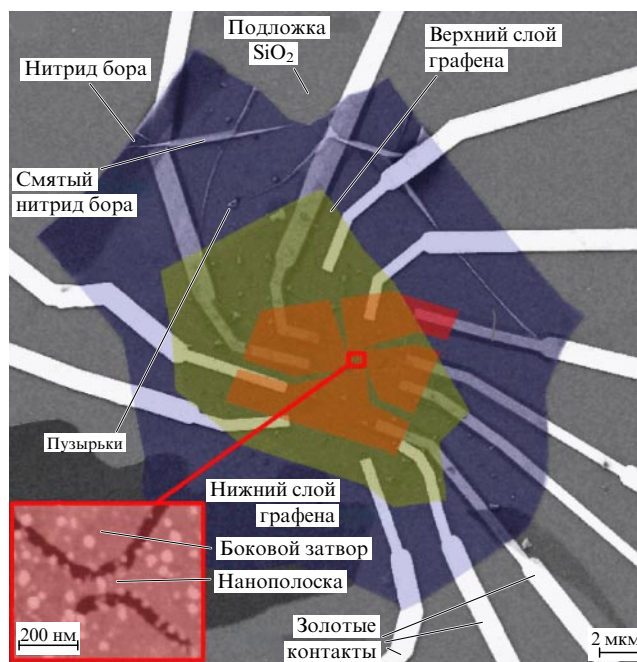


Рис. 6. (В цвете онлайн.) Полученное при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изображение экспериментального устройства с графеновой нанополоской, отделённой тонким слоем h-BN от чешуйки графена (выделена зелёным цветом) [272].

h-BN не приводит к улучшению их транспортных характеристик. Это связано с тем, что у нанополосок основным источником беспорядка, ухудшающего подвижность, является неидеальность их краёв [267], на которых происходит локализация зарядов [269, 270]. Носители заряда также локализуются на границах графеновых квантовых точек на подложках h-BN [271].

Локализованные заряды на границах графеновых нанополосок можно использовать в качестве чувствительных ёмкостных детекторов внешних электростатических полей. Графеновую нанополоску, отделённую по вертикали от листа графена слоем h-BN, можно использовать в качестве зонда для измерения локальной плотности состояний [272]. Измеряя текущий по нанополоске ток, можно получить информацию о беспорядке в графеновом листе. Схематическое изображение такого устройства представлено на рис. 5б, а его внешний вид показан на рис. 6.

Возможен ещё один способ проведения ёмкостных измерений, который может быть применён для определения плотности состояний носителей заряда и обнаружения локализованных носителей заряда. Такой зонд состоит из двух скрещённых нанополосок, разделённых тонким изолирующим слоем h-BN (рис. 5в) [273]. Вероятность туннелирования легко можно изменять при изменении потенциала затвора. В описанном устройстве можно наблюдать увлечение зарядов в одной нанополоске при протекании тока по другой нанополоске. Этот результат объясняется зависимостью туннелирования через h-BN от энергии носителей заряда и сильной ёмкостной связью между нанополосками [273–275].

### 3.3. Планарные гетероструктуры

В этом разделе мы кратко обсудим теоретические аспекты планарных графеновых гетероструктур. К сожа-



лению, на настоящий момент нам не известны экспериментальные работы по созданию и исследованию таких гетероструктур нанометрового масштаба. Из соображений логической завершенности мы посчитали нужным написать этот раздел, изложив некоторые вопросы по физике планарных гетероструктур на основе графена.

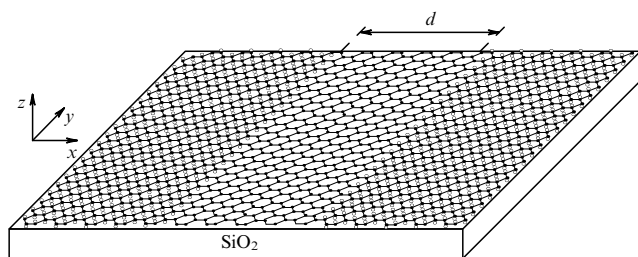
Графен является бесщелевым полупроводником, поэтому для расчёта гетероструктур, составленных из бесщелевого графена и его щелевых модификаций, необходимо использовать квазирелятивистское двухзонное приближение, разработанное задолго до экспериментального получения графена [96, 276]. Двухзонное приближение для узкощелевых полупроводников подробно изложено в обзоре [277, 278].

Первые теоретические работы по планарным гетероструктурам на основе графена были выполнены авторами настоящего обзора. Нами исследовано туннелирование носителей заряда<sup>9</sup> и их размерное квантование в квантовых ямах и сверхрешётках, а также рассчитан энергетический спектр двухчастичных (экситонов) и многочастичных возбуждений в таких гетероструктурах.

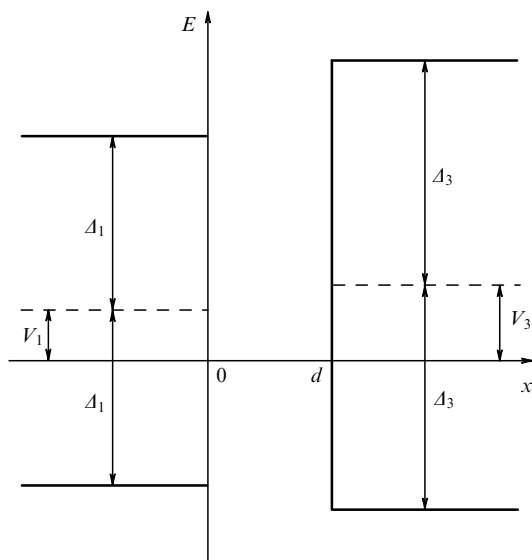
Было исследовано надбарьерное прохождение носителей заряда в гетероструктуре с одним [280] или двумя потенциальными барьерами [281]. Решена задача о прохождении носителей в планарной гетероструктуре с двумя потенциальными барьерами, один из которых — запрещённая зона щелевой модификации графена, а второй — магнитный [281].

Нами были изучены приграничные состояния в одиночном гетеропереходе на основе графена. Сформулирован критерий возникновения таких состояний: пересечение дисперсионных кривых в нетривиальной (ненулевой) точке. Анализ решений для приграничных состояний показал, что имеется "долинная" поляризация приграничных состояний. Вследствие этого ток, пропускаемый вдоль границы гетероперехода, будет долинно-поляризованным [282].

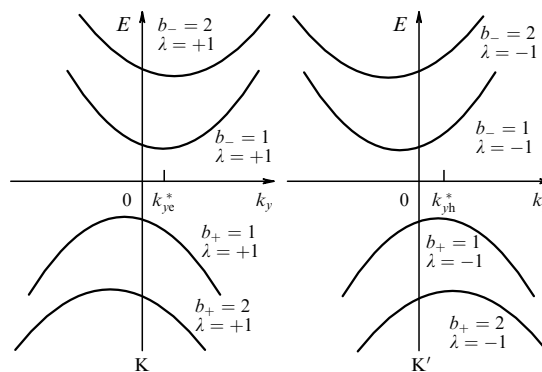
Мы исследовали свойства одиночной планарной квантовой ямы (рис. 7), в которой потенциальными барьерами являются запрещённые зоны щелевых модификаций графена. Была решена задача о размерном квантовании. Было найдено дисперсионное соотношение для носителей заряда [283, 284].



**Рис. 7.** Вариант рассматриваемой системы: неоднородно гидрогенизированный графен на подложке из SiO<sub>2</sub> ( $d$  — ширина негидрогенизированной нанополоски графена). Незакрашенные кружки — атомы водорода.



**Рис. 8.** Энергетическая схема рассматриваемой квантовой ямы.



**Рис. 9.** Энергетический спектр несимметричной квантовой ямы. Показаны дисперсионные кривые в окрестностях точек К и К'. Индексы  $b_-$  и  $b_+$  нумеруют соответственно электронные и дырочные дисперсионные кривые. Отмечены положения экстремумов нижней дисперсионной кривой электронов  $k_{ye}^*$  и верхней дисперсионной кривой дырок  $k_{yh}^*$ .

В несимметричных квантовых ямах (рис. 8) зависимость энергии носителей заряда от их принадлежности к одной из двух долин определяет псевдоспиновое расщепление энергетического спектра (рис. 9). Этот эффект получил своё название по аналогии с эффектом спинового расщепления энергетических спектров носителей заряда в узкощелевых полупроводниковых гетероструктурах [96, 276–278, 285–299].

В случае симметричной квантовой ямы пропадает зависимость от принадлежности носителей заряда к одной из двух долин в дисперсионном соотношении. Указанный выше эффект для неё отсутствует.

Были рассмотрены приграничные состояния, которые возникают при пересечении дисперсионных кривых материалов, приведённых в контакт. Отметим, что приграничные состояния появляются не только в квантовых ямах, но и в одиночном гетероконтакте, а также в ограниченном интервале квазимпульсов вблизи пересечения дисперсионных кривых [283].

Мы исследовали экситон в планарной квантовой яме на основе графена. Энергия основного состояния экс-

<sup>9</sup> Независимо от авторов настоящего обзора и почти в то же время была опубликована работа Гомеса и Переса [279], посвящённая туннелированию носителей заряда в графене через области с конечной энергетической щелью. Однако в этой работе не указаны конкретные реализации энергетической щели в графене.

тона  $E_0$  в одномерном случае расходится (падение на центр) [300]. При этом необходимо ввести длину обрезания кулоновского потенциала, как в случае сильного магнитного поля. Здесь такой длиной является ширина нанополоски бесщелевого графена  $d$ . Тогда с логарифмической точностью получаем энергию в основном состоянии

$$E_0 = -\frac{4\tilde{e}^2}{a_1} \ln^2 \frac{a_1}{d}$$

и радиус экситона

$$a_0 = \frac{a_1}{2 \ln(a_1/d)},$$

где  $a_1 = 1/(\mu^* \tilde{e}^2)$  — боровский радиус,  $\mu^* = m_e^* m_h^* / (m_e^* + m_h^*)$  — приведённая масса электрона и дырки.

Нами было исследовано влияние электрического поля на энергетический спектр экситона в квантовой яме. Рассмотрены два случая: электрическое поле направлено перпендикулярно или параллельно границам нанополоски графена в плоскости гетероструктуры. Во втором случае имеет место квадратичный эффект Штарка и в вычислениях удобно использовать теорию возмущений Далгарно — Льюиса [301].

Далее были изучены электронные свойства планарных сверхрешёток на основе графена. Сформулирована модель для описания планарной сверхрешётки на основе графена с одномерной модуляцией запрещённой зоны: полоски бесщелевого графена чередуются с полосками его щелевой модификации [302]. Пример такой сверхрешётки представлен на рис. 10.

Сверхрешётка описывается уравнением Дирака, в котором явно учтена периодическая модуляция запрещённой зоны и работы выхода (начало отсчёта энергии) (рис. 11). Для вывода дисперсионного соотношения использован метод матрицы переноса [303, 304].

Интересными свойствами обладают сверхрешётки нового типа на основе бесщелевого графена с чередующейся скоростью Ферми [305]. Предложены три варианта такой сверхрешётки: 1) лист графена на полосчатой подложке из материалов с существенно различными диэлектрическими проницаемостями, например,  $\text{SiO}_2$  с  $\varepsilon = 3,9$  (I) и  $\text{HfO}_2$  с  $\varepsilon = 25$  (II) (рис. 12); 2) лист графена на подложке  $\text{HfO}_2$  с периодическими бороздками; 3) лист графена на периодически расположенных металлических полосках. В качестве затвора используется пластинка сильнолегированного кремния.

Профиль скорости Ферми считался резким (рис. 13). Численными расчётами было подтверждено, что в случае  $k_y = 0$  скорость электронов (дырок)  $v_p = \partial E / \partial p$  постоянна и не обращается в нуль вплоть до границы минизон

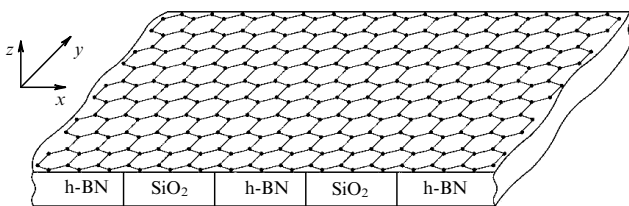


Рис. 10. Рассматриваемая система — лист графена на слоистой подложке из периодически чередующихся полосок  $\text{SiO}_2$  и h-BN.

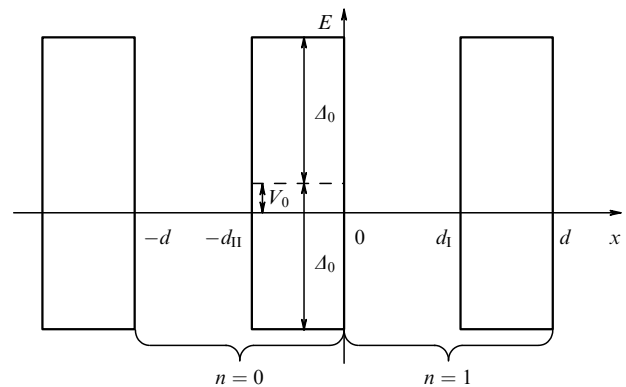


Рис. 11. Одномерный периодический потенциал сверхрешётки, показанной на рис. 10: периодически чередующиеся щелевая модификация графена на h-BN с энергетической щелью  $2\Delta_0 = 53$  мэВ и бесщелевой графен на  $\text{SiO}_2$ .

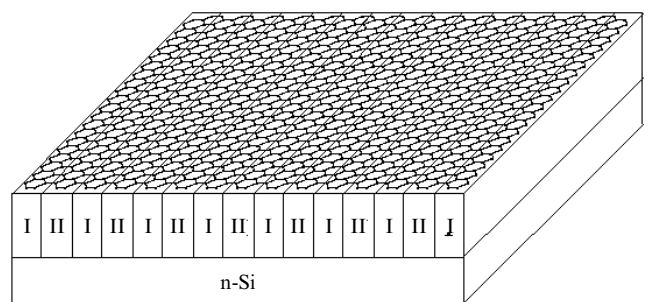


Рис. 12. Один из вариантов сверхрешётки с чередованием скорости Ферми.

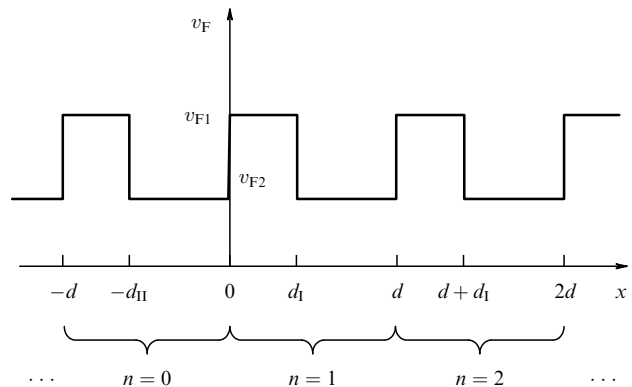


Рис. 13. Профиль скорости Ферми в сверхрешётке из бесщелевых графенов с  $v_{F1} > v_{F2}$ .

(это верно для всех минизон). В этом смысле частицы не "чувствуют" границ минизон, эффективно барьер отсутствует и задача сводится к модели пустой решётки [306]. В этой модели отсутствует потенциал, но сохраняется периодичность, вследствие чего возникают энергетические зоны, соответствующие симметрии задачи, но энергетические щели (минищели) равны нулю.

В случае  $k_y \neq 0$  скорость частиц  $v_p$  всегда обращается в нуль на границах всех минизон и возникают минищели.

Для исследования псевдоспинового расщепления энергетического спектра была рассмотрена трёхтипная сверхрешётка вида А—В—С, где А и С — щелевые модификации графена с разными энергетическими щелями, В — бесщелевой графен [307].

В качестве реализации трёхтипной сверхрешётки на основе графена нами предложен комбинированный вариант, в котором используются щелевые модификации, получаемые как за счёт взаимодействия листа графена с материалом подложки (h-BN), так и за счёт нанесения на его поверхность атомов или молекул (например,  $\text{CrO}_3$ ).

Асимметрия квантовой ямы приводит к тому, что появляется зависимость энергии от принадлежности носителей заряда к одной из двух долин и возникает псевдоспиновое расщепление энергетического спектра минизон.

Были исследованы коллективные возбуждения в планарных сверхрешётках на основе графена с одномерной периодической модуляцией энергетической щели. Исследование выполнено в рамках приближения хаотических фаз.

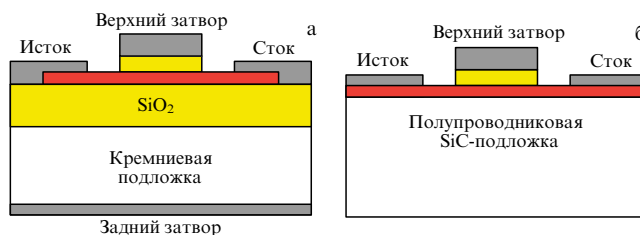
В работе [308] показано, что в планарной сверхрешётке в случае близко расположенных полосок бесщелевого графена на границе плазмонной зоны плазмоны обладают характерным для двумерных систем корневым законом дисперсии, а практически для всей плазмонной зоны закон дисперсии плазмона остаётся акустическим (линейным).

Нами также были исследованы магнитоплазмоны в планарной сверхрешётке [309]. Магнитоплазмоны являются незатухающими коллективными возбуждениями за исключением дискретного набора резонансных частот, которые соответствуют переходам между уровнями Ландау.

## 4. Графеновая наноэлектроника

### 4.1. Транзисторы

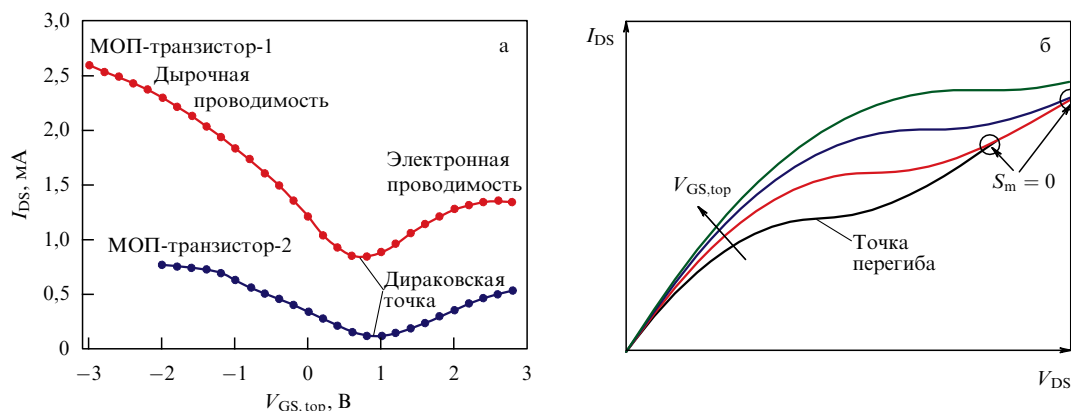
**4.1.1. МОП-транзисторы на основе графеновой чешуйки.** Первый графеновый транзистор был создан в 2007 г. на базе отлаженной КМОП-технологии [310]. Благодаря этой технологии дальнейший прогресс в изготовлении графеновых МОП-транзисторов был очень быстрым. В качестве проводящего канала использовался графен, полученный микромеханическим отщеплением [310–



**Рис. 14.** Два варианта графенового МОП-транзистора: (а) с проводящим каналом из микромеханически отщепленного графена; (б) с проводящим каналом из эпитаксиально выращенного графена. В обоих вариантах верхний затвор отделен от листа графена тонким слоем  $\text{SiO}_2$  [329].

314], эпитаксиальный графен [315–321] или CVD-графен, выращенный на металлических подложках [321–328]. Графен представлял собой достаточно широкий лист (чешуйку), что снимало проблему паразитного рассеяния носителей заряда на краях, возникающую в графеновых нанополосках (об этом более подробно будет сказано в разделе 4.1.3). Принципиальная схема транзистора показана на рис. 14.

Такие транзисторы имеют типичную вольт-амперную характеристику (ВАХ) (рис. 15). Графен является бесщелевым полупроводником, поэтому концентрация носителей заряда и их тип в проводящем канале определяются напряжением затвора. Достаточно большое положительное напряжение затвора приводит к накоплению электронов в канале, и образуется канал n-типа, а при отрицательном напряжении на затворе получается канал p-типа. Отсюда вытекает, что для таких биполярных приборов имеются соответствующие этим типам каналов два участка в зависимости тока у стока от напряжения на затворе (в передаточных характеристиках — transfer characteristics), разделённых минимумом, соответствующим дираковской точке. Положение этого минимума определяется разностью между работами выхода материала затвора и графена, а также легированием графена. Отношение тока в состоянии "включено" к току в состоянии "выключено"  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  для графеновых МОП-транзисторов варьируется в пределах 2–20, что



**Рис. 15.** (а) Типичные передаточные характеристики МОП-транзистора с достаточно широким графеновым листом в качестве проводящего канала: для прибора с  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} \approx 3$  (МОП-транзистор-1) и для прибора с  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} \approx 7$  (МОП-транзистор-2). В отличие от обычных кремниевых полевых МОП-транзисторов, ток в графеновом канале течёт как при положительном, так и при отрицательном напряжении на верхнем затворе. (б) Качественный вид ВАХ — зависимости текущего к стоку тока  $I_{\text{DS}}$  от напряжения между стоком и истоком  $V_{\text{DS}}$  — графенового МОП-транзистора с каналом n-типа при различных напряжениях на верхнем затворе  $V_{\text{GS,top}}$  (кривые расположены снизу вверх по мере возрастания  $V_{\text{GS,top}}$ , как указано стрелкой).  $S_m = (dI_{\text{DS}}/dV_{\text{GS}})|_{V_{\text{DS}}}$  — крутизна передаточной характеристики при заданном  $V_{\text{DS}}$  [322, 329, 330].



явно недостаточно для работы транзисторов в логических (цифровых) схемах [329, 330].

ВАХ большинства графеновых МОП-транзисторов обладают малой крутизной (рис. 156) [315–318], что отрицательно сказывается на скорости работы этих приборов [329].

Характерное значение граничной частоты (cutoff frequency) для одного из довольно быстрых графеновых МОП-транзисторов с длиной заднего затвора  $L_G = 240$  нм составляет  $f_T = 100$  ГГц [317], что заметно превосходит характерные значения граничной частоты кремниевых полевых транзисторов  $f_T \approx 50$  ГГц [315–318]. Это происходит благодаря высокой подвижности носителей заряда в графене. Поскольку интервал времени между двумя последовательными переключениями  $\Delta t \gg \tau_{DS}$ , где  $\tau_{DS} \approx L_G/v$  — время пробега электрона между стоком и истоком в баллистическом режиме (длина проводящего канала приближённо равна длине заднего затвора  $L_G$ ),  $v \approx 4 \times 10^7$  см  $\text{с}^{-1}$  — средняя дрейфовая скорость электронов в графене (см. также раздел 4.1.3), можно сделать оценку граничной частоты графеновых МОП-транзисторов:  $f_T \lesssim 0,1\tau_{DS}^{-1}$ . Отсюда для  $L_G \approx 200$  нм получаем  $f_T \lesssim 200$  ГГц. Рекордное значение граничной частоты  $f_T = 427$  ГГц графеновых МОП-транзисторов с  $L_G = 67$  нм [324] укладывается в эту оценку.

Для обычных радиочастотных полевых транзисторов с  $L_G \gtrsim 200$  нм граничная частота  $f_T = a/L_G$ . В работе [331] при помощи фитирования экспериментальных данных найдено значение коэффициента пропорциональности  $a = 38600$  ГГц нм. Обратно пропорциональная зависимость  $f_T$  от длины затвора наблюдается и в МОП-транзисторах на CVD-графене (с меньшим коэффициентом пропорциональности  $a$ ). При уменьшении  $L_G$  до 40 нм граничная частота увеличивается до  $f_T = 155$  ГГц [332].

Граничная частота также определяется отношением<sup>10</sup>

$$f_T = \frac{g_m}{2\pi C_G}, \quad (1)$$

где  $g_m$  и  $C_G$  — соответственно транспроводимость (transconductance), которая фактически совпадает с крутизной передаточной характеристики  $S_m$  (см. подпись к рис. 15), и ёмкость затвора [333].

Граничная частота возрастает при увеличении подвижности носителей заряда  $\mu$  [334]. Для кремниевых транзисторов  $\mu \gtrsim 10^2$  см<sup>2</sup> В<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>, а для лучших транзисторов на основе GaAs и InP  $\mu \gtrsim 10^4$  см<sup>2</sup> В<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>. В случае более коротких затворов подвижность носителей становится менее существенным фактором для определения быстродействия полевых транзисторов из-за паразитных сопротивлений (parasitic resistances) [329].

Наряду с граничной частотой  $f_T$ , важной характеристикой радиочастотных транзисторов является максимальная частота генерации (maximum oscillation frequency)  $f_{\max}$ . Она определяется как

$$f_{\max} = \frac{f_T}{2\sqrt{g_D(R_G + R_{DS}) + 2\pi f_T R_G C_G}}, \quad (2)$$

где  $g_D$  — проводимость канала (в области стока),  $R_G$  и  $R_{DS}$  — соответственно сопротивление затвора и канала (между стоком и истоком) [333].

В научной литературе детально обсуждались условия получения высоких значений  $f_T$  и  $f_{\max}$  полевых транзисторов [335].

На первый взгляд, наличие щели в энергетическом спектре носителей заряда необязательно для радиочастотных полевых транзисторов, поскольку они могут работать непрерывно в состоянии "включено" и не требуют переключения в состояние "выключено". Однако при более детальном рассмотрении выяснилось, что дело обстоит сложнее. Для достижения большей  $f_{\max}$  требуется наилучшее насыщение тока на стоке, что может быть выполнено только при наличии энергетической щели [336]. С другой стороны, частота  $f_T$  существенно менее подвержена слабому насыщению тока. Таким образом, полевые транзисторы с каналом из бесщелевого материала могут обеспечить большое усиление по току (current gain) и большую  $f_T$ , но они не способны дать большого усиления по мощности (power gain) и большой  $f_{\max}$ . Впрочем, точно не известно, какие величины энергетической щели требуются для одновременного достижения больших  $f_T$  и  $f_{\max}$ . Считается, что для материала канала радиочастотных полевых транзисторов оптимальным является интервал значений энергетической щели от 170 до 400 мэВ, в то время как для применения полевых транзисторов в логических (цифровых) схемах требуется энергетическая щель не менее 400 мэВ [335].

Использование в качестве проводящего канала в полевых транзисторах материалов с малой (нулевой) эффективной массой носителей заряда приводит к следующей проблеме: для таких материалов характерны малые плотности состояний на уровне Ферми. Следовательно, если мы хотим достичь существенного изменения заряда в канале  $\Delta Q_{ch}$ , нам необходимо большее изменение напряжения на затворе  $\Delta V_{GS}$  по сравнению со случаем большей плотности состояний, что приводит к уменьшению транспроводимости  $g_m$ :

$$g_m \propto v_{\text{eff}} \frac{\Delta Q_{ch}}{\Delta V_{GS}}, \quad (3)$$

где  $v_{\text{eff}}$  — эффективная скорость носителей заряда в канале, которая определяется подвижностью носителей в канале  $\mu$ , пиковой скоростью  $v_{\text{peak}}$  и скоростью насыщения  $v_{\text{sat}}$  [335]. Для графеновых полевых транзисторов с малой концентрацией носителей заряда характерно значение  $v_{\text{sat}} = 5,5 \times 10^7$  см  $\text{с}^{-1}$  [311]. Согласно формуле (1) уменьшение  $g_m$  приводит к снижению  $f_T$ .

Достигнутые значения  $f_T$  и  $f_{\max}$  графеновых радиочастотных МОП-транзисторов собраны в табл. 1. Жирным шрифтом выделены наибольшие значения.

По значениям граничной частоты графеновые радиочастотные МОП-транзисторы сопоставимы с их аналогами на основе InP с  $L_G = 30$  нм ( $f_T \gtrsim 600$  ГГц) [337] и GaAs с  $L_G = 35$  нм ( $f_T \gtrsim 500$  ГГц) [338]. Однако по значениям максимальной частоты генерации они сильно проигрывают своим аналогам: рекордные значения  $f_{\max}$  радиочастотных полевых транзисторов на основе InP с  $L_G = 30$  нм и GaAs с  $L_G = 35$  нм превосходят 1 ТГц [337, 338]. Значительные проблемы графеновых радиочастотных МОП-транзисторов с увеличением максимальной частоты генерации связаны с отсутствием энергетиче-

<sup>10</sup> Отметим, что существует более сложное определение граничной частоты (см., например, работу [329]). Ради краткости мы здесь его не приводим.

