

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ»

Объект авторского права
УДК 544.653.1; 621.315.592

КОВАЛЬЧУК
Николай Георгиевич

ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННОГО АЗОТОМ
ТВИСТИРОВАННОГО ГРАФЕНА И ЭЛЕМЕНТОВ ПРИБОРНЫХ
НАНОСТРУКТУР НА ЕГО ОСНОВЕ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы
(материалы для электроники и фотоники)

Минск 2025

Научная работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

Научный руководитель

Комиссаров Иван Владимирович, кандидат физико-математических наук, доцент, научный сотрудник Рочестерского университета (Рочестер, США)

Официальные оппоненты:

Грабчиков Сергей Степанович, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории физики магнитных пленок государственного научно-производственного объединения «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению»

Павловский Вячеслав Николаевич, кандидат физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник центра «Широкозонная нано- и микроэлектроника» государственного научного учреждения «Институт физики имени Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларусь»

Оппонирующая организация

Научно-исследовательское учреждение
«Институт ядерных проблем» Белорусского государственного университета

Защита состоится 9 октября 2025 г. в 14.00 на заседании совета по защите диссертаций Д02.15.07 при учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» по адресу: 220013, г. Минск, ул. П. Бровки, 6, корп. 1, ауд. 232. тел. 293-89-89. e-mail: dissovet@bsuir.by.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

Автореферат разослан 8 сентября 2025 г.

Ученый секретарь совета по защите диссертаций
доктор физико-математических наук, профессор

С.К. Лазарук

ВВЕДЕНИЕ

Однослойный графен демонстрирует исключительные электронные свойства, что делает его одним из самых передовых материалов нашего времени. Благодаря высокой подвижности носителей заряда он обладает огромными функциональными возможностями во многих приложениях, особенно в высокочастотной электронике. Несмотря на огромный прогресс в получении графена различными методами, химическое парофазное осаждение (ХПО) по-прежнему считается наиболее подходящим методом для коммерческого производства графена. Действительно, этот метод масштабируемый, относительно дешевый по сравнению с эпитаксиальным ростом на SiC и совместим с технологией микроэлектроники. Однако получение однослоистого графена методом ХПО при атмосферном давлении является сложной задачей. Альтернативой однослоистому графену может послужить малослоистый графен, где слои не имеют сильной электронной связи, так называемый твистированный графен (ТГ). В таком графене даже для очень большого числа слоев уникальные свойства однослоистого графена могут быть сохранены, а его как электронные, так и структурные свойства могут быть хорошо описаны углом поворота в плоскости θ между слоями. В литературе было продемонстрировано, что для углов $\theta > 10^\circ$ слои электронно развязаны, а структура низкоэнергетических зон выглядит как простая суперпозиция конусов Дирака отдельных графеновых плоскостей. Для ТГ скорость Ферми достигает значения 10^6 м/с при $\theta > 10^\circ$ и резко уменьшается при $\theta < 5^\circ$. Кроме того, одной из наиболее привлекательных характеристик ТГ является пара логарифмических расходимостей в плотности состояний, известных как сингулярности Ван Хова (ВХс), которые образуются из-за перекрытия конусов Дирака в k -пространстве.

Таким образом, на данный момент актуальной является задача по целенаправленному синтезу твистированного графена, его переносу с медного катализатора на целевые подложки для создания на его основе элементов электронных и оптоэлектронных приборов. Помимо этого, актуальным является изучение контролируемого введения примесей (легирование) в твистированный графен, вызывающих деформацию, что является дополнительной степенью свободы. С практической точки зрения это позволит увеличить ширину запрещенной зоны в электронной структуре графена. Ожидается, что это приведет к новому подходу к применению графена в цифровой электронике.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с научными программами (проектами), темами

Тема диссертации соответствует направлению 4 «Машиностроение, машиностроительные технологии, приборостроение и инновационные материалы: наноматериалы и нанотехнологии, нанодиагностика» перечня приоритетных направлений научной, научно-технической и инновационной деятельности на 2021–2025 годы, утвержденных Указом Президента Республики Беларусь от 07.05.2020 № 156.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с заданиями, входящими в состав следующих программ и проектов:

1. «Разработка процессов изготовления буферных слоев на основе графена для масштабируемого роста гетероэпитаксиальных структур АШВ» (ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций» задание 3.1.3, № гос. рег. 20212705, срок выполнения 2020–2025 гг.)

2. «Разработка процессов синтеза графеновых слоев и слоев из одностенных углеродных нанотрубок для создания гетеропереходов на основе кремния в фотоприемных устройствах» (ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций» задание 3.2.3, № гос. рег. 20212862, срок выполнения 2020–2025 гг.)

3. «Графен, синтезированный методом химического парофазного осаждения, для устройств спинtronики на основе сверхпроводников второго рода» (ГПНИ «Конвергенция-2025» задание 3.01.4.6, № гос. рег. 20212301, срок выполнения 2020–2025 гг.)

4. «Разработка процессов создания нанокомпозитных материалов на основе металл-графен» (ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» задание 2.13, № гос. рег. 20212030, срок выполнения 2020–2025 гг.)

Цели, задачи, объект и предмет исследования

Цель диссертационной работы состоит в установлении закономерностей синтеза твистированного легированного азотом графена из н-декана методом химического парофазного осаждения при атмосферном давлении, его переноса с медного катализатора на целевые подложки (SiO_2 , Si, стекло) с последующим селективным профилированием лазерным лучом для создания на его основе элементов электронных и оптоэлектронных приборныхnanoструктур.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Провести анализ состояния исследований по получению, свойствам и применению графена, на основании которого определить актуальные нерешенные проблемы.

2. Разработать методики синтеза твистированного графена, легированного азотом, переноса его на целевую подложку и профилирования.

3. Выбрать методы исследования структуры, электронных свойств графена и элементов электронных и оптоэлектронных приборов на его основе.

4. Установить закономерности синтеза твистированного графена методом химического парофазного осаждения, его переноса с медного катализатора на целевую подложку и последующего профилирования.

5. Определить особенности структуры и электронных свойств твистированного графена, легированного азотом.

6. Создать и исследовать экспериментальные образцы элементов электронных и оптоэлектронных приборных nanoструктур на примере фотодетекторов, подслоев для нитридных эпитаксиальных пленок, полупроводников и сверхпроводников.

Объектом исследования являются графен, синтезированный методом химического парофазного осаждения при атмосферном давлении на медных

подложках и перенесенный различными методами на целевые подложки из SiO_2 , Si, стекла; пленки графена, подвергшиеся селективной абляции лазерным излучением фемтосекундной длительности на целевой подложке; фотодетекторы, подслои для эпитаксиальных пленок нитридных полупроводников и гибридные сверхпроводники на основе графена.

Предметом исследования являются закономерности синтеза графена методом химического парофазного осаждения при атмосферном давлении, процессов переноса графена на целевую подложку с использованием каркасного и бескаркасного методов, процесса абляции графена лазерным излучением, а также свойства фотодетекторов, подслоев для эпитаксиальных пленок нитридных полупроводников и сверхпроводников на основе графена.

Научная новизна

1. Разработанная методика синтеза графена методом химического парофазного осаждения при атмосферном давлении, отличающаяся использованием в качестве источника углеводорода н-декана, позволяет получать повернутые в плоскости друг относительно друга легированные азотом слои графена непосредственно в процессе синтеза.

2. Установлено, что атомы азота, введенные в графен в процессе синтеза с использованием н-декана, образуют в графене N-пиридиник атомарные конфигурации, придающие ему *p*-тип проводимости с концентрацией дырок, достигающей 0,37 концентрации введенного азота.

3. Определен порог абляции двухслойного твистированного графена при использовании излучения фемтосекундного лазера с длиной волны 1030 нм и найден оптимальный режим такого воздействия с целью формирования топологии графенового покрытия без поверхностного повреждения подложки.

4. Разработаны и изготовлены на кремниевой подложке фотодетекторы на спектральный диапазон 240–2000 нм, отличающиеся использованием твистированного легированного азотом графена для передачи квантов света, накопления фотоиндущиванных в полупроводнике зарядов и их транспортировки к металлическим контактам.

5. Продемонстрирована возможность использования твистированного легированного азотом графена в качестве буферного слоя, обеспечивающего формирование молекулярно-лучевой эпитаксией монокристаллических пленок GaN и AlN с Me-полярностью и морфологией поверхности, близкой к двумерной, на аморфных подложках.

6. Установлено, что контакт твистированного легированного азотом графена с тонкой пленкой ниobia позволяет повысить критическую температуру перехода ниobia в сверхпроводящее состояние, так как графен обладает управляемым фононным спектром и выступает источником низкочастотных фононных мод.

Положения, выносимые на защиту

1. Пиролитическое разложение н-декана на поверхности медного катализатора при 1050 °С в присутствии азота и водорода приводит к образованию на его поверхности слоев графена, легированного азотом (до

1 ат.%), и повернутых в плоскости друг относительно друга (к твистированию), чему дано объяснение в рамках модельных представлений о постадийном разложении н-декана, которое определяется парциальным давлением водорода, контролирующим освобождение атомов углерода и диссоциацию молекул азота, приводящих к формированию из них гексагональной решетки графена на поверхности меди, что позволяет управлять структурными свойствами и легированием графена азотом выбором параметров синтеза.

2. Атомы азота, введенные в графен в процессе синтеза с использованием н-декана, образуют в графене N-пиридиник атомарные конфигурации, придающие ему *p*-тип проводимости с концентрацией дырок при комнатной температуре до $5,5 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$ и их подвижности $193 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ при отношении концентрации встроенных атомов азота к концентрации дырок, достигающем 0,37.