**Таблица 1.** Граничная частота  $f_T$  и максимальная частота генерации  $f_{max}$  графеновых МОП-транзисторов

Способ получения графена	$L_G$ , нм	$f_T$ , ГГц	$f_{max}$ , ГГц	Значения напряжений, В	Литература
Микромеханическое отщепление	150	26	—	$V_{DS} = 1,6$	[313]
	210	125	—	$V_{DS} = -1, V_{GS, top} = 1,1$	[314]
	182	168	—	$V_{DS} = -1, V_{GS, top} = 0,3$	
	144	300	—	$V_{DS} = -1, V_{GS, top} = 1$	
Эпитаксиальное выращивание на подложке SiC	2000	2,7	3,4	$V_{DS} = 5, V_{GS} = -2,5$	[316]
	2000	4,4	6	$V_{DS} = 9, V_{GS} = -2,5$	
	1000	4,1	11,5	$V_{DS} = 5, V_{GS} = -2,5$	
	1000	4,2	14	$V_{DS} = 7, V_{GS} = -2,5$	
	550	53	14	$V_{DS} = 2,5, V_{GS} < -3,5$	[317]
	240	100	10	$V_{DS} = 2,5, V_{GS} < -3,5$	
	100	110	70	$V_{DS} = -0,5, V_{GS} = 3,5$	[319]
	100	93	105	$V_{DS} = 1, V_{GS} = 0,3$	[320]
CVD	140	105	42		[321]
	40	350	22		
	140	120	44		[324]
	40	300	30		
	220	57	29	$V_{DS} = 0,6, V_{GS, top} = 1,5$	
	100	110	—	$V_{DS} = 0,6, V_{GS, top} = 1,6$	
	67	<b>427</b>	—	$V_{DS} = 1,1, V_{GS, top} = 0,9$	[325]
	46	212	8	$V_{DS} = 0,6, V_{GS, top} = 2,3$	
	500*	25	2,1	$V_{DS} = 0,5, V_{GS} \approx 0,8$	[326]
	500**	10,7	3,7	$V_{DS} = 0,25, V_{GS} = -0,5$	[327]
	260**	198	28,2	$V_{DS} = 0,5, V_{GS} = -0,5$	[328]
	60	255	<b>200</b>	$V_{DS} = 0,35, V_{GS} = 0,6$	

\* Транзистор изготовлен на гибкой подложке из полиимиде (polyimide).

\*\* Транзистор изготовлен на гибкой подложке из полиэтиленнафталата (polyethylene naphthalate).

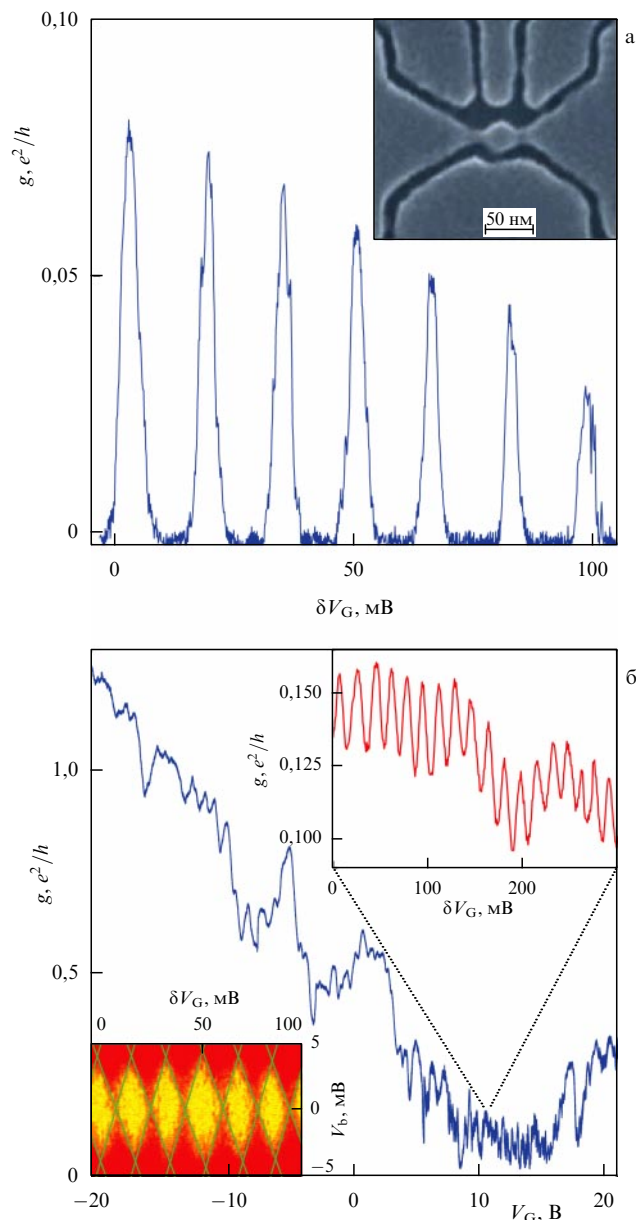
ской щели (о чём было сказано выше). По-видимому, эти проблемы носят непреодолимый характер.

МОП-транзистор на основе чешуйки двухслойного графена демонстрирует увеличение отношения тока в состоянии "включено" к току в состоянии "выключено" по сравнению с его аналогом на основе чешуйки однослойного графена:  $I_{on}/I_{off} \approx 100$  при комнатной температуре и  $I_{on}/I_{off} \approx 2000$  при низких температурах [339]. И тем не менее, несмотря на более высокую граничную частоту, чем у кремниевых полевых транзисторов, главным препятствием для использования МОП-транзисторов на основе графеновой чешуйки в логических (цифровых) схемах является слишком низкое отношение  $I_{on}/I_{off}$ , которое в современных кремниевых транзисторах превосходит  $10^6$  [340].

Надежда на использование радиочастотных графеновых транзисторов в аналоговых схемах появилась довольно давно. Некоторые работы, посвящённые их использованию в радиочастотной технике, кратко изложены в разделе 4.4.

#### 4.1.2. Транзисторы на основе графеновой квантовой точки.

В 2008 г. группа Новосёлова и Гейма экспериментально доказала принципиальную возможность создания одноэлектронного транзистора размером  $\sim 10$  нм на листе графена с квантовой точкой (КТ) [341].



**Рис. 16.** (В цвете онлайн.) Графеновый одноэлектронный транзистор. (а) Проводимость  $g$  прибора с центральным графеновым островком как функция отклонения напряжения на затворе  $\delta V_G$  от +15 В при  $T = 0,3$  К. На вставке показано изображение прибора, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа. (б) Проводимость  $g$  того же прибора в широком интервале  $V_G$  ( $T = 4$  К). На вставке слева внизу показаны жёлтым цветом кулоновские ромбы — области на плоскости  $\delta V_G - V_b$  ( $\delta V_G$  — изменение напряжения на затворе,  $V_b$  — напряжение смещения), в которых КТ находится в "запертом" состоянии (изменению от жёлтого к красному цвету соответствует изменение дифференциальной проводимости  $g_{diff} = dI/dV$  от нуля до  $0,3e^2/h$ ) [341].

Приборы с КТ большого диаметра ( $D > 100$  нм) проявляли периодические резонансы кулоновской блокады, которые при низких температурах были разделены областями нулевой проводимости  $g$  (рис. 16а). По мере увеличения температуры пики уширяются и начинают перекрываться (рис. 16б).

Для КТ с диаметром  $D \lesssim 100$  нм пики проводимости в режиме кулоновской блокады перестают быть периодической функцией  $V_G$ .

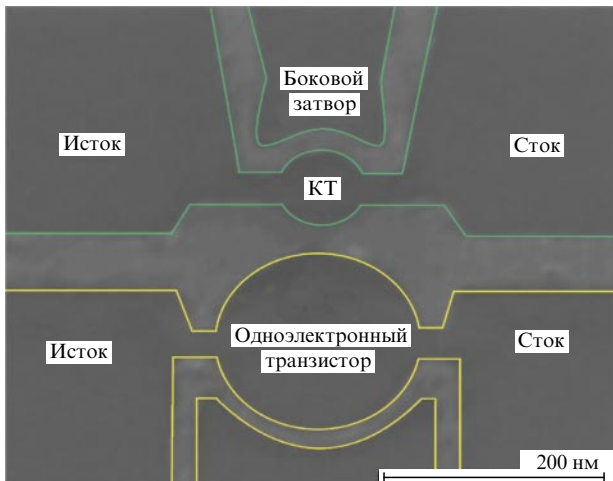


Рис. 17. Изображение прибора с двумя КТ, полученное с помощью СЭМ. Масштаб составляет 200 нм. Верхняя КТ диаметром 90 нм, нижняя — 180 нм [343].

Поведение ещё меньших КТ ( $D < 30$  нм) полностью определяется размерным квантованием. Для них характерно наличие непроводящих областей с  $g \approx 0$  на интервалах  $V_G$  порядка нескольких вольт.

Для самых малых КТ с размерами в несколько нанометров транзисторный эффект наблюдался уже при комнатной температуре. Для одного из таких приборов продемонстрирован резкий переход из состояния "включено" со значением проводимости  $g \approx 4 \times 10^{-8}$  См к состоянию "выключено"  $g < 10^{-10}$  См и  $I_{on}/I_{off} \gtrsim 400$  в широком диапазоне  $V_G$  ( $\gtrsim 30$  В). Этого, однако, недостаточно для использования такого транзистора в логических (цифровых) схемах: необходимо иметь хотя бы  $I_{on}/I_{off} \gtrsim 10^4$  [340].

В дальнейшем был реализован ряд интересных идей для применения транзистора на основе графеновой КТ. Сразу же после пионерской работы [341] было предложено использовать КТ в качестве детектора зарядов [342]. В 2010 г. на основе двух КТ был создан сенсор зарядов. Большая КТ выполняла роль одноэлектронного транзистора, который считывал заряд, индуцированный на меньшей КТ [343]. Этот прибор, изготовленный на одном листе графена, представляет собой пример интегральной нанопеи (рис. 17). Электронный транспорт через обе КТ определялся кулоновской блокадой. Было продемонстрировано, что, несмотря на сильную ёмкостную связь между КТ, туннелирование в приборах с двумя КТ является слабым [344, 345].

Более подробно использование приборов с транзисторами на основе графеновых КТ для детектирования быстрых зарядов обсуждается далее в разделе 4.10.2.

**4.1.3. Транзисторы на основе графеновой нанополоски.** В статье [346] представлены результаты систематического изучения полевых транзисторов на основе графеновой нанополоски шириной  $w \lesssim 10$  нм. Энергетический спектр таких нанополосок был полупроводниковым. Отношение токов в нанополоске  $I_{on}/I_{off}$  достигало  $10^6$  при комнатной температуре. Плотность тока в состоянии "включено" была  $\sim 2$  мА мкм $^{-1}$ . Подвижность носителей заряда  $\mu \simeq 200$  см $^2$  В $^{-1}$  с $^{-1}$ , длина свободного пробега  $\sim 10$  нм.

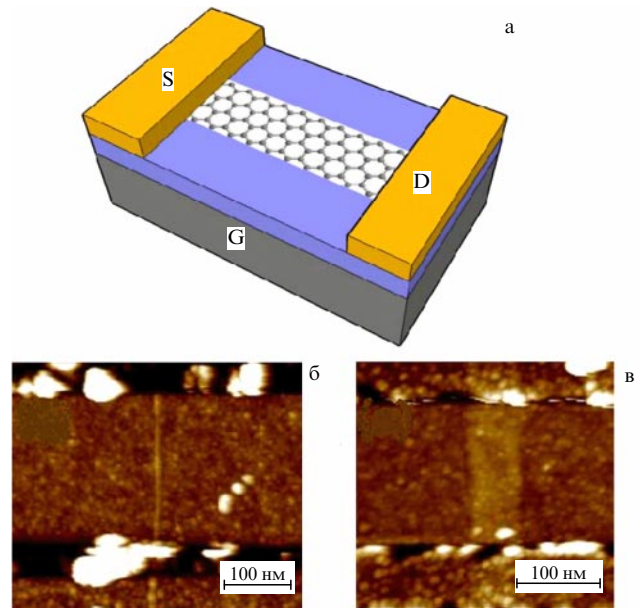


Рис. 18. Транзистор на основе графеновой нанополоски. (а) Схематическое изображение прибора с графеновой нанополоской на слое SiO $_2$  толщиной 10 нм с палладиевым истоком (S) и стоком (D). Кремний, легированный фосфором, используется в качестве затвора (G). (б, в) Полученные с помощью АСМ изображения транзисторов с графеновой нанополоской: (б) ширина полоски  $w \simeq 2 \pm 0,5$  нм, длина  $L \simeq 236$  нм, (в)  $w \simeq 60 \pm 5$  нм,  $L \simeq 190$  нм. Линейки масштаба, показанные снизу, соответствуют 100 нм [346].

Для использования транзистора из графеновых нанополосок в логических (цифровых) схемах при комнатной температуре необходимо наличие в нанополосках достаточно большой энергетической щели. Полупроводниковое поведение графеновых нанополосок шириной  $w \lesssim 10$  нм было предсказано теоретически [280, 347–351]. Литографическое формирование с помощью плазменного отжига нанополосок уже 20 нм также было затруднено [352].

В 2008 г. были получены графеновые нанополоски шириной  $w \lesssim 10$  нм с достаточно гладкими краями. Было показано, что ширина запрещённой зоны, как и должно быть в графеновых нанополосках, обратно пропорциональна  $w$  [353].

На рисунке 18а показан вид транзистора на основе графеновой нанополоски, а на рис. 18б, в даны полученные с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) изображения таких приборов с узкой ( $w \simeq 2 \pm 0,5$  нм) и широкой ( $w \simeq 60 \pm 5$  нм) графеновыми нанополосками.

В полевых транзисторах с барьером Шоттки, изготовленных авторами статьи [346], ток определялся туннелированием через барьеры на контактах металл/полупроводник (палладий/графен). Большая работа выхода металлического палладия потребовалась для уменьшения барьера Шоттки для дырок в транзисторах р-типа. Использование таких контактов вместо Ti/Au позволило получить более высокий ток в состоянии "включено"  $I_{on}$  и большее отношение токов  $I_{on}/I_{off} \simeq 10^4$ . В дальнейшем исследователи смогли получить с помощью плазменного отжига нанополоски графена шириной  $w \lesssim 5$  нм [354].

В 2010 г. был создан транзистор с графеновой нанополоской и кремниевым верхним затвором, который был



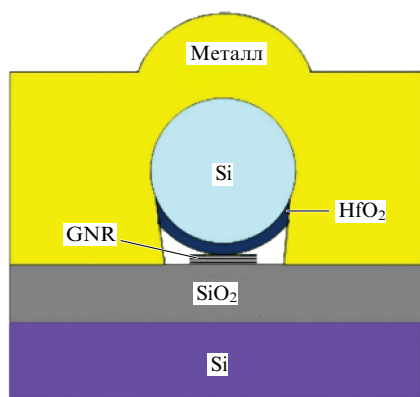


Рис. 19. Схема транзистора с графеновой нанополоской (GNR — Graphene NanoRibbon) и цилиндрическим верхним кремниевым затвором, покрытым снизу тонким слоем  $\text{HfO}_2$  [355].

отделён от графеновой нанополоски тонким слоем (1–2 нм)  $\text{HfO}_2$  — диэлектрика с большой статической диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon = 25$ ) [355]. Схематически такой транзистор представлен на рис. 19. Несмотря на малое для использования этого транзистора в логических (цифровых) схемах отношение токов ( $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} \approx 70$ ), удельная проводимость в нём, равная  $3,2 \text{ мСм мкм}^{-1}$ , была рекордной среди всех известных на тот момент полевых транзисторов.

Авторы работы [356] изготовили полевой транзистор с использованием подвешенных графеновых нанополосок (с числом слоёв от одного до трёх), полученных в результате "разворачивания" УНТ. Измерения транспорта носителей заряда доказали эффективность отжига примесей электрическим током. При превышении порогового тока отжига возникают локальные сужения нанополосок с большей энергетической щелью и довольно высоким отношением  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} > 10^4$ . Отмечалось, что изготовленные приборы механически устойчивы, а повторение цикла нагрева и охлаждения незначительно изменяет их электрические характеристики. Была продемонстрирована возможность использования достаточно широких графеновых нанополосок ( $w = 15\text{--}50 \text{ нм}$ ) для создания транзисторов с высоким отношением  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  при помощи контролируемого отжига током.

В 2014 г. были созданы транзисторы с параллельными нанополосками графена и верхним затвором (рис. 20) [357]. Вначале на подложке SiC был эпитаксиально выращен графен. Такой графен является полупроводником с энергетической щелью 0,14 эВ. Затем наносилась маска в виде параллельных полосок и образец был подвергнут отжигу в кислородной плазме. После удаления маски получался набор из параллельных нанополосок графена шириной  $w \approx 10 \text{ нм}$ . Потом наносились контакты (исток, сток и верхний затвор) из Cr/Au. Авторам работы [357] удалось получить нанополоски графена, которые по своему качеству не уступали лучшим нанопроволокам из узкощелевых полупроводников и превосходили нанополоски из микромеханически отщеплённого графена. Подвижность носителей заряда была в пределах  $800\text{--}1000 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ . При этом достигалась плотность тока на стоке  $\sim 12 \text{ мА мкм}^{-1}$ , что превосходило значения, характерные для полупроводниковых приборов. К тому же благодаря наличию подложки SiC созданные приборы обладали высокой теплопроводностью. Большое

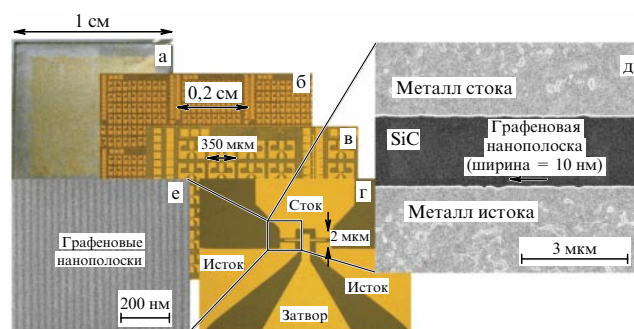


Рис. 20. (а–г) Изображения транзисторов с параллельными нанополосками на подложке SiC, полученные с помощью оптического микроскопа. (д) Изображение отдельного транзистора, полученное с использованием СЭМ. (е) Изображение параллельных графеновых нанополосок, полученное с использованием СЭМ [357].

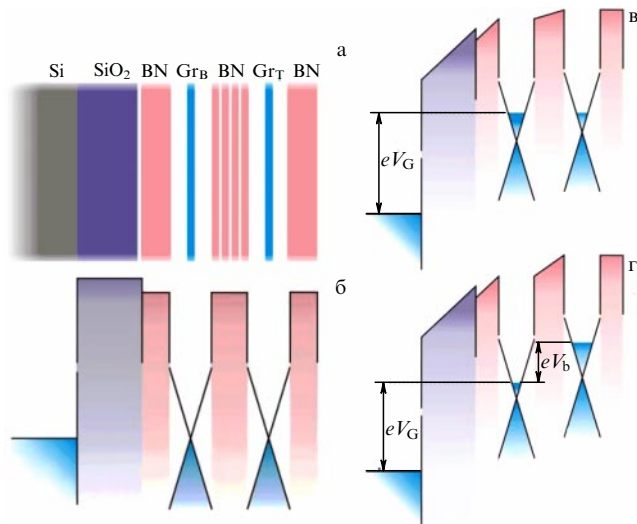
отношение  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} \rightarrow 10^6$  достигалось при гелиевой температуре, а при комнатной температуре оно было всего  $\sim 10$ , как для МОП-транзисторов на основе графеновой чешуйки (см. раздел 4.1.1).

Высокая подвижность носителей заряда  $\mu \approx 1500 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  наблюдалась в графеновых нанополосках шириной 14 нм [358]. Стоит помнить, что в не очень сильных электрических полях с напряжённостью  $\mathcal{E}$  скорость переключения транзистора определяется скоростью электронов в проводящем канале  $v = \mu \mathcal{E}$ . Электрические поля в современных транзисторах достигают значений  $\mathcal{E} \approx 50\text{--}70 \text{ кВ см}^{-1}$  [329]. При таких высоких полях скорость носителей заряда в графене и большинстве полупроводников выходит на насыщение:  $v_{\text{sat}} \gtrsim 10^7 \text{ см с}^{-1}$ .

Для больших листов графена  $v_{\text{sat}} \approx 5,5 \times 10^7 \text{ см с}^{-1}$  [311], в УНТ максимальная скорость носителей заряда  $v_{\text{sat}} \approx 4 \times 10^7 \text{ см с}^{-1}$  [359, 360], в то время как для GaAs  $v_{\text{sat}} \approx 2 \times 10^7 \text{ см с}^{-1}$ , а для кремния  $v_{\text{sat}} \approx 10^7 \text{ см с}^{-1}$  [329]. Таким образом, максимальная скорость носителей в графене немного выше, чем в других популярных в электронной промышленности полупроводниках.

По-видимому, скорость носителей заряда в графеновых нанополосках выходит на насыщение  $v_{\text{sat}} \approx 10^7 \text{ см с}^{-1}$  при  $\mathcal{E} \gtrsim 10 \text{ кВ см}^{-1}$ , что сопоставимо со скоростями в кремниевых проводящих каналах современных полевых транзисторов. Следовательно, быстроедействие транзисторов на основе графеновых нанополосок будет также сопоставимым с ныне существующими полевыми транзисторами. Остаётся пока неясным, будет ли отлажена в сфере массового производства технология получения высококачественных узких (шириной  $w \lesssim 10 \text{ нм}$ ) графеновых нанополосок, способная конкурировать со стандартной технологией кремниевых МОП-транзисторов.

**4.1.4. Туннельные полевые транзисторы на основе ван-дер-ваальсовой гетероструктуры.** В 2012 г. группа Новосёлова и Гейма создала на основе ван-дер-ваальсовой гетероструктуры туннельный полевой транзистор [361]. Изолирующий слой в таком транзисторе был изготовлен из h-BN и имел толщину несколько нанометров. Два листа графена были инкапсулированы слоями h-BN, и они образовывали нижний ( $\text{Gr}_\text{B}$ ) и верхний ( $\text{Gr}_\text{T}$ ) проводящие слои с соответствующими концентрациями носителей заряда  $n_\text{B}$  и  $n_\text{T}$  (рис. 21а, б). При приложении на-



**Рис. 21.** Туннельный полевой транзистор на основе ван-дер-ваальсовой гетероструктуры. (а) Схема гетероструктуры. Gr<sub>B</sub> и Gr<sub>T</sub> — нижний и верхний слой графена соответственно. (б, в) Энергетические структуры: (б) без приложения напряжения к затвору, (в) при приложении к затвору напряжения  $V_G$ . (г) Случай, когда отличны от нуля  $V_G$  и  $V_b$  ( $V_b$  — напряжение, приложенное к верхнему листу графена) [361].

пряжения  $V_G$  между затвором из легированного кремния и Gr<sub>B</sub> обе концентрации  $n_B$  и  $n_T$  возрастают и полевой эффект возникает одновременно для обоих листов графена (рис. 21в, г).

Увеличение энергии Ферми  $E_F$  в графене приводит к уменьшению эффективной высоты потенциальных барьеров, и вероятность туннелирования носителей заряда возрастает. Плотность состояний носителей заряда также возрастает при увеличении  $E_F$  (в графене она возрастает быстрее, чем для материалов с параболическим законом дисперсии носителей заряда). Все эти факторы способствуют увеличению туннельного тока. Отношение токов  $I_{on}/I_{off} \lesssim 10^3$ . На скорость работы прибора положительно повлияло малое время (несколько фемтосекунд) туннелирования носителей заряда через тонкий потенциальный барьер из h-BN. Таким образом, как считают авторы статьи [361], изготовленный прибор может послужить основой для графеновой аналоговой наноэлектроники.

В работе [362] при исследовании резонансного туннелирования был обнаружен участок ВАХ с отрицательной дифференциальной проводимостью (ОДП) у транзистора на основе ван-дер-ваальсовой гетероструктуры. Транспортные измерения были проведены как при низких, так и при комнатной температурах. Участок ВАХ с ОДП сохранялся вплоть до комнатной температуры. Отношение величины токов в начале и в конце участка ВАХ с ОДП (отношение пик/долина — peak-to-valley ratio) достигало 4.

Отношение токов  $I_{on}/I_{off} \simeq 10^6$  было достигнуто в транзисторе того же типа, но с заменой слоя h-BN, разделяющего нижний и верхний графеновые слои, на слой WS<sub>2</sub> [363]. Моноатомный слой WS<sub>2</sub> является прямозонным полупроводником с энергетической щелью 2,1 эВ [364]. Уменьшение энергетической щели способствует достижению более высоких значений  $I_{on}/I_{off}$ . Наибольшие значения  $I_{on}/I_{off}$  были получены для транзисторов, в которых слой WS<sub>2</sub> состоял из 4–5 атомных

плоскостей. Плотность туннельного тока достигала значений  $j \simeq 2–3$  мкА мкм<sup>–2</sup> при приложении напряжения к затвору  $V_G \simeq 20–30$  В, а удельная проводимость поперёк слоёв гетероструктуры  $\sigma \lesssim 10$  мкСм мкм<sup>–2</sup> при разности потенциалов между слоями графена  $V_b = 20$  мВ. Площадь прибора составляла 0,25 мкм<sup>2</sup>.

В работе [365] рассматривалось влияние взаимной ориентации решёток двух разделённых листов графена на характеристики приборов.

Ван-дер-ваальсовы гетероструктуры с двумя листами двухслойного графена изучались в работах [366, 367]. Для таких приборов характерно наличие двух резонансных пиков в ВАХ (имелось два участка с ОДП). Исследовалась зависимость туннельного тока от толщины изолирующего слоя между листами графена. Характеристики приборов оказались почти неизменными в широком интервале температур (от 1,5 до 300 К).

В качестве барьеров в ван-дер-ваальсовых туннельных полевых транзисторах использовались полупроводниковые ДПМ [368–371], объёмный кремний [372] и германий [373], тонкие плёнки оксидов с полупроводниковой проводимостью [373, 374] и органические полупроводники [375–380].

Графен можно использовать в туннельных полевых транзисторах на основе ван-дер-ваальсовых гетероструктур в качестве электродов для создания омических контактов с плёнками ДПМ [381–383], а в гибридных структурах металл/графен/ДПМ (например, Ni/графен/MoS<sub>2</sub>) — для уменьшения контактного сопротивления [384, 385].

В последние три-четыре года многие исследовательские группы также стали изучать туннельные транзисторы на основе ван-дер-ваальсовых гетероструктур и без графена, используя другие слоистые материалы, например, ДПМ и чёрный фосфор [386, 387].

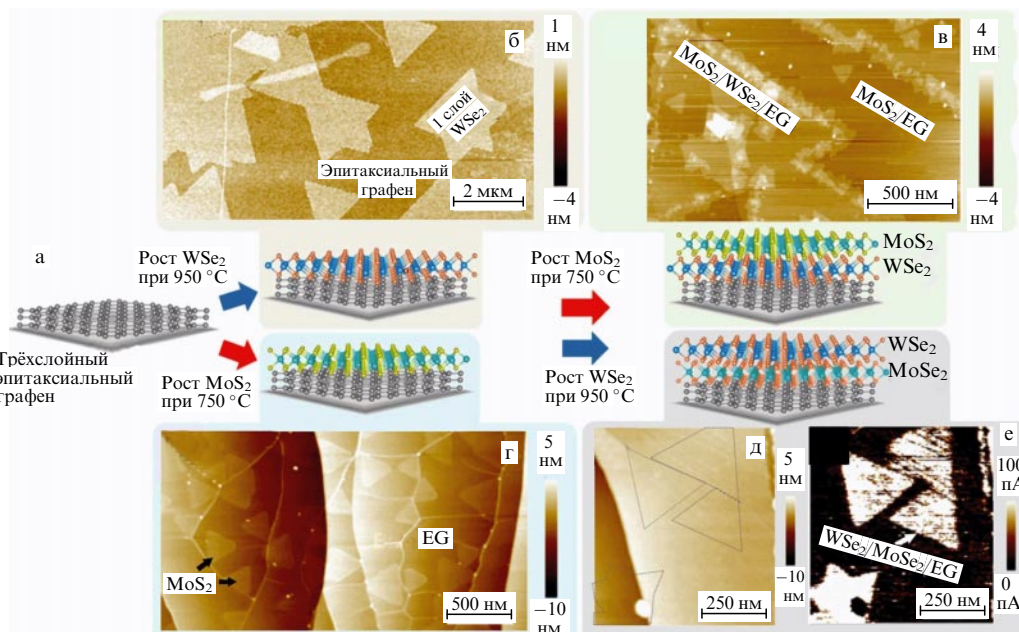
## 4.2. Диоды

**4.2.1. Туннельные диоды.** Резонансное туннелирование носителей заряда между двумя пространственно разделёнными областями приводит к такому интересному и полезному в электронике явлению, как наличие в ВАХ участка с ОДП. Этот эффект полезен в таких электронных нанопеях, использующих бистабильность характеристик и положительную обратную связь, как ячейки памяти нового поколения, компактные осцилляторы без индуктивности и многие другие, ещё не реализованные приборы [388, 389].

Получение достаточно узкого участка ВАХ с ОДП в резонансно-туннельном диоде (РТД) при комнатной температуре до сих пор остаётся технологическим вызовом, главным образом, из-за рассеяния носителей заряда на дефектах границ раздела в гетероструктурах, выращенных обычно при помощи МЛЭ. Альтернативным подходом к решению этой проблемы является создание ван-дер-ваальсовых гетероструктур, в которых границы раздела атомно-гладкие. Напомним (см. раздел 3.1), что последние достижения в синтезе ван-дер-ваальсовых гетероструктур связаны с выращиванием плёнок ДПМ методом VPD [258].

Барьер Шоттки на границе графен/полупроводник впервые создан в гетеропереходе графен/SiC [390].

Характеристики гетеропереходов, составленных из микромеханически отщеплённых чешуек графена (как правило, двухслойного или многослойного) и n-Si или



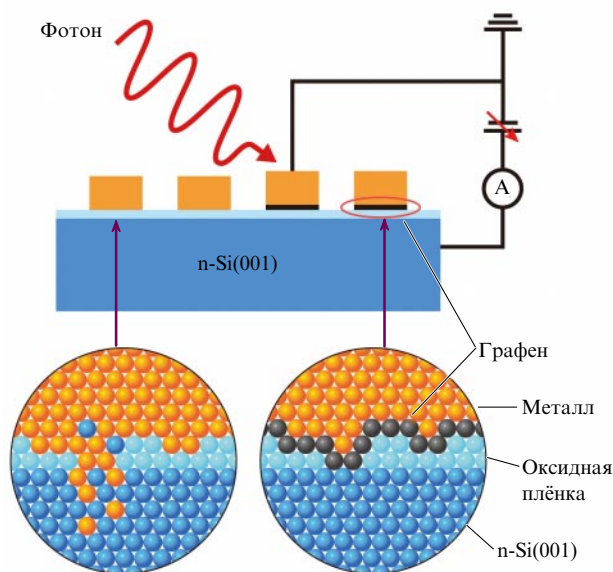
**Рис. 22.** Изготовление РТД на основе ван-дер-ваальсовой гетероструктуры  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2/\text{графен}$  или  $\text{WSe}_2/\text{MoS}_2/\text{графен}$ . (а) На трёхслойный эпитаксиальный графен (EG) наносится  $\text{WSe}_2$  (б), а затем  $\text{MoS}_2$  (в), или сначала  $\text{MoS}_2$  (г), а потом  $\text{WSe}_2$  (д). Во втором случае возникает обмен между ионами серы и селена, что приводит к образованию доменов  $\text{MoSe}_2$ . (е) Изображение, полученное при использовании проводящей АСМ, чётко указывает на расположение этих доменов [392].

p-Si, были исследованы в работе [391]. Экспериментальные образцы (диоды Шоттки), помимо контакта кремний/графен, содержали также контакты  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cr}/\text{Au}/\text{графен}$ . Золото использовалось для получения омического контакта с сопротивлением  $212 \text{ мкОм см}^2$ , в то время как контактное сопротивление на границе кремний/графен составляло  $74 \text{ мкОм см}^2$ . Более низкое контактное сопротивление указывает на большую энергию "прилипания" графена к кремнию, чем к золоту. Отношение токов  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  варьировалось от 10 до  $10^3$ , причём большее отношение достигалось при большем уровне легирования кремния.

РТД на основе ван-дер-ваальсовой гетероструктуры очень тонкие и содержат всего несколько (в пределах десятка) атомных плоскостей ДПМ и эпитаксиально выращенного трёхслойного графена. Созданные гетероструктуры  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2/\text{графен}$  и  $\text{WSe}_2/\text{MoS}_2/\text{графен}$  обладают при комнатной температуре ВАХ с узким участком ОДП [392]. Отдельные этапы создания этих гетероструктур показаны на рис. 22. Авторы работы [392] отметили, что ВАХ можно изменять посредством соответствующего выбора состава и порядка следования слоёв в гетероструктуре.

Было проведено экспериментальное исследование пиннинга уровня Ферми в гетеропереходе металл/графен/n-Si(001) [393]. Показано, что внедрение листа графена между металлом и кремнием предотвращает диффузию атомов через границу раздела (рис. 23), что приводит к образованию атомно-резкого контакта Шоттки. В этом случае уровень Ферми пиннингуются вблизи края валентной зоны кремния.

Появление под воздействием света участка ОДП в ВАХ наблюдалось в структурах графен/ $\text{SiO}_2$  с КТ из кремния, внедрёнными в  $\text{SiO}_2$ , и отмечено в работе [394]. ВАХ сильно зависит как от температуры, так и от размеров КТ. С увеличением интенсивности освещения пик в



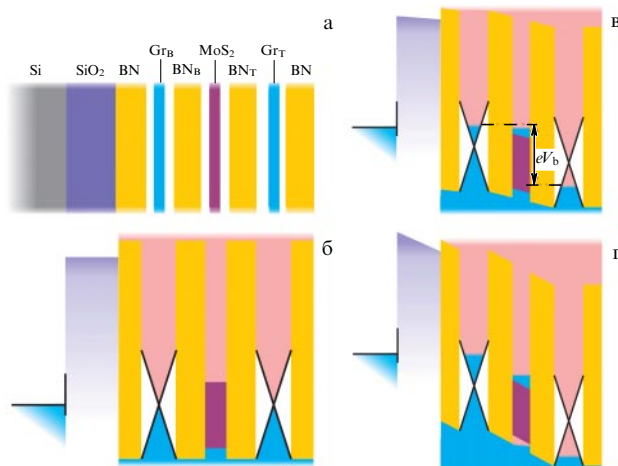
**Рис. 23.** Схема экспериментальной установки для измерения внутренней фотоэмиссии в переходах металл/n-Si(001) с внедрённым листом графена (внизу справа) и без него (внизу слева). Средний диаметр цилиндрических металлических электродов  $\sim 500 \text{ мкм}$  [393].

ВАХ становится более резким. При комнатной температуре отношение пик/долина больше двух.

В последние годы были разработаны диоды на основе ван-дер-ваальсовых гетеропереходов из различных слоистых материалов, не содержащих графен. Например, был изготовлен диод Эсаки с отношением пик/долина 1,8 при комнатной температуре на контакте монослоя чёрного фосфора и чешуйки  $\text{SnSe}_2$  [395].

**4.2.2. Светодиодающие диоды.** Первые светодиодающие диоды (СИД) были изготовлены на основе ван-дер-





**Рис. 24.** Схема СИД на основе ван-дер-ваальсовой гетероструктуры Si/SiO<sub>2</sub>/h-BN/Gr<sub>B</sub>/3h-BN/MoS<sub>2</sub>/3h-BN/Gr<sub>T</sub>/h-BN (индексы Т и В — верхний и нижний соответственно, указывают на расположение листов графена (Gr) и h-BN; цифра перед h-BN указывает на число монослоев). (а) Схема расположения слоёв в гетероструктуре. (б–г) Энергетические диаграммы гетероструктуры: (б) при нулевой разности потенциалов между листами графена  $V_b$ ; (в) при промежуточном значении  $V_b$ ; (г) при высоком значении  $V_b$ , когда в квантовой яме появляются одновременно и электроны, и дырки [396].

ваальсовой гетероструктуры, в которой графен использовался в качестве прозрачного проводящего слоя, слои h-BN — в качестве барьеров, а слои ДПМ — для формирования квантовых ям [396]. Принципиальная схема и энергетическая диаграмма таких СИД представлена на рис. 24. Инжекция электронов и дырок в слой ДПМ осуществляется с графеновых электродов. Благодаря большому времени жизни носителей заряда в ДПМ (оно определяется высотой и шириной барьеров — соседних слоёв h-BN) электроны и дырки успевают рекомбинировать с излучением фотона в слое ДПМ. Частота излучаемого фотона определяется выбором ДПМ с нужным значением энергетической щели. Квантовая эффективность СИД повышается при увеличении числа квантовых ям. Изготовленные СИД обладают неоспоримыми преимуществами перед планарными приборами на основе монослоя ДПМ. Уменьшенное контактное сопротивление и более высокие плотности тока позволяют достичь большей яркости на всей площади прибора. Широкий выбор различных комбинаций ДПМ даёт дополнительные возможности для изготовления гетероструктур с нужными свойствами и позволяет охватить широкий диапазон частот излучения.

Благодаря низкому электросопротивлению и прозрачности графен используется в качестве электродов и в других светоизлучающих приборах. Например, в СИД на основе КТ CdSe/ZnS графеновые электроды для инжекции дырок заметно превосходят широко применяющиеся электроды из оксида индия и олова (Indium-Tin-Oxide — ИТО). При технологически допустимых плотностях тока  $j < 0,4 \text{ А см}^{-2}$  СИД с графеновым электродом характеризуется более высокой интенсивностью электролюминесценции и большей эффективностью инжекции [397].

В 2013 г. были разработаны эффективные и яркие органические СИД с электродами из однослойного гра-

фена [398]. В этих СИД графен использовался в качестве электродов для инжекции дырок. Помимо высокой проводимости и прозрачности, графеновые аноды в органических СИД полезны своей гибкостью и прочностью. При их использовании была достигнута квантовая эффективность, превышающая 60 %, в то время как квантовая эффективность традиционных фосфоресцирующих органических СИД белого света едва превосходит 45 % [398].

Тремя годами позже были созданы гибкие органические СИД с улучшенной архитектурой графеновых электродов [399]. Эти СИД были изготовлены на пластмассовой подложке, на которую вначале наносился слой TiO<sub>2</sub>, а затем слой графена. Благодаря такой структуре допустимый изгиб достигал 4 % от относительного изменения размеров. Квантовая эффективность приборов с многократно повторяемыми гетеропереходами графен/TiO<sub>2</sub> достигала 62,1 %.

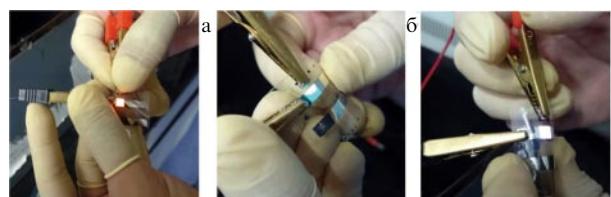
В качестве прозрачных проводящих электродов была разработана вертикальная гетероструктура оксид графена/графен (OG/G) [400]. Оксид графена получался окислением трёхслойного графена в атмосфере озона. Электроды на основе OG/G проявляют довольно большую оптическую прозрачность, большую работу выхода, высокую стабильность и хорошую совместимость со слоями, инжектирующими дырки. Помимо хорошей гибкости, органические СИД с электродами OG/G обладают также и лучшими характеристиками, чем СИД с ИТО-анодами, и могут излучать свет разных цветов (рис. 25). Излучающие зелёный свет органические СИД с электродами OG/G обладают большими значениями эффективности по току ( $82 \text{ кд А}^{-1}$ ) и по мощности ( $98,2 \text{ лм Вт}^{-1}$ ). Эти характеристики лучше на 36,7 % и 14,8 % эффективности по току и на 59,2 % и 15 % эффективности по мощности, чем у органических СИД с чисто графеновыми и ИТО-электродами соответственно.

На настоящее время органические СИД (как и солнечные батареи) ещё недостаточно изучены, чтобы говорить о том, что они могут вытеснить традиционные полупроводниковые. Хотя, конечно, это направление, на наш взгляд, довольно перспективно.

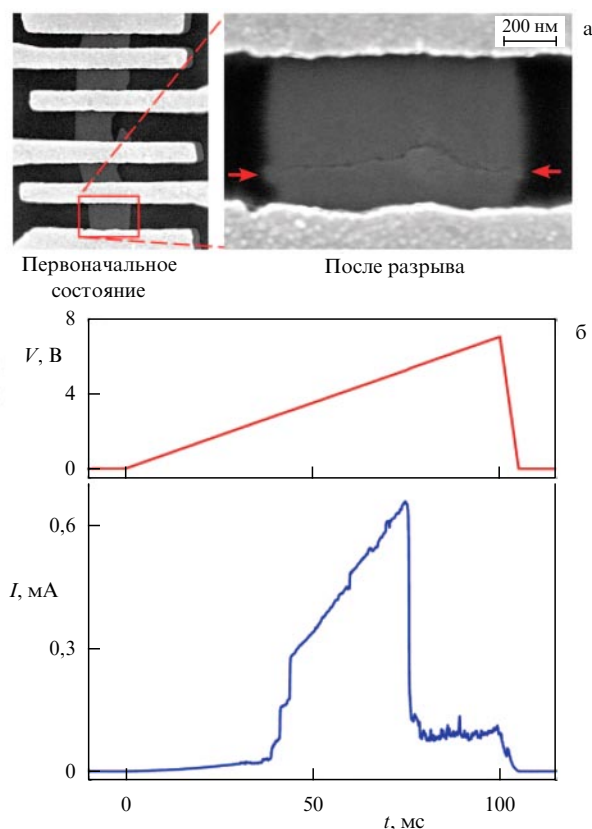
### 4.3. Ячейки памяти

#### 4.3.1. Ячейки памяти с контактами на разрывах графена.

Одними из первых предложений по созданию ячеек памяти с использованием графена были идеи использовать для этой цели контакты, возникающие в графеновом листе на его разрывах (break junctions). Сразу же было отмечено, что это направление может стать путём к созданию элементов энергонезависимой памяти (non-volatile memory), выдерживающей подряд тысячи циклов записи и обеспечивающей сохранение информации в течение длительного времени [401].

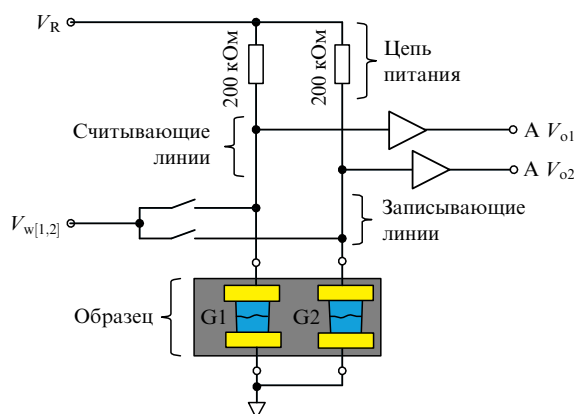


**Рис. 25.** Фотографии гибких органических СИД, излучающих красный (а), синий (б) и белый (в) свет [400].



**Рис. 26.** Образование разрыва и изменение свойств контакта при переключении. (а) Изображение в сканирующем электронном микроскопе до (левая панель) и после (правая панель) образования разрыва; красными стрелками показана возникшая щель нанометрового масштаба. (б) Верхняя панель: временная зависимость напряжения, прикладываемого к металлическим нанополоскам (разрыву). Нижняя панель: зависимость тока от времени, указывающая на перестройку проводимости, после которой следует возврат к исходному состоянию [401].

Такие приборы были созданы при помощи стандартной методики переноса отщепленного однослойного или двухслойного графена на подложку  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  с последующим формированием металлических нанополосок на его поверхности с помощью электронно-лучевой литографии и термического напыления (рис. 26а). До появления разрывов для каждого прибора снималась ВАХ, которая показала типичные значения проводимости  $\sim 250$  мкСм. Разрывы получались путём "пережигания" листа графена в местах его контакта с металлическими нанополосками при пропускании критического тока  $1,6 \text{ mA мкм}^{-1}$  (измеряемый ток после этого резко уменьшался, что и указывало на возникновение разрыва). Результаты исследований с помощью атомно-силовой микроскопии подтверждали появление разрыва на листе графена при каждом контакте. Ширина этого участка составляла несколько нанометров. При увеличении напряжения проводимость изменялась от  $\sim 0,1$  нСм до  $20$  мкСм. Эти вариации проводимости воспроизводятся как при увеличении, так и при уменьшении напряжения. Таким образом, оказывается возможным переключать прибор из состояния "выключено" (с минимальной проводимостью) в состояние "включено" (с максимальной проводимостью). Характерные временные зависимости напряжения и тока представлены на рис. 26б [401].



**Рис. 27.** Схематическое изображение ячейки памяти с двумя графеновыми контактами G1 и G2 [401].

Подобное переключение проводимости наблюдалось ранее и для других материалов, таких как оксид титана [402], а также для нанопроволок Ag на  $\text{Ag}_2\text{S}$  [403]. Предлагаемые авторами работы [401] приборы для переключения проводимости обладают уникальной комбинацией воспроизводимости и стабильности характеристик и легко интегрируются с графеновой наноэлектроникой.

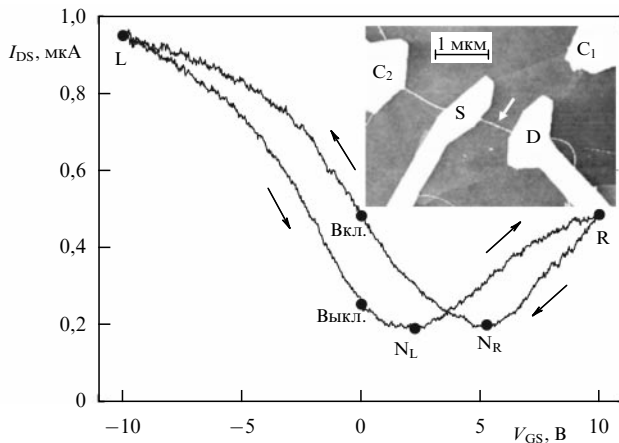
Существенным препятствием для использования обсуждаемых приборов в логических (цифровых) схемах является относительно низкое отношение токов  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} \sim 50-100$ . Для сравнения: в кремниевых приборах типичные значения  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} \sim 10^5-10^6$ .

Авторы работы [401] продемонстрировали сохранение информации в ячейках памяти с использованием нескольких переключателей. Сохранение информации происходит не за счёт изменения абсолютного значения проводимости прибора, а за счёт сравнения проводимости нескольких контактов в ячейке. Отметим, что плотность упаковки и, следовательно, ёмкость памяти таких ячеек больше, чем у традиционных кремниевых ячеек памяти.

Ячейку памяти нового типа с двумя контактами создали авторы работы [401]. Схема такого устройства представлена на рис. 27. Два графеновых контакта G1 и G2 соединены с цепью питания через резисторы с сопротивлением  $200 \text{ kOhm}$ . В процессе считывания подаётся напряжение  $V_R$  параллельно на обе линии. Записывающие напряжения  $V_{w1}$  и  $V_{w2}$  подаются между резисторами и контактами. Выходные напряжения такой ячейки памяти  $V_{o1}$  и  $V_{o2}$  могут быть посланы на компаратор для выдачи логических цифровых сигналов.

**4.3.2. Ячейки памяти на основе графеновых нанополосок.** В 2010 г. была создана ячейка памяти нового типа размером менее  $10 \text{ nm}$ , что позволяет добиться очень высокой плотности записи информации [404]. Механизм записи информации был неразрушающим (nondestructive storage mechanism), при котором импульсы напряжения противоположной полярности использовались для переключения между разнесёнными состояниями "включено" и "выключено". Передаточная характеристика и конфигурация контактов такого прибора показаны на рис. 28.

Время переключения этого устройства на три порядка меньше, чем у ранее известных ячеек памяти на основе



**Рис. 28.** Передаточная характеристика ячейки памяти на основе графеновой нанополоски. Напряжение между стоком (D) и истоком (S)  $V_{DS} = 1$  В. Стрелками указана последовательность изменения напряжения между затвором (G) и стоком  $V_{GS}$  в процессе переключения ячейки из состояния "выключено" в состояние "включено". Показаны левая (L) и правая (R) поворотные точки и точки минимума тока  $N_L$  и  $N_R$ . На вставке показано изображение прибора, полученное с помощью АСМ. Стрелка указывает на графеновую нанополоску. Контрольные электроды  $C_1$  и  $C_2$  служат для измерения сопротивления графена после отжига [404].

графена или УНТ. Оно определяет максимальную частоту, с которой устройство может быть синхронизировано: чем быстрее переключение, тем выше тактовая частота.

**4.3.3. Резистивные ячейки памяти.** В последнее время такие углеродные материалы, как УНТ, графен и оксид графена использовались благодаря своим превосходным свойствам (гибкость и прозрачность) в качестве альтернативы резистивным слоям в устройствах памяти.

В работах [405, 406] оксид графена был успешно применён для создания гибких и прозрачных устройств оперативной памяти с биполярным переключением и отношением токов  $I_{on}/I_{off} \approx 10^3$ . Отметим, что надёжность этих устройств пока не исследована.

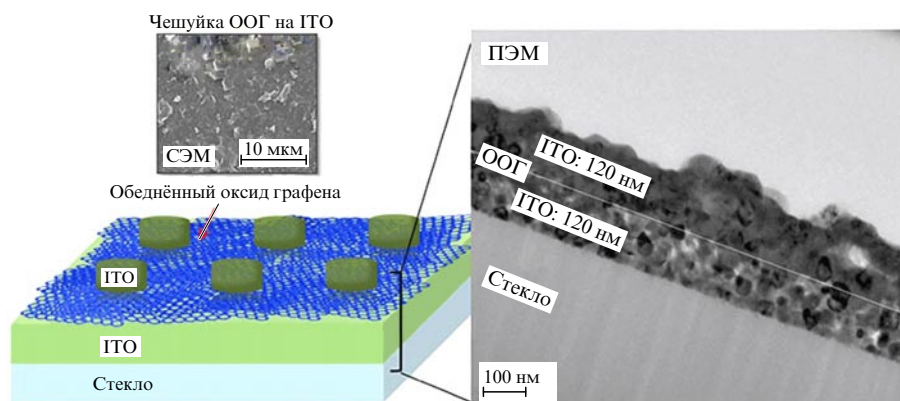
Флуктуации параметров переключения по-прежнему вызывают проблемы, которые необходимо преодолеть для создания будущих надёжных прозрачных и (или)

гибких устройств памяти с использованием углеродных материалов. Технология получения обеднённого оксида графена (ООГ) до конца не разработана. ООГ изготавливается в процессе химического удаления ионов кислорода из оксида графена, обладающего высоким электропроводностью, при этом его электропроводность заметно уменьшается. Надёжность устройства повышается и приборы смогут работать без разрушения в сильном электрическом поле. Разрушение в сильном электрическом поле является главной причиной деградации свойств резистивных ячеек памяти [407].

Прозрачные ячейки резистивной оперативной памяти были сделаны на основе ZnO и однослойного графена [408]. На основе статистического анализа данных в течение многих циклов работы для более 100 таких ячеек памяти установлено, что использование графена существенно увеличивает эффективность переключения (switching yield) и устойчивость характеристик ячеек памяти к воздействию окружающей среды. Изначально высокое электропроводность также существенно понижается при покрытии ZnO графеном. Исследование надёжности устройства показало, что оно стабильно работает в течение более 100 циклов, а время сохранения информации дольше  $10^4$  с.

В работе [409] проведено исследование электрических и оптических характеристик прозрачных ячеек памяти на основе структур ИТО/ООГ/ИТО (рис. 29). Было изучено многоуровневое переключение таких структур и их надёжность при использовании в качестве устройств прозрачной резистивной оперативной памяти, работающих в импульсном режиме. Пропускание видимого света в них превосходило 80 %. Многоуровневое резистивное переключение наблюдалось между состояниями 00, 01, 10 и 11, когда импульсное напряжение изменялось от 2 до 7 В. Устройство показало хорошую устойчивость в течение более  $10^5$  циклов и длительное время хранения данных в каждом состоянии — более  $10^5$  с при  $85^\circ\text{C}$ .

В статье [410] представлены результаты детального исследования структурных и оптических характеристик резистивного переключения в приборах, использующих ООГ, который был получен термическим путём. Переключение осуществлялось с использованием мощности, меньшей, чем у ячеек памяти с оксидом графена. Созданные устройства памяти на основе структур металл/ООГ/металл имели превосходные характеристики пере-



**Рис. 29.** Схематическое изображение ячейки резистивной оперативной памяти на основе ООГ и ИТО и её изображение, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Сверху представлено изображение чешуйки ООГ на ИТО, полученное с помощью СЭМ [409].



ключения, отношение токов  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} \approx 10^5$  и порог переключения по напряжению менее 1 В. Была подтверждена надёжность предложенных ячеек при работе в качестве резистивной оперативной памяти. Исследовались ячейки разных размеров при различном напряжении считывания.

В работе [411] описано исследование с помощью АСМ гибридных ячеек памяти на основе структур CuO/многослойный графен/Cu. Проанализированы электрические свойства этих устройств при резистивном переключении. Были изучены ячейки памяти разных размеров, изготовленные на одной и той же подложке при помощи трафаретной литографии.

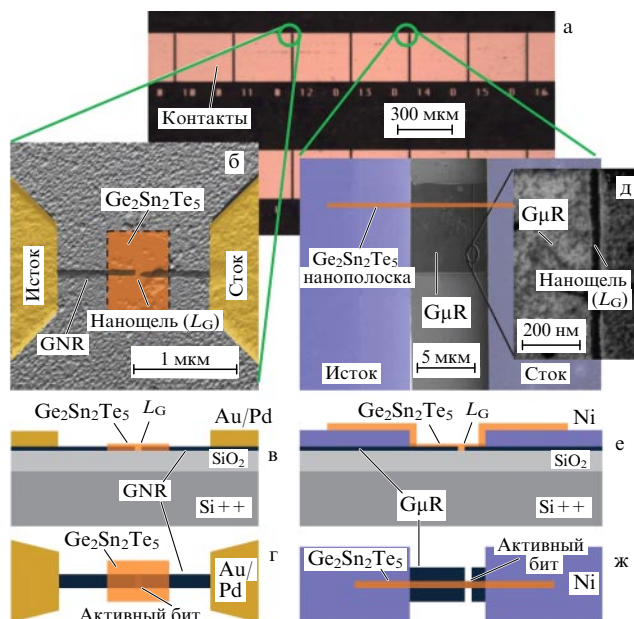
Были также изготовлены резистивные ячейки оперативной памяти с трёхмерной структурой [412]. В них графен использовался в качестве электродов записи, причём графеновые слои разделялись оксидом гафния. Такие устройства отличаются минимальным потреблением энергии за счёт экстремально малой толщины электродов, низкими напряжениями программирования и слабыми токами.

**4.3.4. Ячейки памяти с фазовыми переходами.** Электрически программируемая память с фазовыми переходами (Phase Change Memory — PCM) привлекла широкий интерес специалистов, разрабатывающих устройства энергонезависимой памяти [413] и перепрограммируемых цепей [414]. PCM-ячейки характеризуются малой потребляемой энергией [415–417], быстрым доступом [418] и высокой стабильностью [419].

Физический механизм сохранения информации в PCM-ячейках основан на изменении электросопротивления при фазовом переходе из аморфного состояния ("выключено") в кристаллическое ("включено"). Наибольшее отношение значений сопротивления в состояниях "выключено" и "включено"  $R_{\text{off}}/R_{\text{on}} > 10^3$ . Хотя энергия переключения одного бита в таких ячейках относительно невелика ( $1,2 \text{ аДж нм}^{-3}$ ), их недостатком является высокий ток программирования (более 0,1 мА). Ток программирования может быть уменьшен за счёт минимизации объёма ячейки и контактной зоны, а также более аккуратного электрического и термического соединения составных частей [413, 420–423].