3. Перенос графена с поверхности медного катализатора на целевую подложку растворением меди в водном растворе хлорного железа с применением предварительно нанесенной на графен пленки полимерного каркаса приводит к повышению концентрации подвижных носителей заряда в графене (дырок) в два раза вследствие воздействия на его электронную структуру не полностью удаленного органического соединения органики из каркаса за счет образовавшихся химических связей, что необходимо учитывать при конструировании структур на его основе.

4. Локальное воздействие фемтосекундными импульсами лазерного излучения с длиной волны 1030 нм и плотностью энергии в импульсе 14,1 мДж/см² на твистированный двухслойный легированный азотом графен, перенесенный на целевую кремниевую подложку, покрытую слоем SiO₂, обеспечивает его полное удаление в облученных областях без нарушения поверхности подложки, позволяя таким образом формировать из него структуры с требуемой поверхностной конфигурацией без использования литографических процессов.

5. Использование твистированного легированного азотом графена в качестве элементов наноэлектронных и оптоэлектронных приборов позволяет: создавать фотодетекторы на спектральный диапазон 240–2000 нм, отличающиеся от аналогов внешней квантовой эффективностью, повышенной до 200 %; формировать молекулярно-лучевой эпитаксией на нем пленки GaN и AlN с Мe-полярностью и квазидвумерной морфологией поверхности; повышать до 8 % критическую температуру перехода тонкопленочного ниobia в сверхпроводящее состояние при использовании графена в качестве материала с управляемым фононным спектром.

Личный вклад соискателя ученой степени

Основные результаты, представленные в диссертационной работе, получены лично соискателем. Совместно с научным руководителем кандидатом физико-математических наук, доцентом И. В. Комиссаровым была сформулирована общая тематика и определены направления исследований, проводилось обсуждение и выбор экспериментальных методик, анализ и интерпретация полученных результатов. Соавторы приведенных публикаций

участвовали в проведении отдельных измерений и обсуждении их результатов. Доктор физико-математических наук, профессор С. Л. Прищепа давал консультации при выполнении данной работы, участвовал в обсуждении результатов исследований. Соавтор работы M. Andrulevičius участвовал в подготовке и проведении исследований рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией, а также оказал помошь в интерпретации полученных результатов. Кандидат физико-математических наук О. В. Королик и К. А. Нигериш оказали помошь в проведении исследований, основанных на рамановской спектроскопии комбинационного рассеяния света. Т. Tamulevičius помогал в подготовке и проведении экспериментов по лазерной абляции пленок графена фемтосекундным лазером. Остальные соавторы занимались изучением данных, не вошедших в настоящую диссертационную работу.

Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: Graphene and Nanotubes: Science and Applications: Annual meeting in Strasbourg , September 21–25, 2014 (Страсбург, Франция), Advanced materials and technologies 2015: 17th International conference – school 27–31 august, 2015 (Паланга, Литва), Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: Reviews and Short Notes to Nanomeeting-2017 (Минск, Беларусь), Advanced Materials and their Applications: Micro to Nano Scale. – Manchester: One Central Press, 2017 (Манчестер, Великобритания), Nano-design, technology, computer simulations : proceedings of 17th International workshop on new approaches to high-tech 26–27 October, 2017 (Минск, Беларусь), Мокеровские чтения: 10-я юбилейная международная научно-практическая конференция по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники, 15–16 мая (Москва, Россия).

Опубликованность результатов диссертации

Изложенные в диссертационной работе материалы, основные положения и выводы получены соискателем самостоятельно или при его непосредственном участии, обсуждены с научным руководителем и опубликованы в 20 работах. В их числе 1 глава в коллективной монографии, 10 статей в рецензируемых научно-технических журналах, согласно перечню ВАК (8,2 авторского листа), 3 статьи в материалах научных конференций и семинаров, 6 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации

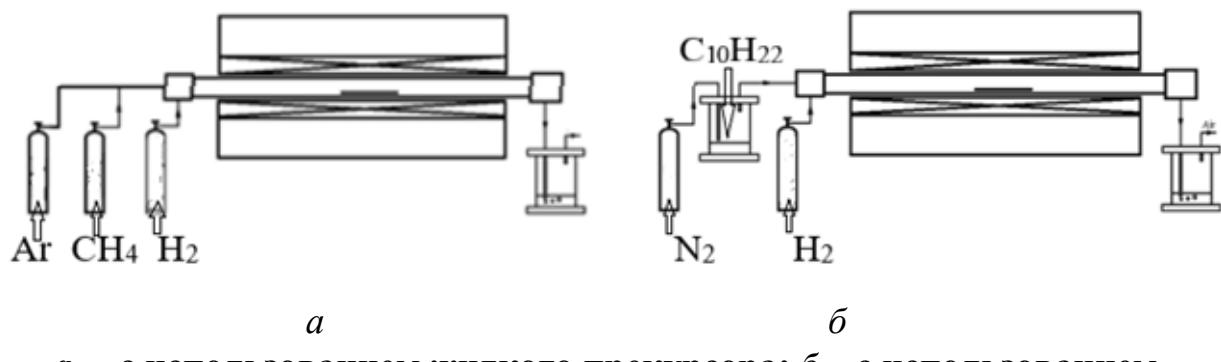
Диссертация состоит из перечня условных обозначений, введения, общей характеристики работы, пяти глав основной части, заключения и списка использованных источников. Общий объем диссертационной работы составляет 107 страниц, в которые входят 69 страниц текста, 57 рисунков на 21 странице, 2 таблицы на 1 странице, список использованных источников, включающий библиографический список из 146 наименований и 20 собственных публикаций автора на 15 страницах, а также 1 приложение на 1 странице.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В главе 1 представлен аналитический обзор литературы на тему структуры, физических свойств, методов получения и переноса графена. Подробно описана методика анализа структуры и электрофизических свойств графена методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. Рассмотрены как способы структурирования графеновых пленок с использованием классических методов литографии с применением фоторезиста, так и изменение топологии с помощью аблиции лазером.

В главе 2 представлена методика получения графена, выращенного на поверхности медного катализатора при атмосферном давлении методом ХПО с использованием различных алканов (н-декан, метан) в качестве прекурсора. В роли газоносителей использовались газы азот и аргон. В газовой смеси также присутствовал водород, который выступал как восстановитель.

Для эксперимента использовалась некоммерческая установка ХПО с трубчатым кварцевым реактором, имеющим внутренний диаметр 14 мм (рисунок 1). В качестве катализатора использовалась медная фольга. Непосредственно перед процессом синтеза медная фольга была предварительно подвергнута электрохимической полировке в течение 5 мин в 1 М растворе ортофосфорной кислоты при напряжении 2,3 В. После чего медь размещалась в середине реактора и отжигалась в течение 1 ч при температуре $T = 1050$ °C в присутствии газоносителей. После процесса отжига, без извлечения фольги из реактора, проходил непосредственно процесс синтеза. Во всех процессах температура оставалась неизменной $T = 1050$ °C. В качестве газоносителя выступал азот или аргон с расходом 100 см³/мин. Непосредственно во время синтеза поток водорода варьировался в зависимости от технологических условий. В роли источника углеводорода выступал газообразный метан, который поступал в систему через регулятор расхода газа и его расход варьировался в диапазоне 1–9 см³/мин. Альтернативным источником углеводорода выступал жидкий алкан – н-декан, который поступал в систему методом барботирования емкости с жидким прекурсором газообразным аргоном. Расход н-декана составлял 4 мкл/мин. После прекращения подачи углеводорода в реактор образец охлаждали в потоке азота.



a – с использованием жидкого прекурсора; б – с использованием газообразного прекурсора
Рисунок 1 – Схема установки ХПО

Также в главе представлена методика переноса графена с поверхности медного катализатора на целевую подложку. Показано два подхода: с применением и без применения полимерного каркаса.

В первом подходе перенос был реализован в два этапа. На первом этапе с одной из сторон медной фольги удалялся «нежелательный» графен. Удаление графена происходило посредством обработки одной из сторон медного катализатора в водном растворе 1:3 HNO_3 в течение 3 мин, либо с помощью кислородной плазмы. Второй этап заключался в полном растворении медной фольги в водном растворе FeCl_3 , после чего пленка графена оставалась свободно плавать на поверхности травителя. Далее она несколько раз промывалась в дейонизованной воде и вылавливалась на заданную подложку.

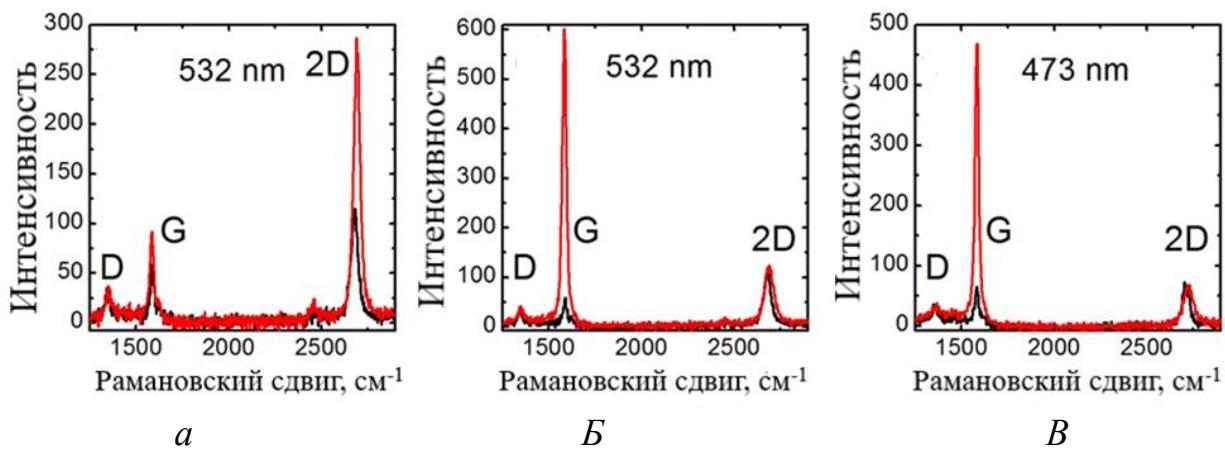
Во втором подходе первый этап повторялся. После чего на сторону, где осталась графеновая пленка, наносился полиметилметакрилат с помощью метода центрифугирования. Скорость вращения столика составляла 3000 об./мин. Далее структура полиметилметакрилат/графен/медный катализатор помещалась в печку на 12 мин при температуре 90 °С. Это позволяло полимеру застыть и образовать плотный каркас. После этого, как и в первом подходе, происходило удаление медного катализатора. Далее гарфен с полимерным каркасом вылавливается на целевую подложку. В дальнейшем происходило удаление полиметилметакрилата.