Такие наноматериалы, как УНТ [415–417] и графеновые нанополоски [424] выдерживают токи вплоть до  $\sim 10^9 \text{ А см}^{-2}$ , что намного больше, чем у металлов, и являются перспективными кандидатами для уменьшения площади контакта благодаря атомно-гладким краям. Они превосходно работают при плотностях тока, необходимых для программирования PCM-ячеек,  $\sim 10^7 \text{ А см}^{-2}$  [425].

В работе [426] графеновые нанополоски использовались в роли планарных боковых электродов для индуцирования обратимого фазового перехода в малых PCM-ячейках на основе халькогенидов переходных металлов (в данном случае использовался  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ). Были разработаны две структуры для исследования работы PCM-устройств с графеновыми электродами (рис. 30). Для обеих структур однослойный графен выращивался на медной фольге с использованием технологии CVD. После химического травления медной фольги лист графена переносился на подложку  $\text{SiO}_2/\text{p-Si}$ . Затем поверхность графена очищалась, а подложка подвергалась отжигу. Большинство PCM-устройств содержало элект-



**Рис. 30.** Устройство планарных PCM-ячеек с графеновыми электродами. (а) Оптическое изображение больших контактов Ti/Au или Ti/Ni на подложке  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . (б–г) Полученное с помощью АСМ изображение поперечного сечения (б) и схематическое изображение сбоку (в) и сверху (г) PCM-ячеек с графеновой нанополоской (GNR). Длина нанощели ( $L_G$ ) составляет 50 нм. Толщина слоя  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  равна 10 нм, а его продольные размеры  $1 \times 0,7 \text{ мкм}$ . (д–ж) Изображение, полученное с помощью СЭМ (д), схематическое изображение сбоку (е) и сверху (ж) PCM-ячейки, содержащей планарную нанополоску  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  и графеновую микрополоску ( $\text{G}\mu\text{R}$ ). Средняя величина нанощели между  $\text{G}\mu\text{R}$ -электродами  $L_G \approx 50 \text{ нм}$  [426].

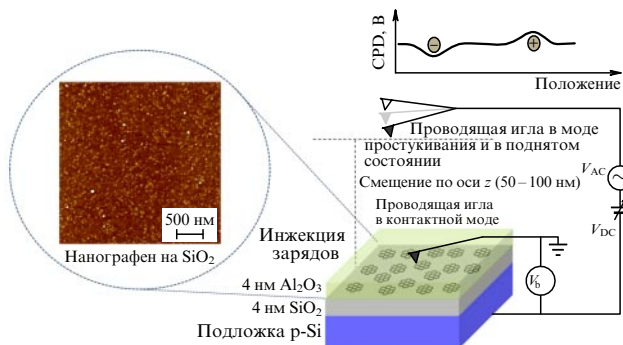
роды с несколькими слоями графена, полученные повторением процесса роста, переноса и очистки монослоя графена 3–4 раза на одной и той же подложке.

Порог переключения по напряжению PCM-ячеек составляет менее 3 В. Они обладают низким током программирования (менее 1 мкА для переключения из состояния "выключено" в состояние "включено" и менее 10 мкА для обратного переключения) и отношением  $R_{\text{off}}/R_{\text{on}} > 10^2$ .

В работе [427] описаны PCM-ячейки повышенной энергоэффективности, в которых графеновый слой размещён между  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  и нижним разогревающим электродом. Энергия переключения в таких устройствах на  $\sim 40\%$  ниже по сравнению с аналогичными устройствами без графена. Это объясняется тем, что графен выполняет роль интерфейсного терморезистора на границе раздела, способствующего ограничению нагрева активного объёма PCM-ячейки. Такое устройство выдерживает  $10^5$  циклов программирования. Графен повышает стабильность, ограничивая диффузию атомов на границе с нижним электродом. Время переключения составляло менее 50 нс. Отношение  $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$  варьировалось между 30 и 100.

**4.3.5. Ячейки памяти с плавающим затвором.** В 2013 г. была предложена новая энергонезависимая память, связанная с захватом зарядов на отдельные равномерно распределённые наноструктуры графена (нанографен) [428]. Эти наноструктуры используются в качестве пла-





**Рис. 31.** Проведение измерений для гетероструктуры  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{нанографен}/\text{SiO}_2$ . На вставке дано типичное изображение нанографена, полученное с помощью АСМ. Сверху показана характерная зависимость контактной разности потенциалов (Contact Potential Difference — CPD) от положения проводящей иглы микроскопа, при котором на графеновом наноструктуре имеется отрицательный или положительный заряд [428].

вающих затворов. Схема такого устройства показана на рис. 31. Ячейки обладают большим окном памяти (4,5 В) при рабочем диапазоне напряжений  $\pm 8$  В, хорошим удержанием зарядов (по оценкам время удержания превосходит 10 лет), химической и термической стабильностью. Характеристики ячеек легко перестраивать, используя различные туннельные слои. Отметим, что такая структура памяти совместима с существующей полупроводниковой технологией и является перспективной для создания недорогих интегрированных устройств памяти нанометровых размеров.

Была изготовлена прозрачная и гибкая транзисторная память с графеновым плавающим затвором (floating gate transistor memory) путём объединения однослойного графенового активного канала с ловушками заряда из наночастиц золота [429]. Для улучшения характеристик ячеек памяти изменялись размеры наночастиц золота, толщина туннельного диэлектрического слоя и легирование графена.

В частности, окно памяти разделялось между операциями программирования и стирания. Полученные графеновые ячейки памяти с плавающим затвором демонстрировали лучшие характеристики, чем у ранее известных графеновых запоминающих устройств: широкое окно памяти (12 В), большую скорость переключения (время переключения не превышало 1 мкс), высокую

электрическую надёжность (долговечность) ( $10^5$  с) и хорошую механическую (500 циклов) и термическую (до  $100^\circ\text{C}$ ) стабильность.

Новое прозрачное гибкое графеновое транзисторное запоминающее устройство с плавающим затвором было дополнено слоем улавливания зарядов из оксида графена на пластиковой подложке [430].

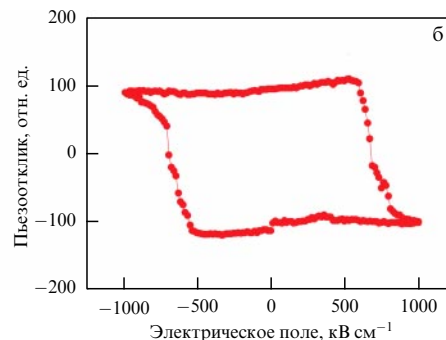
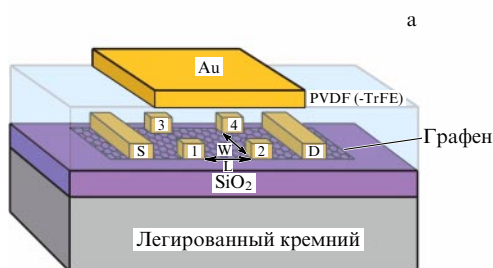
В 2015 г. графен был использован в устройствах памяти в качестве плавающего затвора в структуре органических тонкоплёночных транзисторов [431]. Органический запоминающий транзистор с захватом зарядов был изготовлен на основе туннельных диэлектрических слоёв и испарённого органического полупроводника пентацена (pentacene). Эти ячейки памяти показали долговременную способность хранить данные в течение более 100 циклов программирования/стирания, хотя и работали без инкапсуляции.

Ячейки памяти с плавающим затвором были изготовлены на основе ван-дер-ваальсовых гетероструктур (см. раздел 3.1) монослой  $\text{MoS}_2/\text{h-BN}$ /однослойный графен [432]. В приборах были использованы двухтерминальные электроды  $\text{Cr}/\text{Au}$  для протекания тока в канале  $\text{MoS}_2$  и одновременно для зарядки и разрядки графенового плавающего затвора через туннельный барьер в виде слоя  $\text{h-BN}$ . В состоянии "выключено" приборы характеризуются низким током утечки,  $\sim 10$  фА, что способствует большому отношению  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} \gtrsim 10^3$ . Ячейки обладали превосходной гибкостью и растяжимостью до 19 % без ухудшения электрических характеристик.

#### 4.3.6. Органические сегнетоэлектрические графеновые ячейки памяти.

В работе [433] была продемонстрирована высокая удерживающая способность для обоих состояний памяти в органическом графеновом транзисторе с сегнетоэлектрическим затвором (рис. 32). Эта особенность выгодно отличает созданные ячейки памяти от ячеек на основе кремниевых полевых транзисторов с сегнетоэлектрическим полимером, в которых разница между двумя состояниями памяти непрерывно уменьшается со временем. В созданных ячейках памяти насыщение тока утечки свидетельствует о высоком качестве графен-сегнетоэлектрического интерфейса с низкой плотностью ловушек зарядов.

Быстродействующее сегнетоэлектрическое графеновое устройство памяти на основе подобной гетероструктуры было продемонстрировано в работе [434].



**Рис. 32.** (а) Геометрия сегнетоэлектрической графеновой ячейки памяти. Толщина слоя органического полимера поли(винилиденфторид-трифторэтилен) (poly(vinylidene fluoride trifluoroethylene) — PVDF(-TrFE)) составляет 200 нм. (б) Петля пьезоэлектрического гистерезиса PVDF(-TrFE) на поверхности графена, полученная с помощью сканирующей зондовой микроскопии [433].

Проводимость этого устройства может изменяться на 775 % с очень высокой скоростью. Время программирования не превышает 10 нс. Запрограммированные состояния ячейки памяти сохраняются до  $10^3$  с и стабильно работают в течение более 1000 циклов. Помимо создания отдельных устройств памяти, была выполнена интеграция их в массив  $4 \times 4$  с графеновой разрядной линией.

#### 4.4. Интегральные схемы

Одна из первых интегральных схем (ИС) с использованием графена была создана в 2011 г. группой учёных из исследовательского центра компании IBM [435]. ИС была построена на пластине из карбида кремния с эпитаксиально выращенным на ней графеном. Она содержала графеновые полевые транзисторы и металлические структуры (индукторы, истоки и стоки транзисторов). Такая ИС показана на рис. 33.

ИС работает как широкополосный радиочастотный прибор для смешения частот до 10 ГГц. Графеновые схемы демонстрируют прекрасную термическую стабильность с небольшим (менее 1 дБ) возрастанием шума при увеличении температуры от 300 до 400 К. Как отметили авторы работы [435], эти результаты открывают возможности для практического использования графена в более сложных приборах большей производительности.

Прибор для смешения радиочастот был изготовлен другой группой учёных [436]. В нём использовалась симметричная зависимость сопротивления канала от напряжения на затворе. Понижающее преобразование частотой локального генератора  $f_{LO} = 1,01$  ГГц происходит от входной радиочастоты  $f_{RF} = 2$  ГГц к выходной радиочастоте  $f_{IF} = 20$  МГц в импедансной системе 50 Ом с шумом 24 дБ. В отличие от обычных устройств такого типа, этот прибор работает только с одним транзистором и не нуждается в каком-либо переходном устройстве при вводе радиочастоты от локального генератора, что делает его более компактным.

Той же группой учёных разработан, изготовлен и испытан интегрированный прибор для смешения радиочастот около 30 ГГц [437]. Он создан по микрополосковой технологии на кремниевой подложке размером 250 мкм. Отношение токов  $I_{on}/I_{off} = 7$ . Потери при преобразовании составили  $19 \pm 1$  дБ в диапазоне частот от 24 до 31 ГГц.

В работе [438] представлен метод изготовления высокоэффективной трёхступенчатой графеновой ИС. Устройство работает как радиочастотный приёмник, осуществляющий смешение сигнала, его фильтрацию и понижающее преобразование. Все компоненты ИС интегрированы в области  $0,6 \text{ мм}^2$  и изготовлены на кремниевых пластинах. Характеристики этой ИС позволяют использовать её для беспроводной связи, приёма и передачи цифрового текста на несущей частоте 4,3 ГГц.

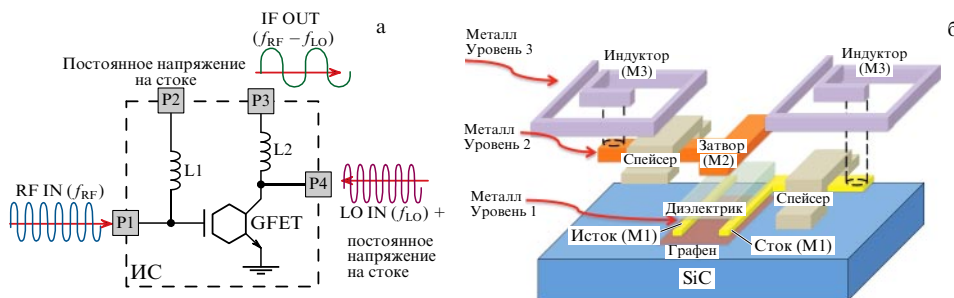
Была успешно разработана и изготовлена ИС, являющаяся монолитным графеновым двойным сбалансированным устройством для смешения радиочастот (monolithic double-balanced graphene mixer) [439]. Она включает четыре графеновых полевых транзистора, четыре встроенных индуктора и четыре конденсатора.

Высокоэффективный графеновый полевой транзистор с верхним затвором был использован для изготовления удвоителя частоты [440]. За счёт высокой эффективности затворов и низкой паразитной ёмкости верхнего затвора этот прибор имел усиление, примерно в десять раз большее по сравнению с усилением удвоителя частоты на основе графенового полевого транзистора с нижним затвором.

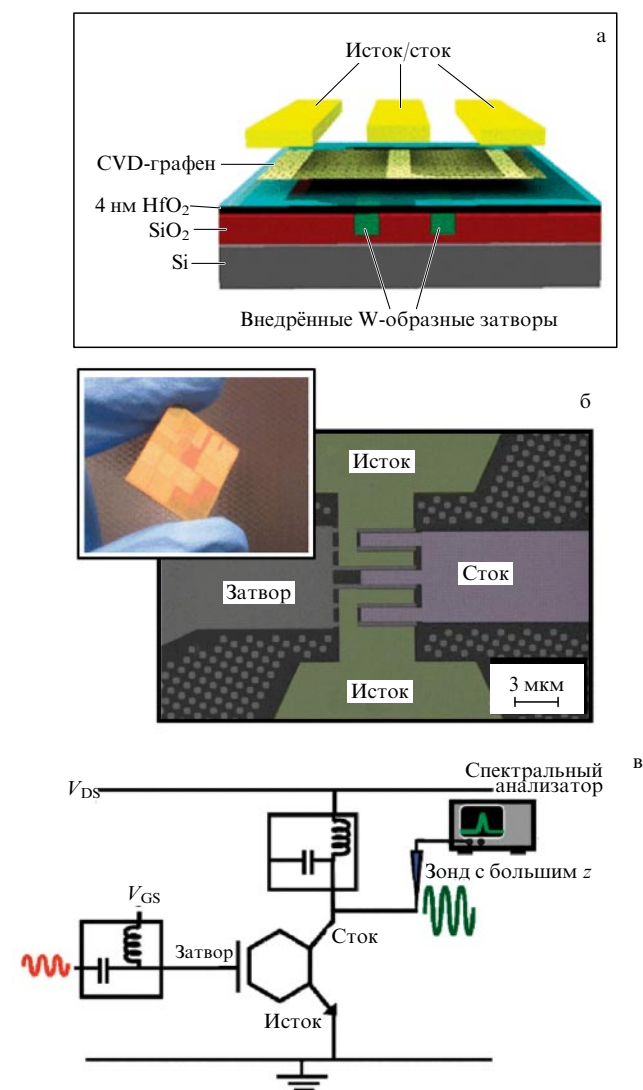
Идея создания устройства для утроения частоты, в котором используется электростатическое легирование и уникальная амбиполярная проводимость графена, была предложена в работе [441].

В 2011 г. был впервые продемонстрирован высокочастотный усилитель на основе CVD-графена большой площади [442]. Графеновый полевой транзистор имел шестипальцевую конструкцию затвора (рис. 34). Общий графеновый исток позволяет осуществить усиление с полосой пропускания частот свыше 6 ГГц. Этот эффект объясняется насыщением тока в устройстве со сверхтонким слоем диэлектрика с большой диэлектрической проницаемостью (4 нм  $\text{HfO}_2$ ) у затвора. Устройство также имеет крутизну передаточной характеристики  $1,2 \text{ мСм мкм}^{-1}$  при напряжении 1 В на стоке, что является рекордным показателем для полевых транзисторов с крупномасштабным графеном.

Усилитель миллиметрового диапазона длин волн был создан с использованием двухслойного эпитаксиального графена, выращенного на подложке SiC. Графеновый усилитель характеризуется коэффициентом усиления слабого сигнала 3,4 дБ на частоте 14,3 ГГц и минимальным шумом 6,2 дБ [443].



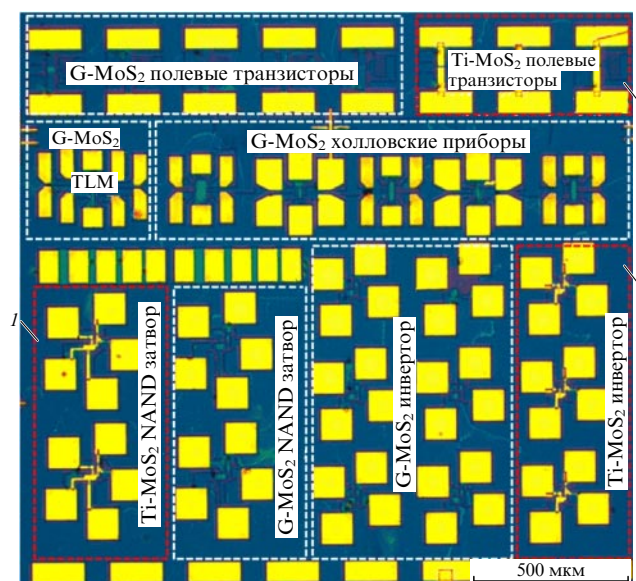
**Рис. 33.** (а) Диаграмма ИС для смешения радиочастот с четырьмя контактами: P1 для входящего извне радиоизлучения (RF IN) с частотой  $f_{RF}$ , P4 для входящего радиочастотного излучения от локального генератора (LO IN) с частотой  $f_{LO}$ , P2 для управления посредством приложения напряжения к затвору графенового полевого транзистора (GFET) и P3 для вывода радиоизлучения промежуточной частоты  $f_{IF} = f_{RF} - f_{LO}$  (IF OUT). Контакты P2 и P3 соединены с индукторами L1 и L2. (б) Устройство ИС. Нанесение металлических частей разнесено на три уровня. В качестве изолирующего спейсера применяется 120-нм слой  $\text{SiO}_2$ , который отделяет индукторы (M3) от лежащих ниже контактов (M1 и M2) [435].



**Рис. 34.** (а) Схема структуры с графеновым полевым транзистором. (б) Изображение структуры, полученное с помощью СЭМ. (в) Электрическая схема усилителя ( $V_{DS}$  — напряжение между стоком и истоком,  $V_{GS}$  — напряжение между затвором и истоком) [442].

Были представлены монолитные ИС на основе эпитаксиального графена, работающие на рекордно высоких частотах (80–100 ГГц) [444]. Такие ИС способны кодировать/декодировать информацию со скоростью несколько гигабит в секунду по амплитуде или фазе несущего сигнала. Разработанный процесс изготовления ИС можно легко масштабировать на большие размеры пластин.

Были изготовлены ИС на основе гетероструктуры, в которой  $\text{MoS}_2$  используется в качестве транзисторного канала, а графен — в качестве контактных электродов и разводки цепи [445]. Микрофотография такой ИС показана на рис. 35. Была продемонстрирована новая технология построения крупномасштабных электронных систем на основе гетероструктур графен/ $\text{MoS}_2$ , выращенных методом CVD. По мнению авторов работы [445], такие крупномасштабные ИС могут послужить развитию гибкой прозрачной электроники.



**Рис. 35.** (В цвете онлайн.) Крупномасштабный чип с различными приборами на основе  $\text{MoS}_2$  и CVD-графена (G): полевые транзисторы; структуры, синтезированные по методу передающей линии (Transmission Line Method — TLM); холловские приборы; затворы для логических операций "И–НЕ" (NOT–AND–NAND); инверторы. В областях, очерченных белой штриховой линией, графен использовался в качестве электродов и разводки, а в областях (I), помеченных красной штриховой линией, размещались контрольные устройства с использованием электродов Ti/Au. Масштаб показан в виде линейки длиной 500 мкм внизу справа [445].

#### 4.5. Батареи

В настоящее время литий-ионные батареи с катодом  $\text{LiCoO}_2$  и графитовым анодом являются лучшими кандидатами для создания гибридного модуля для электромобилей и коммунальных служб [446–449]. Плотность энергии (запасённая энергия на единицу массы) и производительность литий-ионных аккумуляторов во многом зависят от физических и химических свойств материалов катода и анода. Низкий удельный запас энергии (суммарное число ампер-часов на единицу массы) графита,  $372 \text{ мА ч г}^{-1}$  [450], заставляет искать новый материал для анода. В частности, аноды из кремния и олова характеризуются большим удельным запасом энергии [451, 452], однако их применение в литий-ионных батареях ограничено плохой циклическостью — недостаточным количеством циклов заряда/разряда. Поиск подходящих катодных и анодных материалов всё ещё остаётся проблемой.

Для увеличения транспорта электронов в материале электрода могут использоваться такие проводящие покрытия, как графит и УНТ [453–455]. Для запаса большей энергии в литиевых батареях требуются электроды с высокой проводимостью и повышенной устойчивостью к электролитам. Графен может быть идеальной проводящей добавкой для гибридных наноструктурированных электродов [456, 457]. Сам графен с абсорбированными с обеих сторон атомами лития, образующий соединение  $\text{Li}_2\text{C}_6$ , согласно расчётам, может обеспечить удельный запас энергии  $744 \text{ мА ч г}^{-1}$  [458].

Для повышения удельного запаса энергии и циклической стабильности анодов в литий-ионных батареях были использованы большие листы ООГ [459]. Кроме того, ООГ был применён в виде композитов с  $\text{SnO}_2$  [460].



Таблица 2. Удельный запас энергии батарей

Материал электродов (активное вещество)	Удельный запас энергии, мА ч г <sup>-1</sup>	Литера- тура
LiCoO <sub>2</sub> (катод) Графит (анод)	372	[450]
LiCoO <sub>2</sub> (катод) Si (анод)	4200	[451]
LiCoO <sub>2</sub> (катод) Sn (анод)	994	[452]
Графен с абсорбирован- ными атомами Li (Li <sub>2</sub> C <sub>6</sub> )	774	[458]
Химически модифициро- ванный графен с нанолит- стами Cu	1500 ( $I_{sp} = 100 \text{ мА г}^{-1}$ ) 700 ( $I_{sp} = 700 \text{ мА г}^{-1}$ )	[461]
ООГ	540	[465]
ООГ + УНТ	730	
ООГ + C <sub>60</sub>	784	
Li–O <sub>2</sub>	3840	[462]

Большинство электродов было изготовлено с использованием химически модифицированного графена, полученного путём отщепления в жидкой фазе (liquid phase exfoliation). Электроды на основе такого графена с нанолитами меди могут иметь удельный запас энергии  $\sim 1500 \text{ мА ч г}^{-1}$  и удельный ток  $I_{sp} = 100 \text{ мА г}^{-1}$ . В течение более 150 циклов заряда/разряда при удельном токе  $I_{sp} = 100 \text{ мА г}^{-1}$  удельный запас энергии составляет  $\sim 650 \text{ мА ч г}^{-1}$  [461].

Графен в гибридной системе с VO<sub>5</sub> может быть использован в качестве катода для изготовления гибких тонкоплёночных литий-ионных аккумуляторов. Здесь графен может действовать как гибкий проводник, заменяя традиционно используемый алюминий, что обеспечивает дополнительный запас энергии, электрохимическую стабильность и механическую гибкость [462].

По мнению ряда исследователей, в ближайшем будущем усилия по разработке новых батарей, вероятно, будут сосредоточены на создании более стабильной поверхности электродов. Для этого предлагается использовать покрытый графеном пластинчатый оксид лития, графеновые нанокомпозиты с интеркалированными между графеновыми листами атомами лития и графен-кремниевые композитные электроды. Такой подход обеспечит сохранение морфологии на нанометровом масштабе при зарядке/разрядке аккумулятора [462].

Долгосрочной целью является разработка нового типа Li–O<sub>2</sub> батарей, в которых происходит окисление лития на аноде и восстановление кислорода на катоде [463, 464].

Значения удельного запаса энергии для некоторых батарей (с различными материалами электродов) приведены в табл. 2.

#### 4.6. Суперконденсаторы

Суперконденсатор представляет собой электрохимический двухслойный конденсатор (electrochemical double layer capacitor), состоящий из двух электродов и электролита (рис. 36а) [466]. Производительность суперконденсатора (удельная ёмкость, плотность энергии и мощности) определяется сочетанием таких свойств, как большая площадь поверхности электродов и малое раз-

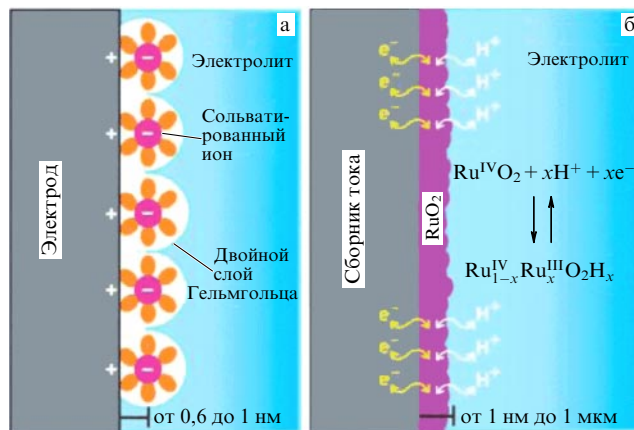


Рис. 36. Приборы для сохранения энергии. (а) Конденсатор с двойным электрохимическим слоем ионов электролита на поверхности электродов. (б) Псевдоконденсатор, в котором окислительно-восстановительные реакции идут у поверхности электрода RuO<sub>2</sub> [473].

деление зарядов. Чем меньше расстояние между зарядами в суперконденсаторе, тем больше электрическое поле и ёмкость. Материал обкладок суперконденсатора должен обладать большой проводимостью, хорошей коррозионной стойкостью, контролируемой структурой и высокой термической стабильностью. Графен может стать идеальным материалом для этой цели. В последнее время появился ряд работ по применению графена в суперконденсаторах [467–472].

Для оптимизации характеристик суперконденсаторов следует увеличить площадь активной поверхности электрода, уменьшить толщину электрода, увеличить окно рабочего напряжения, а также использовать материалы с высокой проводимостью и/или высокой диэлектрической постоянной [466]. Последнее особенно важно для псевдоконденсатора (рис. 36б). Он представляет собой суперконденсатор, в котором окислительно-восстановительные реакции идут у поверхности одного электрода [473, 474].

Помимо оптимизации процессов, протекающих в указанных выше приборах, важно повысить производительность этих устройств, улучшив механические и тепловые характеристики используемых материалов, таких как проводящие полимеры и оксиды металлов [475]. Поглощение ионов в процессе зарядки/разрядки обычно происходит с изменением объёма электродов. Возникающие при этом механические напряжения приводят к растрескиванию и крошению материала электрода и к уменьшению мощности суперконденсатора.

Графен, его производные и другие слоистые двумерные материалы могут значительно улучшить свойства электродов и электролитов и положительно влиять на производительность устройств для хранения и преобразования энергии. Существует несколько потенциальных преимуществ, связанных с разработкой суперконденсаторов на основе этих наноматериалов. Использование тонких слоёв проводящих ДПМ, графена и оксидов переходных металлов позволяет уменьшить толщину электродов и увеличить площадь поверхности активных элементов. Электроды из графена, диалкогенидов и оксидов переходных металлов с высокими диэлектрическими постоянными будут ультратонкими и хорошо



проводящими. Теоретически достижимый предел удельной ёмкости суперконденсатора с использованием графена составляет  $\sim 550 \text{ Ф г}^{-1}$  [476].