Синтезированные и перенесенные на целевую подложку пленки графена были проанализированы методом рамановской спектроскопии с использованием различных систем, имеющих следующие длины волн: 473 и 514 нм. На всех спектрометрах проводилось картографирование спектров комбинационного рассеяния с шагом 500 нм и размером пятна луча ~ 400 нм.

В главе 3 приведены закономерности синтеза графена. Графеновые пленки, выращенные на медной фольге с помощью ХПО при атмосферном давлении с использованием н-декана в качестве прекурсора в среде, состоящей из смеси азота и водорода, с использованием различных скоростей потока водорода, были изучены с помощью микрорамановской техники. Был разработан особый подход к обработке данных комбинационного рассеяния света на основе статистического анализа параметров спектральных линий. Такой подход позволил связать спектры комбинационного рассеяния с фракциями пленок с различной толщиной.

Была продемонстрирована скрученная природа (*англ.-twisted*) двухслойной фракции графена для пленки, выращенной с более низкой скоростью подачи водорода. Вывод был сделан на основе позиции и распределения интенсивности 2D пика, а также его полуширины (ПШПВ). Кроме того, разбиение спектров комбинационного рассеяния показало, что для обеих длин волн возбуждения, используемых для анализа (473 и 532 нм), в пленке графена присутствуют области с G-резонансом (рисунок 2). Наблюдение этого резонанса напрямую подтверждает скрученную природу графена.

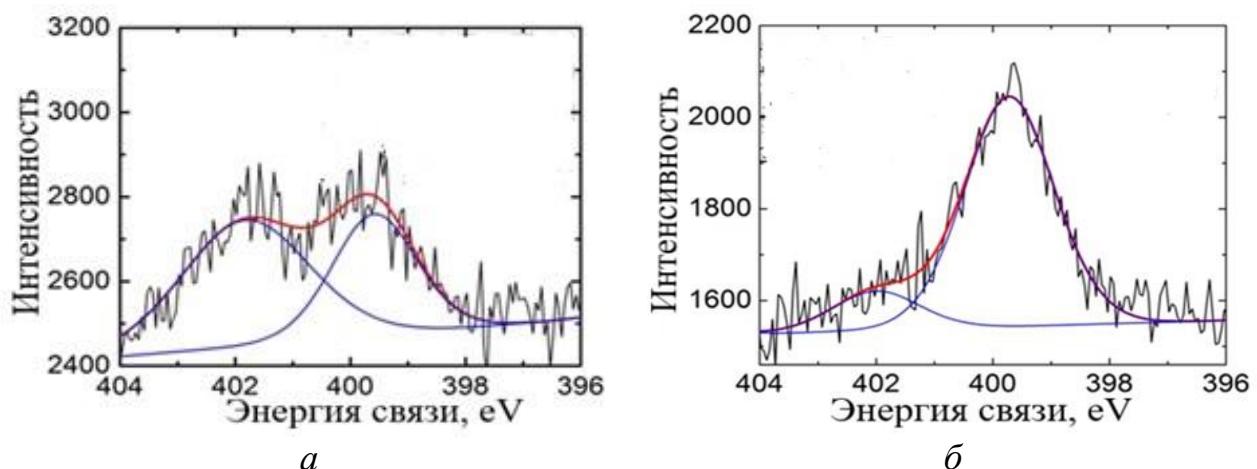
Далее был проведен сравнительный анализ параметров спектров комбинационного рассеяния для однослойной фракции пленок, выращенных при различном парциальном давлении водорода. Наблюдался синий сдвиг позиции G и 2D пиков для исследуемой фракции. Это было проинтерпретировано как допиривание пленок.



a – спектры комбинационного рассеяния света для однослоиного графена (черный) и для фракции с двойным слоем графена (красный);
б – спектры комбинационного рассеяния света для однослоиного графена (черный) и для фракции с двойным слоем с G-резонансом (красный);
в – спектры комбинационного рассеяния света для однослоиного графена (черный) и для фракции с двойным слоем с G-резонансом (красный)

Рисунок 2 – КР-спектры образца В на подложке SiO_2/Si , полученные с использованием лазера с длиной волны возбуждения 532 и 473 нм

Принимая во внимание, что для всех образцов материал подложки, способ переноса и условия хранения были идентичными, было выдвинуто предположение, что основным источником заряда может послужить допинг во время роста, так как в качестве газа-носителя использовался азот.



a – исходные данные для образца А;
б – исходные данные для образца В

Рисунок 3 – Спектры РФЭС N1s высокого разрешения образцов на подложке SiO_2/Si

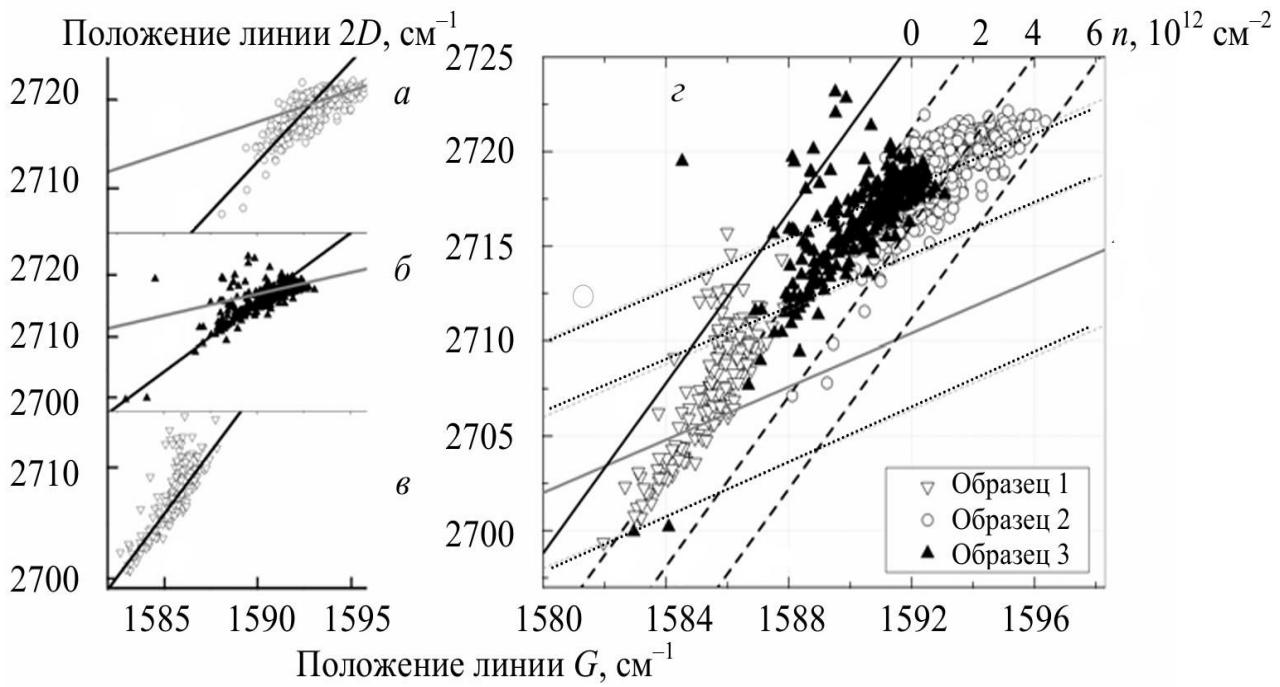
Была проведена рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) исследуемых образцов (рисунок 3). Анализируя спектры энергии связи, было показано, что в системе присутствовал как абсорбированный (399,74 эВ), так и встроенный азот (~ 402 эВ). Присутствие встроенного азота подтвердило легирование пленок азотом. Также данные с РФЭС показали, что количество

встроенного азота различно для пленок, выращенных с разным количеством газа восстановителя водорода.

В главе 4 в первом разделе представлена методика определения влияния остатков полимера на концентрацию носителей заряда при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния света. Один из подходов при переносе графена включает в себя использование полимера. Для этого 4%-й раствор полиметилметакрилата ($M = 950\ 000$) в аниsole наносился на одну сторону медной фольги, покрытую графеном на центрифуге (скорость вращения 3000 об./мин, время 30 с). Затем образец отжигался при температуре 90 °C в течение 12 мин. Удаление полимера осуществлялось в два этапа. На первом этапе образец отжигался в смеси потоков аргона и водорода (100 и 60 см³/мин) при температуре 300 °C в течение 120 мин. На втором этапе структура дополнительно подвергалась обработке ацетоном в течение 3 ч.

Было произведено исследование образцов, перенесенных без полимерного каркаса, с полимерным каркасом после первого этапа обработки и после полного удаления полимера. Исследования КР проводились на сканирующем конфокальном микроскопе Confotec NR500 с длиной волны 473 нм. В спектрах графена, перенесенного с использованием полимерного каркаса, наблюдается дополнительный широкий пик в диапазоне 1100–1700 см⁻¹, что сказывается на интенсивности и форме основных пиков D и G. Детальный же анализ положения пиков G и 2D однослоиной фракции графена позволяет определить изменения напряжения и уровня легирования. Вклад от напряжений и вклад, обусловленный изменением концентрации носителей заряда, может быть разделен.

На рисунке 4 представлены экспериментальные зависимости положения линии 2D как функция положения линии G. Для образца, перенесенного без использования полимера (образец 1), экспериментальные точки укладываются на прямую с тангенсом угла наклона 2.25 (рисунок 4, в). Для образца 2 (рисунок 4, а) распределение экспериментальных точек имеет Г-образную форму, наблюдается наклон, соответствующий как напряжению в графене, так и распределению концентрации носителей заряда (сплошная линия). Для образца 3 Г-образная форма менее выражена, образец обладает меньшим разбросом концентраций носителей заряда по сравнению с образцом 2. Такое поведение экспериментальных данных объясняется переносом заряда в системе графен – остатки полимера, причем остатки полимера довольно неоднородно распределены по поверхности образца. Видно, что обработка ацетоном приводит к более однородному распределению концентрации носителей заряда по образцу. Для сравнения абсолютных значений концентрации носителей заряда для исследуемых образцов приведены все три набора экспериментальных данных на рисунке 4, г. Видно, что средняя концентрация носителей заряда для образцов 1, 2 и 3 соответственно $\sim 2 \times 10^{12}$, $\sim 4 \times 10^{12}$, $\sim 3 \times 10^{12}$ см⁻².



a – образец 2; б – образец 3; в – образец 1;

г – все исследованные образцы, построенные для сравнения

Рисунок 4 – Экспериментальная зависимость положения линии 2D от положения линии G

Во втором разделе был экспериментально найден порог аблации двухслойного твистированного графена для лазерного излучения с длинной волны 1030 нм фемтосекундной продолжительности, позволяющий формировать структуру без применения фоторезиста, что также позволило провести измерения электрических характеристик.

Был предложен метод формирования рисунка на поверхности графена с помощью импульсной лазерной аблации. Для этих целей использовался фемтосекундный Yb:KGW лазер ($\lambda = 1030$ нм, $\tau = 270$ фс, $P = 4$ Вт, Pharos 04-500-PP, Light Conversion) и рабочая станция микрообработки (FemtoLAB, Altechna R & D), управляемая с помощью программного обеспечения SCA (Altechna R & D). Применялись два режима работы с лазерным лучом: перемещение образца относительно плотно сфокусированного лазерного луча; управление лучом с помощью гальванического сканера относительно стационарного образца.

Первый режим использовался для выяснения воздействия интенсивного лазерного излучения на графен, перенесенный на подложку SiO_2/Si , и определения условий лазерной обработки, необходимых для удаления графена. Для этих целей были созданы тестовые шаблоны размером 10×10 мкм². В ходе эксперимента происходило изменение двух параметров: мощность фс-лазера ($P = 0,69\text{--}20,7$ мВт) и расстояние между импульсами (0,5–3,4 мкм или их перекрытие от 80,3 % до неперекрывающихся пятен соответственно), что привело к созданию массива 30×30 пятен. Анализ спектров комбинационного рассеяния света помог установить диапазон, в котором находятся оптимальные условия для аблации графена.

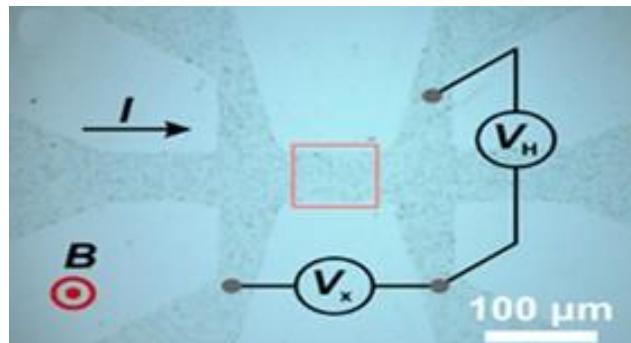


Рисунок 5 – Микроструктура графена, используемая для электрических измерений Холла

После получения оптимальных условий удаления графена была сформирована микроструктура для измерений эффекта Холла (рисунок 5). Для этого был применен второй режим абляции с использованием пересчитанных параметров, чтобы поддерживать тот же уровень энергии лазерного импульса. Было измерено сопротивление Холла R_H как функция индукции магнитного поля B при различных температурах T . Применяя стандартное соотношение для концентрации носителей заряда $n = (B/R_H)q^{-1}$ было оценено значение n для разных температур. Концентрация носителей заряда увеличивается от $5,1 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$ для $T = 50 \text{ К}$ до $5,55 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$ для $T = 300 \text{ К}$. Учитывая взаимные направления внешнего магнитного поля и тока смещения, используемого в конфигурации для измерений, было установлено, что основным типом носителей в полученном графене, легированном азотом, являются дырки (p -тип).

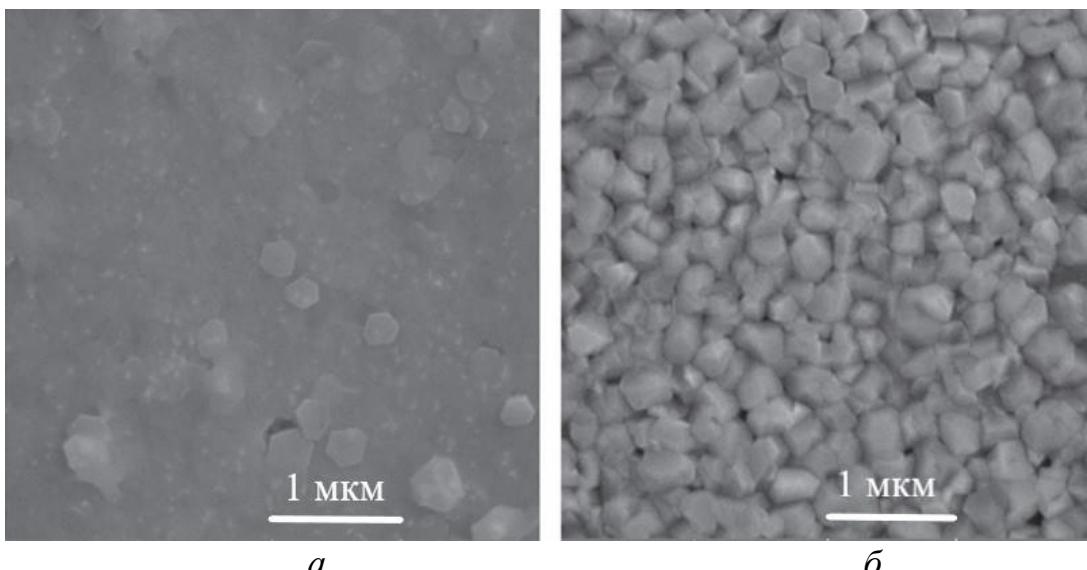
В главе 3, где проводился РФЭС-анализ графена, было показано, что он содержит атомы азота с концентрацией $n_N 1,5 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Сравнивая это значение со значением концентрации носителей заряда, полученной из холловских измерений, делаем вывод, что среднее число дырок, переносимых азотом, n/n_N составляет 0,37 на атом при комнатной температуре. Это значение очень близко к тому, что известно для пиридиновой N-связи.

В главе 5 продемонстрировано применение малослойного скрученного графена, легированного азотом, в различных областях микро- и оптоэлектроники.

В первом разделе было показано, что использование твистированного малослойного ХПО графена в качестве буферного слоя позволило получать методом молекулярно-лучевой эпитаксии, активируемой плазмой (МЛЭ-АП), высококачественные эпитаксиальные пленки GaN и AlN с Me-полярностью и морфологией поверхности, близкой к двумерной на аморфных подложках SiO_2 . Пленки графена были перенесены на поверхность кремниевых пластин диаметром 5 см с термооксидом SiO_2 толщиной 300 нм. Слои GaN и AlN были выращены методом МЛЭ-АП с использованием установки Veeco GEN 930, оснащенной активатором азотной плазмы UNI-Bulb Veeco RF. Мощность ВЧ-плазмы и скорость потока азота составляли 350 Вт и $1,6 \text{ см}^3/\text{мин}$ соответственно. Фоновое давление в ростовой камере составляло $1,33 \times 10^{-8} \text{ Па}$. Сначала подложка отжигалась в вакууме при температуре 710°C в течение получаса. Рост как слоев AlN, так и слоев GaN был начат с высокотемпературного зародышеобразования слоя AlN толщиной 20–30 нм при $T_s = 710^\circ\text{C}$ в режиме

обогащения азотом ($F_{\text{Al}}/F_{\text{N}} \approx 0,6$). После этого был выращен слой GaN толщиной 500 нм (или AlN толщиной 300 нм) в обогащенных металлами условиях ($F_{\text{Me}}/F_{\text{N}} > 1,5$) при одинаковой температуре подложки. Давление в камере при росте составляло $\approx 1,33 \times 10^{-3}$ Па. Формирования металлических микрокапель в этих условиях удалось избежать, используя прерывания потока Ga (или Al). Продолжительность прерывания контролировалась пирометрией. Зарождение и рост пленок также контролировались непосредственно в камере с помощью метода дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО).