В 2010 г. сообщалось, что суперконденсатор с листами графена заряжается и разряжается менее чем за миллисекунду, что сопоставимо с производительностью современных конденсаторов, но его удельная ёмкость будет на порядок больше [477].

Использование графена может привести к созданию нового поколения гибких и растягиваемых устройств для сохранения энергии. Интересные исследования в этой области подробно обсуждаются в последних обзорах [478, 479].

В то время как суперконденсаторы с использованием графена уже появились в открытой продаже, разработка и внедрение суперконденсаторов нового поколения на основе графена и подобных ему материалов, по мнению ряда исследователей, должны иметь своей целью: 1) создание систем силовой электроники на постоянном токе для повышения эффективности работы двигателей; 2) конструирование силовых электронных систем для эффективных возобновляемых источников энергии; 3) разработку электромобилей нового поколения и т.п. [462].

#### 4.7. Термоэлектрические устройства

Термоэлектрические устройства представляют собой твердотельные устройства для преобразования тепловой энергии в электроэнергию при наличии градиента температуры. Неорганические слоистые соединения считаются привлекательными для производства термоэлектрических устройств [480]. Такие материалы должны обладать большим коэффициентом Зеебека  $S$ , высокой электропроводностью  $\sigma$  и малой теплопроводностью  $\kappa$  [480, 481]. Такими характеристиками обладают некоторые слоистые материалы, как, например,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [482].

Эффективность термоэлектрических устройств определяется или по их КПД цикла Карно  $\eta$  (оценка сверху эффективности преобразования тепла в работу), или по произведению  $zT$ , где  $T$  — средняя температура в устройстве и  $z = \sigma S^2 / \kappa$ . Считается, что при условии  $zT \geq 1$  термоэлектрические устройства пригодны для практических приложений [480, 481]. Давно разработанные термоэлектрические устройства на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbTe}$  и их сплавов [483] обладают  $zT \sim 1$  и  $\eta \approx 5\text{--}6\%$  [481].

У большинства слоистых материалов наблюдается сочетание довольно большой электропроводности и малой теплопроводности. Для увеличения электропроводности применяется метод расщепления этих материалов в жидкости. Однако сохранение малой теплопроводности при этом оказывается затруднительным [462].

Проблема использования графена в термоэлектрических устройствах заключается в том, что он обладает и большой электропроводностью, и большой теплопроводностью. Существует ряд идей по снижению теплопроводности графена. Например, можно синтезировать наноструктуры с дефектами и краевой шероховатостью [484], применять изотопную технологию [485], создавать периодически расположенные нанодырки [486, 487].

В работе [488] сообщалось о создании прототипа термоэлектрического генератора на основе графена. Экспериментально определены коэффициенты Зеебека и

поверхностное сопротивление устройства при различном количестве графеновых слоёв (от 50 до 1000). Результаты показывают, что средняя величина коэффициента Зеебека равна  $90 \text{ мкВ К}^{-1}$ , а поверхностное сопротивление уменьшается от  $10,3$  до  $0,03 \text{ кОм см}^{-1}$  при увеличении числа слоёв от 50 до 1000.

В 2016 г. было достигнуто рекордное значение ( $10,35 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ ) коэффициента мощности  $P_F = \sigma S^2$  термоэлектрического устройства на основе гетероструктуры графен/h-BN [489]. Такое значение  $P_F$  превосходит более чем вдвое  $P_F \text{ YbAl}_3$  ( $5 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ ) и более чем вчетверо  $P_F \text{ MoS}_2$  ( $2,5 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ ). В этих устройствах осуществляется плавный и высокоэффективный переход между электронным и дырочным легированием, что облегчает изменение полярности коэффициента Зеебека. Это даёт явное преимущество таких устройств для термоэлектрического охлаждения. Основываясь на приведённых результатах, авторы работы [489] предложили создать кулер, интегрированный с чипом.

В работе [490] сообщалось об оптимизации термоэлектрических свойств  $\text{Bi}_{0,48}\text{Sb}_{1,52}\text{Te}_3$  р-типа посредством введения графена. Композиты были синтезированы путём зонной плавки с последующим спеканием в искровой плазме. Результаты исследований с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) отчётливо подтвердили наличие графена на границах зёрен композитов. Оптимизация привела к увеличению параметра  $zT$  (наибольшее значение  $1,25$  достигнуто при средней температуре  $T = 320 \text{ К}$ ).

В работе [491] описываются графеновые наночешуйки, равномерно распределённые в матрице  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ . С увеличением доли графена электропроводность образцов значительно возрастала, хотя при этом коэффициент Зеебека несколько уменьшался. Введение наночешуек графена эффективно снижало теплопроводность за счёт рассеяния фононов на границах графена. Наивысшее значение  $zT = 0,44$  достигалось при средней температуре  $T = 700 \text{ К}$  и содержании графена  $0,25\%$ .

Для увеличения  $zT$  скаттерудитов (кобальтовых руд) было предложено покрывать их наночешуйками ООГ [492]. Было показано, что таким способом можно уменьшить теплопроводность в  $3\text{--}5$  раз. Были получены значения  $zT = 1,5$  для  $\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  n-типа и  $zT = 1,06$  для  $\text{Ce}_x\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$  p-типа. Достигнутые значения  $zT$  термоэлектрических устройств собраны в табл. 3.

Таблица 3. Значения параметра  $zT$  термоэлектрических устройств

Активный материал (структура)	$T$ , К	$zT$	Литература
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ $\text{PbTe}$	300	$\sim 1$	[483]
	300	$\sim 1$	
Сверхрешётки $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$	300	2,4	[493]
	400	2,9	
$\text{Bi}_{0,48}\text{Sb}_{1,52}\text{Te}_3$ + графен	320	1,25	[490]
$\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ + графен	700	0,44	[491]
$\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ + ООГ $\text{Ce}_x\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ + ООГ	700	1,5	[492]
	700	1,06	
Графеновые нанополоски зигзагообразной формы	800	3,25 Оценка сверху	[494]

#### 4.8. Солнечные элементы

Интерес к физике полупроводниковых солнечных элементов (СЭ) определяется не столько самой физикой, сколько экономическими и экологическими причинами. Пожалуй, главным достижением в развитии солнечной энергетики в последнее время является снижение стоимости электроэнергии, полученной при помощи СЭ.

Основой работы СЭ является фотовольтаический эффект, который состоит в появлении электродвижущей силы (ЭДС) в полупроводнике под действием света. Физические основы создания СЭ и проблемы солнечной энергетики рассмотрены в обзорах [495, 496].

Целью графеновой фотовольтаики является уменьшение стоимости энергии, генерируемой под воздействием солнечного излучения, по сравнению с традиционными СЭ.

Для солнечной энергетики графен привлекателен такими своими уникальными свойствами, как отличная оптическая прозрачность, высокая электропроводность и механическая гибкость. Графен может использоваться как материал электродов. Из него изготавливают прозрачные и непрозрачные аноды [497–508], прозрачные катоды [509–512] и каталитические задние электроды [513–516]. Графен может использоваться для создания контакта Шоттки [517–521], а также для переноса электронов и/или дырок [522–531].

Преимущество графена как материала для прозрачных электродов состоит в высокой гибкости и большей термической и химической стабильности по сравнению с традиционными электродами из оксида индия и олова. Эти гибкие прозрачные электроды могут использоваться не только в СЭ [532], но и в гибких сенсорных экранах и дисплеях, а также в получаемых с помощью 2D печатных технологий элементах наноэлектроники [533].

Графен, выращенный методом химического осаждения из газовой фазы (CVD-графен), является гидрофобным веществом, что способствует выращиванию на его поверхности полупроводников методом гидротермального синтеза [532]. С помощью этого метода Парк с коллегами успешно вырастили нанопроволоки (nanowires) ZnO на CVD-графене, покрытом проводящим полимером [512]. На их основе были разработаны гибридные СЭ с использованием КТ PbS или полимера поли(3-гексилтиофен) (poly(3-hexylthiophene) — P3HT) в качестве активного материала р-типа и ZnO в качестве материала n-типа. Схема гибридного СЭ и принцип его работы представлены на рис. 37.

Новым поколением фотовольтаических приборов являются СЭ на красителях (dye-sensitized solar cells), которые пока обладают довольно низкой эффективностью преобразования (обычно до 6%), но легки в изготовлении и относительно дешевы [534]. Они состоят из фотоанода — мезоскопической нанокристаллической плёнки (обычно  $\text{TiO}_2$ ), на поверхность которой нанесён монослой поглощающих свет молекул красителя, электролита и заднего графенового электрода. СЭ, использующие красители Y123 на  $\text{TiO}_2$ , а в качестве катода — графеновые листы, нанесённые на  $\text{SnO}_2:\text{F}$ , имеют эффективность от 8 до 10% [535].

Перовскитные СЭ, в которых органометаллический галогенид перовскита ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ) используется в роли поглотителя света, являются развитием СЭ на красителях. Нанокмозиты из наночешуек графена и наночастиц  $\text{TiO}_2$  используются как электрод, отбираю-

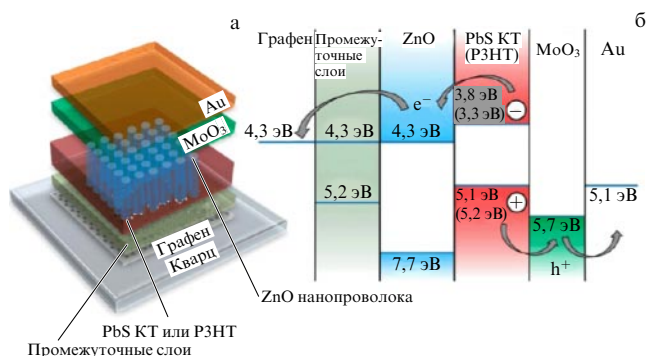


Рис. 37. Гибридный СЭ стекло/графен/проводящий полимер/КТ PbS(P3HT)/нанопроволоки ZnO/MoO<sub>3</sub>/Au, КТ PbS или P3HT используются в качестве фотоактивного материала. (а) Схема такого гибридного СЭ. (б) Его энергетический спектр, иллюстрирующий принцип работы [512].

щий и проводящий электроны, а соединение 2,2',7,7'-тетракис-(N,N-ди-п-метоксифениламин)9,9'-спиробифлуорен (Spiro-OMeTAD) применяется для переноса дырок (рис. 38). Стекло с покрытием из легированного фтором оксида олова (Fluorine doped Tin Oxide — FTO)

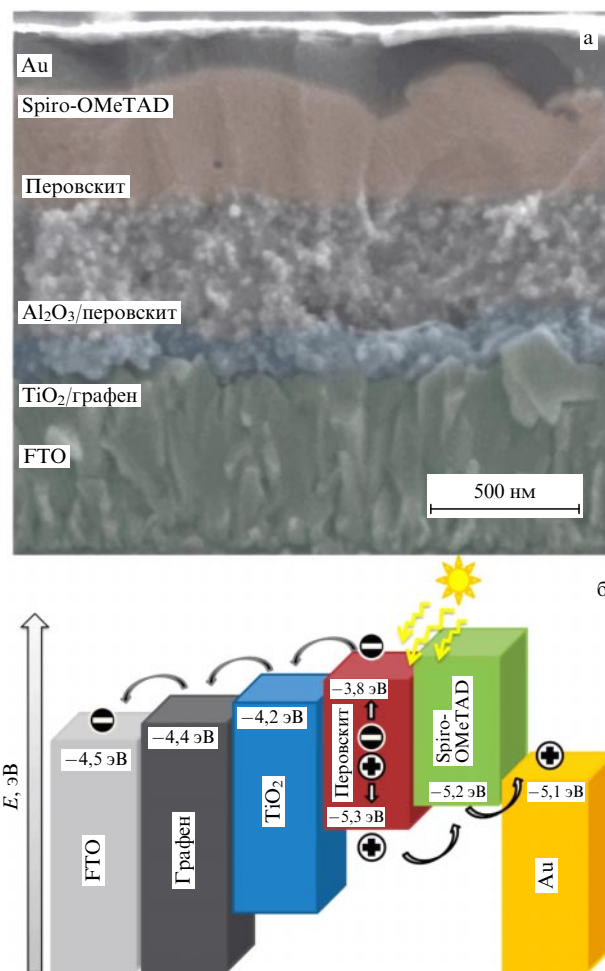
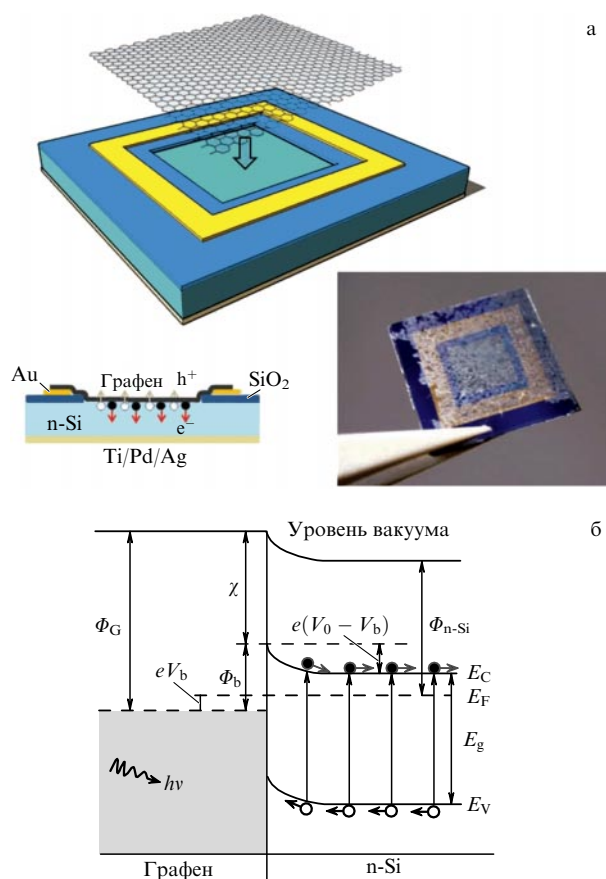


Рис. 38. Перовскитный СЭ. (а) Изображение (вид в срезе), полученное с помощью СЭМ. (б) Энергетическая диаграмма. Показано, как рождённые в слое перовскита электроны идут налево, а дырки — направо [536].



**Рис. 39.** Графен-кремниевый СЭ. (а) Схематический вид и фотография экспериментального образца. (б) Энергетическая диаграмма: работа выхода графена  $\Phi_G \approx 4,8$  эВ, n-Si  $\Phi_{n-Si} \approx 4,2$  эВ,  $V_0$  — встроенный потенциал,  $\Phi_b$  — высота барьера Шоттки,  $\chi = 4,05$  эВ — энергия сродства кремния к электрону,  $E_g = 1,12$  эВ — энергетическая щель кремния,  $E_F$  — уровень Ферми (расстояние от края зоны проводимости кремния  $E_C$  до уровня Ферми  $E_C - E_F \approx 0,25$  эВ),  $V_b$  — приложенное напряжение [517].

используется в качестве прозрачной подложки и электрода. Наноконкомпозиты графен–оксиды металлов обеспечивают существенный прогресс в создании дешёвых СЭ. Перовскитные СЭ характеризуются высокой эффективностью, до 15,6 % [536].

Органические СЭ очень перспективны в роли возобновляемого источника энергии благодаря малому весу, низкой стоимости, лёгкости изготовления и механической гибкости. В таких СЭ слои с графеновыми КТ являются проводниками дырок. Активный слой содержит полимеры или малые молекулы. Эффективность органических СЭ с полимерами составляет 3,51 %, а с малыми молекулами — 6,82 % [537].

Металлический графен может создавать контакт Шоттки с полупроводником и использоваться как активный слой СЭ. Были разработаны СЭ на контакте Шоттки между листами графена и n-Si (рис. 39). В этих СЭ графеновая плёнка служит не только прозрачным электродом для прохождения света и транспорта дырок, но также и металлическим слоем, создающим контакт Шоттки на границе с полупроводниковым Si. Возбуждённые светом в n-Si электроны и дырки разделяются встроенным полем: дырки диффундируют налево в графен, а электроны уходят направо к контакту. Хотя такие

СЭ характеризуются относительно низкой эффективностью (в пределах 1,3 %), они обладают хорошей стабильностью в течение нескольких месяцев [517].

После пионерской работы [517] был достигнут ряд успехов в повышении эффективности СЭ графен/кремний [532].

Легирование контакта Шоттки тионил хлоридом ( $\text{SOCl}_2$ ) повышает эффективность СЭ до 2,86 %. При этом также увеличивается напряжение холостого хода, ток короткого замыкания и фактор заполнения [538].

Сочетание химического легирования и просветления позволяет достичь эффективности 15,6 % [539].

Столь стремительный рост эффективности даёт надежды на дальнейший прогресс графен-кремниевых СЭ за счёт увеличения размеров чешуек графена, а также повышения его проводимости и оптической прозрачности [540].

В заключение этого раздела отметим, что если перевести всю мировую экономику на солнечную энергию, то площадь земель, занимаемых энергоустановками с эффективностью 10 %, составит менее 2 % от площади сельскохозяйственных угодий [541].

#### 4.9. Фотодетекторы

Преобразование света в электрические сигналы является основой множества технологий, оказывающих существенное влияние на нашу повседневную жизнь в таких областях, как оптические коммуникации, получение видео- и биомедицинских изображений, обеспечение безопасности, ночное видение, обнаружение газов и детектирование перемещения [542].

Существует насущная потребность в создании нового поколения фотодетекторов — сверхбыстрых, высокочувствительных, работающих в широком спектральном диапазоне от инфракрасного (ИК) до ультрафиолетового (УФ) излучения. Графен имеет все шансы быть полезным для достижения этой цели. В бесщелевом графене, в отличие от других веществ, рождение носителей заряда при поглощении света происходит в очень широком спектральном диапазоне: УФ, видимое, ИК и терагерцовое излучение, причём поглощение не зависит от частоты. Коэффициент поглощения  $\pi\alpha \approx 2,3$  % ( $\alpha = e^2/\hbar c \approx 1/137$  — постоянная тонкой структуры) [28–31]. В пересчёте на один монослой такое поглощение на 1–3 порядка превосходит поглощение света технологически важных длин волн 850, 1300, 1550 нм в таких широко используемых полупроводниках, как  $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ , GaAs или Ge [543]. Хотя, конечно, по абсолютной величине такое поглощение очень мало [544].

Графен характеризуется сверхбыстрой динамикой носителей заряда, которая определяется их высокой подвижностью [545, 546], независимым от длины волны поглощением света и низкой скоростью диссипации [547, 548]. В приборах на основе графена электромагнитная энергия концентрируется в исключительно малом объёме. К тому же оптические свойства графена можно легко перестраивать электронным легированием [549, 550]. Высокая подвижность носителей заряда обеспечивает сверхвысокую конверсию фотонов или плазмонов в электрические токи или напряжения [551, 552].

Фототок возникает при освещении контактов металл/графен в графеновом полевом транзисторе [553, 554]. Его величину можно изменять, используя различные металлы контакта [555, 556]. Увеличению эффективности

способствует электронное легирование. Для создания чисто графенового фотодетектора металлические электроды заменялись многослойными структурами, состоящими из графена, интеркалированного  $\text{FeCl}_3$  [557].

Однослойный графен привлекателен для создания гибких и прозрачных оптических приборов, но для фотодетекторов желательно увеличить поглощение света. С этой целью предлагается объединять графен с оптическими микрорезонаторами [544, 558]. В качестве оптических резонаторов, как правило, используются брэгговские отражатели [544] или металлические зеркала [558]. Падающий свет захватывается внутри резонатора и многократно проходит через графен, увеличивая поглощение на 60 % и чувствительность до  $21 \text{ мА Вт}^{-1}$  [544].

Фототок можно увеличить, планарно соединяя графен с оптическим волноводом [559–561] или возбуждая поверхностные плазмоны в металлических наноструктурах, размещённых вблизи контактов [562–566].

Для существенного улучшения оптических свойств графена в терагерцовом и ИК-диапазоне предлагается включать графен в периодические метаматериалы с характерными размерами меньше длины волны. Графен в таких структурах используется и как фотодетектор, и как плазмонный усилитель. Меняя приложенное напряжение и легирование, можно изменять длину волны и время жизни плазмонов в графене [567].

Сверхрешётки, составленные из графеновых нанополосок различной ширины на подложке из  $\text{SiO}_2$ , работают при комнатной температуре в качестве перестраиваемого детектора ИК-излучения. Детектор, содержащий графеновые нанополоски шириной 140 нм, обладает 15-кратным усилением [568].

Планарные гетероконтакты графена с различными полупроводниками могут действовать как диоды Шоттки [391, 569–571]. Эти приборы работают как выпрямители с высотой барьера, зависящей от используемого полупроводника (см. раздел 4.2.1). Поглощение света происходит в полупроводнике, а графен выполняет роль оптически прозрачного проводника. Напряжение, приложенное к подложке, определяет энергию Ферми в графене и позволяет поднять чувствительность до  $0,435 \text{ А Вт}^{-1}$ . Эффективность кремний-графеновых фотодетекторов достигает 10 %.

В качестве фотодетекторов можно использовать также и графеновые болометры (подробности см. в обзоре [542]).

Обнаружение света при очень низких интенсивностях (даже одиночных фотонов) требует усиления, которое может дать большое количество носителей заряда, рождённых одним падающим фотоном. Дополнительные чувствительные светопоглощающие центры, которые эффективно поглощают свет и переносят электроны и/или дырки в проводник, используются для повышения чувствительности графеновых фотодетекторов [572, 573].

Графен является прекрасным материалом для создания высококачественного фотодетектора с большим усилением. В качестве светопоглощающих частиц для повышения чувствительности используются коллоидные КТ из  $\text{PbS}$  [574, 575],  $\text{CdS}$  [576],  $\text{ZnO}$  [577]. Изменение размеров КТ приводит к перестраиванию энергетической щели и обеспечивает интервал частот поглощения от коротковолнового ИК до УФ-света [578]. КТ формируются в растворе и осаждаются на графен [579, 580]. Таким способом созданы гибридные высокочувстви-

тельные графеновые фотодетекторы с КТ из  $\text{PbS}$  или  $\text{ZnO}$  [574, 575, 577]. При комнатной температуре они характеризуются высокой эффективностью ( $\sim 25\%$ ), большим усилением ( $\sim 10^8$ ) и хорошей чувствительностью ( $\sim 10^7 \text{ А Вт}^{-1}$ ) при низких интенсивностях света,  $\sim 10^{-17} \text{ Вт}$ .

Из-за низкой энергии фотонов терагерцовое излучение (0,1–10 ТГц, 30–3000 мкм) может проникать в диэлектрики. Благодаря высокой подвижности носителей заряда графен рассматривается как многообещающий материал для создания фотодетекторов, работающих при комнатной температуре в терагерцовом диапазоне. К настоящему времени уже созданы графеновые терагерцовые фотодетекторы, работающие при комнатной температуре с чувствительностью  $\sim 5 \text{ нА Вт}^{-1}$  (столь малая величина обусловлена преобразованием больших потоков фотонов в электрический ток) и хорошим быстродействием [581].

В качестве фотодетекторов могут использоваться вертикальные транзисторы, рассмотренные в разделе 4.1.4. Напомним, их работа основана на транспорте носителей заряда между двумя графеновыми электродами, разделёнными слоями диэлектрика, например  $\text{h-BN}$  [361], или слоистого полупроводника, например  $\text{MoS}_2$  или  $\text{WS}_2$  [363]. Графен используется как электрод с перестраиваемой работой выхода (энергией Ферми), а промежуточные (спейсерные) слои, разделяющие графеновые листы, — как фотоактивный материал. В таких фотодетекторах электронно-дырочные пары, рождённые в спейсерных слоях, разделяются встроенным электрическим полем по двум графеновым листам. Это разделение существенно эффективнее, чем в чисто графеновом фотодетекторе [542].

Вертикальные фотодетекторы — многофункциональные и высококачественные приборы. Так, у фотодетектора графен/ $\text{MoS}_2$  при комнатной температуре чувствительность составляет  $5 \times 10^8 \text{ А Вт}^{-1}$  и эффективность 32 % [582, 583].

Более подробная информация о графеновых фотодетекторах представлена в обзоре [542].

## 4.10. Сенсоры

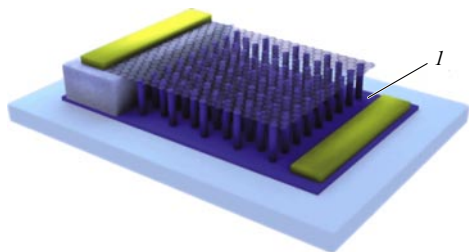
**4.10.1. Химические сенсоры.** В 2007 г. группой Гейма и Новосёлова графен был предложен в качестве основы для сверхчувствительных газовых сенсоров [584]. Были изготовлены сенсоры микрометровых размеров, способные обнаруживать осаждение отдельных молекул газа на поверхности графена. Адсорбированная молекула изменяет локальную концентрацию носителей заряда в графене, что приводит к заметному изменению электропроводности.

В 2008 г. Робинсон с коллегами [585] разработали устройство для обнаружения газа на основе оксида графена. Такой сенсор способен обнаруживать представителей трёх основных классов боевых отравляющих и взрывчатых веществ с относительной концентрацией  $\sim 10^{-9}$  при времени экспозиции 10 с.

В 2010 г. был разработан гибкий и прочный химический сенсор на основе перекрывающихся пластинок ООГ, нанесённых при помощи струйных технологий на гибкие поверхности пластика, такого как поли(этилен терефталат) [586].

В 2011 г. с использованием наностержней  $\text{ZnO}$  на графене был создан сенсор для обнаружения этанола с





**Рис. 40.** (В цвете онлайн.) Схематическое изображение химического сенсора на основе проводящего слоя ZnO (показан тёмно-синим цветом (1)), стержней ZnO и графена [587].

относительной концентрацией  $\sim 9 \times 10^{-8}$ . Это устройство состоит из нижнего проводящего слоя ZnO на металлической фольге, вертикально ориентированного канала наностержней ZnO и верхнего проводящего электрода на основе графена (рис. 40) [587].

На основе графеновой пены (graphene foam) разработан газовый сенсор [588]. Для изготовления пены использовался каркас из пористой никелевой пены. Атомы углерода осаждались на никелевой пене в процессе разложения метана при  $\sim 1000^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении [589, 590]. Затем никелевую пену удаляли химическим травлением.

В работе [591] исследовались характеристики датчиков водорода на основе эпитаксиального графена, покрытого тонким слоем платины (она служила катализатором). Многослойный графен выращивался методом CVD на кремниевой стороне подложки 4H-SiC. Под воздействием 1 % водорода проводимость графена, покрытого тонким слоем платины, заметно уменьшалась.

Разработан графеновый датчик молекул NO с временем отклика в несколько сотен секунд при комнатной температуре, способный обнаруживать газ NO с относительной концентрацией от  $2 \times 10^{-9}$ . Это сенсорное устройство содержит чувствительные каналы ООГ/Pd, которые покрыты сверху слоем CVD-графена [592].

С помощью графена детектировались экстремально малые относительные концентрации  $1,58 \times 10^{-13}$ . Беспрецедентная чувствительность была достигнута за счёт непрерывной очистки графена УФ-светом [593].

Графеновые плёнки, синтезированные методом CVD, позволяют обнаруживать следовые количества двуокиси азота и аммиака в воздухе при комнатной температуре и атмосферном давлении [594]. Эти примеси детектируются путём мониторинга изменений электросопротивления графеновой плёнки при адсорбции газа. Время срабатывания датчика обратно пропорционально концентрации газа. Нагрев плёнки высвобождал адсорбированные молекулы с поверхности графена, обеспечивая обратимую работу. Пределы обнаружения по относительной концентрации составляли  $\sim 10^{-7}$  для  $\text{NO}_2$  и  $\sim 5 \times 10^{-7}$  для  $\text{NH}_3$ .

В 2013 г. были созданы гибкие графеновые сенсоры на бумажных подложках, обладающие почти мгновенным откликом при воздействии газа  $\text{NO}_2$  с относительной концентрацией  $2 \times 10^{-7}$ . Такие сенсоры можно растягивать вплоть до 0,5 % без ухудшения их характеристик [595].