СЭМ-изображения пленки GaN, выращенной на подложке графене/ SiO_2 , демонстрируют гладкую морфологию поверхности с относительно низкой плотностью структурных дефектов (рисунок 6, *a*).



а – поверхность пленки GaN на покрытой графеном части подложки;
б – поверхность пленки GaN на подложке SiO_2 , не покрытой графеном

Рисунок 6 – СЭМ-изображения

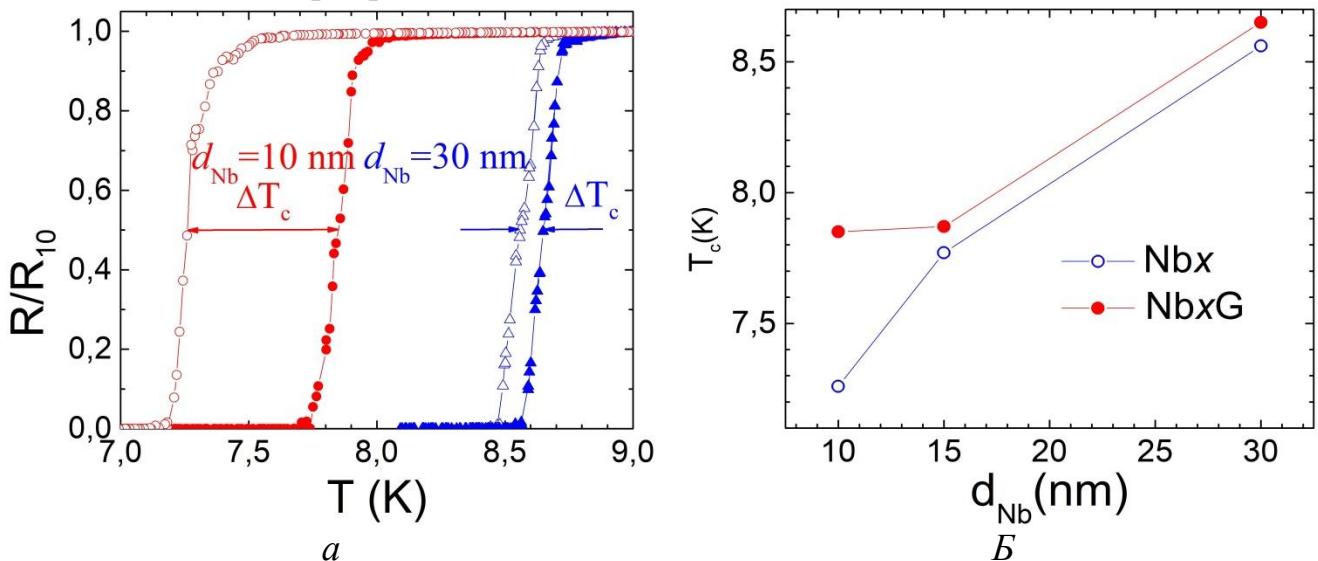
Во втором разделе показано новое направление, связанное с использованием графена, материала с богатым и управляемым фононным спектром, в тесном контакте со сверхпроводником. Графен, помимо прочих свойств, является также источником низкочастотных фононных мод, что оптимально для повышения T_c .

Ультратонкие сверхпроводящие пленки Nb наносились на кремниевые подложки методом сверхвысоковакуумного магнетронного распыления при постоянном токе с базовым давлением $1,33 \times 10^{-6}$ Па. Пленки Nb были выращены при давлении Ar $3,5 \times 10^{-1}$ Па со скоростью осаждения $0,33 \text{ нм}/\text{с}^{-1}$. Поскольку ожидалось, что влияние слоя графена будет более выраженным при толщинах пленок, сравнимых с длиной когерентности сверхпроводника ($\xi_{\text{S},\text{Nb}} \approx 6 \text{ нм}$), был выбран набор из трех образцов с толщинами $d_{\text{Nb}} = 10, 15$ и 30 нм . ХПО графен был выращен и перенесен на поверхность сверхпроводящих пленок бескаркасным методом, как это описано в главе 2.

Далее был проведен РФЭС-анализ, который выявил наличие оксидного слоя между Nb и графеном, что исключает наличие эффекта близости.

Сверхпроводящие электротранспортные свойства были измерены в криостате ^4He с использованием стандартной четырехзондовой методики по постоянному току на образцах с электрическими контактами, расположенными в линию. К образцам прикладывался постоянный ток в 10 мА. Внешнее магнитное поле было перпендикулярно плоскости пленки и направлению протекающего тока. Температура сверхпроводящего перехода образцов оценивалась по середине перехода, а именно для $R = 0,5R_{10}$, где R_{10} – сопротивление при $T = 10$ К. Температура в диапазоне от 4 до 300 К задавалась с точностью 50 мК и измерялась термометром CernoxTM CX-1030, расположенным на держателе рядом с образцом. Контроллер Lakeshore 340 позволял стабилизировать температуру с точностью ± 5 мК во время измерений.

Кривые резистивного перехода, измеренные для образцов Nb с толщиной 10 и 30 нм (светлые символы) и Nb той же толщины, покрытых графеном (закрашенные символы), показаны на рисунке 7, *a*. Явное усиление T_c очевидно для обеих структур Nb_xG (где x – толщина Nb). Определяя ΔT_c как разницу в T_c между образцами без покрытия и с покрытием, получаем, что наибольшее увеличение T_c наблюдается для образца Nb10G, для которого $\Delta T_c = 0,6$ К. Для образцов Nb15G (здесь не показаны) и Nb30G $\Delta T_c = 0,1$ К. Эти результаты суммированы на рисунке 7, *б*, где сравнивается зависимость T_c от d_{Nb} для непокрытых графеном пленок и структур типа Nb_xG. Кривая, относящаяся к образцам Nb_xG, лежит выше, чем для пленок Nb, что указывает на хорошо зарекомендовавшее себя усиление T_c . Оно имеет тем большие значения, чем тоньше пленка сверхпроводника.

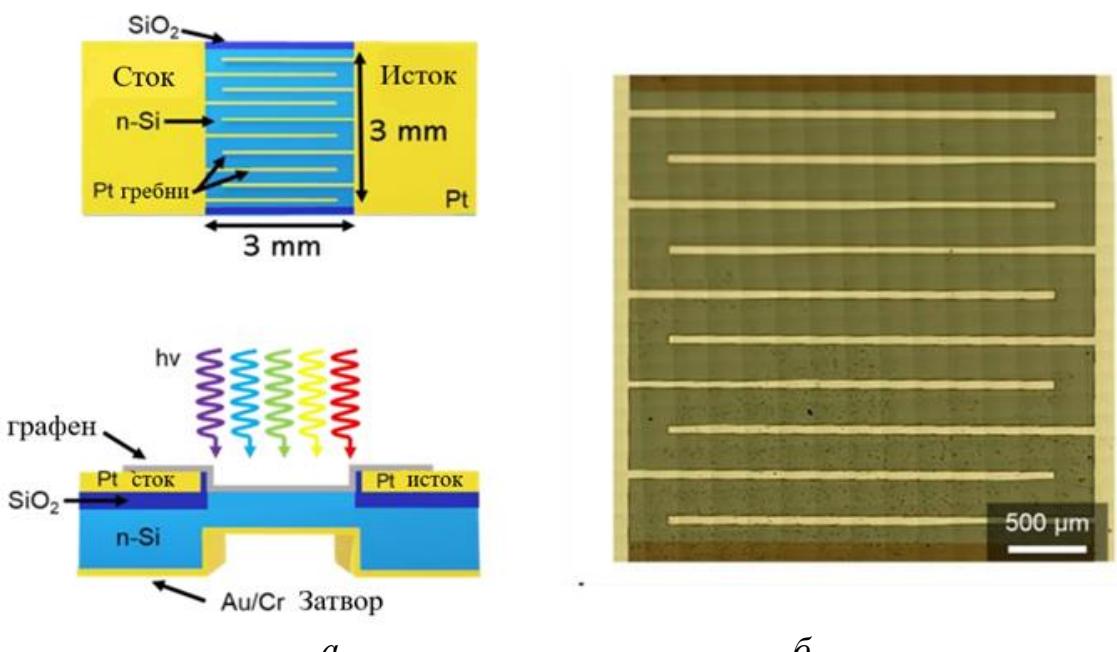


а – нормализованное сопротивление в зависимости от температуры;
б – зависимость T_c от толщины для пленок Nb как с покрытием, так и без покрытия графеном

Рисунок 7 – Определение критической температуры по резистивным переходам

В третьем разделе продемонстрирована работа фотоприемника на основе графен/п-кремниевого гетероперехода (ГКГ), снажённого тремя электродами, как для фотоэлектрических, так и для фотопроводящих измерений.

Для реализации фотодетектора использовались различные подложки, специально разработанные и изготовленные компанией Fondazione Bruno Kessler. Они представляют собой подложку из монокристаллического кремния ориентацией (100) с удельным электрическим сопротивлением $\rho_{\text{Si}} = 0,53 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ и концентрацией носителей заряда $N_D = 10^{16} \text{ см}^{-3}$. В самом тонком месте толщина кремния составляет 150 мкм. Нижняя часть устройства покрыта Cr/Au для создания омического контакта. На верхней поверхности нанесено два несоприкасающихся электрода Cr/Pt, имеющих встречно-штыревые области в центре подложки. Эти электроды нанесены на слой SiO_2 толщиной 300 нм для электрической изоляции от подложки Si. Верхние контакты имеют многопальцевую геометрию, состоящую из платиновых гребней шириной 50 мкм и расстоянием между ними в 250 мкм (рисунок 8, а). Полученная подложка была обработана в плавиковой кислоте (HF) для удаления естественного окисла с поверхности кремния. Графен был нанесен на верхнюю сторону подложки, что привело к контакту с встречно-штыревыми электродами и поверхностью Si, вследствие чего был образован гетеропереход с кремнием, имеющий активную площадь детектора $A = 0,08 \text{ см}^2$ (рисунок 8, б). Перенос графеновых пленок на заготовки для фотодетектора осуществлялся бескаркасным методом.



*а – схематическое изображение фотодетектора, вид сверху и вид сбоку;
б – оптическое изображение гетероперехода графен/кремний на встречно-штыревой структуре*

Рисунок 8 – Фотодетектор

В темновых условиях при фотовольтаических измерениях устройство проявляет выпрямительные свойства за счет образования металл/полупроводникового барьера Шоттки. В фотопроводящем режиме было показано, что благодаря электроду затвора можно легировать дырки внутри графена, что увеличивает значения внешней квантовой эффективности до 200 %, что выше, чем у других устройств на основе графена или других углеродныхnanoструктур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Разработана и экспериментально опробована методика получения легированного азотом графена на медном катализаторе, отличающаяся от известных введением азота в графен в процессе его синтеза химическим парофазным осаждением при атмосферном давлении с использованием в качестве прекурсора н-декана, в качестве восстановителя – водорода, а также азота или аргона в качестве газа-носителя, используя которую при оптимальной температуре синтеза 1050 °C, варьируя расход водорода в диапазоне 6–100 см³/мин н-декана в пределах 15–60 мкл/мин, возможно формировать однослойные и малослойные (2–3 слоя) пленки твистированного графена [2–A; 3–A; 5–A; 12–A; 13–A; 15–A; 17–A; 18–A].

2. Спектроскопией комбинационного рассеяния света установлено, что малослойные пленки графена, синтезированного химическим парофазным осаждением с использованием н-декана, состоят из слоев графена с кристаллическими решетками, разориентированными в плоскости друг относительно друга, что отличает их от пленок графена, полученных другими методами и имеющих берналовскую АВ упаковку [3–A; 5–A; 13–A; 15–A; 17–A; 18–A].

3. Рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией установлено, что использование азота в качестве газа-носителя в совокупности с н-деканом позволяет легировать графен азотом в процессе синтеза до концентрации 1 ат.%, зависящей от содержания водорода в реакционной камере, что находит объяснение в рамках модельных представлений о том, что радикалы углеводородов, образовавшиеся в процессе разложения н-декана, позволяют молекулярному азоту распадаться на атомы при температурах синтеза графена и встраиваться в него [1–A; 3–A; 13–A].

4. Разработаны методики переноса синтезированной пленки графена с медного катализатора на поверхность целевой подложки путем полного растворения меди в водном растворе хлорида железа(III) без использования фиксирующего пленку каркаса и на полимерном каркасе из метилметакрилата, которые позволяют детально исследовать синтезированный графен и использовать его для созданияnanoэлектронных структур и приборов [2–A; 16–A].

5. Экспериментально обнаружено, что изменение положения пиков 2D и G на спектрах комбинационного рассеяния света графена обусловлено изменением концентрации носителей заряда в нем от 2×10^{12} до 4×10^{12} см⁻² и зависит как от способа переноса графена на целевую подложку, так и чистоты удаления полимерного каркаса [4–A; 14–A].

6. Установлено, что порогу локальной абляции двухслойного графена на двуокиси кремния фемтосекундными (270 фс) импульсами лазерного излучения с длиной волны 1030 нм соответствует экспозиционная плотность энергии 14 мДж/см², скорость сканирования 100 мм/с, перекрытие площади экспонируемых областей 96 %, что позволяет формировать окна в графеновой пленке без повреждения поверхности подложки и использовано в предложенном

методе формирования топологии графеновых элелементов наноэлектронных приборов без применения стандартных фотолитографических процессов [6–А; 19–А].

7. Установлено, что твистированные пленки графена, полученные с использованием н-декана, благодаря легированию азотом имеют р-тип проводимости с подвижностью дырок при комнатной температуре $193 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ и концентрацией в диапазоне $5,1 \times 10^{12} – 5,5 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$, которая 2 раза больше, чем в нелегированных пленках, выращенных с использованием метана [6–А; 20–А].

8. Дырочная проводимость графена, легированного азотом, находит свое объяснение в рамках модельных представлений об образовании в нем N-пиридиник атомарных конфигураций с участием азота при отношении концентрации встроенных атомов азота к концентрации дырок, достигающем 0,37 [3–А].

9. Изготовленный фотодетектор для спектрального диапазона 240–2000 нм на основе гетероперехода кремний/твистированный легированный азотом графен обладает чувствительностью $0,7 \text{ А}/\text{Вт}$ и обнаружительной способность $2,5 \times 10^{12} \text{ джонс}$, а также имеет внешнюю квантовую эффективность, повышенную до 200 % при приложении внешнего напряжения, которые сопоставимы или превышают параметры фотодетекторов с меньшой активной площадью [7–А; 9–А].

10. Показано, что использование твистированного графена в качестве буферного слоя на аморфных SiO_2 подложках позволяет получать методом молекулярно-лучевой эпитаксии монокристаллические пленки GaN и AlN с Ме-полярностью и морфологией поверхности, близкой к двумерной [8–А; 11–А].

11. Экспериментально обнаружено, что покрытие тонких ($\sim 10 \text{ нм}$) пленок ниobia твистированным легированным азотом графеном приводит к переходу ниobia в сверхпроводящее состояние при критической температуре 7,6 К, которая на 0,6 К выше, чем для непокрытых пленок, что объяснено влиянием на фононный спектр сверхпроводника генерируемых в графене фононов [10–А].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Результаты исследований могут быть использованы при разработке устройств оптоэлектроники, где графен будет выступать в качестве прозрачного проводящего покрытия. Фотоприемники на основе гетеропереходов графен/кремний были успешно изготовлены на физическом факультете Римского университета «Tor Vergata» с использованием нескольких слоев графена. Графен в этих устройствах выполняет функции передачи квантов света, накопления зарядов, фотоиндуцированных в полупроводнике, и транспортировки зарядов к металлическим контактам. Эффективность изготовленных детекторов оценивалась путем измерения их чувствительности, обнаружительной способности и эквивалентной шумовой мощности. Они оказались конкурентоспособными по сравнению с коммерческими фотоприемниками. Также графен может выступать буферным слоем при эпитаксиальном росте полупроводников AlPbV. Национальным исследовательским ядерным университетом МИФИ успешно проведен эпитаксиальный рост пленок GaN на

поверхности графена, синтезированного методом ХПО и перенесенного на аморфную подложку SiO_2 . С помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии высокого разрешения показано, что использование твистированного малослойного ХПО-графена в качестве буферного слоя позволило получать методом молекулярно-лучевой эпитаксии, активируемой плазмой, высококачественные эпитаксиальные пленки GaN и AlN с Me-полярностью и морфологией поверхности, близкой к двумерной. Широкое применение графен может получить в приборах микро- и наноэлектроники на полевом эффекте, где топология будет создаваться как с использованием стандартных методов литографии, так и абляцией фс-лазером. Результаты работы могут быть использованы в учебном процессе, что подтверждено актом внедрения от 17.09.2021 г.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

Коллективная монография

1—А. Komissarov, I. V. Nitrogen doped twisted graphene / I. V. Komissarov, N. G. Kovalchuk, A. Lazauskas, M. Andrulevičius, T. Tamulevičius, N. I. Kargin, S. L. Prischepa // Advanced Materials and their Applications: Micro to Nano Scale. – Manchester: One Central Press, 2017. – Chapter 5. – P. 92 – 111.

Статьи в научных изданиях, соответствующих требованиям пункта 19 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий

2—А. Komissarov, I. V. Micro Raman Investigation of Graphene Synthesized by Atmospheric Pressure CVD on Copper Foil from Decane / I. V. Komissarov, N. G. Kovalchuk, E. A. Kolesov, M. S. Tivanov, O. V. Korolik, A. V. Mazanik, Yu. P. Shaman, A. S. Basaev, V. A. Labunov, S. L. Prischepa, N. I. Kargin, R. V. Ryzhuk, S. A. Shostachenko // Physics Procedia – 2015. – Vol. 72. – P. 450–454.

3—А. Komissarov, I. V. Nitrogen-doped twisted grapheme grown on copper by atmospheric pressure CVD from a decane precursor / I. V. Komissarov, N. G. Kovalchuk, V. A. Labunov, K. V. Girel, O. V. Korolik, M. S. Tivanov, A. Lazauskas, M. Andrulevičius, T. Tamulevičius, V. Grigaliūnas, Š. Meškinis, S. Tamulevičius, S. L. Prischepa // Beilstein Journal of Nanotechnology – 2017. – Vol. 8. – P. 145–158.

4—А. Ковалчук, Н. Г. О возможности определения степени легирования графена по спектрам комбинационного рассеяния света / Н. Г. Ковалчук, К. А. Нигериш, М. М. Михалик, Н. И. Каргин, И. В. Комиссаров, С. Л. Прищепа // Журнал прикладной спектроскопии – 2017. – Т. 84. – С. 915–919.

5—А. Тиванов, М. С. Спектры комбинационного рассеяния света графена, синтезированного методом химического осаждения из газовой фазы с использованием декана / М. С. Тиванов, Е. А. Колесов, О. В. Королик, А. М. Саад, Н. Г. Ковалчук, И. В. Комиссаров, В. А. Лабунов, М. Опеляк, П. Жуковский, Т. Н. Колтунович // Журнал прикладной спектроскопии – 2017. – Т. 84. – С. 898–904.