Для обнаружения паров формальдегида был изготовлен высокочувствительный графеновый сенсор с тонкими плёнками оксида цинка [596]. Тонкие плёнки ZnO

различной толщины выращивались методом осаждения атомного слоя (atomic layer deposition) на CVD-графен. Модифицированные графеновые сенсоры с плёнкой ZnO толщиной 0,5 нм показали быструю реакцию с изменением сопротивления до 52 % на формальдегид с относительной концентрацией  $9 \times 10^{-6}$  при комнатной температуре. Отметим, что предел обнаружения этих сенсоров достигал  $1,8 \times 10^{-7}$  при времени экспозиции 36 с.

В работе [597] сообщалось о повышении чувствительности газовых сенсоров на основе графена (на 33 % к  $\text{NO}_2$  и на 614 % к  $\text{NH}_3$ ) за счёт контролируемого введения дефектов. Для этого использовалась стандартная система реактивного ионного травления. Было показано, что вакансии играют основную роль в повышении чувствительности таких сенсоров.

В работе [598] было проведено исследование многослойного химического сенсора ООГ/полиуретан. Это исследование показало, что устройство с четырьмя-пятью слоями ООГ/полиуретан обладало высокой чувствительностью (от  $5 \times 10^{-8}$  до  $5 \times 10^{-6}$  при комнатной температуре), а также механической устойчивостью при статических деформациях вплоть до 50 %.

Графен действительно способен стать важной технологической основой для производства химических сенсоров не только по причине высокой чувствительности, но также благодаря доступной цене. Компактные устройства могут быть изготовлены как на жёстких, так и на гибких подложках большой площади, что значительно повышает практическую применимость по сравнению с обычными твердотельными сенсорами [599, 600].

**4.10.2. Сенсоры быстрых зарядов.** В связи с использованием в химии и биологии быстрых зарядов существует потребность в разработке сенсоров быстрых зарядов, работающих в режиме реального времени. Отчасти такая потребность удовлетворяется применением сверхчувствительных одноэлектронных транзисторов (хотя их полоса пропускания ограничена кулоновской блокадой), а также использованием менее чувствительных транзисторов с квантовыми контактами [601].

С развитием методов обнаружения заряда значительно расширяются возможности использования устройств с КТ [602]. Устройства на основе КТ проявили способность измерять очень малые токи и шумы [603].

В 2011 г. были проведены измерения на КТ из двухслойного графена с интегральным детектором заряда [604]. Обнаружение заряда обеспечивалось нанополовой двухслойного графена шириной 30 нм, расположенного вблизи (на расстоянии примерно 35 нм) от КТ из двухслойного графена диаметром около 100 нм (рис. 41). Локальные резонансы тока в нанополоске успешно использовались для обнаружения зарядов в КТ даже в режимах, при которых кулоновские пики не могли быть измерены с помощью обычных методов.

Перестраиваемая по току радиочастотная рефлектометрия использовалась для обнаружения быстрых зарядов в одиночной графеновой КТ [605].

В работе [606] графеновый микроволновый транзистор исследовался в качестве чувствительного детектора быстрых зарядов.

**4.10.3. Сенсоры деформаций.** Мерой чувствительности сенсора деформаций является коэффициент тензочувствительности (gauge factor), который определяется

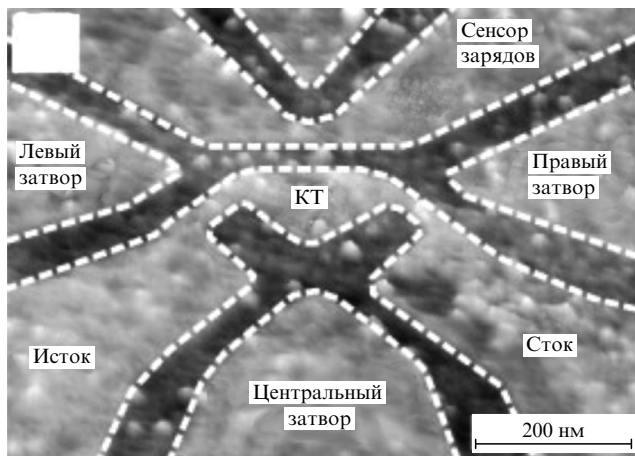


Рис. 41. Изображение прибора для детектирования зарядов, полученное с помощью АСМ. Белой штриховой линией выделены границы графена (показан светло-серым цветом) [604].

отношением относительного изменения электросопротивления к относительному изменению длины образца [462]. Например, одностенные УНТ обладают коэффициентом тензочувствительности  $\sim 10^3$  [607].

Графен выдерживает большие деформации без механических повреждений, но без существенных изменений проводимости [608]. Микромеханически отщеплённый графен имеет коэффициент тензочувствительности около 6 [609], а CVD-графен — около 151 [610].

Тем не менее причина, по которой графен предлагается в качестве сенсора деформаций, заключается не в его чувствительности, а в высокой механической гибкости в сочетании с оптической прозрачностью [611].

Было показано теоретически [612, 613] и экспериментально [614, 615], что достаточно большое одноосное напряжение изменяет электронные свойства графена, подобно влиянию сильного магнитного поля. Этот эффект можно использовать для создания датчиков сверхвысокого давления, диапазон давлений которых можно перестраивать, регулируя размер подвешенных графеновых мембран [615].

В 2013 г. были синтезированы композиты, составленные из графеновых чешуек и полидиметилсилоксана, на основе которых созданы сенсоры деформаций [616]. Коэффициент тензочувствительности таких сенсоров сильно зависит от концентрации графеновых чешуек в этих композитах и достигает 233 при концентрации графена 8,33 %.

Сильно растягивающаяся композитная наноцеллюлоза, содержащая графен, была изготовлена для использования в сенсорах деформаций. Трёхмерная нанобумага из смятого графена и наноцеллюлозы была встроена в эластомерную матрицу, которую можно растянуть в два раза [617].

В работе [618] описано изготовление новых типов графеновых сенсоров деформаций из растяжимых нитей. Сильно растягивающиеся, чувствительные и пригодные для ношения сенсоры могут быть сделаны в ходе простого, недорогого и масштабируемого процесса. Благодаря своей структуре сплетения нитей эти сенсоры обладают высокой растяжимостью (до 150 %). Они могут реагировать как на

крупно-, так и на мелкомасштабные перемещения человеческого тела.

В 2016 г. с помощью погружения образца графена в раствор с наночастицами серебра был изготовлен сильно растягиваемый сенсор деформаций. Такой сенсор обладал малым порогом срабатывания (при относительной деформации 0,5 %), достаточно большим коэффициентом тензочувствительности (7 при относительной деформации 50 % и 476 при относительной деформации 500 %) и высокой стабильностью работы (более 1000 циклов при относительной деформации в 50 %) [619].

Был создан сильно растяжимый и высокочувствительный сенсор деформаций на основе бинарной резиновой смеси и графена [620]. Синтезирована двухсвязная сеть, состоящая из компактных непрерывных графеновых проводящих сетей. Сенсоры способны растягиваться более чем на 100 % и обладают высокой чувствительностью (коэффициент тензочувствительности  $\sim 82,5$ ) и хорошей воспроизводимостью (стабильны в течение  $\sim 300$  циклов).

Авторы работы [621] внедрили графен в полисиликон. На основе этих нанокompозитов были созданы чувствительные электромеханические сенсоры с коэффициентами тензочувствительности выше 500.

Перспективным является эластичный и чувствительный сенсор деформаций, состоящий из пены ООГ и эластомерного композита [622].

**4.10.4. Магнитные датчики.** Обнаружение слабых магнитных полей (от  $\sim 1$  мкТл до  $\sim 1$  нТл) пока остаётся вызовом для сканирующей зондовой магнитометрии [623], биомедицинских приложений [624] и магнитного сохранения информации [625]. Современные технологии, основанные на эффекте гигантского магнетосопротивления (giant magnetoresistance) и туннельного магнетосопротивления, ограничены тепловыми магнитными шумами и спиновой нестабильностью (spin-torque instability) [626].

Интегральные холловские датчики применяются в автомобилях, компьютерах, промышленных контроллерах и бытовых приборах. Холловские датчики на основе графена могут использоваться для обнаружения малых магнитных частиц или для достижения высокого пространственного разрешения в приборе со сканирующим зондом [627].

Микромеханически отщеплённый графен характеризуется малым коэффициентом Холла  $R_H = 3 \times 10^{-7}$  Ом м Тл $^{-1}$  [25], что затрудняет его использование в холловских датчиках. Однако холловские датчики на основе CVD-графена обладают характеристиками, сопоставимыми с характеристиками других современных датчиков Холла [628].

В магнитных датчиках также используется эффект аномального магнетосопротивления (extraordinary magnetoresistance) [629]. Такие датчики обладают большим потенциалом для повышения чувствительности. Были созданы сверхчувствительные перестраиваемые магнитные датчики, в которых используется как эффект Холла, так и аномальное магнетосопротивление [626, 630].

В работе [141] предложено использовать многослойные гетероструктуры h-BN/однослойный графен/h-BN в качестве магнитных датчиков благодаря сочетанию в них высокой подвижности и малой концентрации носителей заряда  $n_{2D}$  (напомним,  $R_H \propto 1/n_{2D}$ ). К тому же такие

сенсоры более компактны, чем их аналоги на основе гетероструктур полупроводников  $A_3B_5$ .

Графеновый холловский датчик с максимальной чувствительностью  $1986 \text{ В А}^{-1} \text{ Тл}^{-1}$  и разрешением по магнитному полю  $5 \times 10^{-8} \text{ Тл Гц}^{-1/2}$  на частоте  $300 \text{ Гц}$  был изготовлен на основе гетероструктуры графен/h-BN [631].

В гетероструктуре графен/h-BN наблюдалось гигантское локальное магнетосопротивление (превышение над электросопротивлением без магнитного поля в 20 раз при  $400 \text{ К}$ ) и гигантское нелокальное магнетосопротивление (превышение в 900 раз при  $300 \text{ К}$ ) в магнитном поле  $9 \text{ Тл}$  [632]. Локальное магнетосопротивление возникает из-за больших дифференциальных параметров переноса, таких как подвижность носителей заряда, на разных слоях графена с несколькими слоями при приложении перпендикулярно к ним магнитного поля. Нелокальное магнетосопротивление связано с эффектом Нернста–Эттингсгаузена (термомагнитным эффектом) [633]. Тем самым была подтверждена перспективность гетероструктур графен/h-BN в качестве основы для сверхчувствительных магнитных датчиков нового поколения.

Были сделаны теоретические предсказания, касающиеся магнитных датчиков на основе графеновых спиновых конденсаторов (graphene spin capacitors), использующих графеновую нанополоску на поверхности изолятора, соединённую с ферромагнитным истоком/стоком. Такие датчики можно масштабировать и интегрировать в современную электронику [634].

Графеновые одноэлектронные транзисторы (см. раздел 4.1.2) могут быть использованы в качестве спиновых (магнитных) датчиков [635]. Работа такого рода приборов в режиме кулоновской блокады основана на считывании гистерезиса линейной магнитной проводимости. Такой гистерезис наблюдался в молекулярных магнетиках, осаждённых на графен, в углеродных нанотрубках [636], а также в графеновых гетеропереходах [637].

## 5. Перспективы графеновой и постграфеновой наноэлектроники

Исследование графена и создание приборов на его основе стало неотъемлемой частью полупроводниковой электроники. Был введён целый ряд новых понятий и открыты новые технологии, которые должны привести и уже приводят к созданию постграфеновой электроники.

Ван-дер-ваальсовы гетероструктуры из атомно-гладких листов слоистых полупроводников, таких, например, как ДПМ, являются прекрасными кандидатами для создания оптоэлектронных приборов нового поколения. Так, гетероструктуры с двумя-тремя слоями ДПМ позволяют собирать почти 100 % падающего света. Интересно, что гетероструктуры из ДПМ могут быть гетероструктурами II типа с непрямой энергетической щелью в пространстве координат (например, электроны находятся в  $\text{MoS}_2$ , а дырки — в  $\text{WS}_2$ ), т.е. они обладают встроенным электрическим полем, что удобно для их применения в качестве фотодетекторов, светоизлучающих диодов, солнечных батарей [13]. В этих гетероструктурах эффективно диссоциируют электронно-дырочные пары и носители заряда перемещаются к соответствующим электродам [638].

Помимо графена, на современном этапе развития нанотехнологий активно рассматриваются и другие под-

ходящие двумерные (слоистые) материалы, а также гибридные системы на их основе. Эти материалы обладают набором полезных свойств, делающих их незаменимыми в наноэлектронике нового поколения. Для освоения и запуска производства новых приборов необходимо отладить всю технологическую цепочку: от создания отдельных компонентов до изготовления целых систем приборов наноэлектроники.

Можно выделить следующие важные этапы этого процесса.

Во-первых, существует потребность в разработке *новых технологий в сфере материаловедения*. На этом этапе следует вести непрерывный поиск и синтез новых двумерных (слоистых) материалов, причём необходимо определять потенциал их использования в наноэлектронике и наладить надёжное, дешёвое, воспроизводимое, устойчивое и безопасное производство этих материалов в больших масштабах.

Во-вторых, необходимо совершенствовать *технологии создания компонентов приборов*. Здесь определяющую роль может сыграть формулировка новых концепций приборов на основе слоистых материалов. Также следует заниматься разработкой и "обкаткой" технологий создания компонентов приборов, использующих такие материалы. Параллельно с этим нужно внедрять эти технологии в быстродействующую электронику, оптоэлектронику, спинтронику и производство сенсоров.

В-третьих, нужно стремиться создавать *интегральные системы нового поколения*. Следует двигаться от компонентов и структур на основе слоистых материалов к системам, обладающим новыми функциональными возможностями в новых областях применения, в частности, объединяя их с нанокompозитами, гибкой и прозрачной электроникой и энергосберегающими технологиями [462].

Использование двумерных (слоистых) материалов способствует не только совершенствованию существующих технологий электроники и оптоэлектроники, но и стимулирует появление принципиально новых технологий.

Примером может служить спинтроника [639] — новая технология, которая использует для переноса информации спин электрона, а не его заряд [640]. Основное её преимущество состоит в потреблении меньшей мощности, чем в традиционной электронике [641]. Уже в настоящее время эффект гигантского магнетосопротивления, имеющий отношение к спинтронике, является основополагающим принципом работы в технологии жёстких дисков [642]. Хотя, конечно, кремниевые приборы, созданные по КМОП-технологии, всё ещё широко используются.

В ряде научных публикаций исследовались свойства графена, которые делают его подходящим материалом для разработки устройств спинтроники [643–645]. В настоящее время в этом направлении работает довольно много групп исследователей. Можно надеяться, что в ближайшем будущем появятся промышленные приборы спинтроники на основе графена и других двумерных материалов.

Радикально новые технологии могут стать доступными благодаря применению графена в долинотронике (о ней было сказано в конце раздела 2), которая использует изоспин носителей заряда для передачи информации [99]. Заманчивыми кажутся некоторые экспериментально

ещё не подтверждённые теоретические предсказания, такие как "киральная сверхпроводимость" [646], которые могут привести к принципиально новым применениям.

Для изменения энергетического спектра графена можно использовать перенормировку его электронных свойств сильным высокочастотным электромагнитным полем, называемую электромагнитным дрессингом (electromagnetic dressing). Поскольку частоты нерезонансного поля лежат далеко от характерных частот электронной системы, это "одевающее" поле (dressing field) не поглощается электронами графена, а только немного изменяет его энергетический спектр. Циркулярно поляризованное одевающее поле открывает в графене энергетическую щель и уменьшает его проводимость, а линейно поляризованное поле приводит к гигантской анизотропии проводимости. Времена переключения проводимости высокочастотным электромагнитным полем существенно меньше, чем в традиционном электростатическом управлении посредством затвора. Это поможет создать физические предпосылки для нового поколения оптоэлектронных приборов [647].

В настоящее время реализация электронных устройств (таких как, например, мобильный телефон) требует сборки множества компонентов, полученных при помощи разных технологий. Двумерные (слоистые) материалы можно использовать при построении комплексной технологической платформы для создания различных компонентов устройств, включая транзисторы, батареи, оптоэлектронные компоненты, детекторы, фотогальванические элементы, фотоприёмники, сверхбыстрые лазеры, био- и физико-химические датчики и т.п. Такое изменение в стратегии изготовления устройств может открыть новый путь развития будущей индустрии.

Область применения графена, двумерных (слоистых) материалов и их гибридов сейчас быстро расширяется. Для различных приложений требуются материалы с различными свойствами: от структурно совершенного графена с высокой подвижностью носителей заряда для создания гетероструктур, используемых в нанoeлектронике (транзисторы, ячейки памяти, фотодетекторы и т.п.), до материалов с дефектами для сохранения энергии (аккумуляторы, суперконденсаторы и т.п.).

Ныне существующий и формирующийся рынок приложений двумерных (слоистых) материалов обусловлен производственными стратегиями использования этих материалов. После отладки каждой производственной линии станет возможным широкое применение этих материалов на практике.

Как было указано в дорожной карте научных исследований графена [462], доступность продукта для конечного пользователя сильно зависит от темпа разработки и внедрения в производственные цепочки новых материалов. Наиболее дешёвые двумерные (слоистые) материалы, к которым предъявляются наименее жёсткие требования, вероятнее всего, будут первыми среди доступных на рынке. По всей видимости, они будут использоваться, например, в гибких электронных устройствах на основе проводящих чернил [533], таких как СЭ, батареи и суперконденсаторы. В то время как разработка таких высокотехнологических устройств, как спиновые клапаны (spin valves) или энергонезависимые запоминающие устройства, займёт больше времени.

## 6. Заключение

В настоящем обзоре мы предприняли попытку осветить основные направления исследований, касающихся графеновой нанoeлектроники, не углубляясь в детали технического и промышленного характера. Следует отметить, что в обзоре не был затронут ряд областей применения графена, которые также достойны обсуждения, но они не были включены по соображениям ограничения объёма обзора. К числу таких вопросов относятся спинтроника, долиннотроника и плазмоника на основе графена. По поводу долиннотроники были высказаны вкратце общие предложения, главным образом теоретической направленности, в конце раздела 2, а также было отмечено (см. сноску 5), что более перспективной считается разработка приборов долиннотроники на основе ДПМ. Подчеркнём, что каждая из этих областей заслуживает изложения в отдельной обзорной статье.

Нами было уделено немало внимания гетероструктурам с использованием графена, его щелевых модификаций и других двумерных (слоистых) материалов. В настоящее время проблемам выращивания графеновых гетероструктур посвящены целые конференции. Сейчас издаются книги, в которых освещается этот вопрос (см., например, [648–663]).

В 2012 г. была опубликована работа [664], в которой заявлялось об отработке гибкого, практичного и масштабируемого процесса получения планарного гетероперехода графен/h-BN атомной толщины для изготовления планарных ИС. Авторы этой работы доказали, что слои, образующие такие гетеропереходы, не имеют механических разрывов. Измерения проводимости подтвердили диэлектрический характер областей, занятых h-BN, в то время как области графена оставались металлическими с малым электросопротивлением и высокой подвижностью носителей заряда. Представленная работа, несомненно, явилась заметным шагом вперёд по пути создания атомно-гладких ИС с разделением активных и пассивных элементов, соединённых в единое целое.

В 2014 г. появилось прямое указание на преимущество планарных гетероструктур перед слоистыми. В работе [665] было проведено теоретическое сравнение планарных и вертикальных полевых транзисторов на основе графена, которые ранее исследовались экспериментально. На основе расчётов было установлено, что параметры транзисторов с вертикальной (слоистой) структурой хуже на несколько порядков (границная частота меньше, а время переключения больше) по сравнению с планарными. При этом планарные гетероструктуры на основе графена способны удовлетворить требованиям, предъявляемым к приборам пост-КМОП-эпохи.

Почему же не воспользоваться основным свойством графена, его щелевых модификаций и других материалов монокристаллической толщины — их плоской геометрией? Именно такая геометрия позволяет прийти к принципиально новому варианту *планарной технологии*. Ключ к её реализации буквально лежит на поверхности: необходимо научиться создавать нужный потенциальный профиль на листе графена для управления потоками электронов или дырок. Здесь имеются два пути: либо требуемый потенциальный профиль получается за счёт пространственного ограничения графена (потенциальные барьеры находятся на границе графена с вакуумом



или диэлектриком), либо потенциальный профиль создаётся за счёт использования щелевых модификаций графена (потенциальными барьерами являются запрещённые зоны щелевых модификаций графена) [666].

На первом пути обычно пользуются стандартными методами литографии: наносится защитная маска, например, из полиметилметакрилата, закрывающая те участки листа графена, которые нужно оставить, а все остальные его участки выжигаются ионным пучком, как в случае с графеновой КТ с подведёнными к ней контактами в виде полосок графена в работе [341].

На втором пути следует профилировать подложку, делая её из материала, оказывающего такое влияние на графен, что в нём открывается энергетическая щель, и/или селективно наносить определённые атомы (молекулы) на часть листа графена, используя маски нужной формы. В областях нанесения этих атомов (молекул) возникает щелевая модификация графена.

Какой путь лучше? Дело в том, что есть немало нерешённых вопросов, затрудняющих объективное сравнение этих двух путей. Методы литографии прекрасно отработаны, в то время как предлагаемый здесь способ получения потенциального профиля на листе графена, вообще говоря, пока что рассматривался только теоретически. В частности, исследованию основополагающих вопросов физики планарных гетероструктур на основе графена была посвящена диссертация одного из авторов настоящего обзора [281]. Всё же хочется надеяться, что прогресс в этой области будет достигнут не только на пути применения литографии.

Наблюдается прогресс в изготовлении гетероструктур с использованием графена, и в этом процессе немалую роль играют не только технологические успехи (хотя они очень важны!), но и теоретические изыскания. Авторы настоящего обзора надеются, что и их работы, представленные здесь, послужат для экспериментаторов импульсом к тому, чтобы задуматься о перспективах планарной технологии изготовления ИС на основе графена.

П.В. Ратников благодарит за финансовую поддержку Российский научный фонд (грант № 16-12-10538) и Фонд развития теоретической физики и математики "БАЗИС".

## Список литературы

- Pearson G L, Brattain W H *Proc. IRE* **43** 1794 (1955)
- Shockley W *IEEE Trans. Electron Dev.* **23** 597 (1976)
- Brattain W H *Adv. Exp. Phys.* **5** 1 (1976)
- Huff H R, in *ULSI Process Integration Symp.* Vol. 99-18 (Eds G Bronner, R Fair) (Pennington, NJ: Electrochemical Society, 1999) p. 19
- Носов Ю *Электроника. Наука, Технология, Бизнес* (2) 118 (2008)
- Килби Дж С *УФН* **172** 1102 (2002); Kilby J S, in *Nobel Lectures, Physics 1996–2000* (Ed. G Eksping) (Singapore: World Scientific Publ., 2002) p. 474; <https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/kilby-lecture.pdf>
- Карабуто А "Театр одного компьютера" *Компьютерра* (37) (2004); <https://old.computerra.ru/2004/561/205862/>
- Алфёров Ж И *УФН* **172** 1068 (2002); Alferov Zh I, in *Nobel Lectures, Physics 1996–2000* (Ed. G Eksping) (Singapore: World Scientific Publ., 2002) p. 413; <https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/alferov-lecture.pdf>
- Крёмер Г *УФН* **172** 1087 (2002); Kroemer H, in *Nobel Lectures, Physics 1996–2000* (Ed. G Eksping) (Singapore: World Scientific Publ., 2002) p. 449; <https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/kroemer-lecture.pdf>
- Kroemer H *Proc. IRE* **45** 1535 (1957)
- Kroemer H *RCA Rev.* **18** 332 (1957)
- Kroemer H *Proc. IEEE* **51** 1782 (1963)
- Силин А П *УФН* **147** 485 (1985); Silin A P *Sov. Phys. Usp.* **28** 972 (1985)
- Келдыш Л В *ФТТ* **4** 2265 (1962); Keldysh L V *Sov. Phys. Solid State* **4** 1658 (1963)
- Кастальский А А *Письма в ЖЭТФ* **10** 328 (1969); Kastal'skii A A *Sov. Phys. JETP Lett.* **10** 209 (1969)
- Esaki L, Tsu R *IBM J. Res. Dev.* **14** 61 (1970)
- Эсаки Л *УФН* **116** 569 (1975); Esaki L *Rev. Mod. Phys.* **46** 237 (1974)
- Moore G E *Electronics* **38** 114 (1965)
- Martínez-Duart J M, Martín-Palma R J, Agulló-Rueda F *Nanotechnology for Microelectronics and Optoelectronics* (Amsterdam: Elsevier, 2006); Пер. на русск. яз.: Мартинес-Дуарт Дж М, Мартин-Палма Р, Агулло-Рueda Ф *Нанотехнологии для микро- и оптоэлектроники* (М.: Техносфера, 2009)
- Hannink R H J, Hill A J (Eds) *Nanostructure Control of Materials* (Amsterdam: Elsevier, 2006); Пер. на русск. яз.: Ханник Р, Хилл А (Ред.) *Наноструктурные материалы* (М.: Техносфера, 2009)
- Poole Ch P (Jr.), Owens F J *Introduction to Nanotechnology* (Hoboken, NJ: J. Wiley, 2003); Пер. на русск. яз.: Пул Ч-мл., Оуэнс Ф *Нанотехнологии* (М.: Техносфера, 2010)
- Сорокин П Б, Чернозатонский Л А *УФН* **183** 113 (2013); Sorokin P B, Chernozatonskii L A *Phys. Usp.* **56** 105 (2013)
- Novoselov K S et al. *Science* **306** 666 (2004)
- Novoselov K S et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 10451 (2005)
- Novoselov K S et al. *Nature* **438** 197 (2005)
- Гейм А К *УФН* **181** 1284 (2011); Geim A K *Rev. Mod. Phys.* **83** 851 (2011)
- Новосёлов К С *УФН* **181** 1299 (2011); Novoselov K S *Rev. Mod. Phys.* **83** 837 (2011)
- Nair R R et al. *Science* **320** 1308 (2008)
- Lee C et al. *Science* **321** 385 (2008)
- Booth T J et al. *Nano Lett.* **8** 2442 (2008)
- Bunch J S et al. *Nano Lett.* **8** 2458 (2008)
- Wallace P R *Phys. Rev.* **71** 622 (1947)
- McClure J W *Phys. Rev.* **108** 612 (1957)
- Sloczewski J C, Weiss P R *Phys. Rev.* **109** 272 (1958)
- Морозов С В, Новоселов К С, Гейм А К *УФН* **178** 776 (2008); Morozov S V, Novoselov K S, Geim A K *Phys. Usp.* **51** 744 (2008)
- Morozov S V et al. *Phys. Rev. Lett.* **100** 016602 (2008)
- Castro E V et al. *Phys. Rev. Lett.* **105** 266601 (2010)
- Mayorov A S et al. *Nano Lett.* **12** 4629 (2012)
- Kim K S et al. *Nature* **457** 706 (2009)
- Kedzierski J et al. *IEEE Trans. Electron Dev.* **55** 2078 (2008)
- Emtsev K V et al. *Nature Mater.* **8** 203 (2009)
- Lee C et al. *Science* **321** 385 (2008)
- Анурьев В И *Справочник конструктора-машиностроителя* 8-е изд. (М.: Машиностроение, 2001)
- Geim A K, Novoselov K S *Nature Mater.* **6** 183 (2007)
- Balandin A A et al. *Nano Lett.* **8** 902 (2008)
- Cai W et al. *Nano Lett.* **10** 1645 (2010)
- Chen S et al. *ACS Nano* **5** 321 (2011)
- Katsnelson M I, Novoselov K S *Solid State Commun.* **143** 3 (2007)
- Bostwick A et al. *Nature Phys.* **3** 36 (2007)
- McChesney J L et al., arXiv:0705.3264
- Bostwick A et al. *New J. Phys.* **9** 385 (2007)
- Klein O Z. *Phys.* **53** 157 (1929)
- Вонсовский С В, Сви́рский М С *УФН* **163** (5) 115 (1993); Vonsovskii S V, Svirskii M S *Phys. Usp.* **36** 436 (1993)
- Katsnelson M I, Novoselov K S, Geim A K *Nature Phys.* **2** 620 (2006)
- Cheianov V V, Fal'ko V, Altshuler B L *Science* **315** 1252 (2007)
- Stander N, Huard B, Goldhaber-Gordon D *Phys. Rev. Lett.* **102** 026807 (2009)
- Ando T, Nakanishi T, Saito R *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** 2857 (1998)
- Pomeranchuk I, Smorodinsky Ya J. *Phys. USSR* **9** 97 (1945)
- Герштейн С С, Зельдович Я Б *ЖЭТФ* **57** 654 (1969); Gershtein S S, Zel'dovich Ya B *Sov. Phys. JETP* **30** 358 (1969)
- Герштейн С С, Зельдович Я Б *Лett. Nuovo Cimento* **1** 835 (1969)
- Ахизер А И, Берестецкий В Б *Квантовая электродинамика* 3-е изд. (М.: Наука, 1969); Пер. на англ. яз.: Akhiezer A I, Berestetskii V B *Quantum Electrodynamics* (New York: Intersci. Publ., 1965)
- Greiner W, Müller B, Rafelski J *Quantum Electrodynamics of Strong Fields. With an Introduction into Modern Relativistic Quantum Mechanics* (Berlin: Springer-Verlag, 1985)