6—A. Kovalchuk, N. G. Direct Patterning of Nitrogen-Doped CVD Graphene Based Microstructures for Charge Carrier Measurements Employing Femtosecond Laser Ablation / N. G. Kovalchuk, K. A. Niherysh, A. V. Felsharuk, I. A. Svito, T. Tamulevičius, S. Tamulevičius, N. I. Kargin, I. V. Komissarov, S. L. Prischepa // Journal of Physics D: Applied Physics – 2019. – Vol. 52 – №. 30.

7—A. Scagliotti, M. Femtosecond light pulse response of photodetectors based on Graphene/n-Si heterojunctions / M. Scagliotti, M. Salvato, M. De Crescenzi, N. G. Kovalchuk, I. V. Komissarov, S. L. Prischepa, D. Catone, L. Di Mario, M. Boscardin, M. Crivellari, P. Castrucci // Carbone – 2019. – Vol. 152. – P.643–651.

8—A. Borisenko, D. P. Plasma assisted-MBE of GaN and AlN on graphene buffer layers / D. P. Borisenko, A. S. Gusev, N. I. Kargin, I. V. Komissarov, N. G. Kovalchuk, V. A. Labunov // Japanese Journal of Applied Physics – 2019. – Vol.58. – №. SC.1046.

9—A. Scagliotti, M. 2D carbon material/silicon heterojunctions for fast response self-powered photodetector/ M. Scagliotti, M. Salvato, M. De Crescenzi, P. Castrucci, N. G. Kovalchuk, I. V. Komissarov, S. L. Prischepa, D. Catone, L. Di Mario, M. Boscardin, M. Crivellari// International Journal of Nanoscience – 2019. – Vol. 18, Iss.03n04. – № 1940088.

10—A. Prischepa, S. L. Superconducting critical temperature and softening of the phonon spectrum in ultrathin Nb and NbN/graphene hybrids / S. L. Prischepa, V. N. Kushnir, C. Cirillo, V. Granata, I. V. Komissarov, N. G. Kovalchuk, M. M. Mikhalik, A. L. Danilyuk, I. A. Svito, M. Andrulevičius, C. Attanasio // Superconductor Science and Technology – 2021. – Vol. 34. – №. 11.

11—A. Borisenko, D. P. Effect of graphene domains orientation on quasi van der Waals epitaxy of GaN / D. P. Borisenko, A. S. Gusev, N. I. Kargin, P. L. Dobrokhotov, A. A. Timofeev, V. A. Labunov, N. G. Kovalchuk, M. M. Mikhalik, I. V. Komissarov // Journal of Applied Physics – 2021. – Vol.130, Iss. 18. – №. 185304.

Статьи в сборниках научных трудов, материалах конференций

12—A. Komissarov, I. V. Atmospheric pressure CVD growth of graphene on copper foil using decane as precursor / I. V. Komissarov, N. G. Kovalchuk, O. V. Korolik, A. V. Mazanik, Yu. P. Shaman, A. S. Basaev, A. N. Belov, V. I. Shevykov, S. L. Prischepa, F. Le Normand, V. A. Labunov // Graphene nad Nanotubes: Science and Applications: Annual meeting in Strasbourg, September 21–25, 2014. – P 22.

13—A. Kovalchuk, N. G. XPS study of graphene grown by atmospheric pressure CVD from n-decane precursor with nitrogenasa carrier gas / N. G. Kovalchuk, I. V. Komissarov, M. Andrulevičius, T. Tamulevičius, S. Tamulevičius, S. L. Prischepa // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: Reviews and Short Notes to Nanomeeting, 30 May – 2 June 2017, Minsk, Belarus – P. 353.

14—A. Nigerish, K. The excitation power dependence of the Raman G and 2D peaks of suspended graphene grown by chemical vapor deposition / K. Nigerish, N. G. Kovalchuk, I. V. Komissarov, M. M. Mikhalik // Nano-design, technology, computer simulations: proceedings of 17th International workshop on new approaches to high –tech (26–27 October, 2017). – Minsk: BSUIR, 2017. – C. 55–58.

Тезисы докладов на научных конференциях

15–А. Komissarov, I. V. Nucleation density of graphene grown by atmospheric pressure CVD on copper foil from decane / I. V. Komissarov, N. G. Kovalchuk, E. A. Kolesov, M. S. Tivanov, V. A. Labunov, S. L. Prischepa // Advanced materials and technologies 2015: 17th International conference –school (27–31 august, 2015). – Palanga, Lithuania. – Р. 130.

16–А. Мосин, Д. А. Влияние типа и концентрации растворителя меди на дефектность графена при переносе с поверхности катализатора на целевую подложку / Д. А. Мосин, Н. Г. Ковальчук, А. Lazauskas, В. А. Лабунов, S. Tamulevičius, С. Л. Прищепа, И. В. Комиссаров // Мокеровские чтения : 7-я международная научно-практическая конференция по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники, Москва, 25 мая 2016. – С. 105–106.

17–А. Фельшерук, А. В. Зависимость параметров структуры графена, синтезированного на поверхности медного катализатора методом ХПО при атмосферном давлении от времени синтеза / А. В. Фельшерук, Н. Г. Ковальчук, В. А. Лабунов, С. Л. Прищепа, И. В. Комиссаров // Мокеровские чтения: 7-я международная научно-практическая конференция по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники, Москва, 25 мая 2016. – С. 107–108.

18–А. Ковальчук, Н. Г. Синтез двухслойного графена с нарушенной АВ упаковкой методом ХПО при атмосферном давлении / Н. Г. Ковальчук, И. В. Комиссаров, В. А. Лабунов, К. В. Гирель, О. В. Королик, М. С. Тиванов, A. Lazauskas, T. Tamulevičius, S. Tamulevičius, V. Grigaliunas, S. Meskinis, С. Л. Прищепа // Мокеровские чтения: 7-я международная научно-практическая конференция по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники, Москва, 25 мая 2016. – С. 111–112.

19–А. Ковальчук, Н. Г. Формирование микроструктуры из двухслойного графена на подложке SiO₂/Si фемтосекундным лазером / Н. Г. Ковальчук, А. В. Фельшерук, К. А. Нигериш, И. А. Свito, T. Tamulevičius, S. Tamulevičius, Н. И. Каргин, И. В. Комиссаров, С. Л. Прищепа // Мокеровские чтения: 10-я юбилейная международная научно-практическая конференция по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники, Москва, 15–16 мая 2019. – С. 97–98.

20–А. Ковальчук, Н. Г. Подвижность носителей заряда в двухслойном твистированном графене легированном азотом / Н. Г. Ковальчук, С. Л. Прищепа // Мокеровские чтения: 15-я международная научно-практическая конференция по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники, Москва, 22–23 мая 2024. – С. 149–150.



РЭЗЮМЭ

Кавальчук Мікалай Георгіевіч

Фарміраванне і ўласцівасці легіраванага азотам твісціраванага графена і элементаў прыборных нанаструктур на яго аснове

Ключавыя слова: хімічнае парафазнае асаджэнне, графен, спектр КРС, раманаўская карціраванне.

Мэта працы: усталяванне заканамернасцей сінтэзу (твісціраванага) легіраванага азотам графену з н-дэкану метадам хімічнага парафазнага асаджэння пры атмасферным ціску, яго пераносу з меднага каталізатора на мэтавыя падкладкі (SiO_2 , Si, шкло) з наступным селектыўным прафіляваннем лазерным праменем для стварэння на яго аснове элементаў электронных і оптаэлектронных прыбораў.

Метады даследавання: спектраскопія камбінацыйнага рассейвання святла, рэнтгенайская фотаэлектронная спектраскопія, аптычная спектраскопія ў бачнай вобласці, атамна-сілавая мікраскопія, растрравая электронная мікраскопія, электратранспартныя вымярэнні, метад Хола.

Атрыманыя вынікі і іх навізна: распрацавана методыка сінтэзу графену метадам хімічнага парафазнага асаджэння пры атмасферным ціску, дзе ў якасці крыніцы вуглевадароду выступаў н-дэкан. Гэта дазволіла атрымаць павернутыя ў плоскасці адзін адносна аднаго легіраваныя непасрэдна падчас сінтэзу азотам пласты графену. Устаноўлена, што атамы азоту утвораюць у графене N пірыдзінавыя атамарныя канфігурацыі, якія надаюць яму p тып праводнасці з канцэнтрацыі дзірак, якая дасягае 0,37 канцэнтрацыі ўведзенага азоту. Таксама вызначаны парог аблязы для такога графену. Знойдзены аптымальны рэжым уздзейння выпраменяньня фемтасекунднага лазера з даўжынёй хвалі 1030 нм з мэтай фарміравання тапалогіі графенавага пакрыцця без паверхневага пашкоджання падкладкі. Распрацаваны і выраблены фотадэтэкторы на крэмніевай падкладцы для працы ў спектральным дыяпазоне 240–2000 нм, якія вылучаюцца выкарыстаннем твісціраванага легіраванага азотам графену для перадачы квантавага светла, назапашвання фотаіндуцыраваных у паўправадніку зарадаў і іх транспарціроўкі да металічных контактаў. Прадэманстравана магчымасць выкарыстання твісціраванага легіраванага азотам графену ў якасці буфернага пласта, які забяспечвае фарміраванне малекулярна-прамянёвой эпітаксіяй монакрышталічных плёнак GaN і AlN з Ме-палярнасцю і марфалогіяй паверхні, блізкай да двухмернай, на аморфных падкладках. Устаноўлена, што контакт твісціраванага легіраванага азотам графену з тонкай плёнкай ніобію дазваляе павысіць крытычную тэмпературу пераходу ніобію ў звышправодны стан, бо графен валодае кіраваным фанонным спектрам і выступае крываючай нізкачастотных фанонных мод.

Галіна выкарыстання: мікра-, нана- і оптаэлектроніка. Рэкамендацыі па выкарыстанні пацверджаны актамі ўкаранення.

РЕЗЮМЕ

Ковальчук Николай Георгиевич

Формирование и свойства легированного азотом твистированного графена и элементов приборных наноструктур на его основе

Ключевые слова: химическое парофазное осаждение, графен, спектр КРС, рамановское картирование, лазерная абляция.

Цель работы: установление закономерностей синтеза (твистированного) легированного азотом графена из н-декана методом химического парофазного осаждения при атмосферном давлении, его переноса с медного катализатора на целевые подложки (SiO_2 , Si, стекло) с последующим селективным профилированием лазерным лучом, для создания на его основе элементов электронных и оптоэлектронных приборов.

Методы исследования: спектроскопия комбинационного рассеяния света, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, оптическая спектроскопия в видимой области, атомно-силовая микроскопия, растровая электронная микроскопия, электротранспортные измерения, метод Холла.

Полученные результаты и их новизна: разработана методика синтеза графена методом химического парофазного осаждения при атмосферном давлении, где в качестве источника углеводорода выступал н-декан. Это позволило получить повернутые в плоскости друг относительно друга легированные непосредственно в процессе синтеза азотом слои графена. Установлено, что атомы азота образуют в графене N-пиридиник атомарные конфигурации, придающие ему *p*-тип проводимости с концентрацией дырок, достигающей 0,37 концентрации введенного азота. Также определен порог абляции для такого графена. Найден оптимальный режим воздействия излучения фемтосекундного лазера с длиной волны 1030 нм с целью формирования топологии графенового покрытия без поверхностного повреждения подложки. Разработаны и изготовлены на кремниевой подложке фотодетекторы на спектральный диапазон 240–2000 нм, отличающиеся использованием твистированного легированного азотом графена для передачи квантов света, накопления фотоиндущированных в полупроводнике зарядов и их транспортировки к металлическим контактам. Продемонстрирована возможность использования твистированного легированного азотом графена в качестве буферного слоя, обеспечивающего формирование молекуллярно-лучевой эпитаксией монокристаллических пленок GaN и AlN с Me-полярностью и морфологией поверхности, близкой к двумерной, на аморфных подложках. Установлено, что контакт твистированного легированного азотом графена с тонкой пленкой ниobia позволяет повысить критическую температуру перехода ниobia в сверхпроводящее состояние, так как графен обладает управляемым фононным спектром и выступает источником низкочастотных фононных мод.

Области применения: микро-, нано- и оптоэлектроника. Рекомендации по использованию подтверждены актом внедрения.

SUMMARY

Kovalchuk Nikolai

Formation and properties of nitrogen-doped twisted graphene and elements of device nanostructures based on it

Key words: chemical vapor deposition, graphene, Raman spectrum, Raman mapping, laser ablation.

The purpose of research: identification the principles of the synthesis of (twisted) nitrogen-doped graphene from n-decane by chemical vapor deposition at atmospheric pressure, its transfer from a copper catalyst to target substrates (SiO₂, Si, glass), followed by selective profiling with a laser beam to create based on elements of electronic and optoelectronic devices.

Methods of investigation: Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, optical spectroscopy in the visible region, atomic force microscopy, scanning electron microscopy, electrical transport measurements, Hall method.

The results obtained and their novelty: A developed method for the synthesis of graphene by chemical vapor deposition at atmospheric pressure, where n-decane acted as a hydrocarbon source. This made it possible to obtain graphene layers doped directly in the process of synthesis with nitrogen, rotated in a plane relative to each other. Was found that nitrogen atoms take into account N pyridinic atomic configurations in graphene, giving it p-type conductivity with hole cores, reaching 0.37 of the introduced nitrogen content. The ablation threshold for such graphene was also determined. In order to form the topology of the graphene coating without surface damage to the substrate was found the optimal mode of exposure to femtosecond laser radiation with a wavelength of 1030 nm. Have been developed and manufactured photodetectors for the spectral range of 240–2000 nm on a silicon substrate, where used of twisted nitrogen-doped graphene to transmit light quanta, accumulate photoinduced charges in the semiconductor and transport them to metal contacts. Has been demonstrated the possibility of using twisted nitrogen-doped graphene as a buffer layer, making the formation by molecular beam epitaxy of single-crystal GaN and AlN films with Me polarity and a surface morphology close to two-dimensional on amorphous substrates. It has been established that the contact of twisted nitrogen-doped graphene with a thin film of niobium makes it possible to increase the critical temperature of the transition of niobium to the superconducting state, since graphene has a controlled phonon spectrum and is a source of low-frequency phonon modes.

Areas of application: micro-, nano- and optoelectronics. Recommendations for use are confirmed by implementation certificates.

Научное издание

**КОВАЛЬЧУК
Николай Георгиевич**

**ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННОГО АЗОТОМ
ТВИСТИРОВАННОГО ГРАФЕНА И ЭЛЕМЕНТОВ ПРИБОРНЫХ
НАНОСТРУКТУР НА ЕГО ОСНОВЕ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук
по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы
(материалы для электроники и фотоники)

Подписано в печать 01.09.2025. Формат 60×84 1/16. Гарнитура «Таймс».
Отпечатано на ризографе. Усл. печ. л. 1,63. Уч.-изд. л. 1,5. Тираж 60 экз. Заказ 161.

Издатель и полиграфическое исполнение: учреждение образования
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий №1/238 от 24.03.2014,
№2/113 от 07.04.2014, №3/615 от 07.04.2014.
Ул. П. Бровки, 6, 220013, г. Минск

ЛИСТ ИСПРАВЛЕНИЙ

в тексте автореферата диссертации Ковальчука Николая Георгиевича
 «Формирование и свойства легированного азотом твистированного графена и
 элементов приборных наноструктур на его основе» на соискание ученой
 степени кандидата физико-математических наук по специальности 05.16.08 – на-
 нотехнологии и наноматериалы (материалы для электроники и фотоники)

№ страницы	Напечатано	Исправленный текст
2	<p>Диссертационная работа выполнялась в соответствии с заданиями, входящими в состав следующих программ и проектов:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. «Разработка процессов изготовления буферных слоев на основе графена для масштабируемого роста гетероэпитаксиальных структур АПБВ» (ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций» задание 3.1.3, № гос. рег. 20212705, срок выполнения 2020–2025 гг.) 2. «Разработка процессов синтеза графеновых слоев и слоев из одностенных углеродных нанотрубок для создания гетеропереходов на основе кремния в фотоприемных устройствах» (ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций» задание 3.2.3, № гос. рег. 20212862, срок выполнения 2020–2025 гг.) 3. «Графен, синтезированный методом химического парофазного осаждения, для устройств спинтроники на основе сверхпроводников второго рода» (ГПНИ «Конвергенция-2025» задание 3.01.4.6, № гос. рег. 20212301, срок выполнения 2020–2025 гг.) 4. «Разработка процессов создания нанокомпозитных материалов на основе металл-графен» (ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» задание 2.13, № гос. рег. 20212030, срок выполнения 2020–2025 гг.) 	<p>Диссертационная работа выполнялась в соответствии с заданиями, входящими в состав следующих программ и проектов:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. «Разработка и исследование процессов синтеза графена для использования его в качестве буферного слоя в гетероэпитаксиальных структурах Si/нитридный полупроводник АПБВ» (ГПНИ «Фотоника, опто- и микроэлектроника» задание 3.2.03, № гос. регистрации 20162687, срок выполнения 2016–2018 гг.). 2. «Разработка процессов изготовления буферных слоев на основе графена для масштабируемого роста гетероэпитаксиальных структур АПБВ» (ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций» задание 3.1.3, № гос. регистрации 20212705, срок выполнения 2020–2025 гг.). 3. «Разработка методов синтеза графеновых структур методом химического парофазного осаждения» (ГБЦ 14–3106, № гос. регистрации 20142487, срок выполнения 2014–2015 гг.). 4. «Разработка конструкций элементов графенового транзистора» (ГПНИ «Конвергенция» подпрограмма «Объединение» задание 3.02, Рег.№ НИР 20163527, срок выполнения 2020 г.). 5. Проект БРФФИ Ф18ПЛШГ–009 «Наночастицы на графеновых носителях: синтез, характеристизация и каталитические свойства», 2018–2019 гг. 6. «Разработка процессов синтеза графеновых слоев и слоев из одностенных углеродных нанотрубок для создания гетеропереходов на основе кремния в фотоприемных устройствах» (ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций» задание 3.2.3, № гос. регистрации 20212862, срок выполнения 2020–2025 гг.). 7. «Разработка и формирование медных сеток с графеновым покрытием для создания прототипов газоразрядного детектора» (№ гос. регистрации 20170159, срок выполнения 2016–2017 гг.).

№ страницы	Напечатано	Исправленный текст
		<p>8. «Графен, синтезированный методом химического парофазного осаждения, для устройств спинtronики на основе сверхпроводников второго рода» (ГПНИ «Конвергенция–2025» задание 3.01.4.6, № гос. регистрации 20212301, срок выполнения 2020–2025 гг.).</p> <p>9. «Разработка процессов создания нанокомпозитных материалов на основе металл-графен» (ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» задание 2.13, № гос. регистрации 20212030, срок выполнения 2020–2025 гг.).</p>

Соискатель

Н.Г. Ковальчук

Ученый секретарь совета
по защите диссертаций,
доктор физико-математических
наук, профессор

С.К. Лазарук