63. Попов В С *ЯФ* **12** 429 (1970); Popov V S *Sov. J. Nucl. Phys.* **12** 235 (1971)
64. Попов В С *Письма в ЖЭТФ* **11** 254 (1970); Popov V S *JETP Lett.* **11** 162 (1970)
65. Попов В С *ЖЭТФ* **59** 965 (1970); Popov V S *Sov. Phys. JETP* **32** 526 (1971)
66. Попов В С *ЖЭТФ* **60** 1228 (1971); Popov V S *Sov. Phys. JETP* **33** 665 (1971)
67. Зельдович Я Б, Попов В С *УФН* **105** 403 (1971); Zel'dovich Ya B, Popov V S *Sov. Phys. Usp.* **14** 673 (1972)
68. Попов В С *ЯФ* **19** 155 (1974); Popov V S *Sov. J. Nucl. Phys.* **19** 81 (1971)
69. Marinov M S, Popov V S, Stolin V L *J. Comput. Phys.* **19** 241 (1975)
70. Lisin V I, Marinov M S, Popov V S *Phys. Lett. B* **69** 141 (1977)
71. Lisin V I, Marinov M S, Popov V S *Phys. Lett. B* **91** 20 (1980)
72. Schweppe J et al. *Phys. Rev. Lett.* **51** 2261 (1983)
73. Clemente M et al. *Phys. Lett. B* **137** 41 (1984)
74. Cowan T et al. *Phys. Rev. Lett.* **54** 1761 (1985)
75. Cowan T et al. *Phys. Rev. Lett.* **56** 444 (1986)
76. Tsertos H et al. *Z. Phys. A* **326** 235 (1987)
77. Koenig W et al. *Phys. Lett. B* **218** 12 (1989)
78. Salabura P et al. *Phys. Lett. B* **245** 153 (1990)
79. Fogler M M, Novikov D S, Shklovskii B I *Phys. Rev. B* **76** 233402 (2007)
80. Shytov A V, Katsnelson M I, Levitov L S *Phys. Rev. Lett.* **99** 236801 (2007)
81. Shytov A V, Katsnelson M I, Levitov L S *Phys. Rev. Lett.* **99** 246802 (2007)
82. Келдыш Л В *Письма в ЖЭТФ* **29** 716 (1979); Keldysh L V *JETP Lett.* **29** 658 (1979)
83. Wang Y et al. *Science* **340** 734 (2013)
84. Schrödinger E *Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Phys. Math. Kl.* **24** 418 (1930)
85. Schrödinger E *Berliner Ber.* 63 (1930)
86. Schrödinger E *Berliner Ber.* 418 (1931)
87. Messiah A *Quantum Mechanics* Vol. 2 (Amsterdam: North-Holland, 1962) Ch. XX, Sect. 37, pp. 950–952
88. Vaishnav J Y, Clark C W *Phys. Rev. Lett.* **100** 153002 (2008)
89. Katsnelson M I *Eur. Phys. J. B* **51** 157 (2006)
90. Cserti J, Dávid G *Phys. Rev. B* **74** 172305 (2006)
91. Katsnelson M I *Eur. Phys. J. B* **57** 225 (2007)
92. Rusin T M, Zawadzki W *Phys. Rev. B* **76** 195439 (2007)
93. Rusin T M, Zawadzki W *Phys. Rev. B* **78** 125419 (2008)
94. Rusin T M, Zawadzki W *Phys. Rev. B* **80** 045416 (2009)
95. Suzuura H, Ando T *Phys. Rev. Lett.* **89** 266603 (2002)
96. Kolesnikov A V, Silin A P *J. Phys. Condens. Matter* **9** 10929 (1997)
97. Andryushin E A, Silin A P, Vereshchagin S A *Phys. Low-Dim. Struct.* (3–4) 79 (2000)
98. Ратников П В, Силян А П *Краткие сообщ. по физике ФИАН* (11) 22 (2005); Ratnikov P V, Silin A P *Bull. Lebedev Phys. Inst.* **32** (11) 19 (2005)
99. Rycerz A, Tworzydło J, Beenakker C W J *Nature Phys.* **3** 172 (2007)
100. Xiao D, Yao W, Niu Q *Phys. Rev. Lett.* **99** 236809 (2007)
101. Wang J, Lin Z, Chan K S *Appl. Phys. Express* **7** 125102 (2014)
102. Recher P et al. *Phys. Rev. B* **76** 235404 (2007)
103. Martin I, Blanter Ya M, Morpurgo A F *Phys. Rev. Lett.* **100** 036804 (2008)
104. Garcia-Pomar J L, Cortijo A, Nieto-Vesperinas M *Phys. Rev. Lett.* **100** 236801 (2008)
105. Abergel D S L, Chakraborty T *Appl. Phys. Lett.* **95** 062107 (2009)
106. Schomerus H *Phys. Rev. B* **82** 165409 (2010)
107. Gunlycke D, White C T *Phys. Rev. Lett.* **106** 136806 (2011)
108. Zhang Y-T, Sun Q, Xie X C *J. Appl. Phys.* **109** 123718 (2011)
109. Wu G Y, Lue N-Y, Chang L *Phys. Rev. B* **84** 195463 (2011)
110. Wu G Y, Lue N-Y *Phys. Rev. B* **86** 045456 (2012)
111. Moldovan D et al. *Phys. Rev. B* **87** 115431 (2012)
112. Lee M-K et al. *Phys. Rev. B* **86** 165411 (2012)
113. Lue N-Y, Chen Y-C, Wu G Y *Phys. Rev. B* **87** 039904 (2013)
114. Gunlycke D, Vasudeva S, White C T *Nano Lett.* **13** 259 (2013)
115. Zeng H et al. *Nature Nanotechnol.* **7** 490 (2012)
116. Mak K F et al. *Nature Nanotechnol.* **7** 494 (2012)
117. Wang Q H et al. *Nature Nanotechnol.* **7** 699 (2012)
118. Xiao D et al. *Phys. Rev. Lett.* **108** 196802 (2012)
119. Cao T et al. *Nature Commun.* **3** 887 (2012)
120. Jones A M et al. *Nature Nanotechnol.* **8** 634 (2013)
121. Mak K F et al. *Science* **344** 1489 (2014)
122. Mak K F, Shan J *Nature Photon.* **10** 216 (2016)
123. Charlier J-C et al., in *Carbon Nanotubes* (Topics in Applied Physics, Vol. 111, Eds A Jorio, G Dresselhaus, M S Dresselhaus) (Berlin: Springer, 2008) p. 673
124. Geim A K *Science* **324** 1530 (2009)
125. Castro Neto A H et al. *Rev. Mod. Phys.* **81** 109 (2009)
126. Das Sarma S et al. *Rev. Mod. Phys.* **83** 407 (2011)
127. Kotov V N et al. *Rev. Mod. Phys.* **84** 1067 (2012)
128. Craciun M F et al. *Nano Today* **6** 42 (2011)
129. Glazov M M, Ganichev S D *Phys. Rep.* **535** 101 (2014)
130. Ebrahimi F, Heidari E, in *Graphene. New Trends and Developments* (Ed. F Ebrahimi) (Zagreb: InTech, 2015) p. 1
131. Novoselov K *Nature Mater.* **6** 720 (2007)
132. Giovannetti G et al. *Phys. Rev. B* **76** 073103 (2007)
133. Mattausch A, Pankratov O *Phys. Rev. Lett.* **99** 076802 (2007)
134. Zhou S Y et al. *Nature Mater.* **6** 770 (2007)
135. Elias D C et al. *Science* **323** 610 (2009)
136. Lebegue S et al. *Phys. Rev. B* **79** 245117 (2009)
137. Zanella I et al. *Phys. Rev. B* **77** 073404 (2008)
138. Kretinin A V et al. *Nano Lett.* **14** 3270 (2014)
139. Bischoff D et al. *Mater. Today* **19** 375 (2016)
140. Mayorov A S et al. *Nano Lett.* **11** 2396 (2011)
141. Dean C R et al. *Nature Nanotechnol.* **5** 722 (2010)
142. Novoselov K S et al. *Science* **333** aac9439 (2016)
143. Dean C R et al. *Nature Phys.* **7** 693 (2011)
144. Kou A et al. *Science* **345** 55 (2014)
145. Zomer P J et al. *Phys. Rev. B* **86** 161416(R) (2012)
146. Young A F et al. *Nature* **505** 528 (2014)
147. Морозов С В *УФН* **182** 437 (2012); Morozov S V *Phys. Usp.* **55** 408 (2012)
148. Goossens A M et al. *Nano Lett.* **12** 4656 (2012)
149. Ponomarenko L A et al. *Nature Phys.* **7** 958 (2011)
150. Gorbachev R V et al. *Nature Phys.* **8** 896 (2012)
151. Alexander-Webber J A et al. *2D Mater.* **4** 011008 (2017)
152. Haigh S J et al. *Nature Mater.* **11** 764 (2012)
153. Geim A K, Grigorieva I V *Nature* **499** 419 (2013)
154. Андронов А А и др. *ФТП* **43** 248 (2009); Andronov A A et al. *Semiconductors* **43** 236 (2009)
155. Chang L L et al. *J. Vac. Sci. Technol.* **10** 11 (1973)
156. Chang L L et al. *J. Vac. Sci. Technol.* **10** 655 (1973)
157. Gordon R A et al. *Phys. Rev. B* **65** 125407 (2002)
158. Splendiani A et al. *Nano Lett.* **10** 1271 (2010)
159. Mak K F et al. *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805 (2010)
160. Fang H et al. *Nano Lett.* **12** 3788 (2012)
161. Zhao W et al. *ACS Nano* **7** 791 (2013)
162. Tonndorf P et al. *Opt. Express* **21** 4908 (2013)
163. Xu X et al. *Nature Phys.* **10** 343 (2014)
164. Chernikov A et al. *Phys. Rev. Lett.* **113** 076802 (2014)
165. Ugeda M M et al. *Nature Mater.* **13** 1091 (2014)
166. Shang J et al. *ACS Nano* **9** 647 (2015)
167. Ma Y et al. *Phys. Rev. B* **93** 035442 (2016)
168. Robert C et al. *Phys. Rev. B* **93** 205423 (2016)
169. Pu J et al. *Phys. Rev. B* **94** 014312 (2016)
170. Bernal M M et al. *2D Mater.* **3** 035014 (2016)
171. Li H et al. *J. Am. Chem. Soc.* **137** 5284 (2015)
172. Zhang W et al. *Nanoscale* **7** 13554 (2015)
173. Feng Q et al. *ACS Nano* **9** 7450 (2015)
174. Duan X et al. *Nano Lett.* **16** 264 (2016)
175. Nagel M et al. *Phys. Rev. B* **75** 195426 (2007)
176. Nagel M et al. *Surf. Sci.* **601** 4484 (2007)
177. Obermüller T et al. *Phys. Rev. B* **88** 235410 (2013)
178. Denk M et al. *ACS Nano* **8** 3947 (2014)
179. Sun Z et al. *Nature Commun.* **5** 3813 (2014)
180. Xiao X et al. *Nature Commun.* **7** 11296 (2016)
181. Kouno S et al. *Physica B* **403** 1029 (2008)
182. Bhella S S, Fürstenhaupt T, Thangadurai V *J. Alloys Compounds* **503** L5 (2010)
183. Pedesseau L et al. *Opt. Quantum Electron.* **46** 1225 (2014)
184. Niu W et al. *Appl. Phys. Lett.* **104** 171111 (2014)
185. Dou L et al. *Science* **349** 1518 (2015)
186. Tyagi P, Arveson S M, Tisdale W A *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 1911 (2015)
187. Weidman M C et al. *ACS Nano* **10** 7830 (2016)
188. Tsai H et al. *Nature* **536** 312 (2016)
189. Ma R, Sasaki T *Adv. Mater.* **22** 5082 (2010)
190. Wu X et al. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **14** 015006 (2013)
191. Zhu Y et al. *Sci. Rep.* **4** 5787 (2014)
192. Wei X-L et al. *Sci. Rep.* **5** 11656 (2015)
193. Long X et al. *Mater. Today* **19** 213 (2016)

194. Nair R R et al. *Small* **6** 2877 (2010)
195. Jin Z et al. *ACS Nano* **5** 4112 (2011)
196. Park S, Ruoff R S *Nature Nanotechnol.* **4** 217 (2009)
197. Ci L et al. *Nature Mater.* **9** 430 (2010)
198. Qiao J et al. *Nature Commun.* **5** 4475 (2014)
199. Liu H et al. *ACS Nano* **8** 4033 (2014)
200. Vogt P et al. *Phys. Rev. Lett.* **108** 155501 (2012)
201. Fleurence A et al. *Phys. Rev. Lett.* 245501 (2012)
202. Chen L et al. *Phys. Rev. Lett.* **109** 056804 (2012)
203. Lin C-L et al. *Phys. Rev. Lett.* **110** 076801 (2013)
204. Feng B et al. *Nano Lett.* **12** 3507 (2012)
205. Meng L et al. *Nano Lett.* **13** 685 (2013)
206. Tchalala M R et al. *Appl. Phys. Lett.* **102** 083107 (2013)
207. Chiappe D et al. *Adv. Mater.* **26** 2096 (2014)
208. Tao L et al. *Nature Nanotechnol.* **10** 227 (2015)
209. Li L et al. *Adv. Mater.* **26** 4820 (2014)
210. Dávila M E et al. *New J. Phys.* **16** 095002 (2014)
211. Derivaz M et al. *Nano Lett.* **15** 2510 (2015)
212. Zhu F et al. *Nature Mater.* **14** 1020 (2015)
213. Miró P, Audiffred M, Heine T *Chem. Soc. Rev.* **43** 6537 (2014)
214. Tran V et al. *Phys. Rev. B* **89** 235319 (2014)
215. Xia F, Wang H, Jia Y *Nature Commun.* **5** 4458 (2014)
216. Xia F et al. *Nature Photon.* **8** 899 (2014)
217. Лозовик Ю Е, Юдсон В И *Письма в ЖЭТФ* **22** 556 (1975); Lozovik Yu E, Yudson V I *JETP Lett.* **22** 274 (1975)
218. Lozovik Yu E, Yudson V I *Solid State Commun.* **19** 391 (1976)
219. Лозовик Ю Е, Юдсон В И *ЖЭТФ* **71** 738 (1976); Lozovik Yu E, Yudson V I *Sov. Phys. JETP* **44** 389 (1976)
220. Лозовик Ю Е, Берман О Л *Письма в ЖЭТФ* **64** 526 (1996); Lozovik Yu E, Berman O L *JETP Lett.* **64** 573 (1996)
221. Лозовик Ю Е, Берман О Л *ЖЭТФ* **111** 1879 (1997); Lozovik Yu E, Berman O L *JETP* **84** 1027 (1997)
222. Lozovik Yu E, Sokolik A A *Письма в ЖЭТФ* **87** 61 (2008); *JETP Lett.* **87** 55 (2008)
223. Лозовик Ю Е, Меркулова С П, Соколик А А *УФН* **178** 757 (2008); Lozovik Yu E, Merkulova S P, Sokolik A A *Phys. Usp.* **51** 727 (2008)
224. Келдыш Л В, Силин А П *ЖЭТФ* **69** 1053 (1975); Keldysh L V, Silin A P *Sov. Phys. JETP* **42** 535 (1975)
225. Андрияшин Е А и др. *Письма в ЖЭТФ* **24** 210 (1976); Andryushin E A et al. *JETP Lett.* **24** 185 (1976)
226. Андрияшин Е А, Келдыш Л В, Силин А П *ЖЭТФ* **73** 1163 (1977); Andryushin E A, Keldysh L V, Silin A P *Sov. Phys. JETP* **46** 616 (1977)
227. Силин А П *ФТТ* **20** 3436 (1978); Silin A P *Sov. Phys. Solid State* **20** 1983 (1978)
228. Андрияшин Е А и др. *ЖЭТФ* **79** 1509 (1980); Andryushin E A et al. *Sov. Phys. JETP* **52** 761 (1980)
229. Georgiou T et al. *Nature Nanotechnol.* **8** 100 (2013)
230. Liu Z et al. *Nano Lett.* **11** 2032 (2011)
231. Gannett W et al. *Appl. Phys. Lett.* **98** 242105 (2011)
232. Shi Y et al. *Nano Lett.* **12** 2784 (2012)
233. Dean C et al. *Solid State Commun.* **152** 1275 (2012)
234. Bertolazzi S, Krasnozhan D, Kis A *ACS Nano* **7** 3246 (2013)
235. Hunt B et al. *Science* **340** 1427 (2013)
236. Yu L et al. *Nano Lett.* **14** 3055 (2014)
237. Gong Y et al. *Nature Mater.* **13** 1135 (2014)
238. Li X et al. *ACS Nano* **9** 8078 (2015)
239. Yan A et al. *Nano Lett.* **15** 6324 (2015)
240. Wang S, Wang X, Warner J H *ACS Nano* **9** 5246 (2015)
241. Lin Y-C et al. *Nature Commun.* **6** 7311 (2015)
242. Xu Z et al. *Appl. Phys. Lett.* **107** 213103 (2015)
243. Zhang C et al. *Nature Commun.* **6** 6519 (2015)
244. Wu Q et al. *Nanoscale* **7** 7574 (2015)
245. Miwa J A et al. *ACS Nano* **9** 6502 (2015)
246. Cattelan M et al. *Chem. Mater.* **27** 4105 (2015)
247. Diaz H C et al. *2D Mater.* **2** 044010 (2015)
248. Alemayehu M B et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** 15468 (2015)
249. Xenogiannopoulou E et al. *Nanoscale* **7** 7896 (2015)
250. Aretouli K E et al. *Appl. Phys. Lett.* **106** 143105 (2015)
251. Su S et al. *J. Chem. Phys.* **146** 064701 (2017)
252. Koma A, Sunouchi K, Miyajima T *Microelectron. Eng.* **2** 129 (1984)
253. Koma A, Sunouchi K, Miyajima T, in *Proc. of the 17th Intern. Conf. on the Physics of Semiconductors, San Francisco, Calif., USA, August 6–10, 1984* (Eds J D Chadi, W A Harris) (New York: Springer, 1985) p. 1465
254. Koma A, Saiki K, Sato Y *Appl. Surface Sci.* **41–42** 451 (1989)
255. Koma A *Thin Solid Films* **216** 72 (1992)
256. Koma A *J. Cryst. Growth* **201–202** 236 (1999)
257. Lin Y-C et al. *ACS Nano* **8** 3715 (2014)
258. Zhan Y et al. *Small* **8** 966 (2012)
259. Lee Y-H et al. *Adv. Mater.* **24** 2320 (2012)
260. Gutiérrez H R et al. *Nano Lett.* **13** 3447 (2013)
261. Ji Q et al. *Nano Lett.* **13** 3870 (2013)
262. Shi Y, Li H, Li L-J *Chem. Soc. Rev.* **44** 2744 (2015)
263. Tang S et al. *Sci. Rep.* **3** 2666 (2013)
264. Mohanty D et al. *Appl. Phys. Lett.* **109** 143109 (2016)
265. Aziza Z B et al. *ACS Nano* **10** 9679 (2016)
266. Kim E S et al. *Adv. Mater.* **29** 1604899 (2017)
267. Bischoff D et al. *Appl. Phys. Lett.* **101** 203103 (2012)
268. Bischoff D et al. *Phys. Rev. B* **90** 115441 (2014)
269. Ihn T et al. *Mater. Today* **13** 44 (2010)
270. Bischoff D et al. *Appl. Phys. Rev.* **2** 031301 (2015)
271. Engels S et al. *Appl. Phys. Lett.* **103** 073113 (2013)
272. Bischoff D et al. *Phys. Rev. B* **91** 115441 (2015)
273. Bischoff D et al. *Nano Lett.* **15** 6003 (2015)
274. Sánchez R et al. *Phys. Rev. Lett.* **104** 076801 (2010)
275. Zilberberg O, Carmi A, Romito A *Phys. Rev. B* **90** 205413 (2014)
276. Силин А П *Краткие сообщ. по физике ФИАН* (12) 13 (1985)
277. Волков Б А, Идлис Б Г, Усманов М Ш *УФН* **65** 799 (1995); Volkov B A, Idlis B G, Usmanov M Sh *Phys. Usp.* **38** 761 (1995)
278. Ratnikov P V, Silin A P, in *Graphene. New Trends and Developments* (Ed. F Ebrahimi) (Zagreb: InTech, 2015) p. 179
279. Gomes J V, Peres N M R *J. Phys. Condens. Matter* **20** 325221 (2008)
280. Ратников П В, Силин А П *Краткие сообщ. по физике ФИАН* (11) 10 (2008); Ratnikov P V, Silin A P *Bull. Lebedev Phys. Inst.* **35** 328 (2008)
281. Ратников П В "Электронные свойства планарных гетероструктур на основе графена", Дисс. ... канд. физ.-мат. наук (М.: ФИАН, 2016)
282. Ратников П В, Силин А П *ФТТ* **52** 1639 (2010); Ratnikov P V, Silin A P *Phys. Solid State* **52** 1763 (2010)
283. Ратников П В, Силин А П *ЖЭТФ* **141** 582 (2012); Ratnikov P V, Silin A P *JETP* **114** 512 (2012)
284. Pekh P L, Silin A P *Phys. Wave Phenom.* **25** 30 (2017)
285. Колесников А В, Силин А П *ЖЭТФ* **109** 2125 (1996); Kolesnikov A V, Silin A P *JETP* **82** 1145 (1996)
286. Силин А П, Шубенков С В *ФТТ* **40** 1345 (1998); Silin A P, Shubenkov S V *Phys. Solid State* **40** 1223 (1998)
287. Идлис Б Г, Усманов М Ш *ФТП* **26** 329 (1992); Idlis B G, Usmanov M Sh *Sov. Phys. Semicond.* **26** 186 (1992)
288. Идлис Б Г, Усманов М Ш *Письма в ЖЭТФ* **56** 268 (1992); Idlis B G, Usmanov M Sh *JETP Lett.* **56** 264 (1992)
289. Колесников А В, Силин А П *Письма в ЖЭТФ* **61** 733 (1995); Kolesnikov A V, Silin A P *JETP Lett.* **61** 747 (1995)
290. Силин А П, Шубенков С В *Краткие сообщ. по физике ФИАН* (7–8) 9 (1996)
291. Kolesnikov A V et al. *Europhys. Lett.* **43** 331 (1998)
292. Andryushin E A, Nutsalov Sh U, Silin A P *Phys. Low-Dim. Struct.* (7–8) 85 (1999)
293. Андрияшин Е А, Верещагин С А, Силин А П *Краткие сообщ. по физике ФИАН* (6) 21 (1999)
294. Andryushin E A, Silin A P, Vereshchagin S A *Phys. Low-Dim. Struct.* (3–4) 85 (2000)
295. Андрияшин Е А, Нуцалов Ш У, Силин А П *Краткие сообщ. по физике ФИАН* (3) 3 (2001)
296. Нуцалов Ш У, Силин А П *Краткие сообщ. по физике ФИАН* (3) 11 (2001)
297. Silin A P, Vereshchagin S A *Phys. Low-Dim. Struct.* (9–10) 115 (2001)
298. Ратников П В, Силин А П *Краткие сообщ. по физике ФИАН* (11) 22 (2005)
299. Ратников П В, Силин А П *Краткие сообщ. по физике ФИАН* (7) 17 (2006)
300. Loudon R *Am. J. Phys.* **27** 649 (1959)
301. Dalgarno A, Lewis J T *Proc. R. Soc. A* **233** 70 (1955)
302. Ратников П В *Письма в ЖЭТФ* **90** 515 (2009); Ratnikov P V *JETP Lett.* **90** 469 (2009)
303. Тиходеев С Г *Письма в ЖЭТФ* **53** 162 (1991); Tikhodeev S G *JETP Lett.* **53** 171 (1991)
304. Tikhodeev S G *Solid State Commun.* **78** 339 (1991)
305. Ратников П В, Силин А П *Письма в ЖЭТФ* **100** 349 (2014); Ratnikov P V, Silin A P *JETP Lett.* **100** 311 (2014)
306. Callaway J *Energy Band Theory* (New York: Academic Press, 1964); Пер. на русск. яз.: Каллуэй Дж *Теория энергетической зонной структуры* (М.: Мир, 1969)

307. Ratnikov P V, Silin A P *Phys. Wave Phenom.* **23** 180 (2015)
308. Ратников П В, Силин А П *Письма в ЖЭТФ* **102** 823 (2015); Ratnikov P V, Silin A P *JETP Lett.* **102** 713 (2015)
309. Ратников П В *Письма в ЖЭТФ* **103** 872 (2016); Ratnikov P V *JETP Lett.* **103** 774 (2016)
310. Lemme M C et al. *IEEE Electron Dev. Lett.* **28** 282 (2007)
311. Meric I et al. *Nature Nanotechnol.* **3** 654 (2008)
312. Farmer D B et al. *Nano Lett.* **9** 4474 (2009)
313. Lin Y-M et al. *Nano Lett.* **9** 4022 (2009)
314. Liao L et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107** 6711 (2010)
315. Kedzierski J et al. *IEEE Trans. Electron Dev.* **55** 2078 (2008)
316. Moon J S et al. *IEEE Electron Dev. Lett.* **30** 650 (2009)
317. Lin Y-M et al. *Science* **327** 662 (2010)
318. Liao L et al. *Nature* **467** 305 (2010)
319. Guo Z et al. *Nano Lett.* **13** 942 (2013)
320. Feng Z H et al. *Carbon* **75** 249 (2014)
321. Wu Y et al. *Nano Lett.* **12** 3062 (2012)
322. Kedzierski J et al. *IEEE Electron Dev. Lett.* **30** 745 (2009)
323. Li X et al. *Science* **324** 1312 (2009)
324. Cheng R et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **109** 11588 (2012)
325. Lee J et al. *ACS Nano* **7** 7744 (2013)
326. Petrone N et al. *Nano Lett.* **13** 121 (2013)
327. Petrone N et al. *IEEE J. Electron Dev. Soc.* **3** 44 (2015)
328. Wu Y et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 25645 (2016)
329. Schwierz F *Nature Nanotechnol.* **5** 487 (2010)
330. Tahy K et al., in *Proc. of the 2009 Device Research Conf.* (Piscataway, NJ: IEEE, 2009) p. 270
331. Zheng J et al. *Sci. Rep.* **3** 1314 (2013)
332. Wu Y et al. *Nature* **472** 74 (2011)
333. Kim K et al. *Nature* **479** 338 (2011)
334. Schwierz F, Liou J J *Solid-State Electron.* **51** 1079 (2007)
335. Schwierz F, Pezoldt J, Granzner R *Nanoscale* **7** 8261 (2015)
336. Schwierz F *Proc. IEEE* **101** 1567 (2013)
337. Deal W et al. *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.* **1** 25 (2011)
338. Leuther A et al., in *Proc. of the 23rd Intern. Conf. on Indium Phosphide and Related Materials, Kobe, Japan, 19–23 May 2013* Vol. 1 (Piscataway, NJ: IEEE, 2011) p. 173
339. Xia F et al. *Nano Lett.* **10** 715 (2010)
340. Kim K et al. *Nature* **479** 338 (2011)
341. Ponomarenko L A et al. *Science* **320** 356 (2008)
342. Güttinger J et al. *Appl. Phys. Lett.* **93** 212102 (2008)
343. Wang L-J et al. *Appl. Phys. Lett.* **97** 262113 (2010)
344. Molitor F et al. *Europhys. Lett.* **89** 67005 (2010)
345. Liu X L et al. *Nano Lett.* **10** 1623 (2010)
346. Wang X et al. *Phys. Rev. Lett.* **100** 206803 (2008)
347. Nakada K et al. *Phys. Rev. B* **54** 17954 (1996)
348. Wakabayashi K *Phys. Rev. B* **64** 125428 (2001)
349. Son Y-W, Cohen M L, Louie S G *Phys. Rev. Lett.* **97** 216803 (2006)
350. Yang L et al. *Phys. Rev. Lett.* **99** 186801 (2007)
351. Barone V, Hod O, Scuseria G E *Nano Lett.* **6** 2748 (2006)
352. Han M Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **98** 206805 (2007)
353. Li X et al. *Science* **319** 1229 (2008)
354. Wang X, Dai H *Nature Chem.* **2** 661 (2010)
355. Liao L et al. *Nano Lett.* **10** 1917 (2010)
356. Lin M-W et al. *Nanotechnol.* **22** 265201 (2011)
357. Hwang W S et al. *APL Mater.* **3** 011101 (2015)
358. Jiao L et al. *Nature Nanotechnol.* **5** 321 (2010)
359. Akturk A, Goldsman N J. *Appl. Phys.* **103** 053702 (2008)
360. Shishir R S, Ferry D K J. *Phys. Condens. Matter* **21** 344201 (2009)
361. Britnell L et al. *Science* **335** 947 (2012)
362. Britnell L et al. *Nature Commun.* **4** 1794 (2013)
363. Georgiou T et al. *Nature Nanotechnol.* **8** 100 (2013)
364. Kuc A, Zibouche N, Heine T *Phys. Rev. B* **83** 245213 (2011)
365. Mishchenko A et al. *Nature Nanotechnol.* **9** 808 (2014)
366. Fallahzad B et al. *Nano Lett.* **15** 428 (2015)
367. Kang S et al. *IEEE Electron Dev. Lett.* **36** 405 (2015)
368. Yu W J et al. *Nature Mater.* **12** 246 (2013)
369. Moriya R et al. *Appl. Phys. Lett.* **105** 083119 (2014)
370. Moriya R et al. *Appl. Phys. Lett.* **106** 223103 (2015)
371. Sata Y et al. *Appl. Phys. Lett.* **107** 023109 (2015)
372. Yang H et al. *Science* **336** 1140 (2012)
373. Heo J et al. *Nano Lett.* **13** 5967 (2013)
374. Liu Y et al. *Nano Lett.* **14** 1413 (2014)
375. Lemaitre M G et al. *ACS Nano* **6** 9095 (2012)
376. Hlaing H et al. *Nano Lett.* **15** 69 (2015)
377. He D et al. *Nature Commun.* **5** 5162 (2014)
378. Parui S et al. *Adv. Funct. Mater.* **25** 2972 (2015)
379. Liu Y et al. *ACS Nano* **9** 11102 (2015)
380. Kim K et al. *ACS Nano* **9** 5922 (2015)
381. Chuang H-J et al. *Nano Lett.* **14** 3594 (2014)
382. Liu Y et al. *Nano Lett.* **15** 3030 (2015)
383. Qu D et al. *Nanoscale* **7** 19273 (2015)
384. Leong W S et al. *ACS Nano* **9** 869 (2015)
385. Du Y et al. *IEEE Electron Dev. Lett.* **35** 599 (2014)
386. Cheng R et al. *Nature Commun.* **5** 5143 (2014)
387. Roy T et al. *ACS Nano* **9** 2071 (2015)
388. Chan H L et al. *IEEE J. Solid-State Circuits* **31** 1151 (1996)
389. Mitin V V, Kochelap V, Strosio M A *Quantum Heterostructures: Microelectronics and Optoelectronics* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1999)
390. Sonde S et al. *Phys. Rev. B* **80** 241406(R) (2009)
391. Chen C-C et al. *Nano Lett.* **11** 1863 (2011)
392. Lin Y-C et al. *Nature Commun.* **6** 7311 (2015)
393. Yoon H H et al. *Nano Lett.* **17** 44 (2017)
394. Lee K W et al. *Sci. Rep.* **6** 30669 (2016)
395. Yan R et al. *Nano Lett.* **15** 5791 (2015)
396. Withers F et al. *Nature Mater.* **14** 301 (2015)
397. Klekachev A V et al. *Appl. Phys. Lett.* **103** 043124 (2013)
398. Li N et al. *Nature Commun.* **4** 2294 (2013)
399. Lee J et al. *Nature Commun.* **7** 11791 (2016)
400. Jia S et al. *Nanoscale* **8** 10714 (2016)
401. Standley B et al. *Nano Lett.* **8** 3345 (2008)
402. Strukov D B et al. *Nature* **453** 80 (2008)
403. Terabe K et al. *Nature* **433** 47 (2005)
404. Stützel E U et al. *Small* **6** 2822 (2010)
405. Hong S K et al. *IEEE Electron Dev. Lett.* **31** 1005 (2010)
406. Zhuge F et al. *Carbon* **49** 3796 (2011)
407. Liu C-Y et al. *Nanoscale Res. Lett.* **8** 156 (2013)
408. Yang P-K et al. *Proc. IEEE* **101** 1732 (2013)
409. Kim H-D et al. *Sci. Rep.* **4** 4614 (2014)
410. Pradhan S K et al. *Sci. Rep.* **6** 26763 (2016)
411. Singh B et al. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **16** 4044 (2016)
412. Lee S et al. *Nature Commun.* **6** 8407 (2015)
413. Raoux S et al. *MRS Bull.* **39** 703 (2014)
414. Yoon S-M et al. *IEEE Electron Dev. Lett.* **30** 371 (2009)
415. Xiong F et al. *Science* **332** 568 (2011)
416. Liang J et al. *IEEE Trans. Electron Dev.* **59** 1155 (2012)
417. Xiong F et al. *Nano Lett.* **13** 464 (2013)
418. Loke D et al. *Science* **336** 1566 (2012)
419. Chen C-F et al., in *IEEE Intern. Memory Workshop, 10–14 May 2009* (Piscataway, NJ: IEEE, 2009) <https://doi.org/10.1109/IMW.2009.5090589>
420. Chen I R, Pop E *IEEE Trans. Electron Dev.* **56** 1523 (2009)
421. Ma H et al. *Appl. Phys. Lett.* **99** 173107 (2011)
422. Grosse K L et al. *Appl. Phys. Lett.* **102** 193503 (2013)
423. Fu Y et al. *Appl. Phys. A* **110** 173 (2013)
424. Tian H et al. *Nano Lett.* **13** 651 (2013)
425. Behnam A et al. *Nano Lett.* **12** 4424 (2012)
426. Behnam A et al. *Appl. Phys. Lett.* **107** 123508 (2015)
427. Ahn C et al. *Nano Lett.* **15** 6809 (2015)
428. Yang R et al. *Sci. Rep.* **3** 2126 (2013)
429. Jang S, Hwang E, Cho J H *Nanoscale* **6** 15286 (2014)
430. Jang S et al. *Small* **11** 311 (2015)
431. Park Y et al. *Organic Electron.* **27** 227 (2015)
432. Vu Q A et al. *Nature Commun.* **7** 12725 (2016)
433. Raghavan S et al. *Appl. Phys. Lett.* **100** 023507 (2012)
434. Hwang H J et al. *Nanotechnology* **24** 175202 (2013)
435. Lin Y-M et al. *Science* **332** 1294 (2011)
436. Habibpour O et al. *IEEE Electron Dev. Lett.* **33** 71 (2012)
437. Habibpour O, Vukusic J, Stake J *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* **61** 841 (2013)
438. Han S-J et al. *Nature Commun.* **5** 3086 (2014)
439. Lyu H et al. *Nano Lett.* **15** 6677 (2015)
440. Wang Z et al. *Appl. Phys. Lett.* **96** 173104 (2010)
441. Chen H-Y, Appenzeller J *Nano Lett.* **12** 2067 (2012)
442. Han S-J et al. *Nano Lett.* **11** 3690 (2011)
443. Yu C et al. *IEEE Electron Dev. Lett.* **37** 684 (2016)
444. Habibpour O et al. *Sci. Rep.* **7** 41828 (2017)
445. Yu L et al. *Nano Lett.* **14** 3055 (2014)
446. Tarascon J-M, Armand M *Nature* **414** 359 (2001)
447. Winter M, Brodd R J *Chem. Rev.* **104** 4245 (2004)
448. Maier J *Nature Mater.* **4** 805 (2005)
449. Bruce P G, Scrosati B, Tarascon J-M *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** 2930 (2008)
450. Bruce P G et al. *Nature Mater.* **11** 19 (2012)
451. Wilson A M et al. *J. Appl. Phys.* **77** 2363 (1995)



452. Yu Y et al. *Electrochim. Acta* **54** 7227 (2009)
453. Prosini P P, Zane D, Pasquali M *Electrochim. Acta* **46** 3517 (2001)
454. Chen Z, Dahn J R J. *Electrochem. Soc.* **149** A1184 (2002)
455. Dominko R et al. *J. Electrochem. Soc.* **152** A607 (2005)
456. Yang S et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** 8408 (2010)
457. Hu L-H et al. *Nature Commun.* **4** 1687 (2013)
458. Wang W et al. *Carbon* **47** 2049 (2009)
459. Züttel A et al. *Int. J. Hydrogen Energy* **27** 203 (2002)
460. Cambria I, López M J, Alonso J A *Carbon* **45** 2649 (2007)
461. Hassoun J et al. *Nano Lett.* **14** 4901 (2014)
462. Ferrari A C et al. *Nanoscale* **7** 4598 (2015)
463. Kumar B, Kumar J J. *Electrochem. Soc.* **157** A611 (2010)
464. Girishkumar G et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **1** 2193 (2010)
465. Yoo E et al. *Nano Lett.* **8** 2277 (2008)
466. Simon P, Gogotsi Y *Nature Mater.* **7** 845 (2008)
467. Wang Y et al. *J. Phys. Chem. C* **113** 13103 (2009)
468. Kim T Y et al. *ACS Nano* **5** 436 (2011)
469. Yuan L et al. *ACS Nano* **6** 656 (2012)
470. Stoller M D et al. *Energy Environ. Sci.* **4** 4685 (2011)
471. Zhu Y et al. *Science* **332** 1537 (2011)
472. Bondavalli P et al. *J. Electrochem. Soc.* **160** A1 (2013)
473. Khomenko V, Raymundo-Piñero E, Béguin F J. *Power Sources* **177** 643 (2008)
474. Burke A, Miller M J. *Power Sources* **196** 514 (2011)
475. Conway B E *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications* (New York: Plenum Press, 1999)
476. El-Kady M F, Shao Y, Kaner R B *Nature Rev. Mater.* **1** 16033 (2016)
477. Miller J R, Outlaw R A, Holloway B C *Science* **329** 1637 (2010)
478. Wang X, Shi G *Energy Environ. Sci.* **8** 790 (2015)
479. Shao Y et al. *Chem. Soc. Rev.* **44** 3639 (2015)
480. Sootsman J R, Chung D Y, Kanatzidis M G *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** 8616 (2009)
481. DiSalvo F J *Science* **285** 703 (1999)
482. Wilson J A, Yoffe A D *Adv. Phys.* **18** 193 (1969)
483. Poudel B et al. *Science* **320** 634 (2008)
484. Haskins J et al. *ACS Nano* **5** 3779 (2011)
485. Chen S et al. *Nature Mater.* **11** 203 (2012)
486. Gunst T et al. *Phys. Rev. B* **84** 155449 (2011)
487. Hossain M S et al. *Sci. Rep.* **5** 11297 (2015)
488. Mahmoud L et al. *Energy Procedia* **75** 615 (2015)
489. Duan J et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **113** 14272 (2016)
490. Xie D et al. *Energies* **9** 236 (2016)
491. Zhao D, Wang X, Wu D *Crystals* **7** 71 (2017)
492. Zong P et al. *Energy Environ. Sci.* **10** 183 (2017)
493. Venkatasubramanian R et al. *Nature* **413** 597 (2001)
494. Sevinçli H et al. *Sci. Rep.* **3** 1228 (2013)
495. Андрияшин Е А, Силин А П *УФН* **161** (8) 129 (1991); Andryushin E A, Silin A P *Sov. Phys. Usp.* **34** 705 (1991)
496. Миличко В А и др. *УФН* **186** 801 (2016); Milichko V A et al. *Phys. Usp.* **59** 727 (2016)
497. Wang X, Zhi L, Müllen K *Nano Lett.* **8** 323 (2008)
498. Tung V C et al. *Nano Lett.* **9** 1949 (2009)
499. Bae S et al. *Nature Nanotechnol.* **5** 574 (2010)
500. Gomez De Acro L et al. *ACS Nano* **4** 2865 (2010)
501. Yin Z et al. *ACS Nano* **4** 5263 (2010)
502. Park H et al. *Nano Lett.* **12** 133 (2012)
503. Li S et al. *Adv. Energy Mater.* **1** 486 (2011)
504. Lin T et al. *Energy Environ. Sci.* **4** 862 (2011)
505. Wang Y et al. *Adv. Mater.* **23** 1514 (2011)
506. Lee Y-Y et al. *ACS Nano* **5** 6564 (2011)
507. Liang J et al. *Adv. Funct. Mater.* **22** 1267 (2012)
508. Hsu C-L et al. *ACS Nano* **6** 5031 (2012)
509. Yin Z et al. *Small* **6** 307 (2010)
510. Bi H et al. *Adv. Mater.* **23** 3202 (2011)
511. Zhang D et al. *ACS Nano* **7** 1740 (2013)
512. Park H et al. *Nano Lett.* **13** 233 (2013)
513. Kavan L, Yum J-H, Grätzel M *Nano Lett.* **11** 5501 (2011)
514. Roy-Mayhew J D et al. *ACS Nano* **4** 6203 (2011)
515. Kavan L, Yum J-H, Grätzel M *ACS Nano* **5** 165 (2010)
516. Wen Z et al. *Adv. Mater.* **23** 5445 (2011)
517. Li X et al. *Adv. Mater.* **22** 2743 (2010)
518. Song J et al. *Chem. Eur. J.* **17** 10832 (2011)
519. Wang H et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 7364 (2011)
520. Miao X et al. *Nano Lett.* **12** 2745 (2012)
521. Lin Y et al. *Energy Environ. Sci.* **6** 108 (2013)
522. Yang N et al. *ACS Nano* **4** 887 (2010)
523. Li S-S et al. *ACS Nano* **4** 3169 (2010)
524. Tang Y-B et al. *ACS Nano* **4** 3482 (2010)
525. Yu D et al. *ACS Nano* **4** 5633 (2010)
526. Wang S et al. *ACS Nano* **4** 6180 (2010)
527. Guo C X et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** 3014 (2010)
528. Zhou W et al. *Energy Environ. Sci.* **4** 4954 (2011)
529. Kim J, Tung V C, Huang J *Adv. Energy Mater.* **1** 1052 (2011)
530. Yun J-M et al. *Adv. Mater.* **23** 4923 (2011)
531. Liu J et al. *Adv. Mater.* **24** 2228 (2012)
532. Yin Z et al. *Adv. Energy Mater.* **4** 1300574 (2014)
533. Антонова И В *УФН* **187** 220 (2017); Antonova I V *Phys. Usp.* **60** 204 (2017)
534. Kim H et al. *Nanoscale Res. Lett.* **7** 53 (2012)
535. Kavan L et al. *ACS Nano* **5** 9171 (2011)
536. Wang J T-W et al. *Nano Lett.* **14** 724 (2014)
537. Li M et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 18973 (2013)
538. Fan G et al. *Adv. Mater.* **22** 2743 (2011)
539. Song Y et al. *Nano Lett.* **15** 2104 (2015)
540. Larsen L J et al. *RSC Adv.* **5** 38851 (2015)
541. Берёзкин М *Наука и жизнь* (12) 19 (2013)
542. Koppens F H L et al. *Nature Nanotechnol.* **9** 780 (2014)
543. Palik E D (Ed.) *Handbook of Optical Constants of Solids* (Orlando, Fla.: Academic Press, 1985)
544. Furchi M et al. *Nano Lett.* **12** 2773 (2012)
545. Dawlaty J M et al. *Appl. Phys. Lett.* **92** 042116 (2008)
546. Brida D et al. *Nature Commun.* **4** 1987 (2013)
547. Dawlaty J M et al. *Appl. Phys. Lett.* **93** 131905 (2008)
548. Kuzmenko A B et al. *Phys. Rev. Lett.* **100** 117401 (2008)
549. Wang F et al. *Science* **320** 206 (2008)
550. Li Z Q et al. *Nature Phys.* **4** 532 (2008)
551. Xia F et al. *Nature Nanotechnol.* **4** 839 (2009)
552. Mueller T, Xia F, Avouris P *Nature Photon.* **4** 297 (2010)
553. Giovannetti G et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 026803 (2008)
554. Huard B et al. *Phys. Rev. B* **78** 121402(R) (2008)
555. Lee E J H et al. *Nature Nanotechnol.* **3** 486 (2008)
556. Urich A et al. *Appl. Phys. Lett.* **101** 153113 (2012)
557. Withers F et al. *ACS Nano* **7** 5052 (2013)
558. Engel M et al. *Nature Commun.* **3** 906 (2012)
559. Gan X et al. *Nature Photon.* **7** 883 (2013)
560. Wang X et al. *Nature Photon.* **7** 888 (2013)
561. Pospischil A et al. *Nature Photon.* **7** 892 (2013)
562. Schedin F et al. *ACS Nano* **4** 5617 (2010)
563. Echtermeyer T J et al. *Nature Commun.* **2** 458 (2011)
564. Liu Y et al. *Nature Commun.* **2** 579 (2011)
565. Mertens J et al. *Nano Lett.* **13** 5033 (2013)
566. Jablan M, Soljačić M, Buljan H *Proc. IEEE* **101** 1689 (2013)
567. Koppens F H L, Chang D E, García de Abajo F J *Nano Lett.* **11** 3370 (2011)
568. Freitag M et al. *Nature Commun.* **4** 1951 (2013)
569. Tongay S, Schumann T, Hebard A F *Appl. Phys. Lett.* **95** 222103 (2009)
570. Tongay S et al. *Phys. Rev. X* **2** 011002 (2012)
571. An X et al. *Nano Lett.* **13** 909 (2013)
572. Ryzhii V *Semicond. Sci. Technol.* **11** 759 (1996)
573. Rowe M A et al. *Appl. Phys. Lett.* **89** 253505 (2006)
574. Konstantatos G et al. *Nature Nanotechnol.* **7** 363 (2012)
575. Sun Z et al. *Adv. Mater.* **24** 5878 (2012)
576. Klekachev A V et al. *Physica E* **43** 1046 (2011)
577. Guo W et al. *Small* **9** 3031 (2013)
578. McDonald S A et al. *Nature Mater.* **4** 138 (2005)
579. Konstantatos G et al. *Nature* **442** 180 (2006)
580. Böberl M et al. *Adv. Mater.* **19** 3574 (2007)
581. Mittendorff M et al. *Appl. Phys. Lett.* **103** 021113 (2013)
582. Roy K et al. *Nature Nanotechnol.* **8** 826 (2013)
583. Zhang W et al. *Sci. Rep.* **4** 3826 (2014)
584. Schedin F et al. *Nature Mater.* **6** 652 (2007)
585. Robinson J T et al. *Nano Lett.* **8** 3137 (2008)
586. Dua V et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** 2154 (2010)
587. Yi J, Lee J M, Il Park W *Sensors Actuators B* **155** 264 (2011)
588. Yavari F et al. *Sci. Rep.* **1** 166 (2011)
589. Li X et al. *Science* **324** 1312 (2009)
590. Chen Z et al. *Nature Mater.* **10** 424 (2011)
591. Chu B H et al. *Sensors Actuators B* **157** 500 (2011)
592. Li W et al. *ACS Nano* **5** 6955 (2011)
593. Chen G, Paronyan T M, Harutyunyan A R *Appl. Phys. Lett.* **101** 053119 (2012)
594. Yavari F et al. *Appl. Phys. Lett.* **100** 203120 (2012)
595. Yang G et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 1798 (2013)
596. Mu H et al. *Appl. Phys. Lett.* **105** 033107 (2014)

597. Lee G et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 14198 (2016)
598. Duy L T et al. *2D Mater.* **4** 025062 (2017)
599. Jeong H Y et al. *Appl. Phys. Lett.* **96** 213105 (2010)
600. Chung M G et al. *Sensors Actuators B* **169** 387 (2012)
601. Wang L-J et al. *Appl. Phys. Lett.* **97** 262113 (2010)
602. Field M et al. *Phys. Rev. Lett.* **70** 1311 (1993)
603. Gustavsson S et al. *Phys. Rev. Lett.* **96** 076605 (2006)
604. Fringes S et al. *Phys. Status Solidi B* **248** 2684 (2011)
605. Müller T et al. *Appl. Phys. Lett.* **101** 012104 (2012)
606. Pallecchi E et al. *J. Phys. D* **47** 094004 (2014)
607. Tombler T W et al. *Nature* **405** 769 (2000)
608. Wang Y et al. *ACS Nano* **5** 3645 (2011)
609. Lee Y et al. *Nano Lett.* **10** 490 (2010)
610. Fu X-W et al. *Appl. Phys. Lett.* **99** 213107 (2011)
611. Bae S-H et al. *Carbon* **51** 236 (2013)
612. Fogler M M, Guinea F, Katsnelson M I *Phys. Rev. Lett.* **101** 226804 (2008)
613. Guinea F, Katsnelson M I, Geim A K *Nature Phys.* **6** 30 (2010)
614. Levy N et al. *Science* **329** 544 (2010)
615. Klimov N N et al. *Science* **336** 1557 (2012)
616. Wang B et al. *Rev. Sci. Instrum.* **84** 105005 (2013)
617. Yan C et al. *Adv. Mater.* **26** 2022 (2014)
618. Park J J et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 6317 (2015)
619. Chen S et al. *J. Mater. Chem. C* **4** 4304 (2016)
620. Lin Y et al. *J. Mater. Chem. C* **4** 6345 (2016)
621. Boland C S et al. *Science* **354** 1257 (2016)
622. Li J et al. *Mater. Design* **1** 2415 (2016)
623. Rondin L et al. *Appl. Phys. Lett.* **100** 153118 (2012)
624. Chemla Y R et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **97** 14268 (2000)
625. Bhushan B *Tribology and Mechanics of Magnetic Storage Devices* (New York: Springer, 1990)
626. Pisana S et al. *Nano Lett.* **10** 341 (2010)
627. Ramsden E *Hall-Effect Sensors: Theory and Applications* (Amsterdam: Elsevier, 2006)
628. Tang C-C et al. *Appl. Phys. Lett.* **99** 112107 (2011)
629. Oostinga J B et al. *Nature Mater.* **7** 151 (2008)
630. Pisana S et al. *IEEE Trans. Magn.* **46** 1910 (2010)
631. Joo M-K et al. *ACS Nano* **10** 8803 (2016)
632. Gopinadhan K et al. *Nature Commun.* **6** 8337 (2015)
633. Цидильковский И М *Термомагнитные явления в полупроводниках* (М.: Физматгиз, 1960); Пер. на англ. яз.: Tsidil'kovskii I M *Thermomagnetic Effects in Semiconductor* (London: Infosearch, 1962)
634. Semenov Y G, Zavada J M, Kim K W *Appl. Phys. Lett.* **97** 013106 (2010)
635. González J W, Delgado F, Fernández-Rossier J *Phys. Rev. B* **87** 085433 (2013)
636. Urdampilleta M et al. *Nature Mater.* **10** 502 (2011)
637. Candini A et al. *Phys. Rev. B* **83** 121401(R) (2011)
638. Furchi M M et al. *IEEE J. Select. Topics Quantum Electron.* **23** 4100111 (2017)
639. Wolf S A, Chtchelkanova A Y, Treger D M *IBM J. Res. Develop.* **50** 101 (2006)
640. Žutić I, Fabian J, Das Sarma S *Rev. Mod. Phys.* **76** 323 (2004)
641. Nikonov D E, Bourianoff G I, Gargini P A *J. Supercond. Nov. Magn.* **19** 497 (2006)
642. Fert A *Rev. Mod. Phys.* **80** 1517 (2008)
643. Brey L, Fertig H A *Phys. Rev. B* **76** 205435 (2007)
644. Kim W Y, Kim K S *Nature Nanotechnol.* **3** 408 (2008)
645. Kim W Y, Choi Y C, Kim K S *J. Mater. Chem.* **18** 4510 (2008)
646. Nandkishore R, Levitov L S, Chubukov A V *Nature Phys.* **8** 158 (2012)
647. Kristinsson K et al. *Sci. Rep.* **6** 20082 (2016)
648. Gong J R (Ed.) *Graphene. Synthesis, Characterization, Properties, and Applications* (Zagreb: InTech, 2011)
649. Zhang Q, Milne W I, Zou J (Eds) *Advances in Nanodevices and Nanofabrication* (Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2012)
650. Choi W, Lee J (Eds) *Graphene: Synthesis and Applications* (Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2012)
651. Raza H (Ed.) *Graphene Nanoelectronics. Metrology, Synthesis, Properties, and Applications* (New York: Springer, 2012)
652. Morris E, Iniewski K (Eds) *Graphene, Carbon Nanotubes, and Nanostructures — Techniques and Applications* (Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2013)
653. Warner J et al. (Eds) *Graphene. Fundamentals and Emergent Applications* (Amsterdam: Elsevier, 2013)
654. Tiwari A, Shukla S K (Eds) *Advanced Carbon Materials and Technology* (Beverly: Scrivener Publ., 2014)
655. Georgakilas V (Ed.) *Functionalization of Graphene* (Weinheim: Wiley-VCH, 2014)
656. Yihong W, Zexiang S, Ting Y (Eds) *Two-Dimensional Carbon. Fundamental Properties, Synthesis, Characterization, and Applications* (Stanford: Taylor and Francis, 2014)
657. Zheng Q, Kim J-K *Graphene for Transparent Conductors. Synthesis, Properties, and Applications* (New York: Springer, 2015)
658. Aliofkhazraei M et al. (Eds) *Graphene Science Handbook: Nanostructure and Atomic Arrangement* (Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2016)
659. Конов В И (Отв. ред.) *Углеродная фотоника* (М.: Наука, 2017)
660. Kyzas G Z, Mitropoulos A Ch (Eds) *Graphene Materials. Advanced Applications* (Zagreb: InTech, 2017)
661. Avouris P, Heinz T F, Low T (Eds) *2D Materials. Properties and Devices* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2017)
662. Dragoman M, Dragoman D *2D Nanoelectronics: Physics and Devices of Atomically Thin Materials* (NanoScience and Technology) (Cham: Springer, 2017)
663. Liu M *Controlled Synthesis and Scanning Tunneling Microscopy Study of Graphene and Graphene-Based Heterostructures* (New York: Springer, 2018)
664. Levendorf M P et al. *Nature* **488** 627 (2012)
665. Logoteta D, Fiori G, Iannaccone G *Sci. Rep.* **4** 6607 (2014)
666. Ratnikov P V "Concept for planar graphene integrated circuits", in *Graphene Conf. From Research to Application, April 10–13, 2012, Brussels, Belgium* (London: NPL, 2012)

## Two-dimensional graphene electronics: current status and prospects

P.V. Ratnikov<sup>(1)</sup>, A.P. Silin<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, ul. Vavilova 38, 119991 Moscow, Russian Federation

<sup>(2)</sup> Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, Leninskii prosp. 53, 119991 Moscow, Russian Federation

E-mail: <sup>(1)</sup>ratnikov@lpi.ru, <sup>(2)</sup>a.p.silin@mail.ru

Graphene, a two-dimensional carbon material, is reviewed for how it is currently used in nanometer scaled electronics (nanoelectronics). The discovery history of graphene is briefly described. Theoretical work on graphene heterostructures is examined. The primary focus is on the practical use of graphene in nanoelectronics applications. Prospects for graphene and post-graphene nanoelectronics are discussed.

**Keywords:** graphene, nanoelectronics, heterostructures, transistors, diodes, sensors, integrated circuits

PACS numbers: 68.65.Cd, 68.65.Pq, 73.21.Fg, 73.40.Gk, **73.50. –h**, 85.30.Tv, **85.40. –e**, **85.60. –q**, **85.65. +h**

Bibliography — 666 references

Received 8 August 2017, revised 20 October 2017

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **188** (12) 1249–1287 (2018)

*Physics – Uspekhi* **61** (12) (2018)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2017.11.038231>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2017.11.038231>